

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

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT PHYSIQUE
N°: Ph/MAT/02/2023



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

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : Chaa Ikram

Intitulé

Étude ab initio des composés Heusler
quaternaires stables à base de métaux de
transition

Soutenu le 19/06/2023 devant le jury composé de :

Bensehil Ilhem	Université M. BOUDIAF -M'SILA	Président
Ghellab Torkia	Université M. BOUDIAF -M'SILA	Rapporteur
Tiouiri Hadda	Université M. BOUDIAF -M'SILA	Examineur

Année universitaire : 2022/2023



Remerciements

Je remercie en premier lieu Dieu le tout puissant de m'avoir données la puissance la volonté et la santé durant toutes ces années pour terminer ce travail.

*Je tiens à exprimer ma gratitude et reconnaissance à ma directrice de thèse, **MCA Ghellab Torkia** qui m'a proposée ce sujet, pour son soutien et son aide, je le remercie aussi pour la confiance qu'elle m'avait accordée au cours de cette année.*

*J'adresse aussi mes vifs remerciements aux membres des jurys, **MCB Ilhem Bensehil**, et **Dr. Hadda Tiouiri** pour avoir bien voulu examiner et juger ce travail.*

*Je tiens à remercier le **Professeur Baaziz Hakim** et **Professeur Charifi Zoulikha** pour la gestion des présentations scientifiques et pour ses conseils.*

Je remercie mes parents et mes frères et toute la famille, et n'oublions pas mes amies qui m'ont aidé et soutenu durant mes études.

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

Dédicaces



Je dédie ce modeste travail aux plus chers :

ma mère et mon père. Je prie le Bon Dieu de les bénir, de veiller sur eux, en espérant qu'ils seront toujours fiers de moi.

Ma profonde affectation et tendresse :

À mes frères : Farouk, Khaled, Abdallâh.

Et à mes sœurs : Amina, Aya.

À toute ma famille : Feltane (Salim, Tayeb, Kader, Mohamed, Saadi, Abdallâh, Dalila, Djemaa) et Chaa Mohamed, Noura.

À mon beau-frère : Khalil Ben Hmada.

À tous mes enseignants du primaire jusqu'à l'université.

À tous mes collègues Hadil, Safia et Anfel.

Enfin, j'exprime ma gratitude à toutes les personnes qui m'ont aidé tout au long de mon parcours, et je remercie tout particulièrement Bilal Abdelkébir pour ses contributions

Table des matières

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
	Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur les alliages de Heusler		
I.1.	Introduction	9
I.2.	Les différents types des alliages de Heusler	11
I.3.	Les propriétés magnétiques	13
I.3.1.	Rappel de magnétisme	13
I.3.2.	Différentes formes magnétiques	13
I.3.2.1.	Diamagnétiques	13
I.3.2.2.	Paramagnétiques	14
I.3.2.3.	Les ferromagnétiques	14
I.3.2.4.	Les antiferromagnétiques	15
I.3.2.5.	Les ferrimagnétiques	16
I.4.	Les applications	17
I.5.	La Spintronique	18
I.6.	Définition de la spintronique	18
I.6.1.	Les effets de la spintronique	19
I.6.2.	Magnétorésistance Géante (GMR)	19
I.6.3.	La magnétorésistance tunnel (TMR)	20
I.7.	Les demi-métaux dans la spintronique	22
I.8.	L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin	23
	Références	25
Chapitre II : La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)		
II.	La théorie de la fonctionnelle de la densité	28
II.1.	Introduction	28
II.2.	Equation de Schrödinger	28
II.3.	Approximation de Born-Oppenheimer	30

II.4.	Approximation de Hartree	32
II.5.	Approximation de Hartree-Fock	33
II.6.	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	34
II.7.	Potentiel d'échange et de corrélation	36
II.8.	Approximation de la densité locale (LDA)	36
II.9.	Approximation du gradient généralisé (GGA)	37
II.9.1.	La généralisation de l'approximation LDA (LSDA)	37
II.10.	Approximation modifiée de Becke et Johnson mBJ	38
II.11.	Résolution des équations de Kohn-Sham	39
Références		42
Chapitre III : La méthode des ondes Planes Augmentées Linéarisées avec un Potentiel total (FP-LAPW)		
III.	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées	44
III.1.	Introduction	44
III.2.	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	45
III.3.	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	47
III.3.1.	Les bases de la méthode FP-LAPW	48
III.4.	Quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW	49
III.5.	Le rôle des énergies de linéarisation	49
III.6.	Constructions des fonctions radiales	50
III.6.1.	Les fonctions radiales non relativistes	50
III.7.	Amélioration de la méthode FP-LAPW	51
III.8.	Les fenêtres d'énergies multiples	51
III.9.	La méthode LAPW+LO	52
III.10.	La méthode APW+lo	53
III.11.	Le code Wien2k	54
III.11.1.	Initialisation	54
III.11.2.	Calcul auto-cohérent	54
Références		57

Chapitre IV : Résultats et discussions		
IV.1.	Introduction	59
IV.2.	La structure cristalline des composés quaternaires de Heusler CoIrMnZ (Z = Sb, Sn) et XMnCrZ (X = Ru, Ni et Z = Al, Si)	59
IV.3.	Détails et techniques de calculs	62
IV.4.1.	Convergence de $R_{MT \times k_{max}}$ et NK_{Points}	64
IV.4.2.	Les propriétés structurales des composés quaternaires de Heusler CoIrMnZ (Z = Sb, Sn) et XMnCrZ (X = Ru, Ni et Z = Al, Si)	70
IV.5.	Propriétés électroniques	78
IV.5.1.	Structure de bande	78
IV.5.2.	La densité d'états (DOS)	86
IV.6.	Comportement de Slater-Pauling et hybridation dans les alliages de Heusler quaternaires	91
IV.7.	La polarisation de spin	99
IV.8.	Propriétés magnétiques	100
IV.9.	Propriétés optiques	103
IV.9.1.	La partie imaginaire de la fonction diélectrique	105
IV.9.2.	La partie réelle de la fonction diélectrique	108
IV.9.3.	L'indice de réfraction	111
IV.9.4.	Le coefficient d'extinction	112
IV.9.5.	Le spectre de réflectivité	115
IV.9.6.	Le coefficient d'absorption	115
IV.7.	La conductivité optique	119
IV.8.	La fonction de perte d'énergie	119
Références		123
Conclusion générale		68

Liste des Figures

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Figure (I.1)	Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.	10
Figure (I.2)	Représentation schématique de la structure de réseau cubique générale des composés de Heusler, composée de quatre sites par cellule unitaire. Divers types de composés de Heusler peuvent être formés en mélangeant différents atomes sur les coordonnées cristallographiques respectives, ce qui conduit à différentes symétries et structures, comme expliqué dans le texte.	12
Figure (I.3)	Paramagnétique des atomes libres.	14
Figure (I.4)	Ferromagnétisme (a) Réseau de spins - (b) Variation sous champ de l'aimantation ($T_1 < T_c < T_2 < T_3$) (c) Variation thermique de $1/\chi$ - (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.	15
Figure (I.5)	Antiferromagnétisme : (a) Réseau de spins - (b) $M(H)$; (c) $x \sim 1 (T)$.	15
Figure (I.6)	Ferrimagnétisme (a) Réseau de spins, (b) Variation sous champ de l'aimantation, (c) Variation thermique de $1/x$, (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.	16
Figure (I.7)	Détail d'un bras avec sa tête reposant sur un plateau de disque dur.	20
Figure (I.8)	Magnétorésistance géante dans une structure à base de multicouches d'alliage cobalt-fer avec du cuivre	20
Figure (I.9)	Architecture d'une mémoire MRAM constituée d'une matrice de jonctions tunnels magnétiques.	21
Figure (I.10)	Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi métallique (C).	22
Figure (I.11)	Diagramme expliquant l'origine de la magnétorésistance dans le cas d'un matériau ferromagnétique et dans le cas d'un demi-métal et pour des électrodes demi métalliques.	24
Figure (II.1)	Passage d'un problème (M noyaux + N électrons) à un problème à N électrons.	32

Figure (II.2)	Le cycle auto-cohérent de la résolution des équations de KS et DFT.	41
Figure (III.1)	Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions :(a) potentiel total, et (b) potentiel Muffin-Tin.	45
Figure (III.2)	Schéma de la répartition de la maille unitaire en des sphères atomiques (région (I)) et une région interstitielle (région (II)).	45
Figure (III.3)	Les fenêtres d'énergie multiple.	52
Figure (III.4)	La structure du programme Wien2k.	56
Figure (IV.1)	Les trois différents types de la cellule (a) conventionnel suivant la direction (111), (b) primitive selon la direction ($\bar{1}11$) (c) configuration octaédrique selon la direction (111), et (d) les octaèdres X_0Z_6 , XZ_6 , X_0X_6 selon la direction (111) des composés quaternaires de Heusler XX_0YZ .	61
Figure (IV.2)	Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction du paramètre de coupure $R_{MT} \times k_{max}$ et K_{points} du composé CoMnSb pour le Type III.	65
Figure (IV.3)	Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction du paramètre de coupure $R_{MT} \times k_{max}$ et K_{points} du composé CoIrMnSn pour le Type III.	66
Figure (IV.4)	Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction du paramètre de coupure $R_{MT} \times k_{max}$ et K_{points} du composé NiMnCrAl pour le Type I.	67
Figure (IV.5)	Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction du paramètre de coupure $R_{MT} \times k_{max}$ et K_{points} du composé RuMnCrSi pour le Type III.	68
Figure (IV.6)	La variation de l'énergie en fonction du volume dans les cas non magnétique (Paramagnétique) et magnétique (Ferromagnétique) pour les trois types des composés quaternaires de Heusler CoIrMnSn, CoIrMnSb, RuMnCrSi NiMnCrAl.	73
Figure (IV.7)	Les structures de bandes d'énergie (\uparrow up et \downarrow dn) calculées pour l'alliage CoIrMnSb dans la phase stable du Type-III avec les approximations GGA et mBJ-GGA.	80
Figure (IV.8)	Les structures de bandes d'énergie (\uparrow up et \downarrow dn) calculées pour l'alliage CoIrMnSn dans la phase stable du Type-III avec les approximations GGA et mBJ-GGA	81

Figure (IV.9)	Les structures de bandes d'énergie (\uparrow up et \downarrow dn) calculées pour l'alliage NiMnCrAl dans la phase stable du Type-I avec les approximations GGA et mBJ-GGA.	82
Figure (IV.10)	Les structures de bandes d'énergie (\uparrow up et \downarrow dn) calculées pour l'alliage RuMnCrSi dans la phase stable du Type-III avec les approximations GGA et mBJ-GGA.	83
Figure (IV.11)	La densité d'états totale et partielle de CoIrMnSb dans le Type-III calculée par mBJ-GGA.	87
Figure (IV.12)	La densité d'états totale et partielle de CoIrMnSn dans le Type-III calculée par mBJ-GGA.	88
Figure (IV.13)	La densité d'états totale et partielle de NiMnCrAl dans le Type-I calculée par mBJ-GGA	89
Figure (IV.14)	La densité d'états totale et partielle de RuMnCrSi dans le Type-III calculée par GGA et mBJ-GGA.	90
Figure (IV.15)	Schémas d'hybridation possibles pour les bandes de spin-down dans les structures de Type III . La figure (a) représente l'hybridation entre les atomes X et X' en coordonnées A et C. La figure (b) représente l'hybridation pour les composés qui suivent $M_{Tot} = N_v - 24.$	93
Figure (IV.16)	Densités d'états partielles de l'orbitale d hybridée pour les spin majoritaires et minoritaires dans le composé CoIrMnSb avec l'approximation mBJ-GGA.	95
Figure (IV.17)	Densités d'états partielles de l'orbitale d hybridée pour les spin majoritaires et minoritaires dans le composé CoIrMnSn avec l'approximation mBJ-GGA.	96
Figure (IV.18)	Densités d'états partielles de l'orbitale d hybridée pour les spin majoritaires et minoritaires dans le composé NiMnCrAl avec l'approximation mBJ-GGA.	97
Figure (IV.19)	Densités d'états partielles de l'orbitale d hybridée pour les spin majoritaires et minoritaires dans le composé RuMnCrSi avec l'approximation mBJ-GGA	98
Figure (IV.20)	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons pour les composés CoIrMnSn, CoIrMnSb, NiMnCrAl et RuMnCrSi avec l'approximation mBJ-GGA.	107

Figure (IV.21)	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons pour les composés CoIrMnSn, CoIrMnSb, NiMnCrAl et RuMnCrSi avec l'approximation mBJ-GGA.	110
Figure (IV.22)	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie des photons pour les composés CoIrMnSn, CoIrMnSb, NiMnCrAl et RuMnCrSi avec l'approximation mBJ-GGA.	113
Figure (IV.23)	Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des photons pour les composés CoIrMnSn, CoIrMnSb, NiMnCrAl et RuMnCrSi avec l'approximation mBJ-GGA.	114
Figure (IV.24)	Variation des spectres de réflectivité en fonction de l'énergie des photons pour les composés CoIrMnSn, CoIrMnSb, NiMnCrAl et RuMnCrSi avec l'approximation mBJ-GGA.	117
Figure (IV.25)	Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons pour les composés CoIrMnSn, CoIrMnSb, NiMnCrAl et RuMnCrSi avec l'approximation mBJ-GGA.	118
Figure (IV.26)	Variation de la conductivité optique en fonction de l'énergie des photons pour les composés CoIrMnSn, CoIrMnSb, NiMnCrAl et RuMnCrSi avec l'approximation mBJ-GGA.	121
Figure (IV.27)	Variation de la fonction de perte d'énergie en fonction de l'énergie des photons pour les composés CoIrMnSn, CoIrMnSb, NiMnCrAl et RuMnCrSi avec l'approximation mBJ-GGA.	122

Liste des Tableaux

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Tableau (I.1)	Les différents types de comportement magnétique.	17
Tableau (IV.1)	Les trois différents types de structure cristalline des composés quaternaires de Heusler.	60
Tableau (IV.2)	La configuration électronique de chaque élément.	63
Tableau (IV.3)	Les valeurs du paramètre de coupure $R_{MT} \times k_{max}$ et K_{points} des composés quaternaires de Heusler $CoIrMnZ$ ($Z = Sb, Sn$) et $XMnCrZ$ ($X = Ru, Ni$ et $Z = Al, Si$).	69
Tableau (IV.4)	Les valeurs de la constante du réseau a , le module de compressibilité B , sa dérivé B' , le volume, et l'énergie totale minimale E_{min} calculées par l'approximation GGA du composé quaternaire de Heusler $CoIrMnSb$.	74
Tableau (IV.5)	Les valeurs de la constante du réseau a , le module de compressibilité B , sa dérivé B' , le volume, et l'énergie totale minimale E_{min} calculées par l'approximation GGA du composé quaternaire de Heusler $CoIrMnSn$.	75
Tableau (IV.6)	Les valeurs de la constante du réseau a , le module de compressibilité B , sa dérivé B' , le volume, et l'énergie totale minimale E_{min} calculées par l'approximation GGA du composé quaternaire de Heusler $NiMnCrAl$.	76
Tableau (IV.7)	Les valeurs de la constante du réseau a , le module de compressibilité B , sa dérivé B' , le volume, et l'énergie totale minimale E_{min} calculées par l'approximation GGA du composé quaternaire de Heusler $RuMnCrSi$.	77
Tableau (IV.8)	Valeurs des gaps énergétiques calculées par les deux approximations GGA et mBJ-GGA pour les quatre composés quaternaires de Heusler $CoIrMnZ$ ($Z = Sb, Sn$) et $XMnCrZ$ ($X = Ru, Ni$ et $Z = Al, Si$).	85
Tableau (IV.9)	Les différents types de polarisation en spin.	99
Tableau (IV.10)	La densité électronique totale $N(E_F)$ up et down au niveau de Fermi avec la polarisation P pour les composés quaternaires de Heusler $CoIrMnZ$ ($Z = Sb, Sn$) et $XMnCrZ$ ($X = Ru, Ni$ et $Z = Al, Si$) calculée par les approximations GGA et mBJ-GGA.	99
Tableau (IV.11)	Les valeurs du moment magnétique total (μ_B) et le moment magnétique partiel des composés $CoIrMnSn$, $CoIrMnSb$ calculées avec les approximations GGA et mBJ-GGA	101
Tableau (IV.12)	Les valeurs du moment magnétique total (μ_B) et le moment magnétique partiel des composés $RuMnCrSi$ et $NiMnCrAl$ calculées avec les approximations GGA et mBJ-GGA	102

Tableau (IV.13)	Les valeurs de $\varepsilon_1(0)$ et $n(0)$ calculées des composés CoIrMnSn, CoIrMnSb, NiMnCrAl et RuMnCrSi avec les approximations GGA, mBJ-GGA.	112
------------------------	--	------------

Introduction générale

1. Introduction :

L'injection efficace de spin d'un ferromagnétique vers un semi-conducteur est cruciale pour l'amélioration des performances des dispositifs de spintronique [1], et les matériaux présentant une polarisation de spin élevée, une température de Curie T_C élevée et une structure de réseau compatible avec les semi-conducteurs conventionnels sont donc recherchés dans les applications pratiques de spintronique. En particulier, la plupart des dispositifs magnétoélectroniques reposent sur un déséquilibre entre le nombre de porteurs de spin majoritaires et minoritaires, le matériau idéal présentant une polarisation de spin complète (100 %) au niveau de *Fermi* (E_F), c'est-à-dire une demi-métallicité (HM). Le matériau présente des propriétés de mélange de métal et de semi-conducteur. Depuis la prédiction du ferromagnétique HM du demi-alliage de Heusler NiMnSb par des calculs de premier principe en 1983 [2], une série d'efforts théoriques a été lancée pour prédire un nouveau ferromagnétique HM avec une température de Curie effective T_C dans les systèmes d'alliage de Heusler en raison de leurs applications utiles telles que les vannes de spin, la magnétorésistance géante (GMR), les mémoires non volatiles à accès aléatoire (RAM), les bandes d'enregistrement magnétiques, etc [3, 4]. Grâce aux efforts considérables déployés pour étudier les alliages Heusler, la plupart d'entre eux sont considérés comme des ferromagnétiques HM, comme le montre la figure 1(a), c'est-à-dire qu'une version de spin majoritaire/minoritaire est conductrice tandis que l'autre version de spin minoritaire/majoritaire présente un écart d'énergie semi-conducteur considérable au niveau E_F . Certains d'entre eux ont également été signalés comme des semi-conducteurs sans gap de spin (SGS), comme le montre la figure 1(b), c'est-à-dire qu'une version de spin majoritaire/minoritaire a un gap d'énergie presque nul et l'autre version de spin minoritaire/majoritaire a un gap d'énergie habituel à E_F [5-9]. Ainsi, les matériaux SGS possèdent non seulement une polarisation de spin élevée comme les ferromagnétiques HM mais aussi la compatibilité des porteurs avec les semi-conducteurs. Les électrons ou les trous polarisés par le spin des matériaux SGS peuvent facilement passer de la bande de valence à la bande de conduction en ne fournissant que peu d'énergie et les porteurs de type n ou de type p peuvent être commutés sous un faible champ électrique. Les électrons ou les trous polarisés par le spin des matériaux SGS peuvent facilement passer de la bande de valence à la bande de conduction en ne fournissant que peu d'énergie et les porteurs de type *n* ou de type *p* peuvent être commutés sous un faible champ électrique. Par conséquent, le SGS ouvrira une nouvelle direction pour l'exploration des matériaux pour la spintronique et de vastes perspectives pour les applications pratiques de la spintronique, y compris les détecteurs de spin et les générateurs

de rayonnement électromagnétique sur une large gamme de longueurs d'onde, basés sur la photoconductivité de spin. Des photodiodes de spin et des détecteurs d'images de spin avec une mobilité élevée de porteurs entièrement polarisés en spin pourraient également être possibles [10]. Bien que les SGS aient été proposés théoriquement pour la première fois en 2008 [10] et vérifiés expérimentalement [11] dans le PbPdO_2 dopé au Co par Wang *et al.*, ces SGS sont difficiles à appliquer dans la pratique car leur T_C est inférieur à la température ambiante. Par conséquent, les alliages de Heusler avec une T_C et une polarisation de spin élevées sont sans aucun doute candidats prometteurs pour répondre aux conditions d'élection élémentaires de la SGS.

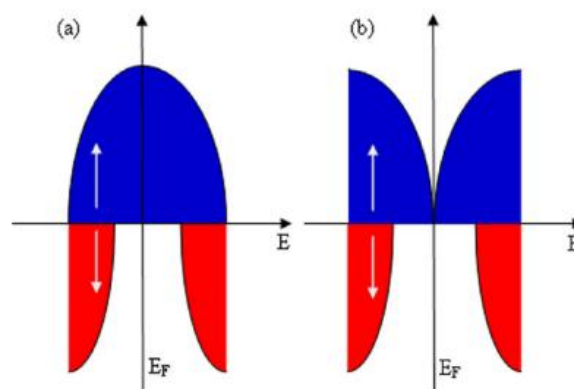


Figure 1 : Les représentations schématiques de la densité d'états de (a) d'un matériau semi-métallique (HM) et (b) d'un semi-conducteur sans gap de spin (SGS). En bleu (rouge), nous montrons les états de spin-up (spin-down).

La famille des alliages de Heusler [12] est décrite avec deux variantes selon les caractéristiques de leur structure, c'est-à-dire des variantes de demi-Heusler XYZ avec une structure $C1_b$ (groupe spatial n° 216, $F\bar{4}3m$) et des phases de Heusler X_2YZ complètes cristallisant dans une structure de type Cu_2MnAl ($L2_1$, groupe spatial n° 225, $Fm\bar{3}m$) ou une structure de type Hg_2CuTi (également groupe spatial n° 216, $F\bar{4}3m$), mais avec un atome X occupant un site vide, où l'atome X occupe un site vide dans la structure de la structure. 225, $Fm\bar{3}m$) ou de type Hg_2CuTi (également groupe spatial n° 216, $F\bar{4}3m$), mais avec un atome X occupant le site vide du demi-Heusler XYZ, où X et Y désignent des métaux de transition et Z un élément *sp* du groupe principal. Récemment, l'alliage de Heusler ternaire Mn_2CoAl a été prédit théoriquement comme étant SGS [13-15] et confirmé expérimentalement [8]. Le comportement de l'interface et du désordre interfacial de $\text{Mn}_2\text{CoAl} / \text{GaAs}$ a également été étudié [16, 17].

Aujourd'hui, une autre famille d'alliages de Heusler, la classe des alliages de Heusler quaternaires, a attiré une attention considérable pour des applications dans les dispositifs spintroniques tels que les transistors à effet de champ (FET), les diodes électroluminescentes (LED), les dispositifs à effet tunnel (RTD), les codeurs, les décodeurs et les bits quantiques pour l'informatique et la communication quantiques [18]. Les alliages de Heusler quaternaires ont une unité de formule générale $XX'YZ$, générée en remplaçant l'un des deux atomes X dans l'alliage de Heusler complet X_2YZ par un autre atome de métal de transition X' et en cristallisant dans une structure de type LiMgPbSn ou Y (également groupe d'espace n° 216, $F\bar{4}3m$). Parmi les alliages de Heusler quaternaires, FeCrTiAl, FeVTiSi, MnCrVAl, MnCrTiSi, MnVTiAs, CoFeCrAl, CoMnCrSi, CoFeTiAs, CoVTiAl, ZrCoVIn, ZrFeVGe, ZrCoFeP, ZrCoCrBe et ZrCrFeZ (Z = In et Ga) sont (ou presque) SGS [19, 20], tandis que les alliages de Heusler quaternaires ZrFeTiZ (Z = Al, Si, Ge) et ZrNiTiAl [21], NiFeMnGa et NiCoMnGa [22], CoFeCrZ (Z = Al, Si, Ga et Ge) [23] et CoFeMnSi [24] ont été signalés comme étant des ferromagnétiques HM. Par la suite, il a également été prévu que le CoFeMnSi possède une HM robuste contre le désordre [25] et qu'il présente une terminaison de polarisation élevée dans l'interface CoFeMnSi/GaAs (0 0 1) [26].

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

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

- ✓ Dans le premier chapitre, nous exposons des généralités sur les alliages de Heusler.
- ✓ Le deuxième chapitre est consacré à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi qu'aux équations de Kohn-Sham et les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation à savoir celle de la densité locale (LDA) et celle du gradient généralisé (GGA).

- ✓ Dans le troisième chapitre, nous présenterons le formalisme de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW utilisé dans cette étude, ainsi qu'une description de l'algorithme du code de calcul *Wien2k*.
- ✓ Dans le dernier chapitre, nous présentons les principaux résultats obtenus tels que les propriétés structurales (le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée), les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états électroniques), les propriétés magnétiques (les valeurs du moment magnétique total et le moment magnétique partielle), et les propriétés optiques (constante diélectrique, réflectivité et l'indice de réfraction...) des composés quaternaires de Heusler CoIrMnSb, CoIrMnSn, RuMnCrSi, et NiMnCrAl. Par ailleurs, nous avons comparé nos résultats avec certains travaux théoriques disponibles en littérature.

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

Références :

- [1] I. Zütić, J. Fabian, S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* 76 (2004) 323.
- [2] R. A. De Groot, F. M. Mueller, P. G. V. Engen, K. H. J. Buschow *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 2024.
- [3] K. Seema, N. M. Umran, R. J. Kumar, *J. Supercond. Nov. Magn.* 29 (2016) 401.
- [4] D. P. Rai, R. K. Thapa, *ISRN Condens. Matter Phys.* 2012 (2012) 1.
- [5] L. Feng, C. C. Tang, S. J. Wang, W. C. He, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 5187.
- [6] S. Kervan, N. Kervan; *Solid State Commun.* 151(2011) 1162.
- [7] E. Bayar, N. Kervan, S. Kervan, *J. Magn. Magn. Mater.* 323 (2011)2945.
- [8] S. Ouardi, G. H. Fecher, C. Felser, J. Kübler, *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013) 100401.
- [9] L. Bainsla, A. I. Mallick, M. M. Raja, A. K. Nigam, B. S. D. Ch. S. Varaprasad, Y. K. Takahashi, A. Alam, K. G. Suresh, K. Hono, *Phys. Rev. B* 91 (2015) 104408.
- [10] X. L. Wang, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 156404.
- [11] X.L. Wang, G. Peleckis, C. Zhang, H. Kimura, S. X. Dou, *Adv. Mater.* 21 (2009) 2196.
- [12] C. C. M. Campbell, *J. Phys. F* 5 (1975) 1931.
- [13] I. Galanakis, K. Özdoan, E. Sasiolu, E. Blügel, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 093908.
- [14] M. E. Jamer, B. A. Assaf, T. Devakul, D. Heiman, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 142403.
- [15] S. Skaftouros, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu E, I. Galanakis, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 022402.
- [16] Y. Feng, T. Zhou, X. R. Chen, H. K. Yuan, H. Chen, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 48 (2015) 285302.
- [17] Y. Feng, C. L. Tian, H. K. Yuan, A. L. Kuang, H. Chen, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 48 (2015) 445003.
- [18] D. P. Rai, Sandeep, A. Shankar, M.P. Ghimire, R. K. Thapa, *Phys. Scr.* 86 (2012) 045702.
- [19] K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, I. Galanakis, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 193903.
- [20] Q. Gao, H. H. Xie, L. Lei, G. Lei, J. B. Deng, X. R. Hu, *Superlattices Microstruct.* 85 (2015) 536.
- [21] S. Berri, M. Ibrir, D. Maouche, M. Attallah, *J. Magn. Magn. Mater.* 371 (2014) 106.
- [22] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S. S. Naghavi, C. Felser *Phys. Rev. B* 83(2011) 184428
- [23] G. Y. Gao, L. Hu, K. L. Yao, B. Luo, N. Liu *J. Alloy. Compd.* 551 (2013) 539.
- [24] X. F. Dai, G. D. Liu, G. H. Fecher, C. Felser, Y. X. Li, H. Y. Liu, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 07E901.
- [25] Y. Feng, H. Chen, H. K. Yuan, Y. Zhou, X.R. Chen, *J. Magn. Magn. Mater.* 378 (2015) 7.

[26] Y. Feng, X. R. Chen, T. Zhou, H. K. Yuan, H. Chen, *Appl. Surf. Sci.* 346 (2015) 1.

Chapitre I :
Généralités sur les alliages de Heusler

I.1. Introduction :

Depuis la prédiction de la demi-métallicité dans NiMnSb par de Groot *et al* [1] en 1983, l'étude des composés de Heusler est devenue un domaine de recherche actif car cette propriété particulière pourrait être utilisée dans les dispositifs de spintronique pour en augmenter l'efficacité. Les demi-métaux sont des composés dans lesquels les électrons de deux canaux de spin différents présentent des caractéristiques entièrement contrastées permettant une polarisation complète du spin autour du niveau de *Fermi*. Ce sont des candidats prometteurs pour la spintronique car le spin et la charge peuvent être exploités pour manipuler la capacité de stockage de l'information, la volatilité ainsi que la taille et la forme des dispositifs. Le développement sans précédent dans le domaine de la technologie et de la science nous a permis de concevoir de nouveaux matériaux dotés de différentes fonctionnalités, mais en même temps, leur application dans des dispositifs spintroniques réels est entachée de divers défis. Le candidat idéal pour les matériaux spintroniques devrait présenter des qualités telles qu'une faible quantité de défauts et de désordre, une magnétorésistance élevée, une stabilité face aux fluctuations thermiques et une température de Curie supérieure à la température ambiante [2-5]. En outre, la structure cristalline et la constante de réseau des composés semi-métalliques proposés doivent être similaires à celles des semi-conducteurs afin que la croissance épitaxiale soit viable et que l'on puisse obtenir des films hautement polarisés nécessaires à l'injection de spin dans un semi-conducteur. Ces exigences strictes requièrent une étude théorique et expérimentale rigoureuse et minutieuse des différents candidats potentiels afin de concevoir systématiquement ces composés pour diverses applications. Outre les alliages de Heusler, la propriété semi-métallique a été signalée dans différentes classes de matériaux magnétiques tels que les doubles pérovskites [6], les semi-conducteurs magnétiques dilués [7,8], les manganites [9] et un certain nombre de composés de zinc-blende des éléments de métaux de transition avec les éléments *sp* [10]. Cependant, au cours des deux dernières décennies, les alliages de Heusler sont devenus de plus en plus populaires en raison du développement de relations générales structure-propriété, qui permettent d'anticiper les propriétés électroniques et magnétiques [11-13]. En outre, la température de Curie élevée des composés de Heusler [14] en fait des candidats appropriés pour les applications à température ambiante, tandis que leur structure cristalline compatible avec les semi-conducteurs les rend appropriés pour une injection presque parfaite de courant polarisé en spin dans les semi-conducteurs.

X₂YZ Heusler compounds

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89		Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn	
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra																	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

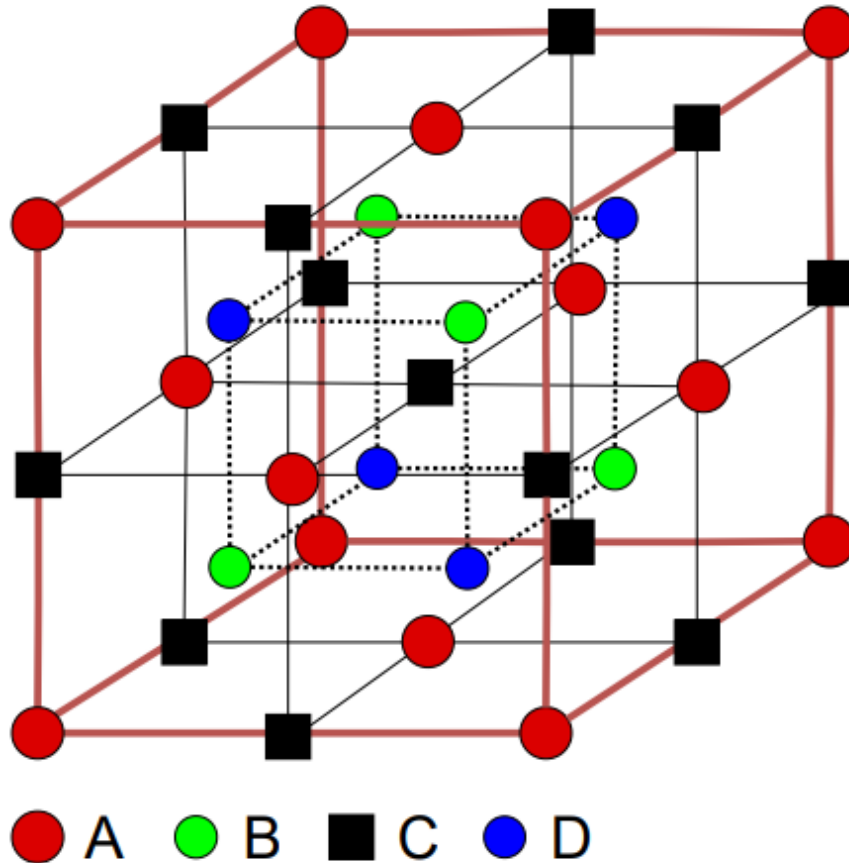
Figure (I.1) : Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

I.2. Les différents types des alliages de Heusler :

Les composés de Heusler sont des intermétalliques ternaires très étudiés, dont un grand nombre de membres présentent des propriétés magnétiques très variées [15, 16]. De nombreux membres de la famille Heusler sont signalés comme présentant divers phénomènes allant des semi-conducteurs magnétiques, des semi-conducteurs sans Gap de spin, des demi-métaux aux isolants topologiques. La formule générale pour représenter les composés de Heusler est X_2YZ , XYZ ou $XX'YZ$, où X , X' et Y sont des atomes de métaux de transition et Z est un élément du groupe principal. Selon la configuration et le nombre d'éléments impliqués, les composés peuvent être des alliages de Heusler complets, inverses, semi-quaternaires ou quaternaires. Tous les types de composés de Heusler cristallisent avec quatre structures cubiques à faces centrées (FCC) interpénétrées. Dans le cas des composés semi-Heusler, parmi les quatre sous-réseaux, l'un est inoccupé, tandis que dans les autres structures, tous sont entièrement occupés. Dans notre discussion, ces quatre sous-réseaux sont désignés par A, B, C et D, leur position de Wyckoff respective étant $(0,0,0)$, $(1/4, 1/4, 1/4)$, $(1/2, 1/2, 1/2)$ et $(3/4, 3/4, 3/4)$.

Les positions relatives de chaque atome sont souvent dictées par l'argument de l'électronégativité [4]. Étant donné que les éléments des composés de Heusler sont liés de manière covalente, les atomes présentant une faible différence d'électronégativité sont privilégiés dans les différents sous-réseaux au cours de la formation des composés. Dans les composés de Heusler complets, la valence de l'atome X étant supérieure à celle de l'atome Y, les deux atomes X occupent les coordonnées A et C, tandis que les atomes Y se positionnent en coordonnées B. La disposition des atomes est donc X-Y X-Z le long de la diagonale. Parmi les deux coordonnées A et C, lorsqu'une position est inoccupée, la structure se réduit à des composés de semi-Heusler ou de demi-Heusler. L'alliage de Heusler inverse se distingue de la structure de Heusler complète par la position des atomes X et Y dans les sous-réseaux. Ici, la valence des atomes Y est supérieure à celle des atomes X, ce qui fait que deux atomes X occupent les coordonnées A et B, d'où l'occupation des coordonnées C par les atomes Y. Ici, la valence des atomes Y est supérieure à celle des atomes X, de sorte que deux atomes X occupent les coordonnées A et B, ce qui entraîne l'occupation des coordonnées C par les atomes Y. Dans la cellule unitaire, la séquence des éléments diagonaux dans ce cas ressemble à X-X-Y-Z. Lorsque nous remplaçons l'un des deux atomes X dans les alliages de Heusler complets par un nouvel atome de métal de transition X', la structure se transforme en alliages de Heusler quaternaires. Il est important de noter que bien que la formule générique des composés de Heusler quaternaires soit $XX'YZ$, la séquence des atomes le long de la diagonale d'une cellule

unitaire est X-Y-X'-Z. Pour la structure des composés quaternaires de Heusler, trois configurations non équivalentes sont possibles. Différentes configurations non équivalentes possibles, qui seront examinées en détail dans la section des résultats et discussions.



