

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-MSILA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° :PH/MAT/04/2021



DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIERE

FILIERE : PHYSIQUE DES MATERIAUX

OPTION : PHYSIQUE DES MATERIAUX

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par :DENIDNI Saadia

Intitulé

**Propriétés structurales, électroniques et
magnétiques de l'état fondamentale des
Alliages half Heusler**

Soutenu le ... /... /2021 devant le jury composé de :

- | | | |
|---|-----------------|------------|
| <input type="checkbox"/> Z.CHARIFI | Univ. De M'sila | Président |
| <input type="checkbox"/> Baaziz Hakim | Univ. De M'sila | Rapporteur |
| <input type="checkbox"/> Ghellab Torkia | Univ. De M'sila | Examineur |

Année universitaire :2020/2021

Remerciements

*Je remercie en premier lieu **ALLAH** le tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin et de m'avoir accordé la puissance, la volonté et la santé pour achever ce travail.*

Ce travail a été réalisé au laboratoire de physique et chimie, faculté des sciences, Département de physique, Université de M'sila, Mohamed Boudiaf.

*J'exprime toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse Monsieur **Pr. BAAZIZ Hakim**, Professeur à l'université de M'sila . Je lui exprime ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements pour ses orientations et son aide.*

*J'exprime ma sincère gratitude à **Mme CHARIFI Zoulikha**, Professeur à l'Université de M'sila, pour avoir bénéficié de ses connaissances scientifiques approfondies ,malgré ses nombreuses occupations, avec son enthousiasme et sa gentillesse habituels.*

*Je tiens également à remercier, tous les enseignants qui ont participé à notre formation spécialement le docteur **Ghellab Torkia** Maitre de conférences au Université de M'sila pour l'honneur qu'il m'a fait d'accepter d'examiner ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude.*

*Je remercie chaleureusement le **Pr .CHARIFI Zoulikha**, le **Pr. BAAZIZ Hakim** et le docteur **Ghellab Torkia** d'avoir accepté de juger ce travail et de faire partie du jury*

Enfin, mes plus chers remerciements sont dédiés à mes parents ,ma famille, mes collègues et mes amis pour leurs encouragements, leur soutiens, leurs conseils et surtout de m'avoir épaulé durant toutes ces longues années d'études.

Liste des figures

Figures	Titres	pages
Figure.I.1	Répartition des éléments composants les alliages Heuslers	5
Figure.I.2	Représentation schématique de la structure L21, B2 et A2 pour l'alliage Heusler type X_2YZ	7
Figure. I.3	Représentation schématique de la structure C1b du semi Heusler type XYZ	8
Figure. I.4	Illustration schématique de la structure électronique des matériaux a) Métal b) demi-métal c) semi-conducteur d) isolan.	8
Figure. I.5	Représentation schématique de la structure prototype LiMgPdSb .	9
Figure. I.6	Schéma représentant le fonctionnement d'un Spark Plasma Sintering	10
Figure. I.7	Structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) semi-métallique	11
Figure. I.8	position de la largeur de la bande interdite minoritaire calculée par simulations ab- initio	12
Figure. I.9	Calculs ab initio des densités d'états (DOS) de NiMnSb	15
Figure. II.1	Processus itératif de la résolution des équations de Kohn-Sham	34
Figure. II.2	: Division des cellules atomiques unitaires en sphères muffin tin (S) de rayon RMT et en une région interstitielle (II) adoptée dans la méthode APW	40

Figure. II.3	Organigramme du code WIEN2k	46
Figure. III.1	cristalline du composé $LiCrZ$ ($Z=S, Se, Te$) dans les trois types	53
Figure. III.2	de l'énergie en fonction du volume entre les trois types dans le cas magnétique des composés $LiCrZ$ ($Z=S, Se, Te$).	59
Figure. III.3	Bandes de valence, bandes de conduction, bande interdite et le niveau de Fermi.	60
Figure. III.4	première zone de Brillouin des structures CFC	61
Figure. III.5.a	La Structure des bandes électroniques des spins majoritaires(Up) et spins minoritaires (Down) du compose $LiCrS$ calculée par GGA et mBJ-GGA.	62
Figure. III.5.b	Structure des bandes électroniques des spins majoritaires(Up) et spins minoritaires (Down) du compose $LiCrSe$ calculée par GGA et mBJ-GGA	63
Figure. III.5.c	La Structure des bandes électroniques des spins majoritaires(Up) et spins minoritaires (Down) du compose $LiCrTe$ calculée par GGA et mBJ-GGA.	64
Figure. III.6.a	La densité d'états électroniques totales et partielles du $LiCrS$ dans le type 1 calculée par approximations GGA et mBJ-GGA.	67
Figure. III.6.b	La densité d'états électroniques totales et partielles du $LiCrSe$ dans le type 1 calculée par les deux approximations GGA et mBJ-GGA.	68
Figure. III.6.c	La densité d'états électroniques totales et partieles du $LiCrTe$ dans le type 1 calculée par les deux approximations GGA et mBJ-GGA.	69

Liste des tableaux

Tableaux	Titeres	pagzs
Tableau. III.1	Les position des atomes des composés $LiCrZ$ ($Z=S, Se, Te$)	52
Tableau. III.2	Les valeurs de RMT et Kpoint de type 1 des composés $LiCrZ$ ($Z=S, Se, Te$).	55
Tableau. III.3	Le paramètre de maille a (\AA), le module de compressibilité B (GPa) energie E_0 (eV) et le volume V_0 (\AA^3).	57
Tableau. III.4	Valeurs des gaps énergétiques calculées par les deux approximations GGA et mBJ-GGA pour les composés $LiCrZ$ ($Z=S, Se, Te$).	66
Tableau. III.5	Les différents types de polarisation en spin.	71
Tableau. III.6	densité électronique totale $N(E_F)$ up et down de Fermi avec les deux approximations GGA et mBJ-GGA avec la polarisation P pour les composés $LiCrZ$ ($Z=S, Se, Te$).	72
Tableau. III.7	Les valeurs du moment magnétique total (μ_B) et le moment magnétique partielle des atomes (Li, Cr, S, Se, Te) calculée par l'approximation GGA et mBJ-GGA comparé avec d'autres calculs théoriques.	73

SOMMAIRE

Introduction Générale	1
Référence :	3

Chapitre I : Généralités sur les alliages Heusler

I.1.Introduction :	4
.I.2. Généralités sur les alliages Heusler.....	4
I.2.1. Heusler complet	5
I.2.2. Semi-Heusler.....	5
I.2.3. Structure cristalline des alliages Heusler	6
I.2.4.Procédés de synthèse des Heusler	9
I.2.5. Application des alliages Heusler	10
I.3. Etat de l'art :	11
I.3.1. Demi-métallicité des alliages Heusler.....	11
I.3.2. Effets du désordre atomique sur les propriétés des alliages Heusler	13
I.3.3. Le magnétisme et les alliages Heusler	14
I.3.4. La spintronique et les alliages Heusler.....	15
Références.....	17

Chapitre II : Méthodes de calcul (DFT et FP-LAPW)

II.1 Introduction :	21
II.2 Equation de Schrödinger	21
II.3 Approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger	23
II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer :	23
II.3.2 Approximation de Hartree	24
II.3.3 Approximation de Hartree-Fock	25
II.4 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :	27
II.4.1 Introduction :	27
II.4.2 La densité électronique :.....	28
II.4.3 Théorème de Hohenberg-Kohn :	28
II.4.3.1 Premier postulat du théorème de Hohenberg-Kohn :.....	29
II. 4.3.2 Deuxième postulat de Hohenberg-Kohn :.....	30
II.4.3.3 Equations de Kohn et Sham :.....	31
II. 5 Le traitement d'échange-corrélation :	35

II. 5.1 Approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) :	35
II.5.2 Approximation du Gradient Généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation) :.....	36
II.5.3 Les approximations LDA et GGA avec polarisation du spin.....	36
II.5.4 Approximation du potentiel modifié mBJ-GGA :	37
II.6 Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées :	39
II.6.1 Introduction :	39
II.6.2 Méthode des ondes planes augmentées (APW) :.....	40
II.6.3 Principe de la méthode LAPW :	42
II.6.4 Concept de la méthode FP-LAPW :	43
II.7 Code Wien 2K :	44
II.8.Conclusion :.....	47
Références	48

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction :.....	52
III.2. La structure cristalline des composés LiCrZ (Z=S, Se, et Te) :.....	52
III.3. Détails des calculs :.....	54
III.3.1. Convergence de RMT*Kmax et NKpoint.....	55
III.4. Optimisation structurale du composé LiCrZ (Z=S ,Se,Te):.....	55
III.4.1. Energies totales et paramètres de maille :	55
II.4.2. Etude de la stabilité des phases des composés LiCrZ (Z=S, Se et Te) :.....	58
III.5. Les Propriétés électroniques des composés LiCrZ (Z=S, Se, Te)	60
III.5.1. Structure de bandes d'énergie :	60
III.5.2. Gap énergétique des composés LiCrZ (Z=S, Se, Te) :.....	66
III.5.3. La densité d'états électronique :	66
III.6. Les propriétés magnétiques des KCrZ (Z=S, Se, Te) :	72
III.6.1. Moment magnétique des composés LiCrZ (Z=S, Se et Te) :.....	73
Références :.....	75
Concluison générale :.....	76
الملخص	78

Introduction

générale

Introduction Générale

Les Heusler sont une catégorie particulière de composés intermétallique surnommés d'après Friedrich Heusler, qui en 1903 a rapporté que le Cu_2MnAl est un matériau ferromagnétique alors que ses constituants élémentaires ne sont pas ferromagnétiques [1].

En 1983, De Groot et ses collaborateurs ont prédit le caractère de la demi-métallicité chez le demi-Heusler NiMnSb . Dans ce type de matériau, la structure de bande est celle d'un métal pour une direction de spin et celle d'un semi-conducteur pour l'autre direction. La polarisation de spin est de l'ordre de 100% au niveau de Fermi E_F [2]. Depuis ces découvertes et grâce aux progrès enregistrés dans la croissance d'hétérostructures par épitaxie et la compréhension de la physique des solides, les composés demi-Heuslers ont suscité un intérêt considérable à la fois théorique et expérimental en raison de leurs propriétés physiques ambitieuses qui leur permettent de les utiliser pour des applications de spintroniques [3], thermodynamiques [4], thermoélectriques [5] et optoélectroniques [6]. Les demi-Heuslers de formule chimique XYZ, où X et Y sont des métaux de transition et Z désigne un élément de la colonne III-V, cristallisent dans la structure MgAgAs avec le groupe d'espace ($F\bar{4}3m$). Leurs structures électroniques et leurs propriétés sont déterminées grâce au nombre d'électrons de valence.

Actuellement, les méthodes de simulation ont donné une nouvelle dimension à l'investigation scientifique pour de nombreux phénomènes physiques ou chimiques. Les méthodes ab-initio sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés des systèmes complexes, elles ont pu remplacer des expériences très coûteuses ou très dangereuses. Ces nouvelles méthodes de calculs reposent sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, théorie qui a connue une grande réussite dans le domaine de la prédiction des propriétés structurales, magnétiques, électroniques, thermoélectriques, thermodynamiques et optiques.

Afin d'estimer le degré du désordre dans les matériaux et pour connaître leurs aptitudes au stockage de la chaleur ainsi que leur degré de dureté ou de rigidité et aussi pour prédire de

nouveaux matériaux, une étude thermodynamique est jugée très utile pour répondre à ce genre de questionnement [7-9].

En raison des problèmes actuels de crise énergétique et de pollution de l'environnement, les activités d'investigations dans la recherche de matériaux thermoélectriques nouveaux se développent rapidement ces dernières années. Les alliages demi-Heuslers tel que CoTiSb, FeVSb, NiTiSn, NiZrSn montrent de grandes performances thermoélectriques en raison de leurs atoxicités et leurs stabilités même à des températures élevées dans l'air [10]. Ils permettent une récupération de la chaleur résiduelle qui par la suite sera utilisé pour améliorer l'efficacité énergétique de tout processus générateur de chaleur [11]. Il a été montré que les demi-Heuslers à dix-huit électrons de valence dans la maille primitive caractérisés par un gap étroit au niveau de l'énergie de Fermi sont des semi-conducteurs non-magnétiques prometteurs pour des applications thermoélectriques [12-13].

Le travail présenté dans cette thèse porte sur une étude prédictive des propriétés structurales, électroniques, et magnétique de trois alliages de type demi-Heusler. Nous avons étudié les composés suivants: LiCrZ (Z = S, Se, Te).

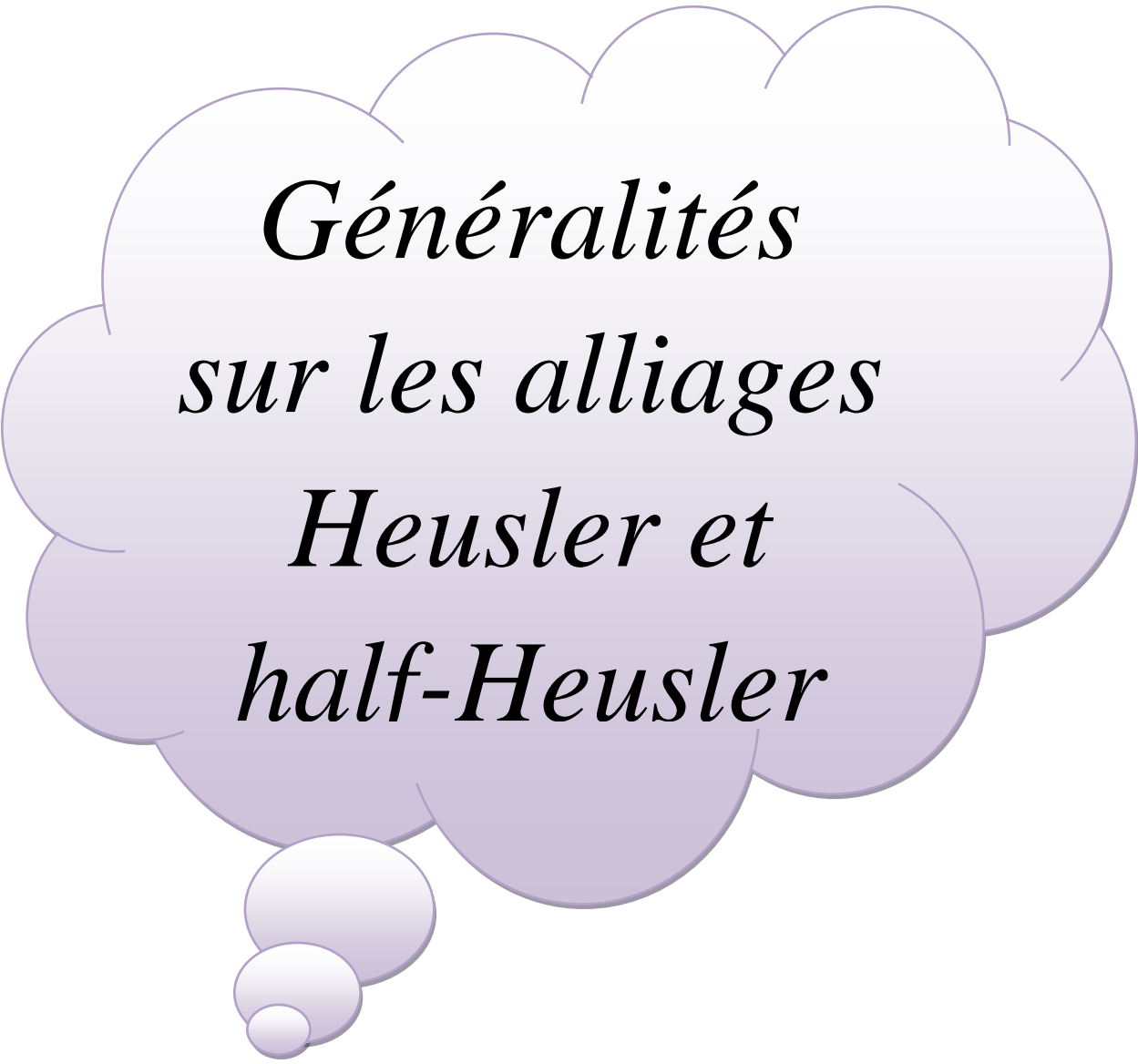
Cette recherche s'articule autour de trois chapitres.

- ✓ Le premier chapitre, débute par la présentation des propriétés générales des systèmes étudiés à savoir les alliages Heuslers et demi-Heuslers suivi par une synthèse de travaux remarquables effectués jusqu'à présent sur cette classe de matériaux.
- ✓ deuxième chapitre présente méthodes de calcul qui inclut (DFT et FP-LAPW) [5,6] et [14] la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*), les équations de Kohn-Sham et nous montrons approximation bien connue du potentiel d'échange-corrélation à savoir celle du gradient généralisé ou *GGA* [15] et encore l'approximation mBJ-GGA[9]. Ensuite nous présentons La méthode ab-initio (*FP-LAPW*) qui va nous permettre de faire l'étude des propriétés des composés LiCrZ (Z=S, Se, Te). Nous avons également décrit les différentes approximations utilisées dans cette thèse, ainsi que le code Wien2k [16].
- ✓ Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus concernant les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques des composés LiCrZ (Z=S, Se, Te). Finalement nous terminons par une conclusion générale.

Référence :

- [1] F.Heusler, W.Starck, E.Haupt, Verh DPG 5: 220 (1903).
- [2] C.T.Tanaka, J.Nowak and J.S.Moodera, J.Appl. Phys. 81, 8 (1997).
- [3] I.Galanakis, P.Mavropoulos, P.H.Dederichs, J.Phys. D.Appl. Phys. 39: 765 (2006).
- [4] V.A.Dinh, K.Sato, H.K.Yoshida, J Supercond Nov Magn 23: 75 (2010).
- [5] Lihong Huang, et al, Recent progress in half-Heusler thermoelectric materials, Materials Research Bulletin, 76 : 107-112 (2016).
- [6] D.Kieven, R.Klenk, S.Naghavi, C.Felser, and T.Gruhn, I-II-V half-Heusler compounds for optoelectronics: Ab initio calculations, Phys. Rev. B81, 075208(2010).
- [7] J.C.Kotz, P.Treichel, J.R.Townsend, Chemistr & chemical reactivity,7thEdn.,Brooks/Cole, Belmont, (2010).
- [9] C.Sung and M.Sung, Materials chemistry and Physics, vol. 43, 1-18 (1996). 8] A.Y. Liu, R.M.Wentzcovich and M.L.Cohen, Phys Rev B38, 9483-9489 (1988).
- [10] C.Uher, J.Yang, S.Hu, D.T.Morelli, G.P.Meisner, Phys. Rev. B 59: 8615 (1999).
- [11] D.M.Rowe, Thermoelectrics and its Energy Harvesting, Boca Raton ed., CRC Press, (2012).
- [12] B.R.K. Nanda, I. Dasgupta, J. Phys. Condens. Matter 15: 7307 (2003).
- [13] D.Jung, H.J. Koo, M.H. Whangbo, J. Mol Struct.: Theochem. 527: 113-119 (2000).
- [14] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060(1975).
- [15] A. D. Becke and E. R. Johson, J. chem. Phys.124, 221101 (2006).
- [16] P. Blaha, K. Schwarz, R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University, (1993).

Chapitre I



*Généralités
sur les alliages
Heusler et
half-Heusler*

I.1.Introduction :

La spintronique est une nouvelle technologie qui met à profit le spin de l'électron et plus précisément, le phénomène de courant polarisé en spin. Les travaux fondateurs de la spintronique concernent la Magnétorésistance Tunnel (TMR pour Tunnelin Magnétorésistance), découverte par Jullière en 1975[1], l'injection de courant polarisé en spin d'un matériau ferromagnétique vers un métal non-magnétique, observée par Johnson and Silsbee en 1985[2], et notamment, la Magnétorésistance Géante (GMR pour Géant Magnéto résistance) découverte par Fert. et al. En 1988 [3] et Grunberg et al. en 1989 [4].

Dans les matériaux ferromagnétiques comme le Fe ou le Co, les bandes d, des électrons up et des électrons down, sont dissymétriques, c'est-à-dire que la densité d'états électroniques pour les spins up et pour les spins down sont différentes. On parle alors de spins majoritaires et spins minoritaires. Cela implique qu'un électron traversant un matériau ferromagnétique aura une probabilité de diffusion différente selon son état de spin, se traduisant par une différence de résistivité électrique des spins up et des spins down. Ainsi, un courant électrique, passant à travers un matériau ferromagnétique, voit sa quantité d'électrons avec spin up et spin down modifiée : on dit que le courant est polarisé en spin. Cet effet est à la base des phénomènes de Magnétorésistance Géante (GMR) et de Magnétorésistance Tunnel (TMR).

I.2. Généralités sur les alliages Heusler

Les alliages Heusler sont des composés ternaires, quaternaires ou autres de type ferromagnétique. En étudiant l'alliage Cu_2MnSb , Friedrich Heusler [1] a découvert en 1903 cette classe de matériaux. La particularité de cette découverte vient du fait que trois éléments non magnétiques présentent une aimantation non nulle en les combinant. Par la suite il a été montré en 1963 que le Mn pur qui présente un ordre de type antiferromagnétique est l'élément principal qui contribue au moment magnétique de spin dans cet alliage [2]. Aussi, il a été prouvé que les propriétés magnétiques des Heusler sont fortement dépendantes de la structure cristalline car c'est l'arrangement des atomes entre eux qui donne lieu au ferromagnétisme. En fonction de leur composition chimique, les alliages Heusler sont classés en deux familles : les **Heusler complet** et les **semi-Heusler**. Ce groupe de matériaux contient à peu près 3000 composés identifiés. Grâce à un large éventail de propriétés, ces composés peuvent avoir le comportement d'un métal, semi métal, semi-conducteur, supraconducteur,.....

