

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT PHYSIQUE  
N° ..... /2024



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

**Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique**

Par : HAMANI Farida

**Intitulé**

Etude ab-initio des propriétés structurales élastiques  
électroniques , et magnétiques et magnétiques des  
alliages Heusler quaternaires **CoFeYSb** ( Y=V , Ti )

Soutenu le 10/06/2025

Devant le jury composé de :

H BAAZIZ

Université de M'sila

Président

I . BENSEHIL

Université de M'sila

Rapporteur

T . GHALLAB

Université de M'sila

Examineur

**Année universitaire : 2025/2024**

# **Remerciements**

*Avant tous , nous exprimons notre profonde reconnaissance à Allah , le tout- puissant , pour ses innombrables bienfaits , et pour nous avoir accordé la santé , la persévérance et la force nécessaire à l'aboutissement de ce travail .*

*Nous adressons nos sincères remerciements à notre encadrante , Dr Bensehil Ilhem , pour proposé et dirigé ce travail avec rigueur et bienveillance , et pour avoir mis à notre disposition son temps , ses conseils avisés , sa compétence , ainsi que son humilité et sa bonne humeur , qui ont été d'un grand soutien tout au long de ce projet .*

*Nos remerciements vont également au président de jury **BAAZIZ HAKIM** et les membres **TORKIA GHALLAB** et **ILHEM BENSEHIL** pour avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce travail*

*Nous profitons de cette occasion pour remercier chaleureusement l'ensemble des enseignants et du personnel du département de physique de l' ' université de M'sila , pour leur encadrement , leurs conseils précieux durant notre mémoire .*

*Enfin , nous remercions toutes les personnes qui , de près ou de loin , ont contribué à la réussite de ce projet .*

*Ce travail à été accompli au sein du laboratoire de physique et chimie des matériaux, Faculté de physique , Université Mohamed Boudiaf de M'sila .*

# ***Dédicaces***

## ***Grâce à Dieu***

*Je dédie mon travail en premier degré à : mon père HAMANI Djelloul que Dieu ait pitié de son âme et ma mère : Fatima , en espérant qu'ils seront toujours fiers de moi , à mon Mari Farid qui m'a encouragé et à mon adorable encadrante Bensehil Ilhem qui m'a guidé au bon sens à chaque fois que je dérappe .*

*A mes chères sœurs : Zoubida , Naima , Nadjet , Nabila , Rima*

*.Bouchra*

*mes chers frères : Samir, Djamel, Imed.*

*A mon cœur mes chers enfants ( Yasmine , Aya , Mohamed , Ihsène , et mon poussin Fatima qui m'ont soutenus durant mon trajet sans cesse .*

*A mes amies : Fatiha, Ourida , Amel , Naziha , Meriem .*

***HAMANI FARIDA***

## Table des matières

Remerciements .....	i
Dédicaces.....	ii
Table des matières .....	iii
Listes des figures.....	vi
Listes des tableaux .....	2
Introduction générale .....	2
<b>Chapitre I : Magnétisme et Alliages Heusler</b>	
I.1 Introduction .....	6
I.2 Magnétisme microscopique.....	6
I.3 Classification des matériaux magnétiques.....	7
I.3.1 les matériaux diamagnétiques.....	7
I.3.2 Matériaux paramagnétiques.....	7
I.3.3 matériaux Ferromagnétiques .....	7
I.3.4 matériaux anti ferromagnétiques .....	8
I.3.5 matériaux ferrimagnétiques .....	8
I.4 le magnétisme macroscopique.....	9
I.5 Anisotropie magnétique.....	10
I.6 Les type d'anisotropie magnétique .....	11
I.6.1 Anisotropie magnétocristalline.....	11
I.6.2 Anisotropie de forme.....	11
I.6.3 Anisotropie magnétoélastique .....	12
I.7 Alliages Heusler .....	12
I.7.1 Introduction .....	12
I.7.2 Les types d'alliages Heusler.....	13
I.8 les demi métaux.....	14
1.9 les semi-conducteurs.....	14
1.10 La spintronique.....	15
1.11 la courbe de Slater - Pauling.....	16
RÉFÉRENCES.....	18

## Chapitre II : La théorie de la fonctionnelle de la densité

II.1 Introduction.....	22
II.2 L'équation de schrödinger.....	22
II.3 la théorie Thomas- Fermi.....	23
II.3.1 Introduction.....	23
II.3.2 Limites et correction.....	25
II.4 l'approximation de born- openHeimer (adiabatique).....	25
II.5 Les approximations Hartree et HarteeFock:.....	25
II.5.1 Hartree.....	25
II.5.2 l'approximation HarteeFock.....	26
II.6 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	27
II.7 Théorème de Hohenberg et Kohn.....	27
II.9 Résolution de l'équation de Kohn -Sham.....	29
II.10 Approximation de l'échange- corrélation.....	31
II.10.1 1Approximation de la densité local (LDA).....	31
II.10.2 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	32
II.11 Méthode des pseudo potentiels.....	32
II.12 La base d'ondes planes.....	33
II.13 Le code CASTEP.....	34
II.13.1 Optimisation géométrique.....	34
II.13.2 Structure des bandes électroniques.....	34
II.13.3 Densités d'États.....	34
II.13.4 Population électronique.....	35
II.13.5 Calcul des constantes élastiques.....	35
RÉFÉRENCES.....	36

### **Chapitre III : Résultats et Discussion**

III.1 Introduction.....	40
III.2 Paramètres de calculs.....	40
III.3 Propriété structurales des composés CoFeYSb.....	42
III.3.1 Structure cristalline.....	42
III.3.2 État d'équilibre.....	46
III.4 Etude du comportement élastique.....	47
III.5 Propriété électronique des composés CoFeYSb.....	52

III.5.1 Zone de Brillouin.....	52
III.5.2 Structure de bande d'énergie .....	52
III.5.3 Densités d'États (TDOS, PDOS) .....	54
III.6 Propriétés magnétiques des composés CoFeYSb .....	58
III.5.1 Moment magnétique .....	57
III.6 Le code castep .....	58
III.6.1 L'optimisation géométrique .....	58
BIBLIOGRAPHIE.....	61
Conclusion générale.....	64
Résumé	

## Liste des figures

<b>Figure I.1.</b> Schéma montrant les différents arrangements magnétiques .....	9
<b>Figure I.2.</b> Représentation du cycle d'hystérésis.....	10
<b>Figure.I.3</b> construction schématique des composés Heusler .....	14
<b>Figure.I.4.</b> Structure des bandes d'énergie dans un semi-conducteur .....	15
<b>Figure I.5.</b> La courbe de slater-pauling.....	16
<b>Figure.II.1.</b> Principe du cycle auto-cohérent .....	31
<b>Figure.III.1.</b> Arrangement des atomes Co, Fe, Y, Sb dans les configurations $Y_I$ , $Y_{II}$ , $Y_{III}$ .....	43
<b>Figure.III.2.</b> la structure cristalline des composés Heusler . cellule conventionnelle : (a): CoFeTiSb , (b) : CoFeVSb.....	43
<b>Figure.III.3.</b> L'énergie totale en fonction du volume de la cellule unitaire pour les configurations ferromagnétiques et paramagnétiques de CoFeVSb et CoFeTiSb.....	44
<b>Figure.III.4.</b> Modèles 3D des surfaces tridimensionnelles du module de young et de module de cisaillement (a) CoFeVSb , (b) CoFeTiSb , et (c), (d) les sections transversales des modules dans des plans séparés respectivement .....	51
<b>Figure.III.5.</b> structures de bandes polarisées de CoFeYSb ( Y = Ti , V ) en spin à leur réseau d'équilibre.....	54
<b>Figure.III.6.</b> La densité totale et partielle d'états du CoFeYSb .....	56
<b>Figure.III.7.</b> diagrammes illustrant les origines de l'écart entre la majorité et la minorité de CoFeYSb (Y=V, Ti).....	58

## Liste des tableaux

<b>Tableau.III.1.</b> la configuration électronique des éléments .....	41
<b>Tableau.III.2.</b> les trois différentes occupation alliages Heusler quaternaires CoFeYSb (Y= V, Ti) dans la structure type Y .....	42
<b>Tableau.III.3.</b> Valeurs d'énergies totales des structures YI , YII , YIII.....	44
<b>Tableau.III.4.</b> paramètres structuraux et énergetiques calculés pour les alliages Heusler CoFeYSb (Y=V,Ti) avec la constante de maille d'équilibre ( $a_0$ ) , le volume unitaire ( $V_0$ ) , le module de compressibilité (B) , la dérivée du module par rapport à la pression (B'), l'énergie de cohésion ( $E_{(coh)}$ ) et l'énergie de formation ( $E_{(for)}$ ) .....	47
<b>Tableau.III.5.</b> .....	53
<b>Tableau.III.6.</b> le moment magnétique total ( $m_{tot}$ ) , $m(Fe)$ , $m(Y)$ , $m(Co)$ , en $\mu B$ , gap d'énergie ( $E_g$ ) en (ev) , la polisation P% .....	59

# **Introduction général**

### Introduction générale

La compréhension des propriétés physico-chimiques des matériaux solides est au cœur de la physique de l'état solide, une branche essentielle de la physique moderne qui vise à relier les propriétés macroscopiques des matériaux à leur structure atomiques et électroniques. L'objectif fondamental de cette discipline est de prédire le comportement des matériaux à partir des lois de la mécanique quantique, et notamment de résoudre l'équation de Schrödinger pour des systèmes complexes. Toutefois cette résolution analytique n'est réalisable que pour des systèmes extrêmement simples, tels que l'atome d'hydrogène. Pour les systèmes solides, contenant un très grand nombre d'électrons, cette tâche devient inabordable [1]. Pour surmonter cette difficulté, deux approches principales ont vu le jour : les méthodes semi-empiriques, qui s'appuient sur des ajustements à partir de données expérimentales, et les méthodes ab-initiaux, dites "de premiers principes", qui reposent uniquement sur les lois fondamentales. Parmi ces dernières, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est imposée comme l'une des plus puissantes et fiables. Introduite par Hohenberg, Kohn et Sham [2]. La DFT transforme un problème complexe à N corps en un problème beaucoup plus simple en fonction de la densité électronique, tout en conservant une bonne précision dans les résultats. Elle repose aussi sur la considération que l'énergie totale du système est une fonctionnelle la densité électronique. Dans ce contexte, les avancées numériques et la puissance de calcul moderne permettent aujourd'hui d'exploiter efficacement la DFT grâce à des codes spécialisés comme CASTEP, qui utilise une base d'onde planes (PW) et des pseudopotentiels (PP), combinés à des approximations telles que GGA (Generalized Gradient approximation) pour traitement des effets d'échange - corrélation. Ce formalisme permet une modélisation rigoureuse des matériaux, notamment ceux d'intérêt technologique [3].

L'une des classes de matériaux les plus prometteuses dans le domaine des applications magnétiques et électroniques est celle des alliages de Heusler. Découverts au début du XXe siècle par Friedrich Heusler, ces alliages initialement  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  ont la particularité étonnante de présenter des propriétés ferromagnétiques, bien que leurs constituants ne soient pas magnétiques individuellement [4]. Certains composés de cette famille de matériaux présentent un gap énergétique dans une direction de spin au niveau de Fermi, alors que dans l'autre direction de spin, ils peuvent présenter un caractère métallique. Cette propriété a d'importantes applications dans les dispositifs spintroniques [5]. La spintronique ou électronique de spin, est un domaine de la physique et de la micro-électronique qui exploite

non seulement la charge électrique des électrons (comme dans l'électronique classique), mais aussi leur spin, une propriété quantique liée au moment magnétique de l'électron. Son développement réel a commencé après la découverte de la magnéto-résistance géante (GMR) par A. Fert et P. Grünberg (prix Nobel en physique pour l'année 2007). Par la suite, la spintronique a montré des progrès intéressants justifiée par l'apparition de la magnéto-résistance à effet tunnel (TMR), sans oublier ses applications telles que les capteurs magnétiques, le stockage magnétique comme les mémoires magnétiques aléatoire non volatiles, et les têtes de lecture et écriture magnétique de l'information [6]. Les alliages de Heusler se retrouvent sous plusieurs formes, tels que métaux, semi- métaux ou semi- conducteurs [5]. Les études récentes se sont basées sur les propriétés physiques des alliages Heusler quaternaires de forme  $XX'YZ$  ( $X, X', Y$  sont des métaux de transition, et  $Z$  est un élément du groupe principal), qui se cristallisent dans la structure de type  $LiMgPdSb$ , du groupe d'espace  $216(F -43m)$ , contrairement aux alliages Heusler ternaires ( $X_2YZ$  et  $XYZ$ ).

Dans ce mémoire, nous nous intéressons aux composés quaternaires  $CoFeVSb$  et  $CoFeTiSb$ , formés principalement de métaux de transition (Co, Fe, V ou Ti) et  $Z = Sb$ . L'étude portera sur leurs propriétés structurales, électroniques, magnétiques, et élastiques pour évaluer leur aptitude à des applications technologiques avancées.

Ce manuscrit est structuré comme suit :

Dans le premier chapitre, nous présenterons les alliages Heusler à base de cobalt qui ont une grande importance dans la spintronique ainsi que dans le magnétisme microscopique et macroscopique

Le deuxième chapitre portera sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, sans oublier de citer la méthode pseudo-potentiel et ondes planes (PP-PW).

Le troisième chapitre regroupe les résultats obtenus en s'appuyant sur le code CASTEP. Enfin une conclusion générale résume les acquis.

### RÉFÉRENCES :

- [1] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin Solid State Physics, Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- [2] P. Hohenberg and w. Kohn, "In homogeneous Électron Gas," Phys. Rev., Vol. 136, no. 3B, pp. B864-B871, 1964.
- [3] M. D. Segall et al., "First- Principles Simulation : ideas, illustrations and the castep code," J. phys. : condens. Matter, Vol. 14, no. 11, pp. 2717-2744, 2002.
- [4] F. Heusler, "über mgnetische Manganlegierugen", Verhandlungender Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Vol. 5, p. 219, 1903.
- [5] Esselimani Kenza, Étude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques des composés  $\text{CoX'MnSi(X'=Ru, Rh)}$  Mémoire de Master académique .20/06/2018 Université de Médéa.
- [6] S. A. Wolf et al., "Spintronics: A spin-based Electronics vision for the Future," Science, Vol. 294, no. 5546, pp. 1488-1495, Nov. 2001, Doi: 10. 1126/ science. 1065389.

# CHAPITRE

## Magnétisme et Alliages Heusler

### Table des matières

---

I.1 Introduction .....	6
I.2 Magnétisme microscopique.....	6
I.3 Classification des matériaux magnétiques .....	7
I.3.1 les matériaux diamagnétiques.....	7
I.3.2 Matériaux paramagnétiques.....	7
I.3.3 matériaux Ferromagnétiques .....	7
I.3.4 matériaux anti ferromagnétiques .....	8
I.3.5 matériaux ferrimagnétiques .....	8
I.4 le magnétisme macroscopique.....	9
I.5 Anisotropie magnétique.....	10
I.6 Les type d'anisotropie magnétique .....	11
I.6.1 Anisotropie magnétocristalline.....	11
I.6.2 Anisotropie de forme .....	11
I.6.3 Anisotropie magnétoélastique .....	12
I.7 Alliages Heusler .....	12
I.7.1 Introduction .....	12
I.7.2 Les types d'alliages Heusler.....	13
I.8 les demi métaux.....	14
1.9 les semi-conducteurs .....	14
1.10 La spintronique .....	15
1.11 la courbe de Slater - Pauling.....	16
RÉFÉRENCES .....	18

---

## I.1 Introduction

Les avancées technologiques récentes ont mis en évidence l'importance des propriétés magnétiques des matériaux dans le développement de dispositifs électroniques innovants. La spintronique, qui exploite le spin de l'électron en plus de sa charge, illustre cette tendance en offrant des perspectives prometteuses pour la conception de composants plus performants et économes en énergie. Une découverte majeure dans ce domaine est la magnétorésistance géante (GMR), mise en évidence en 1988 par Albert Fert et son équipe dans des supers- réseaux de Fe/Cr. Ce phénomène se caractérise par une variation significative de la Résistance électrique sous l'effet du champ magnétique, ce qui a révolutionné la technologie des disques durs en augmentant considérablement leur capacité de stockage [1]. La spintronique s'appuie sur la manipulation du spin des électrons pour transporter et traiter l'information contrairement à l'électronique traditionnelle. Elle exploite également son moment magnétique intrinsèque. Cette approche a permis le développement des mémoires (MRAM) magnétorésistives à faible consommation d'énergie [2]. L'intérêt pour la spintronique réside dans ses propriétés magnétiques, il est possible de concevoir des dispositifs plus rapides, plus compacts et plus efficaces énergétiquement [3].

## I.2 Magnétisme microscopique

Le magnétisme à l'échelle atomique provient des caractéristiques quantiques des électrons. Leur spin et leur moment orbital génèrent un champ magnétique individuel, ce qui constitue la base du comportement magnétique des matériaux [4]. Dans le cadre du modèle de Bohr, chaque électron tourne autour du noyau tout en effectuant une rotation sur lui-même. Ces deux mouvements produisent un moment magnétique dont l'unité standard est le Magnéton de Bohr [5]. Dans des matériaux comme les métaux de transition et les terres rares, les électrons occupent des sous-couches complètes. Cette configuration favorise un moment magnétique total élevé, expliqué par le principe de Hund qui aligne les spins dans des orbitales différents [6]. Pour modéliser le comportement collectif des spins, on utilise souvent le modèle de spin qui décrit l'interaction entre les moments magnétiques comme un système de spin pouvant s'aligner ou non, selon l'énergie d'interaction. Ce modèle permet de comprendre la transition entre l'ordre magnétique (Ferromagnétique) et le désordre thermique [4].