		● A	● B	■ C	● D
Semi-Heusler ($C1_b$)	XYZ	X	Y		Z
Full- Heusler ($L2_1$)	X_2YZ	X	Y	X	Z
Heusler quaternaire	$(XX')YZ$	X	Y	X	Z
Heusler inverse (X_A)	X_2YZ	X	X	Y	Z

Figure (I.2) : Représentation schématique de la structure de réseau cubique générale des composés de Heusler, composée de quatre sites par cellule unitaire. Divers types de composés de Heusler peuvent être formés en mélangeant différents atomes sur les coordonnées cristallographiques respectives, ce qui conduit à différentes symétries et structures, comme expliqué dans le texte.

I.3. Les propriétés magnétiques :

I.3.1 Rappel de magnétisme :

Les matériaux magnétiques ont une importance technologique considérable, grâce à leur grande richesse de comportement. Par ailleurs, le magnétisme occupe une place remarquable dans la description des propriétés fondamentales de la matière [17]. Le ferromagnétisme se définit comme la capacité d'un matériau à s'aimanter très fortement sous l'action d'un champ magnétique extérieur. Afin de comprendre comment certains éléments chimiques ou certains alliages peuvent posséder cette faculté si particulière, il faut tout d'abord s'intéresser au magnétisme à l'échelle atomique.

Pour certains atomes, le moment magnétique atomique est non-nul. Ainsi sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, le moment magnétique de ces atomes va s'orienter selon la direction du champ appliqué [18]. On appelle ce phénomène le paramagnétisme. Dans l'image planétaire de l'atome, les éléments sont soumis à deux mouvements : Une révolution autour du noyau auquel correspond le moment orbital et une rotation sur lui-même auquel correspond le moment de spin. Seules les couches incomplètes ont des moments résultants orbitaux \vec{L} ou de spin \vec{S} non nuls.

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

$$\vec{m} = \vec{m}_0 + \vec{m}_1 = -\mu_B \vec{L} + 2\mu_B \vec{S} \quad (\text{I-1})$$

Où μ_B est le magnétique de Bohr.

I.3.2. Différentes formes magnétiques :

I.3.2.1. Diamagnétiques :

Les métaux diamagnétiques ont une susceptibilité très faible et négative aux champs magnétiques. Les matériaux diamagnétiques sont légèrement repoussés par un champ magnétique et le matériau ne conserve pas de propriétés magnétiques lorsque le champ magnétique extérieur est supprimé. Les matériaux magnétiques sont des solides ayant tous leurs électrons appariés et, par conséquent, pas de moment magnétique permanent par atome. Les propriétés magnétiques résultent du réalignement des orbitales électroniques sous l'influence d'un champ magnétique extérieur. La majorité des éléments du tableau périodique, y compris le cuivre, l'argent et l'or sont diamagnétiques.

I.3.2.2. Paramagnétiques :

Si les interactions entre les moments magnétiques sont faibles, comparées à l'agitation thermique, les interactions deviennent négligeables. En l'absence d'un champ magnétique, les moments peuvent s'orienter dans n'importe quelle direction. Sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les moments magnétiques tendent à s'orienter suivant ce champ. L'aimantation est proportionnelle à l'excitation H appliquée : $M = \chi H$; où χ est la susceptibilité magnétique. Le paramagnétisme est sensible à la température. La susceptibilité initiale est positive et devient infinie au zéro absolu. Elle décroît lorsque la température augmente [19].

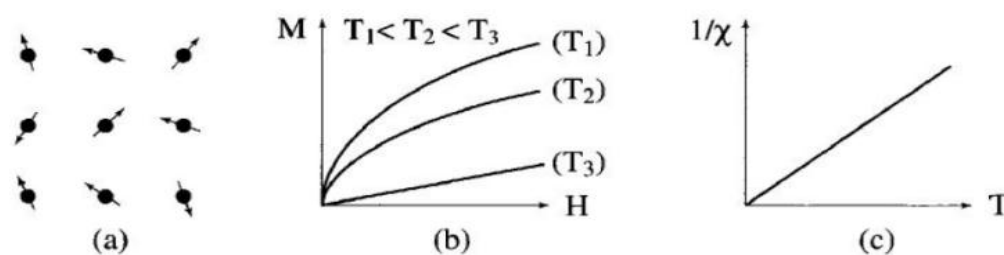


Figure (I.3) : Paramagnétique des atomes libres.

I.3.2.3. Les ferromagnétiques :

L'existence d'une aimantation spontanée même en l'absence de champ magnétique appliqué indique qu'il y a des interactions entre porteurs élémentaires qui tendent à s'aligner parallèlement entre eux. Tout se passe comme si elles équivalaient à un champ magnétique actif, appelé champ moléculaire, proportionnel à l'aimantation qui vient s'ajouter au champ appliqué, c'est ce qu'on appelle le ferromagnétisme. Les propriétés des corps ferromagnétiques dépendent beaucoup de la température. Généralement, l'aimantation à saturation prend à $T = 0$ K une valeur maximale, correspondant au parallélisme des moments élémentaires, décroît régulièrement à mesure que la température s'élève et s'annule à une certaine température appelée la température de Curie [19.20]. En dessous de cette température, les interactions dominent l'agitation thermique et une aimantation spontanée (M_s) apparaît en l'absence de champ appliqué, aimantation qui atteint à température nulle sa valeur maximale, M_0 correspondant au parallélisme de tous les moments individuels.

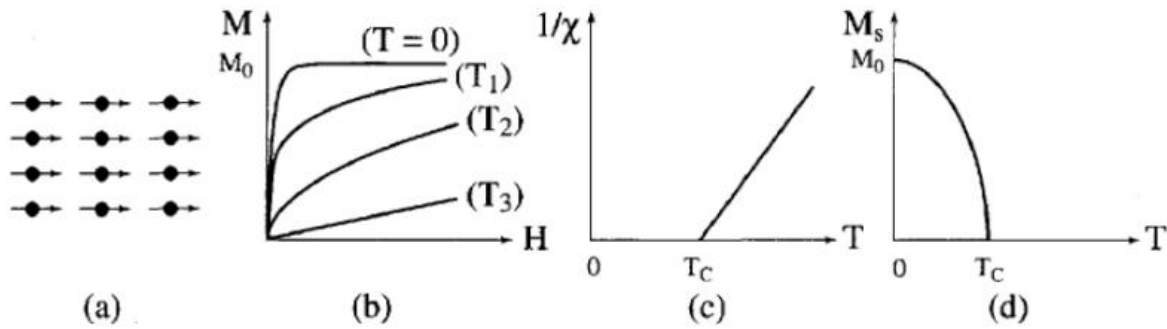


Figure (I.4) : Ferromagnétisme (a) Réseau de spins - (b) Variation sous champ de l'aimantation ($T_1 < T_c < T_2 < T_3$) (c) Variation thermique de $1/\chi$ - (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.

La susceptibilité magnétique d'un matériau ferromagnétique est très élevée, elle est donnée par la relation :

$$X = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\delta M}{\delta H} \tag{I-2}$$

I.3.2.4. Les antiferromagnétiques :

Dans un corps antiferromagnétique, l'état de plus basse énergie correspond à un alignement antiparallèle des moments magnétiques. Il en résulte un regroupement des moments en deux sous réseaux d'aimantation égale et opposée de sorte qu'en absence de champ l'aimantation totale est nulle [21]. La variation thermique de la susceptibilité magnétique présente un maximum correspondant à une certaine température, analogue à la température de Curie pour les ferromagnétiques, appelée la température de Néel T_N . Au-dessus de cette température, un matériau antiferromagnétique devient paramagnétique [22].

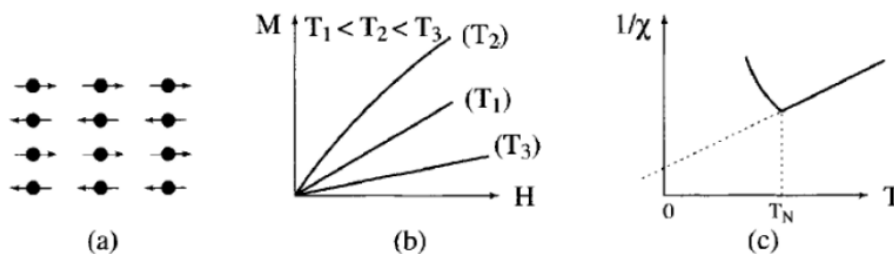


Figure (I.5) : Antiferromagnétisme : (a) Réseau de spins - (b) $M(H)$; (c) $x \sim 1(T)$.

Nous avons présenté ici le cas le plus simple d'antiferromagnétisme, constitué de deux sous-réseaux antiparallèles. Il existe en fait de nombreuses substances antiferromagnétiques qui présentent des structures magnétiques plus complexes, en particulier non colinéaires.

I.3.2.5. Les ferrimagnétiques :

Un corps ferrimagnétique peut être vu comme un antiferromagnétique avec deux sous-réseaux portant des moments non égaux. Il n'y a alors plus compensation exacte de l'aimantation des deux sous-réseaux [21.22]. Les moments magnétiques sont antiparallèles mais d'amplitude différente. Il en résulte une aimantation spontanée du matériau. Il se distingue à la fois de l'antiferromagnétisme, pour lequel le moment magnétique résultant est nul et du ferromagnétisme pour lequel l'aimantation spontanée résulte au niveau microscopique d'un arrangement parallèle des moments magnétiques.

En absence d'un champ magnétique, les moments magnétiques des ions du cristal s'alignent antiparallèlement à l'intérieur du domaine de Weiss. Cependant les moments magnétiques opposés sont inégaux et ne se compensent pas totalement. On trouve alors un moment magnétique dans chaque domaine. À l'échelle du cristal, on n'observe aucun moment, étant donné que les domaines de Weiss sont dirigés dans toutes les directions. En présence d'un champ magnétique extérieur, les moments magnétiques ont tendance à s'aligner dans la direction du champ magnétique. Comme pour les matériaux ferromagnétiques, les matériaux ferrimagnétiques ont une aimantation spontanée en dessous de la température de Curie, et deviennent paramagnétiques au-dessus de cette température.

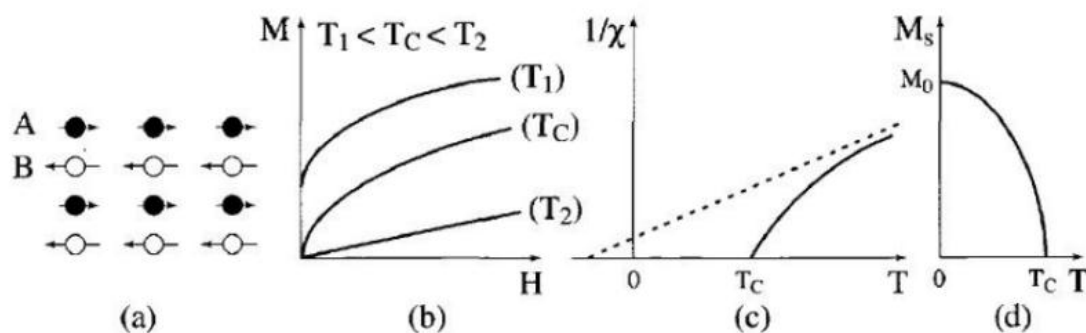


Figure (I.6) : Ferrimagnétisme (a) Réseau de spins, (b) Variation sous champ de l'aimantation, (c) Variation thermique de $1/\chi$, (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.

Tableau (I.1) : Les différents types de comportement magnétique.

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

I.4. Les applications :

L'application possible des alliages de Heusler quaternaires à la spintronique a d'abord été signalée par Block *et al.* [23.24] qui ont fait état d'une énorme magnétorésistivité négative dans le $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ à température ambiante en présence d'un petit champ externe. L'année suivante, Galanakis a prédit la demi-métallicité dans plusieurs composés quaternaires de Heusler [25] en utilisant des calculs de premier principe. L'étude théorique et expérimentale de

CoFeMnSi [26] par Dai *et al.* en 2009, démontrant une grande lacune demi-métallique, a déclenché l'étude des composés de Heusler quaternaires [27].

L'étude des composés de Heusler quaternaires avec une stœchiométrie de 1 :1 :1 :1. Quelques années plus tard, Alijani *et al.* ont étendu ces travaux aux composés CoFeMnZ (Z = Al, Ga, Si, Ge) [27] en indiquant que tous sont des ferromagnétiques semi-métalliques. Dans un autre travail *ab initio*, ils ont synthétisé pour la première fois des composés de Heusler quaternaires à base de Ni et ont prédit la demi-métallicité dans ces composés [28]. En 2013, Gao et ses collaborateurs, en utilisant la méthode *ab initio*, ont étudié des séries à base de CoFeCr [29] et ont fait état d'un écart demi-métallique important dans CoFeCrSi, qui était résistant à la compression du réseau et à l'inclusion de l'interaction électrostatique de Coulomb sur site. Récemment, Gao et son équipe ont étudié un grand nombre de composés quaternaires de Heusler en utilisant la méthode de criblage à haut débit de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et ont identifié 70 composés comme semi-conducteurs stables sans gap de spin (SGS) [30]. L'ensemble de données a été exploité par Aull *et al.* pour identifier les SGS de type I et de type II avec de grandes gaps, et l'a utilisé pour prédire les candidats potentiels pour les diodes tunnel et les transistors magnétiques reconfigurables.

I.5. La Spintronique :

L'électronique traditionnelle est basée sur l'utilisation de semi-conducteurs et repose sur la propriété essentielle de l'électron, sa charge électrique. La spintronique (ou électronique de spin), également connue sous le nom de la magnéto électronique, est une nouvelle technologie qui utilise la propriété quantique du spin des électrons. Cette nouvelle succursale de l'électronique, au lieu de se fier uniquement à la charge sur les porteurs comme dans l'électronique à semi-conducteurs traditionnelle en fonction de l'état de rotation « haut » ou « bas » du média et de la relation en conduction spin dans certains matériaux magnétiques. Elle ouvre la porte vers de nouvelles applications sans modification complète de la technologie du silicium bien maîtrisée.

I.6. Définition de la spintronique :

La spintronique est une nouvelle technologie qui tire parti du spin électronique et d'autres avantages. Pour être précis, il s'agit d'un phénomène de courant polarisé en spin. Œuvres fondatrices Spintronics se concentre sur la magnétorésistance tunnel (TMR pour Tunneling Magnétorésistance) a été découverte par Jullière en 1975 [31]. Johnson et Silsbee observent des

matériaux ferromagnétiques aux métaux non magnétiques. En 1985 [32], en particulier la magnétorésistance géante (GMR pour Giant).

Découvert en 1988 par Fert *et al.* [33], et Grünber *et al.* En 1989 [34]. Dans les matériaux ferromagnétiques tels que le fer ou le cobalt, la bande des électrons augmente et les électrons descendants sont asymétriques, c'est-à-dire la densité des états électroniques. La rotation vers le haut et la rotation vers le bas sont différentes. Ensuite, on parle de spin majoritaire et de spin minoritaire. Cela signifie que les électrons passant à travers le matériau ferromagnétique auront selon les différentes probabilités de diffusion de son état de spin, conduisant à la résistivité de la rotation diminuée. Par conséquent, le courant passe. Grâce au matériau ferromagnétique, nous pouvons voir que le nombre d'électrons tourne de haut en bas avec le spin. On dit que le courant est polarisé en spin. Cette influence est à la base du phénomène Magnétorésistance géante (GMR) et Magnétorésistance tunnel (TMR).

I.6.1. Les effets de la spintronique :

Les deux effets principaux de la spintronique sont la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel (TMR). L'impact de cette nouvelle branche est déjà considérable, dans la mesure où toutes les têtes de lecteurs de disques durs actuelles sont à base de TMR.

I.6.2. Magnétorésistance Géante (GMR) :

La magnétorésistance géante a été découverte dans des couches monocristallines en 1988 par deux équipes indépendantes : celle d'Albert Fert, de l'Université de Paris Sud-Orsay, et celle menée par Peter Grünberg du centre de recherche de Jülich (Rhénanie-du-Nord-Westphalie, Allemagne). Le 9 Octobre 2007, Albert Fert et Peter Grünberg ont reçu conjointement le prix Nobel de physique pour leur découverte.

Dans des structures alternant un métal magnétique et un métal non magnétique, un changement de résistance important est observé lorsque, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle. Des structures plus complexes ont ensuite été développées pour augmenter la sensibilité de l'élément magnétorésistif. Il s'agit de ce qu'on appelle des vannes de spin.

La magnétorésistance géante est l'outil adéquat pour détecter des champs magnétiques de très faible amplitude. L'application principale a été développée dans les années 90. Elle concerne les têtes de lecture pour disques durs où un petit élément magnétorésistif détecte la variation de champ magnétique générée par les transitions entre bits de données dans un support

d'information et transcrit l'information sous la forme de pulses électriques images du changement de résistance. Aujourd'hui, la totalité de la production mondiale des têtes de lecture/écriture pour disques durs est constituée de têtes magnétorésistives de type vanes de spin.



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

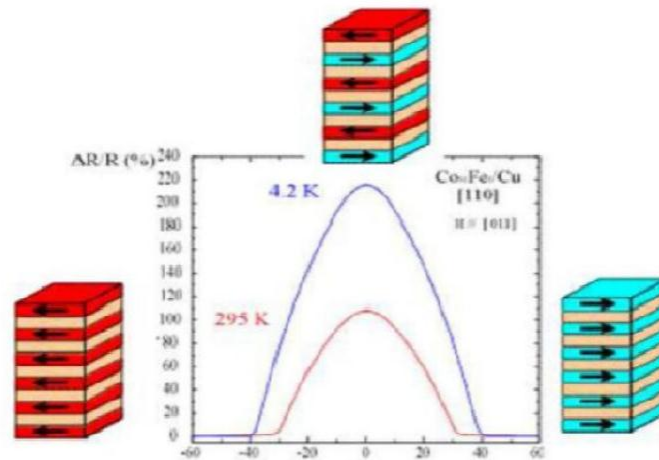


Figure (I.8) : Magnétorésistance géante dans une structure à base de multicouches d'alliage cobalt-fer avec du cuivre [35].

I.6.3. La magnétorésistance tunnel (TMR) :

Le monde de la science a été aussi témoin d'une autre découverte, appelée magnétorésistance tunnel MRT (ou TMR pour Tunnel Magnetoresistance), assisté par les travaux de Moodera *et al.* sur des empilements $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoFe}$ [36]. En réalité, les premières observations de la

magnétorésistance tunnel ont été faites par Jullière en 1975 [37]. Mais, ce n'est qu'en 1995 que la MRT a connu un regain d'intérêt. Cet effet qui est similaire « macroscopiquement » à la magnétorésistance géante peut-être observé dans les systèmes Ferro/Isolant/Ferro et se manifeste comme une variation de résistance électrique, d'un courant traversant l'isolant par effet tunnel, en fonction de la configuration de matériaux ferromagnétiques. Le dispositif le plus utilisé dans les technologies actuelles (mémoires MRAM par exemple), exploitant la MRT, est la jonction tunnel magnétique (MTJ pour Magnetic Tunnel Junction) (Figure (I.9)). Tandis que, le mécanisme physique à l'origine de la magnétorésistance tunnel dépend de l'asymétrie de spin, de la structure électronique de l'isolant et du caractère des liaisons électroniques à l'interface métal/isolant

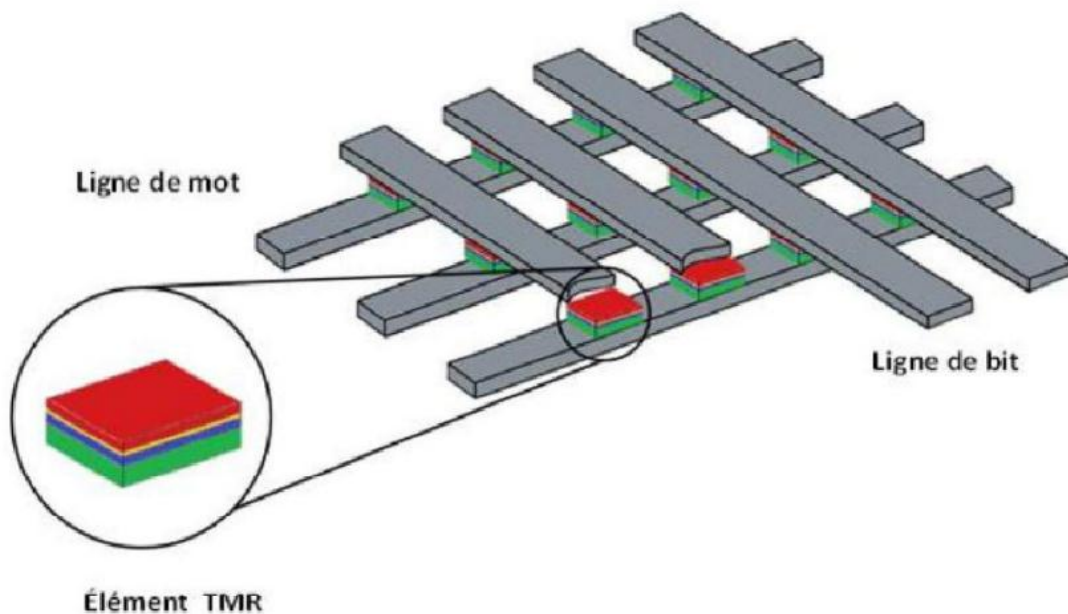


Figure (I.9) : Architecture d'une mémoire MRAM constituée d'une matrice de jonctions tunnels magnétiques [38].

I.7. Les demi-métaux dans la spintronique :

La première apparition du terme « demi-métal » date du début des années 1980 (de Groot *et al.* 1983). Dans un demi-métal, d'après de Groot, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (« up » ou « down ») sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque ne contribuent à la conduction que soit des électrons de spin « up » soit des électrons de spin « down » (Figure (I.10)).

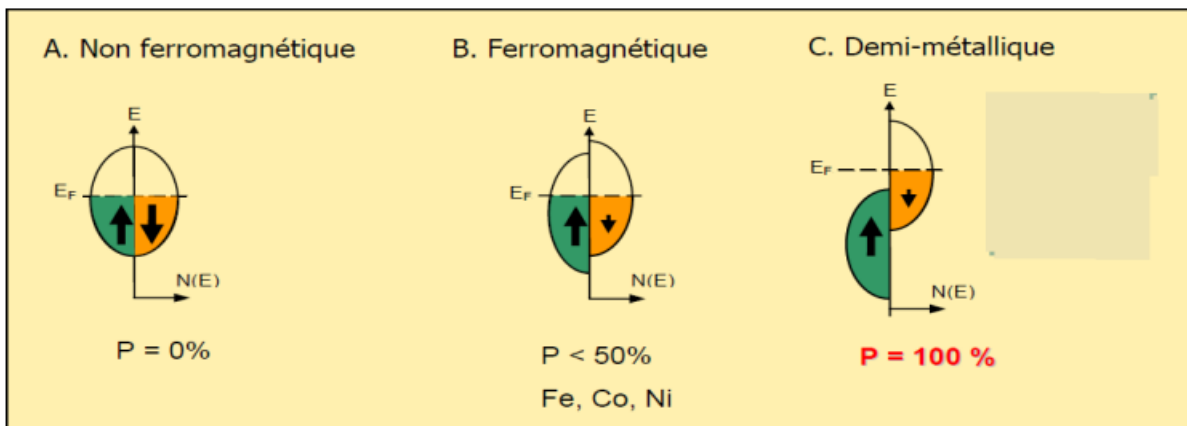


Figure (I.10) : Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi métallique (C).

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

I.8. L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin :

Intéressons-nous au cas des jonctions tunnel magnétiques, dans le cas où les deux électrodes sont des électrodes ferromagnétiques classiques (non demi métalliques) et dans le cas où ces deux électrodes ferromagnétiques sont demis métalliques.

Si l'on considère que le spin de l'électron est conservé lors du processus tunnel, les électrons de spin « up » et de spin « down » peuvent traverser la barrière tunnel de manière indépendante. On peut donc modéliser la conduction dans la jonction tunnel par un réseau de deux résistances électriques en parallèle, où chaque résistance correspond à un canal de spin (Tisuan 2000). La résistance totale va différer selon que les aimants des deux électrodes sont en configuration parallèle ou antiparallèle. On suppose également que la conductivité est proportionnelle au produit des densités d'états de chaque côté de la barrière sans tenir compte de la probabilité de transmission par effet tunnel pour les électrons de chaque direction de spin. Intéressons-nous à la Figure (I.11) : dans le cas d'un matériau ferromagnétique classique, pour lequel les deux électrodes ont leur aimantation dans une configuration parallèle, les densités d'états de spin « up » sont majoritaires dans les deux électrodes. Le courant de spin est donc important et la résistance de ce canal est faible. Les densités d'états de spin « down » sont minoritaires dans les deux électrodes, ainsi le courant de spin est faible et donc la résistance est élevée pour ce canal de spin. La résistance totale de la jonction, qui provient des résistances des deux canaux de spin mis en parallèle, est donc faible.

Dans la configuration antiparallèle (Figure (I.11)), les électrons de spin « up » ou « down » sont majoritaires pour une électrode, mais minoritaires pour l'autre, et vice-versa. Les résistances correspondant à chaque canal de spin sont élevées, ainsi que la résistance totale de la jonction. C'est l'existence de ces deux états de résistance, faible ou élevée, qui permet l'utilisation des jonctions tunnel magnétiques dans des mémoires ou des capteurs.

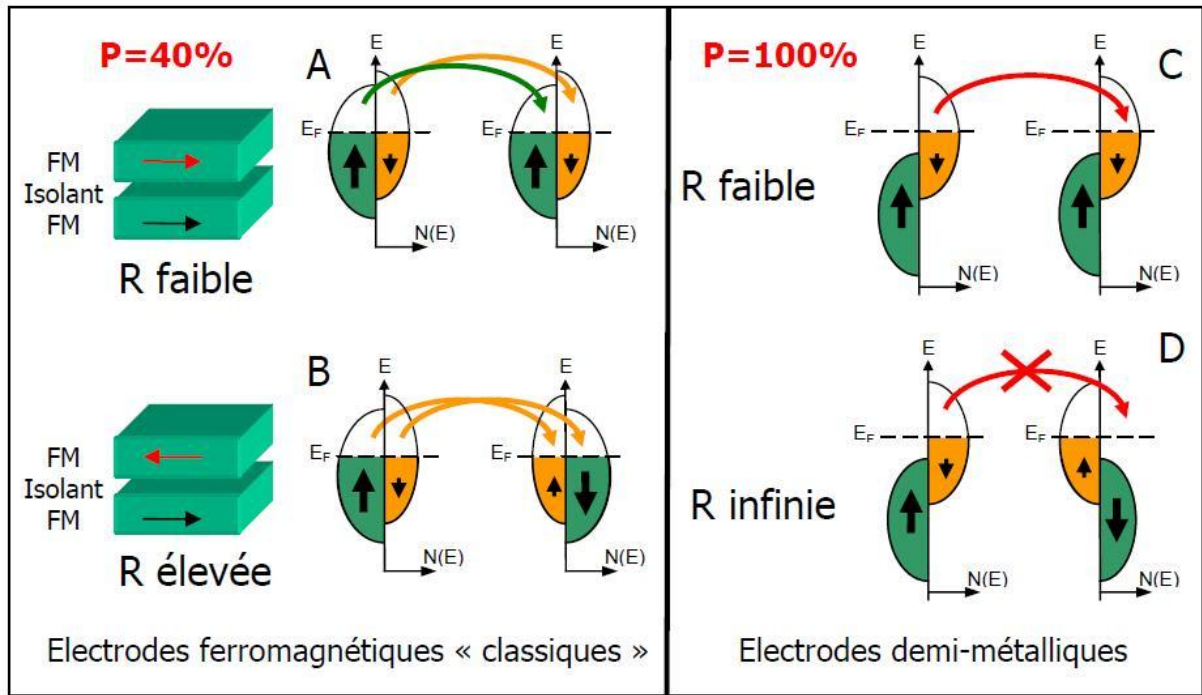


Figure (I.11) : Diagramme expliquant l'origine de la magnétorésistance dans le cas d'un matériau ferromagnétique et dans le cas d'un demi-métal et pour des électrodes demi métalliques.

Références :

- [1] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. V. Engen, K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 2024.
- [2] I. Zutic, J. Fabian, S. Das. Sarma, *Rev. Mod. Phys.* 76 (2004) 323.
- [3] A. Hirohata, K. Takanashi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47 (2014) 193001.
- [4] C. Felser, G. H. Fecher, eds., *Spintronics: From Materials to Devices, 1st ed.* (Springer, Netherlands, (2013)).
- [5] I. Galanakis, P. H. Dederichs, eds., *Half-metallic Alloys: Fundamentals and Applications, 1st ed., Lecture Notes in Physics, 676* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (2005)).
- [6] H. Kato, T. Okuda, Y. Okimoto, Y. Tomioka, K. Oikawa, T. Kamiyama, Y. Tokura, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 184412.
- [7] A. Stroppa, S. Picozzi, A. Continenza, A. Freeman, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 155203.
- [8] H. Akai, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 3002.
- [9] R. Soulen Jr, J. Byers, M. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. Cheng, P. R. Broussard, C. Tanaka, J. Nowak, J. Moodera, *Science* 85 (1998) 282.
- [10] I. Galanakis, P. Mavropoulos, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 104417.
- [11] I. Galanakis, P. H. Dederichs, N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 174429.
- [12] S. Skaftouros, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, I. Galanakis, *Phys. Rev. B* 87 (2013) 024420.
- [13] K. Ozdogan, E. S. asioğlu, I. Galanakis, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 193903.
- [14] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.-J. Lin, J. Morais, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 184434.
- [15] C. Felser, A. Hirohata, eds., *Heusler Alloys: Properties, Growth, Applications, 1st ed., Springer Series in Materials Science, 222* (Springer International Publishing, Switzerland, (2005)).
- [16] C.Y. Fong, J. E. Pask, L. H. Yang, *Half-metallic materials and their properties 2* (World Scientific, (2013)).
- [17] M. Gerl, J. B. Issi, *Traité des Matériaux volume 8, Physique des Matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes* (1997).
- [18] S. I. Tomonaga, *University of Chicago press.* ISBN 0-226-80794-0 (1997).
- [19] N. H. Duc, T. D. Hien, D. Givord, J. J. M. Franse, F. R. de Boer. *J. Magn. Magn. Mater.* 124 (1993) 305.
- [20] R. J. Radwanski, J. J. M. Franse, S. Sinnema. *J. Magn. Magn. Mater.* 70 (1987) 313.
- [21] J. Hu, B. Shen, J. Zhao, W. Zhan, Z. Wang. *Solid State Comm.* 89 (1994) 799.
- [22] Z. W. Li and A. H. Morrish. *Phys. Rev. B* 55 (1997) 3670.

- [23] T. Block, C. Felser, G. Jakob, J. Ensling, B. Muhling, P. Gutlich, R. Cava, *J. Solid State Chem.* 176 (2003) 646.
- [24] C. Felser, B. Heitkamp, F. Kronast, D. Schmitz, S. Cramm, H. Durr, H. Elmers, G. Fecher, S. Wurmehl, T. Block, *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* 15, 7019 (2003).
- [25] I. Galanakis, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) 3089.
- [26] X. Dai, G. Liu, G. H. Fecher, C. Felser, Y. Li, and H. Liu, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 07E901.
- [27] V. Alijani, S. Ouardi, G. H. Fecher, J. Winterlik, S. S. Naghavi, X. Kozina, G. Stryganyuk, C. Felser, E. Ikenaga, Y. Yamashita, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 224416.
- [28] V. Alijani, J. Winterlik, G. H. Fecher, S. S. Naghavi, C. Felser, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 184428.
- [29] G. Gao, L. Hu, K. Yao, B. Luo, and N. Liu, *J. Alloys Compd.* 551 (2013) 539.
- [29] Q. Gao, I. Opahle, H. Zhang, *Phys. Rev. Mater.* 3 (2019) 024410.
- [30] T. Aull, E. S. Aslanoglu, I. Maznichenko, S. Ostanin, A. Ernst, I. Mertig, I. Galanakis, *Phys. Rev. Mater.* 3 (2019) 124415.
- [31] M. Julliere, *Physics Letters A* 54 (1975) 225-226.
- [32] M. Johnson, R. H. Silsbee, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 1790-1793.
- [33] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas. *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 2472-2475.
- [34] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, W. Zinn. *Phys. Rev. B*, 39 (1989) 4828-4830.
- [36] J.S. Moodera, L.R. Kinder, J. Nowak, P. LeClair, R. Meservey. *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 708-710.
- [37] M. Jullière. *Phys. Lett. A.* 54 (1975) 225-226.
- [38] W.J. Gallagher, S.P.P. Parkin, *IBM J. Res. & Dev.*, 50 (2006) 1-5.

Chapitre II :

**La théorie de la fonctionnelle de la densité
(DFT)**

II. La théorie de la fonctionnelle de la densité :

II.1. Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT (**D**ensity **F**unctional **T**heory) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs des propriétés structurales, élastiques, électroniques, et magnétiques de la matière, aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle [1]. La théorie DFT a été à l'origine développée principalement dans le cadre de la théorie quantique non relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendant du temps (on parle alors TDDFT pour Time-Dependent Density Functional Theory) et au domaine relativiste. La DFT est également utilisée pour la description thermodynamique des fluides classiques. En 1998, Walter Kohn (1923) fut récompensé du prix Nobel de chimie pour « son développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité » [1]. Le principe de la DFT consiste donc en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono corps avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme par exemple l'énergie.

II.2. Equation de Schrödinger :

Un cristal est constitué d'un très grand nombre de particules en interaction, le problème théorique fondamental de la physique du solide est de maîtriser l'organisation intime de ces particules qui est à l'origine de leurs propriétés physico-chimiques. Il est clair que la mécanique classique est impuissante pour la résolution de ce type de système et il faut faire appel à la mécanique quantique à travers la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H_T \psi(\vec{R}_l, \vec{R}_l, T) = i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{R}_l, \vec{R}_l, T)}{\partial T} \quad (\text{II-1})$$

Où H_T : L'hamiltonien totale, associée à un système possédant plusieurs particules en interaction.

$\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_I, t)$: est une fonction de toutes les coordonnées nucléaires, électroniques et du temps.

\vec{R}_I, \vec{r}_I : Représentent les jeux de coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement.

E : représente l'énergie propre du système.

Dans le cas des processus stationnaires, l'équation de Schrödinger est indépendante du temps et se simplifie selon :

$$H_T \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_I) = E \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_I) \quad (\text{II-2})$$

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

Cette équation permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système. L'Hamiltonien total d'un cristal s'écrit :

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

L'énergie cinétique des électrons

$$T_e = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i \quad (\text{II-4})$$

L'énergie cinétique des noyaux

$$T_n = \frac{-\hbar^2}{2M_N} \sum_{N=1}^{N_N} \Delta_N \quad (\text{II-5})$$

L'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux

$$V_{nn} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' \neq N}^{N_N} \frac{Z_N Z_{N'} e^2}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} \quad (\text{II-6})$$

L'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons

$$V_{ee} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-7})$$

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

$$V_{en} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N e^2}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} \quad (\text{II-8})$$

- ✓ e : la charge de l'électron.
- ✓ m_e : la masse de l'électron.
- ✓ M_N : la masse de noyau.
- ✓ r_i, r_j : définissant les positions des électrons (i) et (j).
- ✓ $R_N, R_{N'}$: définissant les positions des noyaux (N) et (N').