I.2.1. Heusler complet

Les Heusler complet ou Full-Heusler ont une formule chimique de la forme X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z un élément du groupe III, IV ou V (figure I.1). Dans certains cas, Y est remplacé par un élément des terres rares ou par un métal alcalinoD terreux. L'élément qui existe en double est mis au début de la formule, tandis que l'élément du groupe III, IV ou V est placé à la fin [3-4]. L'ordre de l'emplacement des éléments qui constituent le composé Heusler peut changer en fonction du degré d'électropositivité, exemple $LiCu_2Sb$ et YPd_2Sb [5]. L'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (UICPA).

I.2.2. Semi-Heusler

Les alliages Heuslers complet ont pour formule générale X_2YZ avec un groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Quand un des atomes X est remplacé par un autre élément nous pouvons obtenir un alliage semi-Heusler quaternaire de type $XX'YZ$ avec le groupe d'espace $F4\bar{3}m$. La structure prototype d'alliage semi Heusler quaternaire est celle du composé $LiMgPdSn$. Aussi si la position X' reste vacante la structure est de type XYZ ce qui représente un semi Heusler ternaire. Les semi Heusler cristallisent dans une structure cubique à face centrée.

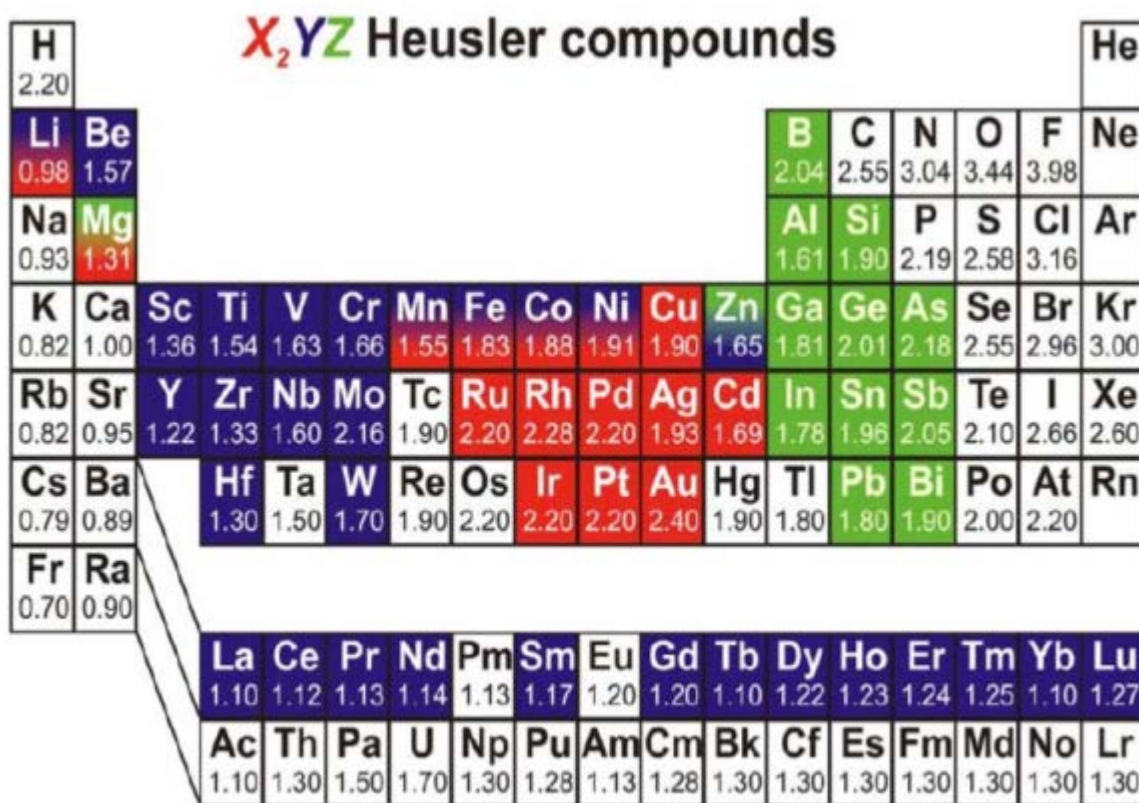


Figure I.1 : Répartition des éléments composants les alliages Heuslers [6]

Ces alliages peuvent être admis comme des composés constitués de deux parties : les atomes X et Y ont un caractère cationique différent, tandis que l'atome Z peut être considéré comme l'équivalent anionique. L'absence d'une partie des atomes Y (phases d'Heusler : X_2YZ), remplacée par un sous-réseau ordonné de lacunes [7] permet d'obtenir des propriétés semi-conductrices, voir semi-métalliques. Ces composés présentent ainsi des facteurs de puissance ($S2\sigma$) relativement élevés, à la fois en type n et en type p. De plus, le nombre considérable de substitutions et/ou dopages possibles permet de moduler les propriétés structurales, thermodynamiques, thermoélectriques et autres.

I.2.3. Structure cristalline des alliages Heusler

Les composés full Heusler (X_2YZ) commandés avec la stœchiométrie 2: 1: 1 cristallisent dans la structure cubique à face centrée avec le prototype Cu_2MnAl (L21) qui appartient au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (225) [8]. Cette structure se compose de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés (les atomes Y et Z ont 8 atomes X comme premiers proches voisins et l'atome X a 4 atomes Y et 4 atomes Z comme premiers proches voisins). Si l'atome Y est plus électronégatif que l'atome X, le composé se cristallise dans la structure prototype $AgLi_2Sb$ qui appartient au groupe d'espace $F4\bar{3}m$ (216) [9].

Lorsque les atomes Y et Z sont localisés de manière aléatoire, la structure cristalline **L21** de phase complètement ordonnée passe à la phase B2 partiellement désordonnée. Les sites Y et Z sont peuplés aléatoirement avec des atomes Y et Z ce qui donne une structure semblable à celle du CsCl. Quand les atomes X, Y et Z sont répartis aléatoirement parmi les sites atomiques, elle passe à la phase A2 complètement désordonnée **figure I. 2**. Il a été rapporté en 2004 par l'équipe d'A.J. Freeman (Northwestern University, Chicago) que certains types de désordre peuvent conduire à des états supplémentaires au niveau de Fermi, réduisant ainsi la polarisation en spin ce qui va se répercuter sur les propriétés des composés.

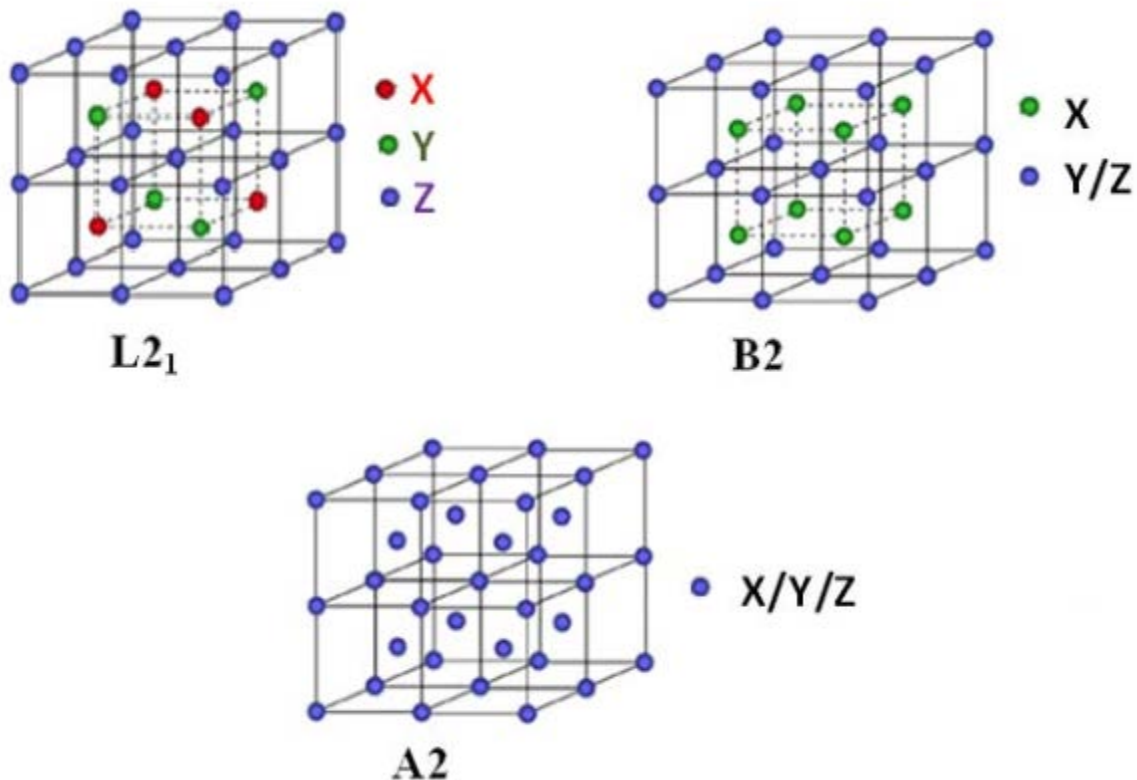


Figure I.2: Représentation schématique de la structure L21, B2 et A2 pour l'alliage Heusler type X_2YZ

Les alliages semi Heusler ternaires (XYZ) commandés avec la stœchiométrie 1: 1: 1 cristallisent dans la structure cubique avec le prototype $MgAgAs$ (C1b, groupe spatial $F\bar{4}3m$ (216)) qui peut être dérivée d'une combinaison de la structure tétraédrique de type zinc blend et

la structure de type rock salt (**figure I.3**). La structure semi Heusler est constituée de trois sous-réseaux cfc interpénétrés occupés par les éléments X, Y et Z respectivement. Ces éléments peuvent peupler des positions atomiques dans trois arrangements de types différents [10]: Type (I) $X(0,0,0)$, $Y(1/2,1/2,1/2)$, $Z(1/4,1/4,1/4)$, Type (II) $X(1/2,1/2,1/2)$, $Y(1/4,1/4,1/4)$, $Z(0,0,0)$ et Type (III) $X(1/4,1/4,1/4)$, $Y(0,0,0)$, $Z(1/2,1/2,1/2)$. La position $(3/4,3/4,3/4)$ est vacante pour ce type de composés. Les semi Heusler quaternaires de formule chimique $XX'YZ$ cristallisent dans la structure prototype du $LiMgPdSb$ [11] de groupe spatial $F\bar{4}3m$ (**figure I.4**). Au sein de la structure cubique, les éléments X, X', Y et Z peuvent être arrangés selon trois différents types:

Type (I)

$X(0,0,0)$, $X'(1/4,1/4,1/4)$, $Y(1/2,1/2,1/2)$, $Z(3/4,3/4,3/4)$, Type (II) $X(1/2,1/2,1/2)$, $X'(0,0,0)$, $Y(1/4,1/4,1/4)$, $Z(3/4,3/4,3/4)$ et Type (III) $X(0,0,0)$, $X'(1/2,1/2,1/2)$, $Y(1/4,1/4,1/4)$, $Z(3/4,3/4,3/4)$.

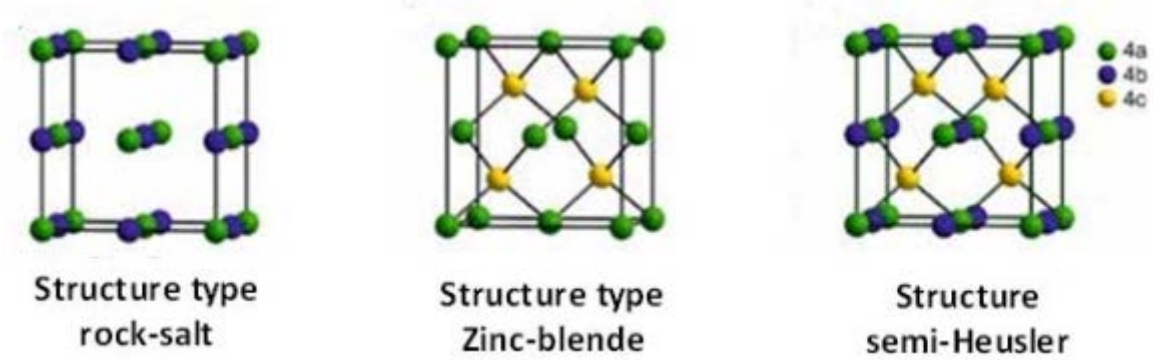


Figure I.3 Représentation schématique de la structure $C1_b$ du semi Heusler type XYZ

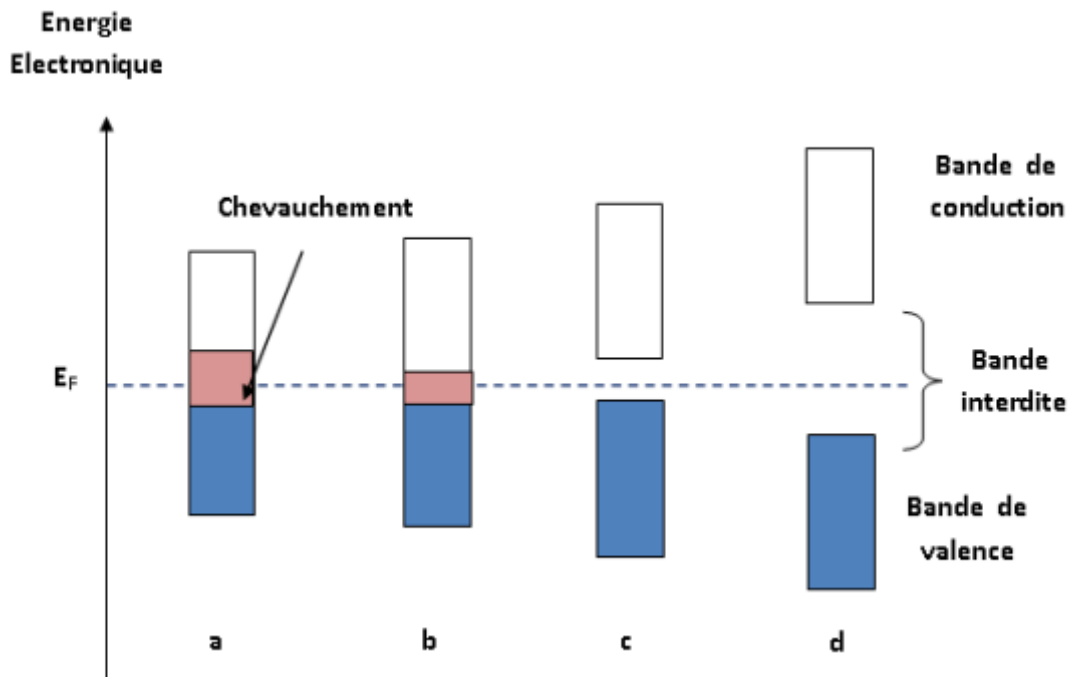


Figure I. 4 Illustration schématique de la structure électronique des matériaux a) Métal b) demi-métal c) semi-conducteur d) isolant

Les caractéristiques des composés XYZ dépendent fortement du nombre d'électrons de valence (N_v). En 1970, Jeitschko a constaté [12] que les électrons de valence déterminent la structure de bande et par conséquent ils sont responsables des propriétés physiques de ces types de composés. Les composés avec $N_v = 21$ ou 22 tel que le NiMnSb ont été considérés comme des semi-métaux ferromagnétiques [13] alors que les composés avec $N_v = 20$ ne sont pas stables en raison de la localisation du niveau de Fermi aux états de la région anti-liante [14]. Les composés avec $N_v = 18$ ont été considérés comme semi métalliques ou semi-conducteurs extraordinairement stables. Une illustration schématique de la structure de bande des différents groupes est donnée par la **figure I.5**.

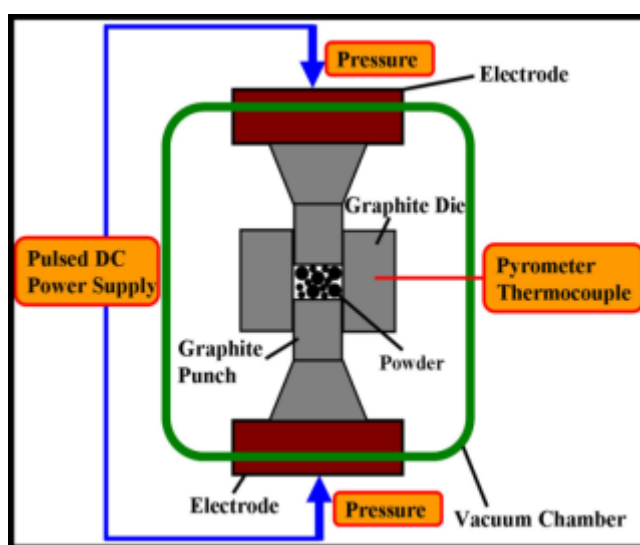


Figure I.5. Représentation schématique de la structure prototype LiMgPdSb .

I.2.4. Procédés de synthèse des Heusler

Les méthodes de synthèse des composés Heuslers sont diverses et variées. La méthode la plus utilisée reste le SPS [15] « Spark Plasma Sintering » ou littéralement « frittage plasma par étincelage ». Cette méthode consiste à faire passer un courant continu pulsé très intense à travers une poudre contenant les éléments en question afin d'utiliser la dissipation thermique due à l'effet Joule pour chauffer très rapidement la poudre. Dans la pratique, les poudres ou éventuellement les nano-poudres sont enfermées dans un container de forme cylindrique, généralement en graphite. Deux pistons permettent d'appliquer simultanément une forte pression (**Figure I.6**).

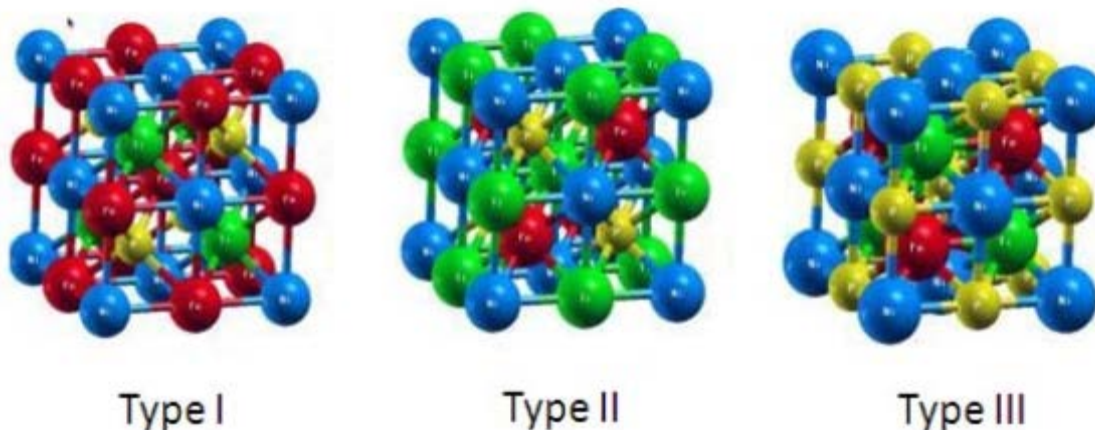


Figure I.6 Schéma représentant le fonctionnement d'un Spark Plasma Sintering

Cette méthode permet de fritter très rapidement les matériaux sans pour autant faire grossir significativement la taille de grain. On peut ainsi conserver une microstructure ou une nanostructure souhaitée après le frittage. Le terme plasma dans la dénomination de la méthode provient du fait que l'on suppose qu'il se forme un plasma à la surface des grains pendant le frittage [16].

I.2.5. Application des alliages Heusler

Depuis leurs découvertes en 1903, les composés Heusler ont suscité un intérêt considérable en raison de leurs propriétés multiples dans divers domaines de technologie. Parmi ces propriétés qui ont contribué à la multiplication des travaux sur ces alliages, on note le caractère semi-métallique [17] et la température de Curie élevée [18]. Ils présentent un ferromagnétisme semi-métallique (Half Metallic Ferromagnetism) et un gap énergétique dans une direction de spin au niveau de Fermi alors que l'autre direction est fortement métallique. Ceci résulte en une spin-polarisation des électrons de conduction. Ainsi, les HMFs ont un courant 100% spin-polarisé et peuvent être utilisés comme injecteurs de spin pour les mémoires magnétiques MRAM (Magnetic Random Access Memories) ainsi que d'autres dispositifs dont le fonctionnement dépend du spin comme les jonctions tunnel magnétiques [19]. Aussi, leurs bandes interdites peuvent être réglées entre 0 et 4 eV par la différence d'électronégativité des constituants, quand au magnétisme il peut être introduit dans ces composés en utilisant des éléments de terres rares, du manganèse ou un dopage électronique. Les problèmes actuels tels que la crise énergétique ou la pollution de l'environnement, accentuent l'activité de recherche dans le domaine de matériaux thermoélectriques nouveaux et de meilleure qualité [20]. Parmi les domaines d'utilisation des alliages Heusler

autre que la spintronique on cite, l'optoélectronique [21], la supraconductivité [22], la mémoire à forme magnétique [23].

I.3. Etat de l'art :

I.3.1. Demi-métallicité des alliages Heusler

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par Groot et al [24], en s'intéressant au calcul de la structure de bande d'alliages demi-Heusler NiMnSb. Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'états électronique ($N(E_F)$) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (up: $N_{\uparrow}(E_F)$) et de spin minoritaires (down: $N_{\downarrow}(E_F)$). Nous pouvons définir la polarisation P en spin, qui mesure l'asymétrie en spin, par l'expression [25] :

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)}$$

Les matériaux semi-métalliques montrent des propriétés de conduction complètement différentes entre spins minoritaires et spins majoritaires. Ils présentent ainsi une propriété métallique pour une direction de spin (densité d'état non-nulle au niveau de Fermi) et une propriété semi-conductrice ou même isolante pour l'autre direction de spin et par conséquent un taux de polarisation en spin de 100% (Figure I.7). Après la synthèse des alliages Heusler à base de cobalt, dans les années 70, la demi-métallicité est rapportée sur les couches de Co_2MnAl et de Co_2MnSn par Kübler [26], de Co_2MnSi et de Co_2MnGe par Ishida [27] et de Co_2FeSi [28] par K. Inomata.