## I.3 Classification des matériaux magnétiques

Les matériaux se classent selon leur propriété magnétique :

### I.3.1 les matériaux diamagnétiques

Parmi les différentes réponses des matériaux à un champ magnétique, le diamagnétisme correspond à un comportement où le matériau développe un champ interne opposé à celui appliqué [7]. Ce phénomène résulte de l'effet du champ magnétique sur le mouvement orbital des électrons, provoquant des courants de Lenz qui s'opposent aux variations du flux magnétique [8]. Les matériaux diamagnétiques sont donc faiblement repoussés par les aimants. Même si cette propriété existe dans tous les matériaux à des degrés divers, elle devient visible uniquement lorsque les autres types de magnétisme sont absents, comme dans le bismuth ou le cuivre [7] (Figure I.1).

### I.3.2 Matériaux paramagnétiques

Les matériaux paramagnétiques contiennent des électrons non appariés ce qui leur confère des moments magnétiques individuels. En l'absence du champ magnétique ces moments sont désordonnés, mais lorsqu'un champ externe est appliqué, ils tendent à s'aligner dans sa direction, produisant ainsi une aimantation faible et positive. Ce phénomène disparaît dès que le champ est retiré. On observe ce comportement dans des matériaux comme l'aluminium, le platine ou certains composés d'ions de transition [8] (Figure I.1).

### I.3.3 matériaux Ferromagnétiques

Les matériaux ferromagnétiques sont capables de conserver une aimantation permanente même lorsqu'aucun champ magnétique extérieur n'est appliqué. Cette propriété résulte de l'interaction entre les moments magnétiques des atomes, qui tendent à s'aligner spontanément dans des régions appelées domaines magnétiques. En présence d'un champ magnétique externe, ces domaines s'orientent progressivement dans la même direction, renforçant ainsi l'aimantation globale du matériau. (Figure I.1). Toutefois, lorsque la température augmente, l'agitation thermique perturbe cet alignement, ce qui diminue la susceptibilité magnétique du matériau [6].

### I.3.4 matériaux anti ferromagnétiques

Ces matériaux (Figure I.1) jouent un rôle fondamental dans la physique de l'état solide et les technologies de spintronique [4]. Contrairement aux matériaux ferromagnétiques où les moments magnétiques s'alignent parallèlement, dans un matériau antiferromagnétique, les moments magnétiques des atomes voisins s'orientent de manière anti- parallèle, résultant en une aimantation nulle à l'échelle macroscopique [9]. Ce comportement est souvent observé dans les composés contenant des ions de transitions, tels que MnO, NiO , Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , où les interactions d'échange sont responsables de cet ordre magnétique[9]. La température joue un rôle clé dans les propriétés antiferromagnétiques. Au-dessus de la température de Néel (T<sub>n</sub>), ces matériaux perdent leur ordre magnétique et deviennent paramagnétiques. Les matériaux antiferromagnétiques sont particulièrement intéressants pour les dispositifs de spintronique en raison de leur capacité à générer des effets de transfert de spin sans champ magnétique externe, tout en présentant une insensibilité aux perturbations extérieures [10]. Ils sont aussi essentiels dans les dispositifs à magnétorésistance géante (GMR) et dans les structures à échange couplé [11].

### I.3.5 matériaux ferrimagnétiques

Les matériaux Ferrimagnétiques (Figure I.1) présentent une aimantation résultant de l'arrangement anti-parallèle et inégal des moments magnétiques sur des sites cristallographiques distincts [4]. Cette configuration, typique des ferrites comme Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, permet au matériau de conserver une aimantation spontanée en l'absence de champ externe. Lorsque ces matériaux sont soumis à un champ magnétique, les domaines ferrimagnétiques tendent à s'aligner partiellement dans la direction du champ, ce qui renforce leur aimantation globale [9]. Cependant, à mesure que la température augmente, l'agitation thermique perturbe cet alignement. La transition vers un comportement non magnétique s'observe à la température de Curie, au-delà de laquelle les interactions d'échange deviennent inefficaces [12].

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

Figure I.1. Schéma montrant les différents arrangements magnétiques [13]

#### I.4 le magnétisme macroscopique

Le magnétisme macroscopique désigne le comportement magnétique observable à l'échelle d'un matériau entier. Il résulte de l'alignement collectif des moments magnétiques atomiques, eux même du spin et au moment orbital des électrons [6]. Dans les matériaux ferromagnétiques comme le fer ou le nickel, les moments magnétiques des électrons ont tendance à s'aligner parallèlement, formant des domaines magnétiques. Lorsqu'on applique un champ magnétique externe, ces domaines s'orientent progressivement dans la direction du champ, ce qui augmente l'aimantation du matériau [14]. Ce phénomène conduit à l'hystérésis

magnétique : Une boucle caractéristique montre que l'aimantation ne suit pas le même chemin lorsque le champ augmente ou diminue. Cela signifie qu'une partie de l'aimantation reste même après avoir supprimé le champ (aimantation rémanente), et qu'un champ opposé est nécessaire pour l'annuler (champ coercitif) [14]. Le Magnétisme macroscopique dépend fortement du type de matériau, de sa structure cristalline, et les interactions entre les spins électroniques, comme l'interaction d'échange qui stabilise certaines configurations collectives [9].

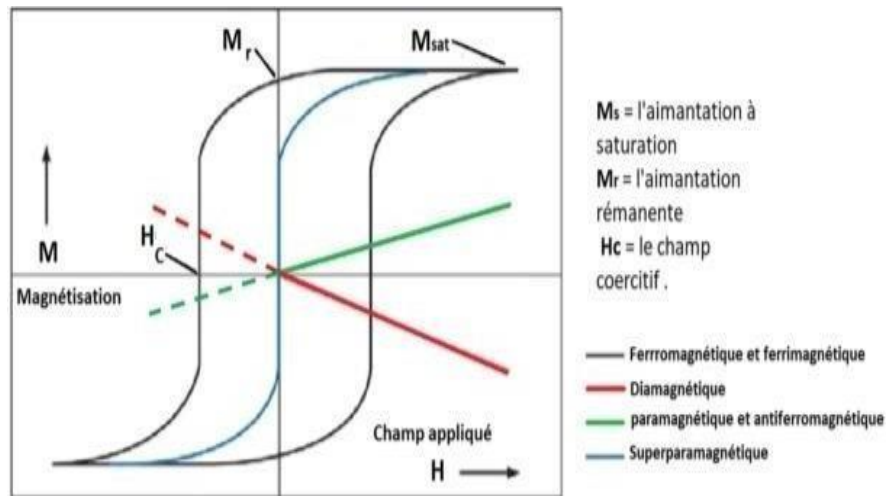


Figure I.2. Représentation du cycle d'hystérésis [15]

## I.5 Anisotropie magnétique

L'anisotropie magnétique correspond à la préférence directionnelle de l'aimantation dans un matériau. Elle exprime la dépendance de l'énergie magnétique par rapport à la direction de l'aimantation [16]. Elle se manifeste par la présence de directions préférentielles appelées "directions faciles", dans lesquelles l'aimantation s'établit spontanément en minimisant l'énergie interne du système [17]. Ce phénomène résulte principalement de l'interaction spin-orbit, c'est-à-dire du couplage entre le moment magnétique des électrons et le champ cristallin local produit par la structure atomique du matériau [18]. L'anisotropie est fortement influencée par la symétrie cristalline. Dans un réseau cubique, l'énergie d'anisotropie peut être faible en raison des directions équivalentes, tandis qu'un réseau tétragonal ou hexagonal impose des axes d'aimantation privilégiés [19], et présente souvent une anisotropie plus marquée que les structures cubiques. Cette propriété influence fortement les caractéristiques macroscopiques telles que la coercivité, la forme de la boucle d'hystérésis,

et la stabilité des domaines magnétiques, ce qui en fait un paramètre essentiel dans la conception de matériaux pour le stockage magnétique, les aimants permanents ou les dispositifs spintroniques [20].

## I.6 Les type d'anisotropie magnétique

L'anisotropie magnétique peut se manifester sous différentes formes selon l'origine du phénomène. La plus courante est l'anisotropie cristalline.

### I.6.1 Anisotropie magnétocristalline

L'anisotropie magnétocristalline désigne la dépendance de l'énergie du système magnétique par rapport à l'orientation de l'aimantation dans le cristal. Elle résulte de l'interaction entre le moment magnétique des électrons et la structure cristalline conduisant à des directions privilégiées d'aimantation où l'énergie est minimale.

L'expression énergétique de l'anisotropie magnéto cristalline :

Dans l'état des matériaux à structure cubique, l'énergie d'anisotropie peut être exprimé par la relation suivante :

$$E_{MC} = K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 \quad (I.1)$$

Où  $K_1$ ,  $K_2$  sont les constantes d'anisotropie magnétocristalline.

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  sont des cosinus directeurs de l'aimantation par rapport aux axes cristallins.

Le cas des cristaux hexagonaux où quadratiques l'énergie d'anisotropie dépend de l'angle  $\theta$  entre l'aimantation et l'axe C selon l'équation [16] :

$$E_{MC} = K \sin^2 \theta + k \sin^4 \theta \quad (I.2)$$

Ce qui signifie que l'aimantation préfère s'aligner avec l'axe de symétrie.

### I.6.2 Anisotropie de forme

L'anisotropie de forme est une propriété intrinsèque au matériaux Ferromagnétique qui découle de l'influence de la géométrie du corps sur la distribution des champs de démagnétisation internes. Dans un solide présentant une anisotropie de forme, les charges

magnétiques induites créent un champ interne qui tend à favoriser l'alignement de l'aimantation dans la direction où le facteur de démagnétisation est le plus faible. Par exemple pour un échantillon ellipsoïdal, l'énergie de démagnétisation peut être exprimé par [14] :

$$E_{\text{démag}} = -\frac{1}{2} N M^2 \quad (I.3)$$

Où :

HD : Le champ de démagnétisation

N : résume l'effet géométrique sur le champ de démagnétisation

D'autre part : HD= -N.M

On le remplaçant dans l'équation précédente, on trouve :

$$E_{\text{démag}} = -\frac{1}{2} N M^2 \quad (I.4)$$

### I.6.3 Anisotropie magnétoélastique

L'anisotropie magnétoélastique est une forme d'anisotropie qui provient de l'interaction entre l'aimantation et les contraintes mécaniques appliquées à un matériau [8]. Elle se manifeste particulièrement dans les matériaux magnétostrictifs, où toute contrainte externe peut modifier la structure cristalline, affectant ainsi les directions préférentielles d'aimantation [18]. Dans le cas d'un cristal cubique, l'énergie magnétoélastique est donnée :

$$E_{ME} = B_1 (\alpha_1^2 e_{xx} + \alpha_2^2 e_{yy} + \alpha_3^2 e_{zz}) + B_2 (\alpha_1 \alpha_2 e_{xy} + \alpha_2 \alpha_3 e_{yz} + \alpha_1 \alpha_3 e_{xz}) \quad (I.5)$$

Avec Bi des constantes Pour un cristal hexagonal :

$$E_{ME} = B_1 (\alpha_1^2 e_{xx} + \alpha_2^2 e_{yy} + 2\alpha_1 \alpha_2 e_{xy}) + B_2 e_{zz} (1 - \alpha^2) + B_3 (e_{xx} + e_{yy}) (1 - \alpha_3^2) + B_4 (\alpha_2 \alpha_3 e_{yz} + \alpha_1 \alpha_3 e_{xz}) \quad (I.6)$$

## I.7 Alliages Heusler

### I.7.1 Introduction

L'histoire de l'une des classes des matériaux les plus passionnants remonte à 1903, l'ingénieur allemand Fritz Heusler a découvert qu'un alliage de formule de type  $\text{Cu}_2 \text{Mn Al}$  se

comporte comme un matériau ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas magnétiques en eux-mêmes [22]. Ces matériaux Heusler constituent une classe importante (Heusler) de matériaux inter- métalliques présentant des propriétés électroniques magnétiques et thermiques remarquables.

### I.7.2 Les types d'alliages Heusler

Ils sont généralement classés en trois grandes catégories selon leur composition chimique et leur structure cristalline :

- Alliages semi-Heusler (ou demi-Heusler).
- Alliages Full-Heusler.
- Alliages quaternaires Heusler.

Les premiers alliages découverts de type Heusler étaient les composés ternaires  $X_2YZ$ , appelés full -Heusler, cristallisant dans la structure L21, (groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ ,  $SG = 225$ ). Cette structure est constituée de l'interpénétration de 4 sous-réseaux cubiques à face centrées (CFC) voir (fig. I-3), chacun étant occupé par un type d'atome [23].

Lorsqu'un des sites reste inoccupé, on obtient la structure C1B, typique des alliages semi- Heusler (formule générale  $XYZ$ ), qui appartiennent à la même famille structurale mais avec un sous-réseau vacant [24]. Les alliages quaternaires de Heusler représentent une évolution structurale fonctionnelle notable. De formule chimique différent, dont  $X$  et  $X'$  sont souvent des métaux de transition, et  $Z$  un élément de la colonne principale (main group element) [25]. Ces composés adoptent une structure dérivée de la C1B, mais plus ordonnée sur le plan atomique, ce qui leur confère une meilleure stabilité structurale et des propriétés électroniques plus cohérentes. Leur symétrie cristalline correspond au groupe d'espace  $F\bar{4}3m$  ( $SG=216$ ), caractéristiques des matériaux quaternaires bien ordonnés [26]. L'intérêt croissant pour les alliages quaternaires de Heusler découle de leur capacité à combiner les avantages structuraux des phases full- et demi- Heusler, tout en permettant un ajustement précis de leurs propriétés physiques. Grâce à leur forte polarisation de spin, leur comportement semi métallique ou semi-conducteur, et leur température de Curie élevée, ces matériaux trouvent des applications prometteuses dans des domaines avancés tel que le spintronique, dispositifs optoélectriques et les systèmes thermoélectriques [27].

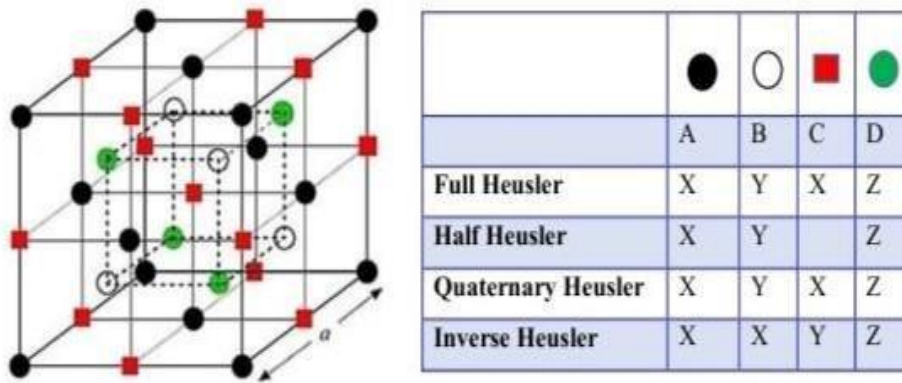


Figure.I.3. Construction schématique des composés Heusler [28]

## I.8 les demi métaux

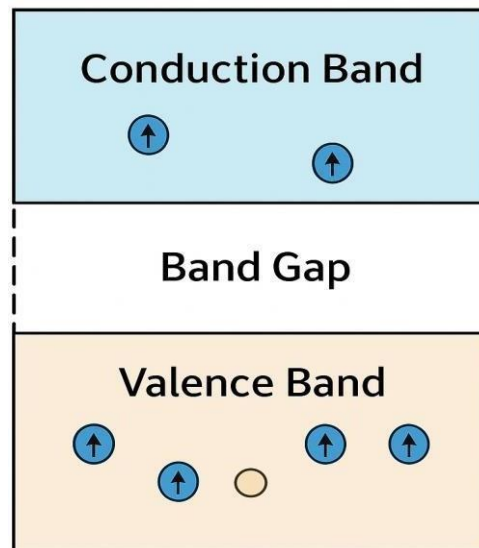
Un demi métal est un matériau qui se comporte comme un conducteur électrique pour les électrons dont le spin est orienté le long d'une direction donnée et comme un isolant électrique ou un semi-conducteur pour les électrons dans le spin est orienté vers la direction opposée [29], bien que les demi-métaux soient ferromagnétiques, la plupart des substances ferromagnétiques ne sont pas des demi métaux. Ces derniers sont souvent des oxydes, des sulfures ou des alliages de Heusler. Des exemples de demi métaux incluent le dioxyde de chrome [30] ( $\text{CrO}_2$ ), l'oxyde de fer (II,III) [31], ou encore l'arséniure de chrome. Dans ces derniers la bande de valence est partiellement remplie par les électrons ayant un spin donné mais présente une lacune de densité d'états pour les électrons dont le spin est opposé ou absents. Cela conduit à une polarisation du courant de spin de 100% au niveau de  $E_f$ . La polarisation (P%) en spin est donnée par cette formule.

$$P\% = \left| \frac{D \uparrow (E_f) - D \downarrow (E_f)}{D \uparrow (E_f) + D \downarrow (E_f)} \right| \times 100 \quad (I.7)$$

Les alliages Heusler peuvent envisager le comportement semi- métallique. Cette propriété découle d'une structure électronique spécifique dans laquelle une bande interdite existe pour un des spins, tandis que l'autre présente un comportement métallique. Cette configuration rend les matériaux semi- métalliques très prometteurs pour les applications en spintronique, telles que les jonctions magnétiques et les injecteurs de spin [32].

## 1.9 les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs quaternaires, en particulier ceux de type Heusler, occupent une place essentielle dans le développement de matériaux fonctionnels avancés grâce à leur capacité à présenter des propriétés électroniques et magnétiques réglables. Ils représentent une conductivité intermédiaire entre celle des conducteurs et des isolants, ce qui les rend particulièrement utiles dans des dispositifs électroniques. Leur structure énergétique se caractérise par une bande interdite étroite séparant la bande de valence et la bande de conduction. À température ambiante, certains électrons peuvent acquérir suffisamment d'énergie pour franchir cette bande interdite, permettant la conduction électrique. Le dopage permet de modifier leurs propriétés électriques en créant des semi-conducteurs de type n ou p, utilisés dans la fabrication de composants tels que les transistors et les diodes. (fig. I- 4).