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_N Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_j|} \right] \Psi = E\Psi \quad (\text{II-9})$$

L'équation de Erwin Schrödinger (1926) s'est révélée être extrêmement difficile à résoudre, même dans les cas les plus simples. Effectivement lorsque le nombre d'atomes augmente, les difficultés du calcul augmentent de façon exponentielle. Ainsi, lorsque l'on considère un certain nombre d'électrons N , leurs fonctions d'ondes dépendent de leurs N coordonnées tridimensionnelles. Par suite, la fonction globale dépend de $3N$ variables. Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations réparties sur trois niveaux :

1. L'approximation de Born-Oppenheimer (Approximation des noyaux gelés).
2. L'approximation de Hartree-Fock ou le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) (Approximation des électrons indépendants).
3. Les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation).

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer :

Le noyau est constitué des protons et des neutrons (la masse du proton est proche de celle du neutron), la masse des électrons est environ 2000 fois inférieure à celle des neutrons et des protons. Par conséquent les électrons sont beaucoup plus mobiles que les noyaux. Il est donc possible de considérer les noyaux comme fixes et ainsi de découpler le mouvement des particules légères (électrons) de celui des particules lourdes (noyaux). C'est ce que fait l'approximation de Born-Oppenheimer. Cette approximation peut ainsi être formulée de la manière suivante :

- Les noyaux sont considérés comme fixes.
- Les positions des noyaux sont des paramètres d'un Hamiltonien purement électronique,
- Les mouvements des noyaux (vibrations et rotations) peuvent être étudiés dans un deuxième temps et l'énergie de l'état propre électronique joue le rôle d'une énergie potentielle pour le mouvement nucléaire. Donc en considérant les noyaux comme immobiles ($T_n = 0$ et $V_{n-n} = \text{constante}$), et l'équation de Schrödinger relative aux électrons s'écrit sous la forme [2] :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II-10})$$

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation, dans laquelle ses auteurs (Max Born et Robert Oppenheimer) supposent que le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparée est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger, c.-à-d. une partie nucléaire et une partie électronique. De ce fait, la fonction d'onde s'écrit :

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}) \quad (\text{II-11})$$

Où : Ψ_n est la fonction d'onde nucléaire.

Ψ_e est la fonction d'onde électronique

L'Hamiltonien total du système devient l'Hamiltonien électronique H_e qui est donné par l'équation suivante :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \quad (\text{II-12})$$

Avec :

T_e : L'énergie cinétique des électrons.

V_{e-e} : L'énergie de répulsion entre les électrons.

V_{e-n} : L'énergie d'attraction noyaux-électrons.

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

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

Où E_e représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ créé par des noyaux fixes.

Toutes les méthodes *ab initio* se basent sur ces deux dernières équations pour le calcul de la structure électronique. L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique, car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. À ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (II-9), dont les premières sont celles de Hartree [3] et Hartree-Fock [3,4] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont les plus utilisées en chimie quantique pour l'étude des atomes et des molécules, et elles peuvent donner de très bons résultats, comparativement à ceux-ci de l'expérience, mais pour

les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

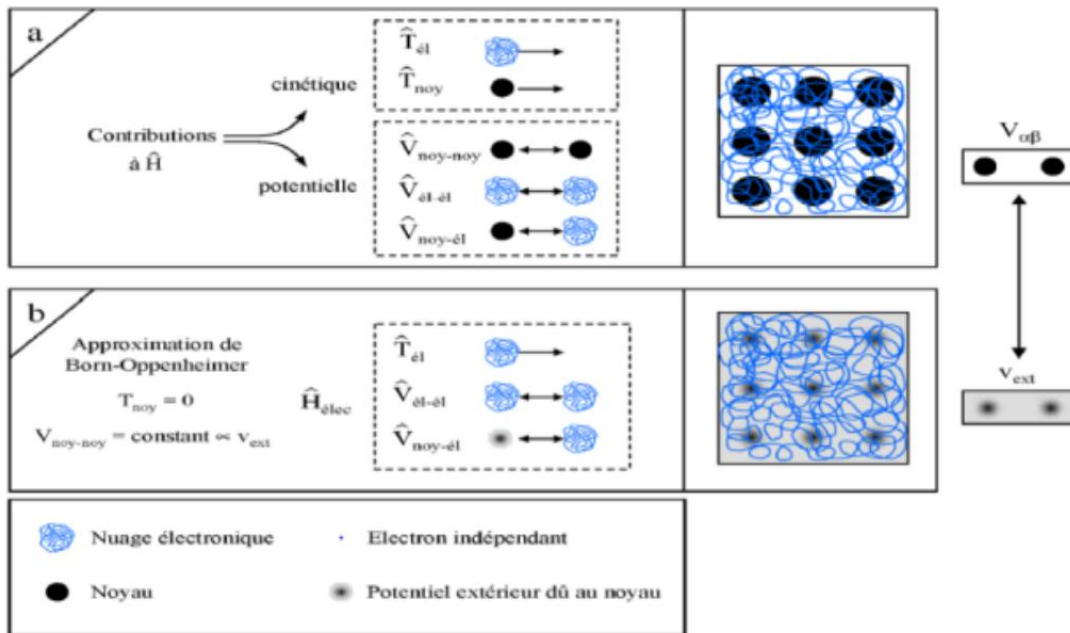


Figure (II.1) : Passage d'un problème (M noyaux + N électrons) à un problème à N électrons.

II.4. Approximation de Hartree :

En 1928, Hartree [5] propose une approximation basée sur la notion des électrons indépendants. En tenant compte de cette approximation, le système à N électrons en interaction devient un ensemble d'électrons indépendants, sans corrélation et sans spin, chacun se déplaçant dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système. Cette approximation permettant, la fonction d'onde à N électrons est représentée comme le produit des fonctions d'ondes à un électron :

$$\psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \tag{II-14}$$

L'équation de Schrödinger pour N électrons se ramène à N équations de Schrödinger pour un électron

$$\left[-\frac{\hbar}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E \Psi_i(\vec{r}) \tag{II-15}$$

$V_{ext}(\vec{r})$: L'interaction attractive entre l'électron et les noyaux.

$V_H(\vec{r})$: Le potentiel d'Hartree.

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \quad (\text{II-16})$$

II.5. Approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree-Fock [6] remplace le système à N électrons par N système à un seul électron qui se déplace dans un potentiel crée par les noyaux (supposés fixes) et les autres électrons. Elle est basée sur l'approximation orbitalaire qui consiste à écrire la fonction d'onde Ψ à N électrons comme un produit de N fonctions d'onde Ψ_i dépendantes chacune des coordonnées d'un seul électron. Le spin électronique peut être pris en compte en introduisant une fonction de spin qui peut être développée sur la base de deux fonctions caractérisées par le nombre quantique m_s valant $\pm \frac{1}{2}$. Le produit d'une orbitale et d'une fonction de spin constitue un spin orbitalaire. Cependant la fonction d'onde à N électrons décrite de cette manière ne satisfait pas le principe de *Pauli* qui stipule que la fonction d'onde d'un système poly électronique doit être antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons. Le produit de N fonctions mono-électroniques est symétrique par rapport à une seule permutation. Cette contrainte est levée par la description de la fonction d'onde par un déterminant de *Slater* construit à partir de N spin orbitales Ψ_i [7] :

$$\Psi_{HF}(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_2(r_1) & \dots & \Psi_n(r_1) \\ \Psi_1(r_2) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_n(r_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_1(r_n) & \dots & \dots & \Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II-17})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: est un facteur de normalisation.

Le principe variationnel permet alors de calculer cette fonction en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes mono-électroniques Ψ_i . On obtient ainsi les équations de Hartree-Fock :

$$\left[-\frac{\hbar}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_X(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-18})$$

Où :

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

$$V_{ext}(\vec{r}) = -\sum_i \frac{e^2 Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} \quad (\text{II-19})$$

$V_H(\vec{r})$: est le potentiel d'Hartree issu de l'interaction coulombienne répulsive entre un électron de coordonné r_i longe dans le champ moyen des autres électrons de coordonnées r' .

$$V_H(\vec{r}) \equiv -\int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} \quad (\text{II-20})$$

$V_x(\vec{r})$: Le terme de Fock définit par son action sur une fonction d'onde $\Psi_i(\vec{r})$. Les équations de Hartree-Fock différent de celles de Hartree par le terme d'échange :

$$V_x(\vec{r})\psi(r) = -\sum_{i \neq j} \int dr \frac{\psi_j^*(r')\psi_i^*(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(r) \quad (\text{II-21})$$

Cette approximation de Hartree-Fock conduit à de bons résultats notamment en physique moléculaire. Dans le cas d'un métal cette méthode conduit à des résultats en contradiction avec l'expérience [8]. On trouve que la densité d'états d'un métal est nulle à la surface de *Fermi* ce qui est en totale contradiction avec l'expérience. Ce constat met en évidence un phénomène physique important négligé dans la théorie de Hartree-Fock : c'est la corrélation électronique.

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

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [Hohenberg-1964, Kohn-1965]. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions dans le système. L'idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système formé de noyaux et d'électrons sont les fonctionnelles de la seule densité électronique. La DFT est basée sur les deux théorèmes suivants [9-10] :

- ❖ 1-II y a une correspondance exacte entre la densité électronique et le potentiel externe d'un système physique donné ; le potentiel externe est déterminé grâce à une densité unique à une constante près. L'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons dans un potentiel externe V_{ext} peut s'écrire :

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r) \rho(r) dr + F(\rho(r)) \quad (\text{II-22})$$

$\rho(r)$ est la densité électronique, $F(\rho(r))$ est une fonction universelle de ρ qui contient la contribution cinétique et coulombienne à l'énergie qui ne dépend pas du système. Il existe une relation unique à un constant près entre $V_{ext}(r)$ et $\rho(r)$. $F(\rho(r))$ est une fonctionnelle universelle dans le sens où elle ne dépend pas du potentiel extérieur qui agit sur le système. Le terme $\int V_{ext}(r)\rho(r)dr$ représente l'interaction noyau-électron.

- ❖ 2-La densité électronique qui minimise l'énergie du système est la densité exacte de l'état fondamental (Démontré par le principe variationnel). Il reste donc à déterminer $F(\rho(r))$

Avec :

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \tag{II-23}$$

Comme on ne connaît pas l'expression de T et V_{ee} pour un système d'électrons en interaction, Kohn et Sham ont proposé alors les séparations suivantes :

$$T[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) \tag{II-24}$$

T_s : Energie cinétique d'un gaz d'électrons sans interactions et de même densité électronique que le système réel, qu'on sait calculer en introduisant une description orbitalaire.

$$T_s[\rho(r)] = \sum_i f_i \int \phi_i \left(\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i(r) dr \tag{II-25}$$

f_i : Nombre d'occupations des orbitales, d'où

$$\rho(r) = \sum_i f_i \int |\phi_i|^2 \tag{II-26}$$

D'autres parts,

$$V_{ee}[\rho(r)] = E_H[\rho(r)] + (V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]) \tag{II-27}$$

E_H : Énergie de Hartree qui représente l'énergie d'interaction coulombienne d'une distribution de charges classique (qui ne prend pas en compte la distribution discrète des électrons). Elle est donnée par :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr \tag{II-28}$$

Finalement, $F[\rho(r)]$ se sépare en trois parties :

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \tag{II-29}$$

Où :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \{V_{ee}[\rho(r)] - [\rho(r)]\} + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) \quad (\text{II-30})$$

E_{xc} : est l'énergie d'échange-corrélation non prise en compte dans T_s et E_H , qui représente la seule inconnue de notre problème. Ce terme n'est pas facile à calculer, mais il a l'avantage d'être beaucoup plus petit que les autres termes. Cependant plusieurs approximations et paramétrisations sont proposées. L'équation de Schrödinger à résoudre devient alors :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right)\phi(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (\text{II-31})$$

Avec :

$$V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + E_{ext}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II-32})$$

ϕ_i : sont les états à une seule particule.

V_H représente le potentiel de Hartree.

$$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (\text{II-33})$$

V_{xc} est le potentiel inconnu d'échange-corrélation.

$$V_{xc} = \delta E_{xc}[\rho(r)] \delta \rho(r) \quad (\text{II-34})$$

Plusieurs formules sont proposées pour traiter le terme d'échange-corrélation, en s'appuyant sur certaines approximations (voir le paragraphe suivant).

II.7. Potentiel d'échange et de corrélation :

En principe la DFT nous donne une bonne description des propriétés d'état fondamental, ces applications pratiques sont basées sur des approximations pour le potentiel d'échange corrélation qui décrit les effets du principe de Pauli et du potentiel de Coulomb au-delà d'une interaction électrostatique pure entre électrons. La connaissance exacte du potentiel d'échange corrélation signifie que nous avons résolu exactement le problème de multi-corps.

II.8. Approximation de la densité locale (LDA) :

Parmi les approximations les plus utilisées actuellement est l'approximation locale de densité (LDA) qui substitue localement la densité d'énergie ε_{xc} d'échange corrélation d'un système non homogène par celle d'un gaz d'électrons de même densité [11].

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II-35})$$

Avec :

$E_{xc}^{LDA}[\rho]$: est l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \varepsilon_X^{LDA}[\rho] + \varepsilon_C^{LDA}[\rho] \quad (\text{II-36})$$

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

$$V_{XC}^{LDA} = \frac{\delta\left(\rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}^{LDA}\left[\rho(\vec{r})\right]\right)}{\delta\rho(\vec{r})} = \varepsilon_{XC}^{LDA}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r})\frac{\partial\varepsilon_{XC}^{LDA}}{\partial\rho} \quad (\text{II-37})$$

La première méthode de la fonctionnelle de la densité qui décrit avec succès un système réel, fut introduite par Dirac et Slater [12].

L'idée fut de remplacer le terme d'échange Hartree-Fock par la fonctionnelle d'échange locale définie par :

$$\varepsilon_X^{LDA}\left[\rho(\vec{r})\right] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\rho(\vec{r})\right)^{3/4} \quad (\text{II-38})$$

Enfin, Ceperley et Alder [13], et plus récemment Ortiz et Ballone [14], ont déterminé numériquement la contribution des corrélations par des simulations de type *Monte-Carlo* quantique.

II.9. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé (GGA Generalized Gradient Approximation) est une amélioration possible de l'approximation LDA, consiste à rendre la fonctionnelle E_{xc} dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient [15]. Grâce à cette modification, la fonctionnelle E_{xc} rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. Alors nous pouvons écrire l'énergie d'échange et de corrélation sous la forme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}^{GGA}\left[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})\right]\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{II-39})$$

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

II.9.1. La généralisation de l'approximation LDA (LSDA) :

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

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho\uparrow, \rho\downarrow] = \int \varepsilon_{XC}^{LSDA}\left(\rho\uparrow(\vec{r}), \rho\downarrow(\vec{r})\right)\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II-40})$$

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

II.10. Approximation modifiée de Becke et Johnson mBJ :

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Beck et Johnson, a été récemment publiée par Tran et Blaha [16]. Il s'agit du potentiel modifié de Beck Johnson (mBJ) qui a été implémenté dans la dernière version du code *ab initio* Wien2k. Tran et Blaha ont testé le potentiel d'échange proposé par Beck et Johnson (BJ) qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c.-à-d. le potentiel effectif optimisé (PEO) the optimized effective potential (OEP). Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de Gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha [16] ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides [17,18] et la méthode GW [19,20]. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha [17] a la forme suivante :

$$V_{X\sigma}^{mbj}(r) = C V_{X\sigma}^{BR} (3C - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}}} \quad (\text{II-41})$$

Avec :

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

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

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

La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend $C = 1$ on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la

moyenne de $\frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)}$.

La forme proposée pour C est la suivante :

$$C = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-42})$$

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

II.11. Résolution des équations de Kohn-Sham :

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

$$\Psi_i(r) = \sum C_{ij} \varphi_j(r) \quad (\text{II-43})$$

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

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de haute symétrie dans la première zone de *Brillouin* permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent illustré par l'organigramme de la Figure (II.2). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II-44})$$

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

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

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II-45})$$

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

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

pour avoir la bonne description de l'énergie cinétique est qu'au lieu de résoudre une seule équation pour la densité, on doit en résoudre N équations.

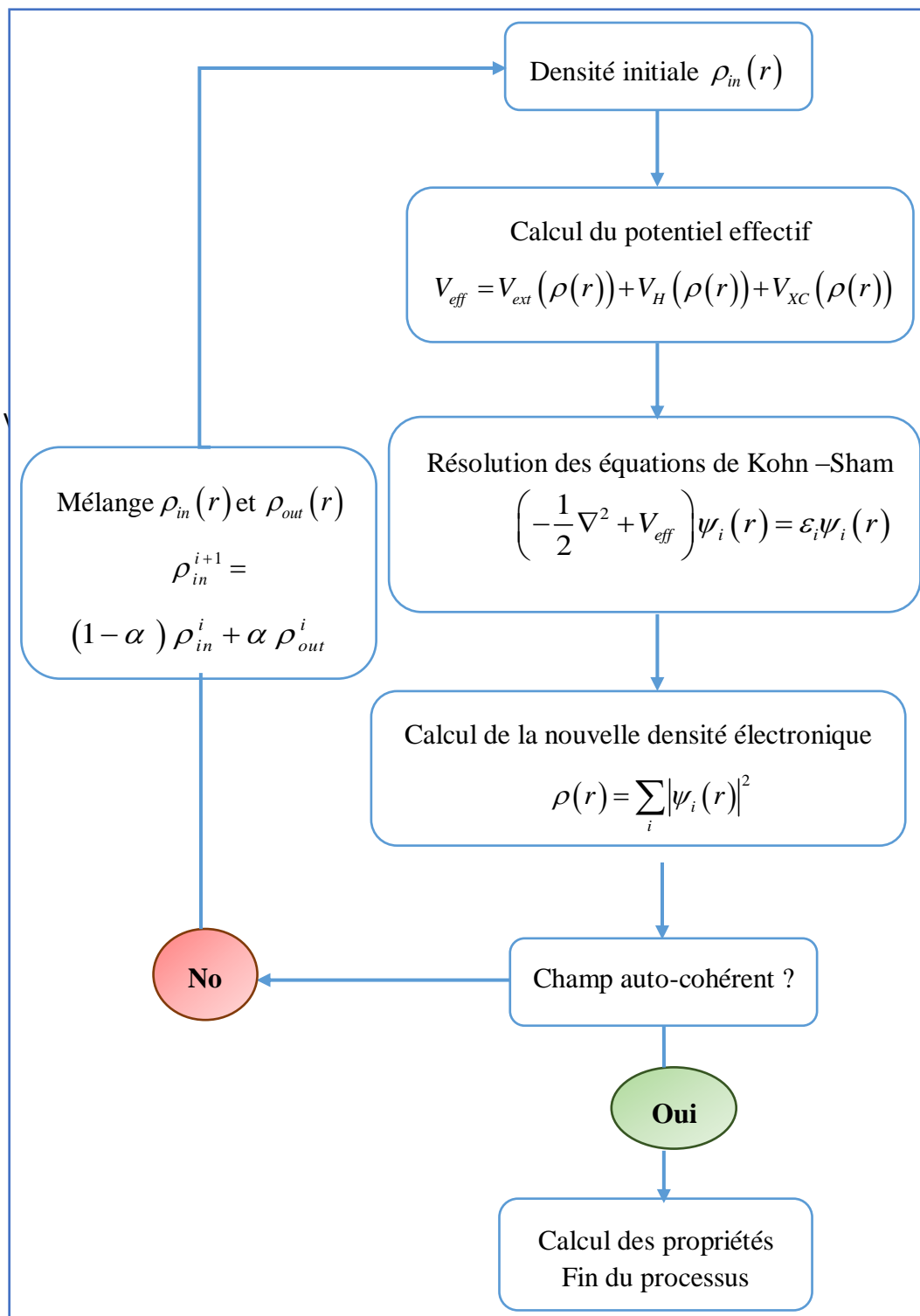


Figure (II.2) : Le cycle auto-cohérent de la résolution des équations de KS et DFT.

Références:

- [1] E. Schrödinger, *Quantization as a Problem of Proper Values (Part I)*, *Ann. Phys.* (1926).
- [2] R. M. Martin, *Cambridge University Press* (2004).
- [3] D. R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.* 24 .89. (1928)
- [4] V. Fock, *Zeitschrift für Physik* 62 (1930) 795-820.
- [5] D. R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.* 24 (1928) 89.
- [6] D. D. Koelling, G.O. Abrman, *J. Phys.F5.* 2041 (1975).
- [7] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81 (1951) 385.
- [8] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State physics, Saunders College* (1976).
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) 864.
- [10] W. Kohn, L J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) 1133.
- [11] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [12]. J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81 (1951) 385.
- [13]. D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566.
- [14]. G. Ortiz, P. Ballone. *Phys. Rev. B* 50 (1994) (3).
- [15] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [16] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.
- [17] J. Heyd, J E. Peralta, G. E. Scuseria, R L. Martin, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 174101.
- [18] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber, J. G. Angyan, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 249901.
- [19] W G. Aulbur, M. Stadele, A. Gorling, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 7121.
- [20] M. Shishkin, M. Marsman, G. Kresse, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 246403.

Chapitre III :

La méthode des ondes Planes Augmentées

Linéarisées avec un Potentiel total

(FP-LAPW)

III-La méthode des ondes planes augmentées linéarisées :

III.1. Introduction :

Il existe différentes méthodes de calcul de structures électroniques pour la résolution des équations de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : **l**inearized **a**ugmented **p**lane **w**ave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater en 1937, donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

Ce potentiel est représenté dans, la Figure (III.1). Selon cette approximation, le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques du rayon r avec $[U(\vec{r})=U(|\vec{r}|)]$, et assumé constant à l'extérieur $[U(\vec{r})=U]$. Pour plus de simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que U soit nulle [$U=0$]. Donc, le potentiel s'écrit sous la forme :

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} U(r) & \text{Pour } r \leq r_0 \\ 0 & \text{Pour } r \geq r_0 \end{cases} \quad (\text{III-1})$$

Avec $r = |\vec{r}|$

Avant d'entamer cette nouvelle méthode, en commençant tout d'abord par décrire la méthode (APW) et les motivations derrière le développement de la méthode (FP-LAPW).

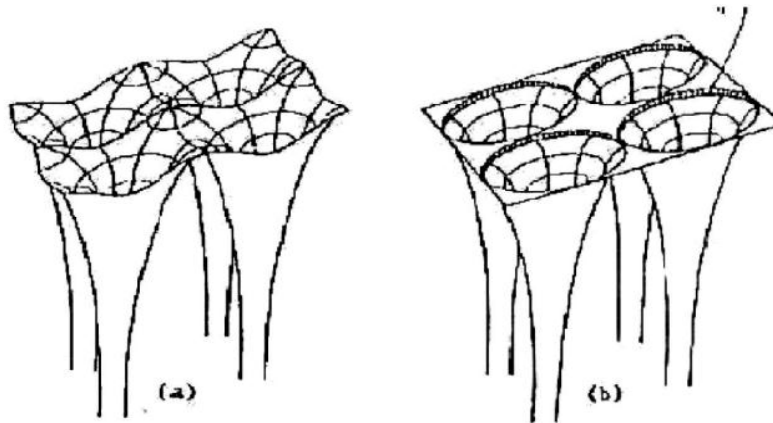


Figure (III.1) : Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions :(a) potentiel total, et (b) potentiel Muffin-Tin.

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

En 1937, Slater [2] a développé la méthode APW (Augmented Plane Wave). Dans laquelle il a introduit l'approximation muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, l'espace cristallin est divisé en deux régions, illustrées sur la Figure (III.2).

- ✚ La région I : Correspond à des sphères atomiques de rayon R_α centrées sur chaque atome, dites les sphères MT (Muffin-Tin),
- ✚ La région III : Correspond à l'espace entre ces sphères dit l'espace interstitiel.

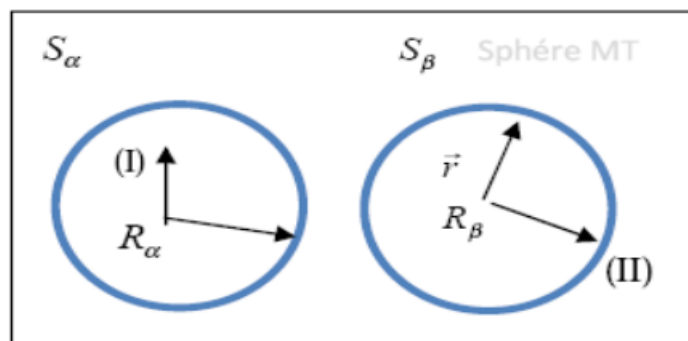


Figure (III.2) : Schéma de la répartition de la maille unitaire en des sphères atomiques (région (I)) et une région interstitielle (région (II)).

- La première est la région près des noyaux atomiques, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est-à-dire qu'ils varient fortement, selon une symétrie sphérique alors dans cette région qui est définie par des sphères Muffin-Tin (MT) de rayon R_{MT} .
- La deuxième est la région entre les atomes, où le potentiel est considéré presque constant.
- Les fonctions d'onde du cristal sont alors développées dans des bases différentes suivant la région considérée :
- À l'intérieur de la sphère de rayon, on a une base constituée par une combinaison linéaire des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques.
- Des ondes planes dans la région interstitielle.

La fonction d'onde $\Phi(r)$ est alors de la forme :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(k+G)r} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{III-2})$$

Avec :

- Ω : le volume de la cellule unitaire.
- Y_{lm} : sont les harmoniques sphériques.
- R_{MT} : le rayon de la sphère.
- C_G, A_{lm} : les coefficients de développement.

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale. Elle s'écrit sous la forme :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad (\text{III-3})$$

Avec : $V(r)$: La composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère.

E_l : est l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par l'équation sont automatiquement orthogonales à chaque état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [3]. Comme on peut remarquer à partir de l'équation suivante :

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

Où : U_1 et U_2 sont les solutions radiales correspondantes aux énergies E_1 et E_2 , respectivement.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que :

- Les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant quant aux fonctions radiales elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique.

L'approximation muffin-tin donne de très bons résultats pour les matériaux compacts à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins bonne lorsque la symétrie du matériau diminue [2].

Il est toujours nécessaire que la fonction φ soit continue sur les limites des sphères MT pour assurer cette condition, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après les calculs :

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

Où J_l : sont les fonctions sphériques de Bessel, 4π provient de la surface des sphères MT.

Les coefficients A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et les paramètres de l'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW.

Les fonctions individuelles, étiquetées par G , se composant d'ondes planes dans la région interstitielle deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées APW.

Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie. La méthode APW ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_{MT})$ apparaît au dénominateur de l'équation. En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_{MT})$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées notamment celles proposées par Koelling [4] et par Andersen [1].

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

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions : la première région est la sphère du muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle

et des combinaisons linéaires de fonctions radiales et leurs dérivées par rapport à l'énergie dans les sphères.

III.3.1. Les bases de la méthode FP-LAPW :

La méthode LAPW fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. Cette méthode est une amélioration de la méthode APW développée par Andersen, Koelling et Arbman [4].

Dans la méthode LAPW les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions $U_l(r)$ sont définies exactement comme dans la méthode APW avec E_l fixe. La dérivée de $U_l(r)$ par rapport à l'énergie satisfait l'équation suivante :

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

Les fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent la continuité avec les ondes planes à la surface de la sphère MT. Les fonctions d'ondes ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW [5], ainsi nous avons :

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

Où B_{ml} sont les coefficients de la dérivée de fonction par rapport à l'énergie. Comme dans la méthode APW, les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans la zone interstitielle et les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l comme suit [6] :

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

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

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais avec une erreur de l'ordre de $O\left((E - E_l)^2\right)$ sur les fonctions d'ondes et de l'ordre de $O\left((E - E_l)^4\right)$ sur les énergies de bandes. Malgré ces inconvénients, les fonctions

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

III.4. Quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW :

- ✚ Les énergies des bandes au point k sont obtenues avec une seule diagonalisation dans la méthode LAPW. Alors que dans la méthode APW il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- ✚ Dans la méthode LAPW le problème d'asymptote ne se pose pas, suite à l'introduction de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie qui garantit le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales.
- ✚ Les fonctions de base de LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté variationnelle que celle de la méthode APW.

III.5. Le rôle des énergies de linéarisation :

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont l'ordre de $O\left((E - E_l)^2\right)$ et dans les bandes d'énergie de l'ordre de $O\left((E - E_l)^4\right)$ ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre E_l près du central de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus stable. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres. La raison de cet échec est décrite dans la présence et l'étendue de l'état du cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments en particulier : métal alcalin, les terres rares, récemment les métaux de transition et les actinides. Comme mentionné, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne possèderaient pas le même l . Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de E_l . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bande fantôme. Ces dernières sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement

localisées dans la sphère, et ont un caractère l de l'état de cœur. Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égal à l'énergie de l'état du cœur.

III.6. Constructions des fonctions radiales :

Dans la méthode (FP-LAPW) les fonctions de bases sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition que les fonctions U_l radiales et leurs dérivées \dot{U}_l sont continues à la limite de la sphère et dans la région interstitielle sont des ondes planes. Ainsi, la construction des fonctions de base consiste à déterminer :

1. Les fonctions radiales U_l et leurs dérivées \dot{U}_l .
2. Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisferont aux conditions aux limites.

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

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cutoff du moment angulaire l_{\max} et pour la représentation du cutoff- G_{\max} des ondes planes dans la sphère MT pour un rayon R_{MT} . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tels que $R_{\text{MT}} G_{\max} = l_{\max}$, ce qui est réalisé en pratique. Puisque les calculs FP-LAPW sont généralement très convergents pour $R_{\text{MT}} G_{\max}$ dans la rangée 7.5-9, ceci est un résultat de la valeur de $l_{\max} \approx 8$.

III.6.1. Les fonctions radiales non relativistes :

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales U_l sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et une énergie fixe E_l .

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) rU_l(r) = 0 \quad (\text{III-9})$$

Où $V(r)$: est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT. La dérivée par rapport à l'énergie \dot{U}_l d'après [7] est :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{III-10})$$

La normalisation de $U_l(r)$ et de \dot{U}_l est donnée par:

$$\int_0^{R\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (\text{III-11})$$

Le choix de la norme $\|U_i'\|$ permet l'indication de rang pour lequel la linéarisation de l'énergie sera une bonne approximation. En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson [6].

$$\|U_i'\| \cdot |E_i - E| \leq 1 \quad (\text{III-12})$$

Où E_i : est le paramètre d'énergie et E l'énergie des bandes. Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

1. On divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.
2. On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement une méthode quadratique).
3. On réduit la taille de la sphère. Donc, on réduit la norme de la dérivée.

Dans la suite, on va exposer les deux premières méthodes, la troisième option a été appliquée par Goedecker [8].

III.7. Amélioration de la méthode FP-LAPW :

L'énergie de linéarisation E_i est d'une grande importance dans la méthode (FP-LAPW). Puisque, au voisinage de E_i on peut calculer l'énergie de bande avec une précision très acceptable. Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'un des deux moyens : l'usage de fenêtres d'énergies multiples, ou le développement en orbitales locales.

III.8. Les fenêtres d'énergies multiples :

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_i [9]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la Figure (III.3).

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

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

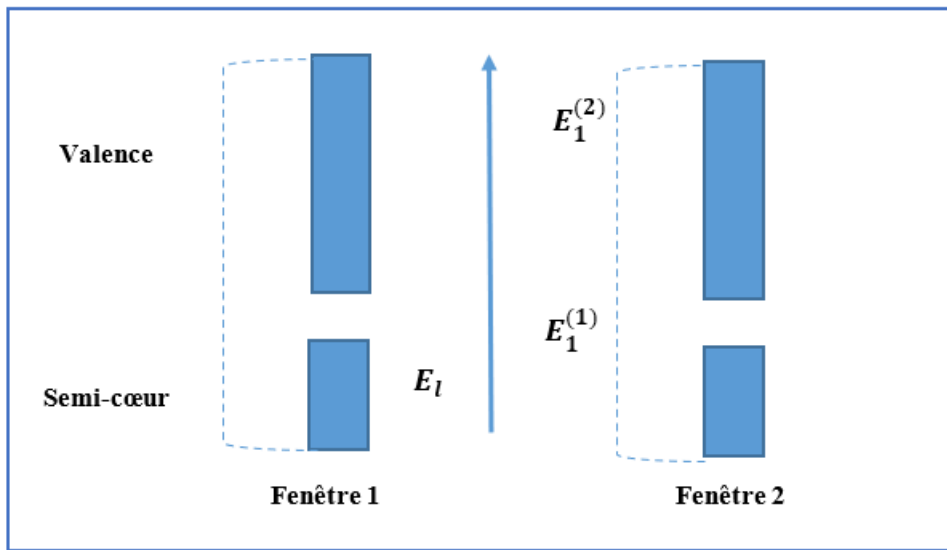


Figure (III.3) : Les fenêtres d'énergie multiple.

III.9. La méthode LAPW+LO :

Dans notre cas le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites par Takeda [10], Smrcka [11], Petru [12] et Schanghnessy [13]. Récemment Singh [14] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > r_0 \\ \left(A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm} U_l(r, E_{2,l}) \right) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{III-13})$$

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

III.10. La méthode APW+lo :

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

Sjösted, Nordström et Singh [15] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

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

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

$$\Phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(k+G)r} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{III-14})$$

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

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > r_0 \\ [A_{lm} U_l(r, E_L) + B_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{III-15})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW.

