

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

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT PHYSIQUE
N° .Ph/MAT/02/2020.



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

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: Tiaiba Khadra

Intitulé

**Etude de quelques propriétés physiques
des alliages quaternaires d' Heusler**

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

Ghellab Torkia	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Président
Baaziz Hakim	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Rapporteur
Bouferrache Karim	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Examineur

Année universitaire : 2019/2020

Dédicace:

Je dédie ce modeste travail

À mon père pour tous ce qu'il ma donné.

À ma mère pour tout son sacrifice.

*À Mon mari **BILAL***

*À mon fils **SHAHIN**.*

À mes frères et mes sœurs.

*À toute la famille **TLAIBA ET SEHILI**.*

À tous mes amies.

À tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à ce travail.

TLAIBA KHADRA

Remerciements:

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

*Je souhaiterais dans un premier temps exprimer mes remerciements les plus Profonds envers mon encadreur Monsieur **HAKIM BAAZIZ**, pour ses conseils avisés tant sur le traitement de mon sujet de mémoire que sur les « à-côtés », scientifiques et humains. La rigueur qui a guidé son encadrement ainsi que les longs moments passés à corriger et discuter les projets de publications, et surtout, ce manuscrit de thèse ont été vraiment appréciés.*

Je souhaite exprimer mes meilleurs vœux pour lui et toute sa famille.

*Je remercie vivement le professeur **GHELLAB TORKIA** d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de mémoire.*

*Je suis très reconnaissante au Monsieur **BOUFERRACHE KARIM** , d'avoir accepté d'examiner mes travaux de recherche Mes remerciements s'adressent également à tous les collègues du département de physique de l'université de M'sila.*

Un grand merci à toute ma famille qui a toujours été présente lorsque j'en ai eu besoin.



Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	01
Chapitre I: Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	
I.1. Introduction.....	03
I.2. L'équation de Schrödinger	04
I.3. L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer.....	05
I.4. L'approximation de Hartree et de Hartree Fock.....	07
I.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité.....	09
I.5.1 Le modèle de Thomas-Fermi	09
I.5.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	10
I.5.3. Les équations de Kohn-Sham.....	12
I.6.Approximations physiques pour le calcul de V_{xc}	13
I.6.1.Approximation de la densité locale (LDA).....	13
I.6.2.Approximation du gradient généralisé (GGA)	14
I.8. Les approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) Avec polarisation du spin	14
I.9.L'approximation mBJ	15
I.10. La self consistance dans les calculs de la DFT	16
Chapitre II : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	
II.1. Introduction.....	18
II.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	18
II.3.La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	20
II.3.1 Les bases de la méthode (FP-LAPW).....	20
II.4. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l).....	21
II.5. Constructions des fonctions radiales.....	22
II.6. Amélioration de la méthode FP-LAPW	23
II.6.1. Les fenêtres d'énergie multiple.....	23
II.6.2. Le développement en orbitales locales.....	24

II.7. Le code Wien2k.....	24
---------------------------	----

Chapitre III : Généralités sur les alliages d'Heusler

III.1- Les matériaux magnétique pour la spintronique.....	27
III.1.1. définition de spintronique.....	27
III.1.2. L'état d'avancement dans les spintroniques.....	27
III.1.3. Notion d'échelle en spintronique.....	28
III.2. Structures de dispositif de spintroniqueet perceptives.....	29
III.3. Quelques définitions.....	30
III.3.1. Magnéto-résistance géante(GMR).....	30
III.3.2. La magnéto-résistance à jonction Tunnel (TMR).....	31
III.3.3. Perspectives de la spintronique.....	33
III.4. Les alliages d'Heusler.....	33
III.4.1. Introduction.....	33
III.4.2. Les composées d'Heusler.....	35
III.4.3. Structure cristalline.....	35
III.4.4. Le magnétisme et les alliages d'Heusler.....	37
III.4.5. Le ferromagnétisme semi-métallique.....	38

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Introduction.....	40
IV.2. La structure cristalline des composés ZrMnVX (X= Ge, Si).....	40
IV.3. Détails des calculs.....	42
IV.4. Les propriétés structurales des composés ZrMnVX (X=Ge, Si).....	43
IV.4.1. Détermination des paramètres structurales.....	43
IV.4.2. La stabilité structurale des composés ZrMnVX (X=Ge, Si) entre les deux cas (spin et non spin).....	45
IV.5. Les propriétés électroniques des composés ZrMnVX (X=Ge, Si).....	45
IV.5.1. La structure de bande.....	46
IV.5.2.La densité d'états électroniques des composés ZrMnVX(X=Ge, Si).....	49
VI.6. Les propriétés magnétiques.....	52
IV.6.1.Rappel de magnétisme.....	52

IV.6.2. Moment magnétique des composés $ZrMnVX$ ($X=Ge, Si$).....	52
Conclusion générale.....	55
Références.....	57
Tables des figures	
Tables des tableaux	
Abstract	

Tables des figures

Figure I.1: L'organigramme du calcul self consistant de la Théorie de la Fonctionnelle de la densité.....	17
Figure .II.1: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.....	18
Figure. II.2: Les fenêtres d'énergie multiple.....	24
Figure. II.3: L'organigramme des programmes du code Wien2K.....	26
Figure.III.1. Concept d'applications des composants spintroniques.....	27
Figure .III.2. Les échelles des longueurs magnétiques et le développement des disques durs.....	28
Figure .III.3. (a) GMR pour le système Fe/Cr.....	31
Figure.III.4. Schémas des b quantique électron tunneling à travers une barrière de l'oxyde, (b) le mécanisme de polarisation du spin tunneling et (c) le chevauchement des fonctions d'onde pour l'électron correspondant.....	32
Figure.III.5. Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.....	34
Figure .III.6. Représentation schématique de la densité d'états pour un semi- métal, métal et semi-conducteur.....	35
Figure.III.7. (a) La structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler.....	36
Figure .III.8. $C1_b$ et $L2_1$ structures adaptés par le demi-Heusler et Full Heusler [63]. (c) et avec la structure Heusler (d)	37
Figure.III.9. (a) Le composé demi-Heusler XYZ présente un seul sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) les composés X_2YZ d'Heusler ont deux sous-réseaux magnétiques qui peuvent se coupler ferromagnétique ou antiferromagnétique.....	38
Figure.III.10. Illustration schématique de la densité d'états (a) un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un corps ferromagnétique (d) un corps ferromagnétique semi-métallique, et (e) un corps semi-métallique ferrimagnétique.....	39
Figure. IV.1 : Structure cristalline du composé $ZrMnVX$ ($X=Ge, Si$).....	41

Figure. IV.2: La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas : magnétique et non magnétiques des composés $ZrMnVX$ ($X=Ge, Si$).....	45
Figure. IV.5. (a) : La structure de bande de $ZrMnVGe$ dans deux cas spin (up et down) par les approximations GGA et mBJ.....	47
Figure. IV.5. (b) : La structure de bande de $ZrMnVSi$ dans deux cas spin (up et down) par la approximation GGA.....	48
Figure. IV.6: La densité d'états électroniques du $ZrMnVGe$ calculée par GGA et mBJ.....	49
Figure. IV.7 : La densité d'états électroniques du $ZrMnVSi$ calculée par GGA.....	50

Tables des tableaux

Tableau. III.1 : Liste des quatre principaux spins polarisés trois terminaux périphériques après.....	30
Tableau. III.2 : Occupation du site inéquivalents au sein de la structure du type C1b. Atomes en position du type Wyckoff 4a et 4c un sous-réseau du type ZnS; les atomes sur 4b occupent les vides octaédriques.....	36
Tableau. IV.1 : Les valeurs des $R_{Mt}(A^\circ)$, k_{point} et $R_{Mt} * K_{max}$ des composés ZrMnVX (X=Ge, Si) calculés par l'approximation GGA.....	42
Tableau. IV.2 : Les valeurs de paramètre de maille $a(A^\circ)$, le module de compressibilité B(GPa) et sa dérivé B', ainsi que l'énergie minimale E(Ry).....	44
Tableau. IV.3: Les différents types de polarisation en spin.....	51
Tableau. IV.4: La densité électronique totale N (E_F) up et down au niveau de Fermi par les deux approximations GGA et mBJ avec la polarisation P dans pour les composés ZrMnVX (X=Ge, Si).....	51
Tableau. IV.5 : Le moment magnétique total $\mu_{tot} (\mu_B)$, avec le moment magnétique partielle des atomes (Zr, Mn, V, Si, Ge) calculé par les deux approximations GGA et mBJ.....	53



Introduction générale

Introduction Générale:

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

Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques, magnétique...etc. Pour une compréhension fondamentale de la structure électronique et par conséquent des propriétés des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes à un grand nombre d'approches classiques empiriques, semi-empiriques ou *ab-initio*. Cependant, si le but est de déterminer les propriétés électroniques et optiques, le cristal ne doit pas être décrit par un simple système d'atomes, mais il s'avère indispensable de tenir en compte des électrons, et ainsi de traiter un système d'ions et d'électrons en interaction. Toute la difficulté réside dans le fait qu'un tel système ne peut être décrit par les lois de Newton classiques, mais il est régi par la mécanique quantique, autrement dit par l'équation de Schrödinger. Une classe très importante a été découverte dite les Alliages *Heusler*, est un catégorise des alliages comprend de plus de 1000 composés.

Les alliages Heusler sont connus depuis plus de 100 ans. Ils sont nommés de l'Allemand Friedrich Heusler, un ingénieur des mines et chimiste, qui a découvert en 1903 que Cu-Mn-Al était ferromagnétique, bien que l'alliage soit constitué d'éléments non ferromagnétiques. Aujourd'hui, deux classes de matériaux s'appellent les alliages Heusler : les alliages Semi-Heusler ou Half-Heusler (HH) de formule générale XYZ et les alliages Heusler complets ou Full-Heusler (FH) avec la formule X₂YZ. Les éléments X et Y proviennent du groupe de métal de transition, tandis que le composant Z est l'élément du groupe III-V. Les alliages Half-Heusler ou Full-Heusler sont caractérisés respectivement par les structures C1b et L21.

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

L'objectif de ce travail est une contribution par une étude théorique pour déterminer des propriétés structurales, électroniques et magnétique des alliages ZrMnVX(X=Ge,Si),

La formule générale de cette famille est $XX'YZ$ ou X_2YZ , X , X' et Y sont des métaux de transitions, et Z un élément du group principale. Ce sont des composés quaternaires de *Heusler* cristallisent dans le type LiMgPdSb-type avec une symétrie de $F-43m$, avec un structure cristallin CFC.

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

Le travail est devisé en quatre chapitres, pour **chapitre I** on a présentés la méthode théorique utilisée, c'est une méthode quantique implanté dans le code de nos calculs, ainsi que les approximations de base et l'évolution de la méthode, Dans **chapitre II** nous exposerons la méthode qui utilise le formalisme de la DFT pour traiter le potentiel, c'est la méthode de tous électron FP- LAPW.

Dans le **chapitre III** contient des informations générales sur la famille d'alliage étudié dans ce travail, les alliages de *Heusler* avec un exemple d'application.

Dans le dernier chapitre, nous allons étudier les propriétés structurales, électroniques, et magnétiques, pour les composés $ZrMnVX$ ($X=Ge, Si$). On a utilisé plusieurs approximations à savoir l'approximation GGA et mBJ pour déterminer les propriétés physiques

Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale.

Chapitre I:

***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 d'électron 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].

Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (**en 1929**) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises. Pour décrire un matériau, il faut savoir ces propriétés (électroniques, structurales, optiques...). Et cela implique la connaissance des interactions entre les électrons et ions qui le constituent. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger [2].

Au cours de ce chapitre, nous allons discuter les différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe. Ces approximations communes aux deux méthodes **HF** et **DFT** sont les suivantes.

L'approximation adiabatique (**Born-Oppenheimer**) consiste à la séparation des mouvements nucléaires et électroniques. L'équivalence entre un système de particules en interaction et un système de particules indépendantes amène à faire l'approximation de **Hartree-Fock** qui se révèle à travers la décomposition de la fonction d'onde Multiélectronique en un produit de fonctions spin orbitales mono électroniques, alors qu'en **DFT** c'est la densité électronique système qui est exprimée comme une somme des densités associées à chaque particule.

I.2. Equation de Schrödinger:

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires: Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules qui est l'origine de leurs propriétés. Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système composé de **N** ions et **n** électrons, est contenue dans la fonction d'onde Ψ du système; elle est une fonction de coordonnées des noyaux et des électrons, obtenue par la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps qui s'écrit sous la forme [3]:

$$H \Psi = E \Psi \tag{I.1}$$

E: est l'énergie totale de système.

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

$$\Psi (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_\alpha}) \tag{I.2}$$

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

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

H est l'opérateur hamiltonien du système défini par :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{Ne} \tag{I.3}$$

Où

1- L'énergie cinétique totale des électrons :

$$T_e = - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^{N_e} \Delta_i \tag{I.4}$$

m: La masse d'électron.

2- L'énergie cinétique totale des noyaux :

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

M_{α} : La masse du noyau.

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

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

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

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

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

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

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme:

$$(T_e + T_n + V_e + V_n + V_{en}) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad (I.9)$$

Cette équation contient $3(Z+1) N_a$ variables, et puisqu'on trouve dans un 1cm^3 d'un solide cristallin près de 10^{22} atomes, il est plus qu'évident que l'on ne saurait obtenir une solution car il s'agit d'un problème à N corps qui n'est résolu qu'en moyennant un certain nombre d'approximations. La première c'est l'approximation de Born-Oppenheimer (approximation adiabatique).

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

L'approximation de Born-Oppenheimer appelée aussi approximation adiabatique tient compte de ce que le caractère du mouvement des particules légères (électrons) et lourdes (noyaux) des atomes fortement différent. Pour des particules aussi rapides que les électrons, c'est la position instantanée des noyaux qui importe. Quant aux noyaux, leur mouvement ne pourrait être affecté par la position instantanée des électrons ; ce n'est que la moyenne des mouvements de l'ensemble des électrons des électrons que peut avoir de l'importance.