**Figure.I.4.** Structure des bandes d'énergie dans un semi-conducteur

## 1.10 La spintronique

La spintronique, contraction de "spin" et "électronique", constitue un domaine de recherche avancé qui vise à exploiter le spin des électrons en plus de leur charge, afin de concevoir de nouveaux dispositifs électroniques plus performants [27]. Cette discipline a connu un essor significatif après la découverte de la magnéto résistance géante (GMR), phénomène observé dans les multicouches magnétiques, qui a marqué un tournant dans les technologies de stockage de données [29,30]. Utilisation du spin comme vecteur d'information ouvre des perspectives prometteuses pour le développement de composants à la

fois rapides, économes en énergie capables de conserver les données même hors tension, comme les mémoires (MRAM). Parmi les matériaux les plus prometteurs pour ces applications, les alliages de Heusler se distinguent par leur forte polarisation de spin et leur intégration aisée dans les architectures en couches minces [31]. Ainsi, la spintronique apparaît aujourd'hui comme un pilier potentiel de l'électronique du futur.

### 1.11 la courbe de Slater - Pauling

La courbe de Slater constitue un outil fondamental pour prédire le moment magnétique  $m$  (en unité :  $\mu_B$ ). Des éléments 3d et leurs alliages binaires, suivant une relation empirique avec le nombre d'électrons de Valence ( $N_v$ ) par atome. Cette relation est renforcée par une courbe (Figure I.5 [28]). Cette figure nous montre deux parties :

La première partie de la courbe Slater- Pauling correspond aux faibles concentrations d'électrons de Valence ( $N_v \leq 8$ ) et au magnétisme localisé, comme on le trouve dans les structures BCC [33].

La deuxième partie concerne les éléments ayant un nombre élevé d'électrons de valence  $N_v \geq 8$  et un magnétisme itinérant, ce qui revient à des structures (CFC et Hcp).

La figure présentée est comme une pente, dont la limite est désignée par le fer, qui possède un nombre d'électrons de valence égal à 8 ( $N_v = 8$ ).

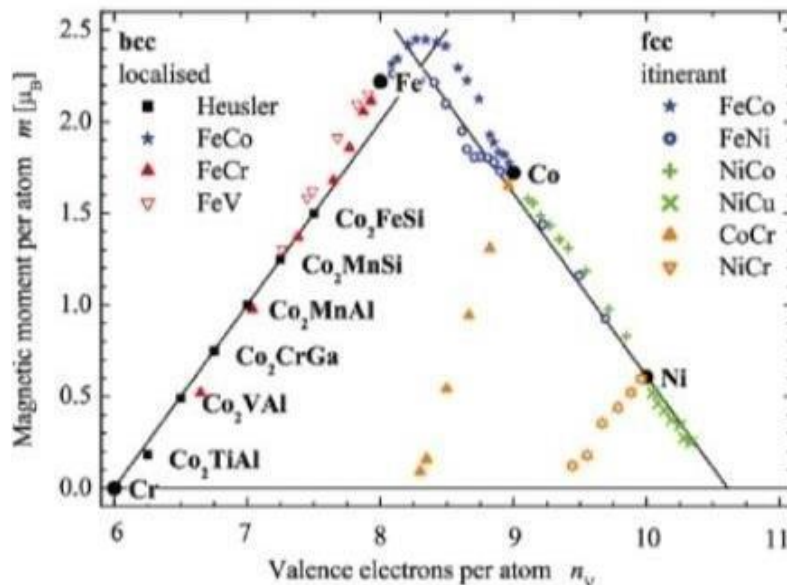


Figure I.5. La courbe de slater-pauling

Si l'on prend cette courbe on peut dire que les composés  $\text{CoFeX'Sb}$  ( $X'=V, \text{Ti}$ ) se classe dans la zone localisée, et le moment magnétique se calcule comme ceci :

$$m(u_B) = N_v - 2n \downarrow \quad (\text{I.8})$$

Où  $2n \downarrow$  désigne le nombre d'électrons dans les états minoritaires. Et on négligeant les électrons s,p on trouve le moment magnétique dans la partie localisé est :

$$m(u_B) \approx N_v - 6 \quad (\text{I.9})$$

Pour les composés semi-Heusler ( $\text{XYZ}$ ) qui se compose de trois atomes principales (maille primitive)

Le moment magnétique a pour relation :

$$m(u_B) = N_v - 18 \quad (\text{I.10})$$

Pour les Heusler ( $\text{X}_2\text{YZ}$ ) où ( $\text{XX'YZ}$ ) on obtient [28] :

$$m(u_B) \approx N_v - 24 \quad (\text{I.11})$$

### RÉFÉRENCES

- [1] M. N. Baibich et al., Giant Magnétorésistance of (001) Fe / (001) Cr Magnetic Superlattices, *Physical Review Letters*, Vol. 61, no21, pp. 2472-2475, nov. 1988.
- [2] A. Hirohata et al., Review on spintronics: Principles and device applications, *Journal of Manétism and Magnetic Materials*, Vol. 509, p. 166711, mai 2020.
- [3] J. Ackerman, Toward a universal Memory, *science*, Vol. 308, no 5721, pp. 508-510, avr. 2005.
- [4] C. Kittel, *Introduction to solid state Physics*, 8th ed., Wiley, 2005.
- [5] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, 2001.
- [6] J. M. D. Coey, *Magnétism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press, 2010.
- [7] R. M. White, *Quantum Theory of Magnétism*, Springer, 2007.
- [8] D. Jiles, *Introduction to Magnétism and Magnetic Materials*, 3rd ed., CRC Press, 2015
- [9] S. chikazum, *Physics of Ferromagnetism* 2nd ed. Oxford University Press, 1997.
- [10] T. Jungwirth, X. Martin , P. Wadley, and J. Wunderlich, "Antiferromagnetic spintronics", *Nature Nanotechnology*, Vol. 11, no. 3, pp.231- 241, 2016. Doi: 10. 1038/ nna no. 2016. 18.
- [11] P. Wadley et al., "Electical switching of an antiferromagnet", *science*, Vol. 351, no. 6273, pp. 587 - 590, 2016. Doi: 10. 1126/ science. aab1031.
- [12] S. Tumanski, *Ferrite materials and their applications*, *IEEE transactions on Magnetics*, Vol. 40, no. 3, pp. 1954 - 1959, 2004.
- [13] chaa Ikram Étude ab-initio des composés Heusler quaternaires stables à base de métaux de transition. Mémoire de Master académique. 19/06/2023. Université de M'sila.
- [14] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to magnétic Materials*, 2nd ed., Wiley Press, 2011.
- [15] Ben Moussa Kaoula and Boutaleb Zineb. Investigation du comportement électronique et magnétique d'un matériau Heusler quaternaire CoFeCrZ (Z=Al, Ga). Mémoire de Master. 24/09/2020. Université de Médéa.

## RÉFÉRENCES

---

- [16] B.D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, 2nd ed., Wiley. IEEE Press, 2008.
- [17] M. Coey, *Magnétisme and Magnetic Materials*, Cambridge University Press, 2010.
- [18] E. du Trémolet de Lacheisserie, *Magnetism: Fundamentals*, Springer, 2005.
- [19] A. Hubert and R. Schäfer, *Magnetic Domains*, Springer, 1998.
- [20] R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*, Wiley 2000.
- [21] E. du Trémolet de Lacheisserie, *Magnetostriction: Theory and Applications of Magnetoelasticity*, CRC Press, 1993.
- [22] C. Felser and A. Hirohata (editors), *Heusler Alloys: Properties Growth applications* Springer series in Materials science, 2016.
- [23] T. Graf, C. Felser, and S. S. P. Parkin, Simple rules for the understanding of Heusler compounds, *Prog. solid state chem.*, Vol. 39, no. 1, pp. 1 - 50, 2011.
- [24] T. Kubota, Y. Miura, et al., First-Principles study of Quaternary Heusler alloys, *J. Appl. Phys.*, Vol. 105, no. 7, 2009.
- [25] C. Felser and G. H. Fecher, *Spintronics: From Materials to Devices*, Springer, 2013.
- [26] A. Sakuma, Electronic structures and Magnetism of Heusler alloys, *J. Phys: condens. Matter*, Vol. 15, no. 29, pp. S 563 -S 570, 2003.
- [27] S. Ouardi et al., Realization of spin gapless semiconductors: The Heusler compound  $Mn_2CoAl$ , *Phys.Rev. Lett.*, Vol. 110, no. 10, p. 100401, 2013.
- [28] Esselimi KENZA Étude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques des composés  $CoX' MnSi(X'=Ru,Rh)$ . Mémoire de Master 20/06/2018. Université de Médéa
- [29] ↑(en) C. M. Fang, spin polarisation in half-metals (invited), *Journal of Applied Physics*, Vol. 91, no 10, mai 2002, P. 8340 - 8344 (Doi 10. 1063/ 1. 1452238, Bibcode 2002 JAp.91.8340 F, lire en ligne. [archives].
- [30] ↑(en) J. M. D. Coey et M. Venkatesau, Half-metallic Ferromagnetism : Example of  $GrO_2$  (invited). *Journal of Applied Physics*, Vol. 91, n 10, mai 2002 p.8345-8350 Doi 10- 1063/1144 7879, Bib code 2002 Jap. 91 . 8345, lire en ligne [archive].
- [31] ↑(en) M. Fonin, R. Pencheva, Yu. S. Dedkov, M. Sperlich, D. Vyalikh, M. Scheffler, U. Rüdiger et G. Güntherodt, surface Electronic structures of the  $Fe_3O_4(100)$  : Evidence of a

## RÉFÉRENCES

---

half- métal to métal transition,Physical Review B, Vol. 72, no=10, Septembre 2009, article no 104436 (Doi 10. 1103/Phys Rev B. 72. 104436, Bibcode 2005 ph RvB72 j 4436 F, lire en ligne [archive]).

[32] I. Galanakis P. H. Dederichs, et N. Papanicolaou,"origin and properties of the gap in the Half-ferromagneticHeusler alloys", Phys. Rev. B, Vol. 66, no. 13, P. 134428, 2002.

[33] Benkabou Mohamed. Étude de propriétés structurale, électroniques, élastiques et Magnétique des Alliages Heusler CoRhMnZ( Z=Al, Ga, Ge, Si ). Thèse de Doctorat. 10/12/2015.Universitéde Sidi Bel ABBES.

# CHAPITRE

# II

## La théorie de la fonctionnelle de la densité

### Table des matières

---

II.1 Introduction.....	22
II.2 L'équation de schrödinger.....	22
II.3 la théorie Thomas- Fermi .....	23
II.3.1 Introduction.....	23
II.3.2 Limites et correction .....	25
II.4 l'approximation de born- openHeimer (adiabatique) .....	25
II.5 Les approximations Hartree et HarteeFock:.....	25
II.5.1 Hartree .....	25
II.5.2 l'approximation HarteeFock.....	26
II.6 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	27
II.7 Théorème de Hohenberg et Kohn.....	27
II.9 Résolution de l'équation de Kohn -Sham .....	29
II.10 Approximation de l'échange- corrélation .....	31
II.10.1 1Approximation de la densité local (LDA).....	31
II.10.2 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	32
II.11 Méthode des pseudo potentiels.....	32
II.12 La base d'ondes planes.....	33
II.13 Le code CASTEP.....	34
II.13.1 Optimisation géométrique .....	34
II.13.2 Structure des bandes électroniques.....	34
II.13.3 Densités d'États.....	34
II.13.4 Population électronique.....	35
II.13.5 Calcul des constantes élastiques .....	35
RÉFÉRENCES.....	36

---

## II.1 Introduction

Les matériaux solides sont constitués d'atomes arrangés dans des réseaux cristallins, ce qui détermine leurs propriétés physiques telles que la dureté, la conductivité électrique et le magnétisme [1]. Pour comprendre ces propriétés, il est essentiel d'étudier les interactions entre les atomes et les électrons au sein de ces structures. En mécanique quantique, Erwin Schrodinger a formulé une équation fondamentale décrivant l'évolution des systèmes quantiques. Cette équation permet d'expliquer le comportement des électrons dans un solide en prenant en compte leur nature ondulatoire. Grâce à cette approche, il est possible d'analyser la distribution des électrons et d'en déduire les propriétés électroniques des matériaux [2]. Dans le cas d'un système à un seul électron cette équation peut être résolue précisément. Cependant dans les matériaux solides, où de nombreux électrons interagissent, ces interactions rendent la résolution exacte de l'équation très complexe [3]. Pour surmonter cette complexité, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été développée. Cette approche reformule le problème à plusieurs électrons en utilisant la densité électronique plutôt que la fonction d'onde complète. La DFT repose sur le principe que la densité électronique de l'état fondamental contient toutes les informations nécessaires pour déterminer les propriétés du système. En appliquant cette théorie, il devient possible de simplifier l'étude des solides et de comprendre plus efficacement leurs propriétés électroniques [4].

## II.2 L'équation de Schrödinger

La description complète d'un système solide dépend du comportement des structures de  $N$  électrons et  $M$  noyaux en interaction, nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, elle est donnée sous la forme suivante [5].

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

Où  $H$  est l'hamiltonien total du système où :

$$H = T_e + T_n + V_{e-n} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (\text{II.2})$$

$E$  : L'énergie totale du système

Dans la quelles les termes précédents correspondent à :

Est l'énergie cinétique des électrons

$$T_e = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \quad (\text{II.3})$$

Est l'énergie cinétique des noyaux

$$T_N = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_N} \Delta_N \quad (\text{II.4})$$

Est l'énergie potentielle de l'interaction (électrons – noyaux)

$$V_{en} = \sum \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_i e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (\text{II.5})$$

$|\vec{r}_i - \vec{R}_I|$  : la distance entre électron – noyaux

Est l'énergie potentielle de l'interaction (électron-électron).

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.6})$$

$|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  : la distance entre les électrons i, j.

Est l'énergie potentielle de l'interaction (noyaux-noyaux)

$$V_{Nv} = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I \neq J} \frac{z_I z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (\text{II.7})$$

## II.3 la théorie Thomas- Fermi

### II.3.1 Introduction

La théorie de Thomas - Fermi, proposée indépendamment par Thomas et Fermi en 1927 [6],[7] constitue l'une des premières tentatives quantiques pour modéliser la distribution des électrons dans les atomes et les molécules. Elle repose sur l'utilisation de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  Comme variable fondamentale, au lieu de la fonction d'onde. Ce modèle est considéré comme le point de départ de la théorie moderne de la fonctionnelle de la densité (DFT) [8].

Cette Dernière et donné comme ceci :

$$\rho(r) = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar} \right)^{3/2} 32E_f^{3/2} \quad (\text{II.8})$$

$E_f$ : L'énergie de Fermi.

Et on a :

$$E_f = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} (\rho(r))^{2/3} \quad (\text{II.9})$$

D'une autre part :

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (\text{II.10})$$

Si on remplace  $E_f$  de sa valeur dans l'équation (2- 10)

On aura :

$$T = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} (\rho(r))^{5/3} \quad (\text{II.11})$$

T : L'énergie cinétique du gaz homogène.

Alors L'énergie cinétique de Thomas -Fermi se calcule comme suivant [6] :

$$T_{T_f}(\rho) = \int T dr = \frac{3\hbar^2}{10m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho(r)^{5/3} dr \quad (\text{II.12})$$

N'oublions pas l'énergie potentielle externe (due au noyau de charge Z) [9].

$$V_{ext}[\rho] = - \int \frac{ze^2 \rho(r)}{|r|} dr \quad (\text{II.13})$$

Et l'énergie de Coulomb : (Hartree) [9].

$$V_c[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho(r) \rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II.14})$$

Donc l'énergie totale [9]. :

$$\begin{aligned}
 & \int \int \frac{e^2 \rho(r) \rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \\
 E[\rho] = & \frac{1}{10} (3\Pi^2)^2 \int \rho(r)^3 dr - \frac{1}{2} \int \int \frac{e^2 \rho(r) \rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II.15})
 \end{aligned}$$

### II.3.2 Limites et correction

Malgré sa simplicité, ce modèle présente plusieurs limitations :

1-Il ne tient pas compte de la structure atomique détaillée en négligeant la quantification des niveaux d'énergie.

2-Il ignore les effets d'échange et de corrélation entre électrons, ce qui réduit sa précision dans les systèmes fortement corrélés.

## II.4 l'approximation de born- openHeimer (adiabatique)

Pour simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger cette approximation a été introduite en 1927, comme un outil clé, notamment dans les systèmes moléculaire et solide [10].L'équation de Schrödinger traite simultanément les électrons et les noyaux atomiques, ce qui entraîne une complexité mathématiques considérable en raison du grand nombre de degrés de liberté [11].Grâce à cette approximation, il est possible de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux en supposant que ces derniers, étant beaucoup plus massifs, se déplacent à une échelle de temps bien plus lente [12]. Cela permet d'abord de résoudre l'équation électronique en considérant les noyaux comme fixes, puis d'étudier leur dynamique dans un paysage énergétique déterminé par les électrons [13]. Cette méthode est largement utilisée en chimie quantique et en physique des matériaux, en particulier dans la DFT où elle facilite l'étude des propriétés électroniques et structurales des matériaux [14]. Cependant dans certains cas, comme lorsqu'il existe un couplage fort entre les noyaux et les électrons, il est nécessaire d'introduire des corrections pour affiner les résultats [15].

