

N°d'ordre :

Université de Saida- Dr. Moulay Tahar
Faculté Sciences

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat en Sciences

Filière : PHYSIQUE

Spécialité : Physique des matériaux

Par :

HOCINE Hayat

Thème :

Prospection de la demi-métallicité dans des nouveaux composés Heusler



Thèse soutenue le 08 /12/2022 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	ZEMOULI Mostefa	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
02	AMARA Kadda	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Rapporteur
03	EL KEURTI Mohammed	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur
04	BELFEDAL Abdelkader	Prof.	Université de Mascara – M.Stambouli	Examineur
05	MOKADDEM Allel	Prof.	Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh	Examineur
06	BERBER Mohammed	Prof.	Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh	Examineur

Année universitaire 2022-2023

Remerciements

Tout d'abord, Je remercie Dieu le tout-puissant de m'avoir donné courage, patience et force durant toutes ces années de recherche.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire d'Etudes Physico-Chimique (LEPC) de l'Université Dr. Moulay Tahar.

*Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à notre directeur du Laboratoire le Professeur **Mohammed ELKEURTI** qui se donne à fond pour que le laboratoire donne ces meilleurs fruits.*

*Ma plus profonde gratitude va bien évidemment à mon directeur de thèse Monsieur le Professeur **Kadda AMARA**, qui m'a proposée ce travail de thèse et qui m'a encouragée, soutenue et orientée tout au long de ces dernières années de recherches.*

*Je remercie vivement Monsieur **Mostefa ZEMOULI** Maître de Conférence au sein de l'université de Saida qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse et juger mon travail.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur, **Abdelkader BELFEDAL** Professeur à l'université de Mascara, d'avoir consacré une partie de son temps à l'examen de ce travail,*

*Mes remerciements vont, également, au Professeur **Allel MOKADDEM** du centre universitaire de D'El Bayadh, d'avoir accepté de juger ce travail et de faire partie du jury.*

*Merci à Monsieur **Mohammed BERBER** Professeur au sein du centre universitaire de D'El Bayadh, d'avoir accepté de juger et d'examiner ce travail.*

*Je remercie une autre fois Monsieur le Professeur **Mohammed ELKEURTI**
d'avoir accepté de faire partie du jury.*

*Je suis particulièrement reconnaissante envers ma chère sœur et ma collègue
Friha KHELFAOUI Maitre de Conférence au sein de l'université de Saida qui
m'a beaucoup aidée, encouragée et soutenue pour arriver à réaliser ce travail.*

*Mes remerciements vont aussi aux membres de notre équipe de Laboratoire
chacun par son nom.*

*Que tous ceux et celles qui m'ont aidée de près ou de loin durant cette
recherche, trouvent ici mes remerciements les plus vifs et ma reconnaissance la
plus profonde.*

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À mes plus chers parents adoptives et biologiques,

À mon cher mari,

À mes chers enfants

À mon cher frère et mes chères sœurs,

À mes chères amies,

Et à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Table des matières

Introduction générale	12
Références	15

CHAPITRE I ***Cadre Théorique***

I	Cadre Théorique : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	18
I.1	Introduction	18
I.2	Equation de Schrödinger d'un solide	19
I.3	Approximations pour l'équation de Schrödinger	21
I.3.1	Approximation de Born-Oppenheimer	21
I.3.2	Approximation de Hartree et correction de Hartree-Fock	22
I.3.3	Théorie de la fonctionnelle de la densité	25
I.3.3.1	Théorème de densité de Hohenberg et Kohn	26
I.3.3.2	Théorème Kohn-Sham	27
I.3.3.3	Fonctionnelle d'échange-corrélation	30
I.3.3.3.a	Approximation de la densité locale (LDA)	31
I.3.3.3.b	Fonctionnelles (Approximation du gradient généralisé) GGA	32
I.3.3.3.c	Fonctionnelles hybrides	33
I.3.3.3.d	Approximation DFT+U	34
I.4	Résolution des équations de Kohn-Sham	35
I.4.1	Différentes méthodes pour la résolution des équations de KS	35
I.4.1	Différentes méthodes pour la résolution des équations de KS	35
I.4.2	Théorème de Bloch et la base des ondes planes	36
I.4.3	Intégration et échantillonnage de la zone de Brillouin	37
I.4.4	Méthode du pseudo potentiel	38
	Références	41

CHAPITRE II

Méthode des Ondes Planes Linéairement Augmentées à Potentiel Total (FP-LAPW)

II	Méthode des Ondes Planes Linéairement Augmentées à Potentiel Total (FP-LAPW)	45
II.1	Introduction	45
II.2	Méthode des Ondes Planes	46

II.3	Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)	48
II.4	Méthode des Ondes Planes Linéairement Augmentées à Potentiel Total (FP-LAPW)	51
II.4.1	Principe de la Méthode des Ondes Planes Linéairement Augmentées (LAPW)	51
II.4.1.1	Rôles des énergies de linéarisation (E_l)	52
II.4.1.2	Développement en orbitales locales	53
II.4.2	Méthode LAPW+LO	53
II.4.3	Méthode APW+lo	53
II.4.4	Principe de la méthode FP-LAPW	54
II.4.5	Construction des fonctions radiales	56
II.4.6	Fonctions radiales non relativistes	56
II.4.7	Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}	58
II.4.8	Détermination des potentiels	58
II.5.1	Initialisation	59
II.5.2	Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant)	60
II.5.3	Détermination des propriétés	60

CHAPITRE III **Spintronique et les alliages Heusler**

III	Spintronique et les alliages Heusler	65
III.1	Introduction	65
III.2	Magnétisme	65
III.2.1	Différentes formes classique de magnétisme	65
III.2.1.1	Diamagnétisme	65
III.2.1.2	Paramagnétisme	66
III.2.1.3	Ferromagnétisme	67
III.2.1.4	Antiferromagnétisme	68
III.2.1.5	Ferrimagnétisme	69
III.2.2	Interactions magnétiques	70
III.2.2 .1	Echange direct	70
III.2.2.2	Super-échange	71
III.2.2 .3	Echange dans les métaux 3d	73
III.2.2.4	Double échange	74
III.2.2.5	Echange indirect Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY)	75

III.3	La spintronique	76
III.3.1	Magnéto-Résistance Géante (GMR)	76
III.3.2	Magnéto-Résistance Tunnel (TMR)	78
III.3.3	Polarisation de spin	79
III.4	Matériaux demi-métalliques	80
III.4.1	Définition d'un demi-métal	80
III.4.2	Demi-métaux pour la spintronique	81
III.5	Alliages Heusler	83
III.5.1	Introduction	83
III.5.2.	Nomenclature des alliages Heusler	85
III.5.2.1	Alliages half-Heusler	85
III.5.2.2.	Alliages Heusler	85
III.5.3	Structure cristalline des alliages d'Heusler et leur applications	86
III.5.3.1	Alliages full-Heusler	86
III.5.3.2	Alliages Half-Heusler	91
III.5.3.3.	Alliages d'Heusler inverses	93
III.5.3.4.	Alliages d'Heusler quaternaires	94

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

IV	Résultats et discussions	100
IV.1.	Introduction	100
IV.2.	<i>Méthode de calcul</i>	100
IV.3.	Résultats et discussions	102
IV.3.1	Propriétés structurelles	102
IV.3.2	Propriétés élastiques	106
IV.3.3	Propriétés magnéto-électroniques	108
IV.3.3.1	Propriétés électroniques	108
IV.3.3.2	Propriétés Magnétiques	114
IV.3.4	Déformation hydrostatique et déformation tétragonale	117
Conclusion générale et perspectives		126

Liste des tableaux

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Tableau I.1	Hiérarchie des principales familles de fonctionnelles d'échange-corrélation.	30
Tableau III.1	Un aperçu des combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux.	84
Table III.2	Nombre, nature et distance des premiers voisins de chaque type d'atomes dans un alliage full-Heusler X_2YZ de structure $L2_1$. a_0 est le paramètre de maille de l'alliage.	86
Tableau III.2	Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type $C1_b$.	92
Tableau III.3	Les trois types possible de la structure des Heusler quaternaire ($XX'Y'Z$).	94
Tableau IV. 1	Arrangements atomiques possibles des composés Heusler quaternaires $TiZrIrZ$ ($Z=Al, Ga, In$).	102
Tableau IV.2	Paramètre de réseau calculé a_0 (Å), le module de compression B (GPa), est sa dérivée B' et l'énergie de formation par cellule E_f (eV) pour les phases FM, AFM et NM correspondant à l'arrangement atomique de type I des composés $TiZrIrZ$ ($Z = Al, Ga, In$).	105
Tableau IV. 3	Constantes élastiques (C_{11}, C_{12}, C_{44}), module de cisaillement (G), module d'Young (E), paramètre anisotrope (A), rapport (B/G) et coefficient de Poisson (ν) pour le composé $TiZrIrZ$ ($Z = Al, Ga, In$).	107
Tableau IV.4	Moments magnétiques totaux (M_t) et Moments magnétiques interstitiels (M_i) en μB calculés dans la cellule unitaire de $TiZrIrZ$ ($Z = Al, Ga, In$).	117

Liste des figures

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Figure I.1	(a) système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle ; (b) système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.	28
Figure I.2	Illustration schématique du potentiel réel en Z/r et du pseudo potentiel V_{pseudo} , ainsi que de leurs fonctions d'onde associées, ψ et Ψ_{pseudo} respectivement. A l'intérieur de r_c , le pseudo potentiel est différent de Z/r et les pseudo fonctions d'ondes n'oscillent pas. En dessous de r_c , le potentiel et les fonctions d'ondes de valence sont adoucies.	40
Figure II.1	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle .	49
Figure II.2	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphère atomiques (I) et région interstitielle (II)	51
Figure II.3	L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K).	61
Figure III.1	Diamagnétisme : (a) réseau de spins; (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation $M(H)$; (c) la susceptibilité en fonction de la température $\chi(T)$.	66
Figure III.2	Paramagnétisme : (a) réseau de spins; (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation $M(H)$; (c) la susceptibilité en fonction de la température $\chi(T)$.	67
Figure III.3	Processus d'aimantation dans un matériau ferromagnétique.	67
Figure III.4	Ferromagnétisme : (a) réseau de spins; (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation $M(H)$; (c) la susceptibilité en fonction de la température $\chi(T)$.	68
Figure III.5	Antiferromagnétisme : (a) réseau de spins; (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation $M(H)$; (c) la susceptibilité en fonction de la température $\chi(T)$.	69
Figure III.6	Ferrimagnétisme : (a) réseau de spins; (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation $M(H)$; (c) la susceptibilité en fonction de la température $\chi(T)$.	70
Figure III.7	La courbe de Bethe-Slater présente J_{ij} en fonction de $r/2r_a$, r est la distance interatomique et r_a est le rayon atomique.	71
Figure III.8	Ordre magnétique en fonction du type d'orbitale des cations avoisinants, et description des orbitales 3d du cation et 2p de l'anion. L'angle entre deux cations est fixé à 180° .	72
Figure III.9	Ferromagnétisme d'une bande presque vide.	73
Figure III.10	Antiferromagnétisme d'une bande à moitié pleine.	74

Figure III.11	Double échange: cas de deux ions Mn^{+4} et Mn^{+3} séparés par un ion oxygène. Au même moment où un électron de l'ion Mn^{+4} saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron vers l'autre ion Mn. Ceci n'est possible que si les deux ions de Mn ont leurs spins parallèles.	74
Figure III.12	Représentation schématique de l'interaction d'échange indirect RKKY . (+) et (-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement d de l'ion magnétique situé en site n_0 . \uparrow et \downarrow représentent l'orientation des moments magnétique.	75
Figure III.13.a	Illustration des dispositifs des multicouches GMR.	77
Figure III.13.b	Illustration d'un dispositif TMR.	78
Figure III.14	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)	80
Figure III.15	Illustration des 4 principales phases cristallographiques totalement ordonnée ($L2_1$) ou désordonnées (B2, DO_3 et A2).	87
Figure III.16	Hybridation entre orbitales <i>d</i> des atomes de Co (à gauche), et entre orbitales <i>d</i> des atomes de Co et orbitales <i>d</i> des atomes de Y (à droite).	88
Figure III.17	Illustration du comportement de type Slater-Pauling pour les alliages full-Heusler: moment magnétique de spin par formule unité calculé ab-initio en fonction du nombre d'électrons de valence	89
Figure III.18	Matériaux Half-Heusler obtenus en combinant une structure de type NaCl avec une structure de type ZnS.	92
Figure III.19	Structure régulière et inverse pour les composés Heusler à base de Mn_2 . Les deux structures peuvent être formées pour les composés Heusler à base de Mn_2 en fonction du nombre atomique de l'élément sur la position Y	93
Figure III.20	Structure cristalline des trois types possible des composées Heusler.	94
Figure IV.1	Énergie totale en fonction du volume par cellule de l'alliage Heusler quaternaires TiZrIrAl pour trois arrangements atomiques dans leurs phases FM, NM et AFM.	103
Figure IV.2	Énergie totale en fonction du volume par cellule de l'alliage Heusler quaternaires TiZrIrGa pour trois arrangements atomiques dans leurs phases FM, NM et AFM.	104
Figure IV.3	Énergie totale en fonction du volume par cellule de l'alliage Heusler quaternaires TiZrIrIn pour trois arrangements atomiques dans leurs phases FM, NM et AFM.	104
Figure IV.4	Structures de bandes polarisées en spin calculées pour l'alliages Heusler quaternaire TiZrIrAl.	109
Figure IV.5	Structures de bandes polarisées en spin calculées pour l' alliage Heusler quaternaire TiZrIrGa.	109
Figure IV.6	Structures de bandes polarisées en spin calculées pour l'alliage Heusler	110