III.11. Le code Wien2k :

Le code de simulation WIEN2K a été développé à l'institut de chimie des matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par P. Blaha, K. Schwartz, P. Sorintin et S. B. Trickey en 1990 [17]. La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN2k. Dans les années qui suivirent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code WIEN original ont été développées (appelées selon l'année de leur apparition, WIEN93, WIEN95, WIEN97...). Nous avons utilisé la version WIEN2K (année 2011). Le package WIEN2K est écrit en FORTRAN, il fonctionne sous le système d'exploitation LINUX. Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui sont liés par C-SHEL SCRIPT. Ces programmes exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

III.11.1. Initialisation :

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la *zone* irréductible de *Brillouin* etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

NN : est un programme qui énumère les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer la valeur du rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Il génère une maille *k* dans la *zone* de *Brouillin*.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition de la densité atomique générée dans LSTART

III.11.2. Calcul auto-cohérent :

Le calcul du cycle self consistant (SCF) est obtenu par la répétition de plusieurs cycles jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Tous les cycles passent par les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

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

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie. Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la figure (III.4)

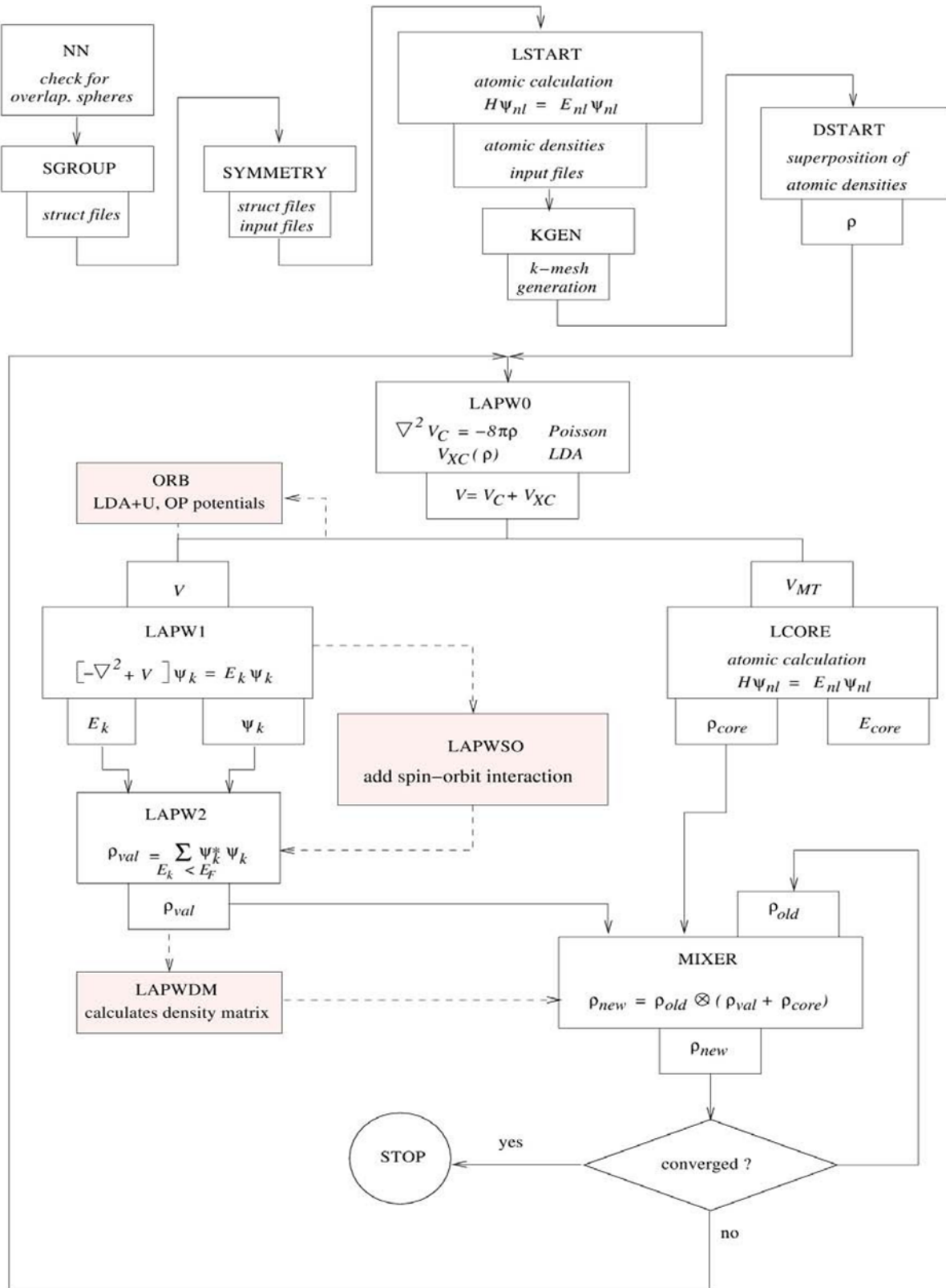


Figure (III.4) : La structure du programme Wien2k.

Références :

- [1] O.K. Andersen, *Phys. Rev B* 12 (1975) 3060.
- [2] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81 (1951) 385.
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1969) 864.
- [4] D. D. Koelling, G. O. Arbman, *J. Phys. F* 5 (1975) 2041.
- [5] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction, Publisher: *Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium* ISBN: 90-807215-1-4 (2002).
- [6] S. Goedecker, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 9881.
- [7] T. Takeda, *J. Phys. F* 9 (1979) 815.
- [8] R. Gaspar, *Acta. Phys. Hung.* 3 (1954) 263.
- [9] J. Petru, L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* 35 (1985) 62.
- [10] L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* 34 (1984) 694.
- [11] J. Petru, L. Smrck, *Czech j .phys . B* 35 (1985) 62
- [12] D.J. Shaughnessy, G.R. Evans, M.I. Drby, *J. Phys. F* 14 (1987) 1671.
- [13] D.J. Singh, *Kluwer Academic Publishers, Boston* (1994).
- [14] E. Sjösted, L. Nordström, D. J. Singh, *Solid State Commun.* 15 (2000) 114.
- [15] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted, L. Nordström, *Phys. Rev. B.* 64 (2001) 195134.
- [16] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave+local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria) (2001).

Chapitre IV :
Résultats et discussions

IV.1. Introduction :

Dans le domaine de la physique de la matière condensée, des efforts considérables ont été déployés pour obtenir des résultats favorables afin d'améliorer la compréhension du comportement des matériaux. À cet égard, les techniques de simulation sont apparues comme un outil crucial pour étudier les propriétés des matériaux. L'objectif premier de la simulation est de réduire les coûts et les risques associés aux expériences de laboratoire, qui peuvent être irréalisables ou impossibles à réaliser. En outre, la simulation permet de modéliser des phénomènes complexes qu'il est difficile ou impossible de reproduire expérimentalement. La méthode LAPW a été utilisée comme l'une des techniques de simulation, mise en œuvre dans le code Wien2k. Il convient de noter que les alliages de Heusler sont des composés intermétalliques qui présentent des propriétés avantageuses pour diverses applications technologiques, y compris, mais sans s'y limiter, l'électronique et le magnétisme. La compréhension des caractéristiques structurales et électroniques de ces alliages nécessite une connaissance approfondie de la configuration des atomes dans leur structure cristalline.

L'objectif de la présente étude est d'examiner les caractéristiques structurales, électroniques, magnétiques et optiques des composés quaternaires de Heusler CoIrMnZ (où Z représente Sb ou Sn) et XMnCrZ (où X représente Ru ou Ni, et Z représente Al ou Si). L'étude des alliages implique l'analyse de diverses propriétés. Les propriétés structurales, par exemple, englobent le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée. D'autre part, les propriétés électroniques comprennent la structure des bandes et la densité totale et partielle des états. En outre, les propriétés optiques impliquent le calcul de divers paramètres optiques, notamment le coefficient d'absorption, le coefficient de réflexion et le spectre de perte d'énergie. Enfin, l'étude des propriétés magnétiques permet de déterminer le moment magnétique total et partiel des atomes constitutifs des alliages.

IV.2. La structure cristalline des composés quaternaires de Heusler CoIrMnZ (Z = Sb, Sn) et XMnCrZ (X = Ru, Ni et Z = Al, Si) :

La formule générale pour représenter les composés de Heusler est X_2YZ , XYZ ou $\text{XX}'\text{YZ}$, où X, X' et Y sont des atomes de métaux de transition et Z est un élément du groupe principal. Selon la configuration et le nombre d'éléments impliqués, les composés peuvent être des alliages de Heusler complets, inverses, semi-quaternaires ou quaternaires. Tous les types de composés de Heusler cristallisent avec quatre structures cubiques à faces centrées (FCC) interpénétrées. Dans le cas des composés semi-Heusler, parmi les quatre sous-réseaux, l'un est

inoccupé, tandis que dans les autres structures, tous sont entièrement occupés. Dans notre discussion, ces quatre sous-réseaux sont désignés par A, B, C et D, leur position de Wyckoff respective étant (0,0,0), (1/4, 1/4, 1/4) (1/2, 1/2, 1/2) et (3/4, 3/4, 3/4). Les positions relatives de chaque atome sont souvent dictées par l'argument de l'électronégativité. Étant donné que les éléments des composés de Heusler sont liés de manière covalente, les atomes présentant une faible différence d'électronégativité sont privilégiés dans les différents sous-réseaux au cours de la formation des composés. Dans les composés de Heusler complets, la valence de l'atome X étant supérieure à celle de l'atome Y, les deux atomes X occupent les coordonnées A et C, tandis que les atomes Y se positionnent en coordonnées B. La disposition des atomes est donc X-Y X-Z le long de la diagonale. Parmi les deux coordonnées A et C, lorsqu'une position est inoccupée, la structure se réduit à des composés semi ou demi-Heusler. L'alliage de Heusler inverse se distingue de la structure de Heusler complète par la position des atomes X et Y dans les sous-réseaux ; Ici, la valence des atomes Y est supérieure à celle des atomes X, de sorte que deux atomes X occupent les coordonnées A et B, ce qui se traduit par l'occupation des coordonnées C par les atomes Y. Dans la cellule unitaire, la séquence des éléments diagonaux dans ce cas ressemble à X-X-Y-Z. Lorsque nous remplaçons l'un des deux atomes X dans les alliages de Heusler complets par un nouvel atome de métal de transition X', la structure se transforme en alliages de Heusler quaternaires. Il est important de noter que, bien que la formule générique des composés quaternaires de Heusler soit X X'YZ, la séquence des atomes le long de la diagonale d'une cellule unitaire est X-Y-X'-Z [1]. Pour la structure des composés de Heusler quaternaires, il existe trois configurations non équivalentes possibles, les positions des atomes dans chaque type seront examinées en détail dans le Tableau suivant.

Les alliages de Heusler quaternaires CoIrMnSn, CoIrMnSb, RuMnCrSi et NiMnCrAl peuvent avoir trois types différents de structures comme les montrent dans la Figure (IV.1) et le Tableau (IV.1).

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

Type	4a (0 , 0 , 0)	4c (1/4 , 1/4 , 1/4)	4b (1/2 , 1/2 , 1/2)	4d (3/4 , 3/4 , 3/4)
Type I	Z=(Sb, Sn , Al, Si)	X=(Co, Ni, Ru)	X ₀ =(Ir, Mn)	Y=(Mn, Cr)
Type II	Z=(Sb, Sn, Al, Si)	X ₀ =(Ir, Mn)	X=(Co, Ni, Ru)	Y=(Mn, Cr)
Type III	X=(Co, Ni, Ru)	Z=(Sb, Sn, Al, Si)	X ₀ =(Ir, Mn)	Y=(Mn, Cr)

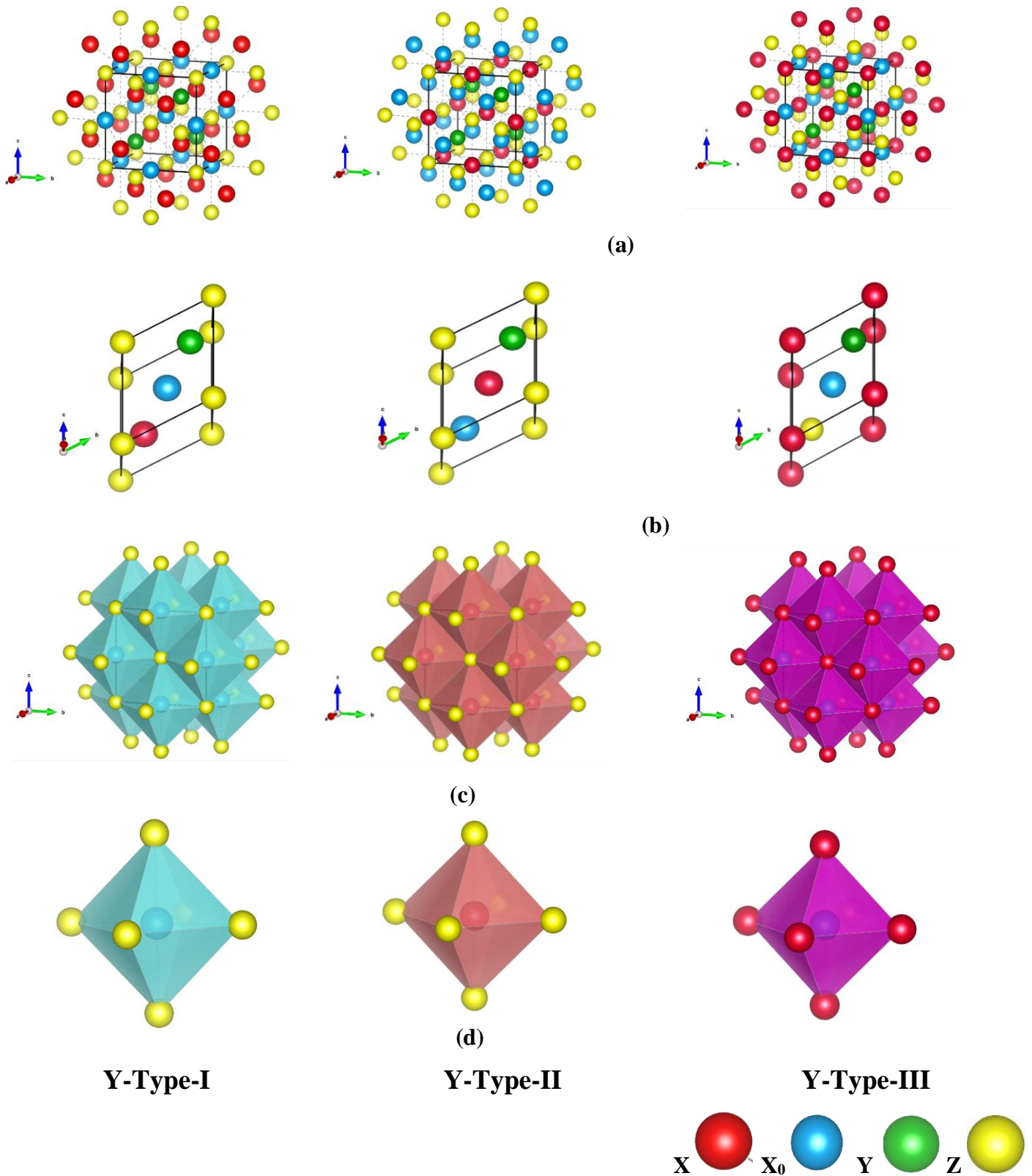


Figure (IV.1) : Les trois différents types de la cellule (a) conventionnel suivant la direction (111) , (b) primitive selon la direction $(\bar{1}11)$ (c) configuration octaédrique selon la direction (111) , et (d) les octaèdres X_0Z_6 , XZ_6 , X_0X_6 selon la direction (111) des composés quaternaires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

Ces composés présentent des propriétés intéressantes telles que : un ferromagnétique semi-métallique, un semi-conducteur avec un gap nul (Gapless), une température de Curie élevée et de bonnes propriétés thermoélectriques [2].

IV.3. Détails et techniques de calculs :

Les propriétés structurales comprennent la géométrie, la symétrie, la connectivité atomique et la position des atomes dans la structure cristalline ou amorphe. Ces propriétés structurales sont importantes car elles déterminent les propriétés physiques et chimiques des matériaux. Il existe différentes méthodes expérimentales telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique, la spectroscopie de photoélectrons et la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire pour obtenir des informations sur les propriétés structurales des matériaux. Les simulations informatiques, comme les calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), peuvent également être utilisées pour prédire la structure et les propriétés physiques des matériaux. Dans ce travail, les calculs ont été effectués en utilisant le code Wien2k [3], qui est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW [4] dans le cadre de la DFT, ainsi pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé les approximations suivantes :

- L'approximation du gradient généralisé (GGA : **Generalized Gradient Approximation**) paramétrisée par **Perdew, Burke, Ernzerhof** (2008) [5].
- L'approximation modifiée de **Beck-Johnson** (mBJ) [6].

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

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

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

- ✓ Les rayons de **Muffin-Tin** (R_{MT}), donnés en unités atomiques (u.a) : Les valeurs que nous avons utilisées pour les atomes Co, Ir, Mn, Sb, Sn, Ni, Cr, Al, Ru, et représentent un bon choix pour notre calcul (Tableau (IV. 2)).

Ce choix est basé sur deux critères :

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

- ✓ Le paramètre de coupure $R * k_{\max} = R^{\min}_{\text{MT}} * k_{\max}$ avec R^{\min}_{MT} est le plus petit rayon de la sphère MT et k_{\max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.
- ✓ G_{\max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.
- ✓ Le nombre de points K_{points} considérés dans la zone irréductible de *Brillouin*.

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

La configuration électronique de chaque élément est présentée dans le Tableau (IV.2).

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

<i>Element</i>	<i>Symbole</i>	<i>Numéro atomique</i>	<i>Configuration électronique</i>
Cobalt	Co	27	[Ar]4s ² 3d ⁷
Iridium	Ir	77	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁷
Manganese	Mn	25	[Ar]4s ² 3d ⁵
Anitimoine	Sb	51	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ³
Etain	Sn	50	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ³
Nickel	Ni	28	[Ar]4s ² 3d ⁸
Chrome	Cr	24	[Ar]4s ¹ 3d ⁵
Aluminium	Al	13	[Ne]3s ² 3p ¹
Ruthenium	Ru	44	[Kr]5s ² 4d ⁵
Silicium	Si	14	[Ne]3s ² 3p ²

IV.4.1. Convergence de $R_{MT \times k_{max}}$ et $N_{K_{Points}}$:

Dans cette partie nous avons testé la convergence de l'énergie totale par rapport au paramètre de coupure $R_{MT \times k_{max}}$ et par rapport à la grille d'échantillonnage de la zone de *Brillouin* appelée K-points pour chacun des composés CoIrMnSn, CoIrMnSb, NiMnCrAl et RuMnCrSi. Nous avons tracé les courbes de variation de l'énergie totale en fonction de $R_{MT \times k_{max}}$ et K_{points} pour pouvoir fixer la valeur du paramètre de coupure et déterminer le nombre de points K dans la première zone de *Brillouin*. Nous avons effectué des tests de convergence de l'énergie totale des composés CoIrMnSn, CoIrMnSb, RuMnCrSi dans le [Type III](#) et NiMnCrAl dans le [Type I](#) en utilisant l'approximation GGA. Nous montrons sur les Figures (IV.2), (IV.3), (IV.4) et (IV.5) la variation de l'énergie totale du système en fonction du nombre de points spéciaux K-points et $R_{MT \times k_{max}}$.

➤ Composé CoIrMnSb :

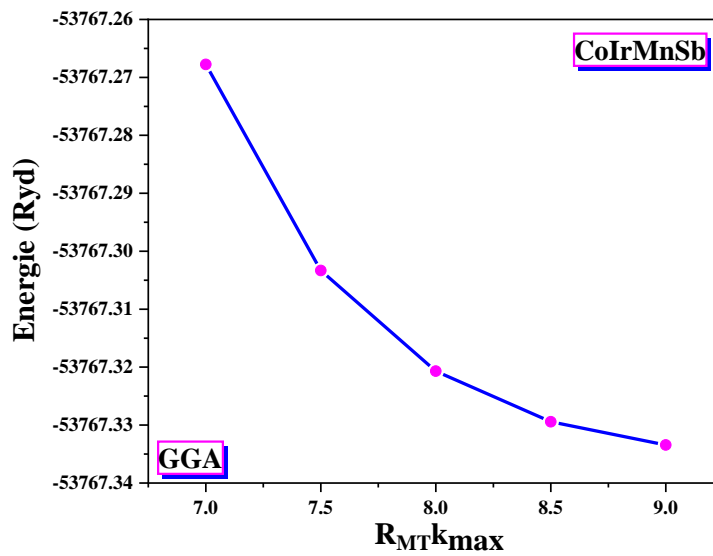
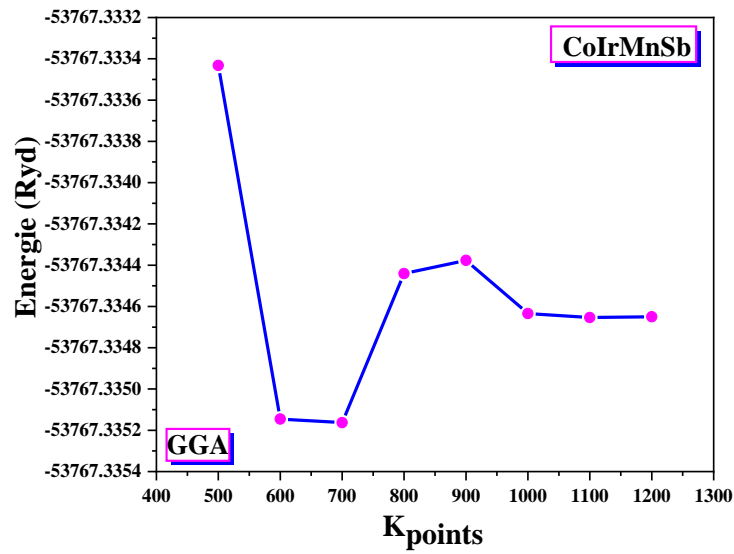


Figure (IV.2) : Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction du paramètre de coupure $R_{MT} \times k_{max}$ et K_{points} du composé CoIrMnSb pour le Type III.

➤ Composé CoIrMnSn :

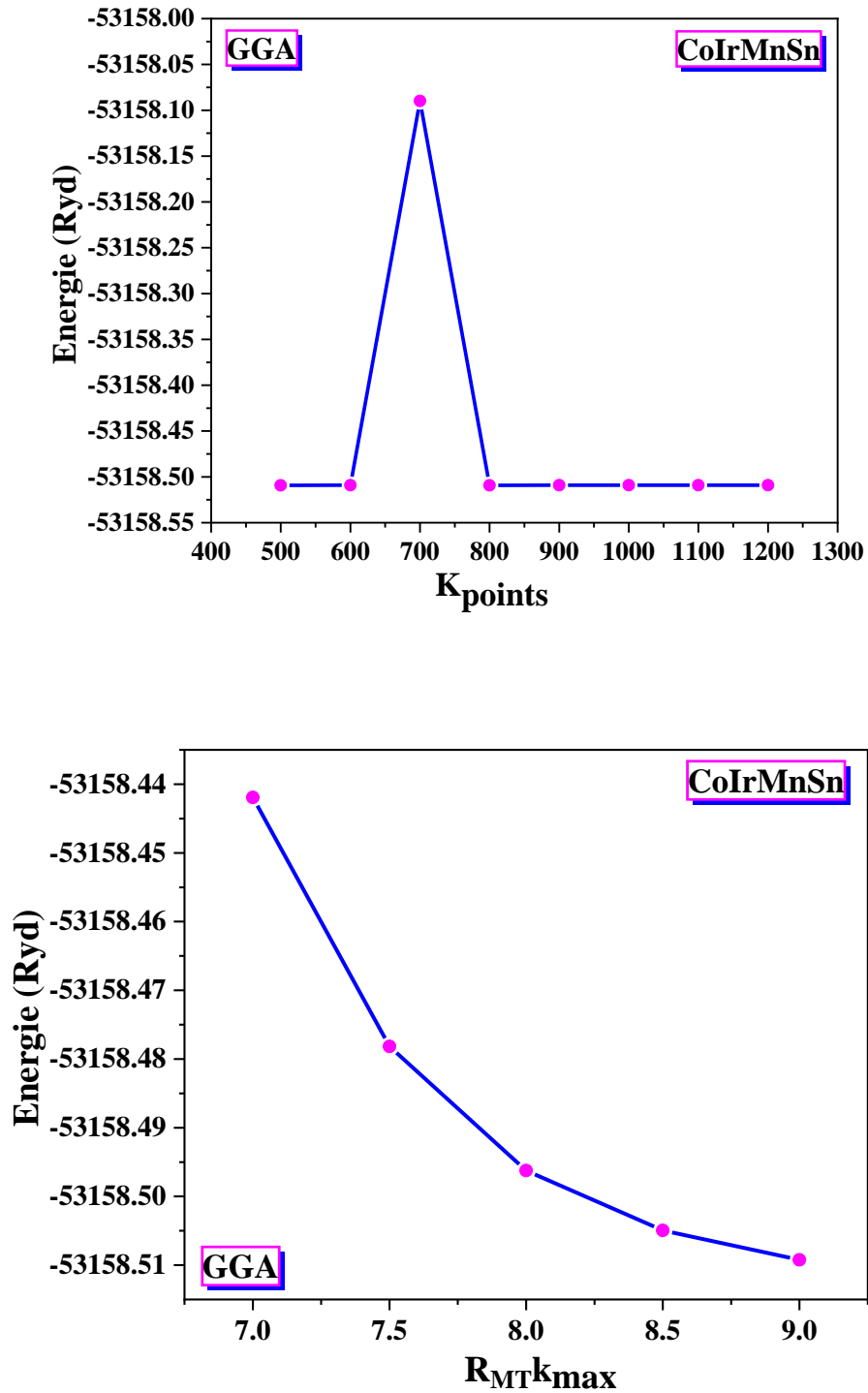


Figure (IV.3) : Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction du paramètre de coupure $R_{MT} \times k_{max}$ et K_{points} du composé CoIrMnSn pour le Type III.

➤ Composé NiMnCrAl :

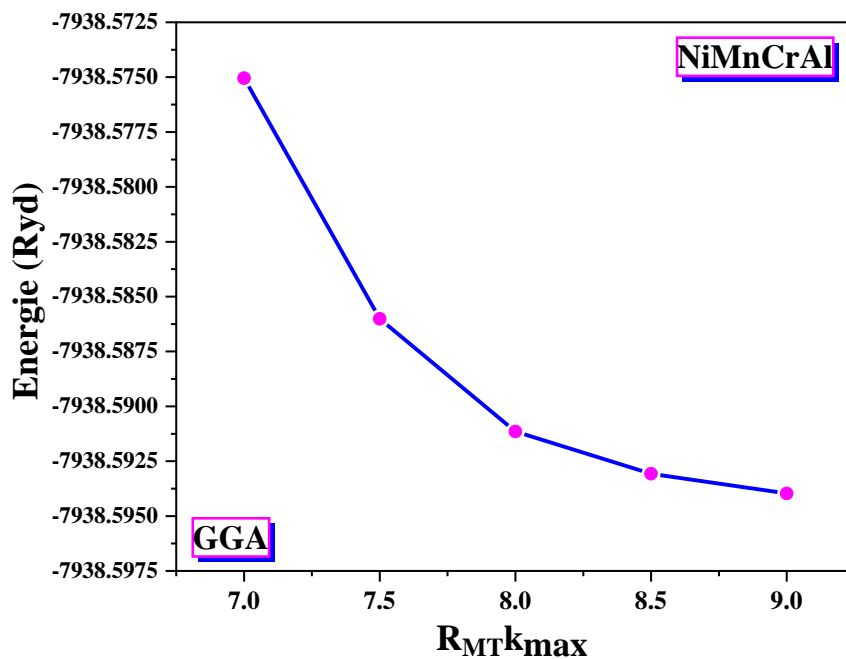
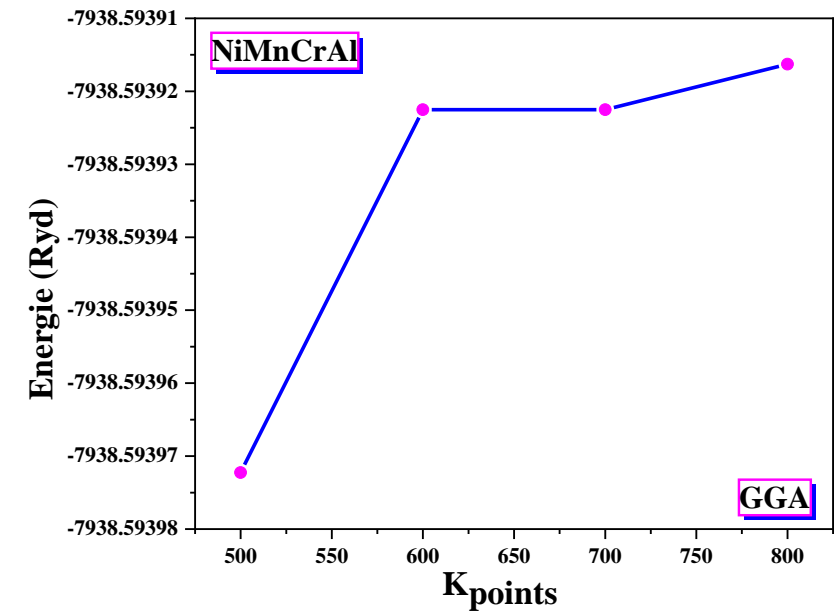


Figure (IV.4) : Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction du paramètre de coupure $R_{MT} \times k_{max}$ et K_{points} du composé NiMnCrAl pour le Type I.

➤ Composé RuMnCrSi :

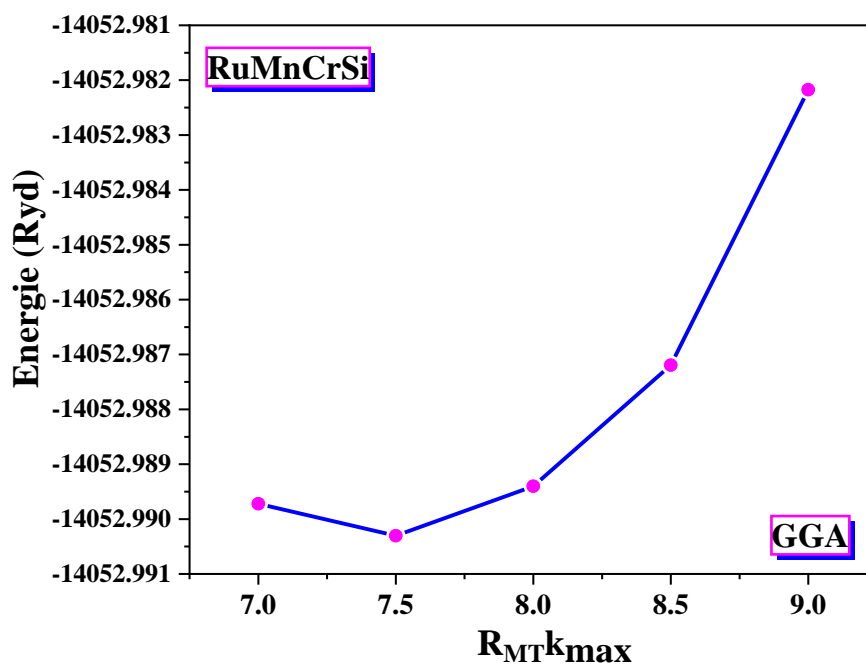
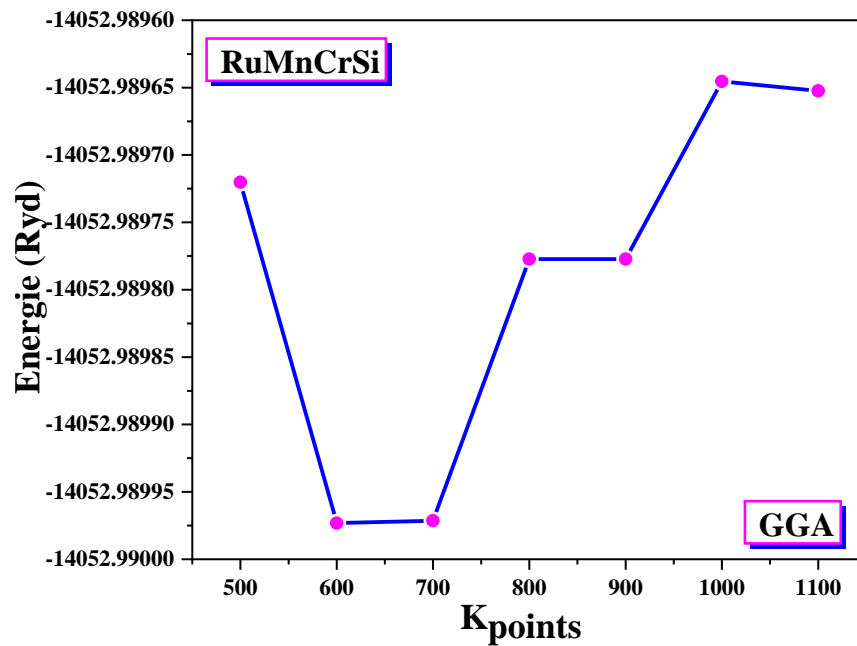


Figure (IV.5) : Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction du paramètre de coupure $R_{MT} \times k_{max}$ et K_{points} du composé RuMnCrSi pour le Type III.

Tableau (IV.3) : Les valeurs du paramètre de coupure $R_{MT} \times k_{max}$ et K_{points} des composés quaternaires de Heusler $CoIrMnZ$ ($Z = Sb, Sn$) et $XMnCrZ$ ($X = Ru, Ni$ et $Z = Al, Si$).

Les Composés	Atomes	R_{MT}			K_{POINTS}	$R_{MT} * K_{MAX}$
		Type I	Type II	Type III		
CoIrMnSb	Ir	2.33	2.34	2.41	1100	9
	Mn	2.45	2.46	2.47		
	Sb	2.33	2.40	2.35		
	Co	2.39	2.34	2.35		
CoIrMnSn	Ir	2.34	2.34	2.40	1200	9
	Mn	2.46	2.46	2.46		
	Sn	2.34	2.40	2.34		
	Si	2.40	2.34	2.34		
NiMnCrAl	Ni	2.25	2.29	2.29	800	9
	Mn	2.25	2.29	2.29		
	Cr	2.19	2.24	2.29		
	Al	2,08	2.12	2.06		
RuMnCrSi	Ru	2.27	2.26	2.29	1100	9
	Mn	2.27	2.26	2.29		
	Cr	2.21	2.21	2.18		
	Si	1.93	1.92	1.90		

D'après les résultats du Tableau (IV.3) et les Figures (IV.2), (IV.3), (IV.4) et (IV.5), nous remarquons que les quatre composés ont la même valeur de $R_{MT} k_{max} = 9$. Tandis que la valeur de $K_{points} = 1100$, pour les composés CoIrMnSb et RuMnCrSi, et pour les composés CoIrMnSn et NiMnCrAl, $K_{points} = 1200$ et $K_{points} = 800$, respectivement.

IV.4.2. Les propriétés structurales des composés quaternaires de Heusler CoIrMnZ (Z = Sb, Sn) et XMnCrZ (X = Ru, Ni et Z = Al, Si) :

Il est effectivement essentiel de déterminer les propriétés structurales dans le cadre d'un calcul *ab-initio* pour obtenir des informations détaillées sur les matériaux étudiés. Ces informations sont ensuite utilisées pour explorer d'autres propriétés physiques telles que les propriétés électroniques, élastiques, optiques, etc.

Les principales propriétés structurales étudiées comprennent les valeurs suivantes :

1. **Paramètre de maille (a_0)** : Il représente les longueurs des côtés de la maille unitaire d'un matériau cristallin. Ces paramètres décrivent la taille de la maille et sont utilisés pour caractériser la symétrie cristalline et les distances interatomiques.
2. **Module de compressibilité (B_0)** : Il mesure la résistance d'un matériau à la compression uniforme. Le module de compression est une indication de la rigidité du matériau et de sa capacité à résister aux forces appliquées dans toutes les directions.
3. **Dérivée du module de compressibilité (B')** : Elle quantifie la variation du module de compression avec la pression appliquée. Cette propriété est utilisée pour déterminer le comportement élastique du matériau sous différentes conditions de pression.

Pour déterminer le paramètre de la maille d'équilibre et pour trouver comment l'énergie totale varie en fonction de ce paramètre, nous avons effectué des optimisations structurales sur les composés quaternaires de Heusler CoIrMnZ (Z = Sb, Sn) et XMnCrZ (X = Ru, Ni et Z = Al, Si). L'optimisation structurale s'effectue en minimisant l'énergie totale en fonction du volume V et le calcul a été effectué avec l'approximation GGA. Le cycle d'optimisation est reproduit jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Le module de compressibilité à l'équilibre est évalué en ajustant la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu en fin de cycle à l'équation de Murnaghan [9] donnée par :

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

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

V_0 : est le volume de l'état fondamental.