## II.5 Les approximations Hartree et HarteeFock

### II.5.1 Hartree

Malgré que l'approximation de Born-openHeimer qui repose sur la séparation des mouvements des noyaux et des électrons qui s'ajustent instantanément aux positions des noyaux [16], et qui signifie la résolution des systèmes moléculaires en traitant les noyaux comme fixe par rapport aux électrons, réduisant ainsi la complexité des calculs quantiques [17]. Nous sommes devant un problème à N corps à cause du terme d'interaction électron- électron. Elle ne peut pas être résolue exactement pour un seul électron. Douglas Hartree [18] proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'ondes et les énergies approchées

d'ions et d'Atomes. Pour cela, l'idée de base de cette approximation consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres. Leur mouvement est décorrélés on a un système de plusieurs électrons l'Hamiltonien s'écrit :[19].

$$H = \sum_{i=1}^N h_i \quad (\text{II.16})$$

Où  $h_i$  est l'Hamiltonien mono - électronique [19]

La fonction d'onde totale du système s'écrit comme le produit des fonctions d'État de tous les électrons sous la forme :

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.17})$$

L'énergie totale du système s'écrit comme ceci :

$$E_{tot} = \sum E_i \quad (\text{II.18})$$

### II.5.2 l'approximation Hartee-Fock

L'approximation Hartree-Fock améliore la méthode de Hartree, en tenant compte de la symétrie d'échange des électrons, conformément au principe d'exclusion de Pauli [20]. Contrairement à l'approximation de Hartree, où la fonction d'onde est un simple produit, la méthode de Hartree-Fock impose que la fonction d'onde soit antisymétrique par échange de deux électrons. Cette antisymétrie est représentée par un déterminant de Slater, défini comme suit [21] :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1), \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_N(r_1) \\ \Psi_1(r_i), \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_N(r_2) \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \Psi_1(r_N), \Psi_2(r_N) & \dots & \Psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.19})$$

Ce déterminant garantit que la fonction d'onde change de signe lorsqu'on échange deux électrons, ce qui assure le respect du principe de Pauli, en utilisant cette approche, l'expression de l'énergie totale du système devient [20].

$$E = \int \phi^* (r_1, r_2, \dots) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i (r_i, \dots, R_i) \right] \phi (r_1, r_2, \dots) dr + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \phi^* (r_1, r_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi (r_1, r_2, \dots) dr \quad (\text{II.20})$$

La première intégrale de cette expression correspond au terme énergétique déjà présent dans l'équation de Hartree, tandis que le second terme inclut les interactions d'échange qui sont spécifiques à l'approximation de HartreeFock [20].

## II.6 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT est largement utilisée pour étudier la structure électronique des solides, molécule et surfaces. Elle repose sur la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  définie par :

$$\rho(r) = N \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 dr_2 \dots dr_N \quad (\text{II.21})$$

Où :

- $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$  Est la fonction d'onde totale du système à N électrons
- $\rho(r)$  Est la densité électronique au point  $r = r_1$

Où  $\Psi$  est la fonction d'onde à N électrons [22]. Le théorème de Hohenberg-Kohn montre que cette densité détermine complètement les propriétés de l'état fondamental [23]. Grâce aux équations de Kohn Sham [23] le problème est réduit à un système d'électrons non interactifs évoluant dans un potentiel effectif, ce qui permet de calculer les orbitales et les énergies associées.

## II.7 Théorème de Hohenberg et Kohn

La DFT conçue pour traiter les systèmes d'électrons en interaction, repose sur les travaux fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [23]. Ces chercheurs ont démontré qu'il existe une correspondance unique entre la densité électronique fondamentale  $\rho_0(\mathbf{r})$  et le potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . Ainsi, la densité électronique contient toute l'information nécessaire pour décrire complètement le système à l'état fondamental. Cela permet d'associer à chaque densité une fonctionnelle unique de l'énergie,  $E[\rho(\mathbf{r})]$ , que l'on peut utiliser pour déterminer les propriétés du système par un principe variationnel [24].

On peut décrire les théorèmes de Hohenberg et Kohn selon l'ordre suivant :

✚ **Théorème 1 :**

Pour un système donné d'électrons en interaction, la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$  détermine de manière unique le potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ , à une constante additive près. Autrement dit, toutes les propriétés quantiques du système y compris l'énergie totale et la fonction d'onde sont entièrement déterminées par cette densité électronique. Cela implique que la densité contient l'information physique du système [23].

✚ **Théorème 2 :**

Il existe une fonctionnelle d'énergie  $E[\rho]$  qui atteint son minimum pour la densité électronique réelle de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$ . Cela signifie que, parmi toutes les densités électroniques admissibles, c'est celle qui correspond à l'état fondamental qui donne la plus basse énergie possible. Ainsi, la densité de l'état fondamental peut être obtenue par un principe variationnel, en minimisant la fonctionnelle d'énergie [23,24].

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.22})$$

D'après ce théorème on peut dire que l'énergie du système est une fonctionnelle de la densité électronique, et l'énergie totale s'écrit alors :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II.23})$$

D'après cette relation précédente on trouve  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  qui représente la fonctionnelle universelle qu'on l'utilise pour tous les systèmes d'électrons. En revanche le théorème de Hohenberg et Kohn n'a pas pu donner plus de renseignements sur elle.

## II.8 Les équations de Kohn et Sham

Les équations développées par Kohn et Sham en 1965 [24] ont été introduites afin de surmonter les limitations posées par le théorème de Hohenberg et Kohn. Leur approche consiste à substituer le système réel d'électrons interagissant par un système fictif d'électrons non-interactifs, mais produisant la même densité électronique. L'Hamiltonien du système de Kohn - Sham prend la forme suivante :

$$H_{KS} = T_0 + V_H + V_{ext} + V_{XC} \quad (\text{II.24})$$

Où :

- $T_0$  désigne l'énergie cinétique des électrons non interactifs.
- $V_H$  est le potentiel de Hartree représentant l'interaction coulombienne.
- $V_{xc}$  correspond au potentiel d'échange-corrélation.

Selon le premier théorème de Hohenberg et Kohn, l'énergie du système peut s'écrire comme :

$$E[\rho] = T_0[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (\text{II.25})$$

L'expression exacte de  $T_0$  et surtout celle de  $V_{xc}$ , qui regroupe les effets d'échange et de corrélation, demeure inconnue et constitue la principale difficulté de la DFT. Dans le cadre de la théorie de Kohn-Sham, le terme  $V_{xc}$  est obtenue à partir de la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation [25]:

$$V_{xc} = \frac{dE_{xc}[\rho(r)]}{d\rho[r]} \quad (\text{II.26})$$

La densité électronique exacte de l'état fondamental d'un système contenant N électrons est donnée par :

$$\rho(r) = \sum_i \Phi_i(r) \Phi_i^*(r) \quad (\text{II.27})$$

Où les fonctions d'onde  $\Phi_i$  sont les solutions associées aux N plus basses énergies de l'équation de Schrödinger formulée selon la méthode de Kohn-Sham [26].

$$H_{KS}\Phi_i = \epsilon_i\Phi_i \quad (\text{II.28})$$

## II.9 Résolution de l'équation de Kohn-Sham

Pour trouver l'état d'équilibre en utilisant la fonction d'onde de la densité électronique dans les calculs DFT et l'équation Kohn-Sham, nous procédons par itérations jusqu'à ce que nous atteignons un équilibre dans la densité et la fonction d'onde. On peut citer les étapes principales pour cela.

**a/ estimation initiale :** On commence avec une fonction d'onde  $\Psi_i(\mathbf{r})$  ou une densité  $\rho(\mathbf{r})$  Initiale.

**b/calcul de la densité:** La densité électronique est calculée à partir de la fonction d'onde via :

$$\rho(r) = \sum_i |\Psi_i(r)|^2 \quad (\text{II.29})$$

$\Psi_i(r)$  : fonction d'onde.

**c/ calcul du potentiel effectif:** On déduit le potentiel effectif  $V_{\text{eff}}$  à partir de la densité.

**d/ résolution de l'équation de Kohn-Sham :** on résout :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}[\rho](r) \right) \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{II.30})$$

$V_{\text{eff}}$  : le potentiel effectif

$\epsilon_i$  : l'énergie

$i$  : le degrés d'iteration .

**e/ Itérations :** On compare la densité actuelle avec celle de l'itération précédente. On répète les calculs jusqu'à ce que différence entre les itérations soit suffisamment petite.

**f/ l'équilibre :** L'équilibre est atteint lorsque les densités et les fonctions d'onde se stabilisent et ne changent significativement.

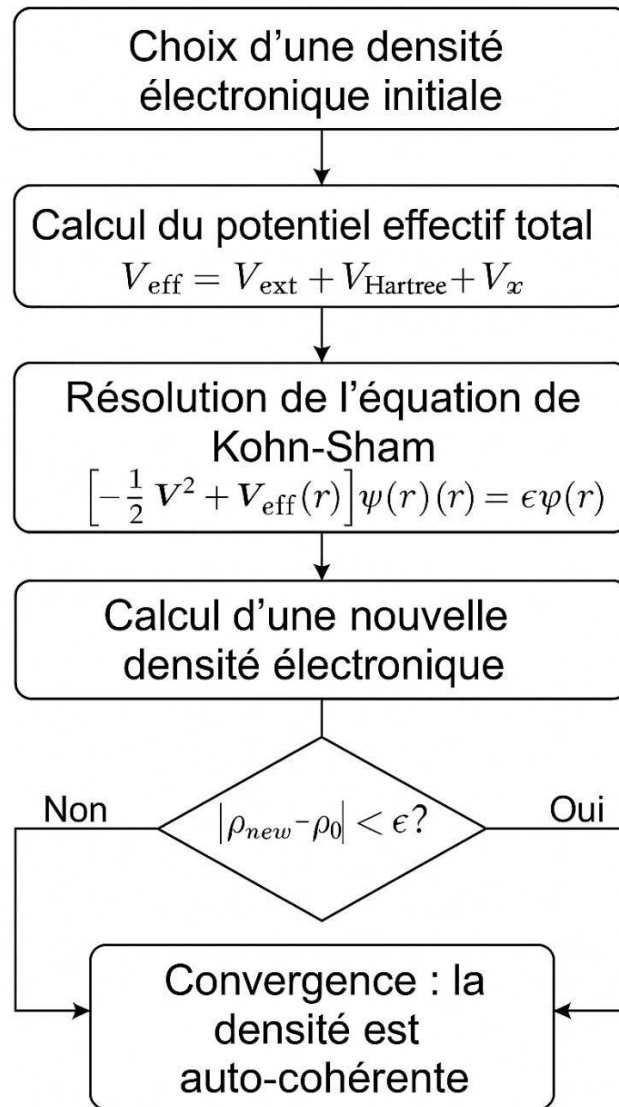


Figure.II.1. Principe du cycle auto-cohérent.

## II.10 Approximation de l'échange- corrélation

### II.10.1 1Approximation de la densité local (LDA)

Cette approche repose sur l'hypothèse que la densité électronique varie de manière suffisamment douce dans l'espace. Elle consiste à remplacer, en chaque point, le potentiel d'échange- corrélation réel par celui d'un gaz d'électrons uniformément repartis, ayant la même densité locale. Autrement dit, on suppose que les interactions d'échange et de corrélation dépendent uniquement de la valeur locale de la densité électronique. Dans ce cadre, le terme d'échange peut être déterminé analytiquement pour un gaz d'électrons homogène, tandis que la contribution de corrélation est généralement obtenue à partir de simulation numérique, notamment celles réalisées par Ceperley et Alder [27]. LDA est

souvent une méthode fiable, même si la densité présente des variations modérées. Toutefois cette approximation montre certaines limites par exemple, elle est un peu adaptée pour décrire des effets de corrélation étendus dans l'espace, comme les interactions de type Van der Waals, et tend à sous évaluer légèrement les longueurs de liaison et les énergies de cohésion. Afin d'améliorer sa précision, plusieurs Pistes ont été explorés, comme l'intégrat ion du spin électronique. Dans la formulation du potentiel d'échange corrélation, ou encore le développement de méthodes mieux adaptées aux systèmes présentant une forte polarisation électronique [27].

### II.10.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans le cadre de l'approximation GGA (Generalized Gradient Approximation) L'énergie d'échange corrélation. Est Exprimée en fonction de la densité électronique et son gradient. Contrairement à l'approximation de densité locale (LDA), qui ne prend pas en compte que la densité locale, La GGA également le gradient de cette densité, ce qui permet de mieux décrire les effets de corrélation électronique dans les systèmes où la densité varie spatialement [24].

L'expression de l'énergie d'échange- corrélation dans ce cadre et donnée par :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla \rho] = \int \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.31})$$

Ici,  $\epsilon_{xc}(\rho(r), \nabla \rho(r))$  représente la densité d'énergie d'échange-corrélation par électron.

## II.11 Méthode des pseudo potentiels

La méthode des pseudo potentiels est l'une des approches les plus efficaces utilisées dans les calculs ab- initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle permet de simplifier considérablement le traitement des atomes en éliminant explicitement les électrons de cœur, dans l'influence est relativement stable et peu significative pour les propriétés chimiques et électroniques. A la place, un potentiel effectif dit " pseudo potentiel" pour reproduire fidèlement l'interaction entre les électrons de valence et le noyau masqué [28]. Cette méthode réduit fortement le coût computationnel tout en conservant une bonne précision en particulier lorsqu'elle est couplée à des bases d'ondes planes.

On distingue plusieurs types de pseudo potentiels, notamment les pseudo potentiels norm-conserving (Hamam- Schlüter -chiang), les pseudos potentiels ultra soft (Vanderbilt), et

la méthode Paw (Projector Augmented Wave) qui offre une meilleure précision en recréant les propriétés proches du noyau [29],[30]. Le choix du pseudo potentiel dépend du compromis entre la précision souhaitée et les ressources informatiques disponibles.

## II.12 La base d'ondes planes

Les ondes planes sont des solutions des équations d'ondes qui se propagent dans des directions spécifiques dans un milieu homogène. Elles sont souvent décrites par la fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}, t)$ , qui peut être exprimée sous la forme suivante :

$$\Psi(\vec{r}, t) = A e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \quad (\text{II.32})$$

Où  $A$  est l'amplitude,  $\vec{K}$  est le vecteur d'onde,  $\omega$  est la fréquence angulaire [31].

Cette fonction représente une onde qui se propage de manière uniforme dans une direction donnée, avec une phase qui varie linéairement avec la position et le temps [32]. L'onde est caractérisée par sa périodicité dans l'espace et dans le temps, ce qui signifie que sa forme se répète régulièrement [33]. Dans les calculs ab-initio basés sur les ondes planes, la fonction d'onde des électrons dans un cristal est représentée par une superposition d'ondes planes, limitée par une énergie maximale appelée énergie de coupure ( $E_{\text{cutoff}}$ ). Plus cette énergie est élevée, plus le nombre d'ondes planes inclus est grand, ce qui améliore la précision des résultats mais augmente aussi le coût de calcul. Cette représentation repose sur le théorème de Bloch, qui affirme que dans un cristal périodique, la fonction d'onde  $\Psi_{\vec{n}\vec{k}}(\vec{r})$  peut s'écrire comme :

$$\Psi_{\vec{n}\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} U_{\vec{n}\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{II.33})$$

Où  $\vec{k}$  est le vecteur d'onde dans le premier espace réciproque (zone de Brillouin), et  $U_{\vec{n}\vec{k}}(\vec{r})$  est une fonction périodique avec la même périodicité que le réseau cristallin. Pour échantillonner les états électroniques dans le cristal, on choisit un ensemble fini de points  $\vec{k}$  dans la première zone de Brillouin, souvent à l'aide du schéma de Monkhorst-Pack, qui respecte la symétrie du cristal et optimise le coût de calcul [34].

## II.13 Le code CASTEP

Le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) est un logiciel de calcul *ab initio* basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développé initialement par Payne et ses collaborateurs en 1988. Le code CASTEP permet de simuler les propriétés électroniques, structurales, mécaniques et optiques d'une large gamme de matériaux solides, moléculaires et surfaces en utilisant la méthode de pseudo potentiel et des ondes planes. Intégré dans l'environnement **matériels Studio**, il s'appuie sur la résolution auto cohérente des équations de Khon - Sham pour obtenir la densité électronique optimale [35]. On peut présenter brièvement les étapes principales du calcul selon le code CASTEP.

### II.13.1 Optimisation géométrique

L'optimisation de la géométrie d'équilibre ( $P=0$  GPa,  $T = 0$  K), constitue la première étape du calcul. Elle se base sur la minimisation des forces exercées sur les atomes et permet d'optimiser la cellule en l'absence de contraintes externes.

### II.13.2 Structure des bandes électroniques

La structure de bande représente la relation entre l'énergie des électrons et leurs vecteurs d'onde ( $K$ ), ce qui permet de comprendre la nature conductrice, semi-conductrice, ou isolante d'un matériau. Avec au code CASTEP, la largeur de la bande interdite (gap) se calcule comme la différence entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence [36].

### II.13.3 Densités d'États

Le deuxième outil d'analyse est la densité d'état total (TDOS) ou densité d'états partielle (PDOS). La TDOS permet de visualiser la répartition des états électroniques selon l'énergie et de déterminer si le matériau est métallique, semi-conducteur ou isolant [36].

La densité d'états partielle (PDOS) décompose la TDOS par atome et par types d'orbitales (s, p, d), offrant une compréhension fine de contributions électroniques de chaque élément. Elle permet d'identifier, par exemple le rôle des orbitals d des métaux de transition dans les alliages Heusler [37].

### II.13.4 Population électronique

Dans les calculs *ab-initio*, notamment avec le code CASTEP, la population électronique permet d'estimer la répartition des électrons autour des atomes dans un matériau. Elle est généralement calculée selon les méthodes de Mulliken ou Hishfeld, et fournit des informations essentielles sur le transfert de charge, le degré de liaison chimique, et la contribution des atomes aux propriétés électroniques et magnétiques du composé. Cette analyse est fondamentale pour comprendre le rôle des atomes (comme Co et Fe) dans les alliages Heusler [36].

### II.13.5 Calcul des constantes élastiques

Les constantes élastiques sont des paramètres essentiels décrivant la réponse mécanique d'un matériau soumis à des petites déformations. Dans ce travail, elles ont été déterminées à l'aide de simulation *ab-initio* basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) via le code castep. La méthode consiste à appliquer des distorsions contrôlées à la maille cristalline, puis à calculer avec précision l'énergie totale ou les contraintes induites, sans recours à des données expérimentales. Ces constantes permettent d'évaluer la stabilité mécanique, la rigidité, ainsi que l'anisotropie élastique. Leur nombre dépend directement de la symétrie cristalline du matériau. Cette analyse est donc fondamentale pour comprendre et prédire les propriétés mécaniques des Alliages de type Heusler dans divers contextes technologiques.