	quaternaire TiZrIrIn.	
Figure IV.7	Les hybridations possibles entre les orbitales d des atomes de transition dans les alliages Heusler TiZrIrZ (Al, Ga, In) pour les électrons de spin-down. Notons que d1, d2, d3, d4, et d5 symbolisent les orbitales d_{xy} , d_{yx} , d_{zx} , d_{yz} , et $d_{x^2-y^2}$, respectivement.	111
Figure IV.8	Densités d'états totales et partielles. Ces densités dépendent du spin pour l'alliage Heusler quaternaire TiZrIrAl.	112
Figure IV.9	Densités d'états totales et partielles. Ces densités dépendent du spin pour les alliages Heusler quaternaires TiZrIrGa.	113
Figure IV.10	Densités d'états totales et partielles. Ces densités dépendent du spin pour les alliages Heusler quaternaires TiZrIrIn.	113
Figure IV.11	Densité de spin des composés TiZrIrZ (Z = Al, Ga, In): avec iso-surfaces de $0,1/\text{Å}^3$. Les couleurs jaune et bleue représentent les densités de spin positives et négatives, respectivement.	115
Figure IV.12	Densité de spin des composés TiZrIrZ (Z = Al, Ga, In): des iso-surfaces de $0,01/\text{Å}^3$. Les couleurs jaune et bleue représentent les densités de spin positives et négatives, respectivement.	116
Figure IV.13	Moments magnétiques total, atomique, et interstitiels (MMIN), CBM, VBM dans le canal de spin minoritaire et la polarisation de spin-up (P) en fonction de la constante de réseau de TiZrIrAl.	117
Figure IV.14	Moments magnétiques total, atomique, et interstitiels (MMIN), CBM, VBM dans le canal de spin minoritaire et la polarisation de spin-up (P) en fonction de la constante de réseau de TiZrIrGa.	118
Figure IV.15	Moments magnétiques total, atomique, et interstitiels (MMIN), CBM, VBM dans le canal de spin minoritaire et la polarisation de spin-up (P) en fonction de la constante de réseau de TiZrIrIn.	118
Figure IV. 16	Moments magnétiques total, atomiques, interstitiels (MMIN), CBM, VBM dans le canal de spin minoritaire et la polarisation de spin-up (P) en fonction du rapport (c/a) pour TiZrIrAl.	120
Figure IV. 17	Moments magnétiques total, atomiques, interstitiels (MMIN), CBM, VBM dans le canal de spin minoritaire et la polarisation de spin-up (P) en fonction du rapport (c/a) pour TiZrIrGa.	120
Figure IV. 18	Moments magnétiques total, atomiques, interstitiels (MMIN), CBM, VBM dans le canal de spin minoritaire et la polarisation de spin-up (P) en fonction du rapport (c/a) pour TiZrIrIn.	121

Introduction générale

Introduction générale

Récemment, une nouvelle classe de matériaux, appelés matériaux Ferromagnétiques Demi-Métalliques (FDM), a suscité de nombreuses réflexions et questionnements quant à leurs applications en spintronique. Ces composés ont une structure électronique qui possède un comportement métallique dans une direction du spin alors qu'il est plutôt semi-conducteur ou isolant dans l'autre direction. Il est utile de rappeler que les matériaux possédant des spins complètement alignés sont les plus souhaitables pour les caractéristiques de certains dispositifs électroniques. Par exemple, un bon alignement des spins serait beaucoup plus avantageux lorsque ces spins sont injectés depuis une électrode ferromagnétique dans un semi-conducteur. En fait, la polarisation complète des spins est l'une des propriétés les plus exceptionnelles caractérisant cette catégorie de matériaux; elle contribue à la bonne performance des appareils magnéto-électroniques comme la magnétorésistance géante (MRG) et la magnétorésistance à effet tunnel (MRT) [1-5]. En outre, le caractère (FDM) de l'alliage Heusler NiMnSb avait déjà été annoncé il y a quelques années par Groot et al. [6]. Quelques années après, des études théoriques ont été initiées afin de considérer la possibilité de trouver ce caractère dans d'autres alliages Heusler [7]. Par ailleurs, un grand nombre de chercheurs sont arrivés à synthétiser plusieurs alliages Heusler. Dans ce contexte, des études théoriques ont suggéré que quelques uns de ces alliages Heusler présentent en effet un comportement FDM. Notons aussi que deux types d'arrangements atomiques possibles des alliages full-Heusler de formule moléculaire X_2YZ peuvent se présenter, selon l'électronégativité des atomes. Le premier est le type Cu_2MnAl (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) pour lequel les atomes X, Y et Z occupent les positions de Wyckoff [4a (0,0,0), 4d (1/2,1/2,1/2)], [4c(1/4,1/4,1/4)], et [4b(3/4,3/4,3/4)], respectivement. Ensuite, il y a celui du type $CuHg_2Ti$ (groupe d'espace $F\bar{4}3m$) où X, Y et Z occupent les positions de Wyckoff telles que X(A) = X : 4a (0, 0, 0), X(B) = X' : 4c (1/4,1/4,1/4), Y : 4d (1/2,1/2,1/2), et Z : 4b (3/4,3/4,3/4) [8].

Dernièrement, un grand nombre de travaux ont été consacrés à l'étude des alliages Heusler quaternaires. Il faut noter que la grande majorité des composés Heusler $XX'YZ$, où X, X' et Y représentent des éléments de transition, et Z est un élément s-p, cristallisent dans la structure cristalline de type $LiMgPdSb$ qui possède une symétrie $F\bar{4}3m$, avec les positions de Wyckoff correspondant à X: 4a (0,0,0), X':4d (1/2,1/2,1/2), Y: 4c(1/4,1/4, 1/4), et Z : 4b(3/4,3/4,3/4) [9-12].

Par ailleurs, des études théoriques ont confirmés la température de Curie élevée et le caractère FDM des alliages Heusler quaternaires $CoFeMnZ$ ($Z = Al, Ga, Si, Ge$), $FeMnCrZ$

(Z = P, As, Sb, Bi, Se, Te) [13-15] et TiZrCoZ (Z=In et Sn)[16, 17]. En outre, il a été montré que les alliages Heusler demi-métalliques quaternaires à base de Ti et Zr, à savoir le ZrFeTiZ (Z=Al,Si et Ge) et ZrNiTiAl, présentent de grands gaps[18]. De plus, il est utile de signaler que la stabilité demi-métallique de ces alliages a été étudiée sous l'effet des contraintes hydrostatiques.

On peut aussi noter d'autres études théoriques et expérimentales intensives sur les alliages Heusler quaternaires ont été réalisées récemment, et de nombreuses propriétés intéressantes ont été discutées [19-26].

Parmi les méthodes ab-initio, la méthode Full Potential –Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) [27] est l'une des méthodes les plus utilisées dans le calcul de l'énergie totale des matériaux. Contrairement aux autres méthodes empiriques et semi-empirique qui utilisent des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres d'entrée, la méthode FP-LAPW n'utilise que les données intrinsèques des matériaux comme la charge électrique ou la masse des atomes constituant la maille (cellule) élémentaire.

Notre étude se focalisera sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques, tels que: l'optimisation structurale, les coefficients d'élasticité, la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle, le moment magnétique, la polarisation de spin pour chaque composé. D'une façon générale, Le travail que nous présentons dans ce manuscrit est réalisé à l'aide de la méthode FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k [28]. Le manuscrit est organisé comme suit:

Après une introduction générale,

- le premier chapitre, décrit le cadre théorique dans lequel a été effectuée cette étude: nous rappelons les principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).
- Dans le second chapitre, nous voyons de manière assez détaillée la méthode d'onde plane augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearised Augmented Plane Wave FP-LAPW) ainsi que le code Wien2k [28] basé sur cette dernière.
- Dans le troisième chapitre, nous avons fait une synthèse succincte sur le magnétisme, la spintronique et des généralités sur les alliages d'Heusler et leurs propriétés.

- Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus concernant les propriétés structurales, électroniques, mécaniques et magnétiques des alliages Heusler TiZrIrZ ($Z = \text{Al, Ga, In}$). Enfin une conclusion récapitule l'essentiel des points abordés et liste les résultats les plus marquants, tout en proposant des voies d'explorations futures.

Références:

- [1] I. Galanakis, Orbital magnetism in the half-metallic Heusler alloys, *Physical Review B*, 71 (2005) 012413.
- [2] J. De Boeck, W. Van Roy, J. Das, V. Motsnyi, Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Dessen, G. Borghs, Technology and materials issues in semiconductor-based magnetoelectronics, *Semiconductor science and technology*, 17 (2002) 342.
- [3] I. Galanakis, P. Mavropoulos, P. Dederichs, Introduction to half-metallic Heusler alloys: electronic structure and magnetic properties, arXiv preprint cond-mat/0510276, (2005).
- [4] I. Žutić, J. Fabian, S.D. Sarma, Spintronics: Fundamentals and applications, *Reviews of modern physics*, 76 (2004) 323.
- [5] S.A. Khandy, I. Islam, D.C. Gupta, A. Laref, Full Heusler alloys (Co₂TaSi and Co₂TaGe) as potential spintronic materials with tunable band profiles, *Journal of Solid State Chemistry*, 270 (2019) 173-179.
- [6] R. De Groot, F. Mueller, P. Van Engen, K. Buschow, New class of materials: half-metallic ferromagnets, *Physical review letters*, 50 (1983) 2024.
- [7] M. Benkabou, H. Rached, A. Abdellaoui, D. Rached, R. Khenata, M. Elahmar, B. Abidri, N. Benkhetou, S. Bin-Omran, Electronic structure and magnetic properties of quaternary Heusler alloys CoRhMnZ (Z= Al, Ga, Ge and Si) via first-principle calculations, *Journal of alloys and compounds*, 647 (2015) 276-286.
- [8] L. Zhang, X. Wang, H. Rozale, J.-w. Lu, L.-y. Wang, Half-metallicity and tetragonal deformation of Ti₂RhAl, Ti₂RhGa, and Ti₂RhIn: a first-principle study, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 29 (2016) 349-356.
- [9] A. Bahnes, A. Boukortt, H. Abbassa, D. Aimouch, R. Hayn, A. Zaoui, Half-metallic ferromagnets behavior of a new quaternary Heusler alloys CoFeCrZ (Z= P, As and Sb): Ab-initio study, *Journal of alloys and compounds*, 731 (2018) 1208-1213.
- [10] R. Paudel, J. Zhu, Structural, electronic, magnetic, elastic, and thermal properties of Co-based equiatomic quaternary Heusler alloys, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 453 (2018) 10-16.
- [11] Y. Feng, H. Chen, H. Yuan, Y. Zhou, X. Chen, The effect of disorder on electronic and magnetic properties of quaternary Heusler alloy CoFeMnSi with LiMgPbSb-type structure, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 378 (2015) 7-15.
- [12] S. Berri, D. Maouche, M. Ibrir, F. Zerarga, A first-principle study of half-metallic ferrimagnetism in the CoFeTiSb quaternary Heusler compound, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 354 (2014) 65-69.
- [13] V. Alijani, S. Ouardi, G.H. Fecher, J. Winterlik, S.S. Naghavi, X. Kozina, G. Stryganyuk, C. Felser, E. Ikenaga, Y. Yamashita, Electronic, structural, and magnetic properties of the half-metallic ferromagnetic quaternary Heusler compounds CoFeMn Z (Z= Al, Ga, Si, Ge), *Physical Review B*, 84 (2011) 224416.
- [14] P. Klaer, B. Balke, V. Alijani, J. Winterlik, G. Fecher, C. Felser, H. Elmers, Element-specific magnetic moments and spin-resolved density of states in CoFeMn Z (Z= Al, Ga; Si, Ge), *Physical Review B*, 84 (2011) 144413.
- [15] P. Wang, J.-B. Xia, H.-B. Wu, Electronic structures, magnetic properties and strain effects of quaternary Heusler alloys FeMnCrZ (Z= P, As, Sb, Bi, Se, Te), *Journal of magnetism and magnetic materials*, 490 (2019) 165490.
- [16] X.-H. Kang, J.-M. Zhang, The structural, electronic and magnetic properties of a novel quaternary Heusler alloy TiZrCoSn, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 105 (2017) 9-15.
- [17] P.-L. Yan, J.-M. Zhang, K.-W. Xu, The structural, electronic and magnetic properties of quaternary Heusler alloy TiZrCoIn, *Solid State Communications*, 231 (2016) 64-67.

- [18] S. Berri, M. Ibrir, D. Maouche, M. Attallah, First principles study of structural, electronic and magnetic properties of ZrFeTiAl, ZrFeTiSi, ZrFeTiGe and ZrNiTiAl, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 371 (2014) 106-111.
- [19] K. Kim, L. Ward, J. He, A. Krishna, A. Agrawal, C. Wolverton, Machine-learning-accelerated high-throughput materials screening: Discovery of novel quaternary Heusler compounds, *Physical Review Materials*, 2 (2018) 123801.
- [20] L. Bainsla, S. KZ, M. Tsujikawa, T. Tsuchiura, M. Shirai, S. Mizukami, Magnetic tunnel junctions with an equiatomic CoFeMnSi Heusler alloy electrode, in: *JSAP Annual Meetings Extended Abstracts The 65th JSAP Spring Meeting 2018*, The Japan Society of Applied Physics, 2018, pp. 2117-2117.
- [21] T. Roy, M. Tsujikawa, T. Kanemura, M. Shirai, Ab-initio study of electronic and magnetic properties of CoIrMnZ (Z= Al, Si, Ga, Ge) Heusler alloys, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 498 (2020) 166092.
- [22] Y. Onodera, K. Elphick, T. Kanemura, T. Roy, T. Tsuchiya, M. Tsujikawa, K. Yoshida, Y. Nagai, S. Mizukami, A. Hirohata, Experimental inspection of a computationally-designed NiCrMnSi Heusler alloy with high Curie temperature, *Japanese Journal of Applied Physics*, 59 (2020) 073003.
- [23] F. Xin, C. You, H. Fu, L. Ma, Z. Cheng, N. Tian, Mechanically tuning magnetism and transport property in spin gapless semiconductor CoFeMnSi flexible thin film, *Journal of alloys and compounds*, 813 (2020) 152207.
- [24] R. Monma, T. Roy, K. Suzuki, T. Tsuchiya, M. Tsujikawa, S. Mizukami, M. Shirai, Structural and magnetic properties of CoIrMnAl equiatomic quaternary Heusler alloy epitaxial films designed using first-principles calculations, *Journal of alloys and compounds*, 868 (2021) 159175.
- [25] S. Idrissi, H. Labrim, S. Ziti, L. Bahmad, A DFT study of the equiatomic quaternary Heusler alloys ZnCdXMn (X= Pd, Ni or Pt), *Solid State Communications*, 331 (2021) 114292.
- [26] R. Mahat, K. Shambhu, U. Karki, S. Regmi, J.Y. Law, V. Franco, I. Galanakis, A. Gupta, P. LeClair, Structural, electronic, magnetic, transport and mechanical properties of the half-metal-type quaternary Heusler alloy Co₂Fe_{1-x}V_xGe, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 539 (2021) 168352.
- [27] M. Petersen, F. Wagner, L. Hufnagel, M. Scheffler, P. Blaha, K. Schwarz, Improving the efficiency of FP-LAPW calculations, *Computer Physics Communications*, 126 (2000) 294-309.
- [28] P. Blaha, K. Schwarz, G.K. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, wien2k, An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 60 (2001).