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

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

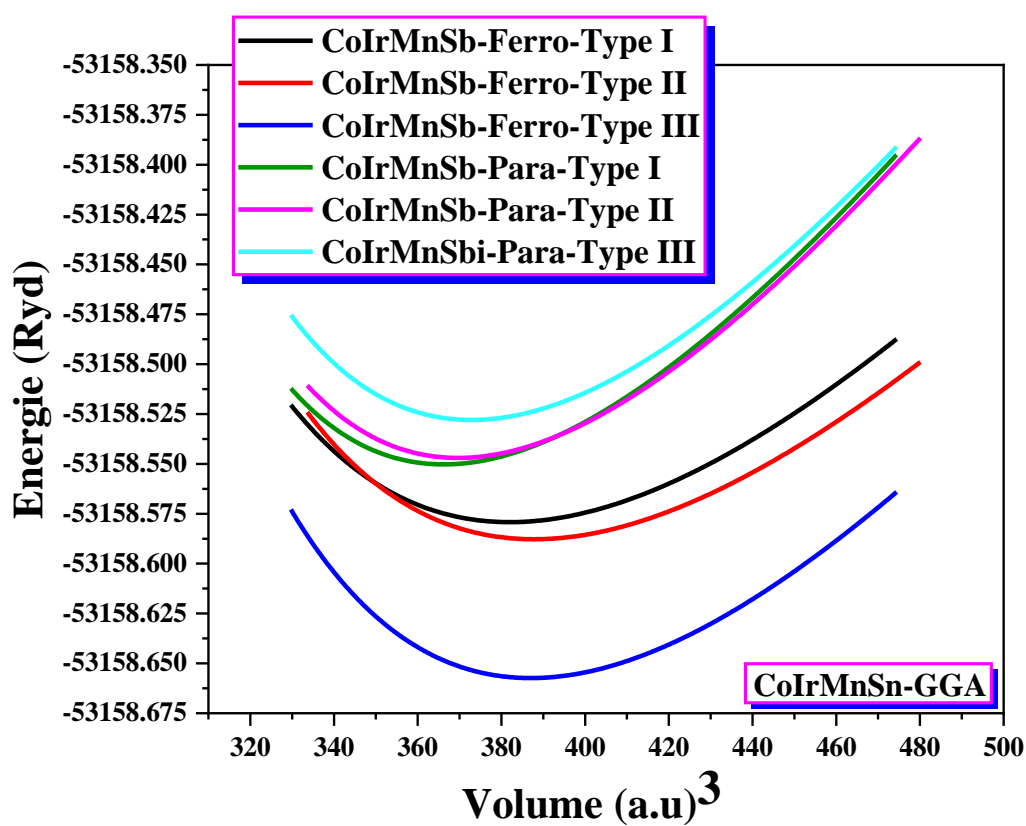
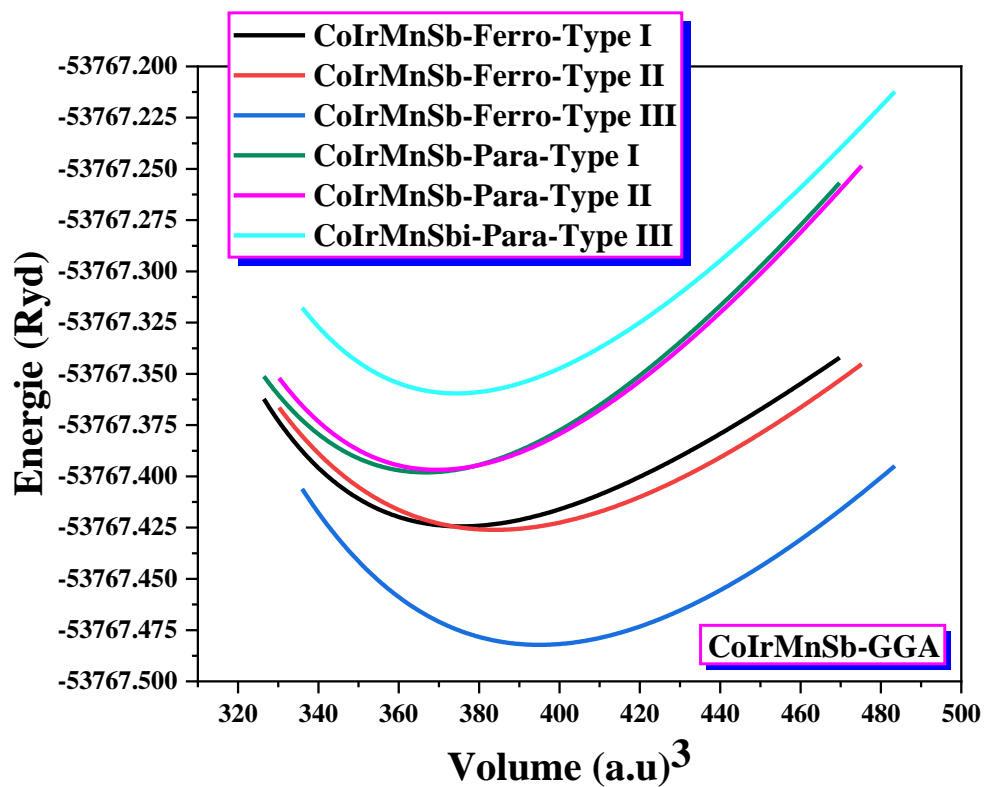
$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV-2})$$

2)

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

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

Pour trouver le type le plus stable entre les trois types pour chaque composé dans le cas magnétique (**Ferromagnétique**) et non magnétique (**Paramagnétique**) il faut tracer les courbes de l'énergie comme il est représenté dans la Figure (IV.6). La structure des composés quaternaires de Heusler CoIrMnZ ($Z = \text{Sb, Sn}$) et XMnCrZ ($X = \text{Ru, Ni}$ et $Z = \text{Al, Si}$) pourrait avoir l'un des trois types de structure, voir Tableau (IV.1). Par conséquent, tous les types ont été étudiés, et les énergies de l'état fondamental ont été comparées. Nous avons aussi comparé nos résultats obtenus pour le paramètre du réseau a , le module de compressibilité et sa dérivée avec d'autres résultats théoriques disponibles dans la littérature relative aux quatre composés quaternaires de Heusler CoIrMnZ ($Z = \text{Sb, Sn}$) et XMnCrZ ($X = \text{Ru, Ni}$ et $Z = \text{Al, Si}$) et nous les avons reportés dans les Tableaux (IV.4), (IV.5), (IV.6), (IV.7).



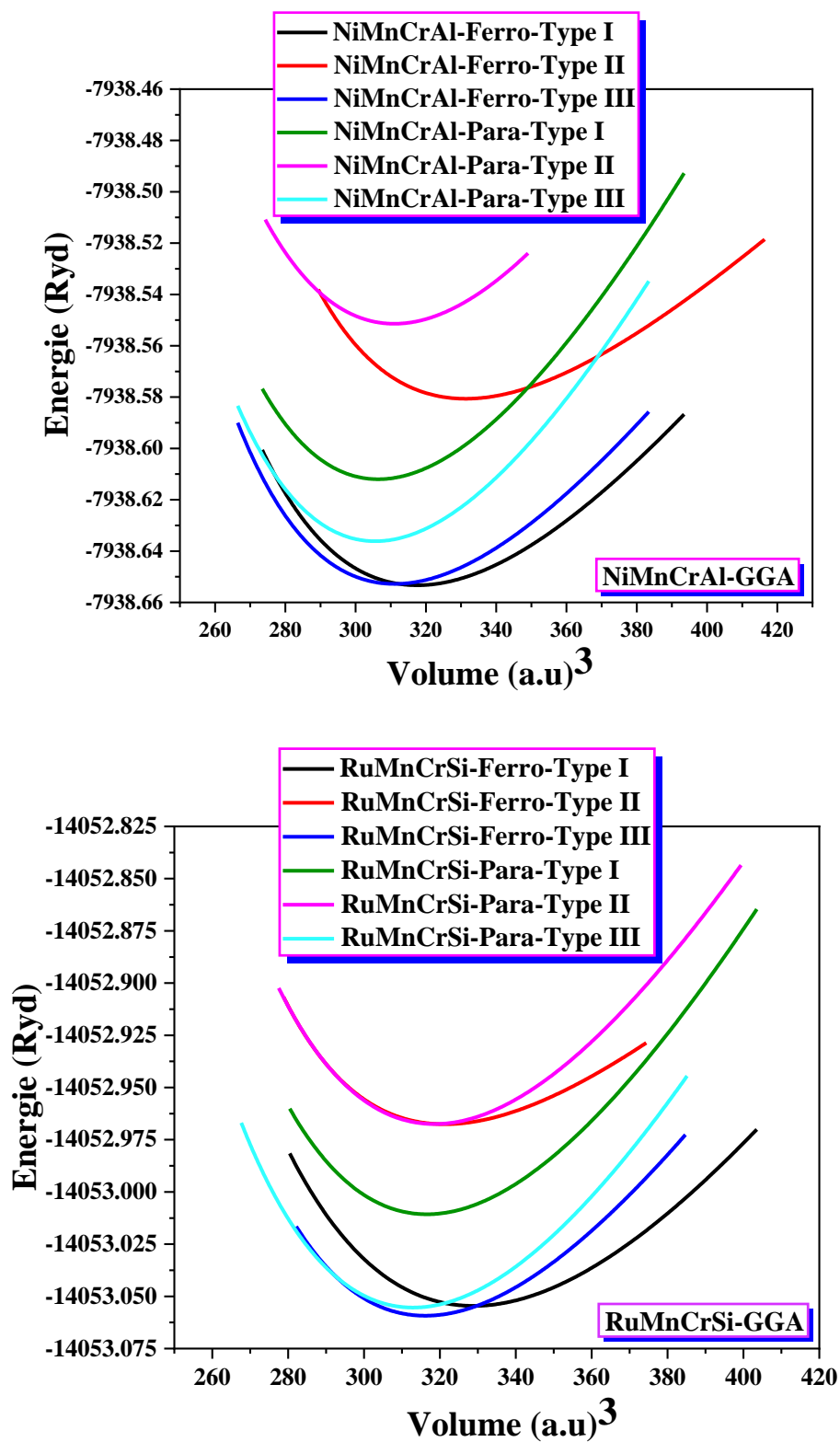


Figure (IV.6) : La variation de l'énergie en fonction du volume dans les cas non magnétique (Paramagnétique) et magnétique (Ferromagnétique) pour les trois types des composés quaternaires de Heusler CoIrMnSn, CoIrMnSb, RuMnCrSi NiMnCrAl.

Tableau (IV.4) : Les valeurs de la constante du réseau a , le module de compressibilité B , sa dérivé B' , le volume, et l'énergie totale minimale E_{\min} calculées par l'approximation GGA du composé quaternaire de Heusler CoIrMnSb.

Le composé	Type	Les grandeurs	Nos calculs		Autre Calculs [10]
			Para	Ferro	
CoIrMnSb	Type I	a (Å)	6.0134	6.0631	6.1794
		$(\Delta a/a)_{\text{theo}}$	-2.76%	-1.91%	-
		B (GPa)	238.7117	187.5372	-
		B'	5.1863	6.9642	-
		E_{\min} (Ryd)	-53767.398016	-53767.424489	-
		Volume (u.a) ³	366.8551	376.0234	-
		M_{Tot} (μB)	-	5.60518	4.67
	Type II	a (Å)	6.0292	6.1060	6.2033
		$(\Delta a/a)_{\text{theo}}$	-2.88%	-1.59%	-
		B (GPa)	242.1656	169.0932	-
		B'	5.1793	5.1195	-
		E_{\min} (Ryd)	-53767.396768	-53767.426131	-
		Volume (u.a) ³	369.7491	384.0766	-
		M_{Tot} (μB)	-	5.74929	4.68
	Type III	a (Å)	6.0558	6.1637	6.2390
		$(\Delta a/a)_{\text{theo}}$	-3.02%	-1.22%	-
		B (GPa)	236.1818	187.2140	-
		B'	5.4519	4.4735	-
		E_{\min} (Ryd)	-53767.359414	-53767.482233	-
		Volume (u.a) ³	374.6713	395.0608	-
		M_{Tot} (μB)	-	5.95729	6.00

Tableau (IV.5) : Les valeurs de la constante du réseau a , le module de compressibilité B , sa dérivé B' , le volume, et l'énergie totale minimale E_{\min} calculées par l'approximation GGA du composé quaternaire de Heusler CoIrMnSn.

Le composé	Type	Les grandeurs	Nos calculs		Autre Calculs [10]
			Para	Ferro	
CoIrMnSn	Type I	a (Å)	6.0109	6.0957	6.1999
		$(\Delta a/a)_{\text{theo}}$	-3.14%	-1,70%	-
		B (GPa)	240.5856	181.0072	-
		B'	5.0634	4.6159	-
		E_{\min} (Ryd)	-53158.550172	-53158.579244	-
		Volume (u.a) ³	366.3944	382.1226	-
		M_{Tot} (μB)	-	5.18413	5.21
	Type II	a (Å)	6.0295	6.1262	6.2245
		$(\Delta a/a)_{\text{theo}}$	-3.23%	-1.60%	-
		B (GPa)	240.2862	181.4222	-
		B'	4.9797	4.9645	-
		E_{\min} (Ryd)	-53158.546928	-53158.587832	-
		Volume (u.a) ³	369.8127	387.8857	-
		M_{Tot} (μB)	-	5.70580	5.31
	Type III	a (Å)	6.0471	6.1221	6.1999
		$(\Delta a/a)_{\text{theo}}$	-2.52%	-1.27%	-
		B (GPa)	236.0169	209.3945	-
		B'	5.0320	5.0715	-
		E_{\min} (Ryd)	-53158.527963	-53158.657451	-
		Volume (u.a) ³	373.0598	387.1044	-
		M_{Tot} (μB)	-	5.09916	5.01

Tableau (IV.6) : Les valeurs de la constante du réseau a , le module de compressibilité B , sa dérivé B' , le volume, et l'énergie totale minimale E_{\min} calculées par l'approximation GGA du composé quaternaire de Heusler NiMnCrAl.

Le composé	Type	Les Grandeurs	Nos calculs		Autre calculs [10]
			Para	Ferro	
NiMnCrAl	Type I	a (Å)	5.6642	5.7318	5.8250
		$(\Delta a/a)_{\text{theo}}$	-2.83%	-1.62%	-
		B (GPa)	228.5104	176.1455	-
		B'	4.7231	5.8630	-
		E_{\min} (Ryd)	-7938.611953	-7938.653383	-
		Volume (u.a) ³	306.5814	317.7009	-
		M_{Tot} (μ_B)	-	1.66495	2.00
	Type II	a (Å)	5.6912	5.8160	5.9360
		$(\Delta a/a)_{\text{theo}}$	-4.30%	-2.06%	-
		B (GPa)	215.9802	153.8513	-
		B'	4.7627	6.8139	-
		E_{\min} (Ryd)	-7938.551426	-7938.580597	-
		Volume (u.a) ³	310.9902	331.8998	-
		M_{Tot} (μ_B)	-	0.29867	0.27
	Type III	a (Å)	5.6589	5.6931	5.7750
		$(\Delta a/a)_{\text{theo}}$	-2.05%	-1.43%	-
		B (GPa)	233.0462	194.1594	-
		B'	4.7972	6.2016	-
		E_{\min} (Ryd)	-7938.636164	-7938.652884	-
		Volume (u.a) ³	305.7276	311.2991	-
		M_{Tot} (μ_B)	-	1.58216	1.88

Tableau (IV.7) : Les valeurs de la constante du réseau a , le module de compressibilité B , sa dérivé B' , le volume, et l'énergie totale minimale E_{\min} calculées par l'approximation GGA du composé quaternaire de Heusler RuMnCrSi.

Le composé	Type	Les grandeurs	Nos calculs		Autre calculs [10]
			Para	Ferro	
RuMnCrSi	Type I	a (Å)	5.7259	5.7986	5.8742
		$(\Delta a/a)_{\text{theo}}$	-2.58%	-1.30%	-
		B (GPa)	281.7993	218.1804	-
		B'	4.5440	4.8475	-
		E_{\min} (Ryd)	-14053.010669	-14053.054622	-
		Volume (u.a) ³	316.7078	328.9321	-
		M_{Tot} (μB)	-	1.00863	1.01
	Type II	a (Å)	5.7378	5.7544	5.8540
		$(\Delta a/a)_{\text{theo}}$	-2.02%	-1.73%	-
		B (GPa)	273.7588	206.2753	-
		B'	4.7261	7.7407	-
		E_{\min} (Ryd)	-14052.967515	-14052.967680	-
		Volume (u.a) ³	318.6875	321.4728	-
		M_{Tot} (μB)	-	3.57442	0.45
	Type III	a (Å)	5.7034	5.7232	5.7837
		$(\Delta a/a)_{\text{theo}}$	-1.40%	-1.06%	-
		B (GPa)	291.1255	263.0310	-
		B'	4.7584	5.5459	-
		E_{\min} (Ryd)	-14053.055440	-14053.059284	-
		Volume (u.a) ³	312.9992	316.2639	-
		M_{Tot} (μB)	-	1.00802	1.01

Les composés de Heusler quaternaires, à savoir CoIrMnSn, CoIrMnSb, RuMnCrSi et NiMnCrAl, peuvent présenter l'un des trois types de structure distincts, comme l'illustre le tableau (IV.1). Pour évaluer la stabilité comparative de ces structures, une étude a été menée en comparant leurs énergies respectives à l'état fondamental.

Parmi les configurations disponibles les composés quaternaires de Heusler ont un état ferromagnétique. Cet état est de **Type III** pour les composés CoIrMnSn, CoIrMnSb et RuMnCrSi et de **Type I** pour le composé NiMnCrAl. Les paramètres du réseau optimisé sont donnés dans les Tableaux (IV.4), (IV.5), (IV.6), (IV.7), qui sont en excellent accord avec d'autres travaux théoriques [10]. Le paramètre de maille optimisé des composés quaternaires de Heusler CoIrMnZ (Z = Sb, Sn) et XMnCrZ (X = Ru, Ni et Z = Al, Si) présente un bon accord avec la valeur théorique rapportée par **Nepal et al.** [10]. Le module de compressibilité dans la phase ferromagnétique du composé **RuMnCrSi** est le plus grand ensuite **CoIrMnSn** puis **NiMnCrAl** et enfin **CoIrMnSb**.

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

IV.5. Propriétés électroniques :

L'étude des propriétés électroniques d'un matériau nous permet d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau comme l'énergie de gap et la distribution de charges. Pour les systèmes magnétiques, en utilisant le concept des électrons à spin-up et spin-down séparément, on effectue les calculs à spins polarisés en procédant à l'analyse des propriétés données par la structure de bande.

IV.5.1. Structure de bande :

La théorie des bandes est un modèle quantique utilisé en physique des solides pour étudier les propriétés électroniques des matériaux. Elle permet de déterminer les valeurs d'énergie permises pour les électrons à l'intérieur d'un solide. Selon ce modèle, les électrons ne peuvent occuper que certaines valeurs d'énergie qui sont regroupées en bandes d'énergie. Entre ces bandes, il existe des intervalles d'énergie interdits appelés bandes interdites. La répartition des bandes d'énergie et des bandes interdites dans le matériau détermine ses propriétés électroniques globales.

En fonction de la répartition des bandes d'énergie, on peut distinguer différents comportements des matériaux :

1. **Isolant** : Un isolant a une bande d'énergie complètement remplie (bande de valence) et une bande d'énergie complètement vide (bande de conduction) séparées par une large bande interdite. Les électrons ne peuvent pas se déplacer facilement dans la bande de conduction, ce qui rend l'isolant un mauvais conducteur d'électricité.
2. **Semi-conducteur** : Un semi-conducteur possède une bande d'énergie partiellement remplie (bande de valence) et une bande d'énergie partiellement vide (bande de conduction) séparées par une bande interdite plus étroite que celle d'un isolant. La conductivité électrique du semi-conducteur peut être modifiée en ajoutant des impuretés ou en appliquant un champ électrique.
3. **Conducteur** : Un conducteur a une bande de valence partiellement remplie et une bande de conduction partiellement remplie ou partiellement vide qui se chevauchent. Les électrons peuvent se déplacer facilement entre les deux bandes, permettant une bonne conductivité électrique.

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

La structure de bandes des composés quaternaires de Heusler CoIrMnSn , CoIrMnSb et RuMnCrSi de **Type III** et de **Type I** pour le composé NiMnCrAl , calculée avec les approximations GGA et mBJ-GGA, est illustrée dans les Figures (IV.7), (IV.8), (IV.9) et (IV.10).

➤ **Composé CoIrMnSb :**

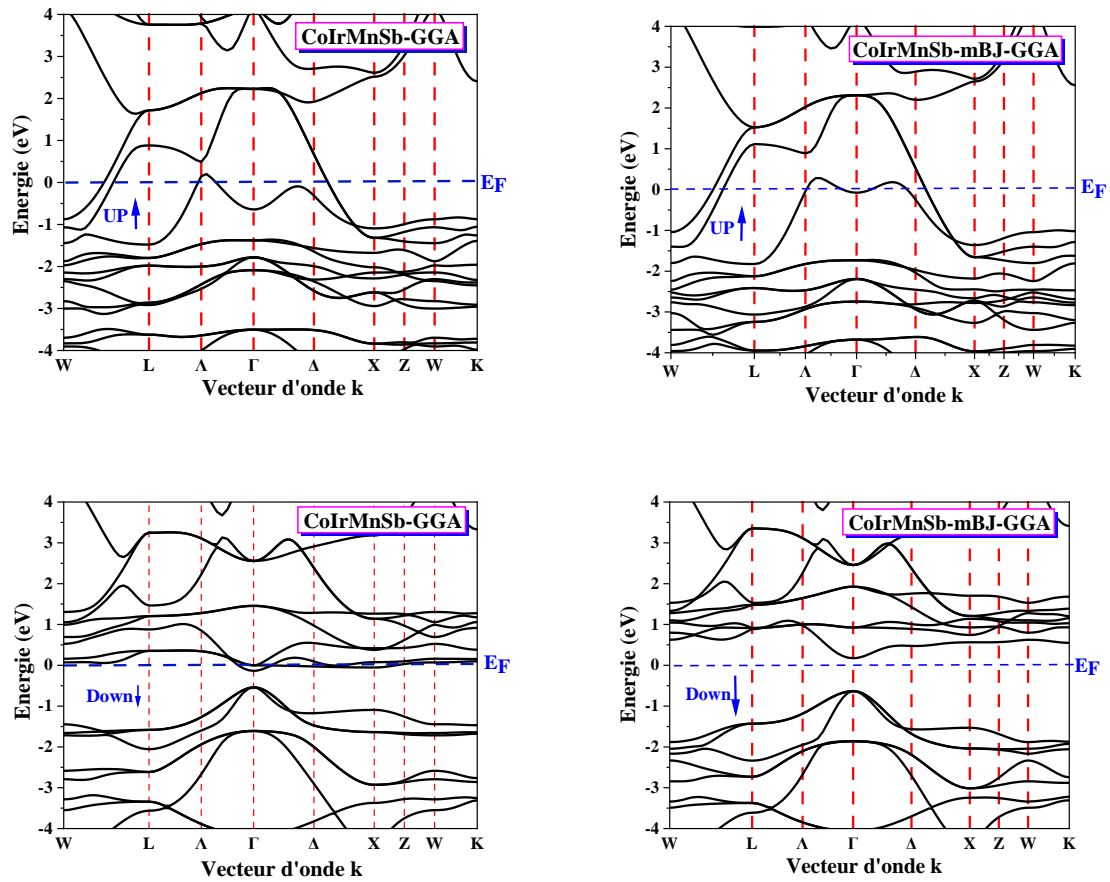


Figure (IV.7) : Les structures de bandes d'énergie (\uparrow up et \downarrow dn) calculées pour l'alliage CoIrMnSb dans la phase stable du [Type-III](#) avec les approximations GGA et mBJ-GGA.

➤ **Composé CoIrMnSn :**

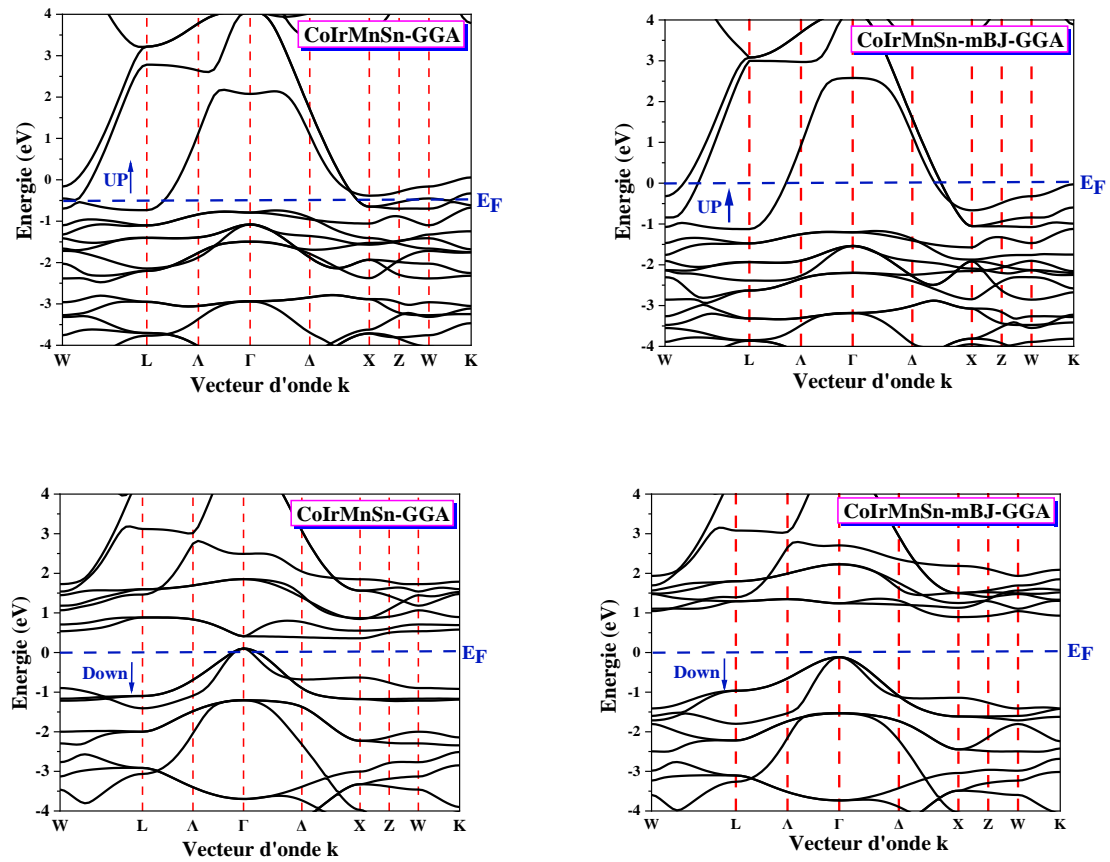


Figure (IV.8) : Les structures de bandes d'énergie (\uparrow up et \downarrow dn) calculées pour l'alliage CoIrMnSn dans la phase stable du **Type-III** avec les approximations GGA et mBJ-GGA.

➤ Composé NiMnCrAl :

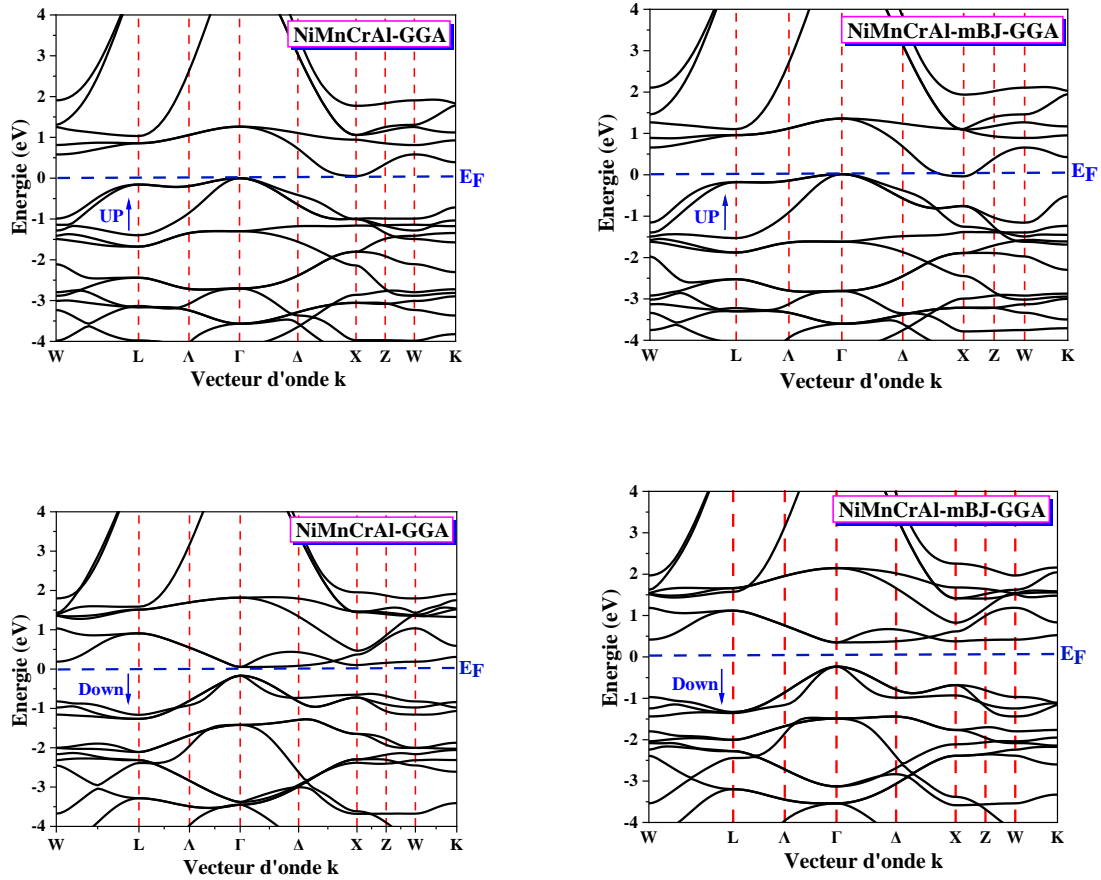


Figure (IV.9) : Les structures de bandes d'énergie (\uparrow up et \downarrow dn) calculées pour l'alliage NiMnCrAl dans la phase stable du Type-I avec les approximations GGA et mBJ-GGA.

➤ Composé RuMnCrSi :

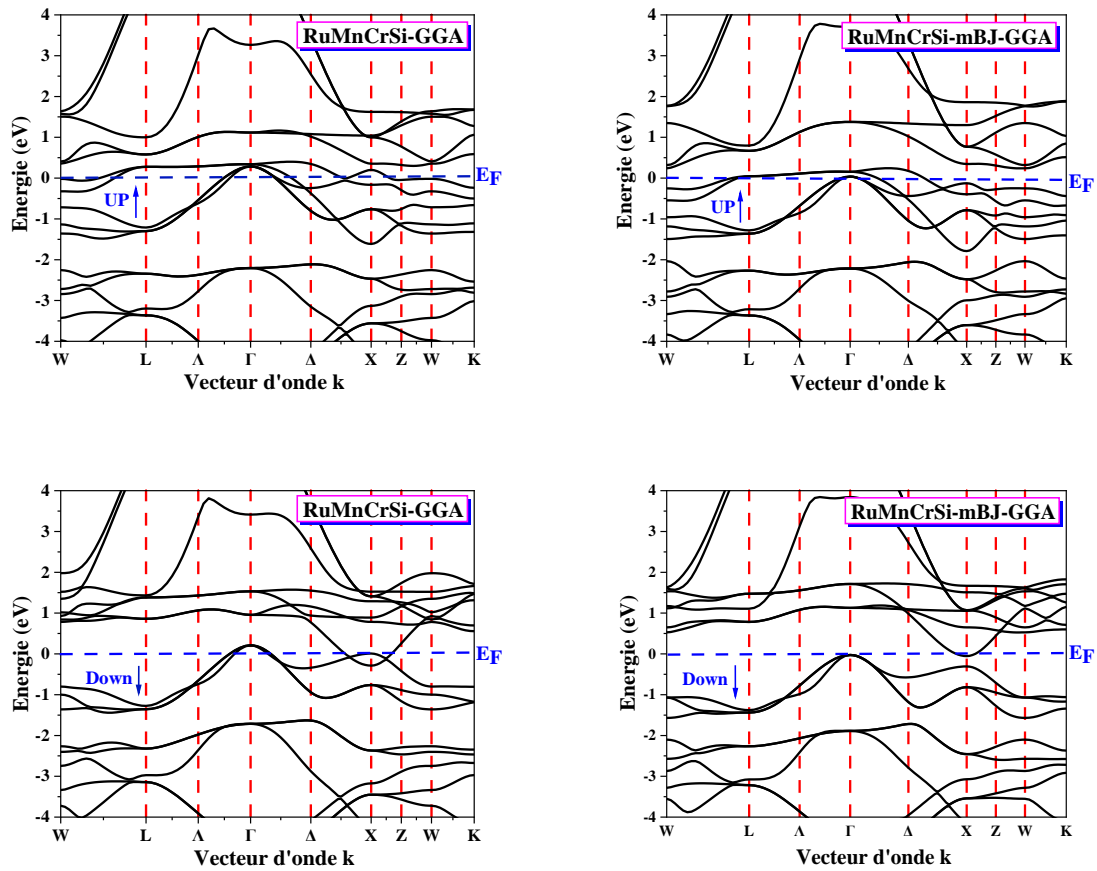


Figure (IV.10) : Les structures de bandes d'énergie (\uparrow up et \downarrow dn) calculées pour l'alliage RuMnCrSi dans la phase stable du **Type-III** avec les approximations GGA et mBJ-GGA.

La structure de bandes polarisées en spin a été calculée le long des chemins de haute symétrie de la première zone de *Brillouin* pour les composés quaternaires de Heusler CoIrMnSn, CoIrMnSb et RuMnCrSi de **Type III** et de **Type I** pour le composé NiMnCrAl.

On a trouvé que les deux composés quaternaires de Heusler CoIrMnSn, CoIrMnSb ont un comportement demi-métallique (**Half-métal**) comme le montrent les Figures (IV.7), et (IV.8) avec l'approximation mBJ-GGA car les bandes des spins majoritaires traversent le niveau d'énergie de *Fermi* et possèdent donc un comportement métallique, tandis que la structure des bandes des spins minoritaires présente une nature semi-conductrice. Pour les spins minoritaires : Le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) du composé CoIrMnSn sont situés respectivement aux points de symétrie élevés Γ et X, ce qui implique un gap indirect et l'énergie de *Fermi* est proche du VBM (semi-conducteur de type *p*). De l'autre côté et pour le composé CoIrMnSb, le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) sont situés au point de symétrie élevé Γ , ce qui implique un gap direct et l'énergie de *Fermi* est proche du CBM (semi-conducteur de type *n*). Tandis qu'en employant l'approximation GGA on a un caractère métallique soit pour les spins majoritaires ou bien les spins minoritaires car les bandes des spins up et down traversent le niveau d'énergie de *Fermi*.

Concernant le composé NiMnCrAl, l'étude se distingue car en utilisant l'approximation GGA on a un gap énergétique dans les deux directions du spin : Pour les spins minoritaires : Le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) sont situés au point de symétrie élevé Γ , ce qui implique un gap direct et l'énergie de *Fermi* est proche du CBM (semi-conducteur de type *n*). Tandis que les spins majoritaires : Le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) sont situés respectivement aux points de symétrie élevés Γ et X, ce qui implique un gap indirect. Alors à l'aide de l'approximation GGA on a un semi-conducteur magnétique sans gap de spin (SGS), c'est-à-dire qu'une version de spin majoritaire a un gap d'énergie presque nul et l'autre version de spin minoritaire a un gap d'énergie habituel à E_F . De l'autre côté et pour le même composé le comportement de ce dernier change quand on applique l'approximation mBJ-GGA, il devient demi-métallique (**Half-métal**) car les bandes des spins majoritaires traversent le niveau d'énergie de *Fermi* et possèdent donc un comportement métallique, tandis que la structure des bandes des spins minoritaires présente une nature semi-conductrice avec un gap direct au point Γ et l'énergie de *Fermi* est proche du CBM (semi-conducteur de type *n*) (voir la Figure (IV.9)).