## RÉFÉRENCES

---

### RÉFÉRENCES

- [1]: Kittel, C (2005). Introduction to solid state physics (8e. éd). Wiley.
- [2]: "Schrödinger équation". Wikipedia, Wikimedia Foundation.
- [3]: Allaire,G, et Piatnitski, A. (2005).Homogenization of the Schrodinger Équation and Effective Masse théorèmes.Communications in Mathematical physics, 258, 1- 22.
- [4] : Blase,X. (s.d). Density Functional theory for solids.Institut Néel.
- [5] : Esselimani Kenza Étude ab- initio des propriétés électroniques et Magnétiques des composés Heusler(2018) Université de Médéa.
- [6] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields", Math. Proc. Cambridge Philos. Soc., Vol. 23, no. 5, pp. 542 - 548, 1927.
- [7] E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell ' atomo, "Rend. Accad. Naz. Lincei, Vol. 6, pp. 602 - 607, 1927.
- [8] R. G. Parr and W. Yang, Density -Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, 1989.
- [9] Walid Menasri , propriétés structurals . électroniques . magnétiques et élastiques des alliages Heusler quaternaires . Mémoire de Master académique . 08/06/2017 . Université de M'sila .
- [10] : Born, M, et Oppenheimer, R. (1927) Zur Quanten théorie der Molekeln.Annalen derphysik, 389 (20), 457-484.
- [11] : Dirac, p. A. M (1929) . Quantum Mechanics of Many-Electron Systems. Proceedings of the Royal Society A, 123 (792), 714- 733.
- [12] : Atkins, p, et Friedman,R. (2010) Melucular Quantum Mechanics (5e éd). Oxford university Press.
- [13] : Tannor, D. J. (2007)Introduction to Quantum Mechanics: A time -Dependant Perspective.University Science-Books.
- [14] Cohen - Tannoudji, C., Diu, B., et Laloë, F. (1977). Quantum Mechanics ( Vol. I et Iol). Wiley
- [15] : Domcke, W, Yarkony,D. R, et köppel, H. (2004). Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics and Spectroscopy. World scientific.
- [16] : Max Born, J Robert Oppenheimer, " on the Quantum theory of Molecules", Annalen der physik, 84, 1927, pp. 457- 484.

## RÉFÉRENCES

---

- [17] : J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made simple," *Physical Review Letters*, 77 (18), 1996, pp. 3865- 3868.
- [18] : Hamada khalifa ( 2019) Étude des propriétés structurales, élastiques du composé Heusler Quaternaire méthode FP-LAPW. Univ de Saïda.
- [19] D. R.Hartree, " the wave mechanics of an atom with a non coulomb central field. Part I. Theory and methods," *Proc. com. Philos. SOC.*, Vol. 24, pp. 89 - 110, 1928.
- [20] : V. Fock, "Näherungs methode Zur Lösung des Quanten mechanischen MehrKörperproblems", *Zeitschrift für physik*, vol. 61, pp. 126- 148, 1930.
- [21] J. c. Slater, "the Theory of Complex spectra", *Physical Review*, Vol. 34, no. 10, pp. 1293-1322, 1929.
- [22] Fiolhais, C., Nogueira, F., et Marques, M. A. L. (2003).
- [23] P. honenberg and W.Kohn "Inhomogeneous Electron Gas", *Phys Review*, vol. 136, no. 3B, pp. B 864- B 871, 1964.
- [24] W. Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent Équations Including Exchange and correlation Effects,*Phys. Rev.* 140, A 1133 (1965).
- [25] Parr, R. G. , et Yang, W. (1989). *Density -Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press.
- [26] R.M . Martin, “ Electronic Structure:Basic Theory and practical Methods “,Cambridge University press (2004).
- [27] D.M. Ceperley and B.J. Alder, "Ground state of the Electron Gas by a stochastic Méthode", *Phys. Rev. Lett.* , Vol. 45. pp. 566- 569, 1980.
- [28] w. E. Pickett, "Pseudopotentiels methods in Condensed Matter applications", *comput. Phys. Rep.*, Vol. 9, no. 3, pp 115 - 197, 1989.
- [29] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang," Norm - conserving Pseudopotentiels", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 43, no. 20, pp. 1494 -1497, 1979.
- [30] D. Vanderbilt, "soft self-confident pseudopotentiels in a generalized eigenvalues formalism", *Phys. Rev. B*, Vol. 41, no. 11, pp. 7892 -7895, 1990.
- [31] P. E. Blöchl, "projector Augmented -Wave method", *phys. Rev. B*, Vol. 50, no. 24, pp. 17953 -17979, 1994.
- [32] Griffiths, D. J. (2005). *Introduction to Quantum Mechanics (2nd ed.)* . Pearson Education.
- [33] Born, M., et Wolf, E. (1999). *Principles of optics (7th ed.)* . Cambridge University Press.

## RÉFÉRENCES

---

- [34] R. M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge university Press, 2004.
- [35] M. C. Payne, M. P. Téter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J D. Joannopoulos, "Interactive minimization techniques for ab-initio total -energy calculations. Molecular dynamics and conjugate gradient ," *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 64, no. 4, pp. 1045 - 1097, 1992.
- [36] S. J. Clark et al., "First Principles methods using castep," *Z. Kristallogr.*, vol. 220, no. 5 - 6, pp. 567 -570, 2005.
- [37] A. Birsan, "First Principles Study of structural, electronic and Magnetic properties of quaternary Heusler alloys," *J. Magnétism and Magnetic. Matter.*, Vol. 415, pp. 34 - 40, 201

# CHAPITRE



## Résultats et Discussion

### Table des matières

---

III.1 Introduction.....	40
III.2 Paramètres de calculs.....	40
III.3 Propriété structurales des composés CoFeYSb.....	42
III.3.1 Structure cristalline.....	42
III.3.2 État d'équilibre.....	46
III.4 Etude du comportement élastique.....	47
III.5 Propriété électronique des composés CoFeYSb.....	52
III.5.1 Zone de Brillouin.....	52
III.5.2 Structure de bande d'énergie.....	52
III.5.3 Densités d'États (TDOS, PDOS).....	54
III.6 Propriétés magnétiques des composés CoFeYSb.....	58
III.5.1 Moment magnétique.....	57
III.6 Le code castep.....	58
III.6.1 L'optimisation géométrique.....	58
BIBLIOGRAPHIE.....	61

---

### III.1 Introduction

La compréhension approfondie des propriétés structurales et électroniques des alliages de Heusler nécessite une étude rigoureuse du milieu physique où se déplacent les porteurs de charge. Cela implique une connaissance précise de la disposition atomique et de l'organisation spatiale des atomes au sein du matériau. En effet, la maîtrise des propriétés structurales est fondamentale pour modéliser et prédire avec précision les différentes propriétés physiques à l'échelle microscopique.

L'objectif principal de cette étude est d'analyser de manière exhaustive les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, ainsi qu'élastiques des composés quaternaires de Heusler  $\text{CoFeYSb}$  où Y représente V ou Ti.

Les propriétés structurales investiguées incluent notamment le paramètre du réseau, le module de compressibilité ainsi que son coefficient de pression (sa dérivée). Sur le plan électronique, l'analyse portera sur la structure des bandes d'énergie ainsi que sur la densité d'états, à la fois totale et partielle, pour comprendre la contribution de chaque atome et orbital aux propriétés globales du matériau. Par ailleurs, les propriétés magnétiques seront examinées afin de caractériser l'orientation et la magnitude des moments magnétiques. Enfin, les propriétés élastiques seront évaluées pour déterminer la résistance mécanique, la stabilité et la rigidité des composés étudiés, complétant ainsi une vision globale de leurs performances physico-chimiques.

### III.2 Paramètres de calculs

Afin d'étudier les propriétés structurales, et électroniques des composés  $\text{CoFeYSb}$  ( $Y=V, \text{Ti}$ ), appartenant à la famille des alliages quaternaires de type Heusler, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), mise en œuvre via le code CASTEP. L'approximation GGA-PBE a été employée pour traiter les effets d'échange-corrélation. Pour modéliser l'interaction électron-ion, nous avons utilisé les pseudopotentiels ultrasoft (ultrasoft pseudopotentials) de Vanderbilt, extraits de la bibliothèque intégrée dans Materials Studio. Ces pseudopotentiels permettent de réduire le coût computationnel tout en conservant une bonne précision dans la description des électrons de valence. La configuration électronique de chaque élément constituant les composés est présentée dans le tableau III.1 [1].

Tableau.III.1. La configuration électronique des éléments

Element	Symbole	Numéro-atomique	Configuration électronique
<b>Cobalt</b>	Co	27	[Ar] 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>
<b>Fer</b>	Fe	26	[Ar] 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>
<b>Vanadium</b>	V	23	[Ar] 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>
<b>Antimoine</b>	Sb	51	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>
<b>Titanium</b>	Ti	22	[Ar] 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>

Les électrons de valence de chaque composé sont :

CoFeVSb	CoFeTiSb
<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Co : 9 électrons (3d<sup>7</sup>4s<sup>2</sup>)</li> <li>✓ Fe : 8 électrons (3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>)</li> <li>✓ V : 5 électrons (3d<sup>3</sup>4s<sup>2</sup>)</li> <li>✓ Sb : 5 électrons (5s<sup>2</sup>5p<sup>3</sup>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Co : 9 électrons (3d<sup>7</sup>4s<sup>2</sup>)</li> <li>✓ Fe : 8 électrons (3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>)</li> <li>✓ Ti : 4 électrons (3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup>)</li> <li>✓ Sb : 5 électrons (5s<sup>2</sup>5p<sup>3</sup>)</li> </ul>
<b>Total N<sub>v</sub> = 9+8+5+5= 27 électrons</b>	<b>Total N<sub>v</sub> = 9+8+4+5= 26 électrons</b>

Pour garantir la cohérence des résultats, nous avons appliqué les mêmes paramètres de calcul pour les deux composés. L'énergie de coupure du plan d'onde a été fixée à 450 eV, suffisante pour assurer la convergence de l'énergie totale. La zone de Brillouin a été échantillonnée avec un maillage k-point dense de 12 × 12 × 12 points dans l'espace réciproque.

Concernant les propriétés électroniques, la structure de bandes a été calculée le long des chemins de haute symétrie classiques dans la zone de Brillouin, suivant la séquence : W – L –  $\Gamma$  – X – W – K.

Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) ont été obtenues à l'aide d'un maillage k encore plus dense de 20 × 20 × 20 points pour assurer une résolution fine des états électroniques proches du niveau de Fermi.

Les critères de convergence adoptés pour l'optimisation sont :

- Variation maximale d'énergie :  $5 \times 10^{-6}$  eV / atome
- Déplacement atomique maximal :  $5 \times 10^{-4}$  Å [2]

Ces paramètres garantissent une optimisation précise de la géométrie et des propriétés électroniques des matériaux étudiés.

### III.3 Propriété structurales des composés CoFeYSb

#### III.3.1 Structure cristalline

Les composés Heusler quaternaires, de formule général  $XX'YZ$  présentent une organisation atomique bien définie qui influence fortement leurs propriétés électroniques, magnétiques, et mécaniques. Les structures les plus courantes sont :

- Le type  $L2_1$ , (group d'espace  $Fm-3m$ ) pour les Heusler classiques,
- Et le type  $Y$  (group d'espace  $Fm-43m$ ) pour les Heusler quaternaires.

Dans ces structures chaque élément chimique occupe une position cristallographique spécifique, appelée site de Wyckoff, ce qui permet un arrangement atomique ordonné et symétrique. Par exemple dans les composés CoFeVSb et CoFeTiSb, les atomes Co, Fe, V, Ti, Sb occupent respectivement les positions Wyckoff suivants : 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), 4c (1/4, 1/4, 1/4), et 4d (3/4, 3/4, 3/4) respectivement [3].

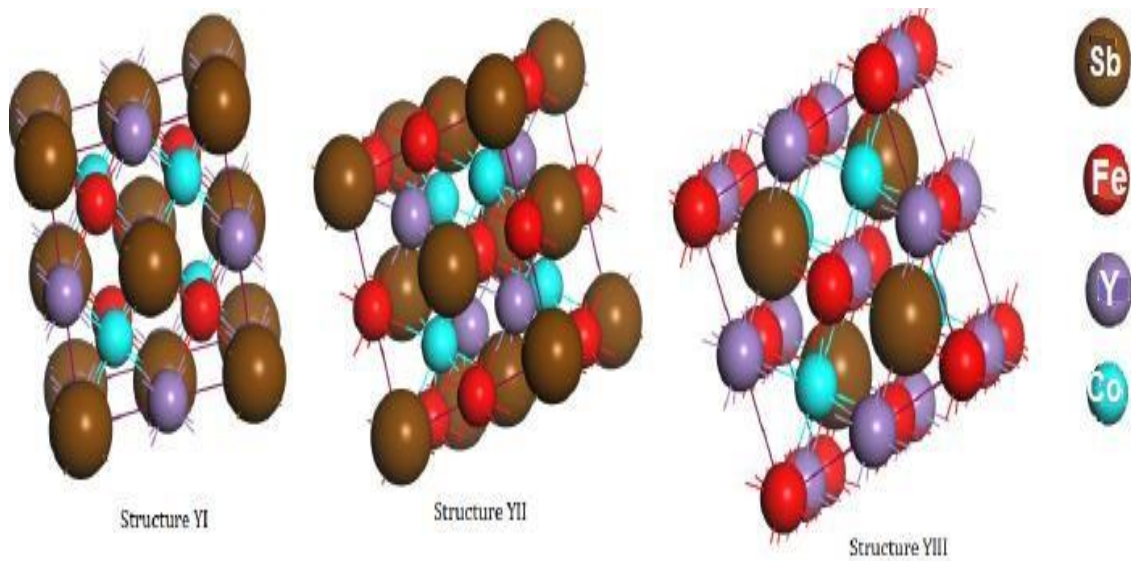
L'ordre précis de ces attributions est essentiel, car en permutant les positions des atomes, différentes configurations atomiques peuvent apparaître, ce qui impacte directement les propriétés physiques des matériaux.

Trois types d'arrangements atomiques sont généralement envisagés, comme résumé dans le tableau III.2, illustrant les permutations possibles entre les éléments sur les sites Wyckoff 4a, 4b, 4c, et 4d.

**Tableau.III.2.** Les trois différentes occupation alliages Heusler quaternaires CoFeYSb (Y= V, Ti) dans la structure type Y

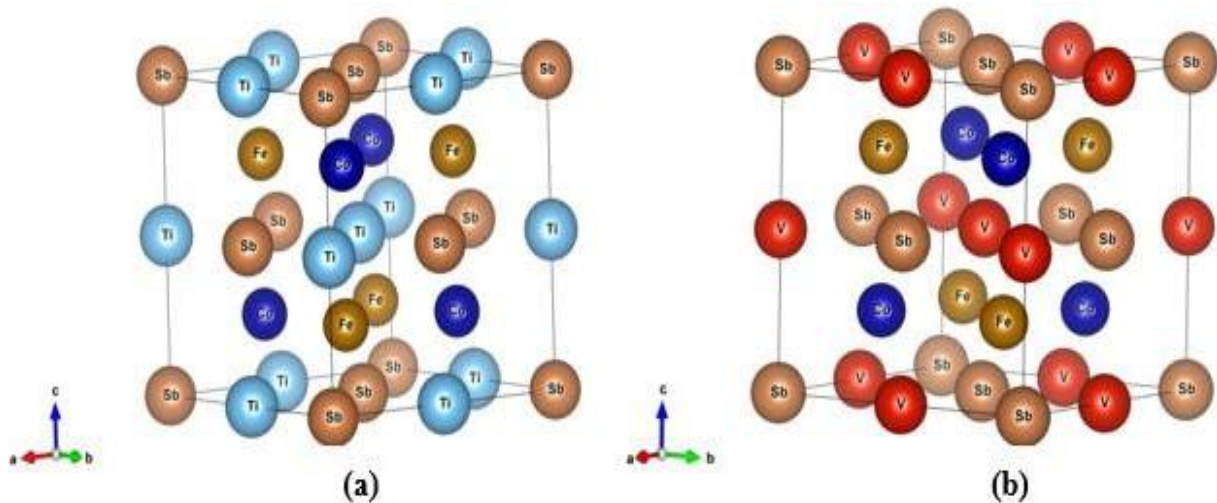
	4a (0,0,0)	4c (1/4,1/4,1/4)	4b (1/2,1/2,1/2)	4d (3/4,3/4,3/4)
YI	Sb	Fe	Y=V, Ti	Co
YII	Sb	Y=V, Ti	Fe	Co
YIII	Fe	Sb	Y= V, Ti	Co

La structure cristalline des composés de Heusler étudiés est illustrée à la figure III.1.



**Figure.III.1.** Arrangement des atomes Co, Fe, Y, Sb dans les configurations YI, YII , YIII

Pour déterminer l'arrangement atomique correspondant à la configuration la plus stable, nous avons calculé l'énergie totale de différentes configurations atomiques. Les résultats montrent que la configuration YI (Figure III.2), présentant l'énergie totale la plus basse, assure la stabilité la plus élevée pour les deux composés étudiés.



**Figure.III.2.** La structure cristalline des composés Heusler . cellule conventionnelle : (a): CoFeTiSb , (b) : CoFeVSb

Tableau.III.3. Valeurs d'énergies totales des structures YI, YII, YIII.