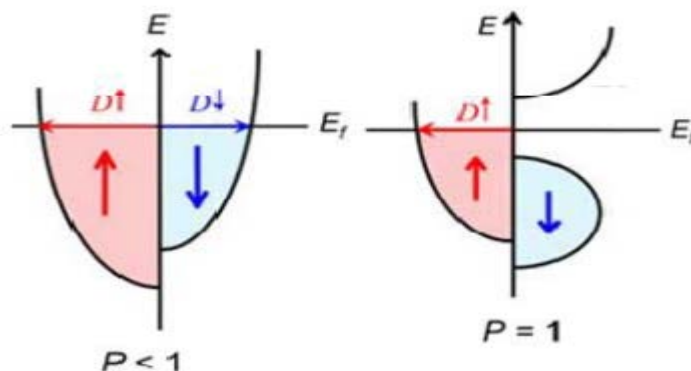


Figure I.7: Structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) semi-métallique.

Xu et al. [29] ont étudié la demi-métallicité de Co_2FeAl sous forme de massif et de couche mince, respectivement et ont montré que la demi-métallicité s'atténue avec la réduction de taille qui est associée au désordre chimique.

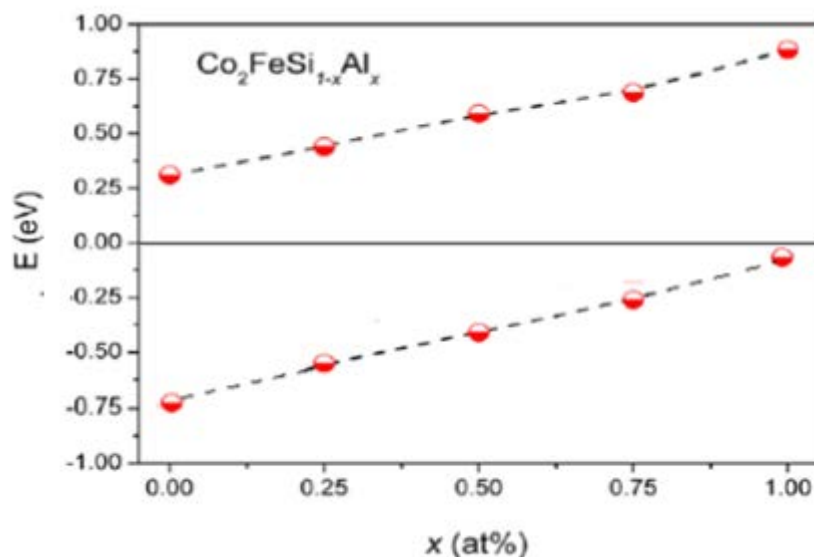


Figure I.8 position de la largeur de la bande interdite minoritaire calculée par simulations ab-initio

Les alliages Heusler sont généralement connus sous la forme de composés ternaires mais ils peuvent aussi être sous forme quaternaire tel que le $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Al}, \text{Si})$ et $\text{Co}_2(\text{Fe}, \text{Cr})\text{Al}$ [30]. Gercsi et al. [31] ont étudié l'alliage quaternaire $\text{Co}_2\text{FeSi}_{1-x}\text{Al}_x$ et ont montré que la largeur de la bande interdite (gap) de spin minoritaire diminue avec l'addition de l'Al comme illustré sur la **figure I.8**. Plusieurs études effectuées jusqu'à présent sur des composés ternaires semi Heusler ont montré que les alliages possédant 18 électrons de valence sont des semi conducteurs et présentent d'excellentes propriétés thermo-électriques (cas des CoTiSb , NiTiSn), ou des demi-métaux (cas du CoNbSn). Aussi, des recherches ont été réalisées pour déterminer le caractère demi métallique dans les alliages semi Heusler quaternaires. Alijani et al. [32] concluent que les composés NiFeMnGa et NiCoMnGa sont des demi-métaux ferromagnétiques et le CuCoMnGa revêt le caractère métallique ferromagnétique. Gökoğlu [33] a prédit que NiCoCrGa était un demi-métal typique avec une polarisation de spin très élevée de 0,96. En conclusion à cette partie, la plupart des alliages semi Heusler qu'ils soient ternaires ou quaternaires sont prédits semi-métalliques et leur moment magnétique total est relié au nombre d'électrons de valence N_v suivant la loi de Slater-Pauling : $M_{\text{tot}} = (N_v - 18) \mu_B$ [34]. Ce caractère semi-métallique prédit numériquement n'est pas toujours confirmé expérimentalement, de nombreux effets physiques tels que le désordre chimique [35], les fluctuations thermiques de spin [36], le couplage spin-orbite [37] peuvent être liés à cette

divergence de résultats.

I.3.2. Effets du désordre atomique sur les propriétés des alliages Heusler

La présence d'un désordre structural dans les alliages Heusler peut sensiblement influencer la structure électronique de ces composés incluant une possibilité de destruction complète de la bande interdite. Cet effet négatif se traduit par de nouveaux états de spins minoritaires au niveau de Fermi provenant de l'imperfection du réseau cristallin [38-40]. Ces effets peuvent être les anti-sites des atomes qui se trouvent à un noeud du réseau et qui affectent la régularité chimique du cristal ou bien l'inter-échange des atomes entre les différents sous-réseaux [41-42]. Des expériences ont permis de détecter la présence récurrente de désordre chimique sur des échantillons d'alliage Heusler. Les défauts sur ces échantillons sont principalement des permutations entre atomes menant à une phase partiellement désordonnée. Cette constatation confirme l'idée que le désordre pourrait être responsable des différences entre propriétés magnétiques mesurées expérimentalement et propriétés magnétiques trouvées via les calculs ab-initio. Miura et al, montrent en 2004 que le désordre entre atomes de Co et atomes de Cr dans l'Heusler Co_2CrAl conduit à une réduction de la polarisation en spin au niveau de Fermi, alors qu'un désordre entre atomes de Cr et d'Al ne produit pas de variations notables de la polarisation [43]. L'effet théorique de la présence de 2.5% puis de 10% de lacunes, calculé indépendamment pour chaque site atomique, sur les propriétés magnétiques statiques des alliages d'Heusler semi-métalliques Co_2CrAl , Co_2CrSi , Co_2MnAl et Co_2MnSi a été étudié [44]. Dans la plupart des cas et quel que soit le site atomique considéré, l'effet de 2.5% de lacunes sur la bande interdite des électrons de spin minoritaire et sur les moments magnétiques est pratiquement négligeable. Par contre, avec un taux de 10% de lacunes, une forte réduction de la bande interdite des électrons de spin minoritaire est observée s'il s'agit de lacunes de Co. L'effet de 10% de lacunes provoque aussi une réduction du moment magnétique de spin. En conclusion, l'effet du désordre ou d'un dopage est dans la plus part des cas responsable de la modification de la structure cristalline et du Gap, ce qui va se répercuter sur les propriétés électroniques (demi-métallicité,...), magnétiques (taux de polarisation en spin,..) et thermoélectriques (facteur de Mérite,...).

I.3.3. Le magnétisme et les alliages Heusler

Le magnétisme résulte d'un ensemble des moments magnétiques de spins couplés entre eux par des interactions d'échange, lorsque l'énergie d'échange est supérieure à l'activation thermique et selon son signe, on observe un ordre ferromagnétique, antiferromagnétique ou ferrimagnétique. La majorité des composés full Heusler présentent un caractère ferromagnétique tandis que certains d'autres présentent un caractère antiferromagnétique.

En 1903, Heusler annonçait la découverte d'un matériau ferromagnétique à température ambiante formé à partir des éléments, Cu, Mn et Al qui ne montrent aucun magnétisme à température ambiante. Plus tard, le ferromagnétisme a été trouvé dans d'autres composés formés à partir de Cu et Mn mais avec plusieurs autres éléments $Z = \text{Sb}; \text{Bi}; \text{Sn}$. Aujourd'hui, cela ne semble peut-être pas surprenant d'autant plus que les concepts d'antiferromagnétisme et de ferrimagnétisme ont été introduits par Louis Néel dans les années 1930-1940 [45-46]. Des recherches sur les phases Heusler des alliages $X_2\text{MnZ}$, où $X = \text{Ni}; \text{Pd}; \text{Au}$ et $Z = \text{Al}; \text{Si}; \text{Ga}; \text{Ge}; \text{In}; \text{Sn}; \text{Sb}$, ont été menées avec un accent particulier sur leurs ordres chimiques, magnétiques et de transition qui peut être induit par la composition, la température ou la pression [47-48].

Webster et ses collaborateurs ont été les premiers à explorer les propriétés magnétiques des composés Co_2MnZ , qui étaient très différents des Heuslers précédemment étudiés, car ils incorporent des éléments autres que Mn qui portent un important moment magnétique local [49]. Les composés Heusler à base de Co_2 ont fait l'objet d'une attention particulière dans le contexte du ferromagnétisme semi-métallique (HMF). Les ferromagnétiques semi métalliques, présentent un comportement métallique dans un canal de spin et un comportement isolant dans l'autre et présentent donc un grand intérêt car ils devraient intrinsèquement avoir des états électroniques polarisés en spin à l'énergie de Fermi [50]. Le premier Heusler HMF a été réalisé par de Groot et al., pour le cas du NiMnSb [51]. De tels matériaux ont un grand intérêt pour les applications spintroniques, tel que leurs utilisations en tant qu'électrodes magnétiques dans des jonctions tunnel magnétiques. La jonction tunnel magnétique est composée de deux électrodes magnétiques séparées par une fine barrière tunnel. Le courant

traversant la barrière du tunnel d'une électrode à l'autre dépend de la configuration magnétique des électrodes. Lorsque les électrodes sont alignées parallèlement l'une à l'autre, le courant peut se produire mais lorsque les moments des deux électrodes sont alignés d'une manière antiparallèles, le courant tunnel sera réduit et dans le cas des HMF, devrait aller à zéro. Le composé NiMnSb est un demi-Heusler "ferromagnétiques semi-métalliques", a 22 électrons de valence. Il se comporte comme un semi-conducteur uniquement dans une direction de spin, dans l'autre direction il est métallique. Ce composé a quatre électrons en excès par rapport aux Heusler semi conducteurs qui ont un nombre d'électrons de valence $NV = 18$. Fait intéressant, ces électrons en excès remplissent une direction de spin et forment ainsi un moment magnétique de spin. De cette manière, ce composé suit la règle de Slater-Pauling selon laquelle $M_{spin} = NV - 18$.

I.3.4. La spintronique et les alliages Heusler :

La spintronique ou l'électronique de spin est une discipline issue de la rencontre de l'électronique et du magnétisme, elle a vu le jour en 1988 grâce à la découverte de la magnétorésistance géante (GMR). Les applications de l'électronique de spin nécessitent des matériaux combinant des propriétés magnétiques et des propriétés de transport électronique [52]. L'intérêt majeur de certains alliages Heusler 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 (**Figure I.9**). L'alliage Heusler semi-métallique Co₂MnGe est considéré comme l'un des candidats les plus avantageux pour la spintronique car il combine une température de Curie élevée (905 K) et un moment magnétique élevé $5\mu_B$ [53].

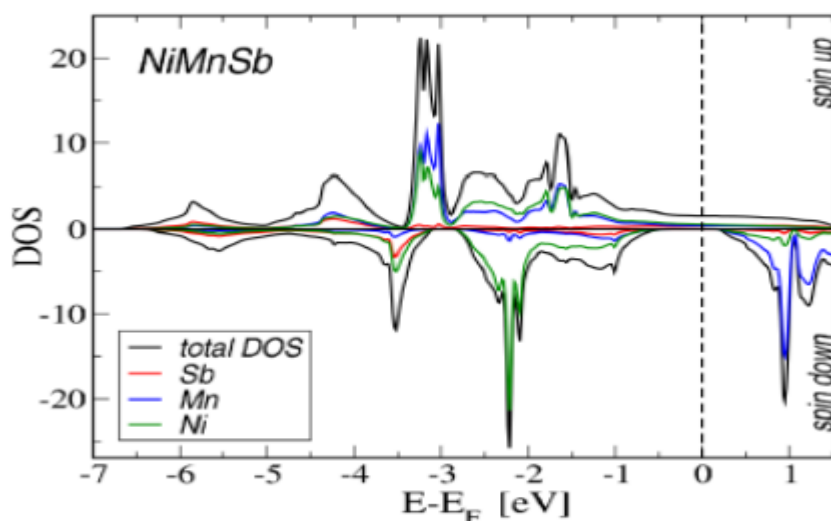


Figure I.9 Calculs ab initio des densités d'états (DOS) de NiMnSb [54]

Ishikawa et al [55] et Hakamata et al [56] ont fabriqué des jonctions tunnel épitaxiales à base de Co₂MnGe et ont trouvé des taux de magnéto-résistance tunnel relativement élevés de **185%** à **4,2 K** et **83%** à température ambiante. Expérimentalement, la méthode permettant de mesurer directement la polarisation en spin est la photoémission résolue en spin. Wang et al ont observé moins de 10 % de polarisation en spin sur Co₂MnSi [57]. Wüstenberg et al ont doublé cette valeur en modifiant la stœchiométrie du composé [58]. Tout en gardant l'équivalent de quatre entités chimiques par formule, ils se sont aperçus qu'en augmentant la concentration en Mn et en diminuant le Si, la polarisation augmentait et restait positive. A l'inverse en diminuant le Mn et en augmentant le Si, la valeur de la polarisation augmente également mais devient négative. En 2014, Jourdan et al ont observé une polarisation au niveau de Fermi de $93 \pm 7 \%$ sur Co₂MnSi [59], actuellement c'est la valeur mesurée la plus élevée.

Références

- [1] F.Heusler. Verh. d. DPG, 5: 219 (1903).
- [2] K.Endo, T.Ohoyama, and R.Kimura.. Journal of the Physical Society of Japan, 19: 1494–1495 (1964).
- [3] L.Ritchie, G.Xiao, Y.Ji, T.Y.Chen, C.L.Chien, M.Zhang, Phys Rev B 68, 104330 (2003).
- [4] Y.Nishino, M.Kato, S.Asano, K.Soda, M.Hayasaki, U.Mizutani, Phys Rev Lett 79,1909 (1997).
- [5] M.Morcrettea, D.Larchera, J.M.Tarascona, K.Edstromb, J.T.Vaugheyc, M.M.Thackerayc, Electrochim Acta 52, 53 (2007).
- [6] T.Graf, C.Felser, and S.S.P.Parkin, Prog. Solid State Chem. 39, 1 (2011).
- [7] C.Uher, J.Yang, S.Hu, D.T.Morelli, and G.P.Meisner, *Physical Review B* 59, 8615(1999).
- [8] F.Heusler. Z.Anorg. Allg. Chem, 161,159 -160 (1927).
- [9] H.C.Kandpal, C.Felser, and R.Seshadri. J Phys. D: Appl. Phys., 39(5), 776 (2006).
- [10] W.Wunderlich, X.Motoyama. *Mater. Re. Soc. Symp. Proc*, 1129, 1128-U01-10 (2009).
- [11] G.Xu Dai, G.H. Liu, C. Fecher, Y. Felser, H. Li, Liu, J. Appl. Phys. 105 07E901 (2009).
- [12] W. Jeitschko. Met.Trans, 1, 3159-3162 (1970).
- [13] R.A.deGroot, F.M.Muller, P. G.van Engen, and K.H.J.Buschow. Phys. Rev.Lett., 50, 2024(1983).
- [14] J.R.Sootsman, D.Y.Chung, and M.G.Kanatzidis. Angew. Chem, 48(46), 8616– 8639, (2009).
- [15] O.Guillon, J.G.Julian, B.Dargatz, T.Kessel, G.Schierning, J.R.Athel, and M.Herrmann.. Advanced Engineering Materials, 16(7) ,830- 849(2014).
- [16] L.Andrea, Modélisation du transport thermique dans des matériaux thermoélectriques, Thèse de Doctorat en physique Paris VI. (2016).
- [17] X.L.Wang, X.S.Dou, and C.Zhang. NPG Asia Mater., 2(1) 31(2010).
- [18] S.Wurmehl, G.H.Fecher, H.C.Kandpal, V.Ksenofontov, C.Felser, H.J.Lin, Appl Phys Lett 88, 032503 (2006).
- [19] C.Felser, B.Heitkamp, F.Kronast, D.Schmitz, S.Cramm, H.A.D'urr, H.J.Elmers,

G.H.Fecher, S.Wurmehl, T.Block, D.Valdaitsev, S.A.Nepijko, A.Gloskovskii, G.Jakob, G.Schonhense, and W.Eberhardt. *J. Phys.: Condens. Matter*, 15: 7019 - 7027 (2003).

[20] F.Casper, T.Graf, S.Chadov, B.Balke and C.Felser, Half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications, *Semiconductor Science and Technology*, 27(6) (2012).

[21] D.Kieven, R.Klenk, S.Naghavi, C.Felser, and T.Gruhn. *Phys. Rev. B*, 81(7), 075208 (2010).

[22] J. Winterlik, G. H. Fecher, and C. Felser. *Solid State Comm.*, 145:475–478 (2008).

[23] C. F. G. Blum, S. Ouardi, G. H. Fecher, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 98:252501 (2011).

[24] R.A.de Groot and F.M.Mueller, New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets, *Phys. Rev. Lett.*, 50 (25), 2024-2027 (1983).

[25] M.Hehn, F.Montaigne, and A.Schuhl, Magnétorésistance géante et électronique de spin. *Techniques de l'Ingénieur l'expertise technique et scientifique de référence* (2002).

[26] J.Kübler, A.William, and C.Sommers, Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys, *Phys. Rev. B*, 28 (4) 1745–1755 (1983).

[27] S.Ishida, T.Masaki, S.Fujii, and S.Asano, Theoretical search for half-metallic films of Co_2MnZ ($Z = \text{Si}, \text{Ge}$), *Phys. B Condens. Matter*, 245 (1) 1–8 (1998).

[28] K.Inomata, S.Okamura, A.Miyazaki, M. Kikuchi, N.Tezuka, M.Wojcik, and E.Jedryka, Structural and magnetic properties and tunnel magnetoresistance for $\text{Co}_2(\text{Cr,Fe})\text{Al}$ and Co_2FeSi full-Heusler alloys, *J. Phys. Appl. Phys.*, 39 (5) 816–823 (2006).

[29] X.Xu, Y.Wang, D.Zhang, and Y.Jiang, Electronic structures and the spin polarization of Heusler alloy Co_2FeAl surface, *J. Phys. Conf. Ser.* 263 012016 (2011).

[30] T.Block, C.Felser, G.Jakob, J.Ensling, B.Mühling, P.Gütlich, and R.J.Cava, Large negative magnetoresistance effects in $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$, *J. Solid State Chem.* 176 (2), 646-651 (2003).

[31] Z.Gercsi and K.Hono, *Ab initio* predictions for the effect of disorder and quaternary alloying on the half-metallic properties of selected Co_2Fe -based Heusler alloys, *J. Phys. Condens. Matter*, 19 (32) 326216 (2007).

[32] V.Alijani, J.Winterlik, G.Fecher, S.Naghavi, C. Felser, *Phys. Rev. B* 83 184428 (2011).


[33] G. Gökoğlu, *Solid. State. Sci* 14 1273 (2012).

[34] J.Kübler. First principle theory of metallic magnetism. *Physica B*, 127(1):257-263, (1984).

- [35] J.J.Attema, C.M. Fang, L.Chioncel, G.A.de Wijs, A.I.Lichtenstein, and R.A.deGroot. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(48) : S5517(2004).
- [36] J. J.Attema, G.A.de Wijs, and R. A. de Groot. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(31) 315212 (2007).
- [37] L.Chioncel, E.Arrigoni, M. I.Katsnelson, and A. I. Lichtenstein. *Physical Review Letters*, 96(13) 137203 (2006).
- [38] Y.Miura, K.Nagao, and M.Shirai, *Phys. Rev. B* 69, 144413 (2004).
- [39] G.H.Fecher and C.Felser, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40, 1582 (2007).
- [40] V.Ksenofontov, M.Wójcik, S.Wurmehl, H.Schneider, B.Balke, G.Jakob, and C.Felser, *J.Appl. Phys*, 107(9) 09B106 (2010).
- [41] S. Picozzi, A. Continenza, and A. Freeman, *Phys. Rev. B*, 69 (9) (2004).
- [42] T.M.Nakatani, N.Hase, H.S.Goripati, Y.K.Takahashi, T.Furubayashi, and K.Hono, *IEEE Trans. Magn*, 48(5) 1751–1757 (2012).
- [43] Y.Miura, K.Nagao, and M.Shirai, Atomic disorder effects on halfmetallicity of the full heusler alloys $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fex})\text{Al}$: A first-principles study. *Phys. Rev. B*, 69 144413 (2004).
- [44] K.Özdoğan, E.Sasioglu, and I.Galanakis, Vacancy-induced minority-spin states in half-metallic Heusler alloys. *physica status solidi,Rapid Research Letters*, 1(5): 184-186 (2007).
- [45] L.Néel, Propriétés magnétiques de l'état magnétique et énergie d'interaction entre atomes magnétiques. *Ann. de Phys.* 5: 232-279 (1936).
- [46] L.Néel, Some new results on antiferromagnetism and ferromagnetism. *Rev. Mod. Phys.* 25:58-63(1953).
- [47] P.J.Webster, R.S.Tebble, The magnetic and chemical ordering of the Heusler alloys Pd_2MnIn , Pd_2MnSn and Pd_2MnSb . *Phil. Mag.* 16: 347-361 (1967).
- [48] D.P.Morris, R.P.Preston, I.Williams, Search for new Heusler alloys. *Proc. Phys. Soc.* 73: 520 (1959).
- [49] P.J.Webster, Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese. *J. Phys. Chem. Solids* 32:1221-1231(1971).
- [50] C.Felser, G.Fecher, B.Balke, Spintronics: A challenge for materials science and solid-state chemistry. *Angewandte Chemie International Edition* 46:668-699 (2007).
- [51] R.A de Groot, F.M.Mueller, P.G.van Engen, K.H.J.Buschow, New class of materials: Half-metallic ferromagnets. *Phys. Rev. Lett.* 50:2024-2027 (1983).