Chapitre I

Cadre Théorique

I. Cadre Théorique : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

I.1. Introduction

L'étude de la matière condensée impose des méthodes de physique théorique pour développer des modèles mathématiques qui sont un moyen d'accès à la compréhension des comportements physique. Ce domaine est devenu le champ le plus actif de la physique contemporaine grâce à la diversité des systèmes et des phénomènes. En général, les méthodes de calcul peuvent être divisées en trois catégories :

- Les méthodes *empiriques* qui exigent les données expérimentales pour déterminer les valeurs des différents paramètres inconnus.
- Les méthodes *semi-empiriques* qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour la détermination d'autres propriétés inaccessibles expérimentalement.
- Les méthodes *ab-initio* (méthodes des *premiers principes*), permettent de modéliser les matériaux de manière fiable et quantitative et de traiter des systèmes de taille importante afin d'en extraire les principales propriétés, en allant des paramètres atomiques et en se basant seulement sur les interactions fondamentales entre les électrons eux même et entre électrons et noyaux.

Les méthodes qui ont le plus de succès sont les méthodes *ab-initio* où deux écoles se rencontrent :

- 1) Les méthodes de Hartree-Fock (HF) ou post-Hartree-Fock, souvent utilisées par les chimistes.
- 2) Les méthodes de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT: Density Functional Theory), plus utilisées par les physiciens.

Le but de ces méthodes est résoudre la fameuse équation de Schrödinger sans faire appel à aucun paramètre ajusté par l'expérience, c'est-à-dire déterminer la fonction d'onde $\Psi(x)$ et l'énergie E d'un système quantique décrit par cette équation. L'introduction de différents niveaux d'approximations est nécessaire pour la résolution de celle-ci pour un système complexe.

Les approximations communes aux deux méthodes HF et DFT sont l'approximation adiabatique de (Born-Oppenheimer) et l'approximation « orbitalaire ». L'approximation adiabatique permet la séparation des deux mouvements électronique et nucléaire. La deuxième approximation, découle du fait qu'on peut toujours ramener un système qui contient des particules en interaction à un système avec des particules indépendantes. Cette approximation se révèle dans la méthode de Hartree-Fock (HF) à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spin-orbitales monoélectroniques, alors que le principe de la DFT consiste à reformuler le problème quantique à N corps en un problème mono corps (ou, à la rigueur, bicorps si l'on considère les problèmes de spin) avec le paramètre « densité électronique ρ » en tant qu'une quantité de base pour les calculs des structures électroniques dans la matière au lieu de la fonction d'onde multi-électronique utilisée dans la théorie de HF.

1.2. Equation de Schrödinger d'un solide

Les matériaux sont tous constitués d'atomes, mais ils peuvent prendre des formes différentes et présenter des propriétés extrêmement variées. L'étude des propriétés physiques de ces matériaux revient dès lors en principe à décrire le comportement d'un ensemble d'électrons et noyaux en interaction et à essayer de comprendre comment l'agencement des atomes et la manière dont ils peuvent interagir confèrent à l'ensemble ses propriétés particulières. D'un point de vue microscopique, l'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à M noyaux et N électrons de spin σ_i est l'équation proposée par le physicien Autrichien Erwin Schrödinger en 1925 [1], appelée l'équation de Schrödinger, et qui est donnée par :

$$H\psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, \vec{R}, t) \quad (\text{I.1})$$

H représente l'opérateur Hamiltonien du système et $\psi(\vec{r}, \vec{R}, t)$ est la fonction d'onde multi-particule dépendante du temps, où $\vec{R} = (\vec{R}_I; I = 1, \dots, M)$ décrivent les coordonnées nucléaires et les coordonnées électroniques sont décrites par $\vec{r} = (\vec{r}_i, \sigma_i; i = 1, \dots, N)$, aussi appelée l'état quantique du système. Pour un système non relativiste, indépendant du temps, son état peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (état stationnaire):

$$H\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{I.2})$$

Ou E représente l'énergie totale du système. La forme exacte de l'opérateur hamiltonien H associe à un système à M noyaux de charge Ze et de N électrons, se compose d'une somme de cinq termes :

Les énergies cinétiques des noyaux et des électrons T_n et T_e , respectivement. Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interactions :

V_{n-e} : Interaction coulombienne attractive noyau-électron,

V_{e-e} : Interaction coulombienne répulsive électron-électron,

V_{n-n} : Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{r'_{il}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{R_{IJ}}$$

L'hamiltonien s'écrit alors :

$$H = T_e + T_n + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (I.3)$$

Les termes apparaissant dans l'Hamiltonien total ont la forme explicite suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 \\ T_n = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \\ V_{n-e} = -\sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{r'_{il}} \\ V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \\ V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{R_{IJ}} \end{array} \right. \quad (I.4)$$

Où : ∇_i^2 est le laplacien : $\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$

$r'_{il} = |\vec{r}_i - \vec{R}_l|$; $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ et $R_{IJ} = |\vec{R}_I - \vec{R}_J|$ où \vec{r} et \vec{R} désignent les positions des électrons et des noyaux, respectivement.

Vu le nombre élevé de degrés de liberté ($3M+3N$) et d'interactions mises en jeu dans ce type de problèmes, leur traitement exact s'est révélé une tâche impossible à réaliser. L'une des solutions préconisée est le recours à des approximations appropriées et simplificatrices.

Dans la suite du chapitre, nous suivront le cheminement des différentes approches conduisant à la formulation et à la mise en œuvre de la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT).

I.3. Approximations pour l'équation de Schrödinger

En principe, la résolution de l'équation de Schrödinger (I.2) avec l'Hamiltonien (I.3) donne les valeurs propres de l'énergie et les états propres correspondants, et ainsi permettrait de prédire toutes les propriétés du système : sa structure, son comportement thermodynamique, ses propriétés de transport électrique ou thermique, etc. Néanmoins, La solution complète d'un tel problème, connu sous le nom de "problème à N corps", avec un tel Hamiltonien s'annonce une tâche difficile et de toute évidence inaccessible compte tenu de la mémoire limitée des outils informatiques : un solide contient un nombre de noyaux de l'ordre de 10^{23} avec un nombre correspondant d'électrons dans un cm^3 . A cause des interactions coulombiennes, l' Hamiltonien n'est pas séparable et il faut donc résoudre une équation à un multiple de 10^{23} variables, ce qui est strictement impossible [2]. L'introduction d'approximations est nécessaire. Cependant, il est possible de reformuler le problème (I.2) en employant des approximations basées sur des considérations physiques.

I.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer

Dans un solide, les noyaux sont en général 10^4 à 10^5 fois plus lourds que les électrons [2]. De ce fait, la dynamique des noyaux est très lente comparée à celle des électrons, et donc à l'échelle de temps du mouvement des électrons, les noyaux paraissent fixes et leurs énergie cinétique est dans un premier temps négligeable. Avec cette approximation, dite adiabatique de **Born-Oppenheimer** [3], on peut considérer que les électrons dans un solide se déplacent dans un champ de noyaux fixes et le terme énergie cinétique des noyaux peut être négligé ($T_n = 0$). Dans ce cas, le potentiel d'interaction noyau-noyau V_{n-n} donne une contribution constante que l'on peut aussi négliger. L'expression de la fonction d'onde globale ψ du système est alors simplifiée et s'exprime comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les électrons ψ_e et d'une fonction d'onde décrivant les noyaux ψ_N , soit : $\psi = \psi_e \cdot \psi_N$. L'application de cette approximation ramène le problème à plusieurs corps (électrons et noyaux) en un problème électronique seulement à travers une dissociation de l'effet des noyaux, exprimé sous la forme d'une interaction externes, de celui des électrons. En effet, la réponse des électrons au mouvement nucléaire est considérée comme adiabatique : la fonction d'onde électronique

dépend implicitement des positions nucléaires et est déformée progressivement lors de leur variation, sans que le couplage avec ces dernières puisse provoquer de transition vers un autre état électronique. Lors du mouvement des noyaux, les électrons restent dans leur état fondamental et se meuvent sur la surface d'énergie potentielle dite de **Born-Oppenheimer**.

En conséquence, L'équation (I.3) se réécrit sous la forme plus réduite :

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{r_{il}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{I.5})$$

Les deux premiers termes font intervenir les coordonnées spatiales d'un seul électron i , le troisième terme fait intervenir les coordonnées de deux électrons i et j . Avec l'hamiltonien, (I.5) l'équation à résoudre s'écrit :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{I.6})$$

La solution de l'équation (I.6) représente la fonction d'onde $\psi_e(r, R)$ décrivant le mouvement des électrons dans le champ des noyaux fixes. La valeur propre de l'Hamiltonien H_e est l'énergie électronique, elle dépend paramétriquement des coordonnées des noyaux $E_e = E_e(R)$. L'énergie totale pour les noyaux fixes est ainsi donnée par :

$$E_{tot} = E_e + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{R_{IJ}} \quad (\text{I.7})$$

La résolution du problème nucléaire est possible, une fois l'équation électronique est résolue. Le problème posé par l'équation (I.6) semble allégé, mais les interactions coulombiennes entre électrons, rend l'hamiltonien H_e inséparable. En raison de cette difficulté, des approximations supplémentaires sont requises pour réaliser de façon effective la résolution de l'équation de *Schrödinger* pour les matériaux réels. Les deux premières tentatives ont été faites par *Douglas Hartree* [4] et *Vladimir Fock* [5] par la suite.

I.3.2. Approximation de Hartree et correction de Hartree-Fock

Dans un premier temps, en 1927, *Hartree* proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'ondes et les énergies approchées d'ions et d'atomes. Selon *Hartree*, les variables électroniques peuvent être séparés en effectuant une autre approximation, dite de champ moyen, qui consiste à traiter l'interaction électron-électron de façon moyenne : un électron donné n'est plus soumis à un potentiel dépendant des positions instantanées de tous les autres électrons, mais uniquement à un potentiel correspondant à la distribution moyennes de ces électrons. Cette approximation se justifie bien dans des cas où l'énergie cinétique des électrons est supérieure à l'énergie potentielle moyenne [6]. Dans l'approximation de *Born Oppenheimer*, en découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux, Hartree

exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions orbitales mono-électroniques appelée produit de **Hartree** (Hartree Product (HP)) qui s'écrit :

$$\psi_e(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_i^N \psi_i(r_i) \quad (\text{I.8})$$

L'Hamiltonien (I.5) devient séparable et s'écrit comme une somme de termes identiques d'Hamiltonien mono-électronique H_i et qui contient les coordonnées et l'énergie d'un électron :

$$H_e = \sum H_i \quad (\text{I.9})$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree s'écrivent :

$$H_i \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{I.10})$$

Avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff} \quad (\text{I.11})$$

Le terme V_{eff} correspond à l'énergie potentielle que subit l'électron, il doit tenir en compte l'interaction électron-noyau V_{n-e} et le potentiel moyen $V_H(r)$ produit par les autres électrons, appelé potentiel de Hartree. Pour d'écrire ce dernier, on considère que l'électron dans la position r se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(r)$, provenant de l'ensemble des électrons voisins formant une distribution de charge négative $\rho(r')$, le potentiel résultant est exprimé par la relation :

$$V_H(r) = -e \int \frac{\rho(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (\text{I.12})$$

Le potentiel effectif V_{eff} s'exprime comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff} = V_{n-e}(r) + V_H(r) \quad (\text{I.13})$$

Un grand caractère de l'approximation de Hartree est d'avoir proposé une solution auto-cohérente (self consistent field). Pour résoudre l'équation mono-électronique (I.10) [7], malheureusement, cette solution ne correspond pas tout à fait à la réalité, car la fonction (I.8) ne prend pas en compte le principe d'exclusion de Pauli : les électrons sont des fermions et leurs fonctions d'onde doivent être antisymétriques pour tout échange de positions de deux électrons. En 1930, Vladimir Fock corrige ce défaut, en introduisant le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde (I.8) dans la méthode de Hartree. Le principe d'exclusion de Pauli est respecté en remplaçant la fonction d'onde total par le déterminant de Slater [8] :

$$\psi_e(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1\sigma_1) & \psi_1(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_1(r_N\sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1\sigma_1) & \psi_N(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_N(r_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.14})$$

Où r et σ sont les variables d'espace et de spin respectivement. Cette écriture permet à la fonction d'onde du système de satisfaire la condition d'antisymétrie lors de l'échange de deux fermions et par suite au principe de Pauli. En effet, le déterminant (I.14) change de signe lors de la permutation de deux quelconques de ses colonnes ou lignes. Il est également nul si deux lignes ou colonnes sont identiques, donc physiquement si deux fermions sont dans le même état, conformément au principe de Pauli. L'équation (I.14) vérifie l'égalité :

$$\psi_e(r_1, \dots, r_i, r_j, \dots, r_N) = -\psi_e(r_1, \dots, r_j, r_i, \dots, r_N) \quad (\text{I.15})$$

Le principe variationnel permet de calculer cette fonction en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes mono-électroniques ψ_i . On se ramène ainsi à une nouvelle équation d'onde qui prend en compte le terme d'échange V_{HF} . Ces équations appelées équations de Hartree-Fock (HF) s'écrivent :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff} + V_{HF} \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{I.16})$$

Avec :

$$V_{HF} = -\sum_j \left[\delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \frac{d^3}{|r-r'|} \psi_j^*(r') \psi_i(r) \right] \quad (\text{I.17})$$

L'équation de (HF) (I.16) permet d'introduire des effets de nature quantique (terme V_{HF}) appelé terme d'échange ou chaque électron a tendance à s'entourer d'un trou d'électrons et cette répulsion diminue l'énergie du système. La différence entre l'énergie de l'état fondamental du système déterminée à partir (I.10) et celle déterminée à partir de (I.16) est l'énergie d'échange [9].