Dans le dernier composé RuMnCrSi à l'aide de l'approximation mBJ-GGA le matériau a un comportement demi-métallique (**Half-métal**) car pour les spins majoritaires on a un caractère métallique tandis que pour les spins minoritaires on a un gap d'énergie indirect (Γ -X) nul (**Gapless**) mais à l'aide de l'approximation GGA on a une nature métallique (voir la Figure (IV.10)).

Ainsi dans le canal de spin minoritaire et en employant l'approximation mBJ-GGA les composés quaternaires de Heusler CoIrMnSn-**Type III**, CoIrMnSb-**Type III** et RuMnCrSi-**Type III** et NiMnCrAl-**Type I** présentent une bande interdite de 1.008 eV, 0.806 eV, 0 eV, et 0.585 eV, respectivement, comme le montre le Tableau (IV.8). On peut conclure que nos matériaux sont des **demi-métaux** à l'aide de l'approximation mBJ-GGA.

Tableau (IV.8) : Valeurs des gaps énergétiques calculées par les deux approximations GGA et mBJ-GGA pour les quatre composés quaternaires de Heusler CoIrMnZ (Z = Sb, Sn) et XMnCrZ (X = Ru, Ni et Z = Al, Si).

Les composés	Les spins	E_g (eV)	
		GGA	mBJ-GGA
CoIrMnSb- Type III	Up	/	/
	Down	/	0.806
CoIrMnSn- Type III	Up	/	/
	Down	/	1.008
NiMnCrAl- Type I	Up	0.070	/
	Down	0.221	0.585
RuMnCrSi- Type III	Up	/	/
	Down	/	0 [Gapless]

IV.5.2. La densité d'états (DOS) :

La densité d'états est souvent utilisée pour l'analyse visuelle et rapide de la structure électronique. L'analyse de la densité d'états peut aussi aider à comprendre les changements dans les structures électroniques produites, par exemple par une contrainte externe telle que la pression. La densité d'état totale permet, par exemple, d'accéder aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. On obtient ainsi les densités d'état partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les densités d'états totales et partielles de CoIrMnSn, CoIrMnSb, RuMnCrSi et NiMnCrAl calculées par l'approximation mBJ-GGA, sont illustrées dans les Figures (IV.11), (IV.12), (IV.13) et (IV.14), les courbes représentent le nombre d'états électroniques en fonction de l'énergie. Pour la représentation des DOS, l'origine des énergies est généralement fixée au niveau de *Fermi*.

➤ **Composé CoIrMnSb :**

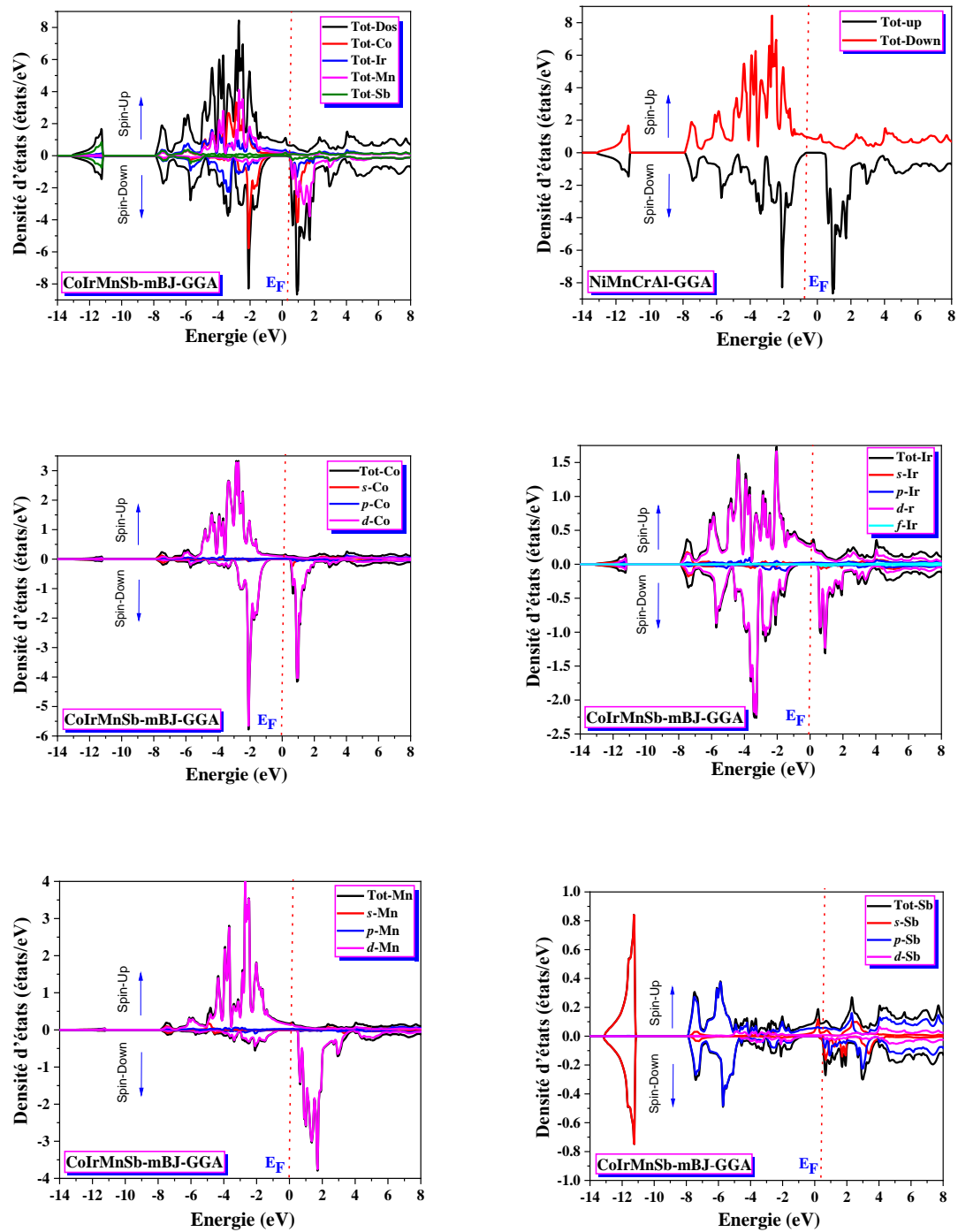


Figure (IV.11) : La densité d'états totale et partielle de CoIrMnSb dans le Type-III calculée par mBJ-GGA.

➤ Composé CoIrMnSn :

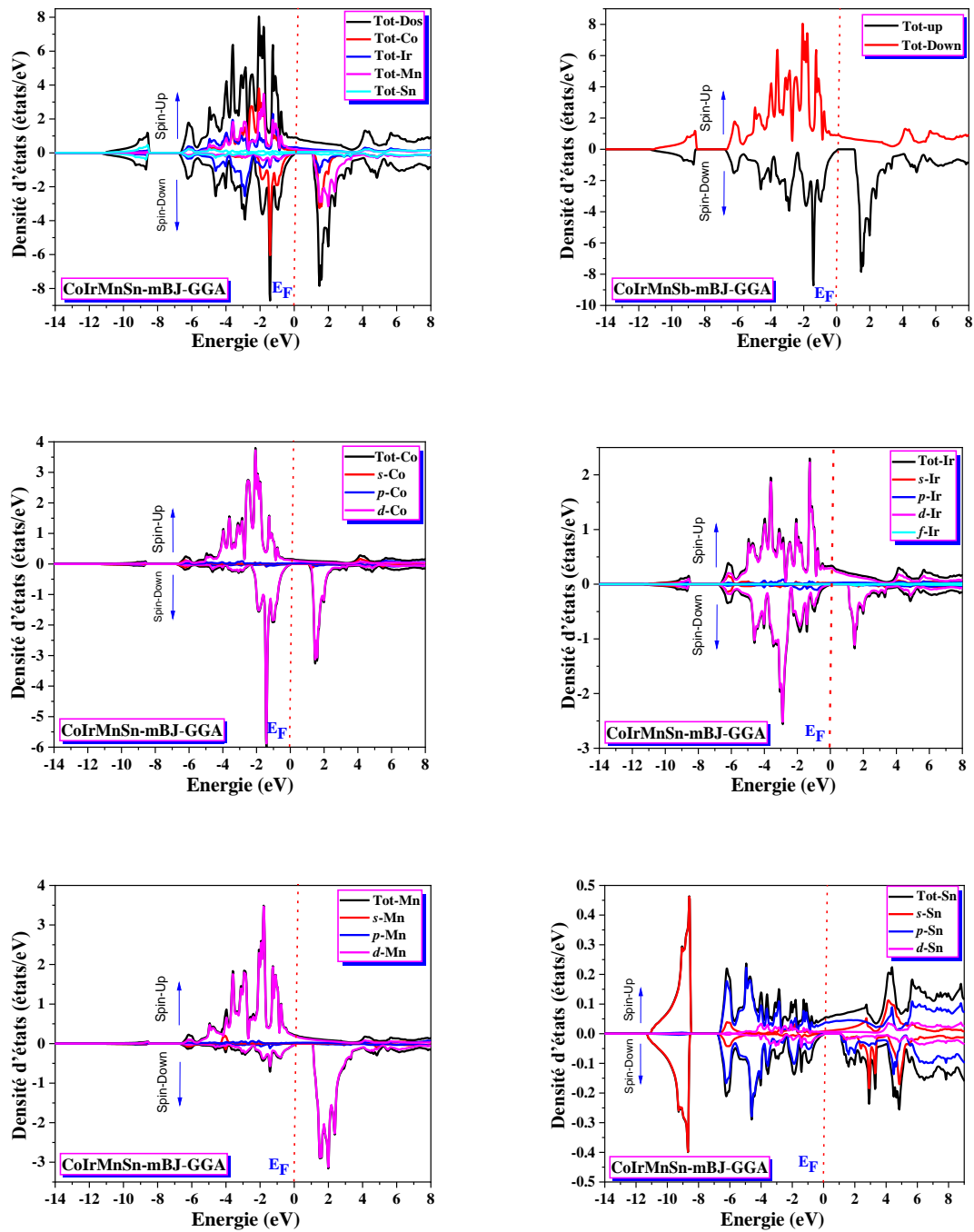


Figure (IV.12) : La densité d'états totale et partielle de CoIrMnSn dans le Type-III calculée par mBJ-GGA.

➤ Composé NiMnCrAl :

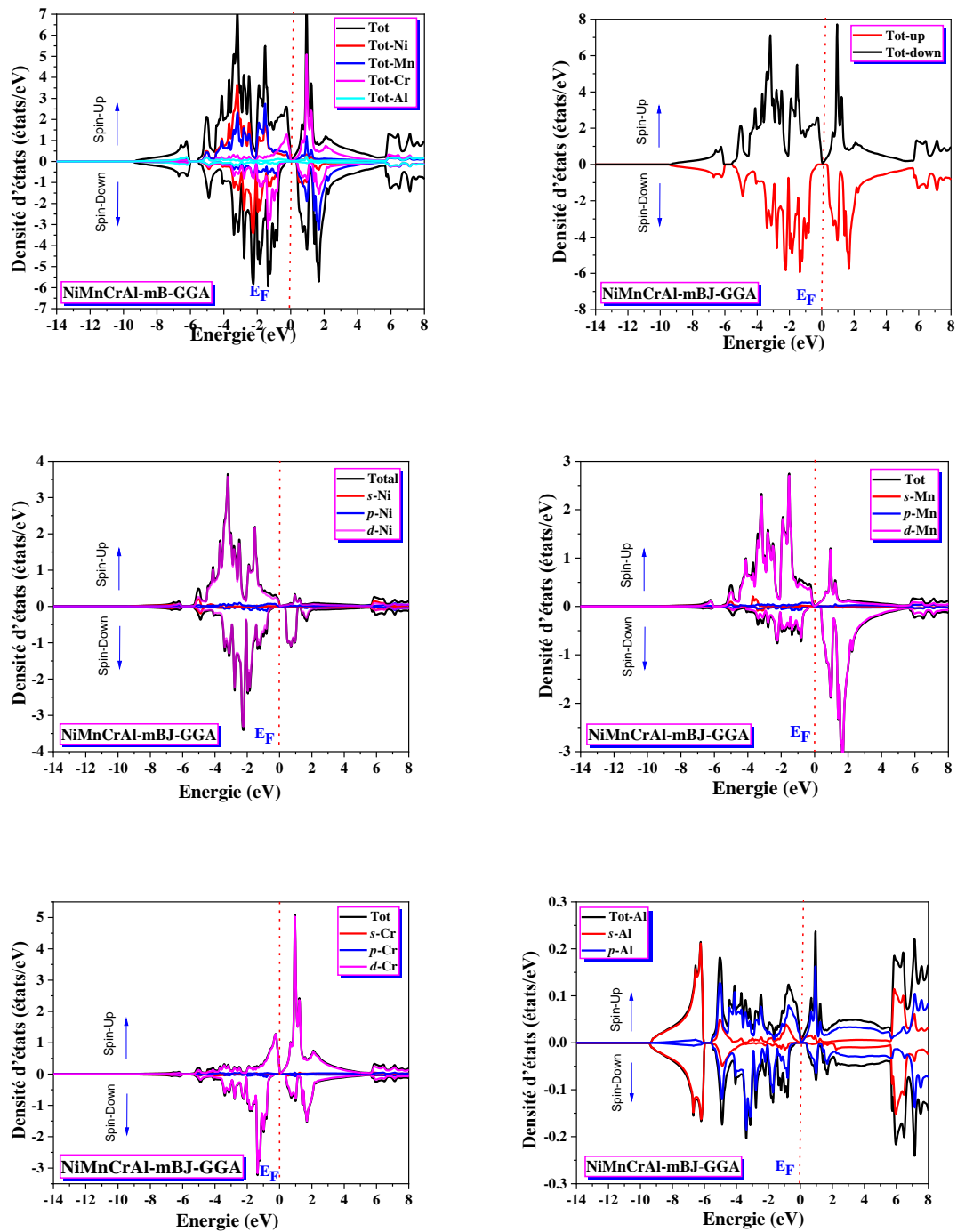


Figure (IV.13) : La densité d'états totale et partielle de NiMnCrAl dans le Type-I calculée par mBJ-GGA.

➤ **Composé RuMnCrSi :**

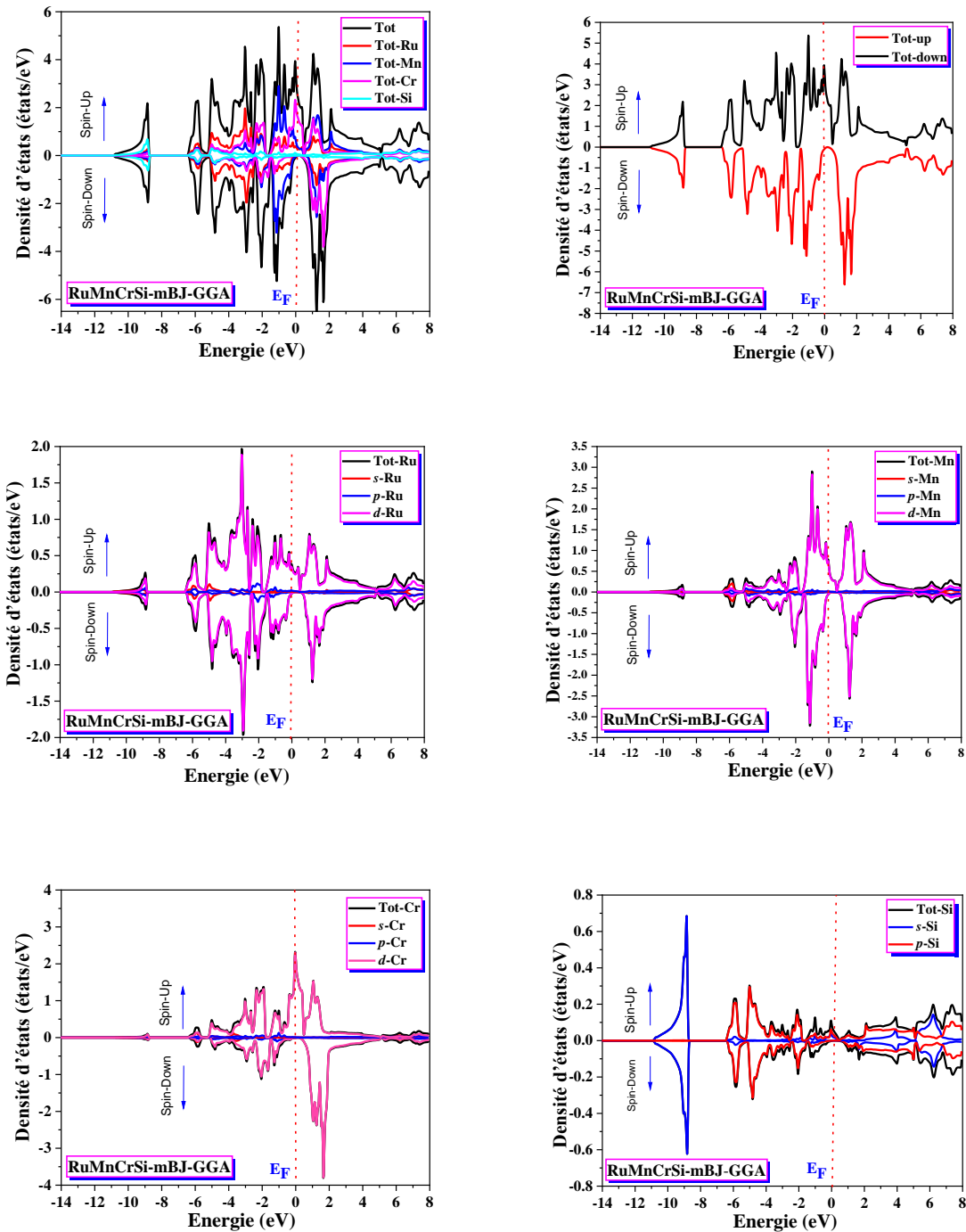


Figure (IV.14) : La densité d'états totale et partielle de RuMnCrSi dans le Type-III calculée par GGA et mBJ-GGA.

Pour les composés quaternaires CoIrMnZ ($Z = \text{Sn, Sb}$), au-dessous du niveau de *Fermi*, les atomes Co, Mn et Ir ont une contribution majoritaire dans la densité d'états totales (DOS) des spins majoritaires due aux électrons de la couche $3d$ et $5d$, respectivement, et pour les spins minoritaires les atomes Co et Ir ont une contribution majoritaire dans la densité d'états totales due aux électrons de la couche $3d$ et $5d$, respectivement.

Pour les composés XMnCrZ ($X = \text{Ru, Ni}$ et $Z = \text{Al, Si}$), au-dessous du niveau de *Fermi*, les atomes (Ni/Ru), et Mn, Cr ont une contribution majoritaire dans la densité d'états totales (DOS) des spins majoritaires, cette contribution est due aux électrons $3d/4d$ et $3d$, tandis que les atomes Ni/Ru et Mn ont une contribution dominée au-dessous du niveau de *Fermi* pour les spins minoritaires due aux électrons de la couche $3d/4d$ et $3d$.

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

IV.6. Comportement de Slater-Pauling et hybridation dans les alliages de Heusler quaternaires :

L'une des propriétés les plus intéressantes des composés de Heusler est probablement la règle de Slater-Pauling qui permet de prédire le moment magnétique de spin total, M_{Tot} du composé en connaissant le nombre total d'électrons de valence. Les ferromagnétiques semi-métalliques parfaits et les semi-conducteurs sans gap de spin suivent strictement cette règle dans les composés de Heusler en raison de leur valeur entière du moment magnétique de spin total. Les électrons de valence d'un composé de Heusler peuvent se trouver soit dans un état de spin majoritaire, soit dans un état de spin minoritaire, ce qui explique que la différence de leur nombre donne la valeur observée du moment magnétique de spin total. Dans les composés quaternaires de Heusler, la position relative des états d des atomes Y par rapport à X et X' peut souvent conduire à une règle de Slater-Pauling complexe. Tous nos composés obéissent à la règle $M_{\text{Tot}} = N_v - 24$, avec M_{Tot} et N_v représentent le moment magnétique de spin total, et le nombre total d'électrons de valence. Le schéma d'hybridation pour différents types d'alliages de Heusler est bien connu [11-12] et a été largement utilisé pour expliquer les propriétés électroniques et magnétiques observées d'un grand nombre de composés [13, 14, 15]. Dans les composés quaternaires de Heusler qui suivent la règle $M_{\text{Tot}} = N_v - 24$, en raison de la nature équivalente des coordonnées A et C dans le Type III, les éléments X et X' s'hybrident d'abord pour former des hybrides doubles e_g et triples t_{2g} . Le métal de transition Y aux coordonnées D s'hybride à son tour avec ces états hybrides pour former 5 états- d de liaison, 5 états- d

d'antiliason et 5 états- d de non-liaison. L'élément de groupe principal (Z) apporte une bande s et trois bandes p dégénérées qui sont relativement moins énergétiques que les bandes d et contribuent à la stabilité de la structure en diminuant la concentration effective de la charge d . La position relative des d -hybrides non liants, qui consistent en trois états t_{1u} occupés et deux états e_u inoccupés, nous intéresse car elle détermine le gap énergétique de la bande des spins minoritaires dans les alliages quaternaires de Heusler (voir la Figure (IV.15)). Pour les composés qui cristallisent dans une structure de **Type I**, X sur le site B et Y sur le site D forment la symétrie octaédrique et s'hybrident donc d'abord pour former des états différents qui s'hybrident à leur tour avec X' sur le site C pour former des états hybridés comme expliqué ci-dessus. Bien entendu, dans le cas des structures de **Type I** et de **Type III**, étant donné que le schéma d'hybridation provient d'atomes différents, la position des bandes résultantes serait différente. Il est également important de noter qu'en raison de la symétrie du groupe d'espace 216, il est possible d'échanger la position des atomes X et X', et Y et Z sans modifier la structure du cristal.

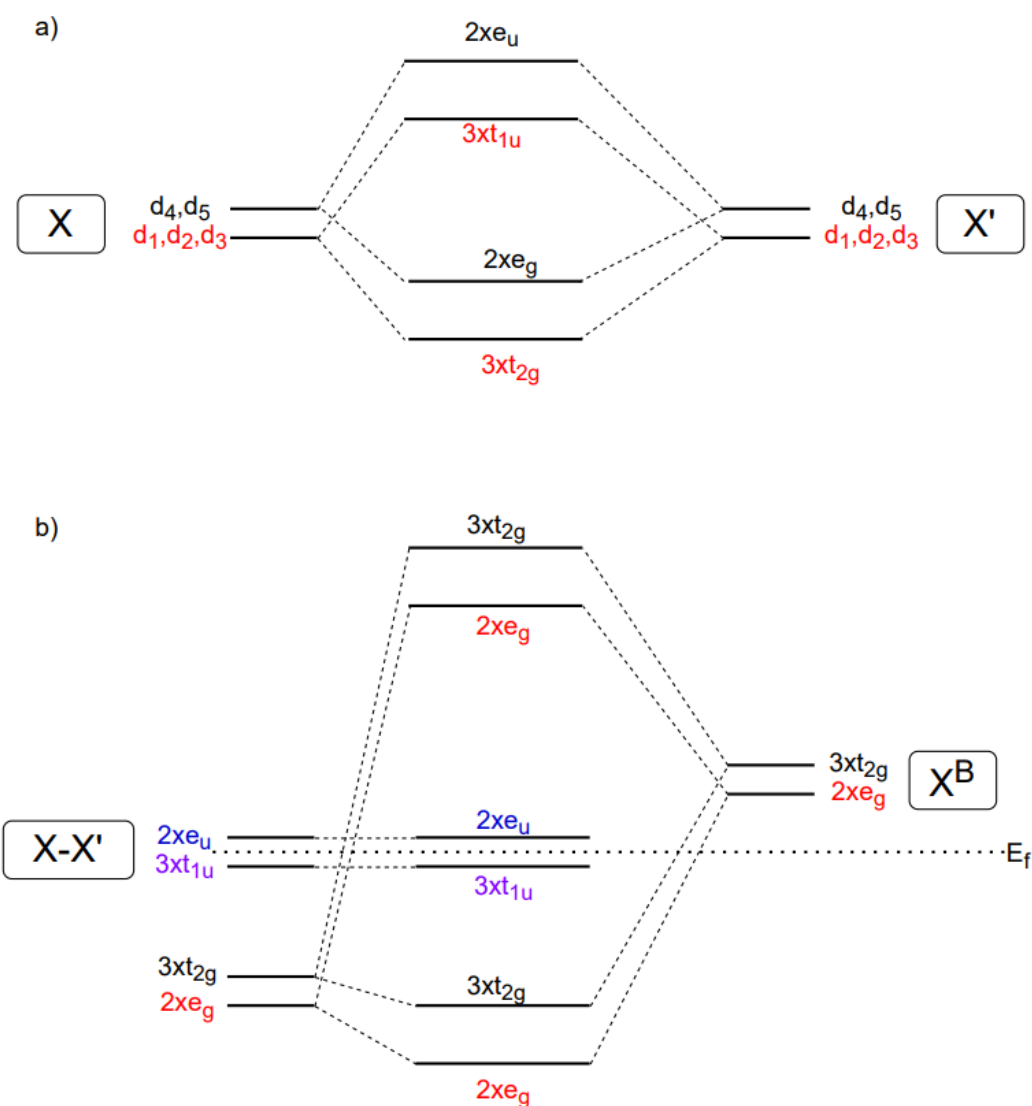


Figure (IV.15) : Schémas d'hybridation possibles pour les bandes de spin-down dans les structures de **Type III**. La figure (a) représente l'hybridation entre les atomes X et X' en coordonnées A et C. La figure (b) représente l'hybridation pour les composés qui suivent

$$M_{\text{Tot}} = N_v - 24.$$

Le moment magnétique total (M_{Tot}) calculé des composés de Heusler CoIrMnSn, CoIrMnSb, RuMnCrAl, et NiMnCrAl est égal à $5 \mu_B$, $6 \mu_B$, $1 \mu_B$, et $2 \mu_B$, respectivement, à 0 GPa. La valeur entière du moment magnétique est conforme à la règle de Slater-Pauling $M_{Tot} = N_v - 2N_d$ où N_v ($N_v = 29, 30, 25$, et 26 pour CoIrMnSn, CoIrMnSb, RuMnCrAl, et NiMnCrAl, respectivement) et $N_d = 12$ sont le nombre total d'électrons de valence et les états de spin-down, respectivement, par cellule unitaire. Les douze états de spin down sont : un état s , trois états p et huit états d (les états $2e_g$, $3t_{2g}$ et $3t_{1u}$). Alors au point Γ , la dégénérescence des bandes est égale à un pour les bandes s , trois pour les bandes p , deux pour les bandes e et trois pour les bandes t . Les bandes e et t résultent de l'hybridation entre les orbitales $3d$ des atomes Ni, Mn, et Cr pour le composé NiMnCrAl, et entre les orbitales $3d$ et $4d$ des atomes Mn, Cr et Ru pour le composé RuMnCrSi, et enfin entre les orbitales $3d$ et $5d$ des atomes Co, Mn, et Ir pour les composés CoIrMnZ ($Z = \text{Sn, Sb}$).

Pour les structures de bandes de spin-up des composés quaternaires de Heusler CoIrMnZ ($Z = \text{Sb, Sn}$) et XMnCrZ ($X = \text{Ru, Ni}$ et $Z = \text{Al, Si}$), les bandes de valence entièrement occupées sont: s , p , $2e_g$, $3t_{2g}$, $2e_u$, $3t_{1u}$ et $2e_g$, respectivement. Le niveau de *Fermi* (E_F) est fixé à 0 eV et intercepte les bandes de conduction partiellement occupées $3t_{2g}$, ce qui conduit à un comportement métallique le long du canal de spin up pour les quatre composés étudiés (voir les Figures (IV.16), (IV.17), (IV.18), et (IV.19)).

Pour les structures de bandes de spin-down des composés quaternaires de Heusler CoIrMnZ ($Z = \text{Sb, Sn}$), les bandes de valence entièrement occupées sont : s , p , $2e_g$, $3t_{2g}$ et $3t_{1u}$, respectivement. Pour les composés CoIrMnZ ($Z = \text{Sb, Sn}$) et XMnCrZ ($X = \text{Ru, Ni}$ et $Z = \text{Al, Si}$) (voir les (IV.17), (IV.18), (IV.19), et (IV.20)), le niveau de *Fermi* est situé entre les bandes de valence $3t_{1u}$ entièrement occupées et les bandes de conduction $2e_u$ inoccupées, ce qui conduit à un comportement semi-conducteur.

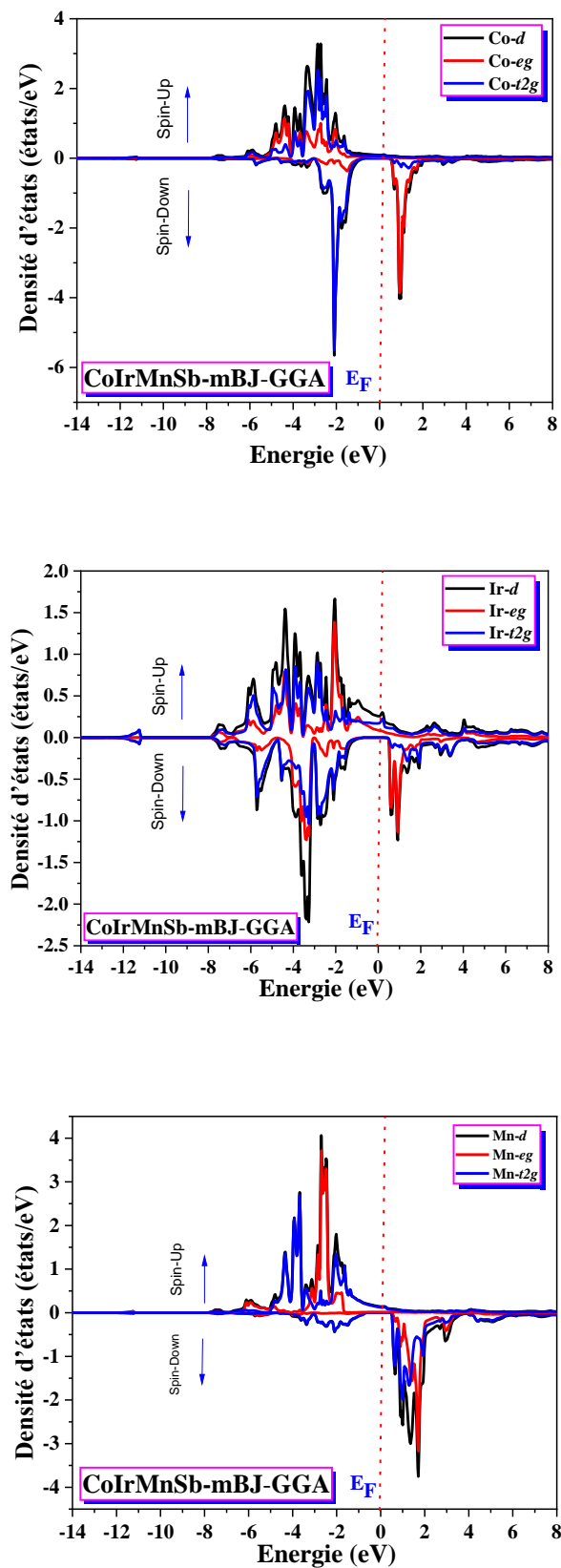


Figure (IV.16) : Densités d'états partielles de l'orbitale d hybridée pour les spin majoritaires et minoritaires dans le composé CoIrMnSb avec l'approximation mBJ-GGA.

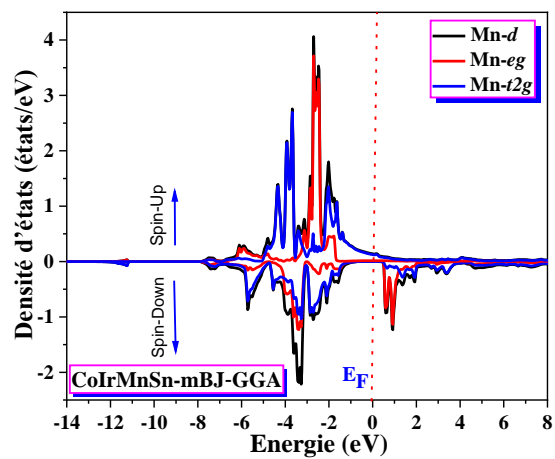
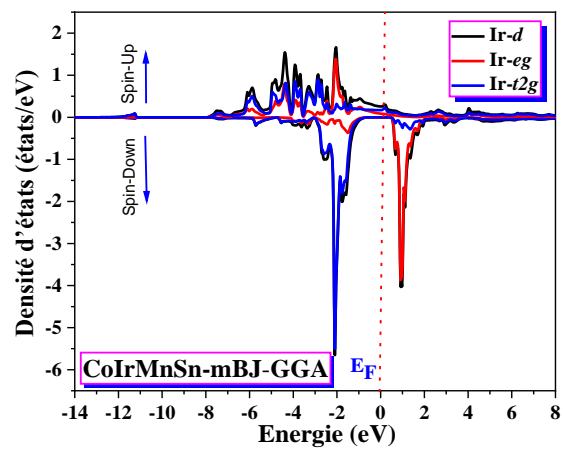
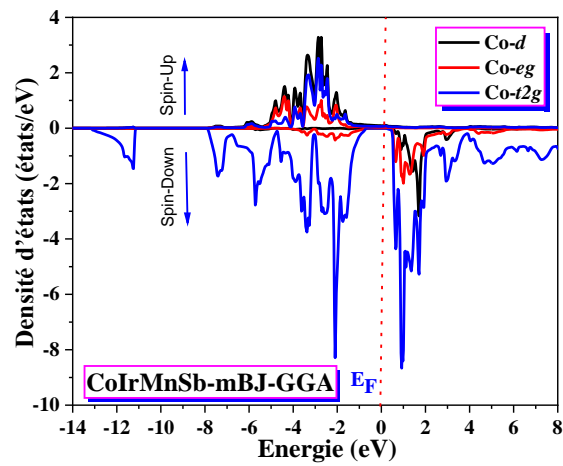


Figure (IV.17) : Densités d'états partielles de l'orbitale d hybridée pour les spin majoritaires et minoritaires dans le composé CoIrMnSn avec l'approximation mBJ-GGA.