	EY <sub>I</sub> (eV)	EY <sub>II</sub> (eV)	EY <sub>III</sub> (eV)
CoFeVSb	-4036, 23	-4035, 86	-4035, 53
CoFeTiSb	-3664, 05892	-3662, 92225	-3662, 69841

Par ailleurs, la stabilité relative des différentes configurations a également été confirmée par l'analyse des courbes d'énergie totale en fonction du volume de la cellule unitaire (en Å<sup>3</sup>), calculées pour les états ferromagnétiques (FM) et paramagnétiques (PM)(Voir Fig.III.3). Cette analyse permet de visualiser clairement la configuration la plus stable sous conditions magnétiques données

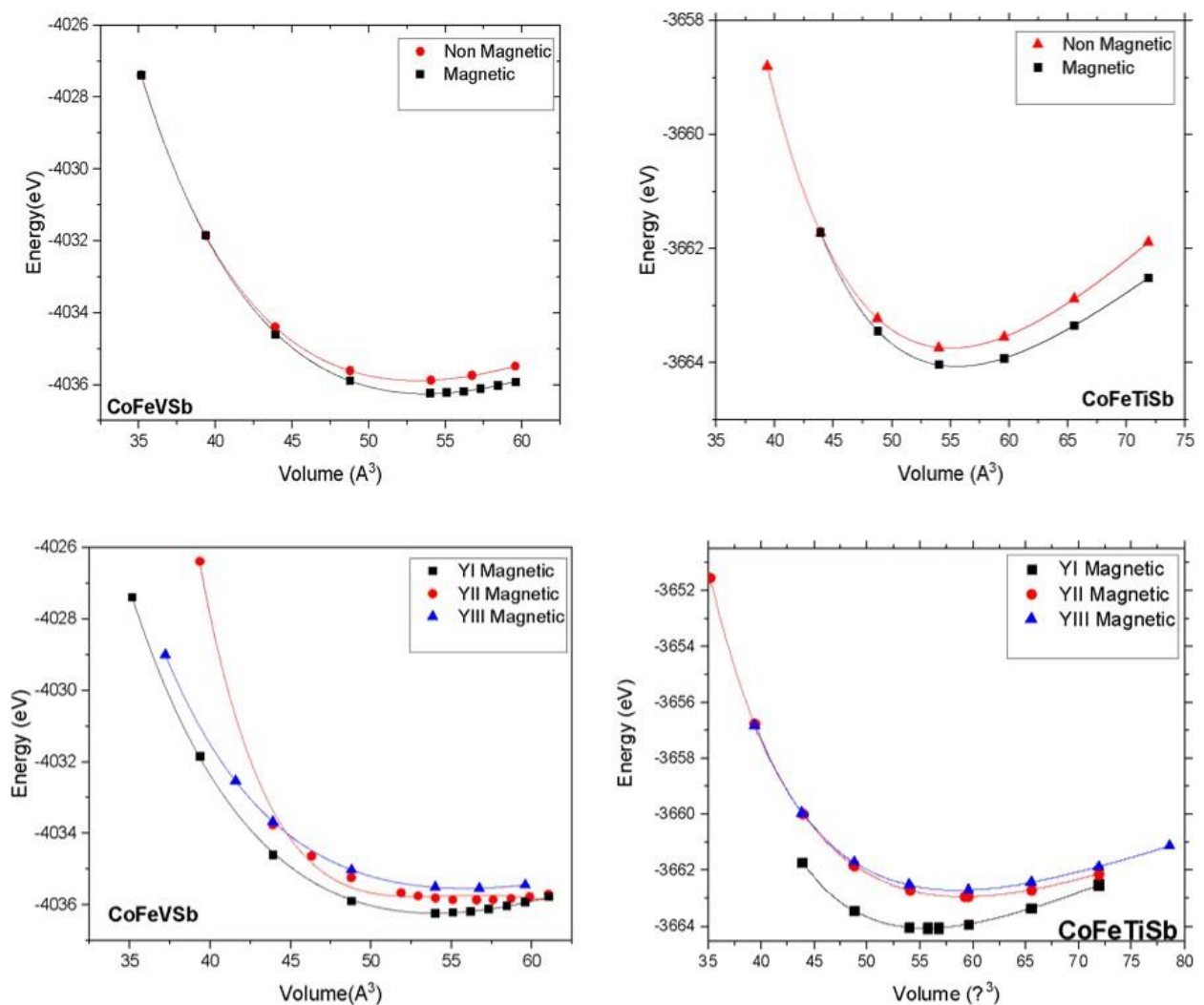


Fig.III.3. L'énergie totale en fonction du volume de la cellule unitaire pour les configurations ferromagnétiques et paramagnétiques de CoFeVSb et CoFeTiSb

### Pour le composé CoFeVSb :

L'état ferromagnétique (FM) est systématiquement plus stable (énergie plus basse) que l'état paramagnétique (PM), ce qui révèle une nette préférence magnétique pour l'ordre ferromagnétique. Ce résultat est cohérent avec les données de la référence [4], qui identifient CoFeVSb comme un candidat promoteur parmi les matériaux demi-métalliques ferromagnétiques.

### Le composé CoFeTiSb

De manière similaire à CoFeVSb, la configuration YI en état ferromagnétique (FM) de CoFeTiSb présente l'énergie la plus faible parmi les configurations étudiées, confirmant ainsi la stabilité dominante de ce motif. Cette observation corrobore et renforce les tendances générales rapportées dans les travaux sur les Heusler semi-métalliques [4]. Cependant, contrairement à CoFeVSb, la différence d'énergie entre les états (FM) et (PM) pour CoFeTiSb est plus faible. Malgré cela, l'état (FM) reste le plus stable, indiquant que CoFeTiSb présente un comportement faiblement ferromagnétique, ou proche d'un comportement paramagnétique quasi-stable, comme a été suggéré dans les travaux de Kübler et al. [5].

Par ailleurs, une analyse approfondie de la stabilité structurale et magnétique a été réalisée à partir des courbes d'énergie en fonction du volume, complétée par le calcul de paramètres thermodynamiques supplémentaires. Ces calculs permettant de mieux comprendre la nature de liaison chimique et la robustesse mécanique des composés CoFeVSb et CoFeTiSb, il est donc essentiel de mentionner les énergies de cohésion ( $E_{coh}$ ) et de formation ( $E_{for}$ ) qui ont été calculées à partir de l'énergie totale à l'équilibre, ainsi que des énergies des atomes isolés et des énergies en phase massive (bulk) des éléments de références (Co, Fe, Y et Sb), selon les expressions suivantes :

$$E_{coh} = \frac{1}{4} [E_{CoFeYSb}^{tot} - (E_{Co}^{atom} + E_{Fe}^{atom} + E_{Y}^{atom} + E_{Sb}^{atom})] \quad (III.1)$$

$$E_{for} = \frac{1}{4} [E_{CoFeYSb}^{tot} - (E_{Co}^{bulk} + E_{Fe}^{bulk} + E_{Y}^{bulk} + E_{Sb}^{bulk})] \quad (III.2)$$

Où  $E_{atom}$  représentent des énergies des atomes isolés (calculées dans le vide), tandis

que  $E_{\text{bulk}}$  correspondent aux énergies par atome dans leur phase cristallin stable . La division

par 4 est due au fait que chaque cellule unitaire contient quatre atomes. Les valeurs négatives obtenues par ces deux énergies indiquent une stabilité thermodynamique favorable des composés CoFeVSb et CoFeTiSb. Autrement dit, la formation de ces alliages est énergétiquement avantageuse, ce qui soutient la faisabilité de leur synthèse expérimentale.

### III.3.2 État d'équilibre

Pour déterminer le paramètre de maille à l'état d'équilibre et étudier la variation de l'énergie totale en fonction de ce paramètre, nous avons réalisé des optimisations structurales sur les composés quaternaires de Heusler CoFeVSb, CoFeTiSb. L'optimisation structurale consiste à minimiser l'énergie totale du système en fonction du volume  $V$ . A l'aide de l'équation de Murnaghan [6], une méthode courante en DFT, il est possible d'extraire le volume d'équilibre  $V_0$ , le module de compressibilité  $B$ , et sa dérivée par rapport à la pression  $B'$  [7]. L'équation d'état de Murnaghan s'écrit comme suit [1] :

$$E(V) = E_D + \frac{B}{B+1} \left[ \frac{(V - V_0)^{B'}}{V_0^{B'}} - 1 \right] + \frac{B}{B} (V - V_0) \quad (\text{III.3})$$

Où  $E_0$  est l'énergie minimale,  $V_0$  est le volume à l'état d'équilibre ( $P=0$  GPa),  $B$  est le module de compressibilité, et  $B'$  est sa dérivée par rapport à la pression.

#### Le module de compression

Le module de compressibilité  $B_0$  représente la résistance du matériau à la compression ; c'est-à-dire sa capacité à s'opposer aux variations de volume sous pression. Sa relation avec la pression s'exprime par :

$$B = V \frac{\partial P}{\partial V} \quad (\text{III.4})$$

Le module de compressibilité est également relié à la dérivée seconde de l'énergie en fonction du volume par :

$$B_0 = -V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.5})$$

Le Tableau III.4 montre les paramètres structuraux et énergétiques calculés pour les alliages Heusler CoFeYSb (avec Y= V, Ti) :

- La constante de maille à l'équilibre  $a_0$  (en Å)
- Le volume  $V_0$ (en Å<sup>3</sup>),
- Le module de compressibilité [ $B_0$ (G Pa)], et sa dérivée par rapport à la pression ( $B'$ ),
- L'énergie totale minimale  $E_0$ (en eV),
- L'énergie de cohésion ( $E_{coh}$ ) et l'énergie de formation ( $E_{for}$ ) pour les deux composés CoFeYSb (Y= V, Ti).

D'après les résultats du tableau.III.4, la constante de maille ( $a_0$ ) est légèrement plus grande pour CoFeTiSb (6,06Å) que pour CoFeVSb (5,99 Å). Cette différence s'explique par le plus grand rayon atomique du titane par rapport au vanadium, ce qui élargit la maille cristalline, conformément à la tendance théorique connue. Les valeurs obtenues sont cohérentes avec celles rapportées dans la littérature, ce qui confirme la fiabilité de nos calculs. Selon sharma et al [8], le composé CoFeVSb montre un module de compressibilité plus élevé, ce qui prouve sa rigidité mécanique supérieure. En revanche, CoFeTiSb possède une énergie de formation plus négative, indiquant une stabilité chimique plus grande.

**Tableau.III.4.** Paramètres structuraux et énergétiques calculés pour les alliages Heusler CoFeYSb (Y=V,Ti) avec la constante de maille d'équilibre ( $a_0$ ), le volume unitaire ( $V_0$ ), le module de compressibilité ( $B$ ), la dérivée du module par rapport à la pression ( $B'$ ), l'énergie de cohésion ( $E_{coh}$ ) et l'énergie de formation ( $E_{for}$ )

Le système	$a_0$ (Å)	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	$B_0$ (G Pa)	$B'$	$E_0$ (eV)	$E_{coh}$ (eV/atom)	$E_{for}$ (eV/atom)
CoFeVSb	5,99 5,99 <sup>[17]</sup>	54,00	198,01	4,44	-4036,25	-5,22	-0,03
CoFeTiSb	6,06 6,06 <sup>[17]</sup> 6.06 <sup>[18]</sup>	55,70	189,99	4,67	-3664,04	-5,58	-0,33

### III.4 Etude du comportement élastique

Les constantes élastiques  $C_{ij}$  sont des grandeurs macroscopiques fondamentales qui caractérisent la relation linéaire entre la contrainte et la déformation résultante dans les solides homogènes. A pression nulle, ces constantes peuvent être déterminées de manière précise à

l'aide de l'approximation du gradient généralisé (GGA) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [9]. La variation de l'énergie totale  $E$  du système en fonction des déformations appliquées permet d'extraire les coefficients  $C_{ij}$  via la relation suivante :

$$c_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_j} \quad (\text{III.6})$$

Où  $V$  est le volume à l'état d'équilibre,  $\epsilon_i$  et  $\epsilon_j$  représentent les composantes du tenseur des déformations.

Dans l'étude des propriétés mécaniques des solides, les indices  $i$  et  $j$  sont utilisés pour représenter les directions des contraintes et des déformations appliquées, tandis que l'énergie  $E$  désigne l'énergie de l'état fondamental du système avant toute perturbation. L'analyse des constantes élastiques fournit des informations essentielles sur la réponse des matériaux aux sollicitations mécaniques et sur leur capacité à maintenir leur cohésion structurale dans des environnements variés.

Pour un cristal cubique, seules trois constantes indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ , et  $C_{44}$  suffisent pour décrire son comportement élastique. La stabilité mécanique est assurée si ces constantes satisfont aux critères de Born [10] :

$$c_{11} - c_{12} > 0 ; (c_{11} + c_{12}) > 0 ; c_{11} > 0 ; c_{44} > 0 ; C_{12} < B < C_{11} \quad (\text{III.7})$$

Ce respect confirme la stabilité mécanique des deux composés étudiés. De plus, les résultats montrent que  $C_{11}$  est élevé pour les deux composés ( $C_{11} = 252,59$  GPa pour CoFeVSb et  $258,62$  GPa pour CoFeTiSb) indiquant une résistance considérable à la compression uniaxiale. Cependant, CoFeTiSb présente un module de cisaillement  $C_{44}$  plus important ( $96,04$  GPa contre  $90,5$  GPa pour CoFeVSb), ce qui suggère une meilleure résistance au cisaillement.

A partir des constantes élastiques  $C_{ij}$ , plusieurs modules mécaniques macroscopiques ont été calculés pour les milieux polycristallins isotropes à l'aide des approximations de Voigt, Reuss, puis moyenne de Hill [12]. On obtient ainsi :

- Le module de compressibilité ( $B$ ) :

$$B = \frac{(C_{11} + 2C_{12})}{3} \quad (\text{III.8})$$

➤ Le module de cisaillement (G) :

$$\text{Par Voigt : } G_v = \frac{c_{11} - c_{12} + 3c_{44}}{5} \quad (\text{III.9})$$

$$\text{Par Reuss : } G = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \quad (\text{III.10})$$

$$\text{Par Hill : } G_H = \frac{G_v + G_R}{2} \quad (\text{III.11})$$

➤ Le module de Young (E) :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{III.12})$$

➤ Le facteur de Poisson ( $\sigma$ ) :

$$\sigma = \frac{3B - 2G}{[2(3B + G)]} \quad (\text{III.13})$$

➤ Le facteur d'anisotropie (A) :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III.14})$$

L'analyse des résultats révèle que CoFeVSb possède un module de compressibilité plus élevé ( $B = 195,74$  GPa) que CoFeTiSb ( $B = 192,98$  GPa), ce qui indique une meilleure résistance à la compression volumique. Inversement, CoFeTiSb montre un module de cisaillement supérieur par rapport à CoFeVSb ( $G = 73,45$  GPa contre 67 GPa pour CoFeVSb), indiquant une meilleure rigidité au cisaillement.

Le rapport de Pugh  $B/G$  (indicateur clé du comportement ductile ou fragile [11]) est respectivement de 2,92 pour CoFeVSb et 2,63 pour CoFeTiSb, bien au-dessus du seuil critique de 1,75. Ceci suggère que les deux matériaux présentent un caractère ductile marqué.

Le coefficient de poisson  $\nu$ , indicateur de la nature des interactions interatomiques est de 0,34 pour CoFeVSb et 0,33 pour CoFeTiSb. Ces valeurs sont typiques des liaisons métalliques [12]. En outre les facteurs d'anisotropie élastique ( $A=0,71$  pour CoFeVSb et

$A=0,56$  pour CoFeTiSb) s'écartent de l'unité indiquant une anisotropie élastique dans les deux composés. Sur le plan thermique, la température de Debye ( $\theta_D$ ), calculée à partir des vitesses du son et des modules élastiques, est de 383,61K pour CoFeVSb et de 405,82K pour CoFeTiSb. Cette grandeur est directement liée à la fréquence maximale des phonons, à la capacité calorifique et à la conductivité thermique [13]. Une  $\theta_D$  plus élevée ( $\theta$  (CoFeTiSb) plus grand que  $\theta$  (CoFeVSb) suggère une liaison interatomique plus rigide et une meilleure conductivité thermique.

Une étude approfondie de l'anisotropie mécanique a été effectuée en visualisant les surfaces fermées tridimensionnelles (3D) du module de Young  $E$  et du module de cisaillement  $G$  en fonction des directions cristallographiques. L'expression directionnelle de  $E$  est donnée par [14] :

$$E = \frac{1}{s_{11} - 2 \left( \frac{s_{11} s_{12} + s_{12} s_{13} + s_{12} s_{23}}{s_{11} s_{22} + s_{11} s_{33} + s_{22} s_{33}} \right) (L_1^2 L_2^2 + L_1^2 L_3^2 + L_2^2 L_3^2)} \quad (\text{III.15})$$

Où  $S_{ij}$  sont les constantes de compliance (inverses de  $C_{ij}$ ), et  $L_1, L_2, L_3$  sont des cosinus directeurs.

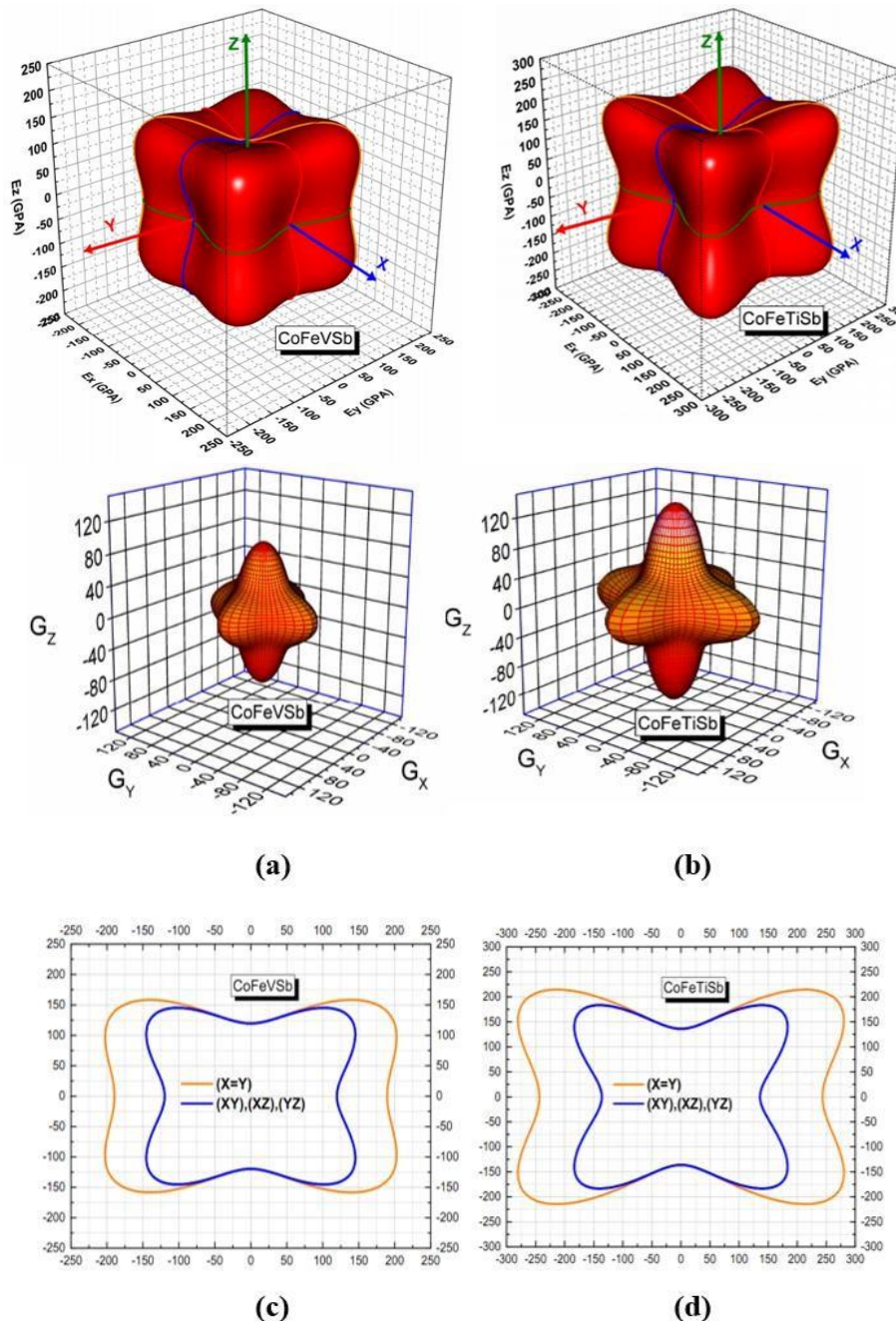
Les représentations tridimensionnelles de  $E$  et  $G$  pour CoFeVSb et CoFeTiSb (la figure III.4) montrent des écarts significatifs par rapport à la sphéricité parfaite, confirmant une anisotropie élastique significative.