Les équations de **Hartree-Fock** sont solubles dans le cas dynamique, mais comme elles négligent une interaction quantique importante, l'énergie de corrélations qui résulte de l'interaction entre paires d'électrons de spin opposée (qui correspondent à environ 20-30 % de l'énergie de liaison dans les systèmes moléculaires), elles ne permettent pas une description physique très précise (même si elles donnent généralement un bon premier ordre) et sont relativement coûteuses numériquement (en raison de la non-localité du potentiel de Fock)[10]. Un traitement de **Slater** [11] permet de combler le manque de corrélation en introduisant une expression du potentiel d'échange qui s'écrit sous la forme suivante:

$$V_x(r) = -6\alpha \left[\frac{3\rho(r)}{4\pi} \right]^{1/3} \quad (\text{I.18})$$

Où α est un paramètre sans dimension et $\rho(r)$ la densité de charge.

Le choix de ce potentiel pratiquement intuitif, dans la méthode de Slater, conduit à des résultats pas toujours satisfaisants, en plus, cette approximation dite de Hartree-Fock-Slater devient rapidement très coûteuse numériquement lorsque le nombre des électrons augmente. Ces deux inconvénients ont rendu difficile l'application de cette méthode. Pour remonter ces difficultés, la DFT, méthode moins coûteuse et plus efficace, prend place et devient la méthode la plus célèbre et la plus prometteuse comme nous l'exposerons ci-dessous.

I.3.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est la méthode de calcul de la structure électronique dans laquelle la densité électronique $\rho(\vec{r})$ occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps comme c'est le cas pour la méthode de Hartree-Fock. Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en interaction sont considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

La densité d'électrons $\rho(\vec{r})$, qui est la probabilité de trouver un électron quelconque des N électrons dans le volume $d\vec{r}$, est une observable qui peut être mesurée expérimentalement, par exemple par la diffraction des rayons X [12]. $\rho(\vec{r})$ est définie comme l'intégral sur les coordonnées de spin $\vec{\sigma}$ de tous les électrons et sur l'ensemble des variables d'espaces \vec{r} :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N} \int |\psi(\vec{r}, \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (\text{I.19})$$

$\rho(\vec{r})$ est une fonction positive de seulement trois variables d'espace qui s'annule à l'infini et qui s'intègre au nombre total d'électrons :

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (\text{I.20})$$

L'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique quantique avec les travaux de *Thomas* [13] et *Fermi* [14]. Ces derniers ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. En 1951, *J. C. Slater* [11] a appliqué la même idée de base dans le développement de la méthode de *Hartree-Fock-Slater*,

initialement vue comme une méthode approximative de la théorie de *Hartree-Fock*, de nos jours elle est considérée comme le prédécesseur de la théorie de la DFT [15].

La DFT est développée par *Hohenberg-Kohn* [16] sur l'idée de décrire le potentiel externe des noyaux V_{ext} (et à travers lui l'énergie totale du système) comme une fonctionnelle unique de la densité de charge ρ , et est déterminée à partir des équations de *Kohn-Sham* [17] propres à chacun des électrons du système.

I.3.3.1. Théorème de densité de Hohenberg et Kohn

En 1964, *Hohenberg* et *Kohn* [16] publièrent un article qui donne pour la première fois les fondements de la DFT et qui s'applique à tout système de particules interagissant mutuellement qui évoluent dans un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ décrit par l'hamiltonien :

$$H = T_e + V_{ext} + V_{e-e} \quad (\text{I.21.a})$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i v_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{I.21.b})$$

La forme de l'hamiltonien (I.21) est particulièrement justifiée pour la description des systèmes électroniques dans un solide, où le premier et le dernier terme représentent l'énergie cinétique des électrons T_e et l'interaction électron-électron V_{e-e} , respectivement, et le terme du potentiel V_{ext} contient l'interaction attractive des électrons avec les noyaux. Le théorème de *Hohenberg* et *Kohn* affirme qu'il y a bijection entre la densité de charge ρ d'un système polyélectronique à l'état fondamental et le potentiel V_{ext} , ce que l'on note $\rho \leftrightarrow V_{ext}$.

L'énoncé de *Hohenberg* et *Kohn* (HK) se repose sur deux théorèmes :

Le premier théorème montre que la fonction d'onde de l'état fondamental non-dégénéré d'un système de N fermions peut s'écrire sous la forme d'une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Dans la base des fonctions d'ondes $\psi(\vec{r})$, la densité de charge $\rho(\vec{r})$ est développée sous la forme :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N} \int |\psi(\vec{r}, \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (\text{I.22})$$

Par conséquent, un système à l'état fondamental, avec toutes ses propriétés observables, est entièrement déterminé par la donnée de sa densité électronique totale $\rho(\vec{r})$ en

tout point. Autrement dit, on peut décrire la valeur de toute observable \hat{X} comme une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte propre à cet état fondamental. L'énergie $E = \langle \psi[\rho] | \hat{H} | \psi[\rho] \rangle$, en particulier, est donc une fonctionnelle de la densité :

$$E = E[\rho] = \langle \psi[\rho] | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} | \psi[\rho] \rangle + \langle \psi[\rho] | \hat{V}_{ext} | \psi[\rho] \rangle \quad (I.23)$$

Qui s'écrit encore :

$$E = E[\rho] = F[\rho] + \int \hat{V}_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (I.24)$$

Soulignant que $F[\rho]$ est la *fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn* pour n'importe quel système à plusieurs électrons, contenant l'énergie cinétique des électrons et l'interaction électron-électron :

$$F[\rho] = T_e[\rho] + V_{e-e}[\rho] \quad (I.25)$$

Cette fonctionnelle est fondamentale pour la DFT. Si l'on connaît $F[\rho]$ nous aurions résolu l'équation de Schrödinger exactement. Et, comme $F[\rho]$ est une fonctionnelle universelle complètement indépendante du système, elle s'applique aussi bien à l'atome d'hydrogène comme pour des molécules géantes telles que, par exemple, l'ADN [12].

Le deuxième théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum quand la densité d'électrons $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental ψ_0 .

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})] \quad (I.26)$$

Cependant, bien que le théorème de (HK) confirme l'existence d'une densité relative au fonctionnelle de l'énergie d'un système, il ne nous dit pas la forme de cette fonctionnelle. A ce stade la *DFT* permet de reformuler le problème, mais pas de le résoudre compte tenu de la méconnaissance de la forme de la fonctionnelle $F[\rho]$. Cette difficulté a été surmontée par *Kohn et Sham*.

1.3.3.2. Théorème Kohn-Sham

Kohn et Sham (KS) [17] ont proposé de remplacer le système réel par un système auxiliaire d'électrons sans interaction mutuelle et qui donne la même densité électronique de l'état fondamental que le vrai système où le potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ est remplacé par un potentiel effectif $V_{eff}(r)$ (voir Figure.I.1). L'intérêt de ce choix vient du fait que les

expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Le seul terme indéterminé est le plus petit de l'énergie totale c'est le terme d'échange-corrélation

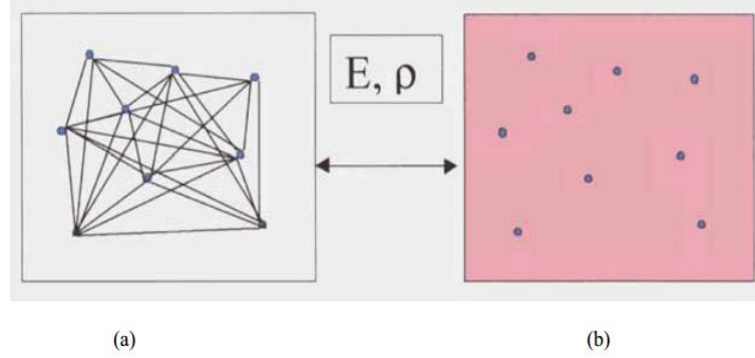


Figure I.1: (a) système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle ; (b) système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel [18].

La proposition de KS implique des équations de particules indépendantes pour le système non interagissant, en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$. Pour en faire, L'énergie cinétique T_e et l'énergie potentielle V_{e-e} des N électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommé classique et non classique :

$$T_e[\rho] = T_s[\rho] + (T_e[\rho] - T_s[\rho]) \tag{I.27}$$

$T_s[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes noyées dans un potentiel effectif qui n'est autre que celui du système. On ne connaît pas l'expression de T_s en fonction de $\rho(r)$, en revanche, on sait la calculer en réintroduisant une description orbitale.

$$T_s[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(r) \left[-\frac{\nabla^2}{2} \right] \psi_i(r) \tag{I.28}$$

Quant à l'expression du potentiel $V_{e-e}[\rho]$:

$$V_{e-e}[\rho] = E_H[\rho] + (V_{e-e}[\rho] - E_H[\rho]) \tag{I.29}$$

$E_H[\rho]$ est l'énergie coulombienne d'interaction électron-électron (apparaissant également en mécanique classique et décrite par l'énergie de Hartree) définie par l'équation :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' \tag{I.30}$$

Finalement, $F[\rho]$ s'écrit comme la somme de trois termes :

$$F[\rho] = T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (\text{I.31})$$

Où on définit le terme d'échange et de corrélation :

$$E_{XC}[\rho(r)] = (V_{e-e}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]) + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) \quad (\text{I.32})$$

Le terme E_{XC} d'échange-corrélation, représente la correction à l'énergie cinétique résultante de la nature de l'interaction des électrons, et de toutes les corrections non classiques à l'énergie de répulsion électron-électron. Le plus grand défi de la DFT est la description de ce terme. La fonctionnelle de la densité définis par l'équation (I.24) s'écrit comme :

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + \int V_{ext}(r) d^3r + E_{XC}[\rho] \quad (\text{I.33})$$

La densité d'électrons de l'état fondamental $\rho(r)$ à un emplacement r peut être écrite comme un ensemble d'orbitales à un électron (les orbitales de Kohn-Sham), donné par :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{I.34})$$

Maintenant, comme pour obtenir l'équation de Schrödinger stationnaire, nous devons minimiser l'énergie totale E_{KS} par l'application du principe variationnel au fonctionnelle d'énergie (I.33) pour déterminer les orbitales de Kohn-Sham. A l'exception de T_s qui est fonctionnelle des orbitales, tous les autres termes dépendent de la densité. Par conséquent il est possible de faire varier les fonctions d'onde et ainsi déduire l'équation variationnelle [19]:

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^*(r)} = \frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^*(r)} + \left[\frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} \right] \frac{\delta \rho(r)}{\delta \psi_i^*(r)} \quad (\text{I.35})$$

Sous contrainte de conservation de l'orthonormalisation $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$, on aboutit à la forme de **Kohn-Sham** pour les équations de **Schrödinger**:

$$H_{KS}\psi_i(r) = \epsilon_i\psi_i(r) \quad (\text{I.36})$$

Dans cette équation ϵ_i représente les valeurs propres de l'énergie et H_{KS} est l'hamiltonien effectif de Kohn-Sham donnée par :

$$H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(r) \quad (\text{I.37})$$

Le potentiel effectif $V_{eff}(r)$ contient le potentiel externe V_{ext} , la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction V_H et le potentiel d'échange-corrélation V_{XC} :

$$V_{eff}(r) = V_H + V_{XC} + V_{ext} \quad (\text{I.38.a})$$

$$V_{eff}(r) = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} \quad (\text{I.38.b})$$

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn-Sham est le terme d'échange-corrélation E_{XC} . Jusqu'ici, tous les termes de l'énergie et leurs potentiels associés, peuvent être calculé à l'exception de ce terme. Pour résoudre les équations de KS et obtenir l'énergie totale, il est nécessaire d'introduire une expression pour le terme E_{XC} que l'on ne connaît pas dans le cas général.

I.3.3.3. Fonctionnelle d'échange-corrélation

La principale difficulté de la DFT consiste à trouver une expression satisfaisante pour l'énergie d'échange et de corrélation, la complexité absolue de ce terme rend la résolution des équations de **Kohn-Sham** difficile, cependant cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations. Les équations de KS sont beaucoup plus pratiques et les solutions qu'elles offrent s'améliorent à chaque nouvelle approximation. De plus, elles pourraient donner les valeurs exactes de la densité $\rho(r)$ et de l'énergie E si E_{XC} était connue avec précision.

Pour trouver une expression du terme E_{XC} , diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été mises en points par les chercheurs : Approximation de la densité locale (LDA), approximation du gradient généralisé (GGA) et (Meta-GGA) et les fonctionnelles hybrides. La hiérarchie récente des principales classes de fonctionnelles utilisées fréquemment est présentée dans le Tableau I.1.

Tableau I.1 : Hiérarchie des principales familles de fonctionnelles d'échange-corrélation [18].