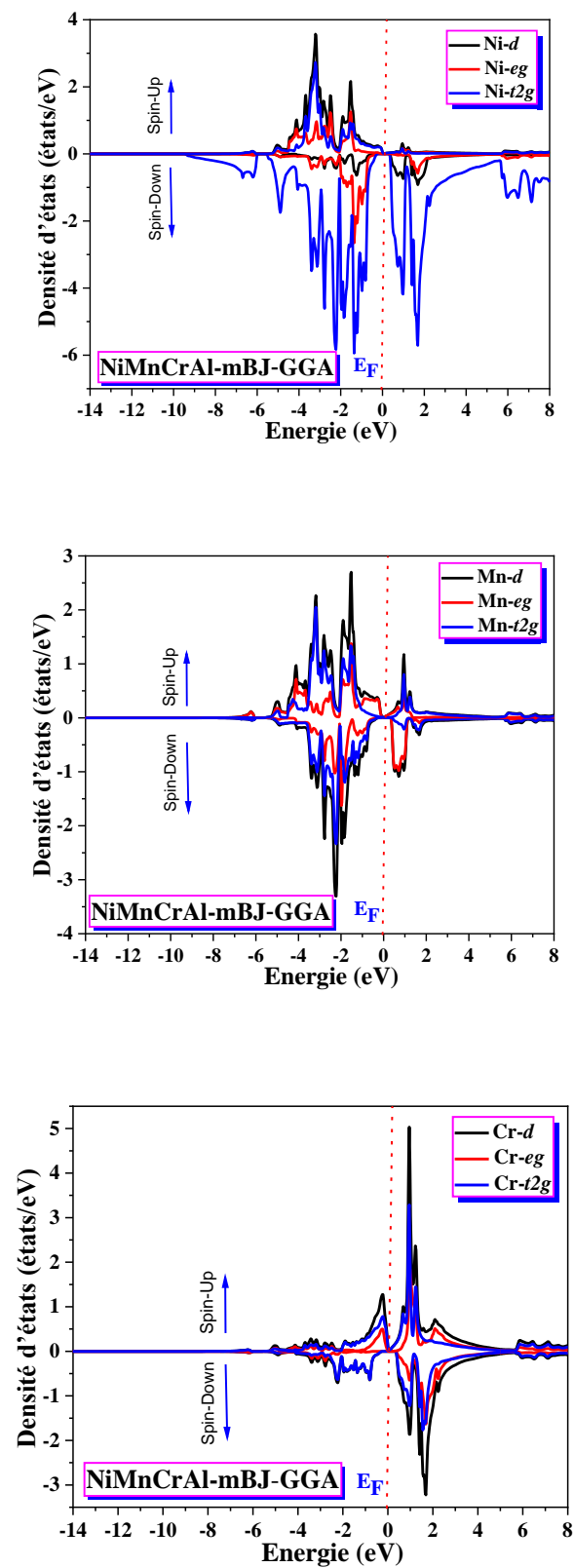


Figure (IV.18) : Densités d'états partielles de l'orbitale d hybridée pour les spin majoritaires et minoritaires dans le composé NiMnCrAl avec l'approximation mBJ-GGA.

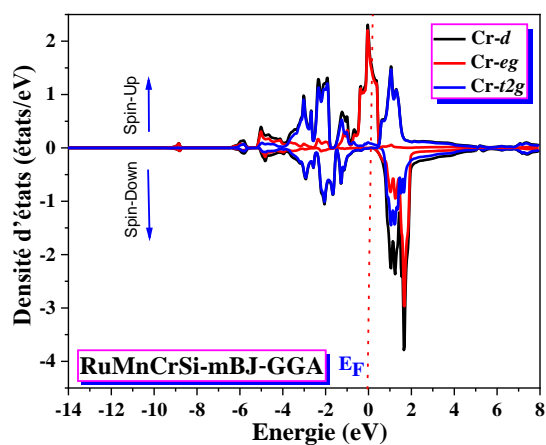
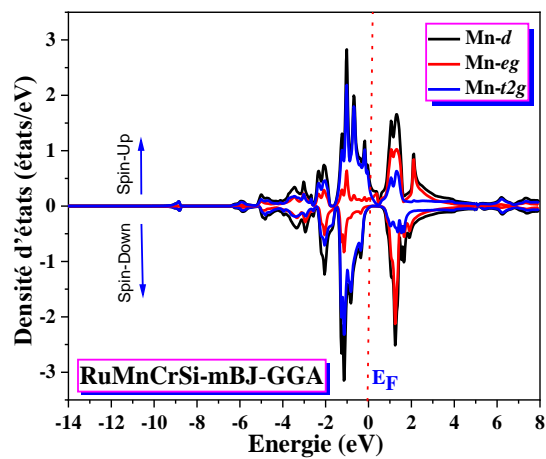
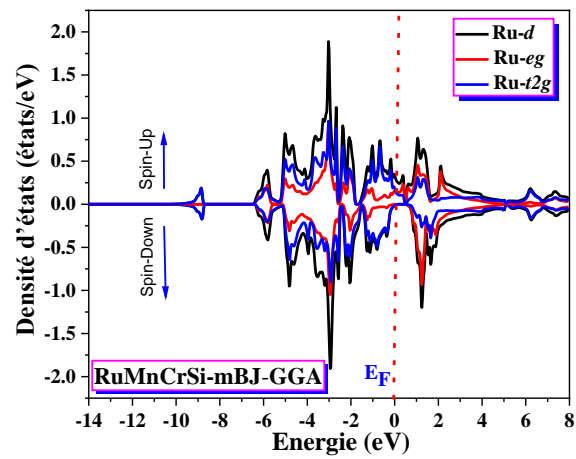


Figure (IV.19) : Densités d'états partielles de l'orbitale d hybridée pour les spin majoritaires et minoritaires dans le composé RuMnCrSi avec l'approximation mBJ-GGA.

IV.7. La polarisation de spin :

Pour confirmer l'existence du gap énergétique on a calculé la densité totale au niveau de *Fermi*, avec la polarisation en spin qui donne une idée sur le type de matériau par la relation suivante :

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

Tableau (IV.9) : Les différents types de polarisation en spin.

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

Tableau (IV.10) : La densité électronique totale $N(E_F)$ up et down au niveau de *Fermi* avec la polarisation P pour les composés quaternaires de Heusler CoIrMnZ ($Z = \text{Sb, Sn}$) et XMnCrZ ($X = \text{Ru, Ni}$ et $Z = \text{Al, Si}$) calculée par les approximations GGA et mBJ-GGA.

	GGA			mBJ-GGA		
	$N(E_F)$		P	$N(E_F)$		P
	$N(E_F)^\downarrow$	$N(E_F)^\uparrow$		$N(E_F)^\downarrow$	$N(E_F)^\uparrow$	
CoIrMnSb	0,3	2,13	73%	0	11.54	100%
CoIrMnSn	0.03	0.69	65%	0	0.70	100%
NiMnCrAl	/	/	/	0.01	0.54	96%
RuMnCrSi	0.01	0.54	96%	0	0.44	100%

Les composés de Heusler quaternaires de CoIrMnZ ($Z = \text{Sb, Sn}$) et XMnCrZ ($X = \text{Ru, Ni}$ et $Z = \text{Al, Si}$) sont considérés comme des matériaux prometteurs pour les applications spintroniques en raison de leur polarisation élevée du spin électronique. La polarisation du spin électronique a été calculée à l'énergie de *Fermi* en utilisant l'équation (IV.4), qui est une méthode couramment utilisée pour évaluer la polarisation du spin dans les matériaux. Dans le cas des composés CoIrMnZ ($Z = \text{Sb, Sn}$) et XMnCrZ ($X = \text{Ru, Ni}$ et $Z = \text{Al, Si}$), il a été constaté que leur polarisation de spin électronique est de 100 % avec l'approximation mBJ-GGA (voir les résultats du Tableau (IV.10)). La densité d'états confirme également que ces composés quaternaires de Heusler CoIrMnZ-Type III ($Z = \text{Sb, Sn}$), RuMnCrSi-Type III et NiMnCrAl-Type I sont des demi-métaux ferromagnétiques (Half-metals) en utilisant l'approximation mBJ-GGA, ce qui suggère que ces composés sont des matériaux candidats pour les futures applications spintroniques [16].

IV.8. Propriétés magnétiques :

Les moments magnétiques locaux et totaux calculés sous la constante du réseau d'équilibre des composés quaternaires de Heusler CoIrMnZ ($Z = \text{Sb, Sn}$) et XMnCrZ ($X = \text{Ru, Ni}$ et $Z = \text{Al, Si}$) calculée par les approximations GGA et mBJ-GGA, sont indiqués dans les Tableaux (IV.11) et (IV.12).

Tableau (IV.11) : Les valeurs du moment magnétique total (μ_B) et le moment magnétique partiel des composés CoIrMnSn, CoIrMnSb calculées avec les approximations GGA et mBJ-GGA

Les composés	Les grandeurs	Nos calculs		Autre calculs [10]
		GGA	mBJ-GGA	
CoIrMnSb	M (Interstitielle)	0.11936	-0.05560	/
	M(Co) (μ_B /atom)	1.51138	1.74074	1.64
	M(Ir) (μ_B /atom)	0.55391	0.50696	0.52
	M(Mn) (μ_B /atom)	3.64959	3.78099	3.68
	M(Sb) (μ_B /atom)	0.04815	0.02703	0.04
	M(Tot) (μ_B /atom)	5.88238	6.00013	6.00
CoIrMnSn	M (Interstitielle)	-0.00621	-0.21646	/
	M(Co) (μ_B /atom)	1.30103	1.54362	1.38
	M(Ir) (μ_B /atom)	0.31495	0.19219	0.27
	M(Mn) (μ_B /atom)	3.41520	3.53414	3.44
	M(Sn) (μ_B /atom)	-0.02057	-0.04859	-0.03
	M(Tot) (μ_B /atom)	5.00440	5.00489	5.01

Tableau (IV.12) : Les valeurs du moment magnétique total (μ_B) et le moment magnétique partiel des composés RuMnCrSi et NiMnCrAl calculées avec les approximations GGA et mBJ-GGA

Les composés	Les grandeurs	Nos calculs		Autre calculs [10]
		GGA	mBJ-GGA	
RuMnCrSi	M (Interstitielle)	0.04277	0.05396	/
	M(Ru) (μ_B /atom)	-0.02436	-0.01565	-0.03
	M(Mn) (μ_B /atom)	-0.32599	-0.26134	-0.53
	M(Cr) (μ_B /atom)	1.27376	1.19756	1.46
	M(Si) (μ_B /atom)	-0.00418	0.00358	0.02
	M(Tot) (μ_B /atom)	1.01072	1.00942	1.01
NiMnCrAl	M (Interstitielle)	-0.03615	-0.12229	/
	M(Ni) (μ_B /atom)	0.59624	0.65653	0.64
	M(Mn) (μ_B /atom)	2.67439	2.94450	2.90
	M(Cr) (μ_B /atom)	-1.21320	-1.45391	-1.49
	M(Al) (μ_B /atom)	-0.02103	-0.02475	-0.02
	M(Tot) (μ_B /atom)	2.00025	2.00008	2.00

Les composés CoIrMnSn et CoIrMnSb sont des matériaux ferromagnétiques avec un moment magnétique total de $5 \mu_B$, et $6 \mu_B$, respectivement. Tandis que les composés NiMnCrAl et RuMnCrSi présentent un comportement ferrimagnétique avec un moment magnétique total de $2 \mu_B$, et $1 \mu_B$, respectivement. La principale contribution du moment magnétique total des composés quaternaires de Heusler RuMnCrSi et NiMnCrAl provient des moments magnétiques locaux des atomes de chrome (Cr) et de manganèse (Mn), respectivement. Les atomes de silicium (Si) et de l'aluminium (Al) présentent une contribution négligeable au moment magnétique total. De l'autre côté la principale contribution du moment magnétique total des composés quaternaires de Heusler CoIrMnSb et CoIrMnSn provient des moments magnétiques

locaux des atomes de chrome (Co) et de manganèse (Mn) avec une contribution faible de l'atome d'Iridium (Ir). Les atomes d'étain Sn et d'antimoine Sb présentent une contribution négligeable au moment magnétique total.

IV.9. Propriétés optiques :

Plusieurs domaines dans lesquels la lumière réagit avec la matière sont évidemment d'intérêt pratique. L'étude des propriétés optiques des solides (absorption, réflexion, transmission...) a été prouvée pour être un outil puissant pour la compréhension de la structure électronique et atomique des matériaux [17].

Dans les interactions rayonnement-matière et plus particulièrement lorsqu'il y a échange d'énergie, comme c'est le cas dans les composants optoélectroniques, la représentation corpusculaire du rayonnement est mieux adaptée. Einstein a suggéré que l'énergie du rayonnement n'était pas étalée dans tout l'espace mais concentrée dans certaines régions se propageant comme des particules qu'il a appelées des photons. L'énergie du photon est donnée par [18] :

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (\text{IV-5})$$

L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un outil puissant dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux. Pour cela, on a calculé certaines grandeurs comme la fonction diélectrique complexe [19] donnée par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{IV-6})$$

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

La partie imaginaire ε_2 pour une fréquence ω est proportionnelle à la somme de toutes les transitions entre les états occupés et les états vides séparés en énergie par $\hbar\omega$ [20-21] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} | \langle i | M | j \rangle |^2 f_i (1-f_i) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (\text{IV-7})$$

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

En effet, les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique sont données par la relation Kramers-Kronig [22, 23] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{IV-8})$$

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

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

$$P = \lim_{a \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega-a} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{\omega+a}^{\infty} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{IV-10})$$

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

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

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{IV-11})$$

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

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

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

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{IV-12})$$

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

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

Elles sont définies par les relations suivantes [24, 25] :

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}{2}} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV-14})$$

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

Le coefficient d'absorption $I(\omega)$ obtenu directement à partir de la relation [26, 27] :

$$I(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{c} \omega \sqrt{-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}} \quad (\text{IV-16})$$

Le spectre de la réflectivité $R(\omega)$, pour une incidence normale sur la surface d'un cristal, se déduit à partir de la relation [28] :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (\text{IV-17})$$

IV.9.1. La partie imaginaire de la fonction diélectrique :

En utilisant l'approximation mBJ-GGA, nous avons calculé les différentes propriétés optiques telles que les parties imaginaires $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ pour une gamme d'énergie allant de 0 à 55 eV Figure (IV.20).

Les transitions entre chaque paire de bandes occupées et inoccupées déterminent la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Ensuite, l'origine de chaque pic peut être déterminée à partir de la contribution de chaque transition électronique d'un état de valence occupé à un état de conduction vide. Les spectres optiques proviennent des bandes de valence supérieures vers les bandes de conduction inférieures.

D'après la Figure (IV.20), les spectres de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ des quatre half-metals sont presque les mêmes. Le bord d'absorption optique est le premier point critique pour déterminer quelle est la division entre les bandes de valence (VB) et les bandes de conduction (CB). Cela donnera le seuil de la transition optique directe (indirecte) selon le matériau entre la bande de valence supérieure V1 et la bande de conduction inférieure C1 (transition V1 → C1) ; le comptage des bandes se fait à partir du bas (haut) de la bande de conduction (valence). Autrement connu comme le bord d'absorption fondamental.

Nous avons identifié deux pics d'absorption fondamentaux, indiqués par b1 et b2, situés aux énergies 0.31293 eV et 2.68032 eV pour CoIrMnSn, Tandis que pour le deuxième composé CoIrMnSb, on a deux pics fondamentaux b1 et b2 en plus deux pics secondaires b3 et b4 situés aux énergies 0.50341 eV, 2.65311 eV, 6.13617 eV et 8.06818 eV, respectivement, pour troisième composé NiMnCrAl on a un seul pic fondamental situé à l'énergie de 1,26355 eV,

pour le dernier composé RuMnCrSi, on a un pic fondamental b2 a 2.02725 eV et d'autres pics secondaires, le premier pic secondaire se situe à 0.17687 eV. Dans la région infrarouge (visible) nous trouvons les pics b1 (b2). Tandis que pour les autres pics secondaires b3 b4 du CoIrMnSb ils appartiennent à la région ultraviolette. Ces pics sont dus aux transitions électroniques de l'état majoritaire de b1 et aux transitions des états minoritaires de b2 sauf pour RuMnCrSi on a des contributions mixtes majoritaires et minoritaires. Dans l'état minoritaire, le maximum d'absorption de la fonction diélectrique de CoIrMnSn, CoIrMnSb, NiMnCrAl et RuMnCrSi se produit à l'énergie de 2.70753 eV, 2.6259 eV, 2.19052 eV, et 2.00004 eV et dans l'état majoritaire se produit à l'énergie 0.31293 eV, 0.50341 eV, 1.15648 eV et 2.05443 eV respectivement.

L'absorption optique des quatre composés est de l'ordre suivant $\varepsilon_2(RuMnCrSi) > \varepsilon_2(NiMnCrAl) > \varepsilon_2(CoIrMnSb) > \varepsilon_2(CoIrMnSn)$. Les spectres des quatre composés évoluent vers une énergie plus faible de RuMnCrSi à NiMnCrAl à CoIrMnSb et à CoIrMnSn. Ceci s'explique par le fait que la valeur de la bande interdite diminue en passant de CoIrMnSn à CoIrMnSb à NiMnCrAl et à RuMnCrSi.

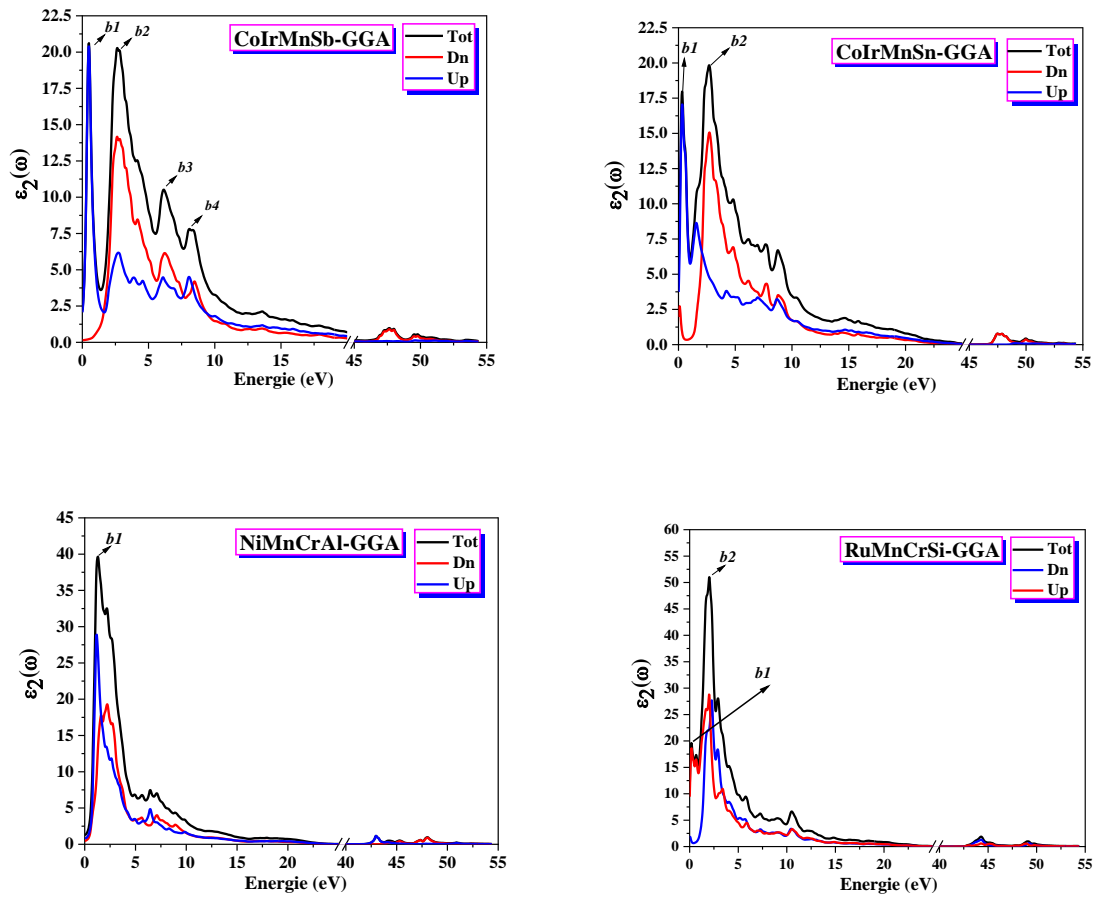


Figure (IV.20) : Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons pour les composés CoIrMnSn, CoIrMnSb, NiMnCrAl et RuMnCrSi avec l'approximation mBJ-GGA.

IV.9.2. La partie réelle de la fonction diélectrique :

La partie réelle de la fonction diélectrique est obtenue à partir de la partie imaginaire à l'aide des transformations de Kramers-Kronig [29], présentées dans la Figure (IV.21). Les constantes diélectriques statiques à partir de la limite de fréquence nulle sont calculées et résumées dans le Tableau (IV.13). Il est à noter que ces spectres optiques représentés sur cette figure sont similaires avec de petites différences (la position et la hauteur des pics).

La Figure (IV.21) montre les résultats calculés de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ (dispersive) de la fonction diélectrique des composés quaternaires de Heusler CoIrMnSn, CoIrMnSb, NiMnCrAl et RuMnCrSi. Le passage à zéro des spectres signifie la non-existence de la diffusion. Nous avons remarqué que pour tous ces composés, la fonction $\varepsilon_1(\omega)$ devient nulle, où la dispersion à ces valeurs d'énergie est nulle et, par conséquent, l'absorption est maximale.

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

Les principaux pics de $\varepsilon_1(\omega)$ obtenus à partir des calculs mBJ-GGA sont situés à 0.01361 eV, 0.28572 eV, 0.85716 eV et 0.01361 eV, pour les composés CoIrMnSn, CoIrMnSb, NiMnCrAl et RuMnCrSi, respectivement. Ceux-ci sont situés dans le spectre infrarouge. La partie réelle de la fonction diélectrique devient nulle aux énergies 5.1774151 eV, 6.46684285 eV, 2.68525969 eV et 2.26244836 eV pour CoIrMnSn, CoIrMnSb, NiMnCrAl et RuMnCrSi respectivement. Le pic principal est suivi d'une structure oscillante autour de zéro, puis le spectre devient négatif, un minimum suivi d'une lente progression vers zéro à nouveau autour de 24.5855 eV, 24.8499 eV, 23.7614 eV et 25.5090 eV pour CoIrMnSn, CoIrMnSb, NiMnCrAl et RuMnCrSi, respectivement. Le pic d'intensité la plus élevée est observé pour RuMnCrSi puis NiMnCrAl ensuite CoIrMnSb et enfin CoIrMnSn.

La partie réelle de la fonction diélectrique dans la région de basse énergie est négative, ce qui est principalement dû à une valeur de coefficient d'extinction $k(\omega)$ supérieure à l'indice de réfraction $n(\omega)$ $\varepsilon_1 = n^2 - k^2 < 0$ [30] et ces valeurs correspondent à la réflexion maximale des photons incidents dans ces régions. La grande valeur négative de ε_1 des basses énergies est due au mécanisme des électrons libres et la valeur positive de ε_1 est généralement liée aux transitions entre bandes d'électrons de liaison [31].

La limite inférieure d'énergie de $\varepsilon_1(\omega)$ donne lieu à la constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ c'est-à-dire $\varepsilon_1(0) = \varepsilon_1(\omega \rightarrow 0)$. Les valeurs de la $\varepsilon_1(0)$ sont rassemblées dans le Tableau (IV.13). Lorsque la valeur de l'écart énergétique diminue, la valeur statique $\varepsilon_1(0)$ augmente ;

ceci est en accord avec le modèle de Penn qui est basé sur l'équation suivante $\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2$

[32], où $\hbar\omega_p$ est l'énergie du plasma ; $\varepsilon_1(0)$ est inversement proportionnelle à E_g . Ainsi, une plus petite E_g donne une plus grande $\varepsilon_1(0)$. Nous avons remarqué une grande anisotropie dans la partie réelle de la fonction diélectrique pour tous les composés sauf pour le composé NiMnCrAl.

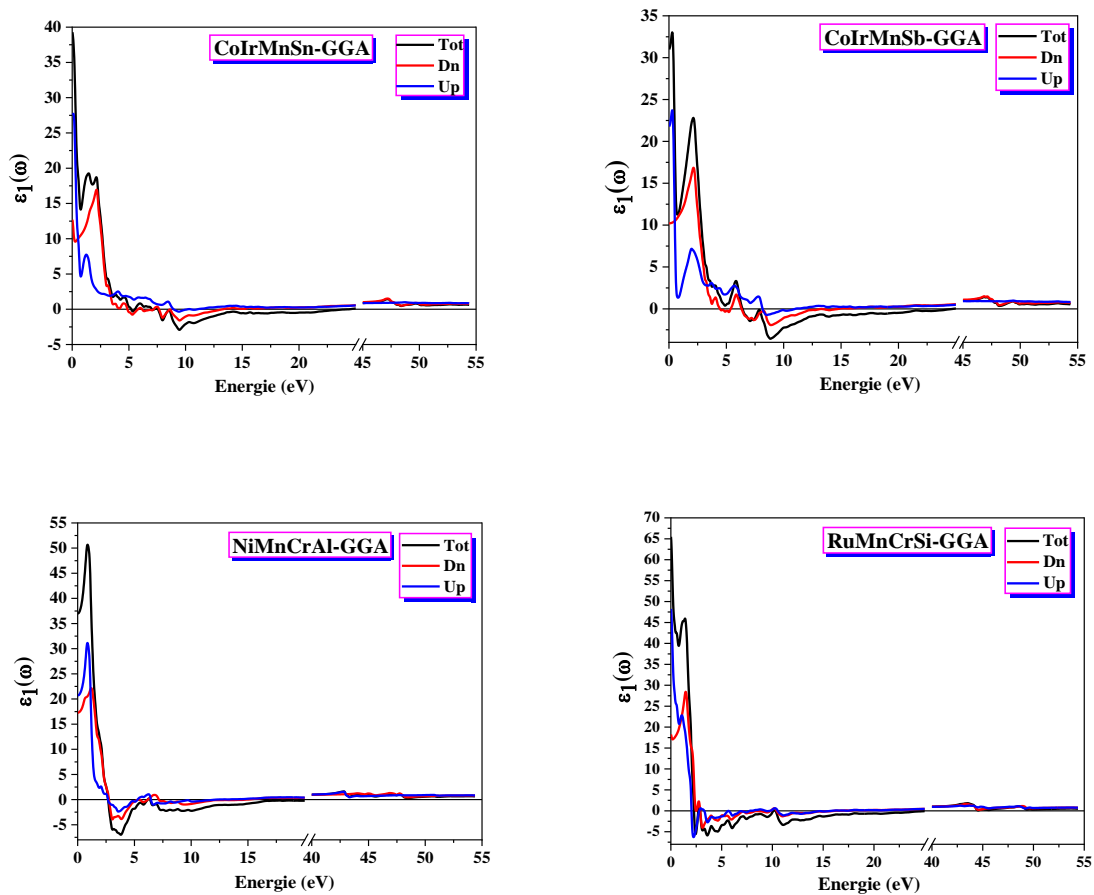


Figure (IV.21) : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons pour les composés CoIrMnSn, CoIrMnSb, NiMnCrAl et RuMnCrSi avec l'approximation mBJ-GGA.

IV.9.3. L'indice de réfraction :

L'indice de réfraction détermine la quantité de la lumière réfléchi après avoir atteint l'interface. Dans les dispositifs optiques, pour la réflexion interne totale, il détermine également l'angle critique. Ces propriétés optiques renforcent son importance dans de nombreuses applications. Les spectres sont représentés sur la Figure (IV.22) où l'indice de réfraction suit généralement la forme de la partie réelle à laquelle il est lié par la relation suivante : $n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)}$. Dans les spectres d'indice de réfraction, les transitions excitoniques provoquent des pics nets au bord de la bande interdite d'énergie. Les indices de réfraction à fréquence zéro des composés sont respectivement ($n=6.28433$, $n=5.57172$, $n=6.08474$, $n=8.12124$), pour les composés CoIrMnSn, CoIrMnSb, NiMnCrAl et RuMnCrSi à l'aide de l'approximation mBJ-GGA. Nous pouvons donc conclure que la valeur maximale de l'indice de réfraction est attribuée au RuMnCrSi. La valeur de l'indice de réfraction augmente avec l'augmentation de la fréquence jusqu'à 1 eV et après cela, elle commence à diminuer jusqu'à 23 eV et elle a également présenté un comportement non linéaire. L'indice de réfraction $n(0)$ statique calculé est résumé dans le même tableau avec $\varepsilon_1(0)$. À notre connaissance, aucune donnée expérimentale ni théorique n'est disponible pour la comparaison.

Tableau (IV.13) : Les valeurs de $\varepsilon_1(0)$ et $n(0)$ calculés des composés CoIrMnSn, CoIrMnSb, NiMnCrAl et RuMnCrSi avec les approximations GGA, mBJ-GGA.

Composés	$\varepsilon_1(0)$			$n(0)$		
	Spins	GGA	mBJ-GGA	Spins	GGA	mBJ-GGA
CoIrMnSb	Up	25.2531	21.7898	Up	5.03172	4.67321
	Down	15.9796	10.2148	Down	4.00001	3.19613
	Total	40.2326	31.0046	Total	6.34966	5.57172
CoIrMnSn	Up	31.0296	27.5824	Up	5.58628	5.26391
	Down	16.9285	12.7041	Down	4.11848	3.57486
	Total	46.9581	39.2865	Total	0.686747	6.28433
RuMnCrSi	Up	60.7105	48.2331	Up	7.85102	6.97787
	Down	19.4217	18.2495	Down	4.40860	4.27666
	Total	79.1322	65.4826	Total	8.94147	8.12124
NiMnCrAl	Up	19.6436	20.7398	Up	4.43256	4.55493
	Down	23.5538	17.2740	Down	4.85436	4.15654
	Total	42.1974	37.0138	Total	6.49709	6.08474

IV.9.4. Le coefficient d'extinction :

L'évolution du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des photons des composés étudiés est illustrée dans la Figure (IV.23). Les spectres sont similaires avec de petites différences de détail. La valeur maximale du coefficient d'extinction $k(\omega)$ observé correspond à l'énergie de 2,9180 eV (0.5654 eV) pour CoIrMnSn (CoIrMnSb) qui appartient à la région visible (infrarouge), due aux transitions interbandes des états minoritaires (majoritaires), et de 2.9281 eV (2.2876 eV) pour NiMnCrAl (RuMnCrSi). Ceci est dû aux transitions interbandes des états minoritaires et majoritaires appartenant à la région visible. Cette valeur correspond au zéro des parties dispersives $\varepsilon_1(\omega)$. L'énergie où le coefficient d'extinction atteint sa valeur maximale est celle où la partie réelle de la fonction diélectrique est nulle. Après ce pic, le coefficient d'extinction diminue rapidement avec l'augmentation des énergies des photons pour tous les composés.

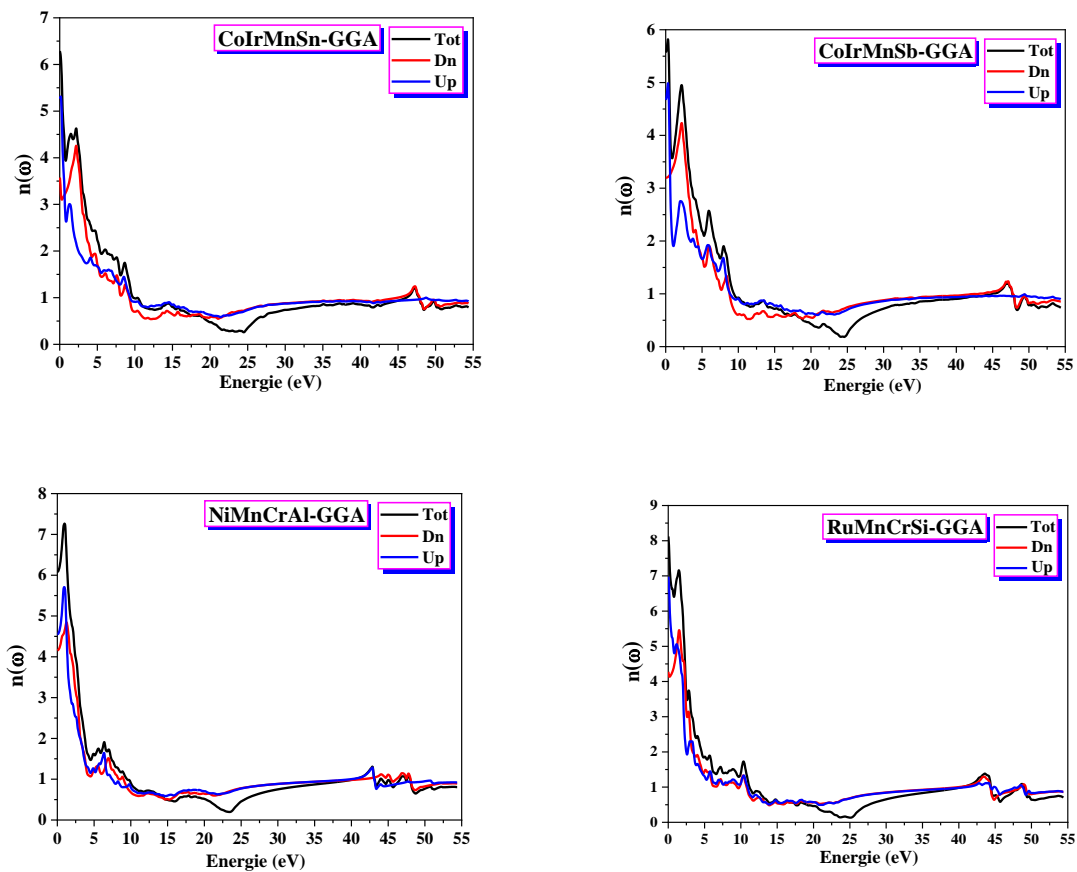


Figure (IV.22) : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie des photons pour les composés CoIrMnSn, CoIrMnSb, NiMnCrAl et RuMnCrSi avec l'approximation mBJ-GGA.

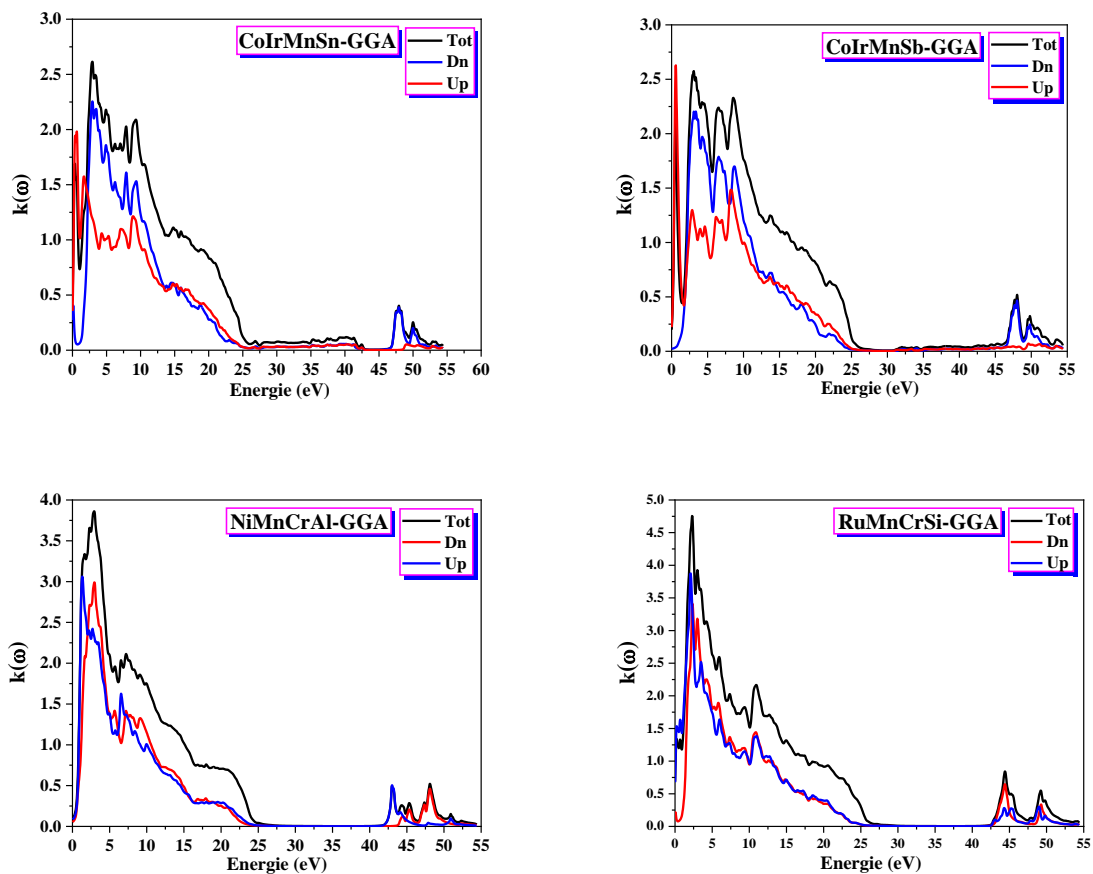


Figure (IV.23) : Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des photons pour les composés CoIrMnSn, CoIrMnSb, NiMnCrAl et RuMnCrSi avec l'approximation mBJ-GGA.