- Pour CoFeVSb, les surfaces sont relativement compactes et peu déformées, suggérant une faible anisotropie, avec une résistance mécanique quasi-isotrope.
- Pour CoFeTiSb, les surfaces sont plus irrégulières et étendues, traduisant une anisotropie plus prononcée, c'est-à-dire que la rigidité varie fortement selon la direction cristallographique.

Les sections planes du module de Young dans les plans (XY), (XZ), (YZ) (figures 3c et 3d) confirment ces observations : CoFeVSb présente une quasi-isotropie mécanique, tandis que CoFeTiSb manifeste une anisotropie directionnelle marquée, avec des directions plus rigides ou plus flexibles selon l'orientation.

L'analyse conjointe des représentations 3D et 2D montre clairement que CoFeVSb est mécaniquement plus isotrope que CoFeTiSb. Cette caractéristique confère à CoFeVSb une

stabilité et une fiabilité accrues dans les applications structurales où la direction de la charge varie. En revanche, l'anisotropie de CoFeTiSb peut être un atout pour des usages nécessitant une réponse mécanique directionnelle spécifique, tout en imposant des contraintes de conception plus rigoureuses [15].



**Figure.III.4.** Modèles 3D des surfaces tridimensionnelles du module de young et de module de cisaillement (a) CoFeVSb , (b) CoFeTiSb , et (c), (d) les sections transversales des modules dans des plans séparés respectivement .

### III.5 Propriété électronique des composés CoFeYSb

#### III.5.1 Zone de Brillouin

En physique du solide, la première zone de Brillouin est définie comme la maille primitive de l'espace réciproque, obtenue par construction géométrique similaire à la maille de Wigner-Seitz appliquée au réseau de Bravais. Cette zone représente la région fondamentale pour l'analyse des propriétés électroniques des solides cristallins, car elle contient toutes les informations relatives à la périodicité et à la symétrie du réseau réciproque.

Dans cette étude, la structure des bandes électroniques a été calculée en suivant un chemin reliant des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. Ce chemin traverse successivement les points suivants :

W (0,5, 0,25 ,0,75) ; L (0.5, 0.5; 0.5) ;  $\Gamma$  (0, 0,0) ; X (0.5 ,0 ,0.5) ; W (0.5 ,0.25 ,0.75) ; K (0.375, 0.375, 0.75).

Le point  $\Gamma$  représente le centre de la zone de Brillouin, situé à l'origine de l'espace réciproque. Le chemin précédent a été utilisé pour tracer la relation énergie -vecteur d'onde  $E=f(k)$  permettant ainsi de visualiser la dispersion électronique de deux alliages de Heusler étudiés [16].

#### III.5.2 Structure de bande d'énergie

- ✚ La théorie des bandes est un modèle important pour comprendre les propriétés électroniques des matériaux. Elle décrit les énergies possibles que peuvent occuper les électrons en fonction du vecteur d'onde, représenté dans l'espace réciproque, qui est la transformée de Fourier de la structure cristalline du matériau. Seules les directions de hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont souvent prises en compte pour simplifier le calcul des propriétés électroniques. Le gap d'énergie est défini par le maximum de la bande de valence ( $V_b$ ) et le minimum de la bande de conduction ( $V_c$ ). Pour les systèmes magnétiques, les structures de bandes dépendent de la polarisation du spin, de ce fait, les calculs à spin polarisés sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin up et à spin down séparément, ces considérations incluent les structures de bandes et les densités d'États [17].
- ✚ Si cet écart (gap) est nul le matériau est métallique.
- ✚ S'il existe une bande interdite pour les deux spins, le matériau est semi-conducteur,

- ✚ Si le gap existe uniquement pour un canal de spin, on parle alors de demi- métal (half-métal).

Les structures de bandes polarisées en spin des composés Heusler quaternaires CoFeVSb et CoFeTiSb ont été calculées à l'état d'équilibre de leur maille cristalline, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'approximation du gradient généralisé (GGA)

➤ **Le composé CoFeVSb :**

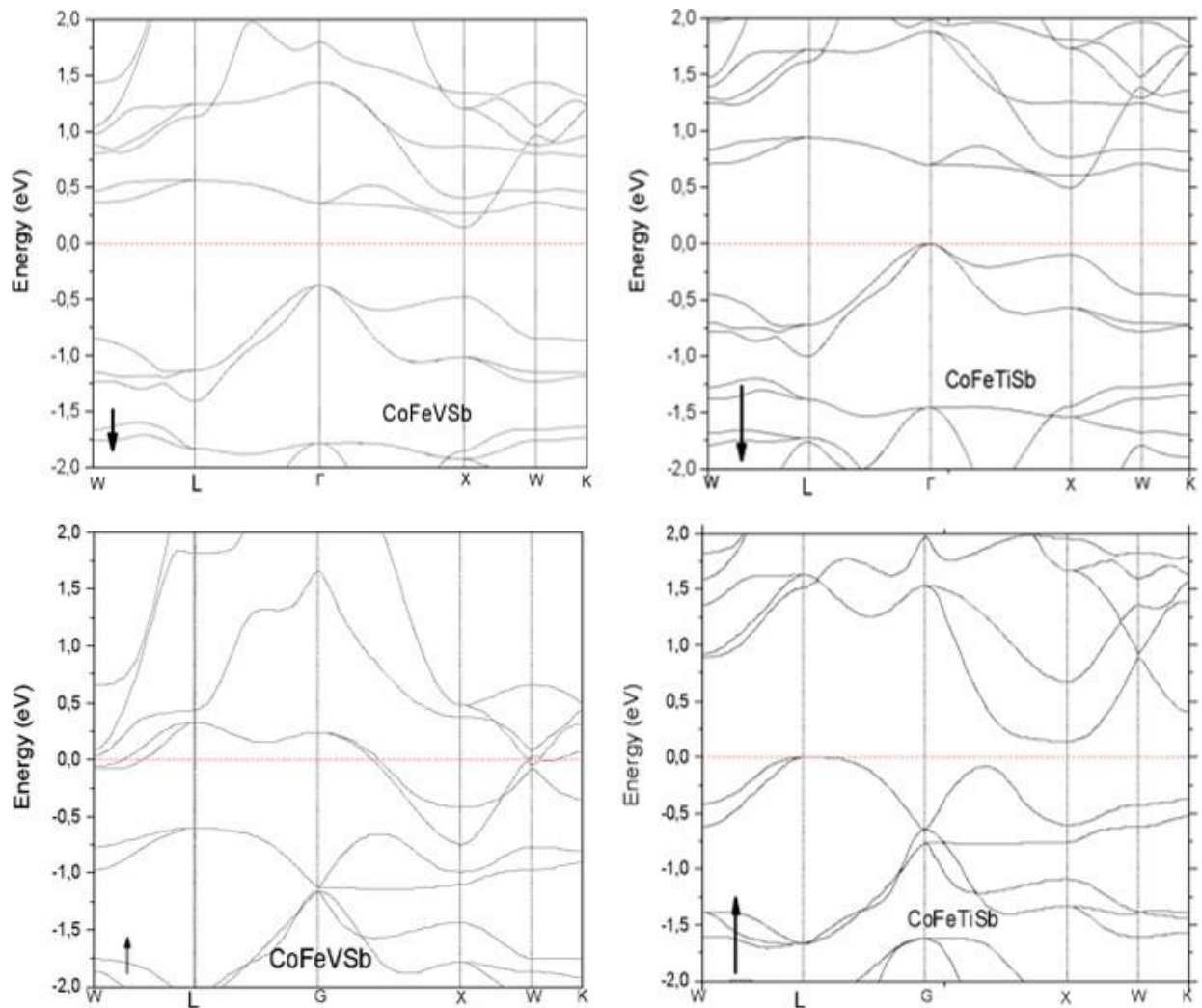
Pour le canal spin- down (figure.III.5), la structure de bande révèle une lacune énergétique indirecte ( $\Gamma$ - X) localisée autour du niveau de fermi, cela indique un comportement semi-conducteur dans ce canal. En revanche, dans le canal spin-up une bande traverse le niveau de fermi, ce qui reflète un comportement métallique. Ce comportement asymétrique entre les deux canaux révèle que le composé CoFeVSb possède un caractère demi-métallique ferromagnétique, dans lequel les électrons d'un seul spin (spin- up) contribuent à la conduction électrique. Ce type de matériaux est particulièrement intéressant en spintronique [18].

➤ **Le composé CoFeTiSb :**

La structure de bande du canal spin- down (fig.III.5) montre également une lacune indirecte par contre, le spin- up montre un caractère strictement métallique. Les résultats obtenus prouvent que les deux composés possèdent un caractère semi- métallique, ce qui explique leur fort potentiel pour les applications en spintronique. Les résultats synthétisés sont présentés dans le tableau III.5 :

**Tableau.III.5.**

Composé	Canal spin	Comportement	Largeur de bande interdite (ev)
<b>CoFeVSb</b>	Spin-down	Semi-conducteur	0,51
	Spin-up	Métallique	0
<b>CoFeTiSb</b>	Spin-down	Semi-conducteur	$\approx 0,61$
	Spin-up	Métallique	$\approx 0$



**Figure.III.5.** Structures de bandes polarisées de CoFeYSb (Y = Ti, V) en spin à leur réseau d'équilibre

### III.5.3 Densités d'États (TDOS, PDOS)

L'analyse des densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) permet de mieux comprendre l'origine des propriétés électroniques et magnétiques des matériaux, en identifiant les contributions des orbitales atomiques des différents éléments chimiques aux états proches du niveau de Fermi. Les courbes TDOS, PDOS des composés CoFeVSb et CoFeTiSb ont été analysé dans les deux canaux de spin : spin -up (majoritaire) et spin- down (minoritaires) comme suit :

#### ✚ CoFeVSb :

Le TDOS montre une différence nette entre les deux canaux de spin :

- **Canal spin- down** : présence d'un gap clair au niveau de Fermi  $E_f$  (DOS = 0)

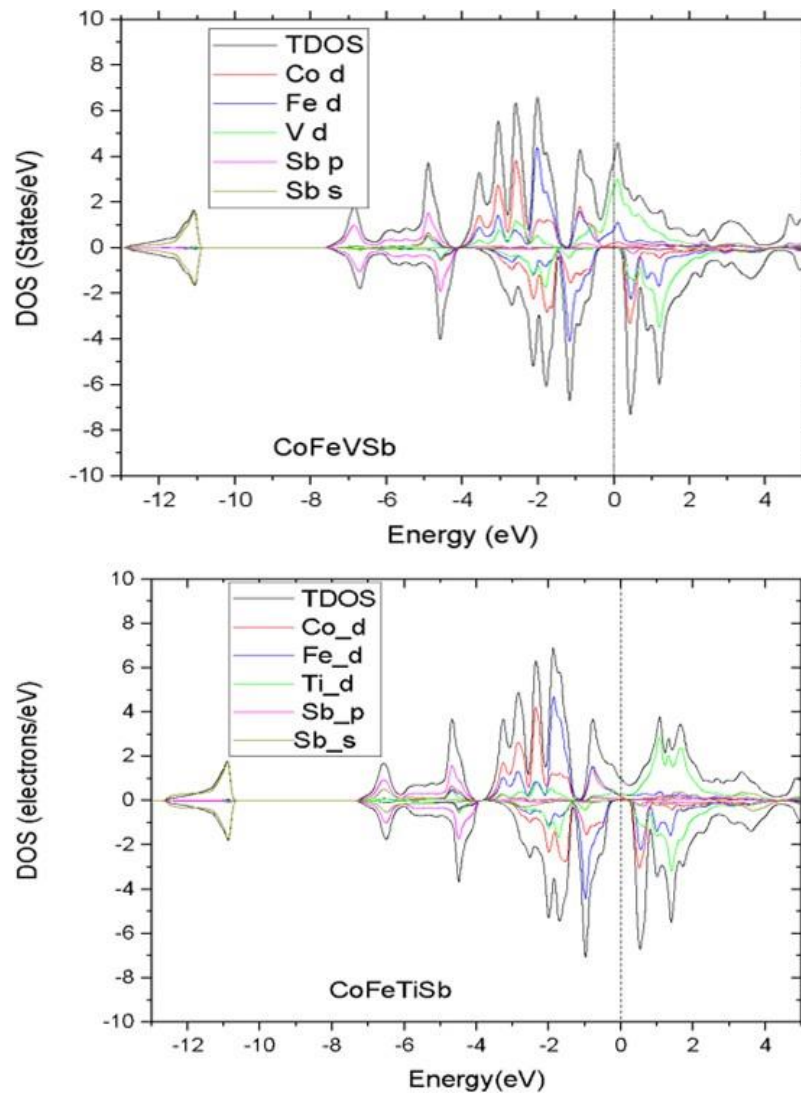
- **Canal spin- up** : forte densité d'états au niveau de Fermi  $E_f$  ( $DOS \neq 0$ ).

Ce comportement est caractéristique d'un matériau half métal (semi- métal de spin) avec une polarisation de spin totale (100%). L'analyse des PDOS montre que les contributions dominantes au niveau de fermi proviennent des orbitales d de Fe et V, avec une forte hybridation d-d entre Co, Fe et V. Le gap dans le canal spin-down est estimé à environ 0.48 eV.

#### ✚ **CoFeTiSb** :

Dans la région de basses énergies (entre -12 eV et -6eV), on observe des pics relativement isolés, attribués principalement aux orbitales S de l'atome Sb. En se rapprochant du niveau de Fermi, vers les énergies plus élevées (de -6eV jusqu'au niveau de Fermi), la courbe devient plus complexe, avec une densité d'état plus riche et structurée, résultant d'une forte hybridation entre les orbitales d des éléments de transition Co, Fe et Ti.

Autour de l'énergie de Fermi ( $E_f=0$  eV), on distingue clairement un gap d'énergie dans le canal de spin-down, tandis que le canal de spin- up présente des états disponibles. Cela indique que le matériau est semi-conducteur pour un spin et métallique pour l'autre, ce qui est typique des matériaux demi- métalliques. En ce qui concerne la participation atomique des orbitales d de Fe (Fe-d) dominant nettement dans la région proche de fermi, suivies par Co-3d et Ti-d. Cette dominance est due à la forte contribution des électrons d dans la structure électronique de ce type d'alliage. Le rôle de l'hybridation entre les orbitales d des métaux de transition et les orbitales p du Sb est fondamental, car il crée le gap de spin- down observé. Cette configuration conduit à une polarisation de spin élevée, proche de 100% ce qui est trop demandées dans les applications spintroniques.



**Figure.III.6.** La densité totale et partielle d'états du CoFeYSb

Les composés CoFeVSb et CoFeTiSb présentent une structure électronique typique des alliages Heusler demi- métalliques. La présence d'un gap de spin sélectif, la forte polarisation de spin, particulièrement pour CoFeVSb, et la dominance des orbitals d dans la conduction font de ces matériaux des excellents candidats pour les dispositifs Spintroniques. Ils sont promoteurs pour améliorer les performances dans des domaines tels que la mémoire magnétique, les capteurs magnétiques [3].

**Calcul de la polarisation de spin**

$$P\% = \frac{D\uparrow(E_f) - D\downarrow(E_f)}{D\uparrow(E_f) + D\downarrow(E_f)} \times 100 \quad (\text{III.16})$$

Pour le composé CoFeVSb :  $P\% = \frac{0,98 - 0}{0,98 + 0} \times 100 = 100\%$

Pour le composé CoFeTiSb :  $P\% = \frac{0,96 - 0}{0,96 + 0} \approx 100\%$

La polarisation est proche de 100%, confirmant que ces deux composés sont polarisés en spin ce qui les rend particulièrement adaptés aux applications spintroniques.

**Hybridation des orbitales d dans CoFeYSb (Y = V, Ti)**

La (Figure.III.7) représente l'hybridation entre les orbitales d des atomes de métaux de transitions. D'abord, on commence par les interactions entre Co-Fe, Fe s'hybride en formant 5 états de liaison (eg doublement dégénéré et t<sub>2g</sub> triplement dégénéré). Qui obéissent à une symétrie tétraédrique et 5 états antiliants (eu doublement dégénéré et t<sub>1u</sub> triplement dégénéré) de symétrie octaédrique. Les états e<sub>g</sub> et t<sub>2g</sub> s'hybrident avec les orbitales d de l'atome Y en donnant cinq états de liaison (e<sub>g</sub> et t<sub>2g</sub>) et cinq états antiliants (eu et t<sub>1u</sub>), qui résulte de l'hybridation de Co-Fe. Ces états (eu et t<sub>1u</sub>) se s'hybride avec les orbitales d de Y et elles restent antiliants. Alors le gap apparaît dans le spin minoritaire qui résulte de l'interaction de Co-Fe. Le composé CoFeTiSb ont 26 électrons de valence : 9 e pour Co, 8e pour Fe, 4e pour Ti, et 5e pour Sb. Dans les structures de bandes, 12e occupent les bandes de spin down (1 bande S de l'atome Sb, 3 bandes p de l'atome Sb et 8 bandes provenant de l'hybridation des orbitals d des métaux de transition, et les 14 électrons sont situés dans les bandes de spin up. L'électron restant des 27 dans CoFeVSb occupe partiellement les deux bandes de spin down autour de fermi, qui provient des états 3d de V et Fe avec une faible contribution de Co [19].