Famille de fonctionnelle	Dépendance
Hybride	Echange exacte, $ \nabla\rho(\vec{r}) , \rho(\vec{r})$
Meta-GGA	$ \nabla\rho(\vec{r}) , \nabla^2\rho_{i\sigma}, \tau(\vec{r})$
GGA	$ \nabla\rho(\vec{r}) , \rho(\vec{r})$
LDA	$\rho(\vec{r})$

I.3.3.3.a. Approximation de la densité locale (LDA)

Historiquement, L'approximation de la densité locale (*Local Density Approximation LDA*) [16-18, 20] est l'une des plus judicieuses approximations proposées pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Cette approximation, s'inspire du modèle du gaz uniforme d'électrons (correspondant assez bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal), et qui permet de connaître les expressions exactes avec une bonne approximation des termes d'échange et de corrélation. La **LDA** stipule que la densité électronique peut être considérée comme étant localement constante. Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(r)$, il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité. On peut dès lors exprimer l'énergie d'échange et corrélation $E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$ de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho) d^3r \quad (\text{I.39})$$

Le terme d'énergie d'échange-corrélation par particule ε_{XC} , peut se décomposer comme la somme de l'énergie d'échange ε_x et de l'énergie de corrélation ε_c :

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c \quad (\text{I.40})$$

La contribution de l'échange est donnée par la formule de Dirac [21]:

$$\varepsilon_x^{LDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho(r)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.41})$$

Pour les systèmes contenant des éléments de couche ouverte, qui possèdent un moment cinétique de spin non nul et pour prendre en compte les effets de polarisation de spin, la LDA s'étend à l'approximation de la densité de spin local LSDA (Local Spin Density Approximation). La fonctionnelle d'échange-corrélation distingue les densités $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$ et $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$ sous la forme :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})) d^3r \quad (\text{I.42})$$

En revanche, l'énergie de corrélation qui est plus complexe à évaluer, est généralement paramétrée à partir des calculs Monte-Carlo quantiques [22, 23]. Parmi les

fonctionnelles LDA, les plus utilisées à l'heure actuelle sont celles proposées par Vosko, Wilk et Nusair [24] et Perdew et Zunger [25].

L'approximation LDA, généralement, sous-estime l'énergie d'échange d'environ 10% et surestime l'énergie de corrélation d'une valeur proche de 100%. Par conséquence, elle surestime les énergies de liaison et prédit des longueurs de liaison plus courte que celle donnée par l'expérience dans les molécules [18, 26, 27]. En plus, cette méthode conventionnelle, basée sur le gaz homogène d'électron ne peut pas corrélérer deux zones de l'espace éloignées car leur recouvrement est quasi nul et donc leur corrélation électronique l'est aussi. D'un point de vue général, les fréquences de vibration sont par contre en bon accord avec l'expérience (l'écart étant généralement inférieur à 5%). En raison de ces déficiences, Il devient alors indispensable d'introduire des corrections prenant en compte les variations locales de la densité.

Depuis 1985 d'énormes efforts ont contribué à l'amélioration des fonctionnelles d'échange-corrélation. Ces travaux ont débouché sur une deuxième génération de fonctionnelles incluant l'inhomogénéité de la densité électronique. L'ensemble de fonctionnelle de cette génération est regroupés sous le nom « approximations du gradient généralisé **GGA** » « Generalized Gradient Approximation ».

I.3.3.3.b. Fonctionnelles (Approximation du gradient généralisé) GGA

Dans cette approche, des améliorations introduites sur la LDA considèrent le gaz d'électrons sous sa forme réelle, *i.e.* non uniforme et non local. L'énergie d'échange-corrélation tient en compte des variations locales de la densité $\rho(r)$, à travers son gradient $\vec{\nabla}\rho(r)$. Ce type de fonctionnelle est donnée par l'équation [28, 29]:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r), |\vec{\nabla}\rho(r)|] d^3r \quad (\text{I.43})$$

Ou encore, en introduisant l'effet de spin :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \vec{\nabla}\rho_{\uparrow}, \vec{\nabla}\rho_{\downarrow}) d^3r \quad (\text{I.44})$$

Dans l'équation précédente, $\epsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électron en interaction mutuelle de densité non uniforme. En pratique, les fonctionnelles GGA traitent séparément la partie échange et la partie corrélation. Leur formulation est basée uniquement sur des principes mathématiques.

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet d'améliorer les énergies totales et les longueurs des liaisons et fournissent une meilleure description des volumes à l'équilibre, des modules d'élasticités et des propriétés magnétiques par rapport à la LDA [26, 27, 30-33]. Par contre, la GGA n'arrive pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par des interactions de Van der Waals, en raison de son caractère local.

De nos jours, ils existent plusieurs fonctionnelles GGA, les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang (PW91) [30], Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE) [34, 35], ainsi que la version révisée de (PBE) proposée par Hammer, Hansen et Norskov (RPBE) [36] et la fonctionnelle PBEsol, une version révisée du Perdew-Burke-Ernzerhof GGA qui améliore les propriétés d'équilibre des solides fortement dense [37].

Plus récemment, des améliorations de la GGA ont été proposées afin de mieux décrire les interactions à plus longue distance. Ces nouvelles fonctionnelles, dites méta-GGA, incluent non seulement le gradient de la densité, mais aussi les dérivées secondes de la densité [38]. Enfin, en hyper-GGA, l'échange exact est introduit dans le but de permettre un traitement de la corrélation plus fin[39].

I.3.3.3.c. Fonctionnelles hybrides

L'introduction des fonctionnelles hybrides a constitué une avancée importante dans l'amélioration du calcul de l'énergie d'échange-corrélation. Le principe des fonctionnels hybrides consiste à reformuler la séparation échange-corrélation en incluant les effets de corrélation à longue portée. Pour cela, on ajoute à l'expression de l'échange-corrélation des fonctionnelles GGA un certain pourcentage de l'échange vrai ou exact, qui est l'échange Hartree-Fock. La quantité exacte de l'échange Hartree-Fock est déterminée d'une façon semi-empirique. Les résultats obtenus avec ce genre de fonctionnelles montrent que ces derniers sont les meilleures dans la description des structures électroniques de molécules et de propriétés associées.

Concernant le choix de la méthode de calcul, les différences entre les fonctionnels de densité sont généralement de petite taille pour les paramètres structuraux. Les fonctionnelles GGA fournissent de bonnes géométries et sont parfois même mieux que les fonctionnelle hybride, qui ont également tendance à être plus couteuse [40, 41]. Mais, malgré la bonne performance globale du fonctionnelle GGA, il est encore probable que pour certains systèmes, une haute précision ne peut être réalisé qu'avec les fonctionnelles hybrides [41]. Aujourd'hui parmi les fonctionnels hybrides les plus utilisée on cite : B3LYP, B3P86 et B3PW91.

I.3.3.3.d. Approximation DFT+U

Les fonctionnelles LDA et GGA fonctionnent bien pour un grand nombre de composés. Mais, pour certains cristaux, les interactions entre les électrons sont si importantes qu'ils ne peuvent pas être représentés par ces fonctionnelles seules. En général, ces matériaux fortement corrélés contiennent des métaux de terres rares ou des métaux de transition (MT) possédants des niveaux d ou f partiellement remplies (couches ouvertes) et ainsi des électrons localisées. La LDA(GGA) a tendance à délocaliser les électrons sur le cristal, et chaque électron ressent une moyenne du potentiel de Coulomb. Pour les matériaux fortement corrélés, la grande répulsion coulombienne entre électrons localisés pourrait ne pas être bien représenté par de telles fonctionnelles. Dans certains solides de ce type, expérimentalement connus comme isolants et où les électrons en question sont très localisés sur l'ion, il a été observé que les approximations LDA ou GGA conduisent au contraire à l'obtention d'une structure électronique typique d'un métal, c'est-à-dire où les électrons en question sont délocalisés et susceptibles de sauter librement d'un ion à l'autre (phénomène responsable de la conduction électrique dans les métaux).

Ce problème est expliqué par une sous-estimation de la répulsion coulombienne exercée par les électrons de la couche ouverte d'un ion sur les électrons des ions voisins qui sont candidats pour venir compléter cette couche. Une façon de corriger ce problème et donner une meilleure description des corrélations électroniques est d'ajouter une énergie de répulsion coulombienne U (telle que définie par HUBBARD [42]) appliquée spécifiquement aux états trop délocalisés. Cette approche introduit et développé par Anisimov et al.[43] est connue sous le nom LDA+ U (DFT + U).

I.4. Résolution des équations de Kohn-Sham

I.4.1. Différentes méthodes pour la résolution des équations de KS

Pour résoudre les équations de *Kohn-Sham* (I.36) plusieurs méthodes sont proposées. Le choix d'une implémentation consiste à définir le traitement du potentiel d'interaction électron-noyaux (V_{ext}), le potentiel d'échange- corrélation (E_{xc}) et le choix de la base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'ondes. Nous avons choisis de présenter une description simplifier des principaux choix d'implémentation disponible décrit par Brahmi [19] :

$$\left[\underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2}_{(a)} + \underbrace{V_{Ne}(\vec{r})}_{(b)} + V_{Hartree}(\vec{r}) + \underbrace{V_{xc}(\vec{r})}_{(c)} \right] \varphi_i(\vec{r}) = \underbrace{\varepsilon_i \varphi_i(\vec{r})}_{(d)} \quad (I.45)$$

A partir des éléments constituant les équations de Kohn et Sham (I.45), un choix de la résolution de cette équation est basé sur :

(a) **L'énergie cinétique** qui peut être traitée de façon non-relativiste dans le cas des éléments légers. Concernant les systèmes comportant des éléments lourds, une formulation relativiste de l'énergie cinétique est introduite pour améliorer les calculs.

(b) **Potentiel d'interaction électron-noyau** V_{N-e} . Il existe deux grandes classes de potentiels :

- ✓ Les pseudo-potentiels
- ✓ Les potentiels tous électrons : type Muffin-tin ou Full Potential

(c) **Potentiel d'échange-corrélation** : le choix de tel potentiel est indépendant de la forme du potentiel et de la base choisie.

(d) **Base** sur laquelle est développée la fonction d'onde :

- ✓ Base numérique de type ondes planes, utilisée pour traiter les réseaux cristallins.
- ✓ Base optimisée : Orbitales linéarisées Muffin Tin (LMTO), Ondes planes augmentées (LAPW).

I.4.2. Théorème de Bloch et la base des ondes planes

L'un des problèmes majeurs du calcul numérique, pour la résolution des équations Kohn et Sham, est en effet celui de la dimension des systèmes étudiés. Dans la plus part des problèmes physiques, les systèmes étudiés possèdent une ou plusieurs dimensions qui peuvent être considérées comme infinies (fil, surface, solide). Le nombre d'électrons du système est lui aussi infini, problème intraitable numériquement. On doit alors revenir aux systèmes périodiques et donc au théorème de Bloch, qui est fondamental pour la physique du solide.

Un cristal est un arrangement d'atomes ou de molécules invariant par des opérations de translation dans trois directions de l'espace constituant un trièdre $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$. En terme géométrique et à partir d'un point donné du cristal, ces trois vecteurs se répètent dans l'espace pour définir le réseau cristallin. La symétrie de translation caractérisant le réseau cristallin entraîne que le potentiel $V_{ext}(\vec{r})$ agissant sur les électrons du système est périodique :

$$V_{ext}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{I.46})$$

Où \vec{R} est un vecteur de translation du réseau directe correspondant à une combinaison linéaire des trois vecteurs du réseau. On basant sur cette propriétés d'invariance par symétrie de translation, Felix Bloch démontra un important théorème qui établit que pour un Hamiltonien périodique, toute fonction propre $\psi(\vec{r})$ peut être mise sous la forme d'une onde plane $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ modulée en amplitude par une fonction $u(\vec{r})$ ayant la symétrie de périodicité du réseau [44, 45] :

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (\text{I.47})$$

Où \vec{k} est vecteur d'onde de la première zone de Brillouin du réseau réciproque du cristal et n correspond à l'indice de bande. La base d'onde plane est complète et orthonormale et de ce fait toute fonction continue normalisable peut être développée sur une base d'ondes planes. La fonction périodique $u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ peut par conséquent être décomposée sur une base d'ondes planes dont les vecteurs d'onde appartiennent au réseau réciproque [18] :

$$u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = V^{-1/2} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (\text{I.48})$$

Où \vec{G} et V désignent le vecteur du réseau réciproque et le volume de la cellule de simulation, respectivement. En combinant les équations (I.47) et (I.48) on obtient la fonction d'onde mono-particule écrite comme une somme d'ondes planes :

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = V^{1/2} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (\text{I.49})$$

Le théorème de Bloch permet donc de transformer le problème d'un nombre infini d'équation mono-électroniques à un problème d'un nombre fini d'équations. Ainsi, la base d'ondes planes est complètement indépendante des positions atomiques, et elle est particulièrement bien adoptée pour les systèmes périodiques.

Pour décrire une fonction d'onde mono-particule, la base d'ondes planes utilisée devrait être infinie. Le nombre d'ondes planes peut en principe être obtenu à partir du nombre de vecteurs \vec{K} et \vec{G} . Les coefficients de Fourier $C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}}$ diminuent avec l'augmentation de $|\vec{k} + \vec{G}|$. D'un point de vue physique, les $C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}}$ prennent des valeurs négligeables pour des $|\vec{G}| \rightarrow \infty$, de sorte que l'expansion peut être tronquée à un nombre fini de termes, c.-à-d., limité à toutes les ondes considéré possédant une énergie cinétique inférieure à une certaine énergie de coupure (cutoff) qui est l'énergie associée au vecteur de coupure \vec{G}_{cut} au-delà duquel les $C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}}$ sont considérés nulles [46] :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |K + G|^2 \leq E_{cut} \quad (\text{I.50})$$

1.4.3. Intégration et échantillonnage de la zone de Brillouin

En DFT, toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système, que ce soient les états de Kohn-Sham ou les propriétés intégrés comme l'énergie totale par exemple, sont conditionnés par le calcul de la densité électronique $\rho(r)$. Dans la base continue des ondes planes à température nulle, la densité $\rho(r)$ s'écrit :

$$\rho(r) = \frac{1}{V} \sum_i \int_{ZB} dk \rho_{k,i}(r) \quad (\text{I.51})$$

Avec

$$\rho_{k,i}(r) = |\phi_{k,i}(r)|^2 \quad (\text{I.52})$$

Pour effectuer un calcul numérique, on peut remplacer l'intégrale sur la zone de Brillouin (ZB) par une somme discrète de N_k points tels que :

$$\frac{1}{V} \int_{ZB} dk \rightarrow \frac{1}{N_k} \sum_k \quad (\text{I.53})$$

Grace au théorème de Bloch et en prenant en compte les symétries du système cristallin, on peut réduire le nombre de points k en se limitant à la première Zone de Brillouin Irréductible (ZBI). Ainsi, en introduisant les poids ω_k de chaque point k , on obtient :

$$\rho(r) = \frac{1}{N_k} \sum_k n_{k,i}(r) = \frac{1}{N_{ireed}} \sum_k \omega_k \rho_{k,i}(r) \quad (I.54)$$

Un autre moyen particulièrement efficace pour réduire le coût numérique du calcul de la densité consiste à utiliser une grille de points de l'espace réciproque judicieusement choisie. La méthode d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack [47]. Cette méthode permet d'obtenir une grille uniforme de points k , déterminé par une formule valable quel que soit le cristal.

$$k_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{i=1}^3 \frac{2n_i - 2 + \delta_i}{2N_i} G_i \quad (I.55)$$

Où $\delta_i = (0,1)$, $n_i = 1, 2, \dots, N_i$ et où G_i est un vecteur primitif du réseau réciproque.