L'hypothèse la plus grossière que l'on pourrait faire est celle qu'imposerait que les noyaux atomique soient immobiles. $\vec{R}_\alpha = \vec{R}_\beta$ En adoptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante que l'en peut, par un choix convenable de l'origine. Compte tenu de ce que $\mathbf{T}_n = \mathbf{0}$ et $\mathbf{V}_m = 0$ nous pouvons définir une fonction d'onde Ψ_e comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau hamiltonien des électrons dit l'hamiltonien électronique qui est donnée par :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{Ne} \tag{I.10}$$

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

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \tag{I.11}$$

$$\left[-\sum_i^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,\alpha}^{n,N} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha^0|} \right] \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha^0) = E_e \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha^0) \tag{I.12}$$

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

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

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaire pour décrire la fonction Ψ_e . En outre, tous les termes de l'hamiltonien impliquant les noyaux

sont éliminés, Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule de résoudre l'équation de Schrödinger, cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est Pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree – Fock [4.5].

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

Mise au point par Hartree en **1928**, elle consiste à considérer la fonction d'onde totale d'un système poly-électronique comme étant le produit d'un ensemble de fonctions d'ondes mono électroniques, chacune solution de l'équation de Schrödinger d'un électron dans un potentiel moyen effectif V_{eff} (potentiel de Hartree) qui tient compte de l'interaction de ce dernier avec les autres électrons

$$\Psi_e = \prod_{i=1}^n \Psi_i \tag{I.12}$$

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \Psi(r_1) \Psi(r_2) \dots \Psi(r_n)$$

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

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

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

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

$$E_e = \sum_i E_i \tag{I.14}$$

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

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

Avec :

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

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

Le potentiel effectif donne par l'expression suivante :

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

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

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

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

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

Où N est le nombre d'électrons.

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

Cette façon d'exprimer la fonction d'onde d'un système à n électrons à partir des fonctions d'onde mono-électroniques satisfait le principe d'exclusion de Pauli car Ψ est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. L'équation (I.18) est, dans ce cas, remplacée par un système d'équations de **Hartree-Fock** [6]:

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

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

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

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

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

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 le plus d'informations. Il existe une méthode plus moderne, probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (**DFT**) permettant d'obtenir la densité électronique ρ . Cette méthode est basée sur le postulat proposé par Tomas [7] et Fermi [8] 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. Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange et de corrélation qui surgissent entre les électrons. Cependant, ce défaut fut corrigé par Dirac [9], qui a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique.

La DFT est basée sur deux théorèmes fondamentaux introduits par *Hohenberg* et *Kohn* et ensuite étendus par *Kohn* et *Sham* [10, 11].

I.5.1. Le modèle de Thomas-Fermi:

La théorie de la fonctionnelle de 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 $V_e(\mathbf{r}^{\rightarrow})$ créé par l'ensemble des noyaux fixes [12]. L'énergie totale du système se constitue par:

- 1- l'énergie cinétique des électrons.
- 2- Leur interaction coulombienne.
- 3- Leur interaction avec 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 [13]:

$$E_c = 3(3\pi^2)^{3/2} \hbar^2 \rho^{3/5} / 10m \quad (I.22)$$

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

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

Ce modèle comportait quelques points faibles, car quantitativement il décrivait mal les propriétés des molécules et des solides. *Slater*, *Hohenberg* et *Kohn* ont proposé une théorie exacte et plus élaborée [6], c'est la DFT qui est la méthode déterminant la densité de l'état fondamental. La DFT peut traiter de nombreux types de problèmes et d'être suffisamment précise.

I.5.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn:

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn [14] (1964). Les deux théorèmes sont comme suit:

Théorème 1 :

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ donné. Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. En conséquence, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme

une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental ρ_0 comme suit:

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

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

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

T et U sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur.

T et U ne dépendent pas du potentiel extérieur.

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 :

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

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.5.3. Les équations de Kohn-Sham:

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électronique Ψ_i qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-cohérente. L'équation est donnée :

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

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

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

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

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

Avec :

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange corrélation E_{xc} par rapport à la densité:

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

Donc les équations de Kohn-Sham (K-S) peuvent s'écrire sous la forme:

$$\mathbf{H} \Psi_i(\mathbf{r}^{\rightarrow}) = \{-\hbar^2/2m + \nabla^2 + V_{\text{eff}}\} \Psi_i(\mathbf{r}^{\rightarrow}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}^{\rightarrow})$$

Ou chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les noyaux et les autres électrons. Ce potentiel est donné par [15] :

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}^{\rightarrow}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}^{\rightarrow}) + \int 1/|\mathbf{r}^{\rightarrow}_i - \mathbf{r}^{\rightarrow}_j| \rho(\mathbf{r}^{\rightarrow}_j) d\mathbf{r}^{\rightarrow}_j + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}^{\rightarrow})$$

I.6.Approximations physiques pour le calcul de V_{xc}

I.6.1.Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité local (**Local Density Approximation LDA**) [16] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point \mathbf{r}^{\rightarrow} , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point \mathbf{r}^{\rightarrow} [17,18]. Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow})$ il sera associé à un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité $\rho(\vec{r})$ L'énergie d'échange et corrélation $E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}=[\rho(\vec{r})]$ exprime alors de la manière suivante:

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

Avec :

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

$$\varepsilon_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[\rho] = \varepsilon_{\text{X}}^{\text{LDA}}[\rho] + \varepsilon_{\text{C}}^{\text{LDA}}[\rho] \quad (\text{I. 30})$$

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

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

Cette méthode permet d'obtenir l'énergie d'échange-corrélation en divisant le matériau en de petits volumes ayant une densité électronique constante. De ce fait, la LDA se révèle très performante pour des systèmes dont la densité varie peu ou lentement. Mais les résultats sont moins bons pour des systèmes où la densité électronique est moins homogène [19], Dans ce cas il est nécessaire de développer d'autre approximation telles que la GGA.

I.6.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans le cadre de la GGA [20], la contribution de chaque unité de volume à l'énergie d'échange-corrélation du système ne dépend pas seulement de la densité locale au sein de ce volume, mais également de la densité au sein des autres volumes voisins. L'énergie d'échange-corrélation sera donc exprimée en fonction de la densité électronique mais aussi du gradient de celle-ci :

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

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

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

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

La généralité de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la LSDA. L'introduction du spin consiste à prendre en compte deux populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice de densité, Le système et ϵ_{xc} sont alors décrits par ces deux fonctions. Dans cette approximation, l'énergie d'échange corrélation est définie par [21.22] :

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

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

Où

$E_{XC}^{LSDA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}](\vec{r})$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz

D'électrons homogènes.

I.9.L'approximation mBJ:

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 [23] notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson, cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA [24] ou PBE(la version du GGA pour les solides) [25]

La

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

forme de la version modifiée de la fonctionnelle de Becke

et Johnson [26] est comme

(I.35)

Avec:

ρ_σ : La densité électronique.

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

t_σ : La densité d'énergie cinétique.

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

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

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

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

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

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

i: représente i^{ieme} itération.

α : est un paramètre de mélange (mixage).

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu’à ce que la convergence soit réalisée.

On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après.

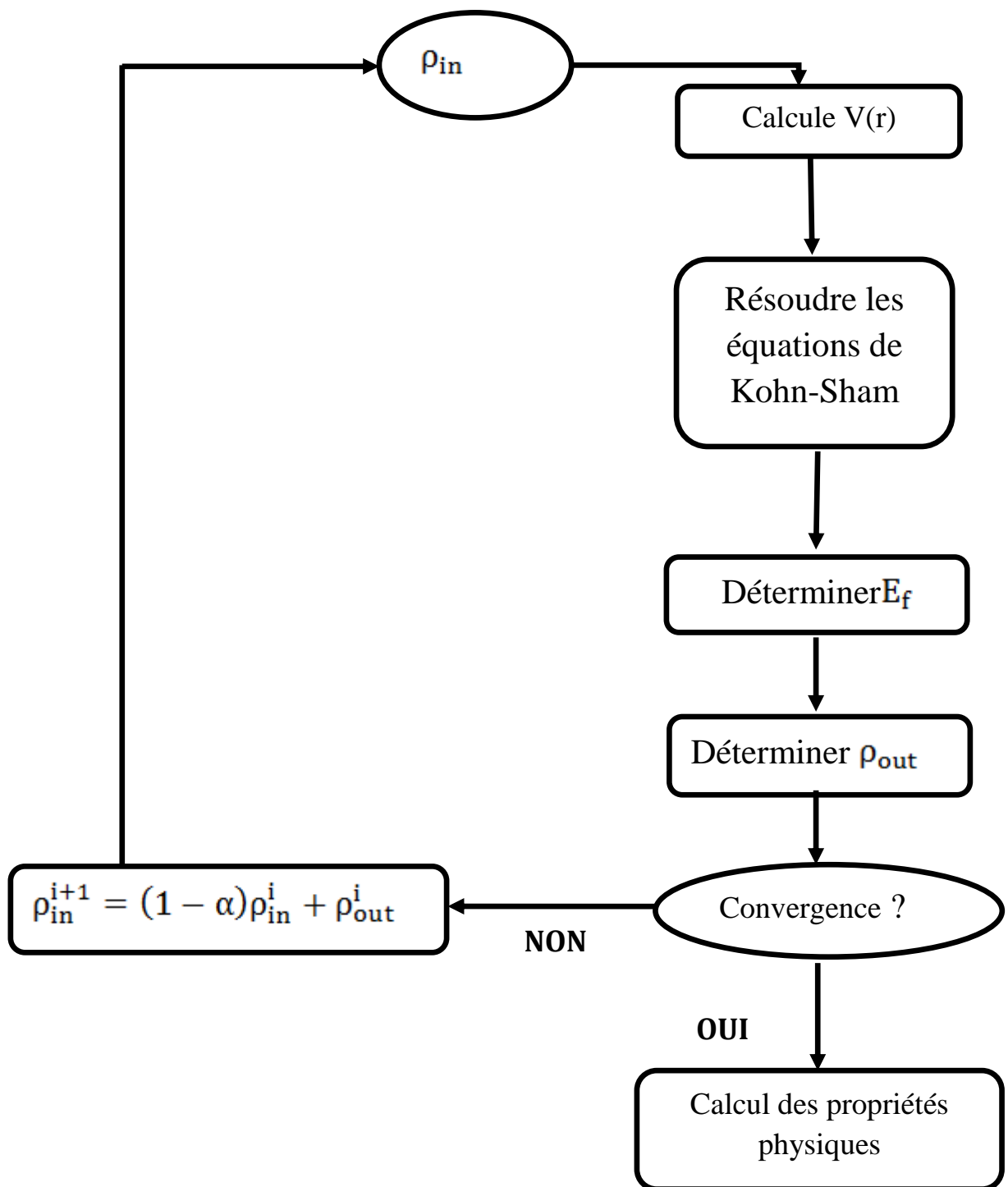


Figure I.1: L'organigramme du calcul self consistant de la Théorie de la Fonctionnelle de la densité.

Chapitre II:

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

II.1. Introduction:

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de la DFT. 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 précises. Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: linearized augmented plane wave), développée par Andersen [27], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater, donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

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

Slater considère que l'espace est divisé en deux types de régions (voir Figure. II.1): région de cœur et région interstitielle, La région près du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (**S**) de rayon r_0 et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde $\phi(\vec{r})$ s'écrit sous la forme:

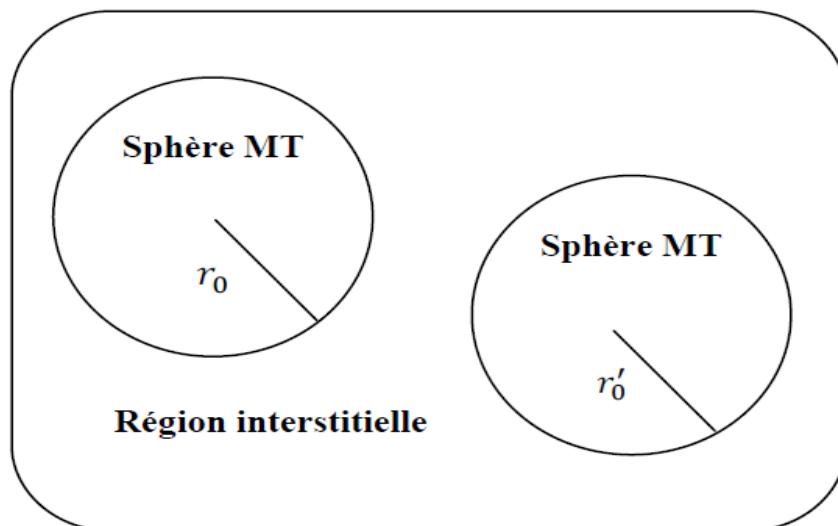


Figure II.1: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

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

Avec:

R_α : Rayon de la sphère MT

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

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

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

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

$V(r)$: Représente le potentiel Muffin-Tin, c'est la composante sphérique du potentiel dans la sphère et E_l est l'énergie de linéarisation [28].

Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [29] comme le montre l'équation de **Schrödinger** suivante:

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

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

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

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

$$A_{lm} = \frac{4\pi^{l^2}}{\sqrt{\Omega}U_l(r_1)} \sum_G C_G J_l (|K + G|r_0) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II. 4})$$

J_l : La fonction de Bessel d'ordre l .

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

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

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions: la première région est la sphère de 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 harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales dans les sphères.

II.3.1. Les bases de la méthode (FP-LAPW):

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

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

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_1\right) r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II. 5})$$

La fonction d'onde s'écrit ainsi :

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

Où

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

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

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 [8] comme suit:

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

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

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

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

Pour 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 $(\varepsilon - E_l)^2$ et $(\varepsilon - E_l)^4$ respectivement. On constate rapidement que si le paramètre E_l est égal à la valeur ε nous 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.

La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées $[U(r)Y(r)]_{lm}$ et $[U(r)Y(r)]_{lm}$ & aux états du cœur n'est pas satisfaite lorsque ces états n'ont pas le même moment angulaire l , donc la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) est très liée au choix de E_l . Le chevauchement entre les états du cœur et les bases LAPW engendre la naissance des faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes. Si le paramètre d'énergie est égal à l'énergie de l'état du cœur, ce problème sera résolu.