- [52] G.E. Moore, Proceedings of the IEEE **86**, 82-85 (1998).
- [53] G.H. Fecher, H.C. Kandpal, S. Wurmehl, C. Felser, and G. Schönhense. J. Appl. Phys., **99**: 08J106, (2006).
- [54] M.I. Katsnelson, V. Yu. Irkhin, L. Chioncel, A.I. Lichtenstein, and R.A. de Groot. Halfmetallic ferromagnets: From band structure to many-body effects. Reviews of Modern Physics, **80**(2): 315-378 (2008).
- [55] T. Ishikawa, T. Marukame, K. Matsuda, T. Uemura, M. Arita, and M. Yamamoto. J. Appl. Phys. **99**(3) 08J110 (2006).
- [56] S. Hakamata, T. Ishikawa, T. Marukame, K. Matsuda, T. Uemura, M. Arita, and M. Yamamoto. J. Appl. Phys., **101**(2) 09J513 (2007).
- [57] W. Wang, M. Przybylski, W. Kuch, L. Chelaru, J. Wang, Y. Lu, J. Barthel, H. Meyerheim, and J. Kirschner, Phys. Rev. B **71**, 144416 (2005).
- [58] J.P. Wüstenberg, R. Fetzter, M. Aeschlimann, M. Cinchetti, J. Minár, J. Braun, H. Ebert, T. Ishikawa, T. Uemura, and M. Yamamoto, Phys. Rev. B **85**, 064407 (2012).
- [59] M. Jourdan, J. Minár, J. Braun, A. Kronenberg, S. Chadov, B. Balke, A. Gloskovskii, M. Kolbe, H.J. Elmers, G. Schönhense, H. Ebert, C. Felser, and M. Kläui, Nat. Commun. **5**, 3974 (2014).

Chapitre II



*Méthodes
de calcul*

II.1 Introduction :

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes *ab-initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes ; elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont pu parfois remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

La compréhension des propriétés des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constitue. Malheureusement la résolution de l'équation Schrödinger (équation I.1) pour un tel système est extrêmement difficile, comme l'a déclaré Dirac en 1929

II.2 Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourdes (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [1]:

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (\text{II.1})$$

ou \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien, E est l'énergie totale du système et Ψ est sa fonction d'onde, qui dépend des coordonnées des noyaux et des électrons, et contient toute l'information du

$$\text{ système } \Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots)$$

$\vec{r}_i, i = 1, \dots, N_e$

$\vec{r}_i, i = 1, \dots, N_e$ Représentent les coordonnées des électrons, N_e est le nombre d'électron et $\vec{R}_i, i = 1, \dots, N_a$ sont les coordonnées des noyaux, N_a est le nombre d'atomes dans le système. Pour un système donné, l'Hamiltonien total est un opérateur qui peut s'écrire [2]:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (\text{II.2})$$

Où \hat{T} et \hat{V} les opérateurs associés respectivement à l'énergie cinétique et l'énergie potentielle. Pour un système constitué d'électrons et noyaux, on a:

$$T = T_e + T_N \quad (\text{II.3})$$

$$V = V_{e-e} + V_{e-N} + V_{N-N} \quad (\text{II.4})$$

Où:

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} T_i = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \quad (\text{II.5})$$

est l'énergie cinétique totale des électrons et m_e la masse de l'électron.

$$T_N = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} T_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \quad (\text{II.6})$$

est l'énergie cinétique totale des noyaux et M_α la masse du noyau.

$$V_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{e^2 Z_i}{\left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right|} \quad (\text{II.7})$$

est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons.

$$V_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha}^{N_\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{\left| \vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta \right|} \quad (\text{II.8})$$

est l'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux.

$$V_{N-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{\left| \vec{R}_\alpha - \vec{r}_i \right|} \quad (\text{II.9})$$

est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons et les noyaux.

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

$$(T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{Ne})\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad (\text{II.10})$$

Toutes les propriétés observables du système électrons-noyaux sont contenues dans l'équation (II.10). Résoudre l'équation de Schrödinger avec l'Hamiltonien \hat{H} pour un système de l'ordre de 10^{23} électrons est évidemment hors de portée. On doit alors utiliser des méthodes approximatives. Les meilleures approximations seront celles qui permettent de reproduire le plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations.

II.3 Approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger

II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer [3] est l'approximation fondamentale sur laquelle repose beaucoup de calculs de la physique moléculaire et de la physique de la matière condensée [4-5]. Le bien fondé de cette approximation repose sur la grande différence d'inertie entre électrons et noyaux et la différence de rapidité des mouvements des électrons et des noyaux suggèrent de traiter dans une première étape le seul mouvement des électrons, les noyaux étant pris carrément immobiles. Dans le cadre de cette approximation, on étudie le mouvement des électrons dans le champ moyen des noyaux supposés fixes. On écrit la fonction d'onde sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique:

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Psi_N(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.11})$$

Où \vec{R} et $\vec{r}(\vec{R}_\alpha, \vec{R}_\beta, \dots, \vec{R}_{Na})$ désignent respectivement les coordonnées $(\vec{R}, \vec{r}(\vec{R}_\alpha, \vec{R}_\beta, \dots, \vec{R}_{Na}))$ des noyaux et $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{Ne})$ ceux des électrons. La fonction électronique $\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$ dépend explicitement des coordonnées \vec{r} et paramétriquement des coordonnées \vec{R} . L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$(T_e + T_N + V_{ee} + V_{Ne} + V_{NN})(\Psi_N \Psi_e) = E(\Psi_N \Psi_e) \quad (\text{II.12})$$

On suppose : $T_N(\Psi_N \Psi_e) = \Psi_e T_N \Psi_N$

L'approximation de Born-Oppenheimer (dite adiabatique) est valable lorsque la fonction d'onde électronique s'adapte instantanément aux changements de positions des noyaux. On a alors:

$$H(\Psi_N \Psi_e) = \Psi_e (T_N + V_{NN}) \Psi_N + \Psi_N (T_e + V_{Ne} + V_{ee}) \Psi_e = E \Psi_N \Psi_e \quad (\text{II.13})$$

Cette approximation est résolue en deux étapes. En premier lieu, on résout l'équation électronique en supposant les noyaux fixes :

$$(T_e + V_{Ne} + V_{ee}) \Psi_e = E_e(\vec{R}_\alpha) \Psi_e \quad (\text{II.14})$$

Avec E_e l'énergie des électrons qui se meuvent dans le champ créé par des noyaux fixes. En second lieu, on résout l'équation nucléaire dans le potentiel créé par les électrons:

$$(T_N + V_{NN}) \Psi_N = (E - E_e(\vec{R}_\alpha)) \Psi_N \quad (\text{II.15})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer découple ainsi le mouvement des électrons et des noyaux. Dans cette approximation les transitions électroniques du mouvement des noyaux sont négligées. Il reste donc à résoudre l'Hamiltonien électronique dans l'équation (II.14),

où les \vec{R}_α sont des paramètres fixés pendant les calculs. C'est encore un problème à N électrons inaccessible directement par résolution de l'équation de Schrödinger. On a ainsi recours à des approximations supplémentaires.

II.3.2 Approximation de Hartree

La résolution de l'équation (II.14) est impossible du fait qu'un grand nombre de particules est mis en jeu. Le traitement de cette équation consiste à réduire le problème de N corps à celui d'une seule particule, ce qui permet de considérer la fonction d'onde du système électronique Ψ_e comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule $\varphi_i(\vec{r}_i)$

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{Ne}) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}) \quad (\text{II.16})$$

Il faut noter que cette forme de la fonction d'onde électronique serait exacte pour un

système d'électrons indépendants (d'un point de vue statistique).

L'équation (II.14) est alors transformée en un système d'équations mono-électroniques :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{ee}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) = \varepsilon_i(\vec{R}) \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.17})$$

Cette équation est appelée équation de Hartree, où $V_{ext}(\vec{r}, \vec{R})$ représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux [6-7], et

$$V_{ee}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \text{ est le potentiel de Hartree associé à l'interaction}$$

coulombienne avec les autres électrons.

La densité d'électrons $\rho_i(\vec{r}')$ dans l'expression du potentiel de Hartree est donnée par :

$$\rho_i(\vec{r}') = \sum_{\substack{i=1 \\ j \neq 1}}^{N_e} \left| \varphi_i(\vec{r}') \right|^2 \quad \rho_i(\vec{r}') = \sum_{\substack{i=1 \\ j \neq 1}}^{N_e} \left| \varphi_i(\vec{r}') \right|^2 \quad (\text{II.18})$$

Ou la somme et faite sur le états mono-électronique occupés.

Le fait d'écrire une relation telle que (II.17) va à l'encontre du principe d'exclusion de Pauli, c'est-à-dire on introduit une interaction de chaque électron avec lui-même, ce qui est incorrect.

II.3.3 Approximation de Hartree-Fock

Le défaut principal de l'équation de Hartree est qu'elle ne tient pas compte du principe de Pauli. Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant dit déterminant de Slater [8-10].

$$\Psi_e(\vec{r}_1 \sigma_1, \vec{r}_2 \sigma_2, \dots, \vec{r}_{N_e} \sigma_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1 \sigma_1) \Psi_1(\vec{r}_1 \sigma_1) \dots \Psi_1(\vec{r}_{N_e} \sigma_{N_e}) \\ \Psi_2(\vec{r}_1 \sigma_1) \Psi_1(\vec{r}_1 \sigma_1) \dots \Psi_2(\vec{r}_{N_e} \sigma_{N_e}) \\ \vdots \\ \Psi_{N_e}(\vec{r}_1 \sigma_1) \dots \Psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e} \sigma_{N_e}) \end{vmatrix}$$

(II.19)

$\frac{1}{\sqrt{N_e}}$ est le facteur de normalisation et $\vec{\sigma}$ représente le spin

$\Psi_i(\vec{r}_i \vec{\sigma}_i)$ est la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons. La fonction donnée par l'équation (II.19) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule.

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{\substack{i=1 \\ j \neq 1}}^{N_e} \int \frac{|\varphi_i(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \right) \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{\substack{i=1 \\ j \neq 1}}^{N_e} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \frac{\varphi_i^*(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r})$$

(II.20)

Alors que la méthode de Hartree ne tient pas compte de l'impossibilité pour deux électrons de même spin d'être dans le même état quantique, la méthode de Hartree-Fock permet de combler cette lacune en introduisant ces effets quantiques désignés sous le terme d'échange (dernier terme de l'équation (II.20)). Chaque électron a tendance à s'entourer d'un trou d'électrons et cette répulsion diminue l'énergie du système. La différence entre l'énergie de l'état fondamental du système déterminée à partir (II.17) et celle déterminée à partir de (II.15) est l'énergie d'échange. Les interactions électrons-électrons sont décrites, dans ce modèle, comme les interactions de chaque électron avec un champ moyen dû aux autres électrons. Ceci n'intègre pas la forte corrélation qui existe entre deux électrons de spins oppsés et qui les tient à distance l'un de l'autre. La différence entre l'énergie de l'état fondamental vraie et celle déterminée à partir de (II.15) est l'énergie de corrélation. Un traitement de Slater [11] permet de combler le manque de corrélation en introduisant une expression du potentiel d'échange qui s'écrit sous la forme :

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{4\pi} \right)^{1/3} \quad V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{4\pi} \right)^{1/3} \quad \text{(II.21)}$$

où α est un paramètre sans dimension et $\rho(\vec{r})$ la densité de charge.

Slater pose $\alpha = 1$ ce qui correspond à un gaz homogène sans interaction. La méthode de Slater soulève deux points essentiels : la simplicité de ce potentiel par rapport à l'approximation de Hartree-Fock et il donne une forme simple du terme d'échange-**corrélation**. Toute fois le choix de ce potentiel pratiquement intuitif conduit à des résultats pas toujours satisfaisants.

L'approximation de Hartree-Fock-Slater devient rapidement très coûteuse numériquement lorsque le nombre des électrons augmente. Les différents termes intervenant dans la résolution de l'équation de Schrödinger (énergie cinétique d'un système d'électrons n'interagissant pas, potentiel de Hartree, échange et corrélations) ont été introduits par la méthode de Hartree-Fock-Slater. Ils seront repris dans la théorie de la densité fonctionnelle (Density Functional Theory (DFT), numériquement moins coûteuse que nous exposerons ci-dessous.

II.4 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :

II.4.1 Introduction :

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory) [12-13] est devenue, au fil des dernières décennies, un outil théorique qui a pris une place très importante parmi les méthodes utilisées pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques des systèmes complexes contenant un grand nombre d'électrons [14]. La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps, c'est une théorie qui utilise uniquement la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux développés par Llewellyn Thomas [15] et Enrico Fermi [16]. Elle est basée sur le postulat référencé à la fin des années 1920. Bien que leurs approximations ne soient pas suffisamment appropriées pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière de fonctionnement de la DFT. Dans leurs premiers travaux, Thomas et Fermi ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange et de corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par Dirac [17].

en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale. La DFT s'est donné pour but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons, en interaction avec les noyaux ponctuels.

en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale. La DFT s'est donné pour but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons, en interaction

avec les noyaux ponctuels.

II.4.2 La densité électronique :

Lors des précédents paragraphes, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisée en tant que particule individuelle par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées (x,y,z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N_e (nombre total des électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tous l'espace [18].

$$\begin{cases} \rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N_e \end{cases} \quad (\text{II.22})$$

$\rho(\vec{r})$ est la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire $d\tau$ défini par \vec{r} . Ainsi, la densité électronique à la différence de la fonction d'onde, est une observable qui peut être mesurée expérimentalement (par diffraction X). Finalement on peut remarquer que $\rho(\vec{r})$ semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que Ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires à la description de la liaison chimique [19]. L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux postulats.

II.4.3 Théorème de Hohenberg-Kohn :

Les deux postulats de Hohenberg et Kohn offrent un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme

variable principal.

II.4.3.1 Premier postulat du théorème de Hohenberg-Kohn :

Le premier postulat de théorème de Hohenberg et Kohn [20] consiste à donner une justification théorique à l'idée que l'énergie de l'état fondamentale du système d'électrons, soumis à un potentiel extérieur (champ créé par les noyaux ou un champ appliqué, etc.), est une fonctionnelle qui dépend uniquement de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Puisque $\rho(\vec{r})$ fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique $\rho(\vec{r})$ détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques de système. Ainsi pour un système défini par un nombre d'électron N , des positions \vec{R}_α des charges nucléaires Z_α , par ajout de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ nous pouvons construire l'Hamiltonien correspondant et de ce fait accéder à la fonction d'onde Ψ_{fond} et à l'énergie fondamentale propre de ce système

$$\rho(\vec{r}) \Rightarrow \{N_e, \mathbf{R}_\alpha, Z_\alpha\} \Rightarrow H \Rightarrow \Psi_{fond} \Rightarrow E .$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité $(\rho(\vec{r}), E) = E[\rho]$ que nous pouvons réécrire en séparant distinctement

les parties qui sont dépendantes du système (N, V_{ext}) de celles qui ne le sont pas.

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \\ E[\rho(\vec{r})] &= T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{N-e}[\rho(\vec{r})] \\ F_{HK}[\rho(\vec{r})] &= T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \end{aligned}$$

(II.23)

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn F_{HK} . Cette nouvelle fonctionnelle contient l'énergie cinétique électronique $T_e[\rho]$ et l'énergie potentielle $V_{ee}[\rho]$ due à l'interaction entre électrons. L'expression explicite de ces deux fonctionnelles n'est pas connue. Par contre, nous

pouvons extraire V_{ee} de la partie classique de l'énergie de Hartree.

$$V_{ee}^{cla} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (\text{II.24})$$

II. 4.3.2 Deuxième postulat de Hohenberg-Kohn :

Nous venons de voir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, comment pouvons-nous être sûres qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ? Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers un second postulat que nous pouvons énoncer de la façon suivante : l'énergie $E(\rho_{test})$, associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires $\rho_{test}(\vec{r}) \geq 0$ et $\int \rho_{test}(\vec{r}) d\vec{r} = N_e$ et associée à un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental $E[\rho_{fond}]$. Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité $E(\rho)$ et non d'une fonction d'onde $E(\Psi)$.

À partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \Psi_{test} | H | \Psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E_{fond} = \langle \Psi_{fond} | H | \Psi_{fond} \rangle \quad (\text{II.25})$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E[\rho]$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental (le minimum de la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ correspond à la densité $\rho_0(\vec{r})$ à l'équilibre).

Ce deuxième postulat assure l'unicité d'une densité électronique pour n'importe quel système à l'état fondamental. L'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental. Le théorème de Hohenberg-Kohn représente une très grande simplification conceptuelle du problème de mécanique quantique pour trouver les propriétés physiques de l'état fondamental d'un système d'électrons interagissant. En effet, il remplace la traditionnelle description basée sur des fonctions d'ondes (lesquelles dépendent de $3Ne$ variables, Ne le nombre

total d'électrons) par une description plus maniable en termes de densité électronique, densité qui dépend uniquement des trois coordonnées spatiales. Ce théorème présente un grand inconvénient pour son application directe en pratique car la forme de cette fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ est inconnue. Ce problème peut être contourné par des approximations, dont la plus répandue et celle de Kohn et Sham [21].

II.4.3.3 Equations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham ont envisagé le problème sous un autre angle. De la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), ils ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme d'énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit la notion du système fictif d'électrons sans interaction de même densité $\rho(\vec{r})$ que le système d'électrons en interaction. En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N électrons non interagissant comme une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$. Cette correspondance entre systèmes d'électrons en interaction et sans interaction a en réalité, de nombreuses conséquences :

- Passage d'une description basée sur la fonction d'onde à N électrons (Ψ) à N fonctions d'ondes à un électron (φ_i)
- Détermination de la densité électronique à travers la sommation de $|\varphi_i|^2$ sur tous les états occupés au lieu de considérer l'intégrale de $|\Psi|^2$ sur toutes les variables de l'espace à l'exception d'une seule, définie par \vec{r} ;

L'énergie cinétique (T_e) et l'énergie potentielle (V_{ee}) des N électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommer classique et non classique. L'énergie cinétique classique T_e^{ind} provient du système de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique V_{ee}^{cla} n'est autre que l'énergie de Hartree. Le reste des énergies cinétiques et potentielles non classiques a été regroupé dans une quantité appelée énergie d'échange-corrélation $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$ qui est aussi une fonctionnelle de la densité électronique [22-26]. Une manière de définir cette nouvelle fonctionnelle est de dire qu'elle contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte.

$$E_{xc} = (T_e - T_e^{ind}) + (V_{ee} - V_{ee}^{cla}) = T_e^{dép} + V_e^{dép} \quad (\text{II.26})$$

Ce terme d'échange-corrélation se trouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle (universelle veut dire ici que la fonctionnelle est indépendante de $V_{ext}(\vec{r})$ pour tous les systèmes) de Hohenberg et Kohn (F_{HK}). Nous passons donc d'une expression pour laquelle nous ne connaissons pas la forme mathématique des deux fonctionnelles $V_{xc}[\rho]$ et $V_{ee}[\rho]$ à une expression où les fonctionnelles $T_e^{ind}[\rho]$ et $V_{ee}^{cla}[\rho]$ sont connues et où le terme Exc représente ce qui n'est pas connu, c-à-d l'énergie d'échange et corrélation. Ce terme correspond précisément à ce qui nécessitera des approximations. A travers cette approche, Kohn et Sham ont transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit, Exc . De ce fait, l'erreur commise sera faite sur de petites contributions à l'énergie totale du système. L'énergie totale du système passe alors de contributions indépendantes (F_{HK}) et dépendantes du potentiel ($V_{ext}(\vec{r})$), à la somme de l'énergie cinétique des particules indépendantes T_e^{ind} un terme dépendant du potentiel effectif.