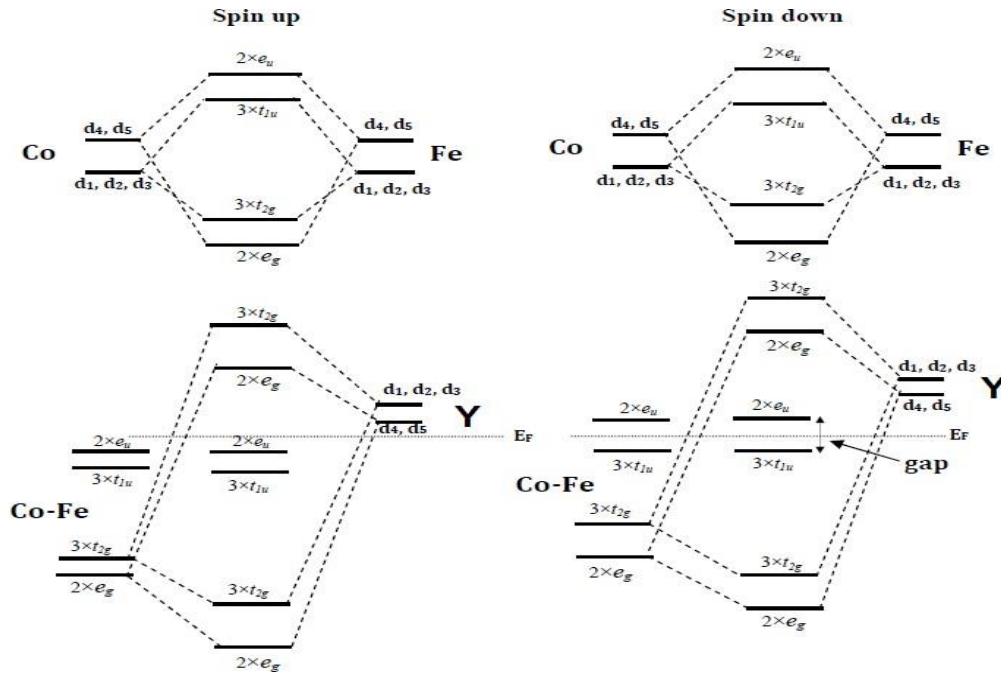


Figure.III.7. Diagrammes illustrant les origines de l'écart entre la majorité et la minorité de **CoFeYSb** (Y=V, Ti)

### III.6 Propriétés magnétiques des composés CoFeYSb

#### III.6.1 Moment magnétique

Les moments magnétiques totaux ( $m_{tot}$ ) et partiels ( $m_{Co}$ ,  $m_{Fe}$ ,  $m_Y$ ,  $m_{Sb}$ ) de **CoFeYSb** (Y=V, Ti), sont estimés à partir de l'analyse des populations électroniques de Hirshfeld. Les résultats montrent que dans **CoFeVSb**, les atomes de Co et de Fe sont les principaux contributeurs au moment total grâce à leurs moments positifs, tandis que V apporte une contribution moindre mais alignée, et Sb, bien que non magnétique, influence l'environnement électronique par hybridation. Dans **CoFeTiSb**, Ti présente un moment magnétique négatif faible, suggérant un comportement ferrimagnétique, bien que l'effet soit limité par sa faible valeur, laissant le moment total positif. Alors d'après ces deux composés on constate que les atomes de Y (V ou Ti) et de Sb présentent des contributions négligeables ou quasi nulles, ce qui confirme leur rôle secondaire dans le magnétisme de ses composés. Cette distribution des moments magnétiques est cohérente avec la règle de Slater- Pauling, qui établit une relation linéaire entre le moment magnétique total et le nombre total d'électrons de Valence selon la relation suivante :

$$m_{\text{tot}} = N_v - 24 \quad (\text{III.17})$$

En appliquant cette relation sur le composé CoFeVSb, les électrons de valences de CoFeVSb sont 27 électrons (Co : 9, Fe : 8, V : 5, Sb : 5) alors :

$$m_{\text{tot}} = 27 - 24 \quad (\text{III.18})$$

Pour le composé CoFeTiSb, les électrons de valence sont au nombre de 26 électrons (Co : 9, Fe : 8, Ti : 4, Sb : 5) donc :

$$m_{\text{tot}} = 3 \mu\text{B} \quad (\text{III.19})$$

En comparant ces prédictions théoriques basées sur la règle de Slater- Pauling avec les résultats présentés dans le tableau III.6 :

**Tableau.III.6.** Le moment magnétique total ( $m_{\text{tot}}$ ),  $m(\text{Fe})$ ,  $m(\text{Y})$ ,  $m(\text{Co})$ , en  $\mu\text{B}$ , gap d'énergie ( $E_g$ ) en (ev), la polisation P%

Alliages	$m(\text{Co})$	$m(\text{Fe})$	$m(\text{Y})$	$m(\text{Sb})$	$M(\text{tot})$	$E_g$	P
CoFeVSb	1,09	1,12	0,75	0,03	2,99	0,55	100%
CoFeTiSb	1,03	1,16	-0,20	0,01	2,00	0,61	100%

On observe une excellente concordance entre ces deux méthodes, ce qui renforce la fiabilité et la robustesse de notre approche computationnelle. Ces résultats sont également en accord avec des travaux antérieurs qui ont rapporté des valeurs similaires des moments magnétiques pour ces alliages, confirmant ainsi la cohérence des résultats obtenus.

La concordance avec la règle de Slater-Pauling confirme que notre cadre théorique est pertinent pour prédire les propriétés magnétiques des alliages de type Heusler. Cet accord, aussi bien avec les données expérimentales que les lois théoriques, démontre la solidité de notre méthodologie et souligne sa capacité prédictive pour évaluer le comportement magnétique de ces matériaux. En conclusion, notre analyse des moments magnétiques dans ces alliages Heusler contribue à une meilleure compréhension de leurs propriétés magnétiques. La cohérence observée avec la loi de Slater -Pauling et les études théoriques précédentes renforce non seulement la validité de notre approche, mais indique également le fort potentiel de ces matériaux pour des applications technologiques futures et ouvrent

également la voie à des recherches visant à optimiser ses composés pour les dispositifs électroniques et magnétiques de nouvelle génération [20].

### RÉFÉRENCES

- [1] A. Birsan and I. V. pop "First - principles calculations of structural, electronic, magnetic and elastic properties of CoFeTiZ (Z =Al , Ga , Si , Ge ) Heusler compounds, " journal of Magnétisme and Magnetic Materials, Vol. 498, p. 166150, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jmm.2019.166150>.
- [2] Esselimani Kenza. Étude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques des composés CoX'MnSi (X' = Ru , Rh). Mémoire de Master. 20/06/2018. Université de Médéa.
- [3] T. Graf, C. Felser, and S. S. P. Parkin, "Simple rules for the understanding of Heusler compounds", Prog. Solid State Chem., Vol. 39, no. 1, pp. 1-50, 2011.
- [4] M. Meinert, J. M. Schmalhorst, and G. Reiss, "Exchange interactions and curie temperatures in CO<sub>2</sub>- based Heusler compounds ", J. Phys: condens. Matter, Vol. 23, no. 11, p. 116005, 2011.
- [5] J. Kübler, A. R. William, and C. B. sommers, "Formation and coupling of magnétic moments in Heusler alloys ",Phys. Rev. B, Vol. 28, no. 4, pp. 1745 - 1755, 1983.
- [6] Murnaghan, F. D. (1944). The compressibility of média Under extreme pressures. Proceedings of the national Academy of sciences, 30(9), 244 - 247.
- [7] Perdrew, J. P., Burke, K., et Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient approximation Made simple physical review letters, 77, 3865.
- [8] S. Sharma, P. Sahu, R. K. pandey, and A. Gupta, structural, elastic, magnetic and electronic properties of CoFeYSb ( Y = Ti ,V) Heusler alloys, journal of super conductivity and Novel Magnétisme, Vol. 33, no. 11, pp. 3649 - 3661. 2020.
- [9] F. Mouhat and F - X coudert, "Necessary and sufficient elastic Stability condition in Various Crystal Systems," Physical Review B, Vol. 90, no. 22, p 224104, 2014. Doi: 10.1103/Phys Rev B. 90. 224104.
- [10] M. Born and K. Huang, Dynamical Theory of cristal lattices, Oxford, UK : Clarendon Press, 1954.
- [11] S. F. Pugh, "Relations between the elastic moduli and the plastic properties of poly crystalline pure metals,". philosophical Magazine, Vol. 45, no. 367, pp. 823 - 843, 1954.
- [12] R. Hill "The elastic behavior of a cristalline aggregate," proceedings of the physical society A, Vol. 65, no. 5, pp. 349 - 354, 1952.
- [13] A. Tari, the specific Heat of Matter at Low temperatures, Imperial college press 2003.
- [14] X. Wu, V. Ozolins, and E. J. Feliciano, "Elastic anisotropy and ideal strength of transition - métal nitrides and carbides from first principles, "Physical Review B, Vol. 79, no. 14, P. 144112, 2009.
- [15] M. A. Ali et al., "structural, elastic, electronic, and Magnetic properties of co-based half - Heusler alloys: A DFT study, "journal of super conductivity and Novel Magnétisme, Vol. 38, pp. 38 -59, 2025

## RÉFÉRENCES

---

- [16] C. Kittel, Introduction to solid State Physics, 8th ed., Wiley 2005.
- [17] Djafer Hadil et bouzidi Hind, caractérisation des alliages quaternaires selon leurs propriétés électroniques, structurales, magnétiques et optiques. Diplôme de Master académique 2022/2023. Université de M' Sila.
- [18] R. A. de Groot et al., "New class of materials: Half -metallic ferromagnets, phys. Rev. Lett., Vol. 50, no. 25, pp. 2024 - 2027, 1983.
- [19] I . Galanakis, PH. Mavropoulos, and P.H. Dederichs “ Half metallic ferromagnets : From band structure to magnetic properties “ . journal of physics D Applied physics 2006 . Doi : 10.1088/ 0022 – 3727/ 39 / 5 / S01.
- [20] S. Skaftourous, K. özdogan, E. Sasioglu, and I. Galanakis,"search for spin gapless semiconductors: the case of inverse Heusler compounds," phys. Rev. B, Vol. 87, no. 2, p. 024420, Jan. 2013, Doi: 10.1103/ Phys Rev B. 87. 024420.

# Conclusion générale

### Conclusion générale

Dans Cette étude, nous avons mené une investigation ab-initio complète des alliages quaternaires Heusler **CoFeVSb** et **CoFeTiSb**, dans le but d'évaluer leurs aptitudes structurales, électroniques, magnétiques et mécaniques pour des applications de pointe, notamment dans le domaine de la spintronique.

L'approche théorique repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), mise en œuvre à l'aide du code CASTEP. les calculs ont été effectués dans le cadre de l'approximation **GGA-PBE**, avec une base d'ondes planes (PW) et l'emploi de pseudo- potentiels (pp) ultrasouples (ultrasoft) pour simuler les interactions entre électrons et noyaux.

L'optimisation géométrique des structures a été menée sous pression nulle, permettant de déterminer les paramètres de maille à l'équilibre. Ces derniers sont en accord satisfaisant avec les données rapportées dans la littérature, ce qui valide la fiabilité de notre modélisation. D'autre part l'analyse des constantes élastiques calculées (**C<sub>11</sub>**, **C<sub>12</sub>** , **C<sub>44</sub>**) a permis d'évaluer les modules mécaniques pertinents: Le module de compressibilité (**B** ),le module de cisaillement (**G**), et le module de Young (**E**). Le composé **CoFeVSb** présente une valeur plus élevée de **B**, traduisant une forte résistance aux variations de volume et une grande stabilité face à la compression isotrope. En revanche, **CoFeTiSb** affiche une valeur plus élevée du module de cisaillement **G** ,ce qui indique une meilleure rigidité vis-à-vis des déformations.

Le rapport de ductilité **B/G** pour les deux alliages est supérieur à 1,75 ce qui, selon le critère de Pugh, confirme leur nature ductile.

N'oublions pas l'anisotropie élastique (**A**) qui montre que les deux composés présentent une anisotropie modérée.

L'analyse de la densité d'États (Dos) a révélé que les deux alliages étudiés présentent un comportement de semi -métaux ferromagnétiques. Ainsi que la polarisation de spin est totale à 100% pour **CoFeVSb**, avec une bande interdite nette pour les électrons de spin minoritaire ,ce qui le qualifie comme un semi- métal à polarisation complète. Le composé **CoFeTiSb** quant à lui montre une polarisation quasi-totale, avec une faible densité d'états au niveau de Fermi, pour les électrons de spin opposé. Ces résultats confirment le fort potentiel

## Conclusion Générale

---

spintronique de ces matériaux, notamment dans des applications telles que les filtres à spin, etc....

Finalemment, les moments magnétiques totaux calculés sont  $3\mu\text{B}$  pour **CoFeVSb** et  $2\mu\text{B}$  pour **CoFeTiSb**, ce qui est en parfaite concordance avec la loi de Slater-Pauling. cette correspondance souligne la fiabilité du cadre théorique utilisé et démontre que notre approche basée sur la DFT est capable de prédire correctement les propriétés magnétiques des alliages **Heusler**.

En conclusion, leur stabilité mécanique, leur ductilité, leur anisotropie maîtrisée, ainsi que leur forte polarisation de spin et leur comportement Ferromagnétique stable en font des matériaux prometteurs pour les futures applications en spintronique.

## Résumé

Dans ce travail de mémoire master en physique des matériaux entrepris une étude ab- initio des alliages quaternaires CoFeVSb et CoFeTiSb, en mettant l'accent sur leurs propriétés structurales électroniques, magnétiques et élastiques, afin d'évaluer leur potentiel pour les applications en spintronique. Les calculs ont été réalisés à l'aide du code Castep, basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La méthode utilisée repose sur une base d'onde planes (PW) associée aux pseudo potentiels (PP), et l'approximation GGA pour le traitement des interactions d'échange- corrélation. Une optimisation géométrique complète des structures a été effectuée sous pression constante. La valeur calculée du paramètre de maille  $a_0$  à l'état d'équilibre est comparable à d'autres résultats théoriques. Le module de compressibilité  $B$  montre que le composé CoFeYSb sont de nature rigide et ductile envers les changements de volume. L'analyse des structures électroniques nous montrent que les alliages Heusler CoFeYSb ( $Y = V, Ti$ ) se comporte comme des semis métaux ferromagnétiques. Les moments magnétiques obtenus sont typiquement des valeurs entières et suivant la courbe de Slater-Pauling donne une forte polarisation de spin.

**Mots clés :** DFT ; PP-PW ; structure électronique, Polarisation en spin.

## Abstract:

In this Master's thesis in materials Physics, we conducted an ab-initio study of quaternary alloys CoFeVSb and CoFeTiSb, focusing on their structural, electronic, magnetic, and elastic properties in order to evaluate their potential for Spintronics applications. The calculations were carried out using the Castep Code, which is based on Density Functional Theory (DFT). The method employed relies on a plane wave (PW) basis set and Pseudopotentials (PP), using the GGA approximation for treating exchange - correlation interactions. A full geometric optimization of the structure  $a_0$  was performed under constant pressure conditions. The calculated equilibrium lattice parameter is in good agreement with previous theoretical results. The bulk modulus  $B$  indicates that the CoFeYSb ( $Y = V, Ti$ ) compounds are rigid and ductile with respect to the volume changes. The analysis of the electronic structure shows that the Heusler alloys CoFeYSb behave as ferromagnetic semimetals. The obtained magnetic moments are typically integer values, following the Slater-Pauling curve, and exhibit a high spin polarization.

**Keywords:** DFT; PP -PW; Electronic Structure; spin polarization.

## ملخص :

في هذا العمل من مذكرة ماستر (فيزياء المواد) اجرينا دراسة حسابية للسبائك  $\text{CoFeVSb}$  و  $\text{CoFeTiSb}$  الرباعية ، مع التركيز على خصائصها الهيكلية ، الالكترونية ، المغناطيسية والمرنة بهدف تقييم قابليتها للتطبيق في مجال الالكترونيات المغزلية (spintronic). تم اجراء الحسابات باستخدام برنامج Castep المبني على نظرية دلالة الكثافة (DFT) وتعتمد الطريقة المستخدمة على اساس الموجات المستوية (PW) وطريقة الشبه الكمون إضافة الى استخدام تقريب GGA لمعالجة تفاعلات التبادل والارتباط. كما تم تنفيذ تحسين هندسي كامل البنية تحت شروط ضغط ثابت . قيمة معامل الشبكة المحسوبة  $a_0$  في حالة التوازن كانت متوافقة مع نتائج نظرية سابقة . وظهر معامل الانضغاط بان المركبات (  $Y = V, Ti$  )  $\text{CoFeYSb}$  تتميز بكونها صلبة وقابلة للتطويع في مواجهة تغيرات الحجم . وقد بينت دراسة البنية الالكترونية ان سبائك هوسلر  $\text{CoFeYSb}$  تتصرف كمركبات شبه معدنية ذات طبيعة مغناطيسية . العزوم المغناطيسية المحسوبة كانت قيما صحيحة وتتبع منحى Slater - Pauling مما يدل على وجود استقطاب مغزلي قوي.

الكلمات المفتاحية : DFT ؛ ؛ PP-PW ؛ البنية الالكترونية ؛ الإستقطاب المغزلي.