II.5. Constructions des fonctions radiales:

Les fonctions de base de la méthode **FP-LAPW** sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères **MT** à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère **MT**. Ainsi la construction des fonctions de base de la méthode **FP-LAPW** revient à déterminer :

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

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

Ceci peut être réalisé en notant que l_{max} permet une représentation des fonctions avec un nœud maximum de $2l_{max}$ le long du grand cercle autour de la sphère, c'est-à-dire la distance de $2\pi R_\alpha$ ou $l_{max}/\pi R_\alpha$ nœud / a_0 en unités atomique.

D'un autre côté, G_{max} correspond à une onde plane avec $(G_{max}/\pi \cdot \text{nœud})a_0$. En réalisant ceci, on suggère un critère $R_\alpha G_{max} = l_{max}$ qui est très bien suivi en pratique. Puisque les calculs de FP-LAPW sont généralement très convergents pour $R_\alpha G_{max}$ dans la rangée 7-9, ceci est un résultat de la valeur de $l_{max} \approx 8$.

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

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E_l au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie: par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [30,31] et les éléments des métaux de transition [32-33]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales possible et il

II.6.1. Les fenêtres d'énergie multiple:

La technique la plus utilisée pour traiter le problème de l'état semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [34]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la figure (II.2).

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

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

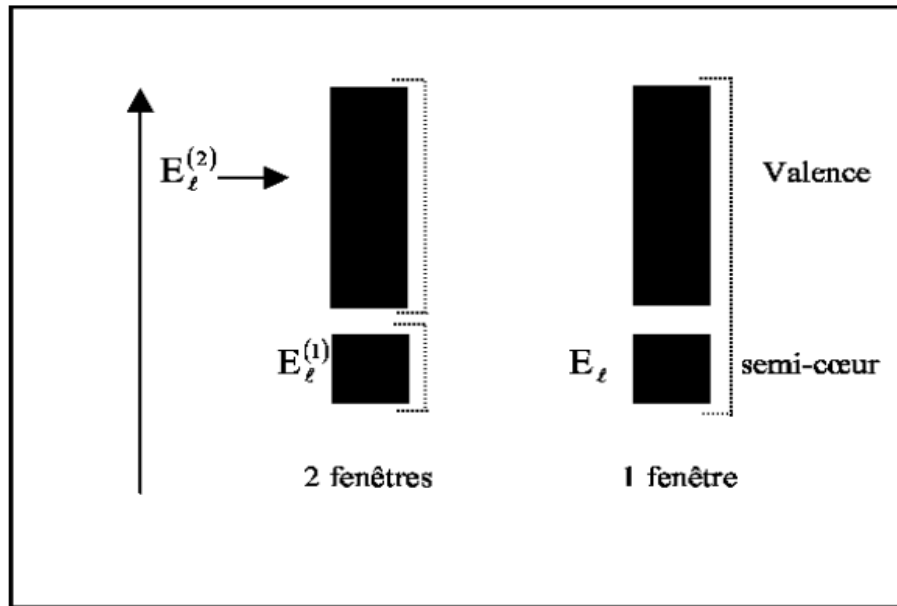


Figure. II.2: Les fenêtres d'énergie multiple.

II.6.2. Le développement en orbitales locales:

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda [35], Perta [36], smrka [37], Shaughnessy [38] et Singh [39] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes. La fonction propre à la forme suivante:

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

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} précédemment définis. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence [40].

II.7. Le code Wien2k:

Le code WIEN2k est un programme de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) basé sur la méthode FP-LAPW.

Il a été développé par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz [41]

(Vienna University of Technology, Austria).

Le code WIEN2k est formé de plusieurs programmes indépendants (figure (II-6)) qui sont liés par C. Shell Script :

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

LSTART : permet de générer les densités atomiques et détermine également comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bandes (états de cœur ou de valence).

SYMMETRY : permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

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

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

LAPW1 : calcule les bandes de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres.

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

LCORE : calcule les états et les densités de cœur.

MIXER : effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie du cycle i et du cycle $i-1$.

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

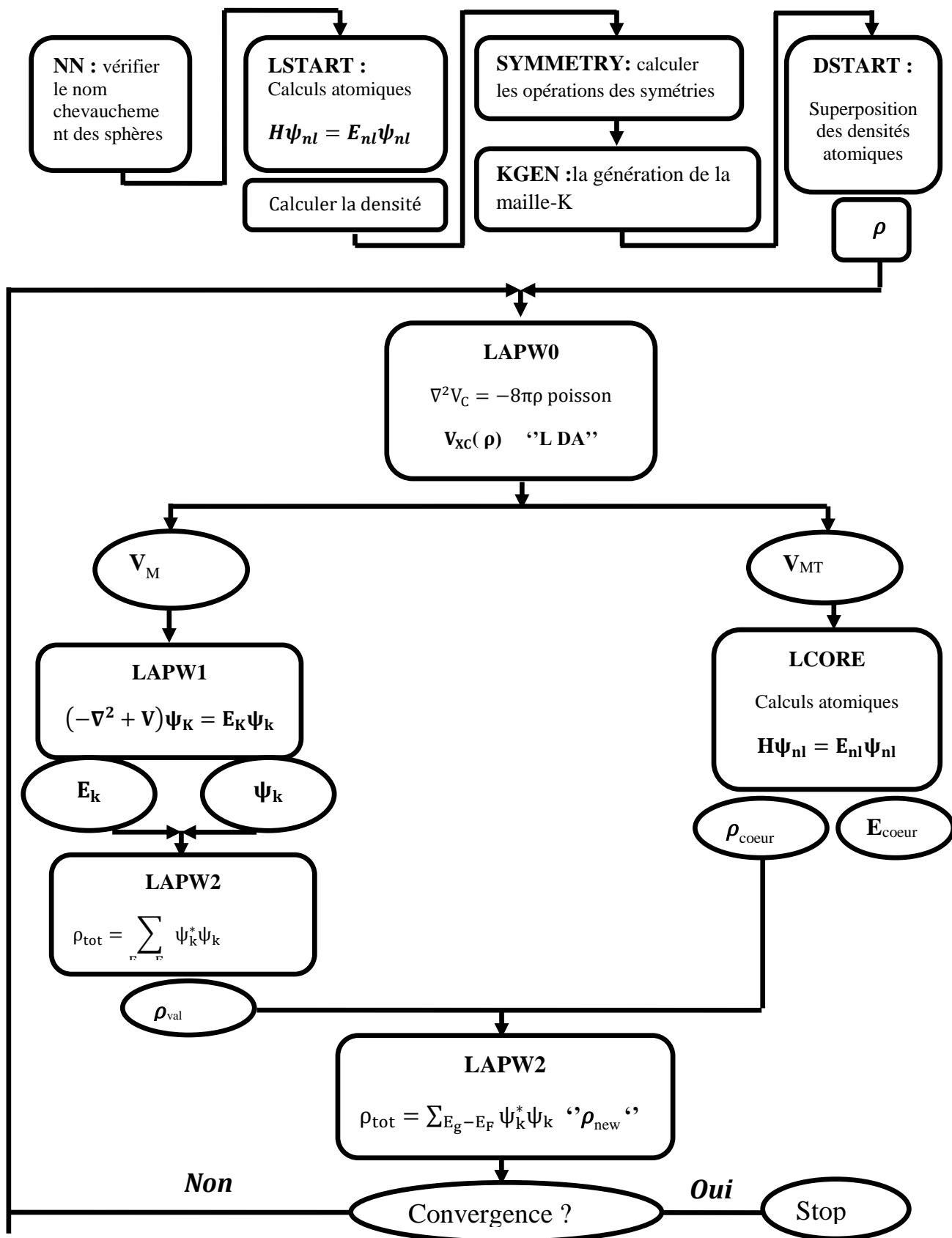


Figure. II.3: l'organigramme des programmes du code Wien2K.

Chapitre III:

***Généralités sur les alliages
d'Heusler***

III.1- Les matériaux magnétique pour la spintronique:

III.1.1- définition de spintronique:

La spintronique est une nouvelle branche dans la recherche en nanotechnologie, qui est la combinaison de trois supports d'information: la charge de l'électron, le spin de l'électron et le photon. Figure .III.1. [42-43]. Ces trois supports représentent trois branche différente de la technologie d'information et communication (TIC), traitement des données avec le transport des électrons, stockage d'information avec l'assemblage des spins et enfin le transfert des données avec les connections d'optique.

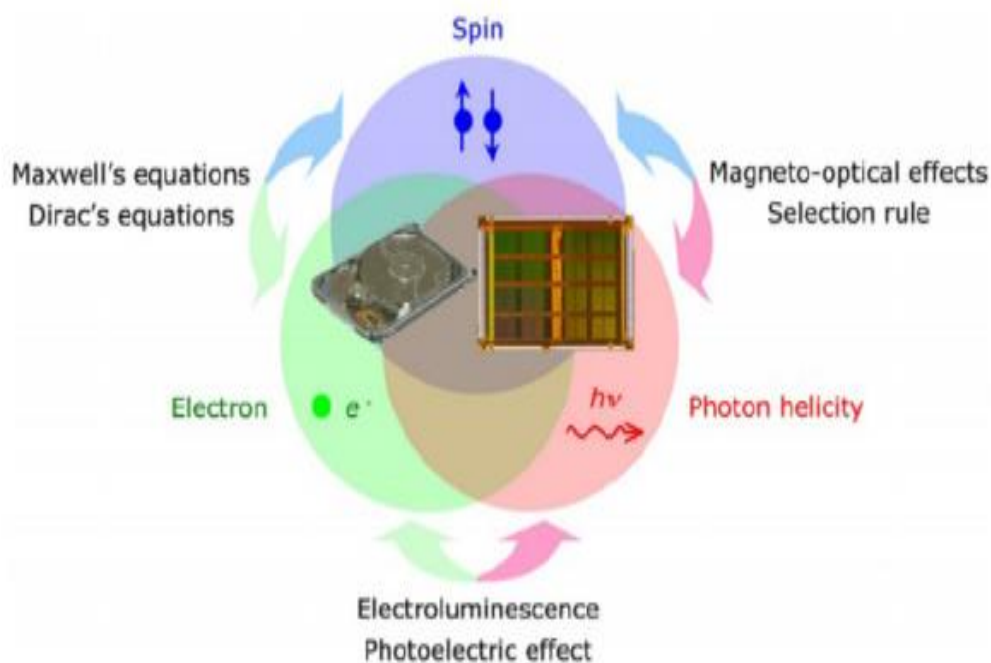


Figure.III.1. Concept d'applications des composants spintroniques [44].

III.1.2- L'état d'avancement dans les spintroniques :

Les deux phénomènes de la GMR et TMR sont basés sur l'interaction s-d entre moment magnétique et les électrons de conduction qui sont à spin polarisé. Ceci est une combinaison de magnétisme et de l'électronique qui utilise principalement le transport des électrons à spin polarisé conduisant à magnéto-électronique. Étudier le mouvement de précession du spin pour des hautes fréquences GHz, la dynamique du spin a été étudié pour la deuxième génération

des spintronique. Dynamique de spin est principalement induite par des transferts de spin couple (STT) à partir d'une conduction à spin polarisé des électrons sur un moment magnétique local. Les futurs appareils sont censés être en trois dimensions (3D) et la spintronique quantique nécessiteront une miniaturisation plus poussée et précise nano-structuration.

III.1.3-Notion d'échelle en spintronique:

La polarisation des spins est transférée soit par les électrons de conduction à spin polarisé dans un conducteur ou la propagation des ondes de spin à travers des moments magnétiques locaux dans un isolant. Dans un matériau magnétique massif les moments magnétiques locaux de dimension latérale 0.1mm, le vecteur d'aimantation et sa distribution détiennent la clé du comportement macroscopique [45].

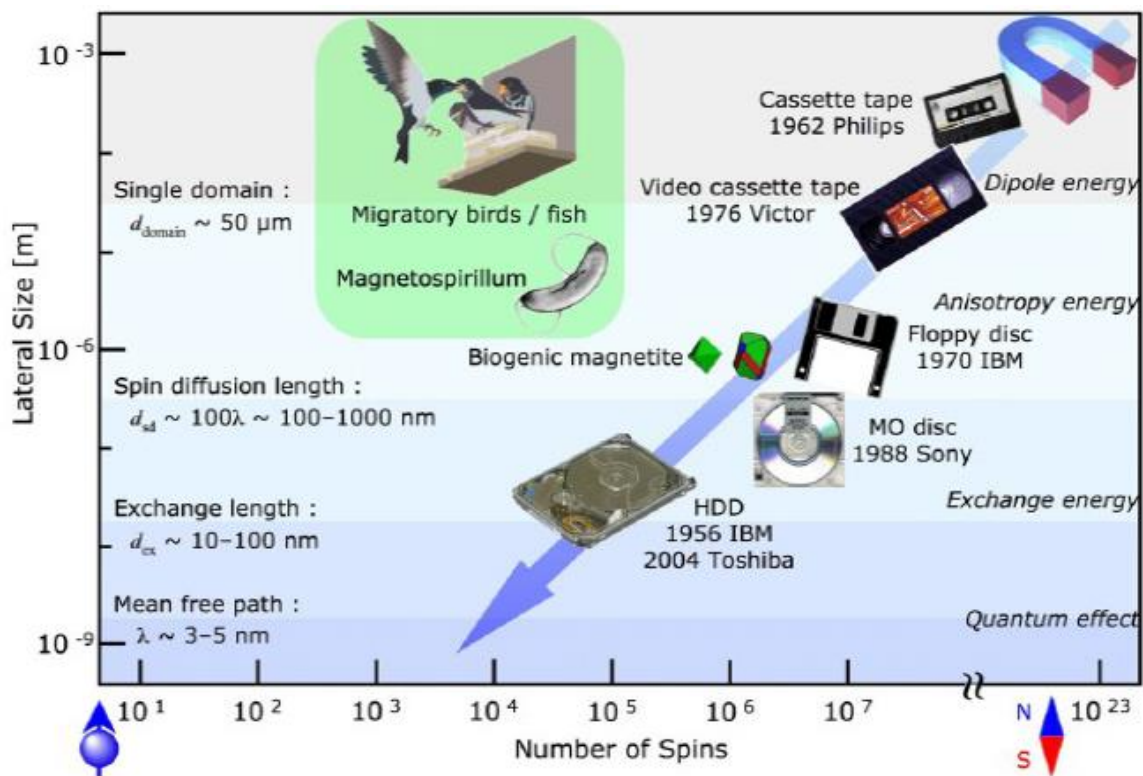


Figure III.2. Les échelles des longueurs magnétiques et le développement des disques durs.