Pratiquement, pour une intégration précise, il faut échantillonner la ZB le plus finement possible. Ceci nécessite un ensemble discret de vecteur k pertinent (maillage très dense), ce qui allonge énormément le temps de calcul. Dans le cas des isolants ou des semiconducteur, on obtient de bons résultats de l'énergie totale avec un petit nombre de points- k , par contre, le cas d'un métal nécessite un nombre très important pour décrire avec précision la surface de Fermi [46]. Il faudra donc trouver un arrangement entre le temps de calcul et le nombre de points- k qui donne des valeurs d'énergie convergées. Généralement, la taille de la grille de Monkhorst-Pack et la vitesse de convergence dépendent des propriétés physiques modélisées ainsi que de système étudié.

I.4.4. Méthode du pseudo potentiel :

Un autre choix indispensable dans la résolution des équations de Kohn-Sham concerne la méthode qui doit être utilisée pour traiter l'interaction électrons-noyaux. Pour On faire, deux méthodes sont développées : Les méthodes tous électrons (*Full potentiel + Muffin-Tin*) qui traitent explicitement tous les électrons dans le système, et les méthodes des pseudo potentiels, qui ne traite explicitement que les électrons de valence.

La théorie du pseudo potentiel a été mise au point par Herring en 1940 [48], qui a montré que le cœur d'un atome n'a aucun effet sur les électrons de valence. Il déduit ensuite que l'énergie totale de l'électron dans le cœur était presque nulle d'une part et, d'autre part, la taille du cœur avait peu d'influence sur l'énergie des électrons de valence.

La méthode du pseudo-potentiel est une approximation qui permet de remplacer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons de cœur, fortement liés, par un potentiel effectif interagissant seulement avec les électrons de valence. L'approche du pseudo-potentiel est basée sur le fait qu'une grande majorité des propriétés physiques et chimiques des matériaux ne dépendent que du comportement des électrons de valence. Dans la plupart des systèmes, les électrons de cœur sont souvent très liés aux noyaux. A partir de ces observations, le cœur électronique peut être considéré comme immobile : c'est l'approximation dite du cœur gelé (*frozen core approximation*) [49]. C'est cette approximation qui est à la base des pseudo potentiels qui représentent le potentiel effectif ressenti par les électrons de valence.

Un pseudo potentiel peut être généré pour un atome dans une configuration électronique de référence choisie arbitrairement. Il est ensuite utilisé dans les calculs des propriétés des électrons de valence pour d'autres dispositifs tels que les molécules et la description des électrons de cœur restent inchangée quel que soit le système étudié. Pratiquement, les pseudo potentiels sont construits de telle sorte qu'au-delà d'un certain rayon de coupure r_c , définissant une sphère à l'intérieur de laquelle sont localisés les électrons de cœur, le pseudo potentiel V_{pseudo} et les pseudo-fonctions d'onde de valence ψ_{pseudo} doivent être identiques au vrai potentiel V et les vraies fonctions d'onde de valence ψ (voir figure I.2).

Le schéma qui sert à générer un pseudo potentiel n'est pas unique ce qui explique le développement de plusieurs classes de pseudo potentiels. Trois grandes familles de pseudo-potentielles ont ainsi été créées : les pseudo-potentielles standards dits « à norme conservée », les pseudo-potentielles de Vanderbilt appelés ultra-doux (*ultra-soft*) [50] et les pseudo-potentielles projetés PAW (*Projector Augmented Waves*) [51,52] qui ne conservent pas la norme.

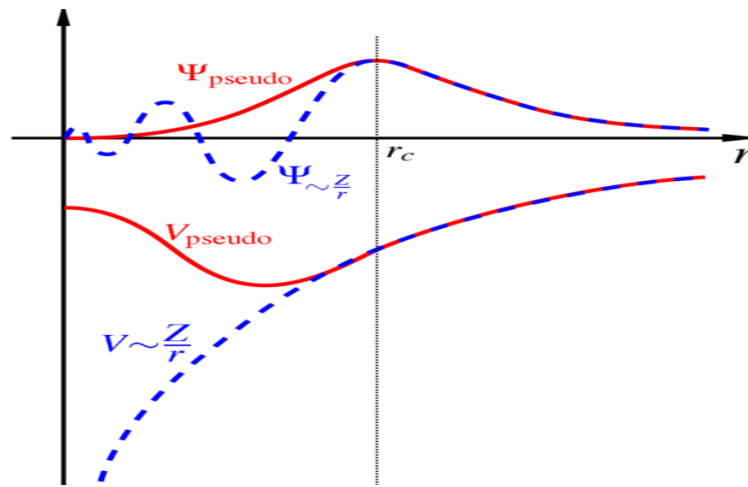


Figure I.2 : Illustration schématique du potentiel réel en Z/r et du pseudo potentiel V_{pseudo} , ainsi que de leurs fonctions d'onde associées, ψ et ψ_{pseudo} respectivement. A l'intérieur de r_c , le pseudo potentiel est différent de Z/r et les pseudo fonctions d'ondes n'oscillent pas. En dessous de r_c , le potentiel et les fonctions d'ondes de valence sont adoucies.

Références:

- [1] E. Schrödinger, Quantisierung als eigenwertproblem, *Annalen der physik*, 385 (1926) 437-490.
- [2] H. Alloul, *Physique des électrons dans les solide*, Editions Ecole Polytechnique, 1 (2007).
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, Zur quantentheorie der molekeln, *Annalen der Physik*, 389 (1927) 457-484.
- [4] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods, in: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge Univ Press, 1928, pp. 89-110.
- [5] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Zeitschrift für Physik*, 61 (1930) 126-148.
- [6] H. Alloul, *Physique des électrons dans les solides: Recueil d'exercices et de problèmes. II*, Editions Ecole Polytechnique, 2007.
- [7] A.F. Al Alam, Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques, in, *Université Sciences et Technologies-Bordeaux I*, 2009.
- [8] J.C. Slater, Note on Hartree's method, *Physical Review*, 35 (1930) 210.
- [9] A. Sassi, Calcul ab initio des propriétés... in, *Annaba*, 2009.
- [10] J. Messud, Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps avec correction d'auto-interaction, in, *Université Paul Sabatier-Toulouse III*, 2009.
- [11] J.C. Slater, A simplification of the Hartree-Fock method, *Physical Review*, 81 (1951) 385.
- [12] J.C. Cuevas, *Introduction to Density Functional Theory*, Universität Karlsruhe, Germany, (2010).
- [13] L.H. Thomas, The calculation of atomic fields, in: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge Univ Press, 1927, pp. 542-548.
- [14] E. Fermi, Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6 (1927) 32.
- [15] S.F. Sousa, P.A. Fernandes, M.J. Ramos, General performance of density functionals, *The Journal of Physical Chemistry A*, 111 (2007) 10439-10452.
- [16] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review*, 136 (1964) B864-B871.
- [17] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*, 140 (1965) A1133-A1138.
- [18] C. Frayret, Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes, in, *Université Sciences et Technologies-Bordeaux I*, 2004.
- [19] B.-E.N. BRAHMI, Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI à base de zinc, *UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD-TLEMEN*, (2013).
- [20] R.M. Dreizler, J. da Providencia, *Density functional methods in physics*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [21] P.A. Dirac, Note on exchange phenomena in the Thomas atom, in: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge Univ Press, 1930, pp. 376-385.
- [22] L. KHABER, Caractérisation de la transition de phase cubique-quadratique sous haute pression et son effet sur les propriétés électroniques et optiques de SrTiO₃, in, 2015.

- [23] D.M. Ceperley, B. Alder, Ground state of the electron gas by a stochastic method, *Physical Review Letters*, 45 (1980) 566.
- [24] S. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Canadian Journal of physics*, 58 (1980) 1200-1211.
- [25] J.P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Physical Review B*, 23 (1981) 5048.
- [26] S. Kurth, J.P. Perdew, P. Blaha, Molecular and solid-state tests of density functional approximations: LSD, GGAs, and meta-GGAs, *International Journal of Quantum Chemistry*, 75 (1999) 889-909.
- [27] C. Adamo, M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, The meta-GGA functional: Thermochemistry with a kinetic energy density dependent exchange-correlation functional, *The Journal of Chemical Physics*, 112 (2000) 2643-2649.
- [28] W. Kohn, Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals, *Reviews of Modern Physics*, 71 (1999) 1253.
- [29] N. Lebga, Propriétés structurales, élastiques et optiques de semiconducteurs à grand gap: Les composés BV, les alliages Zn x Cd 1-x Se et ZnSe 1-x Te x, le β -SiC, in, 2014.
- [30] J.P. Perdew, J. Chevary, S. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D. Singh, C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Physical Review B*, 46 (1992) 6671.
- [31] B. Hammer, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, Role of nonlocal exchange correlation in activated adsorption, *Physical Review Letters*, 70 (1993) 3971.
- [32] B. Hammer, M. Scheffler, Local chemical reactivity of a metal alloy surface, *Physical Review Letters*, 74 (1995) 3487.
- [33] C. Morgan, P. Kratzer, M. Scheffler, Arsenic dimer dynamics during MBE growth: theoretical evidence for a novel chemisorption state of As₂ molecules on GaAs surfaces, *Physical Review Letters*, 82 (1999) 4886.
- [34] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters*, 77 (1996) 3865-3868.
- [35] J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Perdew, burke, and ernzerhof reply, *Physical Review Letters*, 80 (1998) 891.
- [36] B. Hammer, L.B. Hansen, J.K. Nørskov, Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals, *Physical Review B*, 59 (1999) 7413.
- [37] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces, *Physical Review Letters*, 100 (2008) 136406.
- [38] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation, *Physical Review Letters*, 82 (1999) 2544.
- [39] H. ZENASNI, ETUDE THEORIQUE DES PROPRIETES MAGNETIQUES, ELECTRONIQUES ET STRUCTURALES DES ALLIAGES HEUSLER, in, 2014.
- [40] F. Neese, A critical evaluation of DFT, including time-dependent DFT, applied to bioinorganic chemistry, *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 11 (2006) 702-711.
- [41] M. Orio, D.A. Pantazis, F. Neese, Density functional theory, *Photosynthesis research*, 102 (2009) 443-453.
- [42] J. Hubbard, Electron correlations in narrow energy bands, in: *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, The Royal Society, 1963, pp. 238-257.

- [43] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I, *Physical Review B*, 44 (1991) 943.
- [44] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, Wiley, 2005.
- [45] F. Bloch, Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern, *Zeitschrift für physik*, 52 (1929) 555-600.
- [46] H. Khelifa, Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XN₂Ca₃, in, Setif, 2013.
- [47] H. Hellmann, *Einführung in die quantenchemie: Texte imprimé*, F. Deuticke, 1937.
- [48] C. Herring, A new method for calculating wave functions in crystals, *Physical Review*, 57 (1940) 1169.
- [49] M. Dolg, Effective core potentials, *Modern methods and algorithms of quantum chemistry*, 1 (2000) 479-508.
- [50] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Physical Review B*, 41 (1990) 7892-7895.
- [51] P. Mishra, Synthesis, Structure Determination and Study the Electrical Properties of A Novel mixed Valence of Bi_{2.5}Co_{0.25}La_{1.75}N_{0.21}Cl₁₅O_{0.25} Chloro Oxide by AB Initio Methods via Powder XRD.
- [52] P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Physical Review B*, 50 (1994) 17953.

Chapitre II

Méthode FP-LAPW

II. Méthode des Ondes Planes Linéairement Augmentées à Potentiel Total (FP-LAPW)

II.1. Introduction:

Le calcul des propriétés structurales, électroniques, optiques, thermiques, mécaniques ou magnétiques des matériaux peut être effectué avec une variété de méthodes, du classique aux approches de la mécanique quantique, qui ont été élaborées et mises à la disponibilité de tout chercheur physicien, chimiste ou biologiste.

Ces techniques sont basées sur des méthodes de calcul qui appartiennent à trois catégories:

- Les méthodes empiriques
- Les méthodes semi-empiriques
- Les méthodes ab-initio (des premiers principes)

Les calculs des premiers principes demandent beaucoup de temps, de ressources, mais leurs avantages c'est qu'ils ne nécessitent aucunes données expérimentales dans les calculs.