Ce potentiel effectif (V_{eff}) contient le potentiel externe ($V_{ext}(\vec{r})$), la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction et le potentiel d'échange-- corrélation définit comme suit :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \tag{II.27}$$

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger « mono-électroniques ». Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations indépendantes, les équations de Kohn –Sham :

1-La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons

$$\rho(\vec{r}) \rightarrow V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \tag{II.28}$$

2-La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger monoélectroniques dans le but d'obtenir les (φ_i)

$$V_{eff}(\vec{r}) \rightarrow \left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon \varphi_i(\vec{r}) \tag{II.29}$$

3-La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N_e fonctions d'onde mono-électroniques

$$\varphi_i(\vec{r}) \rightarrow \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.30})$$

Ces trois équations du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière autocohérente. La résolution de ces équations se fait de façon itérative : depuis une densité électronique de départ, on calcule $V_{eff}(\vec{r})$ avec l'équation (II.28) qui nous permet de résoudre l'équation différentielle (II.29) pour φ_i , finalement cette solution conduit à une nouvelle densité par l'équation (II.30) qui nous permet de calculer un nouveau potentiel $V_{eff}(\vec{r})$ etc. L'opération est ainsi répétée jusqu'à l'obtention de la convergence

La détermination de l'état fondamental se fait par le biais d'algorithmes numériques classiques de minimisation :

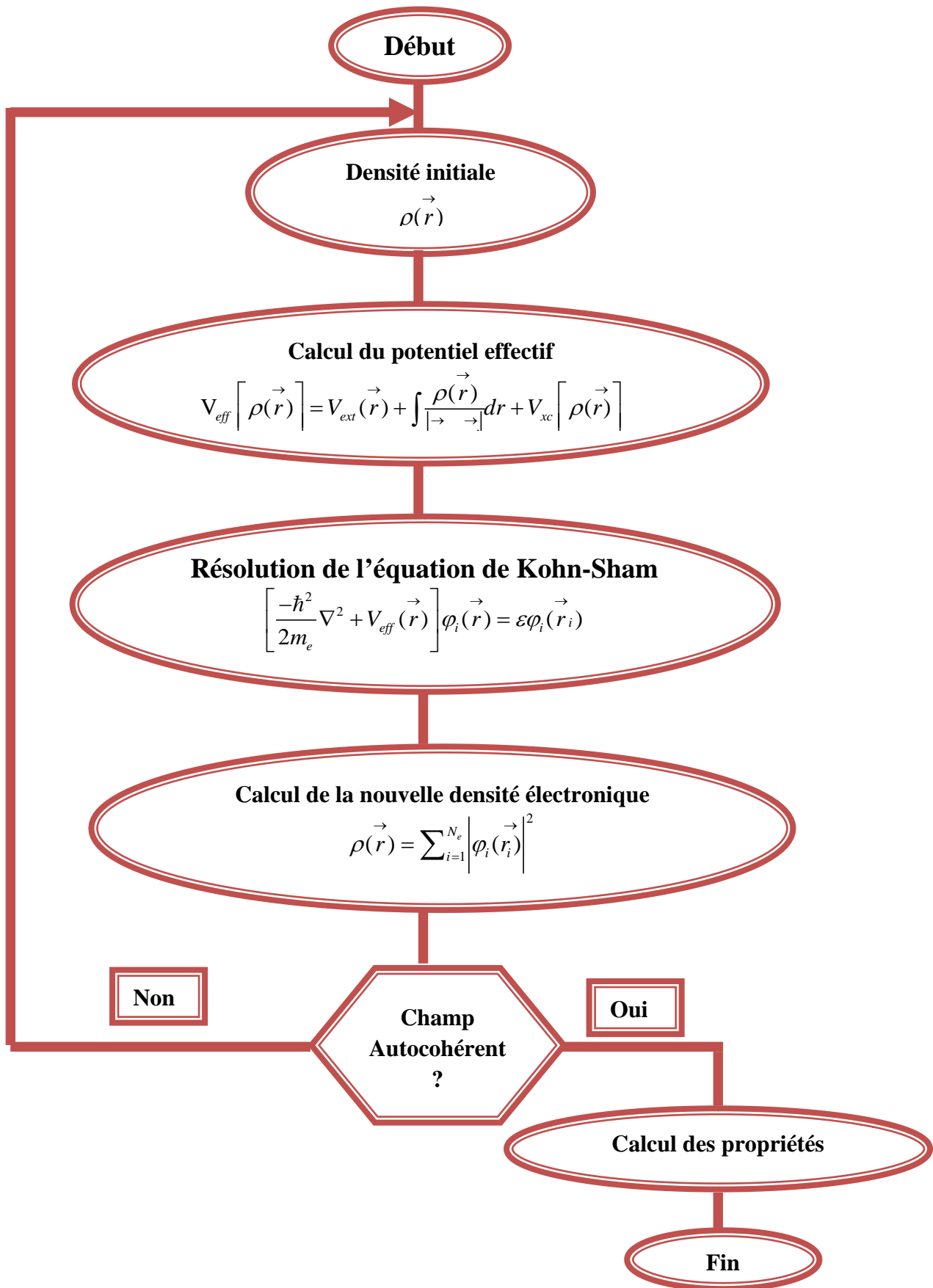


Figure II.1 Processus itératif de la résolution des équations de Kohn-Sham [27]

La résolution des équations de Kohn et Sham constitue la base des calculs DFT, mais la forme exacte de l'énergie d'échange et de corrélation du système réel $E_{xc} \left[\rho(\vec{r}) \right]$ est inconnue. Cependant, quelques approximations ont été proposées.

II. 5 Le traitement d'échange-corrélation :

La théorie de la densité fonctionnelle appliquée dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $E_{\text{HK}}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

II. 5.1 Approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) :

L'approximation de la densité locale LDA est l'approximation la plus importante et certainement la plus utilisée pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle considère que le gaz de densité électronique non uniforme peut être découpé en portions de gaz de densité uniforme et que localement, l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc} \left[\rho(\vec{r}) \right]$ d'un électron à une position \vec{r} un gaz d'électrons inhomogène est la même que celle dans un gaz homogène de densité électronique identique à celle du point \vec{r} . Cette approximation qui consiste à supposer que la densité fluctue assez lentement; proposée originellement par Kohn et Sham [28], est de la forme :

$$E_{xc}^{LDA} \left[\rho(\vec{r}) \right] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA} \left[\rho(\vec{r}) \right] \rho(\vec{r}) d^3r \quad (\text{II.32})$$

où $E_{xc}^{LDA} \left[\rho(\vec{r}) \right]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système d'électrons homogène (c-à-d un gaz uniforme d'électrons interagissant) de densité $\rho(\vec{r})$. Les premières évaluations précises ont été faites en 1980 par Ceperley et Alder [29]. D'autres travaux tels que ceux de Perdew-Zunger [30] ou Ortiz-Ballone [31] précisent, modifient ou corrigent légèrement ces valeurs. Mais les résultats obtenus en utilisant l'une ou l'autre fonctionnelle sont sensiblement équivalents. L'approximation LDA ignore complètement les corrections d'échange-corrélation à

effectuer lorsque la densité électronique n'est plus localement homogène. Cependant, la LDA est notamment efficace et son application aux atomes et molécules se justifie par le succès de ces applications numériques.

II.5.2 Approximation du Gradient Généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation) :

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange – corrélation des termes dépendant du gradient de la densité électronique. La GGA [32] dénote plusieurs façons d'exprimer la combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle introduit une fonction générale des termes locaux et des termes dépendant du gradient.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}(\rho(\vec{r}))] d^3r V_{eff,\sigma}^{KS} = V_{ext} + V_H + V_{xc,\sigma} \quad (\text{II.33})$$

Il existe de nombreuses expressions pour décrire la fonctionnelle GGA suivant le choix de $f[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}(\rho(\vec{r}))]$ comme les formes de Becke [33], de Perdew et Wang [34] et la plus populaire de Perdew, Burke et Enzerhoft [35]. Au final, la fonctionnelle GGA donne une énergie d'échange-corrélation plus faible que la LDA qui se traduit par un meilleur accord avec les valeurs expérimentales et tends généralement à une surestimation du paramètre de maille et du gap par rapport à la LDA. Cependant cette amélioration n'est pas systématique et il faut comparer les résultats obtenus avec différentes approximations et avec les valeurs expérimentales lorsqu'elles sont disponibles.

II.5.3 Les approximations LDA et GGA avec polarisation du spin

Dans les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent de la polarisation du spin : $\rho \uparrow$ est différente de $\rho \downarrow$. L'énergie d'échange et de corrélation est donnée par les expressions suivantes selon que les corrections de gradient sont introduites ou non [36-38]

$$E_{xc}^{LDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] = \int \rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] d^3r \quad (\text{II.34})$$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}), \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow, \vec{\nabla} \rho \uparrow(\vec{r}), \vec{\nabla} \rho \downarrow(\vec{r})] d^3r \quad (\text{II.35})$$

□ $\rho \uparrow$ et $\rho \downarrow$ symbolisent respectivement les densités électroniques de spin majoritaire minoritaire.

II.5.4 Approximation du potentiel modifié mBJ-GGA :

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + V_{eff,\sigma}^{KS} \right] \varphi_{i,\sigma}(\vec{r}) = \varepsilon_{i,\sigma} \varphi_{i,\sigma}(\vec{r}) \quad (\text{II.36})$$

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

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

$$V_{eff,\sigma}^{KS} = V_{ext} + V_H + V_{xc,\sigma} \quad (\text{II.37})$$

$V_{eff,\sigma}^{KS}$ Est la somme du potentiel externe, le potentiel de Hartree et le terme d'échange -corrélation.

Dans ceci, les deux premiers termes sont calculés précisément tandis que le terme d'échange-corrélation nécessite des approximations.

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

Récemment, Tran et Blaha ont proposé une approximation alternative pour améliorer le calcul du gap énergétique en modifiant le potentiel de Becke-Johnson. La fonctionnelle de Tran et Blaha [39] 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 ou PBE (la version du GGA pour les solides).

La forme de la version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [40] est comme suit:

$$V_{x,\sigma}^{mbj}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II.38})$$

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

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

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

Le potentiel de Becke-Roussel est introduit pour minimiser le potentiel coulombien. $x_{\sigma}(r)$ Est déterminée par une équation non-linéaire impliquant $\rho_{\sigma}, \nabla_{\rho\sigma}, \nabla^2, \rho_{\sigma}$ et t_{σ} .

La fonction b_{σ} est donnée par :

$$b_{\sigma} = \left[\frac{x_{\sigma}^3 e^{-x_{\sigma}}}{8\pi\rho_{\sigma}} \right]^{\frac{1}{3}}$$

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater utilisé dans Beck et Johnson [40]. La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre c dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend $c=1$ on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson [40]. Ce paramètre a été choisi pour

dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne $\frac{|\vec{\nabla} \rho(r)|}{\rho(r)}$

La forme proposée pour c est la suivante:

$$c = \alpha + \beta \left(\left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\vec{\nabla} \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right) \right)^{\frac{1}{2}} \tag{II.39}$$

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

$$\alpha = -0.012Et \quad \beta = 1.023bohr^{\frac{1}{2}}.$$

En conclusion, l'approximation mbj fait élargir le gap énergétique, et donc s'approche bien de l'expérience [41], contrairement aux approximations LDA et les GGA qui donnent des gaps étroits. Les gaps obtenus par le mbj couvrent un intervalle de différents systèmes qui s'étend des semi-conducteurs à petits gaps jusqu'aux isolants à larges gaps. On note que le potentiel modifié de Becke et Johnson(BJ) est un potentiel d'échange qui prend en considération l'échange des trous. Le potentiel d'échange BJ a été implémenté, d'une manière auto-cohérente, dans le code *WIEN 2K* [41,42].

II.6. Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées :

II.6.1 Introduction :

La DFT est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Mais le choix adéquat d'une base de fonction d'onde pour la résolution des équations de Kohn Sham est une étape très importante qu'on doit la faire. Il existe plusieurs, parmi elle on trouve :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitale atomique (LCAO) [43] dans lesquelles les orbitales atomiques sont exprimées comme le produit de fonctions propres du moment angulaire et d'orbitales radiales.
- la méthode des ondes plane orthogonalisées (OPW) mise en œuvre par Herring [44] qui est fondée sur la séparation des potentiels du cœur ionique et du potentiel cristallin au-delà du cœur ionique. Cette méthode est basée sur le principe d'orthogonalisation tiré du théorème d'annulation de Philips 1958[45].
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [46] qui repose sur le principe où le potentiel est représenté dans une forme appelé « Muffin-tin » est possédant une symétrie sphérique. Les méthodes linéarisées mise au point par Anderson [47] : ondes planes augmentés linearisées (LAPW) et orbitales « Muffin-tin » linéarisées (LMTO) et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel totale (FP-LAPW) [48].

II.6.2 Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1937 Slater a développé la nouvelle méthode APW (Augmented plane wave) [46] pour décrire le potentiel cristallin. Slater a exposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin. Suivant cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de région (Figure II-2) :

- La région Muffin-tin (MT) prise près du noyau atomique, définie par des sphères « Muffin-tin » (MT) de rayon R_{MT} , où le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales « solution de l'équation de Schrödinger »
- La région interstitielle (I) située entre les atomes où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes.

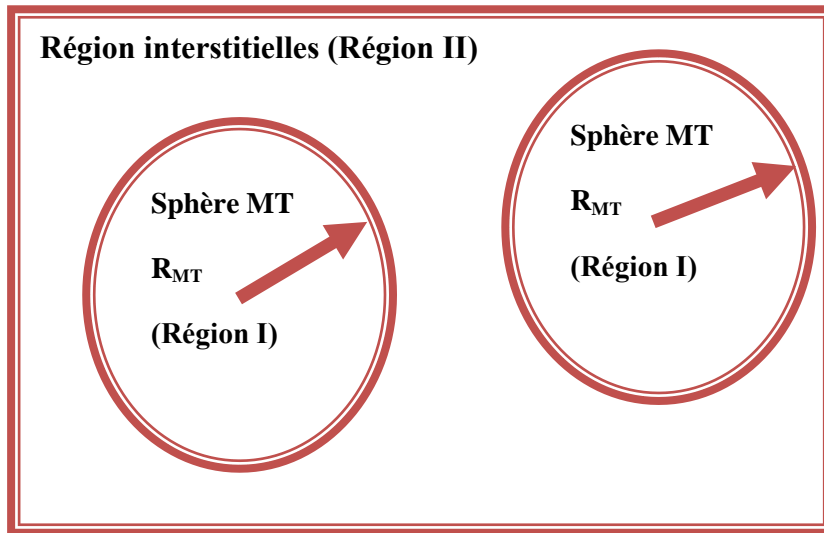


Figure II.2 : Division des cellules atomiques unitaires en sphères muffin tin (S) de rayon R_{MT} et en une région interstitielle (II) adoptée dans la méthode APW.

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in \text{I} \\ \frac{1}{\Omega^2} \sum_G e^{i(G+K)r} & r \in \text{II} \end{cases} \tag{II.40}$$

Où A_{lm} et CG sont les coefficients de développement, Ω est le volume de la maille unitaire. $U_l(r)$ est la solution radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.41})$$

où E_l est l'énergie de linéarisation et $V(r)$ la composante sphérique du potentiel dans la sphère

Les fonctions radiales définies par l'équation (II-33) sont automatiquement orthogonales à n'importe quel état du même Hamiltonien qui disparaît aux limites de la sphère comme le montre l'équation suivante :

$$\left((E_1 - E_2) rU_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \right) \quad (\text{II.42})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II-42) et en l'intégrant par partie. Dans cette méthode, Slater a utilisé l'approximation muffin-tin pour la description du potentiel cristallin. Il a présenté les fonctions de base selon un choix particulier lié au potentiel muffin-tin en montrant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. Cette approximation est très bonne pour les matériaux dont la structure est cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

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

$$A_{lm} = \frac{4\pi l!}{\Omega^2 U_l(R)} \sum_G C_G j_l(|k+g|) Y_{lm}^*(\mathbf{K}+\mathbf{G}) \quad (\text{II.43})$$

R est le rayon de la sphère, et l'origine est prise au centre de la sphère. Donc les A_{lm} sont déterminés par les coefficients des ondes planes CG et les paramètres de l'énergie E_l , sachant que ces derniers sont variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice G et qui consistent à des ondes planes dans la région interstitielle et en fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées (APW).

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction radiale du fait que les coefficients Alm contiennent le terme $Ul(r)$ au dénominateur. Il est possible de trouver des valeurs de l'énergie El à la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction $Ul(R)$ s'annule, à ce moment les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est le problème de l'asymptote. Le manque de la liberté variationnelle dû à la fixation de El conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation. Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [49] et Andersen [50].

II.6.3 Principe de la méthode LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: Linearized Augmented Plane Wave), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (MT) sont une combinaison linéaire des fonctions radiales et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les fonctions sont définies comme dans la méthode APW, mais l'énergie El est fixe et les fonctions doivent satisfaire la condition suivante :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r \in \text{I} \\ \frac{1}{\Omega^2} \sum_G c_G e^{i(G+K)r} & r \in \text{II} \end{cases} \quad (\text{II.44})$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dU_l}{dr} \right] + \left[\varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(\varepsilon, r) = 0 \quad (\text{II.45})$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.46})$$

Les coefficients Blm correspondent à la fonction \dot{U}_l , ils sont de la même nature que Alm . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si El diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une

seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U(r) = U_l(\varepsilon_L, r) + (\varepsilon - E_L)\dot{U}_l(r) + 0((\varepsilon - E_l)^2) \quad (\text{II.47})$$

Où $0((\varepsilon - E_l)^2)$: représente l'erreur quadratique énergétique.

Avec cette procédure la précision est moins bonne que celle de la méthode APW. Les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie sont de l'ordre $(\varepsilon - E_l)^2$ et $(\varepsilon - E_l)^4$ respectivement.

Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul El , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie [51]. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

II.6.4 Concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisés à potentiel total (FP-LAPW) [52] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont préférablement développés en harmonique du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Donc, elle garantit la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r)Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.48})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r)Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.49})$$

II.7 Code Wien 2K :

Le code WIEN2k basé sur la méthode FP-LAPW est un programme de calcul de la structure électronique des solides. Il a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwartz.

de l'institut de Chimie des matériaux de l'université Technique de Vienne (Autriche) [53].

Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à haute température,

les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques, les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [54-56]. Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN2K sont liés par le C-SHELL SCRIPT.

Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

1. L'initialisation : elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui sont :
NN: C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, ce qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère MT.
 - **LSTART** : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.
 - **SYMMETRY** : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.
 - **KGEN** : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.
 - **DSART** : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.
2. Calcul auto-cohérent (ou self-consistant) : les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :
 - **LAPW0:** Génère le potentiel à partir de la densité.
 - **LAPW1:** Calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
 - **LAPW2:** Calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.
 - **LCORE:** Calcule les états du cœur et les densités.
 - **MIXER:** Mélange les densités d'entrée et de sortie.

3. Détermination des propriétés : une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

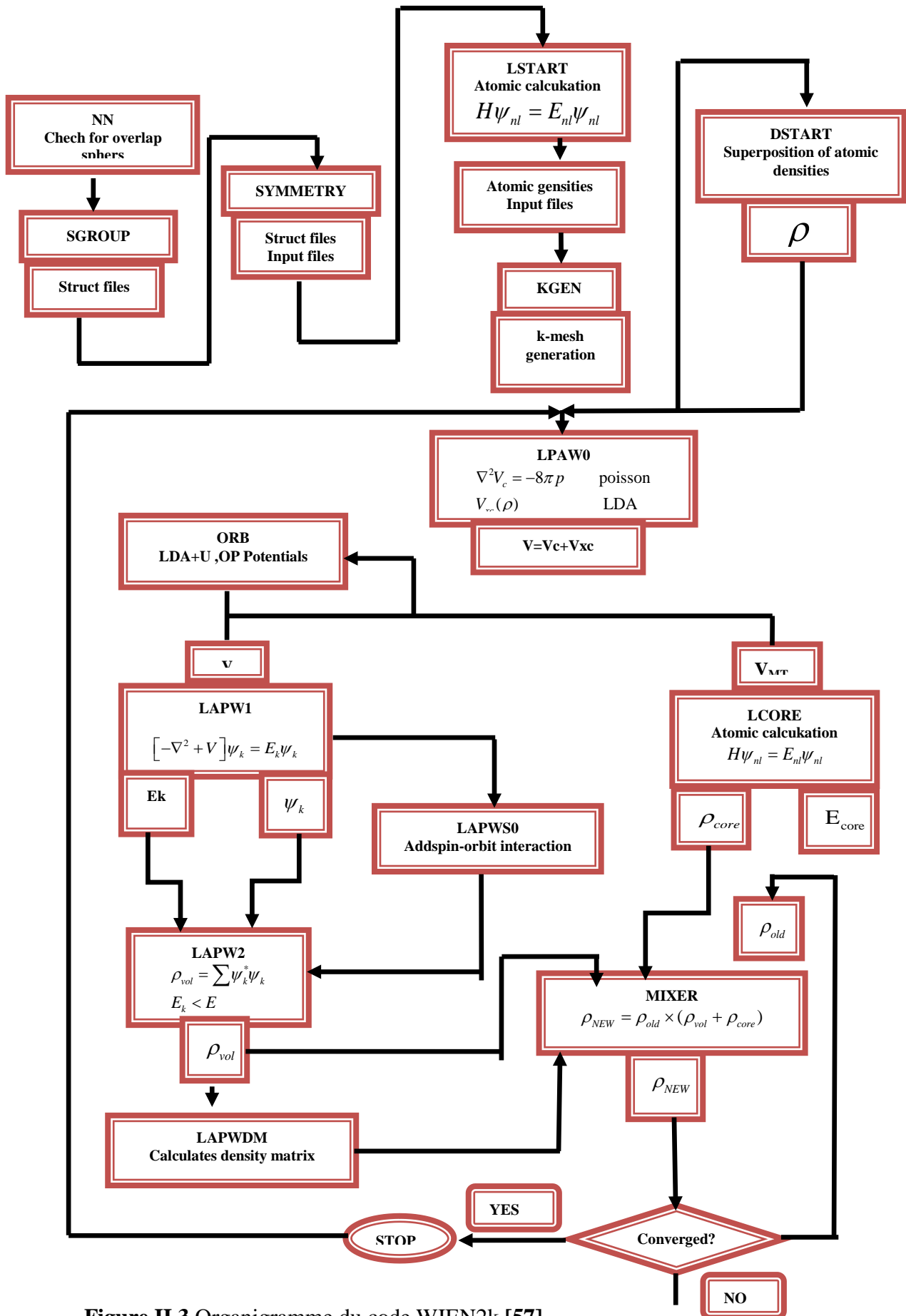


Figure II.3 Organigramme du code WIEN2k [57]

II.8.Conclusion :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées, est imposée comme un moyen relativement rapide pour simuler les propriétés structurales, élastiques, électroniques, et magnétiques de la matière. La *DFT* est un outil puissant qui présente un grand succès dans des nombreuses applications. Il existe des techniques de calcul des propriétés physiques mises au point au cours des dernières décennies, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes.

Références :

- [1] W. Heisenberg, *Z. Physik* 43, 172 (1927).
- [2] P. Kireev, *la physique des semiconducteurs*, 2ème édition Mir Moscou (1975).
- [3] M. Born, R. J. Openheimer, *Zur Quant en théorie der Molekeln*, *Ann. Phys.* 84, 457 (1927).
- [4] M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci* 76, 6062 (1979).
- [5] L. H. Thomas, *the calculations of Atomic fields*, *Proc. Cam. Phil. Soc.* 23, 542 (1927).
- [6] D. R. Hartree. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24, 89 (1928).
- [7] J.C.Slater, *the Self-Consistent Field For Molecules and Solids*, Mc Graw - Hill.N. Y (1974).
- [8] M. J. S. Dewar, *The molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, Mc Graw - Hill Ed., 57 (1969).
- [9] R.G. Parr, *The quantum Theory of Molecular Electronic Structure*, W. A. Benjamin Ed, 165 (1964).
- [10] V. Fock, *Z. Ann. Physik.* 62, 795 (1930).
- [11] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1951).
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 864 (1964).
- [13] J. P. Perdew, J.Q. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Perderson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev.* B46, 6671 (1992)
- [14] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- [15] L.H. Thomas, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 26, 376 (1930).
- [16] E. Fermi, *Z. Phys.*, 48, 73 (1928).
- [17] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Roy. Soc*, Vol 26, 376 (1930).