En réduisant la taille d'un corps ferromagnétique, un champ dipolaire se crée au bord de l'échantillon qui cause la division de l'état de mono-domaine. Quand l'épaisseur de l'échantillon se réduit davantage, l'interaction d'échange joue un rôle dominant et se traduit par un état de taille d'un seul domaine d_{domaine} . Tous les spins sont alignés le long de l'axe facile qui définit l'anisotropie magnétique, y compris l'anisotropie de forme.

Chaque unité d'aimantation se compose d'un certain nombre de spins, dans lequel le spin est conservé en fonction de son orientation. Ceci est appelé la diffusion de spin de longueur d_{sd} pour les électrons de conduction à spin polarisé. En dessous de cette longueur, la longueur d'échange d_{ex} entre les électrons à spin polarisé où des moments qui contrôle la variation de l'orientation de spin tels que la largeur des parois de domaines (DW) avec une réduction supplémentaire de d_{ex} , spins peuvent se déplacer sans diffusion avec libre parcours moyen λ pour les électrons de conduction.

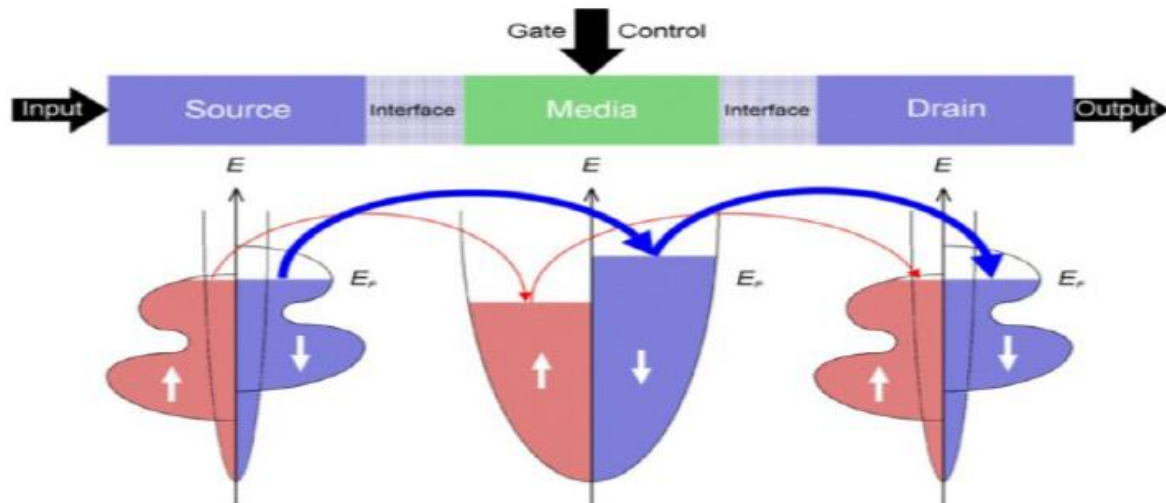
III.2- Structures de dispositif de spintronique et perceptives :

Les dispositifs de spintronique basé sur la manipulation des électrons à spins polarisés offrent des avancées significatives dans les performances du dispositif en matière de vitesse, de la taille et de mise à l'échelle des exigences de puissance [46,47]. Ces dispositifs de spintronique peuvent être regroupés en quatre catégories selon le système matériel et les structures électroniques correspondantes :

- 1- Tous les métaux de transition à spin polarisé, y compris les valves de spin.
- 2- Jonctions Magnétiques à effet tunnel.
- 3- Des structures diode hybride composée de ferromagnétique/semi-conducteurs.
- 4- Les dispositifs organiques. Voir Tableau 1

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

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



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

Tableau. III.1: Liste des quatre principaux spins polarisés trois terminaux périphériques après [44].

III.3-Quelques définitions:

III.3.1-Magnétorésistance géante(GMR):

➤ **Principes fondamentaux:**

En 1988, Baibich et all ont trouvé une importante diminution de la résistance dans une structure $[\text{Fe} (3 \text{ nm})/\text{Cr} (0,9 \text{ nm})]_{60}$ sous l'application d'un champ magnétique. Un changement de 50 % a été découvert à l'aide $(R_{\text{max}} - R_{\text{min}}) / R_{\text{max}}$ à 4.2 K, comme illustré à la figure.III.4 [48]. Depuis lors, les structures en multicouches pour la GMR ont été largement étudiés [49]. En raison de l'amélioration des techniques d'épitaxie ou de préparation, la structure du GMR a

été simplifié à une couche mince en sandwich composé d'une couche ferromagnétique (FM)/non magnétique (NM)/FM.

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

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

Dans le cas d'une structure à trois couches simples, typiquement un rapport GMR à la température ambiante est d'environ 10%. En 1997, il a été signalé qu'une couche nano-oxyde insérée entre la couche ferromagnétique et une couche antiferromagnétique augmentent le rapport GMR en raison de la réflexion spéculaire [50].

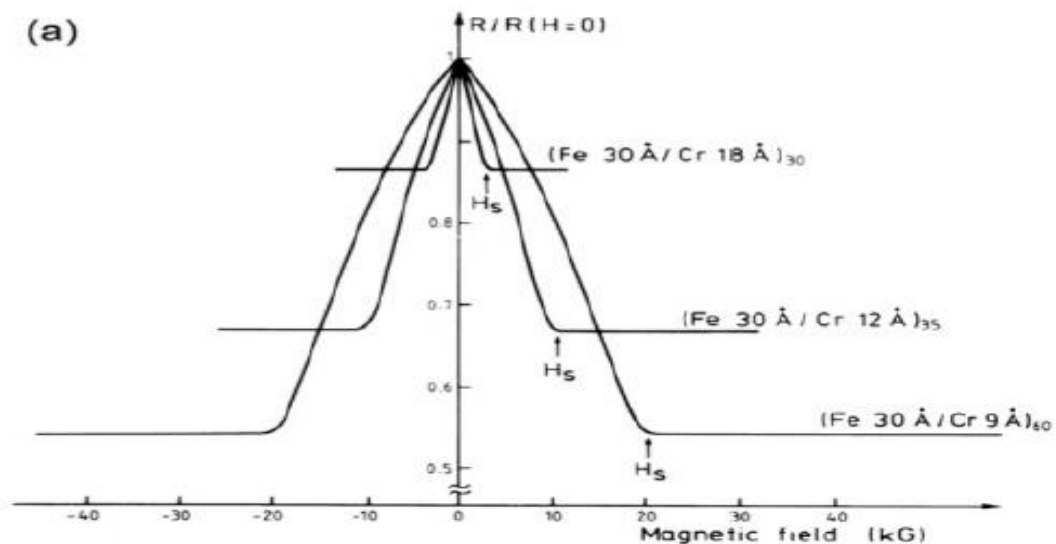


Figure .III.3. (a) GMR pour le système Fe/Cr [48].

III.3.2/La magnétorésistance à jonction Tunnel (TMR):

➤ Principes fondamentaux:

Jullière pour la première fois a trouvé une magnétorésistance de 14 % dans les jonctions de Fe/GeO/Fe à 4.2 K [51], comme le montre schématiquement à la figure .III.3. Ces jonctions sont les mêmes que les structures GMR avec le couche métal non magnétique, remplacée par une barrière de l'oxyde .TMR nécessite configuration où le courant est perpendiculaire sur le plan de la couche mince (CPP) pour éviter une conduction ohmique à travers les couches métalliques.

➤ **Origine:**

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

$$\frac{R^{AP} - R^P}{R^P} = \frac{2P_{FM1}P_{FM2}}{1 - P_{FM1}P_{FM2}} \quad (III. 2)$$

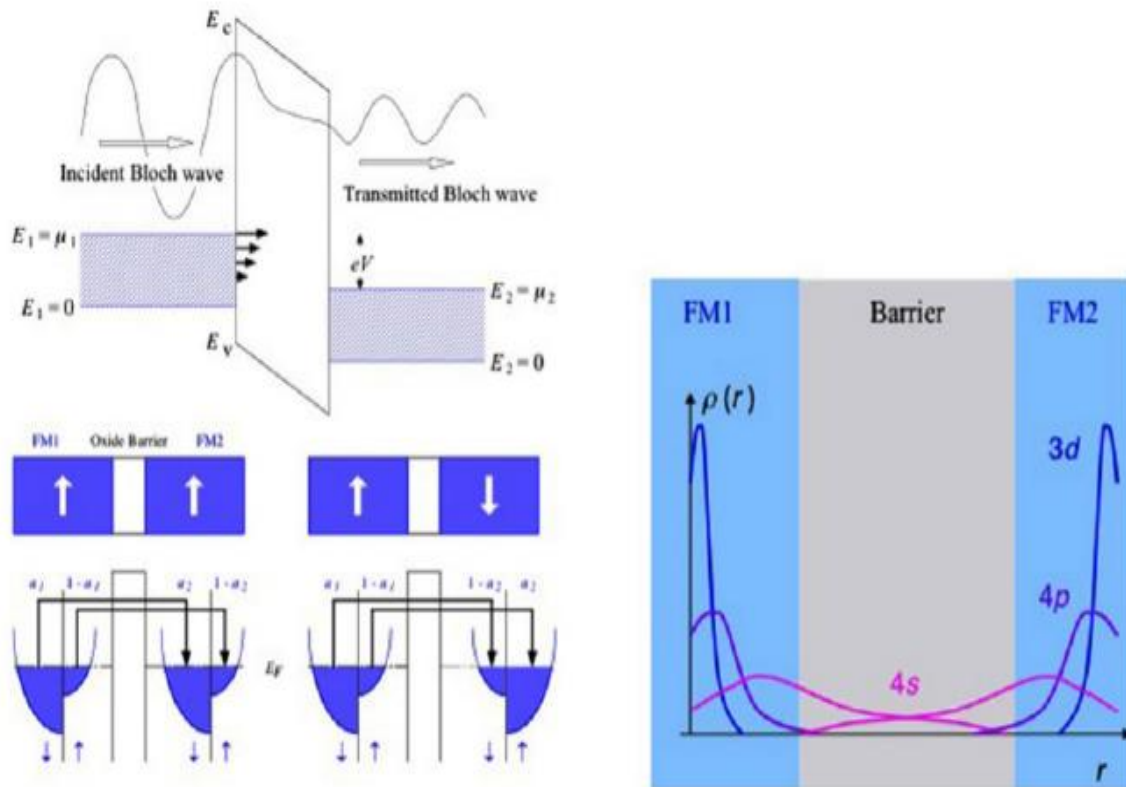


Figure.III.4. Schémas des b quantique électron tunneling à travers une barrière de l'oxyde, (b) le mécanisme de polarisation du spin tunneling et (c) le chevauchement des fonctions d'onde pour l'électron correspondant [44].

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

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

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

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

$$G^{AP} \propto \alpha_{FM_1} \alpha_{FM_2} + (1 - \alpha_{FM_1})(1 - \alpha_{FM_2})$$

$$G^{AP} \propto \alpha_{FM_1} \alpha_{FM_2} + (1 - \alpha_{FM_1})(1 - \alpha_{FM_2}). \quad (III.4)$$

III.3.3- Perspectives de la spintronique :

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

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

III.4- Les alliages d'Heusler :

III.4.1- Introduction:

L'histoire de l'une des classes les matériaux les plus passionnants remonte à l'année 1903, lorsque Fritz Heusler a découvert qu'un alliage de composition Cu_2MnAl se comporte comme un ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas magnétiques [42,52]. Ce matériau remarquable et ses équivalents, qui comprennent maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, sont maintenant connus comme composés ou alliages d'Heusler. Ce sont des matériaux semi-conducteurs ou métalliques ternaires avec un mélange 1: 1: 1 (également connu sous le nom "Half-Heusler») ou d'un mélange 2: 1: 1 stœchiométrie connue sous le nom du " Full-Heusler". La figure .III.5 représente une vue d'ensemble des combinaisons possibles d'éléments formant ces matériaux.

X₂YZ Heusler compounds

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.01	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.30	Ti 1.54	V 1.03	Cr 1.00	Mn 1.35	Fe 1.03	Co 1.00	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.05	Ga 1.01	Ge 2.01	As 2.16	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89			Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

Figure.III.5.Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

Les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent prédire simplement en comptant le nombre d'électrons de valence [53]. Par exemple, les alliages d'Heusler non magnétique composés à environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs, par contre les semi-conducteurs affichent une autre catégorie importante avec plus de 250 composées et sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les énergies solaires. La largeur de gap pour ces semi-conducteurs change de 0-4 eV en changeant leurs compositions chimiques. En effet, d'excellentes propriétés thermoélectriques ont été récemment mises en évidence pour les matériaux à base de TiNiSn [54]. Sur la base des calculs de leurs structures de bandes une nouvelle classe d'alliages d'Heusler a été prédite appelée isolants topologiques multifonctionnels. C'est un nouvel état de la matière, dans lequel les états de surface sont topologiquement protégés contre la diffusion d'impureté [49,51].

La grande classe de composés magnétiques X₂YZ montre toutes sortes de comportement magnétique et les propriétés magnétiques multifonctionnels, tels que magnéto-optique [47], magnétocalorique [46] et les caractéristiques magnéto-structurales [55].

L'intérêt majeur de certains alliages d'Heusler que nous décrivons par la suite est qu'ils peuvent être magnétiques et présenter une structure électronique très différente selon le spin: ainsi la bande de valence de spin majoritaire peut être métallique, alors que la bande de valence de spin minoritaire peut être isolante ou semi-conductrice. Le terme demi-métal est

utilisé pour décrire tout matériau ayant cette asymétrie de spin dans les bandes de structure (Figure .III.6).