Les aspects suivants caractérisent les méthodes des premiers principes:

- a. Le traitement des effets d'échange et de corrélation: la méthode de *Hartree-Fock* est basée sur une description de la fonction d'onde avec un déterminant de *Slater*, et traite l'échange exactement mais ne tient pas en compte les effets de corrélation. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une approche alternative dans laquelle les effets d'échange et de corrélation sont traités par un schéma combiné et approximatif.
- b. Essentiellement, toutes les méthodes utilisent un schéma de combinaison linéaires d'orbitales atomiques mais avec une base différente. Quelques unes utilisent des orbitales Gaussiennes ou des orbitales de Slater (GTOs ou STO), d'autres utilisent des ondes planes. La forme explicite des fonctions d'onde dépend des bases choisies, elles peuvent être des pseudo-fonctions ou des fonctions d'onde de tout les électrons.
- c. La forme du potentiel: les schémas qui n'utilisent aucune approximation dans la forme du potentiel sont appelés les schémas à potentiel total;
- d. les effets relativistes: si le solide contient des éléments lourds, les effets relativistes ne peuvent être négligés. Des schémas scalaires sont souvent utilisés pour décrire l'expansion des différentes orbitales mais omit le couplement spin-orbite qui peut être inclus. Pour les éléments très lourds, il est nécessaire de résoudre les équations de *Dirac*, qui contiennent tout ces termes.

Ces méthodes nous permettent de faire un calcul de structure de bandes d'énergie, d'où la détermination des propriétés électroniques d'un matériau donné, à partir de la largeur du gap et la position du niveau de fermi.

Parmi les améliorations les plus importantes qui ont été faites dans les approches des premiers principes, est le développement de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total "FP-LAPW". Cette méthode qui est utilisée dans notre étude, est l'une des plus performantes en ce qui concerne le calcul de la structure électronique des solides, en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

Afin de décrire la méthode FP-LAPW, nous allons remonter à ses origines en décrivant la méthode LAPW après avoir revu celle d'APW. Parmi les méthodes basées sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), on peut citer:

II. 2. Méthode des Ondes Planes:

En supposant que les fonctionnelles d'échange et de corrélation sont connues, il est possibles de construire un Hamiltonien approché du système à étudier. Celui-ci est la somme des Hamiltoniens mono-électroniques satisfaisant l'équation aux valeurs propres:

$$H\varphi_m = \epsilon_m \varphi_m \quad (\text{II.1})$$

Deux difficultés majeures doivent être surmontées: les fonctions d'onde φ_m , et les énergies ϵ_m , deux problèmes doivent être résolus pour un grand nombre d'électrons et pour une base infinie. Les deux problèmes peuvent être surmontés en développant les calculs sur des systèmes périodiques comme dans le cas des cristaux parfaits. On peut alors exprimer la fonction d'onde du système grâce au théorème de Bloch qui stipule que dans tout matériau périodique, toute fonction propre de l'Hamiltonien peut s'écrire sous forme du produit d'une fonction ayant la périodicité du réseau et d'une onde plane:

$$\phi_{n_B, \vec{k}}(r) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \varphi_{n_B, \vec{k}}(r) \quad (\text{II.2})$$

Où ϕ est la fonction d'onde du système périodique, \vec{k} un vecteur de l'espace réciproque du cristal et φ une fonction périodique, de même périodicité que le système étudié, associé à une bande n_B .

L'emploi de ce théorème implique que le calcul se fait dans une cellule étant elle-même une partie du réseau dans l'espace réel. Le réseau réciproque associé est également

périodique et sa cellule élémentaire est appelée première zone de Brillouin (*PZB*). Et chaque reproduction de la (*PZB*) est une zone de Brillouin.

Pour déterminer ϕ qui est une fonction périodique, l'idée la plus simple est de la décomposer en ondes planes à l'aide de la série de Fourier:

$$\phi_{n_B, \vec{k}}(\vec{r}) = \sum_g C_{n_B, \vec{k}}(\vec{g}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad n_B = 1, \dots, N_e \quad (\text{II.3})$$

Où \vec{g} représente un vecteur du réseau réciproque et \vec{k} un vecteur de la zone de Brillouin. D'où l'expression de la fonction d'onde totale:

$$\phi_{n_B, \vec{k}}(\vec{r}) = \sum_g C_{n_B, \vec{k}}(\vec{g}) e^{i(\vec{g} + \vec{k}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{II.4})$$

En théorie, et avec une telle décomposition, les équations de *Khon* et *Sham* peuvent être résolues. En pratique les choses ne sont pas aussi simples. Deux considérations font obstacle. D'une part, il existe une infinité de vecteurs \vec{k} appartenant à la (*PZB*): d'autre part les vecteurs \vec{g} sont aussi en nombre infini.

Pour résoudre le premier problème, on discrétise la *PZB* et on suppose une évolution continue des bandes entre deux points-k. C'est ce qu'on désigne par le terme échantillonnage des points-k. Pour se faire, de nombreuses procédures existent pour générer ces points. On peut citer les procédures de *Chadi et Cohen* [1] et *Monkhorst et Pack* [2]. C'est cette dernière que nous avons utilisée dans cette thèse. Pour résoudre le deuxième problème, la base spécifiée par l'équation (II.4) peut être tronquée, en ne s'intéressant qu'aux fonctions d'ondes planes d'énergie cinétique $E_k = \frac{1}{2} (k + g)^2$ inférieure, en particulier, à une énergie de coupure $E_{cut} = \frac{1}{2} G_{cut}^2$. Cela revient à sélectionner une sphère de rayon G_{cut} dans le réseau réciproque, l'énergie de coupure dépend du système étudié.

On peut citer d'autres avantages des ondes planes:

- Il n'y'a pas de problème de superposition de base, puisque les ondes planes décrivent de façon uniforme l'espace;
- Elles permettent l'usage massif des transformées de Fourier rapides (*Fast Fourier Transformation*), ce qui leur confèrent une grande efficacité d'utilisation, puisque ce type d'opération est implanté sur la plupart des machines avec un haut degré d'optimisation:

- La convergence des calculs sur les propriétés physiques obtenues peut être contrôlée, tout simplement, en augmentant le nombre d'onde plane.
- Puisque l'onde plane ne dépend pas de la position atomique, les forces F_i agissant sur les atomes peuvent être facilement calculées par le théorème de Hellmann-Feynman [3], $F_i = - \left\langle \phi \left| \frac{\partial H}{\partial R_i} \right| \phi \right\rangle$ -

Mais l'utilisation des fonctions d'onde plane mène à quelques désavantages:

- Leur nombre augmente très rapidement pour des systèmes localisés;
- Aucune différence n'est faite entre les zones où la densité électronique est importante et les zones quasiment vides, d'où un coût important (en temps) dans les calculs.
- Les conditions aux limites périodiques imposent, pour l'étude des molécules isolées et chargées, de prendre toujours la cellule de simulation de taille suffisante afin que le système étudié ne soit pas trop perturbé par des répliques périodiques.

II.3. Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW):

Les ondes planes ne sont pas localisées comme le sont les électrons dans un solide en particulier s'ils sont proches des noyaux. Il est alors plus intéressant de développer les fonctions $\phi_{nB,k}(r)$ de l'équation (II.3) non pas sur une base d'onde planes mais sur une base combinant orbitales atomiques localisées et ondes planes. C'est la méthode dite des ondes planes augmentées (APW).

En 1937, Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [4, 5]. Selon cette approximation, au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques MT de rayon R_α . $[U(\vec{r}) = U(|\vec{r}|)]$, et assumé constant à l'extérieur $[U(r) = U_0]$.

En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée:

- Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT.
- Ondes planes dans la région interstitielle (Fig.II-1)

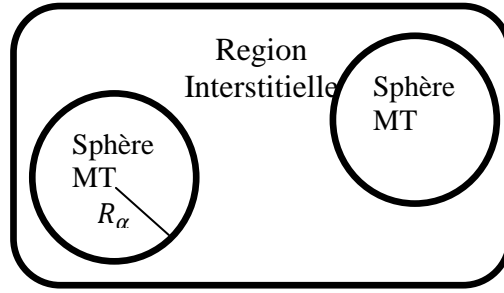


Figure II.1: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle [35].

Alors la fonction, solution de l'équation de *Schrödinger* à l'intérieur de la sphère de rayon R , est la solution de celle d'un atome isolé, et des ondes planes dans la région interstitielle, c-à-d : $\phi_{\vec{K}}(\vec{r})$ est de la forme :

$$\phi_{\vec{K}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_l^m(\hat{r}) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.5})$$

Où, R_{α} : représente le rayon de la sphère MT, Ω : Le volume de la cellule de base du réseau. $C_{\vec{G}}$ et A_{lm} : les coefficients du développement en ondes planes et en harmoniques sphériques $Y_l^m(\hat{r})$, respectivement.

les angles θ et φ spécifient la direction du \vec{r} en coordonnées sphériques, et ils sont indiqués par \hat{r} avec $\hat{r} \equiv (\theta, \varphi)$.

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.6})$$

Où $V(r)$ représente le potentiel muffin-tin et E_l représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales de tous les états du cœur, déterminés par (II.6), sont orthogonales, mais cette orthogonalité disparaît à la limite de la sphère [8] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.7})$$

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

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.6) et en l'intégrant par parties. *Slater* justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* lorsque le potentiel est constant.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi_{\vec{K}}(\vec{r})$ à la surface de la sphère muffin-tin, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [36], ces coefficients sont ainsi exprimés par la relation suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(\|\vec{K} + \vec{G}\|R_\alpha) Y_l^{m*}(\vec{K} + \vec{G}) \quad (\text{II.8})$$

Où j_l est l'onde plane partielle (fonction de Bessel), et l'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G .

Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs). Les fonctions APWs 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 $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.8). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère muffin-tin, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par *Koelling* [6] et par *Andersen* [7]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des

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

II.4. Méthode des Ondes Planes Linéairement Augmentées à Potentiel Total (FP-LAPW)

Comme la plupart des méthodes de calcul des structures de bandes, la méthode LAPW [8] est une procédure destinée à résoudre les équations de *Khon-Sham*, pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons d'un cristal donné. Ceci est effectué, en introduisant des bases qui sont spécialement adaptées au problème. Cette adaptation est réalisée, en divisant la maille élémentaire (Figure II.2) en:

- Sphères atomiques non chevauchées centrés (I) autour des sites atomiques.
- Une région interstitielle (II), comme dans la méthode APW.

Pour la détermination des fonctions de base, l'approximation Muffin-Tin est aussi utilisée; son potentiel est supposé avoir une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères (I), mais constant à l'extérieur (II).

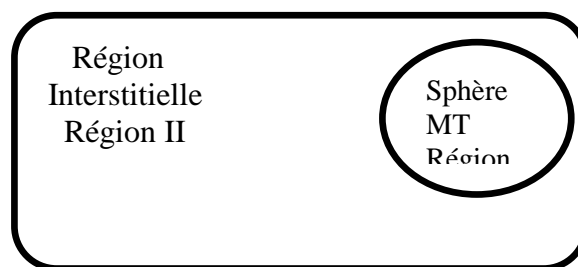


Figure II.2- Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphère atomiques (I) et région interstitielle (II)

II.4.1. Principe de la Méthode des Ondes Planes Linéairement Augmentées (LAPW):

Plusieurs modifications ont été proposées par *Bross et al* (1970), dans les quelles les fonctions radiales multiples sont choisies pour avoir la même dérivée logarithmique. Ces derniers sont adaptés aux ondes planes avec la condition que la valeur de la fonction d'onde et sa dérivée doivent être continues. Cette approche, qui a de fortes similarités à la méthode (LAPW), permet la détermination de toutes les bandes d'énergie avec une diagonalisation unique.

Koelling [6] a proposé une alternative dans laquelle deux fonctions radiales sont utilisées et ont une valeur nulle sur la limite de la sphère. Ces fonctions, qui sont obtenues à l'aide de la résolution de l'équation radiale sujette à ces conditions aux limites, sont adaptées aux ondes planes pour obtenir la continuité des fonctions de base et leurs premières dérivées. *Anderson* en 1975[7]. a étendu le travail fait par *Koelling* et *Arbman* [8]. en proposant une méthode dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continues par adaptation de la fonction radiale, et sa dérivée avec la fixation du paramètre E_l . Ce choix résous les problèmes rencontrés dans la méthode (APW) en fournissant ainsi une méthode de structures de bandes flexible et exacte. C'est ce qu'on appelle la méthode (LAPW).

Ainsi, la méthode (LAPW) a été désignée à conduire la contribution de l'électron de valence à l'énergie totale. Ces énergies de valence contiennent les contributions valence-valence, cœur-valence et les contributions cœur-cœur.

La puissance et l'exactitude de cette méthode a été largement démontré à travers des séries de calculs de surface adsorbés, et des structures électroniques faites par plusieurs auteurs (*Hamman* [9], *Blaha* [10], *Mattheiss* [11]. et *Winner* [12]). Et qui ont pu provoquer que c'est la méthode la plus adaptée pour les calculs des structures électroniques.

II.4.1.1. Rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère Muffin-Tin. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les unes des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande, si la bande a le même l .

II.4.1.2. Développement en orbitales locales:

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [7]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [13, 14] et les métaux de transition [15, 16]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.4.2. 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 des bandes avec une seule fenêtre d'énergie. *Singh* [17] 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 ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO:

$$\Phi_{lm} = [A_{lm}U_1(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_1(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_1(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad r < R_\alpha \quad (\text{II.9})$$

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

II.4.3. Méthode APW+lo:

Le problème de 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, au prix d'un plus grand ensemble de fonctions de base.

Récemment, une approche alternative est proposée par *Sjösted et al* [18] nommée la méthode APW+Lo. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Dans ce sens, APW+lo combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

L'ensemble des fonctions de base d'APW+lo contient deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.10})$$

Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (lo) différentes de celle de la méthode LAPW+LO, définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.11})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+IO 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 (TM)), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+IO et le reste avec une base LAPW [19].

II.4.4. Principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential - Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [9], les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r) Y_l(r)$ et leur dérivées $\dot{U}_l(r) Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_l(r) Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.12})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.13})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.14})$$

$O((E - E_l)^2)$ Représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW.

Takeda et Kubler [20] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour $N = 2$ et E_{i1} proche de E_{i2} , tandis que pour $N > 2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans

la méthode FP-LAPW standard. *Singh* [21] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

II.4.5. Construction des fonctions radiales:

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

- les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$.
- Les coefficients a_{lm} et b_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

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 de MT pour un rayon R_α . une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tels que $R_\alpha G_{max} = l_{max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour $R_\alpha G_{max}$ compris entre 7 et 9.