- [18] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, (1989).
- [19] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* 2nd ed, Wiley (2001).
- [20] J. C. Slater, *Advances in quantum chemistry* 1, 35 (1964).
- [21] W. Kohn et L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 137, 1697 (1965).
- [22] J. Harris et R. O. Jones, *J. Phys. F*4, 1170 (1974).
- [23] R. A. Harris, *J. Chem. Phys.* 81, 2403 (1984).
- [24] O. Gunnarson et B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* 13, 4274 (1976).
- [25] C. O. Alonbladh et A. C. Pedroza, *Phys. Rev. A* 29, 2322 (1984).
- [26] A. Savin, H. Stolle et H. Preuss, *Theor. Chim. Acta.* 70, 407 (1986).
- [27] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods : a step-by-step introduction.*, Institut voor Kern- en Stralingsfysica: Leuven (2002).
- [28] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, *Phys. Rev. Lett.* 22:807, (1969).
- [29] D. M. Ceperely and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett* 45, 566 (1980).
- [30] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B.* 23, p 5048 (1981).
- [31] G. Ortiz and P. Ballone, *Phys. Rev. B.* 50, p 1391 (1994).
- [32] W. Kohn, *Reviews of Modern Physics*, Vol 71, No. 5, p 1253 (1999).
- [33] A. D. Becke, *Phys. Rev. A.* 38, p 3098 (1988).
- [34] Y. Wang, J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* 45, p 13298 (1992).
- [35] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhoft, *Phys. Rev. Lett.* 77, p 3865 (1996).
- [36] S. Lardjane, *Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué: ZnO dopé au cobalt*, thèse de doctorat, université de Tlemcen (2013).
- [37] J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).

- [38] J.P. Pedrew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23(10), 5048-5079 (1981).
- [39] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett 102, 226401 (2009).
- [40] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. chem. Phys. 124, 221101 (2006).
- [41] F. Tran, P. Blaha and K. Schwarz, J. Phys. Condens. Mater 19, 196208(2007).
- [42] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal properties Vienna University of Technology, Austria (2008).
- [43] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).
- [44] C. Herring, a new method for calculating wave functions in crystals, Phys. Rev. 57, 1169-1177 (1940).
- [45] J. C. Phillips and L. Kleinman, Phys. Rev. Lett. 116, 287 (1959).
- [46] J. C. Slater, wave functions in periodic potential, Phys. Rev. 51, 846-851 (1937).
- [47] O. K. Anderson, linear methods in band theory, Phys. Rev. B 12, 3060-3083 (1975).
- [48] D. R. Hamann, Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudo potentials, Phys. Rev. Lett. 42, 662-665 (1979).
- [49] D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [50] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [51] Amel MEZIANI, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites CsCdF₃ et KZnF₃, thèse de doctorat, université de Annaba (2012).
- [52] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt L. Nordstrom, Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys. 64, 19, 1951341 (2001).
- [53] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 74, 1387 (1995).
- [54] K., C. Schwarz, Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Charge distribution and electric field gradients in YBa₂Cu₃O_{7-x}*. Physical Review B, 42(4) 2051-2061 (1990).

- [55] B.Winkler, P. Blaha, and K. Schwarz, *Ab-initio calculation of electric-fieldgradient tensors of forsterite*. American Mineralogist, **81** 545-549 (1996).
- [56] X.G. Wang, et al., *The Hematite (α -Fe₂O₃) (0001) Surface: Evidence for Domains of Distinct Chemistry*. Physical Review Letters, **81**(5) 1038-1041(1998).
- [57] P. Blaha, K. Schwartz, G. K. H.Madsen, D.Kvasnicka, J.Luittz. WIEN2K, Anaugmented plane Wave local orbitals program for calculating crystal properties properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat,Wien Austria, (2001).

Chapitre III



*Résultats et
discussion*

III.1. Introduction :

Les résultats des calculs donnés dans cette partie sont obtenus par le code **WIEN2k** [1] basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Ce code est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [2]. L'énergie d'échange et de corrélation est décrite par l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew, Burk et Ernzerhof [3], L'objectif de cette thèse est de rechercher les meilleurs moyens de comprendre les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de ces composés de type XYZ semi-Heusler LiCrZ (Z=S, Se, Te).

III.2. La structure cristalline des composés LiCrZ (Z=S, Se, et Te) :

Les composés LiCrZ (Z=S, Se, Te) sont issus de la famille des demi-Heuslers. Cette classe de matériau est caractérisée par une structure pouvant être vue comme la superposition d'une structure rock-salt et zinc-blend [4]. Cette famille de composés a une structure cubique avec le groupe d'espace N° 216 ($F\bar{4}3m$) décrit par $a=b=c$ et $\alpha=\beta=\gamma$ [60-61].

L'atome	Type I	Type II	Type III
Li	(0.25,0.25,0.25)	(0,0,0)	(0.5,0.5,0.5)
Cr	(0.75,0.75,0.75)	(0.75,0.75,0.75)	(0.75,0.75,0.75)
Z(S, Se, Te)	(0,0,0)	(0.25,0.25,0.25)	(0,0,0)

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

Les structures cristallographiques du LiCrZ (Z=S, Se, Te) et représentées respectivement par les figures III.1 et II.6 ont été obtenues par le programme de VESTA.

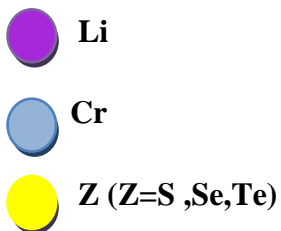
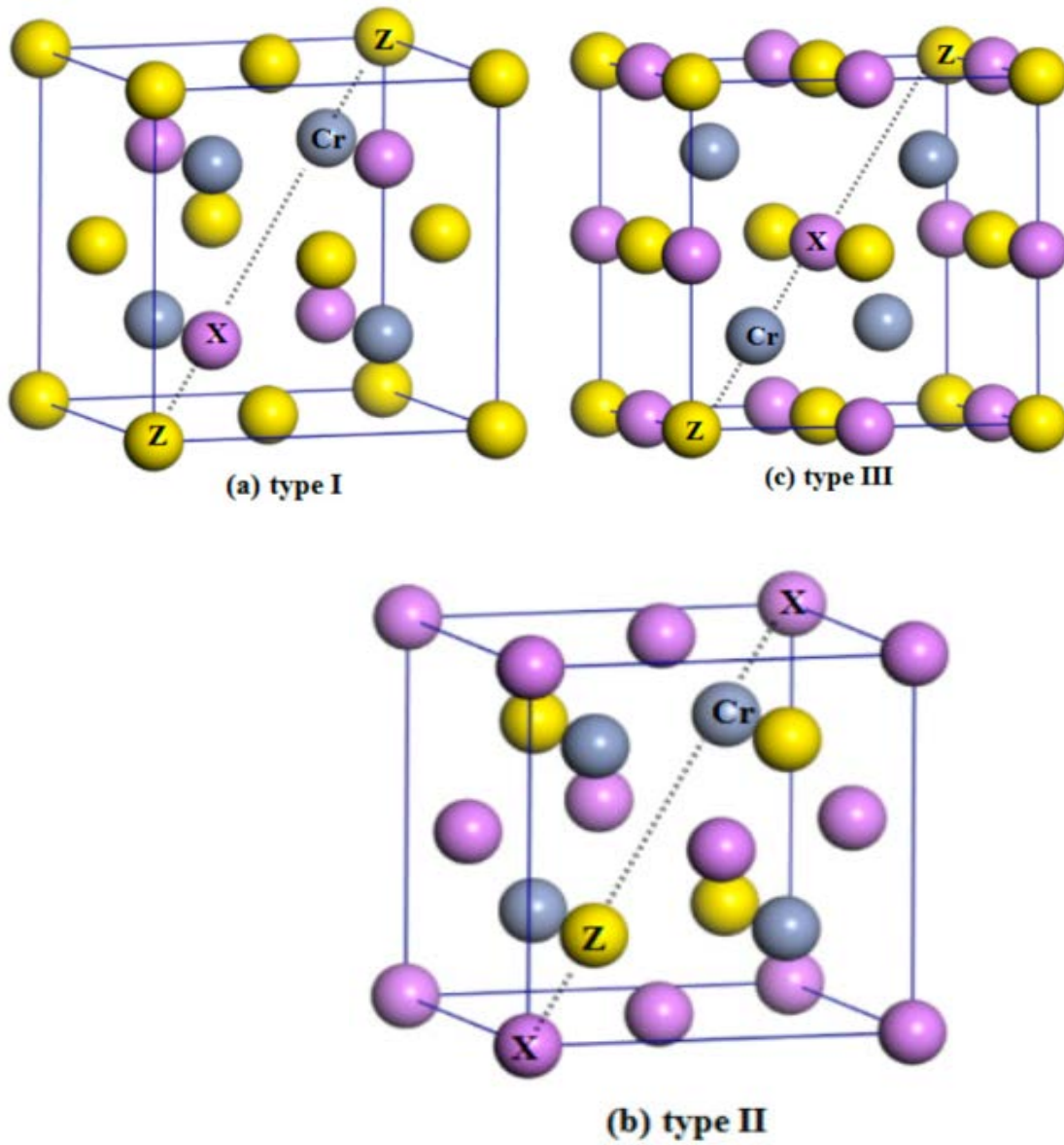


Figure.III.1 :Structure cristalline du composé $LiCrZ$ ($Z=S, Se, Te$) dans les trois types.

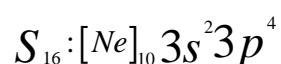
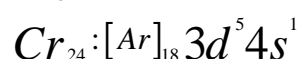
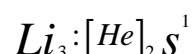
III.3. Détails des calculs :

Les résultats des calculs donnés dans cette partie sont obtenus par le code WIEN2k basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Ce code est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW). L'énergie d'échange et de corrélation est décrite par :

- l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew, Burk et Ernzerhof [3].
- l'approximation modifiée de Becke-Johnson (mBJ) [5].

Dans la méthode FP-LAPW les fonctions d'onde de Kohn et Sham sont développées en termes d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères MT pour une valeur maximale de l_{max} et en série de Fourier dans la région interstitielle. Les ondes planes sont limitées à $RMT.K_{max}=9$ (ou RMT est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{max} est le maximum du vecteur d'onde K). Le nombre de K point utilisé pour échantillonner la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque est pris égal à 800 valeur suffisante pour converger l'énergie totale. Le processus des itérations self-consistant est répété jusqu'à l'énergie de convergence inférieure ou égale à la valeur de 10^{-4} Ry. Les rayons des sphères MT (RMT) des atomes Li, Cr, Z (Z=S, Se, Te) choisis dans nos calculs sont mentionnés dans le tableau III.2.

La configuration électronique des éléments qui constituent nos trois demi-Heusler à savoir le Lithium Li, Chrome Cr, Soufre S, Sélénium Se et Tellure Te est mentionnée ci-dessous.



Les configurations des électrons de valence pour les éléments de transition sont : Li($2s^1$), Cr ($3d^5 4s^1$), S($3s^2 3p^4$), Se($4s^2 4p^4$) et Te($5s^2 5p^4$). Les composés LiCrZ (Z=S, Se, Te) présentent 13 électrons de valence.

III.3.1. Convergence de RMT*Kmax et NKpoint

Dans cette partie nous avons testé la convergence de l'énergie totale par rapport au paramètre de coupure RMT*Kmax et par rapport à la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin appelée K-points pour chacun des composés LiCrZ (Z=S, Se, Te). Pour pouvoir fixer la valeur de paramètre de coupure et déterminer le nombre de point K dans la première zone de Brillouin.

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

L'approximation GGA						
Les composés	Les Types	R _{MT} K _{max}	K _{point}	R _{MT} (Li)	R _{MT} (Cr)	R _{MT} (Z=S,Se,Te)
LiCrS	Type 1	9	800	1.86	2.16	1.86
LiCrSe	Ttype1	9	800	1.71	2.01	2.01
LiCrTe	Type1	9	800	2.21	2.5	2.5

Tableau.III.2 : Les valeurs de RMT et Kpoint de type 1 des composés LiCrZ (Z=S, Se, Te).

III.4. Optimisation structurale du composé LiCrZ (Z=S ,Se,Te):

L'étude des propriétés structurales présente un intérêt majeur, car elle permet de recueillir des informations sur la structure microscopique des matériaux et aura donc un impact relativement important sur la prédiction des autres propriétés.

III.4.1. Energies totales et paramètres de maille :

Les courbes donnant l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire sont ajustées à l'aide de l'équation de Murnaghan [6] qui est donnée par l'expression suivante :

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

(III.1)

Où B désigne le module de compressibilité.

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

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

$$B = B_0 = \left(V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V_0} \quad (\text{III.4})$$

B' désigne la dérivée du module de compressibilité.

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{III.5})$$

V_0 est le volume de l'état fondamental correspondant au paramètre a_0 du réseau. E_0 représente l'énergie correspondant au volume V_0 .

Les résultats des propriétés structurales des composés LiCrZ (Z=S,Se,Te) obtenus à partir des calculs auto-cohérent sont présentés dans le **tableau III.3**.

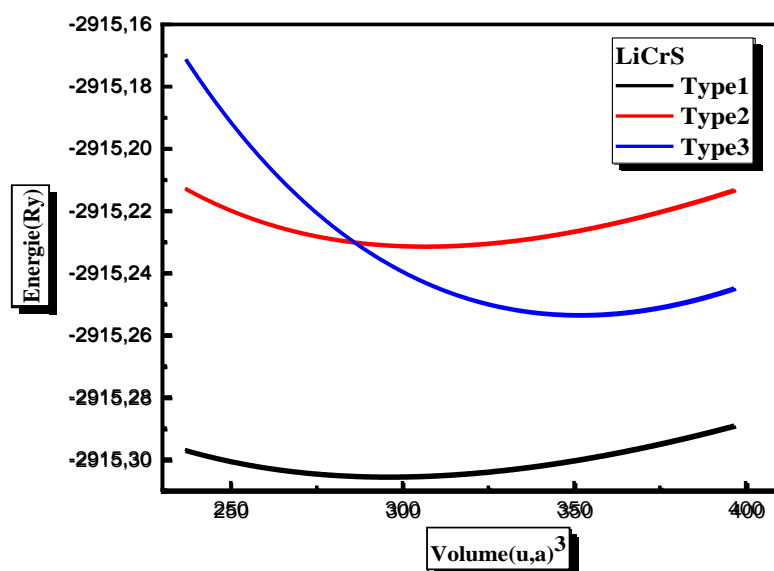
Les composés	Les types	Les grandeurs	GGA	Autre calculs
LiCrS	Type 1	a (Å)	5.7968	5.89 ^[7]
		B(GPa)	32.6521	
		E ₀ (eV)	-2915.3055	
		V ₀ (ua) ³	328.6234	
	Type 2	a (Å)	5.8007	5.82 ^[7]
		B(GPa)	48.7829	
		E ₀ (eV)	-2915.231418	
		V ₀ (ua) ³	329.2815	
	Type 3	a (Å)	5.9285	5.9 ^[7]
		B(GPa)	48.0661	
		E ₀ (eV)	-2915.233505	
		V ₀ (ua) ³	351.5332	
LiCrSe	Type 1	a (Å)	6.1573	6.19 ^[7]
		B(GPa)	36.18	
		E ₀	-6977.37054	
		V ₀	393.8282	
	Type 2	a (Å)	6.0362	6.00 ^[7]
		B(GPa)	46.5274	
		E ₀ (eV)	-6977.317841	
		V ₀ (ua) ³	371.6434	
	Type 3	a (Å)	6.1651	6.11 ^[7]
		B(GPa)	42.2849	
		E ₀ (eV)	-6977.337573	
		V ₀ (ua) ³	395.3205	
LiCrTe	Type 1	a (Å)	6.5892	6.60 ^[7]
		B(GPa)	34.4998	
		E ₀ (eV)	-15710.678945	
		V ₀ (ua) ³	482.6590	
	Type 2	a (Å)	6.3628	6.37 ^[7]
		B(GPa)	39.4009	
		E ₀ (eV)	-15710.647620	
		V ₀ (ua) ³	434.6021	
	Type 3	a (Å)	6.5121	6.60 ^[7]
		B(GPa)	38.6015	
		E ₀ (eV)	-15710.667940	
		V ₀ (ua) ³	465.9077	

Tableau .III.3 : Le paramètre de maille a (Å), le module de compressibilité B(GPa) energie E₀ (eV) et le volume V₀(u a)³.

- ❖ Les valeurs des paramètres de maille sont cohérentes avec d'autres calculs pour les Trois types de composés différents.
- ❖ Pour le composé LiCrS, le module de compression augmente du premier type I au troisième type III.
- ❖ Lors du remplacement l'atome Se au lieu des atomes S, nous avons remarqué que le paramètres de maille augmentait. avec une augmentation de module de compressibilité de type I vers le type II pour le composé LiCrSe.
- ❖ D'après le tableau et en comparant le module de compression des trois composés par rapport au premier type, le composé LiCrSe a le plus grand coefficient de compression que le reste des composés.
- ❖ On note aussi en comparant l'énergie avec le volume pour les trois composées, plus l'énergie diminue le volume et vice versa.
- ❖ Notons enfin que le paramètre du réseau croît avec la croissance du numéro atomique de l'atome Z des atomes S, Se, Te.

II.4.2. Etude de la stabilité des phases des composés LiCrZ (Z=S, Se et Te) :

Pour trouver le type le plus stable parmi les trois types pour chaque composé dans le cas magnétique, nous devons dessiner les courbes d'énergie comme indiqué dans la *figure.III.2*.



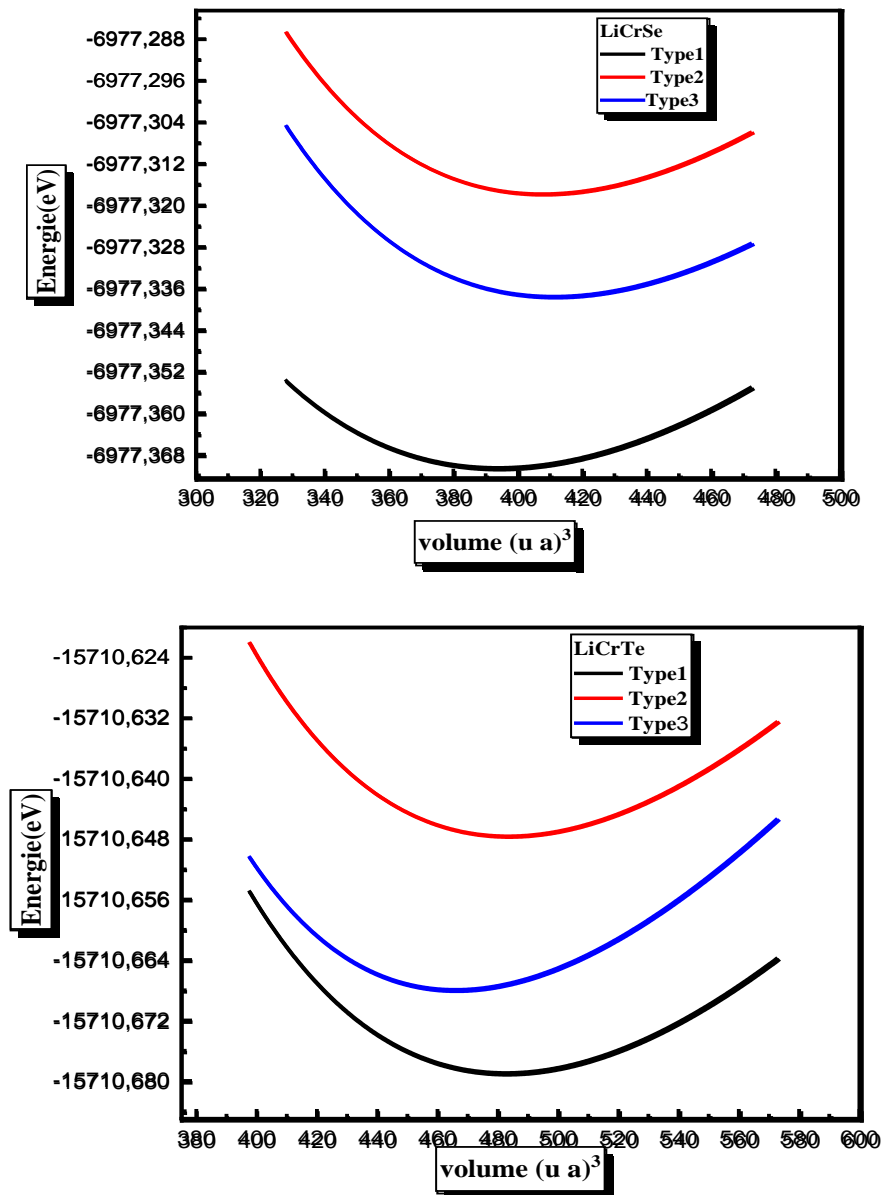


Figure .III.2: La variation de l'énergie en fonction du volume entre les trois types dans le cas magnétique des composés $LiCrZ$ ($Z=S, Se, Te$).

- La représentation de l'énergie en fonction du volume des composés $LiCrZ$ ($Z = S, Se, Te$) en le boîtier magnétique présente une stabilité structurale pour les composés de type 1 $LiCrS$, $LiCrSe$ et $LiCrTe$.

III.5. Les Propriétés électroniques des composés LiCrZ (Z=S, Se, Te)

L'importance de cette partie réside dans le fait qu'elle nous permet de déterminer et d'analyser la nature d'un composé, énergie de gap, densité d'état, distribution de charges....etc.