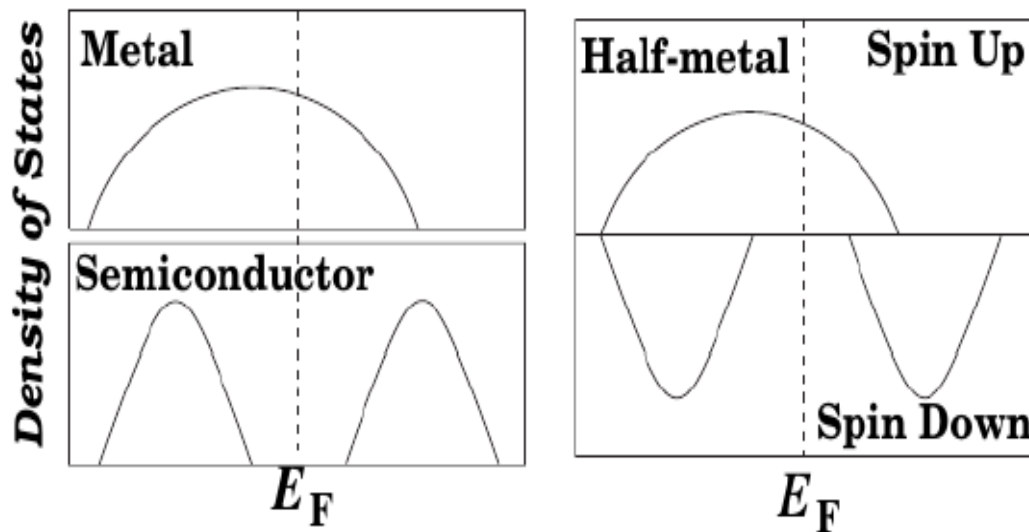


Figure .III.6. Représentation schématique de la densité d'états pour un semi- métal, métal et semi-conducteur [56].

Les composés d'Heusler demi métalliques à base de Co_2 ont un grand intérêt en raison de leurs températures Curie [57] élevés et sont utilisés aujourd'hui dans les jonctions magnétiques à effet tunnel [60].

III.4.2- Les composés d'Heusler:

Dans le passé, les composés d'Heusler sont souvent été compris comme des alliages Intermetalliques, bien que la description en tant que composé intermetallique soit plus appropriée en raison de leur ordre atomique caractéristique. Le composé d'Heusler ternaire a une formule générale X_2YZ , dans laquelle X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé comme un élément de terre rare ou d'un métal alcalino-terreux. Traditionnellement, le métal, qui existe deux fois, est placé au début de la formule, tandis que l'élément du groupe principal est placé à l'extrémité, par exemple Co_2MnSi , Fe_2VAl [58,61]. Les exceptions sont les composés, dans lequel un élément peut définitivement être défini pour être plus électropositif, par exemple $LiCu_2Sb$ et YPd_2Sb [59]. Ici, l'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature IUPAC (l'Union internationale de chimie pure et appliquée).

III.4.3- Structure cristalline:

Il existe deux familles distinctes des composés d'Heusler: une avec la composition 1: 1: 1, et l'autre avec une stœchiométrie 2: 1: 1. Les composés de la première famille ont la formule

générale XYZ et cristallisent selon une structure cubique non centro symétrique (groupe spatial no.F $\bar{4}3m$ (216) C1B), qui est un système ternaire de structure CaF₂ et peut-être déduit de la structure tétraédrique dutype ZnS en remplissant les sites du réseau octaédriques Figure .III.7.

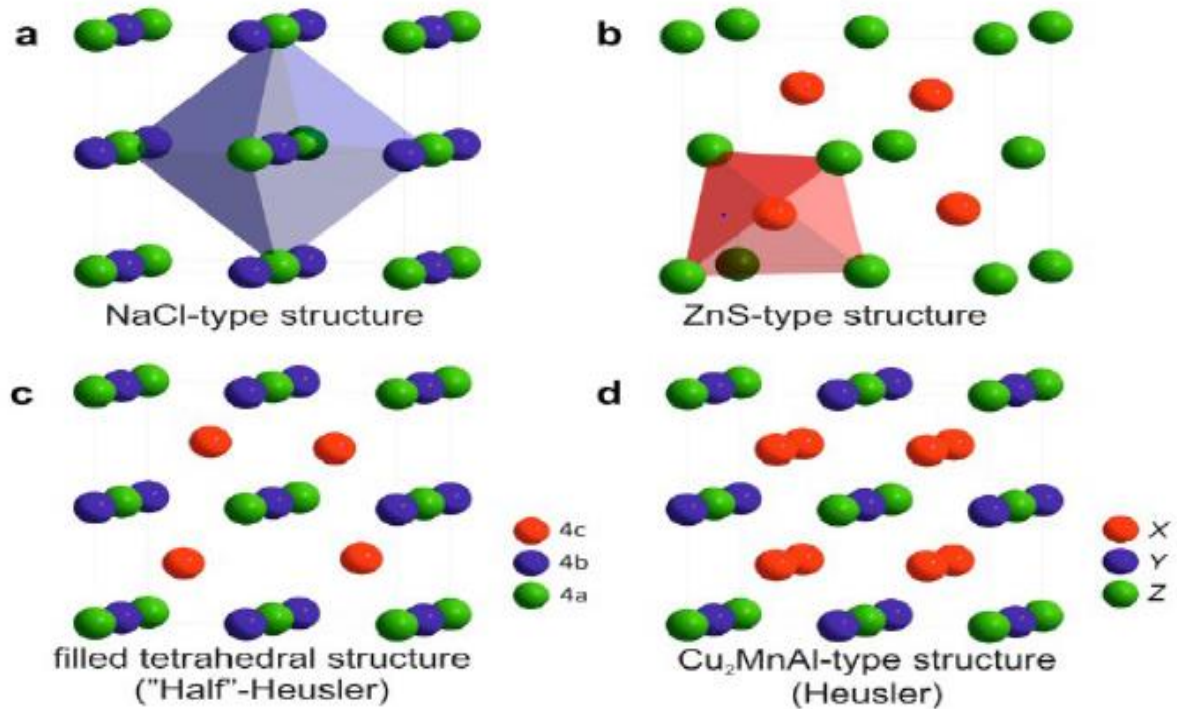


Figure.III.7.(a) La structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d) [62].

Ce type de structure semi-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 [62]. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure telle que résumés dans le Tableau III.2.

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

Tableau. III.2 : Occupation du site inéquivalents au sein de la structure du type C1b. Atomes en position du type Wyckoff 4a et 4c un sous-réseau du type ZnS; les atomes sur 4b occupent les vides octaédriques.

La deuxième famille est celle des alliages Heusler ou full-Heusler du type X_2YZ qui cristallisent dans le groupe d'espace cubique $Fm\bar{3}m$ (groupe d'espace N° 225) avec Cu_2MnAl ($L2_1$) comme prototype [42, 47]. Les atomes X occupent la position 8c ($1/4, 1/4, 1/4$), les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b ($1/2, 1/2, 1/2$), respectivement. Cette structure se compose de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, deux sont occupés par l'atome X. Une structure de type rock salt est formée par les éléments les moins et les plus électropositifs (atomes Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments ont les coordonnées octaédriques. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome X. Cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende. Ces relations sont illustrées dans la figure .III.8. Dans la littérature, les composés Heusler sont souvent décrits par une superstructure CsCl.

Voici une figure qui présente bien les détails au-dessus

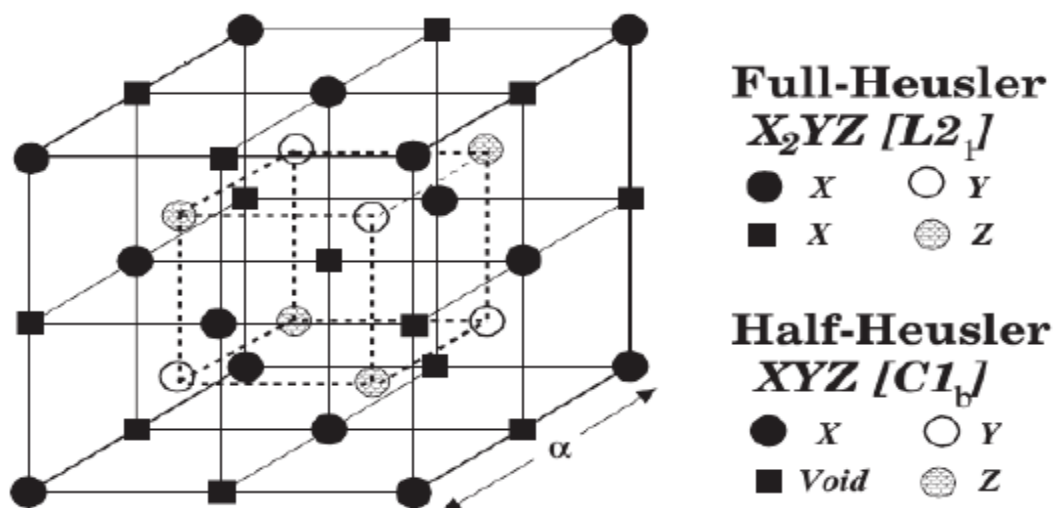


Figure .III.8. $C1_b$ et $L2_1$ structures adaptés par le demi-Heusler et Full Heusler [63].

III.4.4-Le magnétisme et les alliages d'Heusler :

Les alliages d'Heusler ont attiré la communauté scientifique en 1903, lorsque F. Heusler trouvait ferromagnétique [42,52]. Cependant, il a fallu trois décennies jusqu'à ce que la structure cristalline ait été déterminée comme structure cubique à face centrée [59,63]. Malheureusement, ils sont tombés dans l'oubli dans les décennies suivantes, et seuls quelques rapports sur la synthèse de nouveaux composés d'Heusler ont été publiés dans les années 1970 [64,65]. Il a fallu attendre la prédiction du ferromagnétisme semi-métallique dans

MnNiSb par Groot et al. [66] et dans Co_2MnSn par Kübler et al. [67] en 1983, pour que les matériaux Heusler retrouvent un intérêt scientifique.

Les matériaux XYZ présentent un sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent transporter un moment magnétique, comme indiqué sur la figure.III.8.

Dans les composés d'Heusler X_2YZ la situation est complètement différente à cause des deux atomes X qui occupent les sites tétraédriques, ce qui permet une interaction magnétique entre les atomes X et la formation d'un second sous-réseau magnétique plus délocalisé (Figure .III.9). En raison de ces deux sous-réseaux magnétiques différents, les composés Heusler X_2YZ peuvent montrer toutes sortes de phénomènes magnétiques, aujourd'hui plusieurs types sont connus tels que ferromagnétisme, ferrimagnétisme et ferromagnétisme semi-métallique.

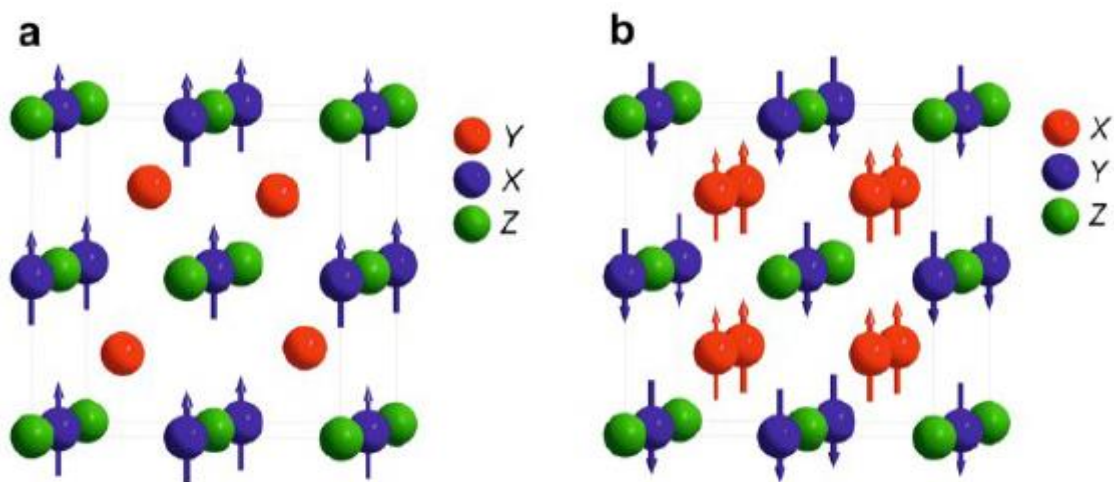


Figure.III.9. (a) Le composé demi-Heusler XYZ présente un seul sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) les composés X_2YZ d'Heusler ont deux sous-réseaux magnétiques qui peuvent se coupler ferromagnétique ou antiferromagnétique [66].