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

IV.9.5. Le spectre de réflectivité :

D'après la Figure (IV.24) la réflectivité $R(\omega)$ a commencé à 31,92 %, 27,39 %, 37,47 % et 38,64 % pour le canal de spin minoritaire et à 46,50 %, 42 %, 40,96 % et 56,45 % pour les états majoritaires, ce qui conduit à une réflectivité totale de 52,80 %, 48,44 %, 51,51 % et 61,17 % pour CoIrMnSn, CoIrMnSb, NiMnCrAl et RuMnCrSi respectivement. Le pic principal a une énergie de 0,0536 eV, 24.1016 eV, 3.0078 eV et 2.3557 eV pour CoIrMnSn, CoIrMnSb, NiMnCrAl et RuMnCrSi, respectivement. Nous avons remarqué que le composé RuMnCrSi a la réflectivité la plus élevée, suivi par NiMnCrAl, ensuite CoIrMnSn et à la fin CoIrMnSb.

IV.9.6. Le coefficient d'absorption :

Le coefficient d'absorption totale $I(\omega)$ en fonction de l'énergie des composés de quaternaires de Heusler étudiés est présenté sur la Figure (IV.25). Le coefficient d'absorption est supérieur (10^4 cm^{-1}).

Pour tous les matériaux : On distingue trois pics b1, b2, et b3. Aux basses énergies, $I(\omega)$ augmente considérablement pour atteindre un pic b1 près de la région ultraviolette proche puis il diminue après il augmente à nouveau pour atteindre un deuxième pic b2 et il diminue à nouveau après il augmente encore une fois pour atteindre un troisième pic b3. Il est à noter que b2 et b3 appartiennent à la région ultraviolette lointaine. Les pics (b1, b2, et b3) sont obtenus à (9.3743 eV, 47.9328 eV, et 50.0009 eV), (9.9729 eV, 43.0076 eV, et 48.0961 eV), (10.9525 eV, 44.3953 eV, et 49,2118 eV) et (10.9798 eV, 44.4226 eV, et 49.2118 eV) pour CoIrMnSn, CoIrMnSb, NiMnCrAl et RuMnCrSi, respectivement. Les transitions interbande et intrabande dans le spectre de bande électronique entre diverses symétries élevées sont responsables de la production de ces pics. Alors dans la région ultraviolette, il a été noté que pour tous les composés, les pics d'absorption les plus élevés se produisent. Ensuite, ces composés peuvent bien absorber le spectre ultraviolet faible et moyen, comme le montre la Figure (IV.25). Les spectres d'absorption indiquent des maximums dans un intervalle d'énergie entre 6.0817-22.8167 eV, 47.2798-48.5043 eV, 49.6744-50.6812 eV pour CoIrMnSn, 5.8368-23.9596 eV, 47.0621-48.5043 eV, 49.2934-51.3615 eV pour CoIrMnSb, 2.3265-23.0344 eV, 42.7627-43.4974 eV, 47.0893-48.9124 eV pour NiMnCrAl, 2.1633-24.2861 eV, 43.9328-45.6471 eV,

48.8308-49.9465 eV pour RuMnCrSi. Le RuMnCrSi a le coefficient d'absorption le plus élevé, suivi par le NiMnCrAl, ensuite le CoIrMnSb et enfin CoIrMnSn. Nous pouvons donc considérer que ces matériaux quaternaires de Heusler peuvent être utilisés comme dispositifs optoélectroniques car ils ont une large bande d'absorption avec une forte intensité d'absorption. Cependant, pour tous les composés, deux pics nets sont observés et peuvent être liés aux transitions nettes qui se produisent entre les bandes de conduction et de valence bien séparées.

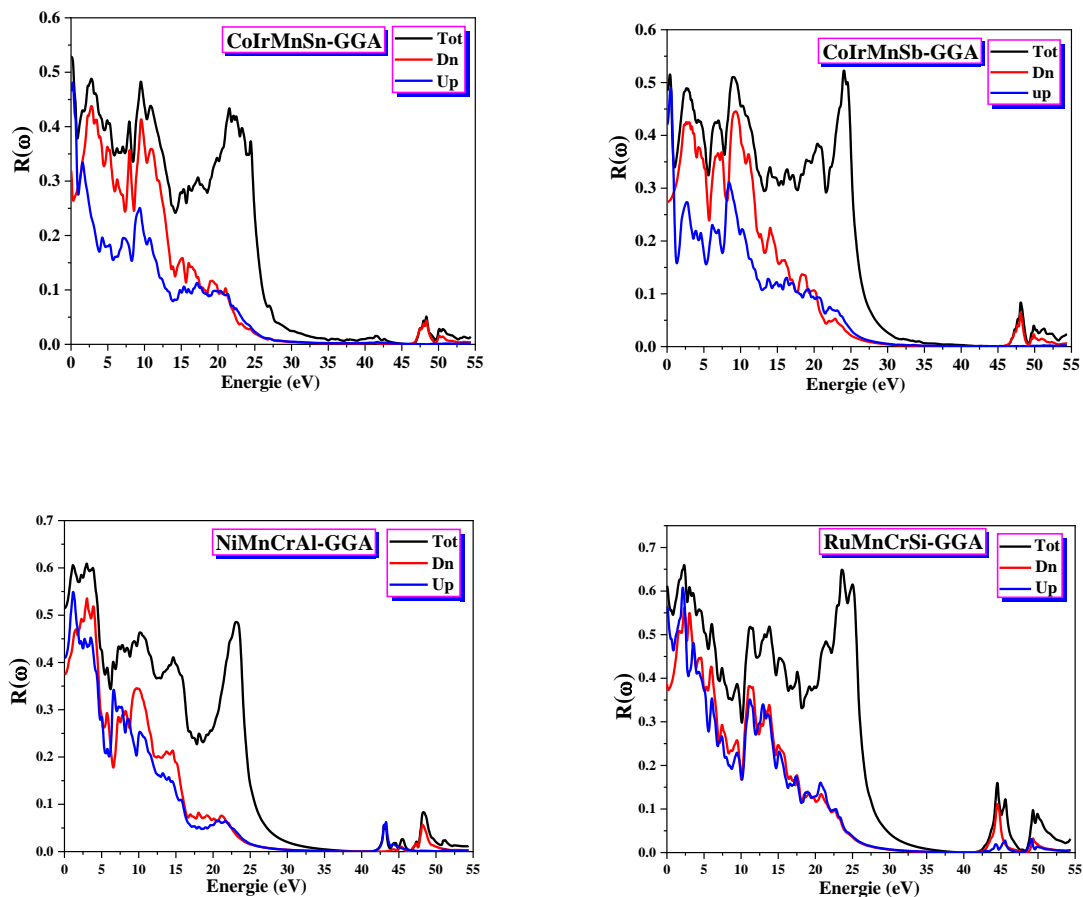


Figure (IV.24) : Variation des spectres de réflectivité en fonction de l'énergie des photons pour les composés CoIrMnSn, CoIrMnSb, NiMnCrAl et RuMnCrSi avec l'approximation mBJ-GGA.

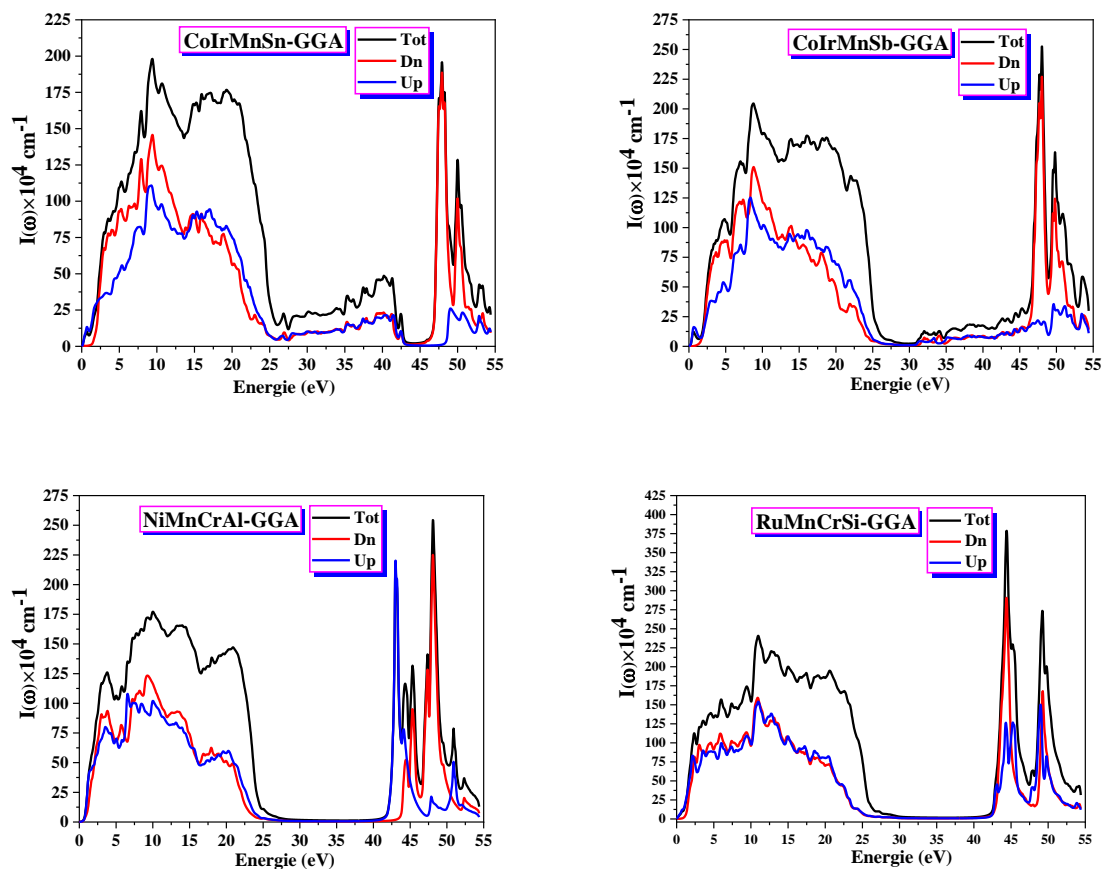


Figure (IV.25) : Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons pour les composés CoIrMnSn, CoIrMnSb, NiMnCrAl et RuMnCrSi avec l'approximation mBJ-GGA.

IV.7. La conductivité optique :

La conductivité optique $\sigma(\omega)$ relie le champ électrique oscillant $E(\omega)$ à la densité du courant $j(\omega)$ de la manière suivante [33] :

$$j(\omega) = E(\omega)\sigma(\omega) \quad (\text{IV-18})$$

Et quand $\omega \rightarrow 0$, il se convertit en conductivité électrique. Il a une relation directe avec la partie imaginaire de la fonction diélectrique, et sa partie réelle peut être calculée par la relation suivante [31] :

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_2 \quad (\text{IV-19})$$

Plusieurs pics correspondant aux transitions entre les bandes sont présents dans le spectre de conductivité optique présenté dans la Figure (IV.26). Des arêtes vives apparaissent entre 2.721-11.1430 eV, 47.0893-50.8444 eV pour CoIrMnSn, 2.2449-9.5648 eV, 46.6267-52.2050 eV pour CoIrMnSb, 1.0204-10.4899 eV, 42.5178-49.1301 eV pour NiMnCrAl, 1.2925-12.7757 eV, 43.2253-50.2730 eV pour RuMnCrSi, dans la région ultraviolette.

IV.8. La fonction de perte d'énergie :

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

$$L(\omega) = \text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right) \quad (\text{IV-20})$$

Cela peut aussi être écrit comme suit

$$L(\omega) = \left(\frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right) \quad (\text{IV-21})$$

Comme le montre la Figure (IV.27):

Les spectres de perte d'énergie montrent des valeurs significatives dans la région d'énergie comprise entre 22.4358 eV et 25.42905 eV pour CoIrMnSn. Le pic intense est observé à une énergie de 24.5855 eV. En ce qui concerne CoIrMnSb, son intervalle d'énergie est de 23.3609-25.6185 eV et se caractérise par une perte d'énergie importante. Le pic le plus élevé est à 24.8499 eV. Le pic intense est observé à une énergie de 23.7614 eV (25.5090 eV) eV pour NiMnCrAl (RuMnCrSi). Les spectres

de perte d'énergie montrent des valeurs significatives dans la région d'énergie entre 22.4358-24.4494 eV (24.1229-26.2998) eV pour NiMnCrAl (RuMnCrSi).

Notez que pour les composés CoIrMnSn, CoIrMnSb, NiMnCrAl et RuMnCrSi, le pic principal se produit lorsque $\varepsilon_2(\omega)$ est très petit et $\varepsilon_1(\omega)$ atteint à nouveau zéro. La fréquence du plasma ω_p est le pic moyen de la fonction de perte d'énergie. Par conséquent, à titre d'exemple, l'énergie plasmatique $\hbar\omega_p$ de sa position de pic est de 24.5855 eV, 24.8499 eV, 23.7614 eV et 25.5090 eV pour CoIrMnSn, CoIrMnSb, NiMnCrAl et RuMnCrSi respectivement. Alors, la fréquence plasmatique ω_p est de $3.7445 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$, $3.8437 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$, $4.0122 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ et $3.9502 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ pour les composés quaternaires de Heusler CoIrMnSn, CoIrMnSb, NiMnCrAl et RuMnCrSi respectivement.

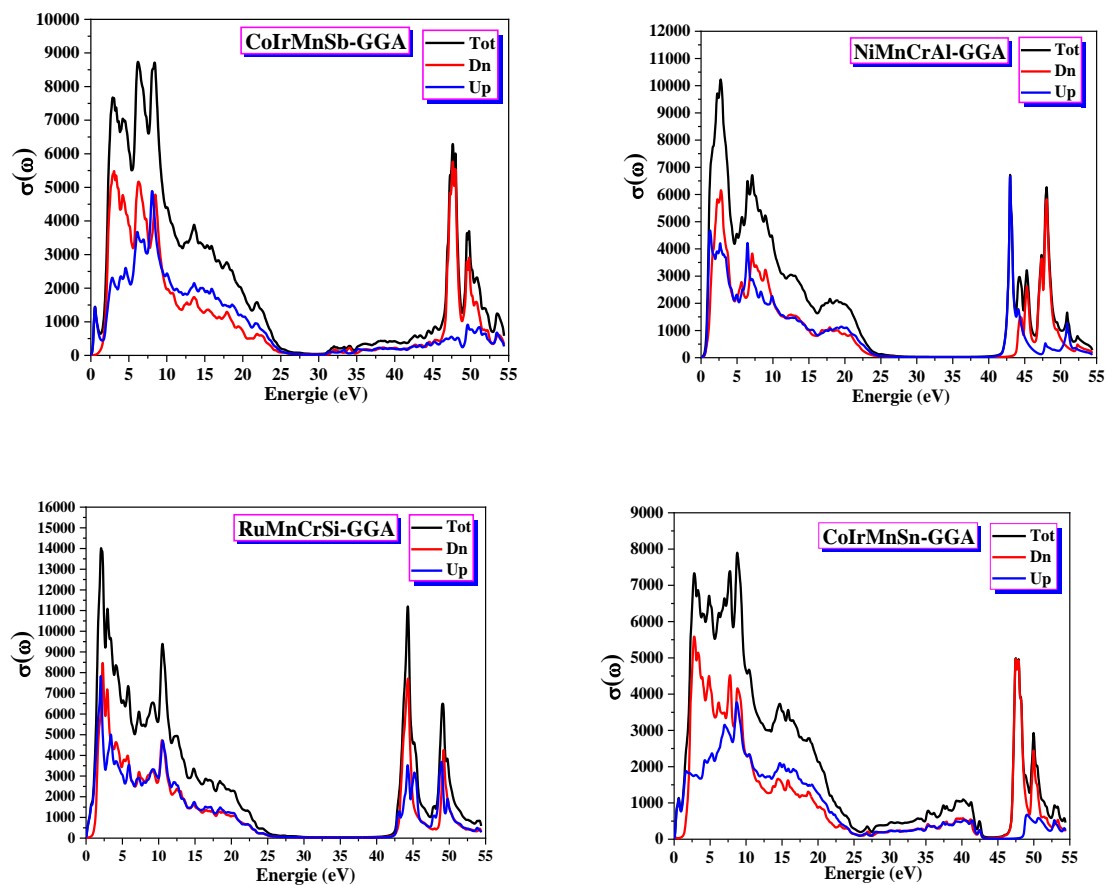


Figure (IV.26) : Variation de la conductivité optique en fonction de l'énergie des photons pour les composés CoIrMnSn, CoIrMnSb, NiMnCrAl et RuMnCrSi avec l'approximation mBJ-GGA.

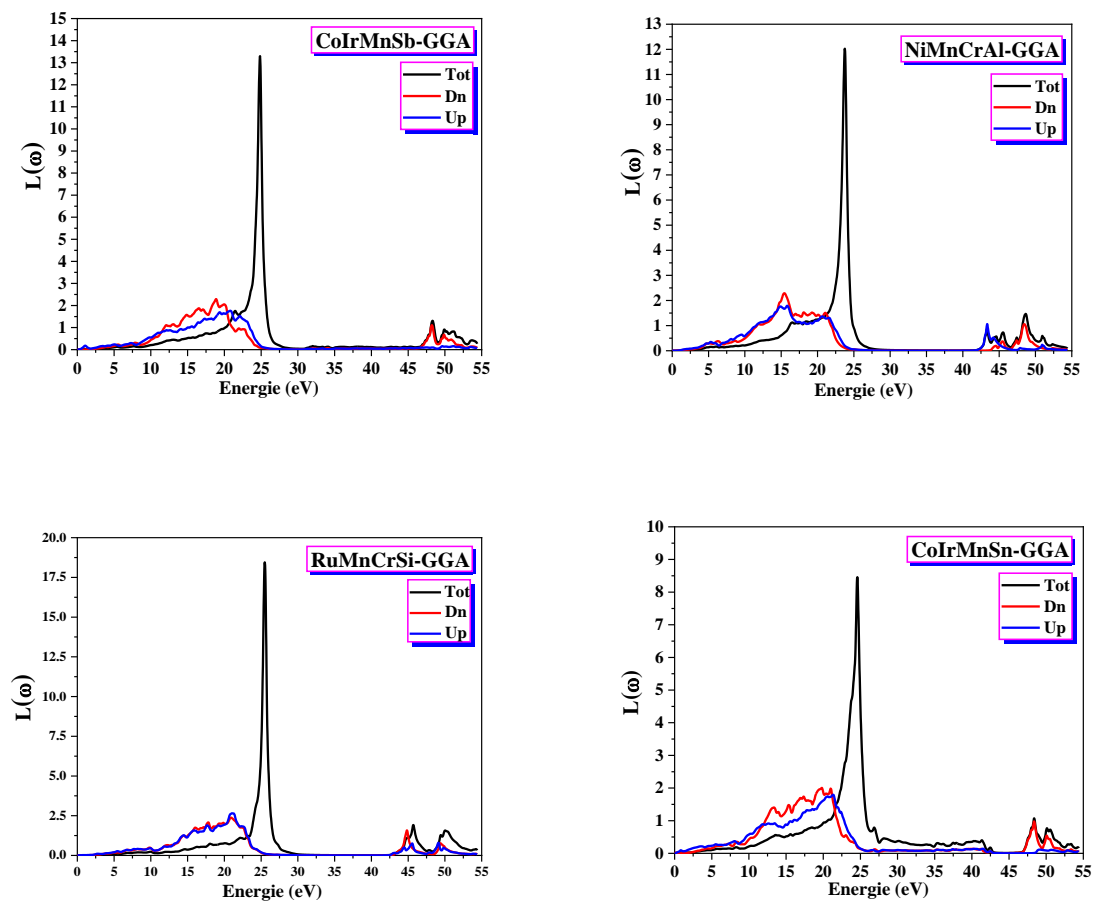


Figure (IV.27) : Variation de la fonction de perte d'énergie en fonction de l'énergie des photons pour les composés CoIrMnSn, CoIrMnSb, NiMnCrAl et RuMnCrSi avec l'approximation mBJ-GGA.

Références:

- [1] V. Alijani, J. Winterlik, G. H. Fecher, S. S. Naghavi and C. Felser, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 184428.
- [2] R. Haleoot, B. Hamad, *J. Phys. Condens. Matter* 32 (2020) 075402.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, *WIEN97, Vienna University of Technology* (1997).
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [5] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* 100(13) (2008) 136406.
- [6] A. D. Becke and E. R. Johson, *J. chem. Phys.* 124 (2006) 221101.
- [7] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 1748.
- [8] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev, B* 13 (1976) 5188.
- [9] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 244.
- [10] S. Nepal, R. Dhakal, I. Galanakis, S. M. Winter, R. P. Adhikari, and G. C. Kaphle, *Phys. Rev. Materials* 6 (2022) 114407.
- [11] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 174429.
- [12] K. Ozdoğan, E. S. Aslanoglu, and I. Galanakis, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 193903.
- [13] R. Dhakal, S. Nepal, I. Galanakis, R. P. Adhikari, and G. C. Kaphle, *J. Alloys Compd.* (2021) 160500.
- [14] R. Dhakal, S. Nepal, R. Ray, R. Paudel, and G. Kaphle, *J. Magn. Magn. Mater.* 503 (2020) 166588.
- [15] S. Nepal, R. Dhakal, and I. Galanakis, *Mater. Today Commun.* 25(2020) 101498.
- [16] I. I. Mazin, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 1427–30.
- [17] S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 4869.
- [18] H. Mathieu, *4 Ed. Masson* 21-30 (1998) 419-420.
- [19] N. V. Smith, *Phys. Rev. B* 3 (1971) 1862.
- [20] F. Bassani, G. Pastori, Parravicini, *Pergamon Press, Oxford*, (1973).
- [21] C. Ambrosch-Draxl, R. Abt, The Calculation of Optical Properties Within WIEN97, ICTP Lecture Notes 1998, unpublished; S. Sharma, C. Ambrosch-Draxl, M.A. Khan, P. Blaha, S. Auluck, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 8610.
- [22] C. A. Draxl, R. Abt, *ICTP lecture notes, unpublished*, (1998).
- [23] P. Y. Yu, M. Cardona, *Berlin: Springer-Verlag*, (1999) 233.
- [24] A. Delin, A. O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M. S. Brooks, T. Gasche, et al. *Phys. Rev. B* 54 (1996) 1673.
- [25] M. Dressel, G. Gruner, *Cambridge University Press*. (2002).

- [26] G. Murtaza, B. Amin, S. Arif, M. Maqbool, I. Ahmad, A. Afaq, S. Nazir, M. Imran, et M. Haneef, *Computational Materials Science*. 58 (2012) 71.
- [27] J. L. Erskine et E. A. Stern, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 5016.
- [28] D. R. Hartree. *Proc. Camb. Philos. Soc.* 24 (1928) 89.
- [29] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager III, E.E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M.
- [30] F. Wooten, *Academic press New York and London* (1972), Olson, et S. R. Kurtz, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 1221.
- [31] A. Bakhshayeshi, M. M. Sarmazdeh, R. T. Mendi, A. Boochani: *J. Electron. Mater* 1.
- [32] D. R. Penn, *Phys. Rev. B* 128 (1962) 2093.
- [33] J. M. Khoshman, P. Jakkala, D. C. Ingram, M. E. Kordesch: *J. NonCryst. Solids* 31 (2016) 440.
- [34] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo: *Computer Physics Communications* 1 (2006) 175.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Cette étude fournit une analyse théorique des attributs physiques variés affichés par les composés Heusler quaternaires CoIrMnZ (où Z représente Sb ou Sn) et XMnCrZ (où X représente Ru ou Ni et Z représente Al ou Si). L'étude a été réalisée en utilisant la technique FP-LAPW avec des ondes planes augmentées linéarisées. L'importance technologique et industrielle des alliages Heusler a éveillé notre curiosité, nous incitant ainsi à entreprendre une recherche sur eux. Cette étude est centrée sur l'examen des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés Heusler quaternaires, avec un accent particulier sur CoIrMnZ (où Z représente Sb ou Sn) et XMnCrZ (où X représente Ru ou Ni, et Z représente Al ou Si).

Les composés Heusler quaternaires CoIrMnZ ($Z = \text{Sb, Sn}$) et XMnCrZ ($X = \text{Ru, Ni}$ et $Z = \text{Al, Si}$) manifestent trois catégories structurales distinctes. Par conséquent, un examen complet a été effectué sur chaque catégorie, et une comparaison a été faite entre les énergies de leurs états fondamentaux respectifs. Parmi les différentes configurations disponibles, les composés quaternaires de Heusler démontrent l'état ferromagnétique. Les composés CoIrMnSn , CoIrMnSb et RuMnCrSi présentent un comportement de type III dans leur état actuel. En revanche, le composé NiMnCrAl présente un comportement de type I.

L'enquête actuelle démontre que le paramètre de réseau optimisé des composés quaternaires Heusler CoIrMnZ (où Z représente Sb ou Sn) et XMnCrZ (où X représente Ru ou Ni et Z représente Al ou Si) présente un degré d'accord souhaitable avec la valeur théorique documentée par Népal et al. Les phases ferromagnétiques des composés Heusler, à savoir CoIrMnSn , CoIrMnSb , RuMnCrSi et NiMnCrAl , présentent des niveaux distincts de module de compressibilité. Le composé RuMnCrSi présente le module de compressibilité le plus élevé dans sa phase ferromagnétique, suivi par CoIrMnSn , NiMnCrAl et CoIrMnSb , par ordre décroissant.

Cette étude représente la révélation initiale des paramètres d'énergie de l'état fondamental V , B_0 et B' relatifs aux composés quaternaires de Heusler, à savoir Heusler CoIrMnSn , CoIrMnSb , RuMnCrSi et NiMnCrAl . En ce qui concerne la littérature actuelle, il y a un manque d'informations publiées concernant les valeurs du module de masse de ces substances remarquables.

Cette étude représente la révélation initiale des paramètres d'énergie de l'état fondamental V , B_0 et B' pour les composés quaternaires de Heusler, à savoir Heusler CoIrMnSn ,

Conclusion générale

CoIrMnSb, RuMnCrSi et NiMnCrAl. D'après les recherches actuelles, il n'existe aucune donnée publiée concernant les valeurs de module de masse de ces matériaux remarquables.

Ainsi dans le canal de spin minoritaire et en employant l'approximation mBJ-GGA les composés quaternaires de Heusler CoIrMnSn-**Type III**, CoIrMnSb-**Type III** et RuMnCrSi-**Type III** et NiMnCrAl-**Type I** présentent une bande interdite de 1.008 eV, 0.806 eV, 0 eV, et 0.585 eV, respectivement. On peut conclure que nos matériaux sont des **demi-métaux** à l'aide de l'approximation mBJ-GGA.

Les composés chimiques CoIrMnSn et CoIrMnSb présentent des propriétés ferromagnétiques et possèdent un moment magnétique cumulé de $5 \mu_B$ et $6 \mu_B$, respectivement. Les composés NiMnCrAl et RuMnCrSi présentent des caractéristiques ferrimagnétiques avec un moment magnétique combiné de $2 \mu_B$ et $1 \mu_B$, respectivement. Les composés quaternaires de Heusler RuMnCrSi et NiMnCrAl présentent un moment magnétique dominant dans leur comportement magnétique total, qui peut être attribué aux moments magnétiques locaux des atomes de chrome (Cr) et de manganèse (Mn), respectivement. Les composés quaternaires de Heusler CoIrMnSb et CoIrMnSn présentent une contribution dominante au moment magnétique total des moments magnétiques locaux des atomes de chrome (Co) et de manganèse (Mn), tandis que la contribution de l'atome d'Iridium (Ir) est relativement faible. La règle de Slater-Pauling $MT_{\text{Tot}} = (N_V - 24)\mu_B$ est respectée par tous nos composés.

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

Abstract

In recent years, there has been a notable surge of interest in Quaternary Heusler alloys, particularly in CoIrMnZ (where Z represents Sb or Sn) and XMnCrZ (where X represents Ru or Ni and Z represents Al or Si), owing to their distinct structural, electronic, magnetic, and optical characteristics. The aforementioned alloys display a confluence of advantageous characteristics, rendering them auspicious contenders for diverse applications such as photovoltaic cells, optical fibers, thermoelectric modules, and spintronic sensors. The Heusler crystal structure governs the structural characteristics of CoIrMnZ (Z = Sb or Sn) and XMnCrZ (X = Ru or Ni and Z = Al or Si) alloys. This structure is typically composed of two face-centered cubic sublattices that interpenetrate each other. The present configuration enables the creation of a diverse array of stable compositions that possess adjustable lattice parameters, thereby permitting customization of material characteristics. The alloys in question exhibit intricate band structures with a variety of characteristics, including spin-polarized bands, half-metallicity, or semiconducting behaviour, contingent upon the particular alloy composition and the selection of the Z element, from an electronic standpoint. The aforementioned characteristic holds significant importance in spintronics, a field where the regulation of spin polarisation and transport characteristics is imperative. The alloys CoIrMnZ (Z = Sb, Sn) and XMnCrZ (X = Ru, Ni and Z = Al, Si) display a range of magnetic characteristics, including ferromagnetism and ferrimagnetism, in relation to their composition and external factors such as temperature or strain. The comprehension and regulation of these magnetic characteristics are crucial in the advancement of sophisticated magnetic storage and spintronic technologies. The alloys under consideration exhibit noteworthy optical properties, rendering them promising for employment in the fields of magneto-optics and optoelectronics. The introduction of diverse Z elements results in alterations in the electronic structure, which in turn affects the optical characteristics such as refractive indices, absorption spectra, and bandgap energies. The aforementioned characteristics facilitate the adjustment of the optical reaction of the alloy to cater to particular use cases. The potential for technological advancement in various fields through the further investigation and examination of these alloy systems is significant.

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

Résumé

Ces dernières années, les alliages de Heusler quaternaires ont connu un regain d'intérêt notable, en particulier le CoIrMnZ (où Z représente Sb ou Sn) et le XMnCrZ (où X représente Ru ou Ni et Z représente Al ou Si), en raison de leurs caractéristiques structurales, électroniques,

magnétiques et optiques distinctes. Les alliages susmentionnés présentent une confluence de caractéristiques avantageuses, ce qui les rend propices à diverses applications telles que les cellules photovoltaïques, les fibres optiques, les modules thermoélectriques et les capteurs spintroniques. La structure cristalline de Heusler régit les caractéristiques structurales des alliages CoIrMnZ (où Z représente Sb ou Sn) et XMnCrZ (où X représente Ru ou Ni et Z représente Al ou Si). Cette structure est typiquement composée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées qui s'interpénètrent. La présente configuration permet de créer une gamme variée de compositions stables qui possèdent des paramètres de réseau réglables, ce qui permet de personnaliser les caractéristiques du matériau. Les alliages en question présentent des structures de bandes complexes avec une variété de caractéristiques, y compris des bandes polarisées en spin, une demi-métallicité ou un comportement semi-conducteur, en fonction de la composition particulière de l'alliage et de la sélection de l'élément Z, d'un point de vue électronique. La caractéristique susmentionnée revêt une importance significative en spintronique, un domaine où la régulation de la polarisation du spin et des caractéristiques de transport est impérative. Les alliages CoIrMnZ (Z = Sb, Sn) et XMnCrZ (X = Ru, Ni et Z = Al, Si) présentent une série de caractéristiques magnétiques, y compris le ferromagnétisme et le ferrimagnétisme, en fonction de leur composition et de facteurs externes tels que la température ou la déformation. La compréhension et la régulation de ces caractéristiques magnétiques sont cruciales pour l'avancement des technologies sophistiquées de stockage magnétique et de spintronique. Les alliages étudiés présentent des propriétés optiques remarquables, ce qui les rend prometteurs dans les domaines de la magnéto-optique et de l'optoélectronique. L'introduction de divers éléments Z entraîne des modifications de la structure électronique, ce qui affecte les caractéristiques optiques telles que les indices de réfraction, les spectres d'absorption et les énergies de la bande interdite. Les caractéristiques susmentionnées facilitent l'ajustement de la réaction optique de l'alliage pour répondre à des cas d'utilisation particuliers. Le potentiel de progrès technologique dans divers domaines grâce à l'étude et à l'examen plus approfondis de ces systèmes d'alliage est important.

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

ملخص

حظيت سبائك Heusler الرباعية، على وجه التحديد RuMnCrSi و CoIrMnSn , CoIrMnSb , NiMnCrAl باهتمام كبير في السنوات الأخيرة نظرًا لخصائصها الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية والبصرية الفريدة. تعرض هذه السبائك مجموعة من السمات المفضلة، مما يجعلها مرشحة واعدة لتطبيقات مختلفة، بما في ذلك الخلايا الكهروضوئية والألياف الضوئية والوحدات الكهروحرارية وأجهزة الاستشعار المغزلية. تخضع الخصائص الهيكلية لسبائك CoIrMnSn , CoIrMnSb , NiMnCrAl و RuMnCrSi للبنية البلورية Heusler، والتي تتكون عادةً من شبكتين فرعيتين متداخلتين

مركزهما الوجه. يسهل هذا التكوين تشكيل مجموعة واسعة من التراكيب المستقرة مع معلمات شبكية قابلة للضبط، مما يسمح بتخصيص خصائص المواد. من منظور إلكتروني، تمتلك هذه السبائك هياكل نطاقات معقدة ذات ميزات متنوعة، مثل العصابات المستقطبة الدورانية، أو نصف معدنية، أو سلوك شبه موصل، اعتمادًا على تركيبة السبائك المحددة واختيار عنصر Z. هذه السمة مهمة للتطبيقات spintronic، حيث يكون التحكم في استقطاب الدوران وخصائص النقل أمرًا ضروريًا. فيما يتعلق بالخصائص المغناطيسية، تُظهر سبائك RuMnCrSi و CoIrMnSn، CoIrMnSb، NiMnCrAl سلوكًا مغناطيسيًا متنوعًا، بما في ذلك المغناطيسية الحديدية، و فيريمانيتز، والتي يمكن تعديلها عن طريق تغيير تكوين السبيكة والعوامل الخارجية مثل درجة الحرارة أو الإجهاد. يعد فهم هذه الخصائص المغناطيسية والتحكم فيها أمرًا حيويًا لتطوير أجهزة التخزين المغناطيسية المتقدمة والأجهزة spintronic. الخصائص البصرية لهذه السبائك هي أيضًا ذات أهمية، لأنها توفر تطبيقات محتملة في علم البصريات المغناطيسية والإلكترونيات الضوئية. يؤدي دمج عناصر Z المختلفة إلى اختلافات في البنية الإلكترونية، مما يؤدي إلى تعديلات في الخصائص البصرية مثل طاقات فجوة الحزمة، وأطياف الامتصاص، ومؤشرات الانكسار. تتيح هذه الميزات ضبط الاستجابة الضوئية للسبيكة لتطبيقات محددة. المزيد من البحث والاستكشاف لأنظمة السبائك هذه يبشر بالخير لتطوير التكنولوجيا في مختلف المجالات.

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