III.5.1. Structure de bandes d'énergie :

La théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons à l'intérieur d'un solide. Une bande d'énergie électronique résulte de l'hybridation des niveaux individuels des atomes. Les orbitales liantes forment la bande de valence et les anti-liantes forment la bande de conduction. Ces deux bandes sont séparées par une bande d'énergie interdite de largeur E_g appelée « gap » (**Figure III.3**). Ce dernier est défini par la différence d'énergie absolue entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence.

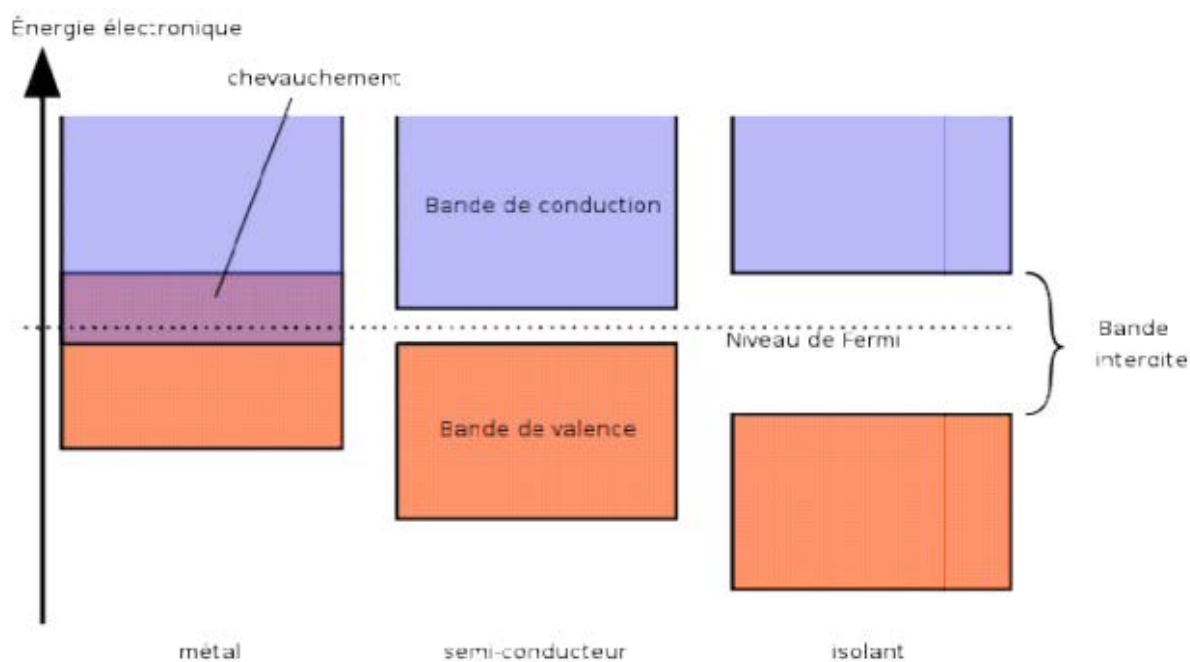


Figure III.3 Bandes de valence, bandes de conduction, bande interdite et le niveau de Fermi.

La représentation de ces bandes d'énergies dans l'espace réciproque donne les énergies permises d'un électron en fonction du vecteur d'onde k . Cette représentation est réalisée dans un sous ensemble de l'espace réciproque appelé la zone de Briouillin. La première zone de Briouillin est le volume minimale du réseau réciproque défini par la maille

primitive de *Wigner Seitz* (**figure III.4**) caractérisé par des lignes de haute symétrie : Δ , Λ , Σ et des points de haute symétrie Γ , L, U, X, W, K. Selon la position des bandes de conduction et des bandes de valence par rapport au niveau de Fermi, il est possible de faire la distinction entre un isolant, semi-conducteur, semi-métal et conducteur.

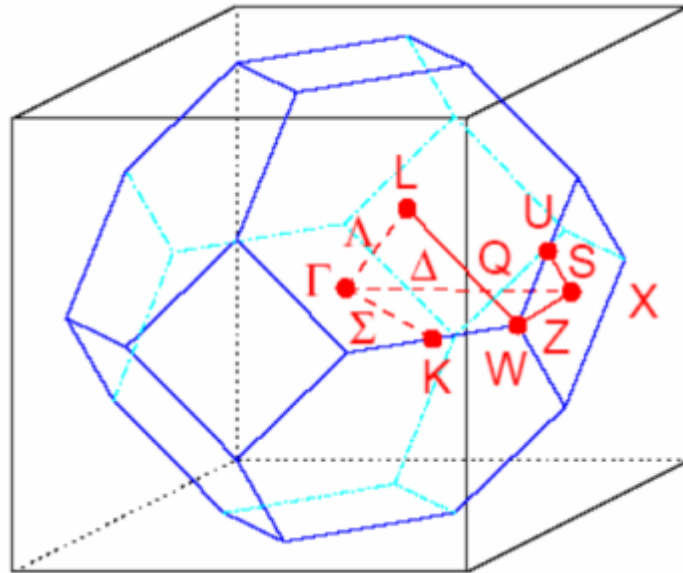


Figure III.4: La première zone de Brillouin des structures CFC

Les bandes d'énergie sont représentées dans l'espace réciproque ou seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont considérées. Les figures **III.5.a**, **III.5.b** et **III.5.c** représentent les structures de bandes d'énergie respectivement pour les composé LiCrZ ($Z=\text{S,Se,Te}$), Nous avons injecté les paramètres structuraux trouvés auparavant en utilisant l'approximation GGA, mBJ-GGA dans le type la plus stable.

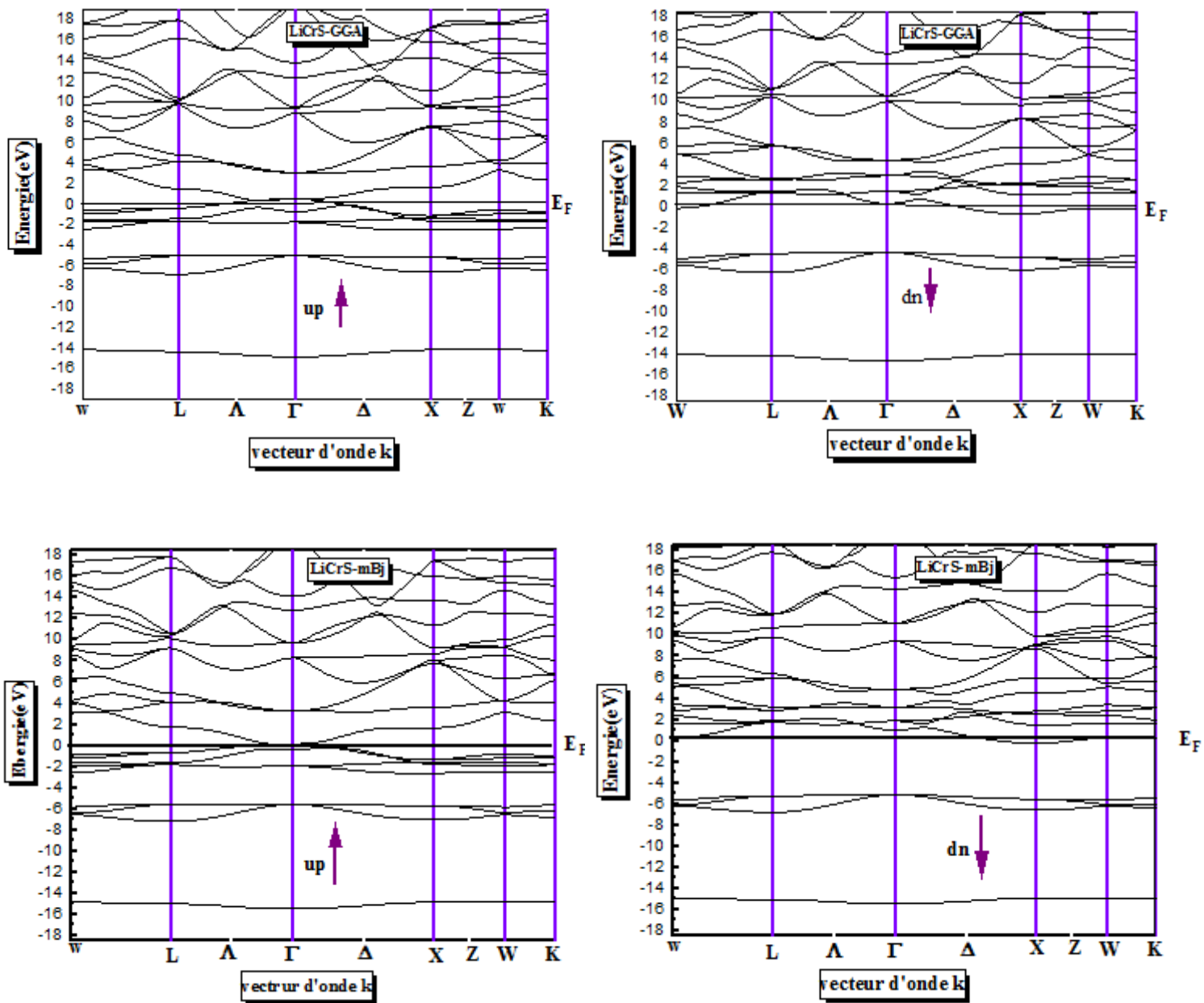


Figure .III.5.a : La Structure des bandes électroniques des spins majoritaires(U_p) et spins minoritaires (Down) du compose LiCrS calculée par GGA et mBJ-GGA.

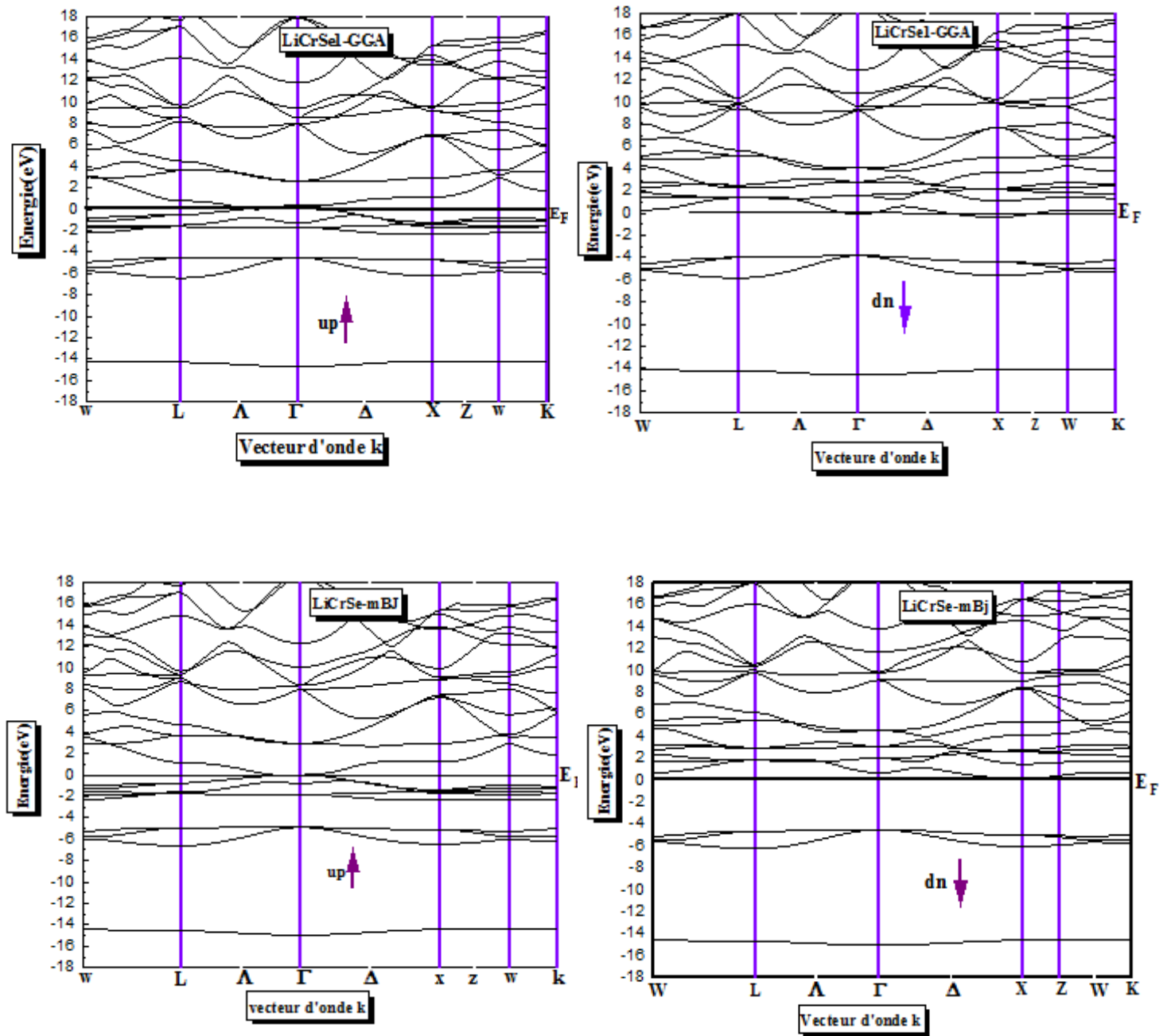


Figure .III.5.b : La Structure des bandes électroniques des spins majoritaires (Up) et spins minoritaires (Down) du composé LiCrSe calculée par GGA et mBJ-GGA.

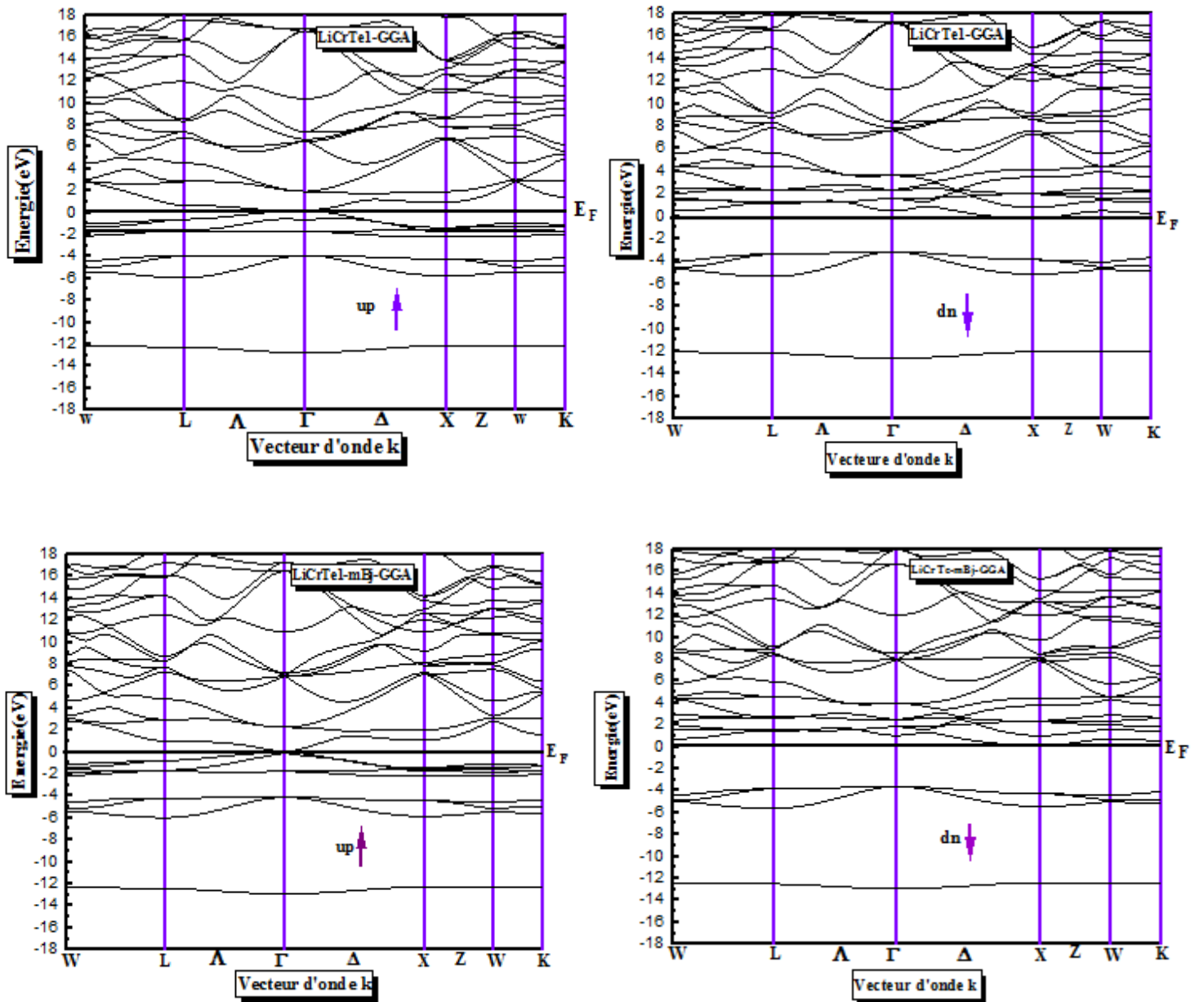


Figure .III.5.c : La Structure des bandes électroniques des spins majoritaires(Up) et spins minoritaires (Down) du composé LiCrTe calculée par GGA et mBJ-GGA.

Selon la **Figure III.5.a**: Structure de bande du composé LiCrS Type 1 Valeur approximatives de GGA et mBJ-GGA:

- Dans le cas spin majoritaires (spin up), on remarque qu'il n'y a pas de gap d'énergie, mais dans le spin minoritaires spin down), on peut observer que la fourchette de prix baisse La bande de conduction se déplace vers le haut, créant un écart d'énergie indirect entre le minimum de la bande du conduction EC situé au point X de la premier zone de Brillouin avec le maximum de la bande valence EV situé au point Γ pour les spin minoritaires , donc On peut dire que le composé LiCrS est un semi-métal avec une gap $E^{(\Gamma,X)}$.

Selon la **Figure III.5.b**: Structure de bande du composé LiCrSe Type 1 Valeu approximatives de GGA et mBJ-GGA:

- on remarque l'absence du gap énergétique pour les spins majoritaires (up), mais pour les spins minoritaires(dawn) le niveau de fermi traverse la bande de conduction qui décaler vers lebas avec l'existence d'un gap énergétique indirecte (X - Γ), donc le composé LiCrSe est un demi-métal dans les deux approximations GGA et MBJ-GGA

Selon la **Figure III.5.b**: Structure de bande du composé LiCrTe Type 1 Valeurs approximatives de GGA et mBJ-GGA:

- Dans le cas spin majoritaires on remarque l'absence du gap énergétique, mais dans le spin minoritaires on peut observe un décalage des bandes de valence vers le bas avec un décalage vers le haut des bandes de conduction qui crée un gap énergétique indirecte entre le minimum de la bande du conduction EC situé au point X de la premier zone de Brillouin avec le maximum de la bande valence EV situé au point Γ pour les spin minoritaires , donc on peut dire que le composé LiCrTe est demi-métal avec une gap $E^{(X,\Gamma)}$.

III.5.2. Gap énergétique des composés LiCrZ (Z=S, Se, Te) :

Le composé	Le spin	E _g (eV)		Autre calculs Gap(eV)
		GGA	mBj-GGA	
LiCrS	Up	/	/	/
	Dawn	3.63	4.93	
LiCrSe	Up	/	/	/
	Dawn	3.24	4.51	
LiCrTe	Up	/	/	/
	Dawn	3.15	3.616	

Tableau .III.4 : Valeurs des gaps énergétiques calculées par les deux approximations GGA et mBJ-GGA pour les composés *LiCrZ* (Z=S, Se, Te).

III.5.3. La densité d'états électronique :

La densité d'états électroniques (DOS) est une grandeur importante pour la compréhension des propriétés physiques et des propriétés de transport d'un matériau. La (DOS) quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Elle permet de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (en calculant le taux d'occupation de chaque état atomique) et par conséquent, le transfert de charge entre les atomes. Dans la méthode LAPW, la densité d'états peut être décomposée en deux densités, la première dite densité d'état totale et la seconde densité d'état partielle donnée par [8] :

$$N(E) = N^{out}(E) + \sum_{l,t} N_l^t(E) \quad (\text{III.6})$$

Où : $N_l^t(E)$ est le nombre d'états (électron) faisant inclure le spin par eV et la cellule unité à l'énergie E qui réside dans la sphère atomique.

$N^{out}(E)$ est le nombre d'états (électron) faisant inclure le spin par eV et la cellule unité à l'énergie E, qui réside dans la région interstitielle.