III.4.5-Le ferromagnétisme semi-métallique:

Dans les années quatre-vingt, les propriétés magnéto-optiques inhabituelles de plusieurs composés d'Heusler motivés par leurs résultats inattendus sur leur structure électronique qui dépend de l'orientation du spin, certains matériaux d'Heusler sont métalliques ainsi que des propriétés isolant en même temps selon l'orientation du spin, une fonctionnalité appelée ferromagnétisme demi-métallique [66,67]. De Groot et al. ont développé un système de classification du ferromagnétisme demi-métallique en trois groupes distingués [68] (Figure.III.10)

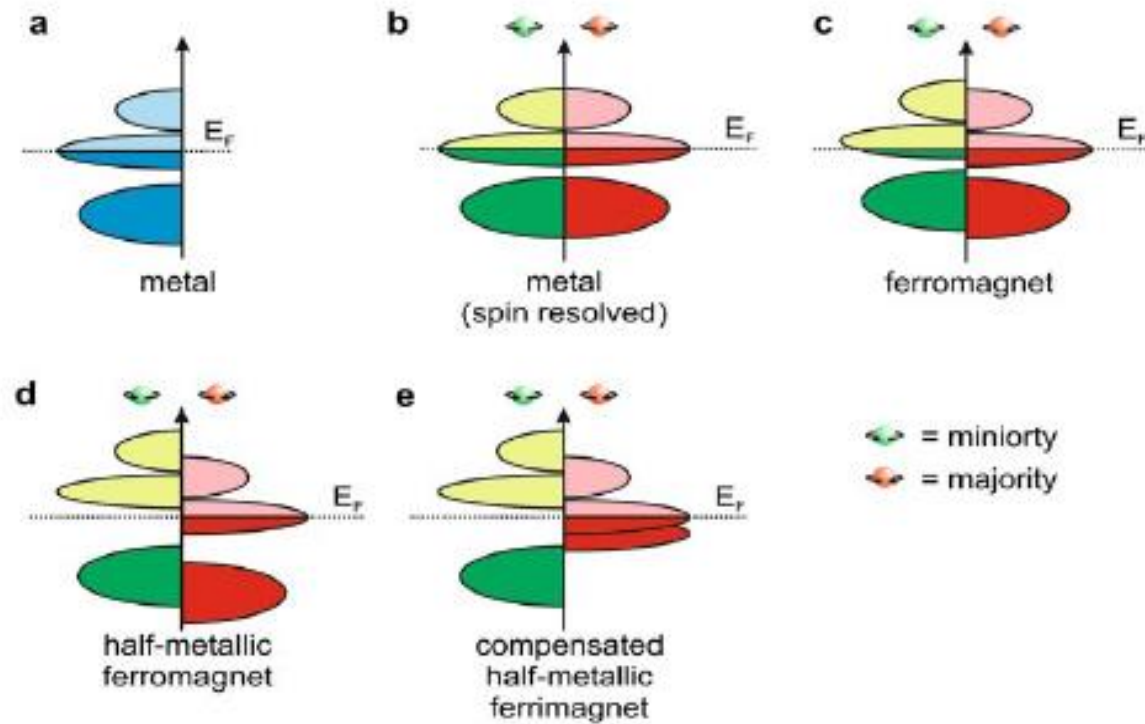


Figure.III.10. Illustration schématique de la densité d'états (a) un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un corps ferromagnétique (d) un corps ferromagnétique semi-métallique, et (e) un corps semi-métallique ferrimagnétique [68].

Figure.III.10. présente une illustration schématique de la densité d'états (DOS) (a) un métal avec une densité d'états au niveau de Fermi, et (b) une représentation avec spin polarisé d'un métal: les deux états sont identiques dans les deux directions de spin et tout aussi occupés, (c) montre la DOS d'un matériau ferromagnétique, dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, conduisant à une aimantation mesurable. (d) un semi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un métal pour une orientation de spin et comme un isolant pour l'autre orientation de spin.

Chapitre IV:

Résultats et discussion

IV.1. Introduction:

L'objectif de ce chapitre est l'étude des propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau le module de compressibilité ...), propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale) et magnétiques des alliages de *Heusler ZrMnVX* (X=Ge, Si).

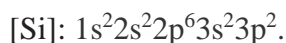
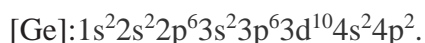
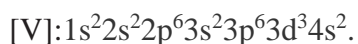
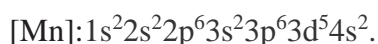
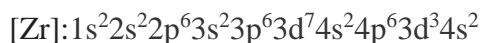
Les calculs ont été effectués par l'utilisation du code (WIEN2k), basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé plusieurs approximations à savoir l'approximation GGA, l'approximation mBJ (modified *Becke-Johnson*).

IV.2. La structure cristalline des composés *ZrMnVX* (X= Ge, Si):

Les composés *ZrMnVX* (X=Ge, Si) cristallisent dans une structure CFC avec que le groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (216). Les positions des atomes :

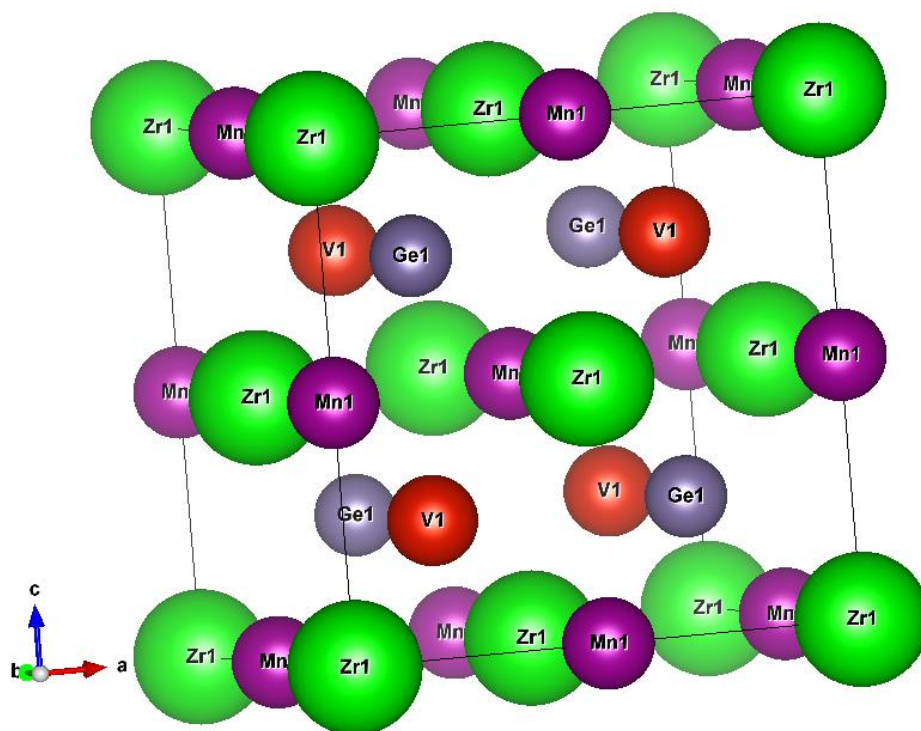
- Zr (0, 0, 0), Mn (1/2, 1/2, 1/2), V (1/4, 1/4, 1/4), X (3/4, 3/4, 3/4).

La configuration électronique de chaque élément est:



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

a)



b)

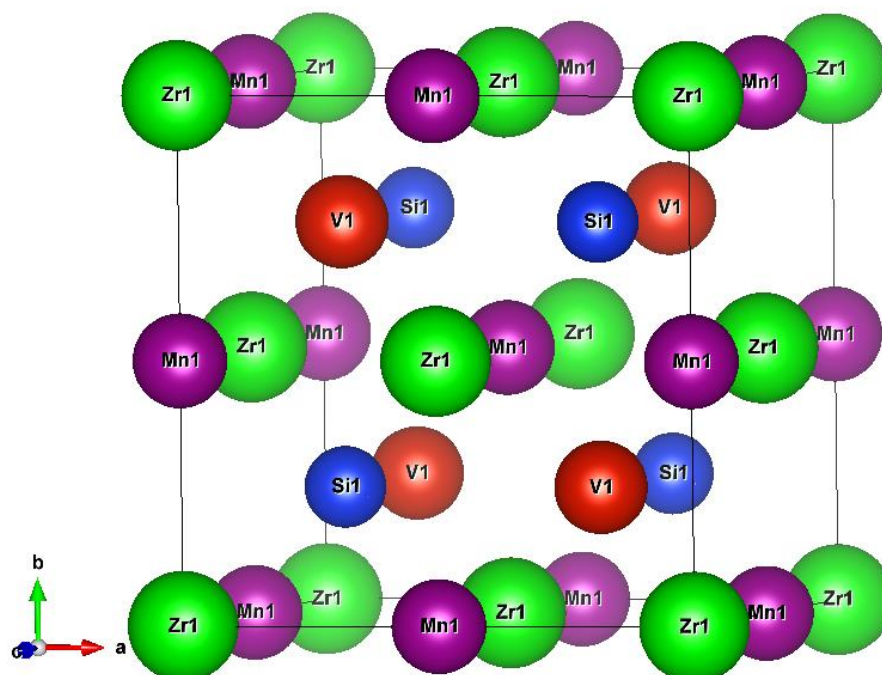


Figure. IV.1 : Structure cristalline du composé $ZrMnVX$ ($X=Ge, Si$).

IV.3.Détails des calculs:

La première étape dans ce genre de calculs consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul. Les rayons de Muffin-tin (R_{MT}) donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de R_{MT}^{min} que nous avons utilisées pour ZrMnVX (X=Ge, Si). 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} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.
 - Le nombre de points k est le plus petit nombre pour atteindre la convergence.

Ces grandeurs ont été précisées pour les deux composés **ZrMnVX (X=Ge, Si)** de chaque alliage en utilisant l'approximation GGA.

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

ZrMnVGe	$R_{Mt} \cdot K_{max}$	k_{point}	$R_{Mt}(Zr)$	$R_{Mt}(Mn)$	$R_{Mt}(V)$	$R_{Mt}(Ge)$
	7	1000	2.4	2.46	2.34	2.34
	7	1000				
	7	1000				
ZrMnVSi	$R_{Mt} \cdot K_{max}$	k_{point}	$R_{Mt}(Zr)$	$R_{Mt}(Mn)$	$R_{Mt}(V)$	$R_{Mt}(Si)$
	7	1000	2.5	2.2	2	2.3
	7	1000				
	7	1000				

Tableau. IV.1 : Les valeurs des $R_{Mt}(Å)$, k_{point} et $R_{Mt} * K_{max}$ des composés ZrMnVX (X=Ge, Si) calculés par l'approximation GGA.

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

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

- L'approximation de gradient généralisé (GGA: Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par *perdew*, *Burke* et *Ernzerhof* [69].
- L'approximation mBJ (modified Becke-Johnson) paramétrisée par *Tran* et *Blaha* [70] pour améliorer les gaps énergétiques.

IV.4. Les propriétés structurales des composés ZrMnVX (X=Ge, Si) :

IV.4.1. Détermination des paramètres structurales:

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

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

Le cycle d'optimisation est reproduit jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Le module de compression à l'équilibre est évalué en ajustant la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue en fin de cycle à l'équation de *Murnaghan* [71] donnée par :

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

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

V_0 : est le volume de l'état fondamental.

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

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

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

B' : la dérivée du module de compressibilité: $B' =$

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

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

Composés	GGA			Valeurs théoriques
		Spin	No spin	
ZrMnVGe	a (Å)	6.2724	6.2279	6.219
	B (GPa)	80.8163	157.1216	
	B'	10.8272	3.8625	
ZrMnVSi	a (Å)	6.1620	6.1454	6.128
	B (GPa)	107.0760	162.8339	
	B'	10.0863	3.4712	

Tableau. IV.2 : Les valeurs de paramètre de maille a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivé B' , ainsi que l'énergie minimale E (Ry).

- Les valeurs de paramètre de la maille sont en accord avec les valeurs théoriques pour les deux alliages.
- Lorsqu'on remplace l'atome Ge par l'atome Si, on observe une diminution du paramètre de maille (a) avec une augmentation de module de compressibilité B .
- Le minimum d'énergie le plus bas est apparait dans le cas magnétique (spin) pour les deux alliages.

IV.4.2. La stabilité structurale des composés ZrMnVX (X=Ge, Si) entre les deux cas (spin et non spin):

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

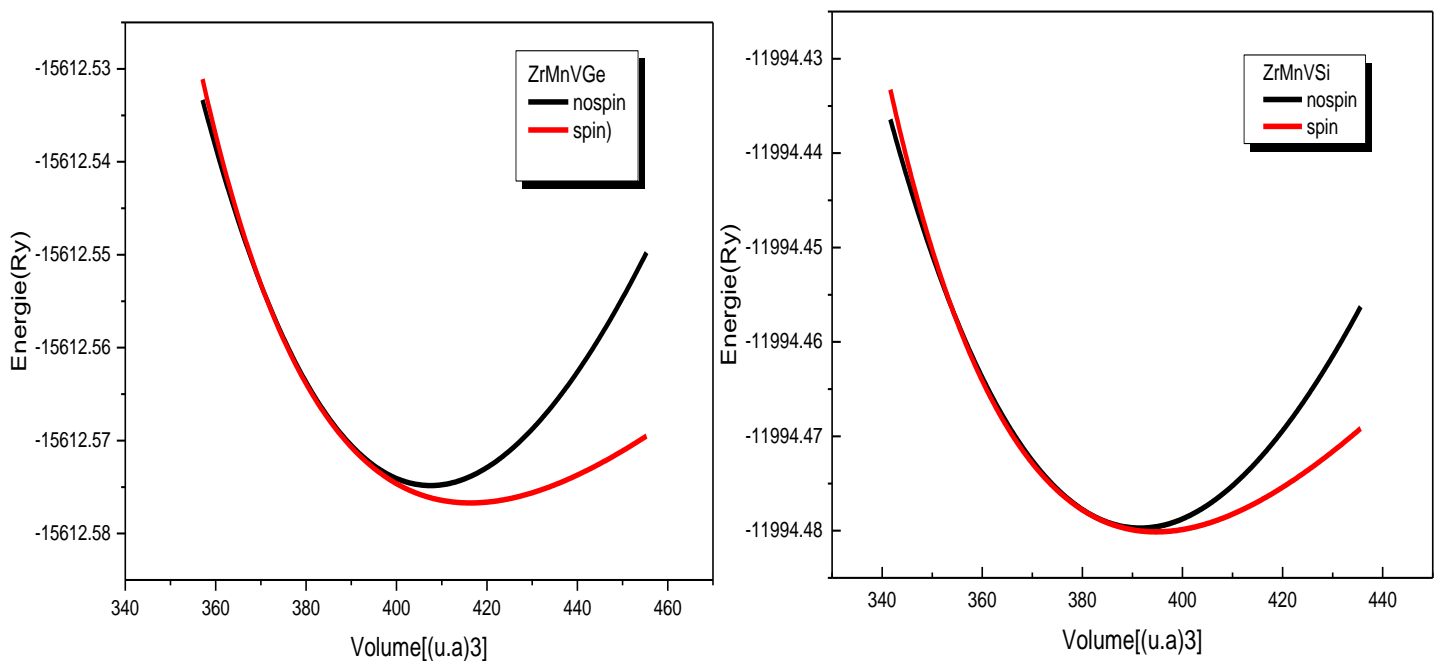


Figure. IV.2: La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas : magnétique et non magnétiques des composés ZrMnVX (X=Ge, Si).

IV.5. Les propriétés électroniques des composés ZrMnVX (X=Ge, Si):

La plupart des propriétés physiques du matériau sont liées aux propriétés électroniques, l'étude et l'analyse des propriétés électroniques d'un composé permettent de déterminer son comportement électronique et la nature des liaisons entre les atomes constituant le solide. Afin de mieux comprendre la structure électronique d'un solide, nous disposons d'outils complémentaires que sont la densité de charge, la densité d'états électroniques (DOS) et la structure de bandes.

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

IV.5.1. La structure de bande:

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

Les bandes d'énergies des composés ZrMnVX ($\text{X}=\text{Ge}$, Si) sont représentées dans les figures IV.5. (a), figures IV.5. (b)

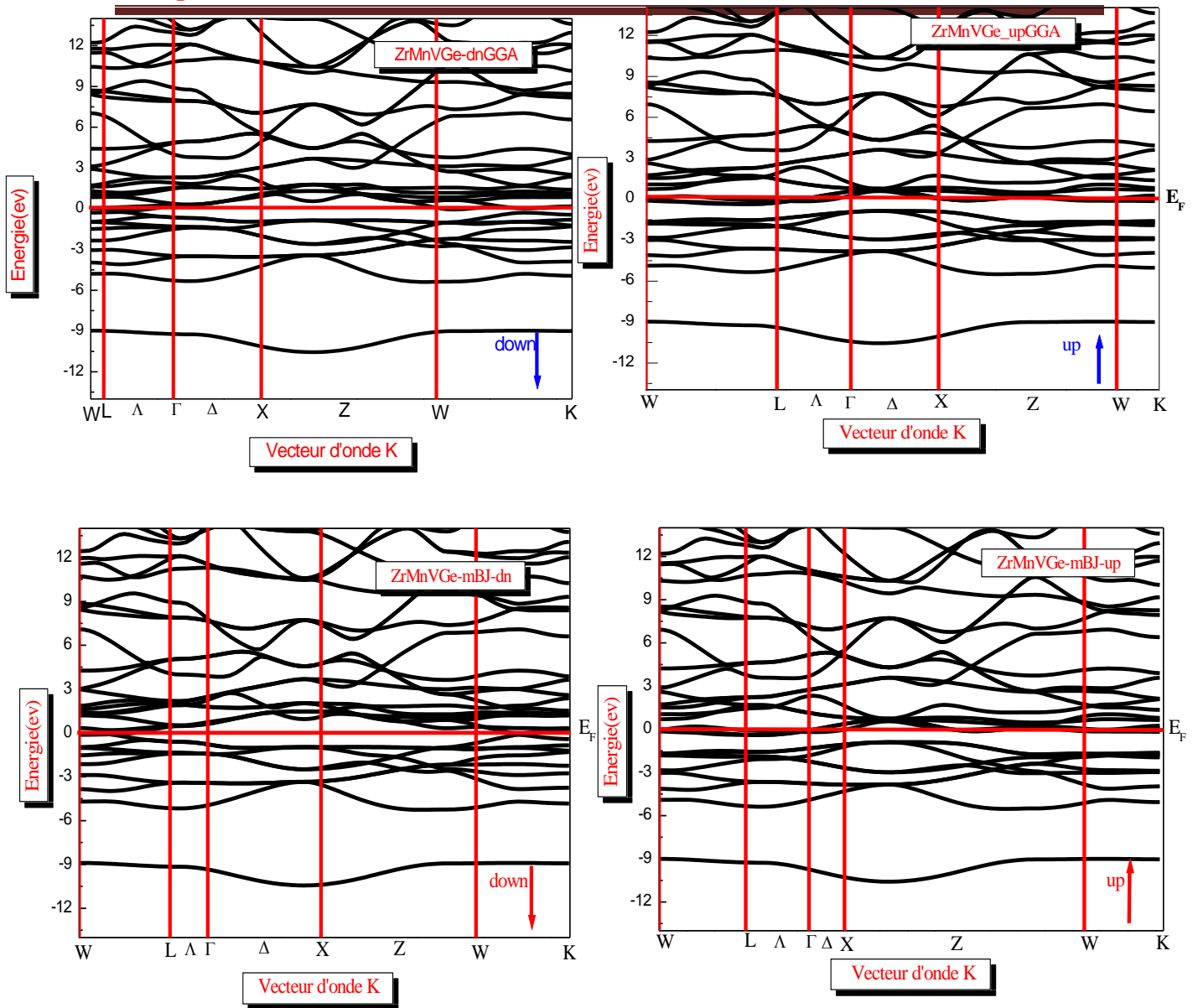


Figure. IV.5. (a) : La structure de bande de ZrMnVGe dans deux cas spin (up et down) par les approximations GGA et mBJ.

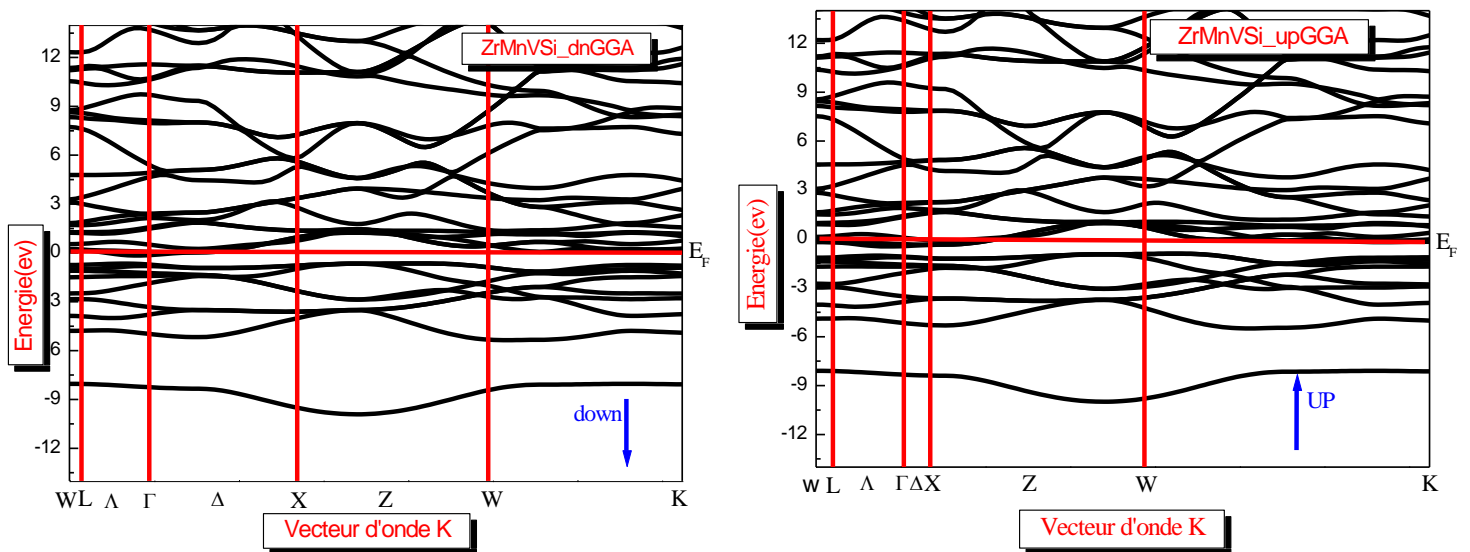


Figure.IV.5. (b) : La structure de bande de ZrMnVSi dans deux cas spin (up et down) par la approximation GGA

- Selon les **figures IV.5. (a)** de la structure de la bande du composé ZrMnVGe dans l'approximation GGA on remarque l'absence du gap énergétique pour les deux cas spin majoritaires (up) et minoritaires (down), pour cette raison le composé ZrMnVGe est un métal.
- Pour l'approximation mBJ le niveau de Fermi traverse la bande de conduction qui est décalé vers le bas avec l'existence d'un gap énergétique, mais les spins majoritaires on n'a pas un gap énergétique, donc le composé ZrMnVGe est presque un demi-métal, ou on peut dire un demi-métal no idéal.
- Pour la structure de bande de représenté dans la figure **IV.5(b)** de composé ZrMnVSi on remarque dans L'approximations GGA pour les spins minoritaires (down) le niveau de Fermi traverse la bande de conduction qui est décaler vers le bas avec l'existence d'un gap énergétique, mais les spins majoritaires on n'a pas un gap énergétique, donc le composé ZrMnVSi est presque un demi-métal, ou on peut dire un demi-métal no idéal.

IV.5.2. La densité d'états électroniques des composés $ZrMnVX$ ($X=Ge, Si$) :

Pour mieux comprendre la structure de bande, il est aussi intéressant de déterminer les densités d'états totales et partielles. On utilise deux approximations GGA et mBJ pour le calcul de la densité d'états électroniques totale pour les deux composés $ZrMnVX$ ($X=Ge, Si$).

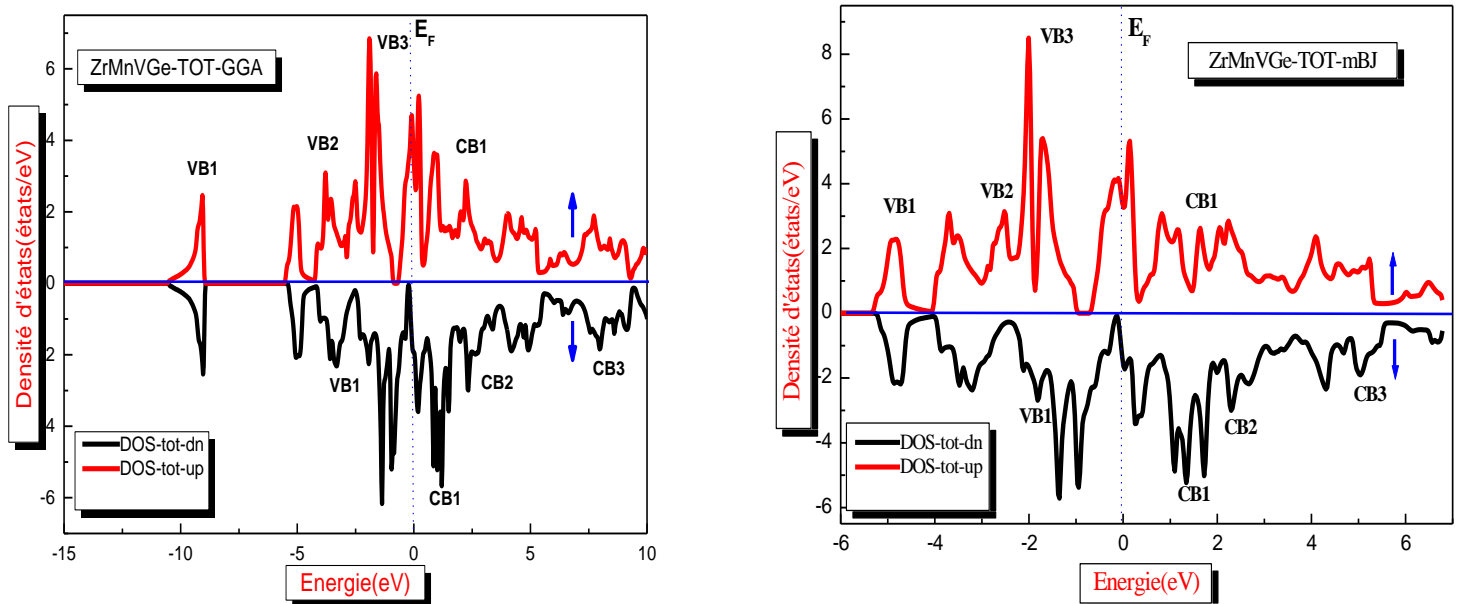


Figure. IV.6: La densité d'états électroniques du $ZrMnVGe$ calculée par GGA et mBJ.

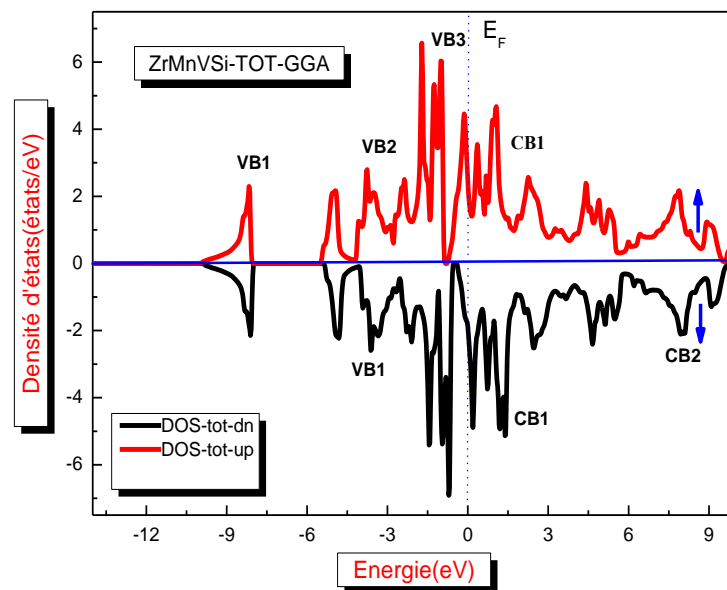


Figure. IV.7 : La densité d'états électroniques du ZrMnVSi calculée par GGA

Les figures. IV.6, IV.7 représentent la densité d'états totale des composés ZrMnVGe et ZrMnVSi calculé par GGA et mBJ. On remarque une similarité entre les figures par rapport la division des régions. À partir des figures

- Nous remarquons que la bande de valence pour le cas spin up contient trois régions énergétiques distinctes séparées entre elles par des gaps que nous appelons VB1, VB2, VB3,.
- Pour le cas spin down la bande de valence contient trois régions énergétique VB1, VB2, VB3,.
- Les résultats obtenus par la densité d'états confirment les résultats obtenus par la structure de bandes pour les deux composés ZrMnVGe et ZrMnVSi

Pour confirmer l'existence du gap énergétique on a calculé la densité totale au niveau de

Fermi, avec la polarisation en spin qui donne une idée sur le type de matériau par la relation suivante :

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

On a trois cas pour la polarisation en spin :

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

Tableau. IV.3: Les différents types de polarisation en spin.

Les valeurs de la densité d'états électronique totale au niveau de Fermi calculée pour les composés ZrMnVX (X=Ge, Si) dans les cas spin up et down sont rassemblées dans le tableau **IV.4**.