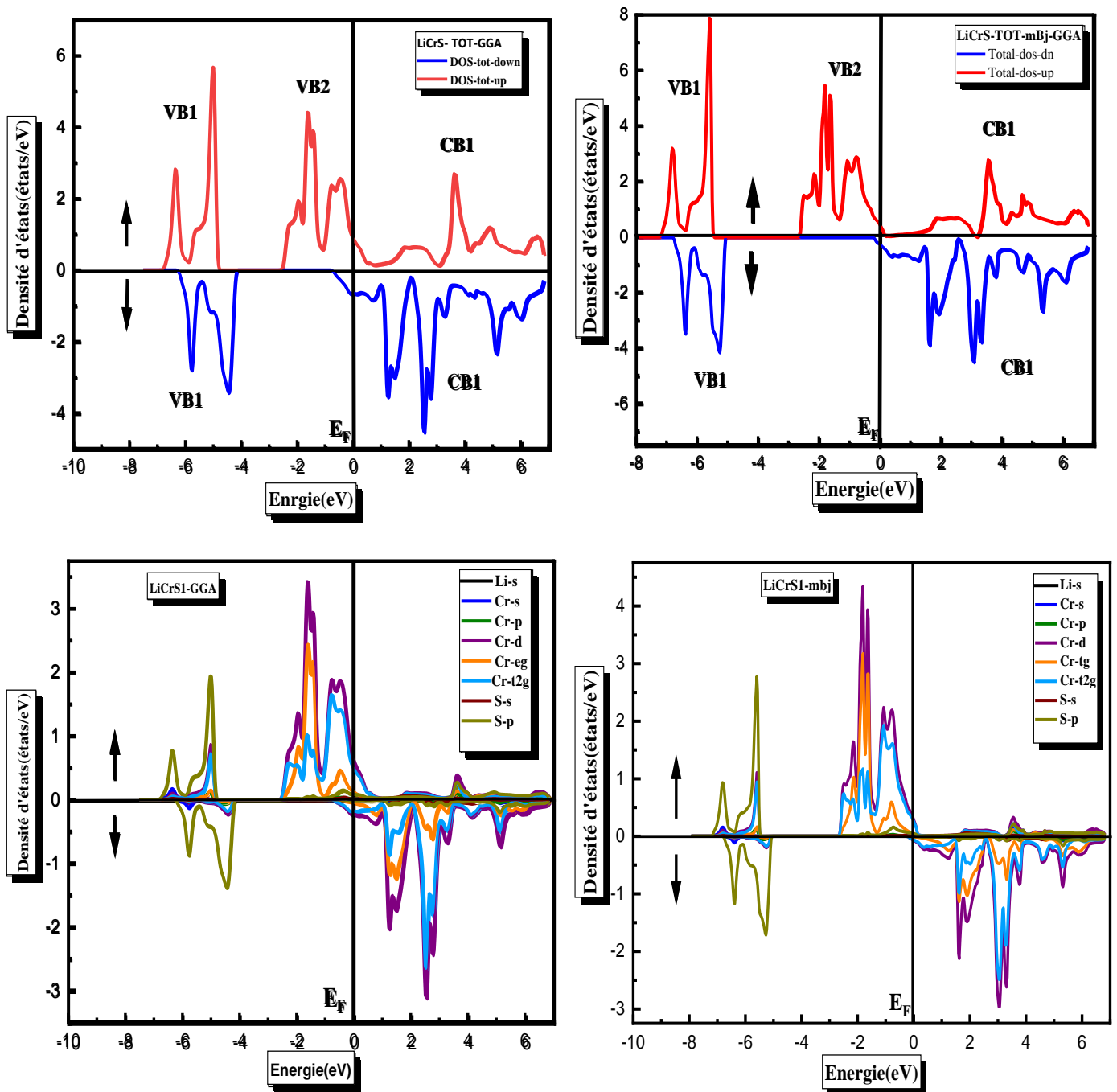


Figure .III.6.a : La densité d'états électroniques totales et partielles du LiCrS dans le type 1 calculée par approximations GGA et mBj-GGA.

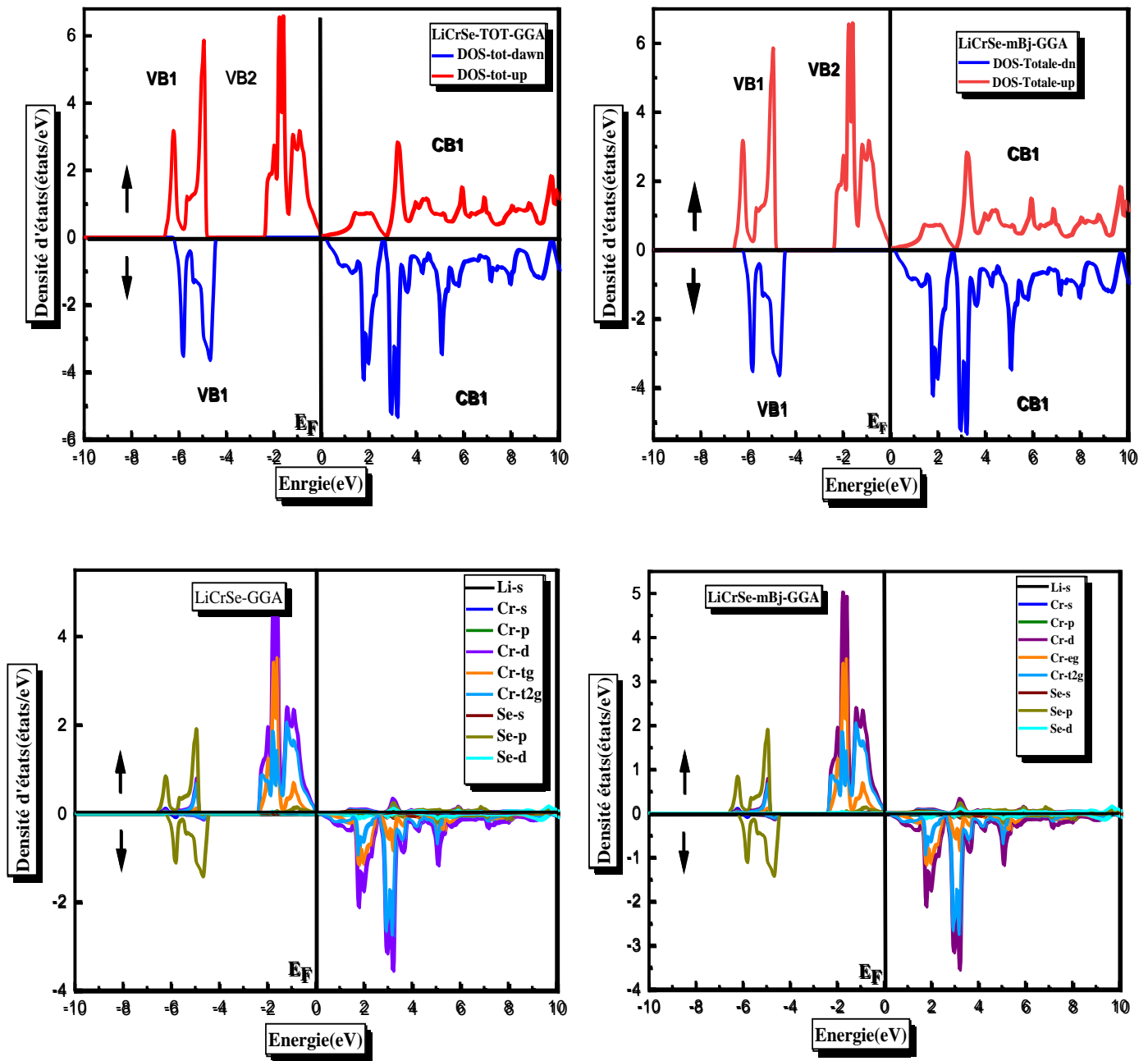


Figure .III.6.b : La densité d'états électroniques totales et partielles du LiCrSe dans le type 1 calculée par les deux approximations GGA et mBj-GGA.

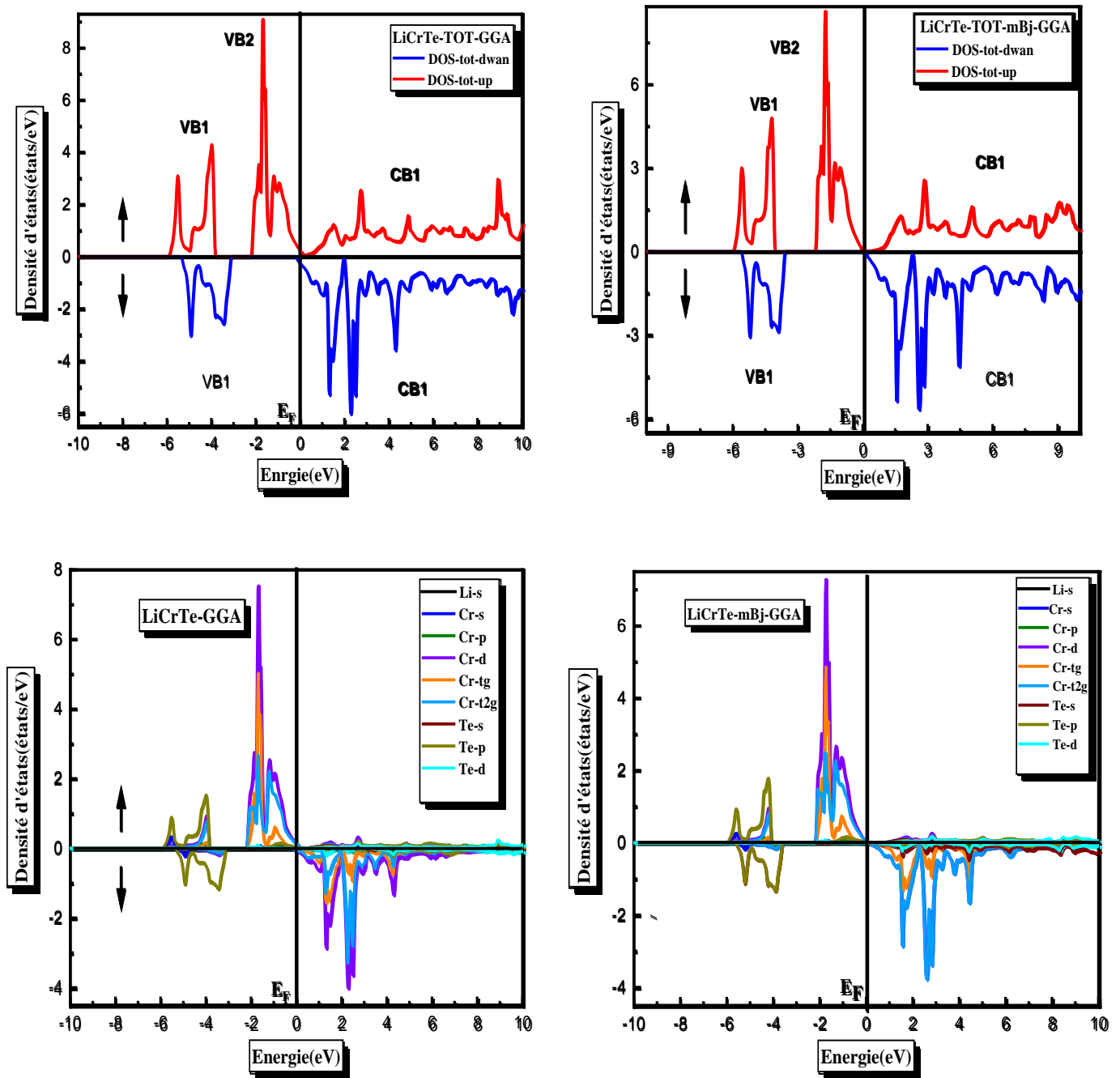


Figure .III.6.c : La densité d'états électroniques totales et partieles du LiCrTe dans le type 1 calculée par les deux approximations GGA et mBJ-GGA.

Les figures III.6.a, III.6.b, III.6.c montre la densité totale et la densité partielle de l'état. Composé LiCrZ (Z = S, Se, Te) calculé par GGA et mBJ-GGA Nous avons remarqué En ce qui concerne la division des régions, il existe des similitudes entre les nombres Contribution depuis l'orbite. D'après la figure:

➤ **Les composées LiCrS pour les deux approximations GGA et mBJ-GGA.**

✓ **Pour le cas des spins up :**

- Nous avons remarqué que la bande de valence contient deux régions d'énergie La différence entre eux est séparée par des espaces, nous les appelons VB1, VB2.
- La partie de VB1 comprise entre (-6.78 eV et -4.78 eV) est déterminée par la contribution de l'orbitale « p » de l'atome S .
- La partie VB2 entre (-2.3 eV et E_F) est principalement composée de L'orbitale « d » de l'atome Cr.

✓ **Pour le cas des spins down :**

- La bande de valence contient une région d'énergie VB1 entre (-6.26eV et -4.2 eV) Déterminé par la combinaison de l'orbitale « p » de l'atome S .
- En CB1: Pour la bande de valence, nous contribuons beaucoup à l'orbitale « d » de l'atome Cr.

➤ **Les composées LiCrSe pour les deux approximations GGA et mBJ-GGA.**

✓ **Pour le cas des spins up :**

- Nous avons remarqué que la bande de valence contient deux régions d'énergie La différence entre eux est séparée par des espaces, nous les appelons VB1, VB2.
- La partie de VB1 comprise entre (-6.58 eV et -4.16 eV) est déterminée par la contribution de l'orbitale « p » de l'atome Se .
- La partie VB2 entre (-2.44 eV et E_F) est principalement composée de L'orbitale « d » de l'atome Cr.

✓ **Pour le cas des spins down :**

- La bande de valence contient une région d'énergie VB1 entre (-6.26eV et -4.49 eV) Déterminé par la combinaison de l'orbitale « p » de l'atome Se .
- En CB1: Pour la bande de valence, nous contribuons beaucoup à l'orbitale « d » de l'atome Cr.

➤ **Les composées LiCrTe pour les deux approximations GGA et mBJ-GGA.**

✓ **Pour le cas des spins up :**

- Nous avons remarqué que la bande de valence contient deux régions d'énergie La différence entre eux est séparée par des espaces, nous les appelons VB1, VB2.
- La partie de VB1 comprise entre (-5.89 eV et -3.86 eV) est déterminée par la contribution de l'orbitale « p » de l'atome Te .
- La partie VB2 entre (-2.2 eV et E_F) est principalement composée de L'orbitale « d » de l'atome Cr.
- ✓ **Pour le cas des spins down :**
 - La bande de valence contient une région d'énergie VB1 entre (-5.32eV et -3.05 eV) Déterminé par la combinaison de l'orbitale « p » de l'atome Te .
 - En CB1: Pour la bande de valence, nous contribuons beaucoup à l'orbitale « d » de l'atome Cr.
- ❖ **Veillez noter que les orbitales s des atomes Li, Cr, Z(S,Se,Te) et les orbitales « p » de l'atome Cr contribuent pour Les composés LiCrZ (Z = S, Se, Te) sont faibles.**
- Afin de confirmer l'existence du gap énergétique, la densité totale a été calculée à ce niveau La polarisation de spin de Fermi passe Les relations suivantes:

$$p = \frac{N(E_F)^\uparrow - N(E_F)^\downarrow}{N(E_F)^\uparrow + N(E_F)^\downarrow} \quad \text{(III.7)}$$

Pour la polarisation de spin, nous avons trois situations:

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

Tableau .III.5: Les différents types de polarisation en spin.

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

L'approximation	N(E _F)			
	Composé	N(E _F)↑	N(E _F)↓	P%
GGA	LiCrS	11.91	8.5	16.70%
	LiCrSe	5.80	4.68	10.69%
	LiCrTe	0.16	0.13	10.34%
	LiCrS	0.41	0.11	57.69%
mBj-GGA	LiCrSe	0.63	0.00	100%
	LiCrTe	0	0	0%

Tableau .III.6 : La densité électronique totale N(E_F) up et down de Fermi avec les deux approximations GGA et mBJ-GGA avec la polarisation P pour les composés *LiCrZ* (Z=S, Se, Te).

D'après les résultats du **tableau III.7** , il est clair que le composé LiCrSe a une polarisation en spin P=100% avec une densité électronique au niveau de fermi N(E_F) ce qui confirme que le composé est un demi-métal.

III.6. Les propriétés magnétiques des KCrZ (Z=S, Se, Te) :

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

Selon la mécanique quantique, le moment magnétique total (somme des moments magnetiques Orbitals et de Spin) a écrit:

$$\vec{m} = \vec{m}_{or} + \vec{m}_s = \mu_B \vec{L} - 2\mu_B \vec{S} \quad (\text{III.8})$$

III.6.1. Moment magnétique des composés LiCrZ (Z=S, Se et Te) :

Dans ce travail, Les valeurs du moment magnétique calculées par les approximations GGA et mBJ-GGA est comparé aux résultats théoriques existants .

Les résultats obtenus sont présentés dans le **tableau III**

Le composé	Type	Les grandeurs	Nos calculs		Autre calculs
			GGA	mBj	
LiCrS	Type1	M(Interstitielle)	0.81269	0.91373	
		M(Li)(μ_B /atom)	0.02223	0.02628	-0.08 ^[8]
		M(Cr)(μ_B /atom)	3.66858	3.95185	5.04 ^[8]
		M(S)(μ_B /atom)	0.00350	0.02293	-0.14 ^[8]
		M(Tot)(μ_B /atom)	4.44699	4.91473	4.82 ^[8]
LiCrSe	Type1	M(Interstitielle)	1.18589	1.13213	/
		M(Li)(μ_B /atom)	0.01429	0.01422	-0.08 ^[8]
		M(Cr)(μ_B /atom)	3.67855	3.86109	5.16 ^[8]
		M(Se)(μ_B /atom)	-0.00485	-0.00727	-0.16 ^[8]
		M(Tot)(μ_B /atom)	4.87389	5.00017	4.92 ^[8]
LiCrTe	Type1	M(Interstitielle)	0.75943	0.69781	/
		M(Li)(μ_B /atom)	0.02590	0.02637	-0.02 ^[8]
		M(Cr)(μ_B /atom)	4.16715	4.27930	5.30 ^[8]
		M(Te)(μ_B /atom)	-0.00919	-0.00336	-0.32 ^[8]
		M(Tot)(μ_B /atom)	4.94329	5.00012	4.95 ^[8]

Tableau.III.7: Les valeurs du moment magnétique total (μ_B) et le moment magnétique partielle des atomes (Li, Cr, S, Se, Te) calculée par l’approximation GGA et mBJ-GGA comparé avec d’autres calculs théoriques.

D'après le tableau **III.7**, nous voyons:

- ❖ L'atome de chrome Cr contribue de manière significative par rapport au reste des autres atomes dans les composés LiCrZ (Z = S, Se, Te).
- ❖ moment magnétique total est égal à $5\mu_B$ (Z = S, Se, Te), nous concluons que l'atome Z n'a aucun effet sur le moment magnétique total.
- ❖ Le moment magnétique total du composé LiCrZ (Z = S, Se, Te) est de $5\mu_B$, suivez les règles Le S-P amélioré récemment proposé par Damewood et al. [10]

$$M_t = (Z_t - B)\mu_B \quad \text{(III.9)}$$

ou alors Z_t est le nombre total d'électrons de valence du composé LiCrZ ($Z = \text{S, Se, Te}$).

Références :

- [1] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, WIEN97, Vienna University of Technology (1997)
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [3] W.Zhigang and R.E.Cohen. Phys.Rev.B 73, 235116 (2006).
- [4] F.Casper, T.Graf, S.Chadov, B.Balke, et F.Felser. Semiconductor Science and Technology, 27, 063001 (2012).
- [5] A. D. Becke and E. R. Johson, J. chem. Phys.124, 221101 (2006).
- [6] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390(1944).
- [7] Wang, Xiaotian, Zhenxiang Cheng, and Guodong Liu. *Materials*, 10.9 ,1078(2017).
- [8] A.Akriche, Etude des propriétés physiques des HEUSLER de type X₂MnY(X=Co, Ni .Y=Sn, Al, Ge) par la méthode FP-LMTO, thèse de doctorat en Physique, Oran (2016).
- [9]A. Kokalj, *Comp. Mater. Sci.*, 28,155-168(2003).
- [10]L.Damewood,B.Busemeyer, M. Shaughnessy, C.Y. Fong, L.H. Yang, et C. Felser, *Phys. Rev. B*91, 064409.(2015).

Conclusion générale :

Les travaux de recherche effectués dans le cadre de cette thèse portaient sur une étude théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de trois demi-Heuslers cubiques en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'énergie d'échange et corrélation est traitée par l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Ce travail vise à compléter les données actuellement disponibles sur la classe des demi-Heuslers.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés aux propriétés structurales et électroniques, les résultats de la structure de bande montrent que les composées LiCrZ ($Z=\text{S,Se,Te}$) présente un chevauchement entre les bandes d'énergie de valence et de conduction au niveau de l'énergie de Fermi E_F , ce qui affirme que les composées a un caractère métallique. Les LiCrZ ($Z=\text{S,Se,Te}$) revêt le caractère d'un semi-métal car sa structure du spin down présente un chevauchement au niveau de l'énergie de Fermi tandis que sa structure du spin up présente un léger gap d'énergie.

- Nos résultats montrent une stabilité de structure pour le type I des composés LiCrS , LiCrSe et LiCrTe .
- Notons que le paramètre du réseau croît avec la croissance du numéro atomique de l'atome Z des atomes S, Se, Te.
- Les valeurs de paramètre de maille sont en accord avec les autres calculs pour les trois composés dans différentes types.
- résultats de la structure de bande montrent que les composées LiCrZ ($Z=\text{S,Se,Te}$) présente un chevauchement entre les bandes d'énergie de valence et de conduction au niveau de l'énergie de Fermi E_F , ce qui affirme que les composées a un caractère métallique.
- Les composés LiCrZ ($Z=\text{S,Se,Te}$) revêt le caractère d'un semi-métal car sa structure du spin down.
- Les densités d'états totales et partielles sont presque similaires pour toutes les composés KCrZ ($Z=\text{S, Se, Te}$) tel que l'orbitale d de l'atome Cr a une contribut forte

par comparaison des autres orbitales s et p, pour les autres atomes Li , Cr,(Z=S, Se, Te)qui ont une contribution faible.

الملخص

يتمثل هذا العمل في الدراسة النظرية لخصائص البنيوية, الالكترونية و المغناطيسية لمركبات نصف هسلر LiCrZ ($Z=\text{S, Se, Te}$) التي تمتلك تصرف نصف معدن (demi-métallique) و كذلك عزم مغناطيسي إجمالي كبير يصل الى $5\mu\text{B}$ حيث أن لها تطبيقات واسعة في مجال السبين الالكتروني, و ذلك باستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) و التي تركز على النظرية الدالية للكثافة (DFT). استعملنا تقريب التدرج المعمم (GGA) لأجل حساب كمون التبادل- الارتباط (XC). قمنا بحساب الخواص البنيوية و المغناطيسية و كانت النتائج المحصل عليها متوافقة مع النتائج النظرية المتوفرة لدينا. و لدراسة الخصائص الالكترونية استخدمنا تقريب mBj-GGA

الكلمات المفتاحية: سبائك نصف هسلر, نصف معدن, النظرية الدالية للكثافة (DFT).

Abstract

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

Keywords: half-Heusler alloys, half-metal, density functional theory (DFT).

Résumé

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

Mots clés: les alliages half-Heusler, demi-métal, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