Approximation	ZrMnVGe			ZrMnVSi		
	$N(E_F)$		P	$N(E_F)$		P
	$N(E_F)^\downarrow$	$N(E_F)^\uparrow$		$N(E_F)^\downarrow$	$N(E_F)^\uparrow$	
GGA	25.94	45.09	26.96%	23.89	34.64	18.36%
Mbj	22.62	44.15	32.24%	-	-	-

Tableau. IV.4: La densité électronique totale $N(E_F)$ up et down au niveau de Fermi par les deux approximations GGA et mBJ avec la polarisation P dans pour les composés ZrMnVX (X=Ge, Si).

- Selon les valeurs de *Tableau. IV.4*, nous ne constatons que les composés ZrMnVX (X=Ge, Si). Ayant une polarisation en spin $P < 50\%$, avec une densité électronique totale au niveau de Fermi $N(E_F) \downarrow$ pour les spins minoritaires (down). alors ces résultats confirment la faux demi-métallicité du composé ZrMnVX (X=Ge, Si).

VI.6. Les propriétés magnétiques :

IV.6.1. Rappel de magnétisme :

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

Pour certains atomes, ce moment magnétique atomique est non-nul. Ainsi sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, le moment magnétique de ces atomes va s'orienter selon la direction du champ appliqué [72]. On appelle ce phénomène le paramagnétisme.

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

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

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

Où μ_B est le magnétique de Bohr.

IV.6.2. Moment magnétique des composés ZrMnVX (X=Ge, Si):

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

Le **tableau. IV.5** rassemble les valeurs obtenues :

ZrMnVGe			
Approximation	GGA	mBJ	Valeurs théoriques
μ_{int}	0.09	-0.18	
μ_{Zr}	0.26	0.07	
μ_{Mn}	1.25	2.78	
μ_V	-0.08	-0.88	
μ_{Ge}	-0.016	0.003	
μ_{tot}	1.51	1.81	2.00 [60][61]
ZrMnVSi			
Approximation	GGA	mBJ	Valeurs théoriques
μ_{int}	0.10	-	
μ_{Zr}	0.27	-	
μ_{Mn}	1.11	-	
μ_V	-0.15	-	
μ_{Si}	-0.004	-	
μ_{tot}	1.33	-	2.00 [60][61]

Tableau. IV.5 : Le moment magnétique total μ_{tot} (μ_B), avec le moment magnétique partielle des atomes (Zr, Mn, V, Si, Ge) calculé par les deux approximations GGA et mBJ.

Selon le tableau **IV.5** on constate :

- La contribution la plus dominante est la contribution de l'atome V pour les deux composés.
- On note que le moment magnétique totale est égal à $2 \mu_B$ pour l'alliage **ZrMnVGe** et $1 \mu_B$ pour l'alliage **ZrMnVSi** On conclut que l'atome X y'a un effet sur le moment magnétique total.
- Pour les deux composés **ZrMnVX** (X=Ge, Si) le moment magnétique totale est un nombre réel presque entier.

Le composé **ZrMnVX** (X=Ge, Si) sont presque demi-métal ou bien faut-demi-métal.



Conclusion générale

Conclusion générale :

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

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

Les principaux résultats obtenus sont:

- Les valeurs calculées dans ce travail sont des résultats prédits non calculées précédemment, sauf le paramètre de maille et le moment magnétique total qui ont des valeurs théoriques disponibles pour comparer.
- Les résultats obtenus pour le paramètre de réseau dans ce travail sont on bon accord avec les valeurs théoriques disponibles pour les deux alliages.
- Une diminution de paramètre de réseau est observer lors le déplacement de l'atome Ge par Si. Par contre on a remarqué une l'augmentation de module de compressibilité B avec le même déplacement.
- Le minimum d'énergie le plus bas est apparait dans le cas magnétique (spin) pour les deux alliages.
- Le calcul des propriétés électroniques avec GGA et mBJ on remarque dans l'approximation GGA l'absence du gap énergétique pour les deux cas spin majoritaires (up) et minoritaires (down), pour cette raison le composé ZrMnVGe est un métal. Et Pour l'approximation mBJ on remarque l'existence d'un gap énergétique, mais les spins majoritaires on n'a pas un gap énergétique, donc le composé ZrMnVGe est presque un demi-métal, ou on peut dire un demi-métal no idéal.
- Le calcul de même propriétés de composé ZrMnVSi avec GGA on remarque l'existence d'un gap énergétique, mais les spins majoritaires on n'a pas un gap

énergétique, donc le composé ZrMnVSi est presque un demi-métal, ou on peut dire un demi-métal non idéal.

- Selon les valeurs de la polarisation \mathbf{P} de les composés ZrMnVX (X=Ge, Si) et la densité électronique totale $\mathbf{N(E_F)}$ ↓, Les résultats confirment la fausse demi-métallicité du composé ZrMnVX (X=Ge, Si).
- Le moment magnétique total pour l'alliage ZrMnVX (X=Ge, Si) croit pour un changement de l'atome Ge par Si, On conclut que l'atome X y'a un effet sur le moment magnétique total.

Références:

- [1] J. P. Perdew and Y.Wang, Phys. Rev., B 45, 13244 (1992).
- [2] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1996).
- [3] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [4] N.Kesri, V.Gamourar « la physique des semi –conducteurs».
- [5] K.Djamila, mémoire master .Univ de M’sila .2015
- [6] O.Allal, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques de l’Oxyde de Magnésium (MgO), Thèse de doctorat,université Mohamed Bodiaf,Oran,2010.
- [7] J.E. Enderby, A.C. Barnes, Rep. Prog. Phys.**53** (1990) 85.
- [8] B. E. Mellander, Phys. Rev. B **26**, (1982) 5886.
- [9] K.Hamar.Etude «ab initio» des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des couches d’alliages FePt L10, mémoire de master academique, Université de MOULOUD MAMMERI,Tizzi Ouezzo.
- [10] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. 1, **36**, B 864 (1964).
- [11] W. Kohn et L.J Sham, Phys. Rev. **140**, A1113 (1965).
- [12] L. H. Thomas, Pro. Combridge Philos. Soc. **23**, 542 (1927).
- [13] E. Fermi, Z. Phys., **48**, 73 (1928).
- [14] P. Hohenberg , W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- [15] D.R.Hamman, M.Schiuter, C. Chiang , Phys.Lett .1494 43 1981 .
- [16] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (1985), (Plenum, NewYork).
- [17] A. D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
- [18] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh et C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46**, 6671(1992).
- [19] Ch. Sifi, Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés PbS, PbSe, PbTe et leurs alliages $Pb_{(1-x)}Ca_xS$, $Pb_{(1-x)}$
- [20] Perdew, J.P. and A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. Physical Review B, 1981. **23**(10): p. 5048-5079.
- [21] P.M.Marcus, Int. J. Quant. Chem. Symp.**1**, 567 (1967).
- [22] N. Elyashar and D.D. koelling, Phys. Rev. B**13**, 5362(1976).
- [23] Marius Grundman:Graduate texts in physics. The physique of semi-conductor.An Introduction Including Nanophysics .second edition .springer.
- [24] F. Tran and P. Blaha, phys Rev. let 102.226401 (2009).
- [25] J.P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, phys. Lett. 77,3865(1996).

- [26] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124.221101(2006).
- [27] O.K. Andersen, *Phys. Rev B* 12, 3060 (1975).
- [28] Ch. Sifi, Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés PbS, PbSe, PbTe et leurs alliages $Pb_{(1-x)}Ca_xS$, $Pb_{(1-x)}Ca_xSe$ et $Pb_{(1-x)}Ca_xTe$, Thèse de doctorat, université de BADJI MOKHTAR, Annaba, 2010.
- [29] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, **3060** (1975).
- [30] W. Kohn, *Phys. Rev.* 74, 1763 (1948).
- [31] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44, 7451 (1991).
- [32] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42, 8858 (1990).
- [33] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43, 1441 (1991).
- [34] L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* **34**, 694 (1984).
- [35] G Jaiganesh, T M erita Anto Britto, R D Eithiraj and G Kalpana, *Journal of physics: Condensed Matter*, vol20, **8** (2008).
- [36] V. Fock, *Z. Phys.* 61 , **126** (1930); 62, **795** (1930).
- [37] J . C. Slater, *Phys. Rev.* 51, **846** (1937).
- [38] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, **3060** (1975).
- [39] Boudali. Abdelkader, Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des perovskites cubiques $LaAlO_3$ et $XTiO_3$ (X=Ca, Sr, Pb), Thèse de doctorat, Universités d'Oran, 2010-2011.
- [40] Ch. Sifi, Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés PbS, PbSe, PbTe et leurs alliages $Pb_{(1-x)}Ca_xS$, $Pb_{(1-x)}Ca_xSe$ et $Pb_{(1-x)}Ca_xTe$, Thèse de doctorat, université de BADJI MOKHTAR, Annaba, 2010.
- [41] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 2001.
- [42]. M.Ziese and M. J. Thornton (ed) 2001 *Spin Electronics* (Berlin: Springer).
- [43]. G A Prinz 1998 *Science* 282 1660.
- [44]. R J Jr Soulen et al 1998 *Science* 282 85.
- [45]. A.Hirohat,K.Takanashi.*Phy .Rev.*980-8577 (2014).
- [46]. H Munekata, H Ohno, S von Molnar, A Segmoller, L L u Chang and L Esaki 1989*Phys. Rev. Lett.* 63 1849.

- [47]. Johnson (Amsterdam: Elsevier) p 163. J S Moodera and R H Meservey 2004 SpinpolarizedtunnellingMagnetoelectronic M
- [48]. M N Baibich, J M Broto, A Fert, F N Van Dau, F Petroff, P Etienne, G Creuzet, A Friederich and J Chazelas 1988 Phys. Rev. Lett. 61 2472.
- [49]. U Hartmann (ed) 2000 Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance (Berlin:Springer).
- [50]. A Yamaguchi, T Ono, S Nasu, K Miyake, K Mibu and T Shinjo 2004 Phys. Rev. Lett. 92 077205.
- [51]. M Jullière 1975 Phys. Lett. A 54 225.
- [52]. C Chappert, A Fert and F N van Dau 2007 Nature Mater. 6 813.
- [53]. M Johnson 2000 IEEE Spectrum 37 33.
- [54]. P.J Webster, J PhysChem Solids 32 (1971) 1221.
- [55]. G Schmidt and L W Molenkamp 2002 Electrical spin injection: spin-polarizedtransportfrom magnetic into non-magnetic semiconductors SemiconductorSpintronics and Quantum Computation ed D DAwschalom et al (Berlin: Springer) p.
- [56]. I. Galanakis and P. H. Dederichs: Half-Metallicity and Slater-Pauling Behavior inthe Ferromagnetic Heusler Alloys, Lect. Notes Phys. 676, 1–39 (2005).
- [57]. S A Crooker, J JBaumberg, F Flack, N Samarth and D DAwschalom 1996 Phys. Rev. Lett. 77 2814.H Ohno 2002 Ferromagnetic III–V semiconductors and theirheterostructures Semiconductor Spintronics and Quantum Computation ed D DAwschalom et al (Berlin: Springer) p.
- [58]. P Gronberg, R Schreiber, Y Pang, M D Brodsky and H Sowers 1986 Phys. Rev. Lett.57 2442.
- [59]. N F Mott 1935 Proc. Phys. Soc. 47 571.
- [60]. S Araki, M Sano, S Li, Y Tsuchiya, O Redon, T Sasaki, N Ito, K Terunuma, H Morita and M Matsuzaki 2000 J. Appl. Phys. 87 5377.
- [61]. S S P Parkin, N More and K P Roche 1990 Phys. Rev. Lett. 64 2304.
- [62]. N Mott 1964 Adv. Phys. 13 325.
- [63]. S. Brooks, J.M Williams, Phys. Stat Sol A 32 (1975) 413.
- [64]. P.J Webster, J PhysChem Solids 32 (1971) 1221.
- [65]. R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, Phys Rev Lett 50 (1983) 2024.

- [66]. J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, Phys Rev B 28 (1983) 1745.
- [67]. C.M. Fang, G.A. de Wjjs, R.A. de Groot, J ApplPhys 91 (2002) 8340.
- [68]. P.E Blöchl., O Jepsen. and O.K Andersen. 1994, Phys. Rev B 49, 16223.
- [69] Jullière, M. Physics Letters 54A: 225 (1975).
- [70] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys, Lett.**77**, 3865 (1996).
- [71] A. BOMAZA. Thèse de Doctorat, Université d'Annaba (2014).
- [72] R. A. Groot and E. al. phys. Rev. Lett. **50**: 2024 (1983).

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة نظرية لبعض الخصائص الفيزيائية (الخصائص البنيوية، الالكترونية و المغناطيسية) للمركبات الرباعية لهسلر $ZrMnVX$ ($X=Ge, Si$) ، والتي تمتلك أهمية في مجال تكنولوجيا السبينوترونك وذلك باستعمال نظرية دالية الكثافة. أظهرت الحسابات بأن هذه المركبات تمتلك خصائص نصف معدن فيرومغناطيسي بعصابة ممنوعة في اتجاه واحد للسبين. تعتبر هذه النتائج تنبؤات وذلك لغياب معطيات قبلية متاحة.

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier théoriquement certaines des propriétés physiques (propriétés structurales, électroniques et magnétiques) des alliages quaternaires de Heusler $ZrMnVX$ ($X = Ge, Si$), qui ont une importance dans le domaine de la technologie Spinotron, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Des calculs ont montré que ces composés possèdent les propriétés d'un demi-métal ferromagnétique avec une bande interdite dans une direction de spin. Ces résultats sont des prédictions en raison de l'absence de données préexistantes.

Abstract

The aim of this work is to theoretically study some of the physical properties (structural, electronic and magnetic properties) of Heusler $ZrMnVX$ quaternary alloys ($X = Ge, Si$), which are of importance in the field of Spinotron technology, using theory of the density functional (DFT). Calculations have shown that these compounds have the properties of a ferromagnetic half-metal with a bandgap in a spin direction. These results are predictions due to the lack of pre-existing data.