II.4.6. Fonctions radiales non relativistes:

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales $U_l(r)$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation E_l .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dx^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.15})$$

Où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour $l=0$, la condition aux limites

$$r U_l(0) = 0 \quad (\text{II.16})$$

Ayant été appliquée. La dérivée par rapport à l'énergie E_l est:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dx^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.17})$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (\text{II.18})$$

U_l Est une solution homogène de l'équation inhomogène de la forme

$$h_l \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l \quad (\text{II.19})$$

En utilisant la condition de normalisation , il apparait immédiatement que la fonction U_l et sa dérivée sont orthogonales:

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) = 0 \quad (\text{II.20})$$

La fonction \dot{U}_l est normalisée,

$$N_l \equiv \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_l^2(r) dr \quad (\text{II.21})$$

Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante:

$$R_\alpha^2 [U_l'(R_\alpha) \dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}_l'(R_\alpha)] = 1 \quad (\text{II.22})$$

Avec

$$U_l'(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_l(E, r)}{\partial r} \right) \text{ et } U_l(E, r) \equiv (\partial U_l(E, r) / \partial E) \quad (\text{II.23})$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions U_l et \dot{U}_l . Avec cette normalisation on peut développer U_l sous la forme:

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (\text{II.24})$$

Avec ce choix, la norme de \dot{U}_l , soit $(\|\dot{U}_l\|)$, indique l'ordre de grandeur de l'énergie E_l . En particulier, les erreurs sur l'énergie de

$$(\|\dot{U}_l\|) |E_l - E| \leq 1 \quad (\text{II.25})$$

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles:

- Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie E_l appartenant à chaque état.
- utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthodes quadratique).
- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme de la dérivée de $U_l(r)$ Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme de la dérivée de $U_l(r)$

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées par la suite. la dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et elle n'a été appliquée, à notre connaissance, que par *Goedecker* [22].

II.4.7. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} :

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de MT.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle

$$\Phi(k_n) = \Omega^{-\frac{1}{2}} e^{ik_n r} \quad (\text{II.26})$$

Avec $k_n \equiv k + K_n$ et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères Muffin-Tin.

$$\Phi(k_n) = \sum [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} U_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (\text{II.27})$$

Dans cette équation, Ω est le volume de la cellule, k le vecteur d'onde, K_n un vecteur du réseau réciproque. A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie E_l suivant la valeur du moment angulaire. La condition aux limites à la surface de la sphère Muffin-Tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de *Rayleigh*.

$$\Phi(k_n, R) = 4\pi \Omega^{1/2} \sum_{lm} i^l j_l(k_n, R) Y_{lm}^* Y_{lm}(R) \quad (\text{II.28})$$

Cette procédure dans la méthode FP-LAPW permet d'éliminer le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW. Et on obtient:

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (\text{II.29})$$

$$a_l(k_n) = \dot{U}_l j_l'(n) - \dot{U}_l' j_l(n) \quad (\text{II.30})$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \quad (\text{II.31})$$

$$b_l(k_n) = U_l j_l(n) - U_l' j_l'(n) \quad (\text{II.32})$$

II.4.8. Détermination des potentiels:

Le potentiel utilisé dans les équations de *Khon Shaum* comprend le terme d'échange et de corrélation, et le terme Coulombien $V_C(r)$. Le terme Coulombien est la somme du potentiel de *Hartree* $V_H(r)$ et du potentiel nucléaire.

$V_C(r)$ Est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire)

$$\nabla^2 V_C(r) = 4 \pi \rho(r) \quad (\text{II.33})$$

La méthode de résolution dite de la «pseudo-charge» due à Hamann [9] et Weinert [23], est basée sur deux observations:

- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.
- Le potentiel Coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multipole de la charge à l'intérieur de la sphère.

II.5. Code Wien2k :

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par *Blaha, Schwarz* et leurs collaborateurs [24]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [25], les minéraux [26], les surfaces des métaux de transition [27], les oxydes non ferromagnétiques [28], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [29].

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [30], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [31]. L'organigramme de celui ci est représenté schématiquement dans la figure (II-3). Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

II.5.1. 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 : un sous-programme permettant de vérifier les distance entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

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

KGEN : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

DSART : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

II.5.2. Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent) :

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

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

LAPW1 : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

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

LCORE : il calcule les états et les densités de cœur.

MIXER : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

II.5.3. Détermination des propriétés :

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

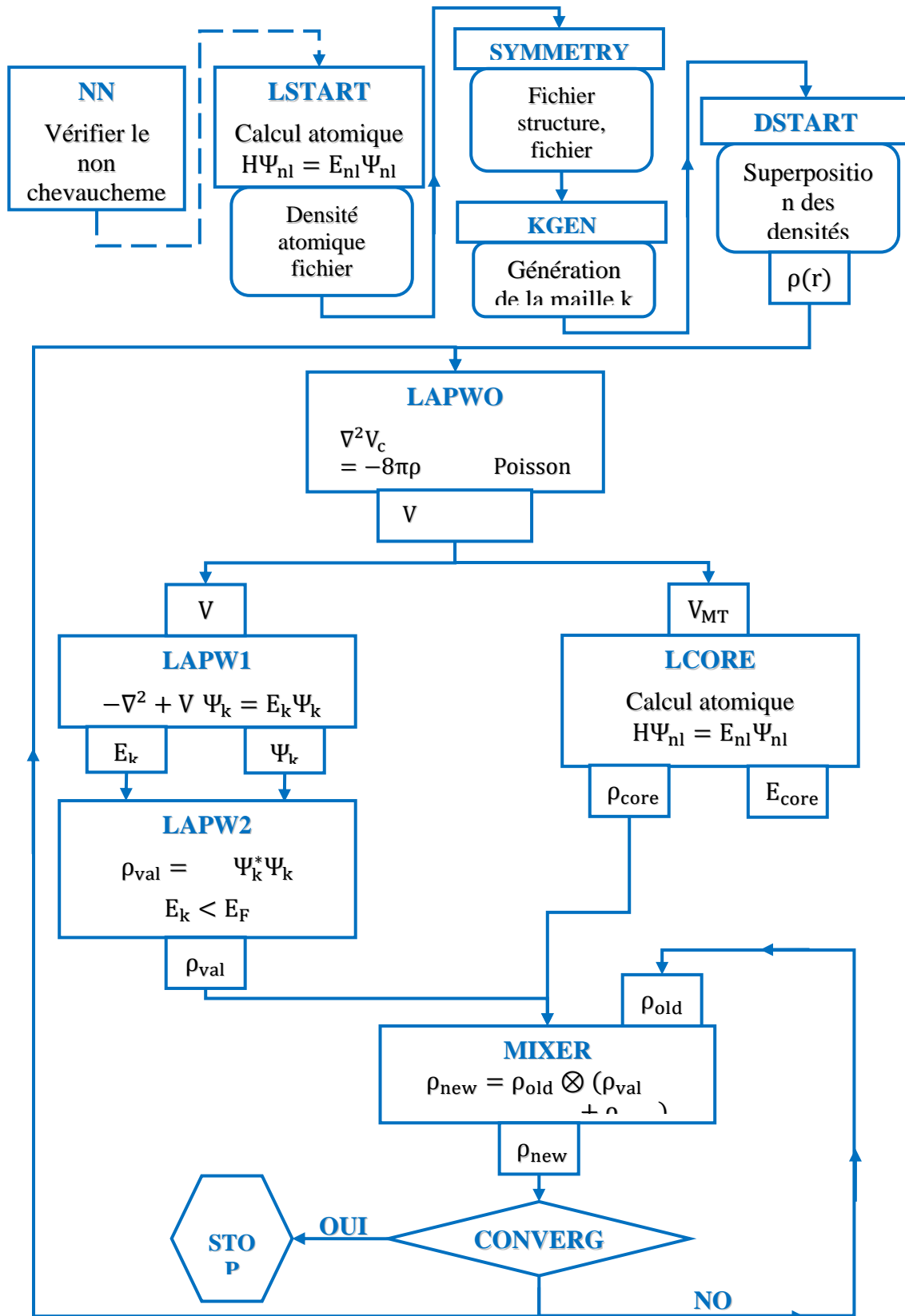


Figure II.3. L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K) [34]

Références:

- [1] D.J. Chadi, M.L. Cohen, Special points in the Brillouin zone, *Physical Review B*, 8 (1973) 5747.
- [2] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Physical Review B*, 13 (1976) 5188.
- [3] R.P. Feynman, Forces in molecules, *Physical Review*, 56 (1939) 340.
- [4] J.C. Slater, Wave functions in a periodic potential, *Physical Review*, 51 (1937) 846.
- [5] J. Slater, Energy band calculations by the augmented plane wave method, in: *Advances in quantum chemistry*, Elsevier, 1964, pp. 35-58.
- [6] D.D. Koelling, Symmetrized relativistic augmented-plane-wave method: Gray tin and the warped muffin-tin potential, *Physical Review*, 188 (1969) 1049.
- [7] O.K. Andersen, Linear methods in band theory, *Physical Review B*, 12 (1975) 3060.
- [8] D. Koelling, G. Arbman, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper, *Journal of Physics F: Metal Physics*, 5 (1975) 2041.
- [9] D. Hamann, Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials, *Physical review letters*, 42 (1979) 662.
- [10] P. Blaha, WIEN97, Vienna University of Technology, Vienna, 1997; Updated version of P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and SB Trickey, *Comput. Phys. Commun*, 59 (1990) 399.
- [11] L. Mattheiss, D. Hamann, Linear augmented-plane-wave calculation of the structural properties of bulk Cr, Mo, and W, *Physical Review B*, 33 (1986) 823.
- [12] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, A. Freeman, Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule, *Physical Review B*, 24 (1981) 864.
- [13] D. Singh, Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd, *Physical Review B*, 44 (1991) 7451.
- [14] S. Goedecker, K. Maschke, Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials, *Physical Review B*, 42 (1990) 8858.
- [15] D. Singh, H. Krakauer, H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations, *Physical Review B*, 43 (1991) 1441.
- [16] P. Blaha, D. Singh, P. Sorantin, K. Schwarz, Electric-field-gradient calculations for systems with large extended-core-state contributions, *Physical Review B*, 46 (1992) 1321.
- [17] D. Singh, Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states, *Physical Review B*, 43 (1991) 6388.
- [18] E. Sjöstedt, L. Nordström, D. Singh, An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method, *Solid State Communications*, 114 (2000) 15-20.
- [19] G.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Efficient linearization of the augmented plane-wave method, *Physical Review B*, 64 (2001) 195134.
- [20] T. Takeda, Linear methods for fully relativistic energy-band calculations, *Journal of Physics F: Metal Physics*, 9 (1979) 815.
- [21] D. Singh, Planes Waves, Pseudopotentials and the LAPW, in, *Method*, Kluwer Academic, 1994.
- [22] S. Goedecker, Treatment of semicore states in the linearized augmented-plane-wave method and other linearized electronic-structure methods, *Physical Review B*, 47 (1993) 9881.
- [23] M. Weinert, Solution of Poisson's equation: Beyond Ewald - type methods, *Journal of Mathematical Physics*, 22 (1981) 2433-2439.

- [24] P. Blaha, K. Schwarz, R. Augustyn, Technical University of Vienna Report No, WIEN93, (1993).
- [25] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, Charge distribution and electric-field gradients in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, Physical Review B, 42 (1990) 2051.
- [26] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite, American Mineralogist, 81 (1996) 545-549.
- [27] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, Frustrated H-induced instability of Mo (110), Physical review letters, 74 (1995) 1387.
- [28] X.-G. Wang, W. Weiss, S.K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, M. Scheffler, The hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)(0001) surface: Evidence for domains of distinct chemistry, Physical review letters, 81 (1998) 1038.
- [29] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Determination of the nuclear quadrupole moment of ^{57}Fe , Physical review letters, 75 (1995) 3545.
- [30] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, WIEN97: A Full Potential Linearized Augmented Plane Waves Package for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Getreidemarkt, 9 (1997) 158.
- [31] P. Blaha, K. Schwarz, G.K. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, wien2k, An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 60 (2001).

Chapitre III

Spintronique et les alliages Heusler

III. Spintronique et les alliages Heusler

III.1. Introduction

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons rappeler les notions de base de la spintronique pour mettre en évidence l'intérêt et la motivation du sujet. Nous aborderons brièvement les différentes formes de magnétisme et les interactions d'échange pour assurer une lecture aisée de ce travail de thèse. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à une présentation des matériaux, plus particulièrement les alliages d'Heusler.

III.2. Magnétisme

III.2.1 Différentes formes classique de magnétisme

Le moment magnétique intrinsèque de l'atome c'est la résultante d'un moment magnétique orbitale qui est due à une suite du mouvement de l'électron sur son orbite et d'un moment magnétique de spin qui est un moment magnétique propre à l'électron. Les propriétés magnétiques d'un corps sont imposés par le moment magnétique de l'atome constituant le matériaux et par l'orientation et le comportement de tous ces moments à l'intérieur de la matière.

III.2.1.1 Diamagnétisme

Lorsqu'un champ magnétique H est appliqué, les électrons dans la matière auront un mouvement supplémentaire en plus à leur mouvement naturel dans la matière. Ce mouvement va générer un moment magnétique m_{in} de sens opposé à la direction du champ H , ce phénomène est appelé diamagnétisme. L'origine de ce phénomène est du à la déformation des orbitales atomiques de manière que la circulation des électrons crée une très faible aimantation qui s'oppose au champ d'excitation, cette aimantation disparaît lorsque le champ n'est plus appliqué. Un matériau diamagnétique est caractérisé par une susceptibilité magnétique négative de l'ordre de 10^{-5} et indépendante du champ d'excitation et de la température, cela est illustré dans la figure (III.1) [1]. Un très fort diamagnétisme existe dans les substances supraconductrices avec une susceptibilité égale à -1, et elle dépend très peu de la température. On donne comme exemples de matériaux diamagnétiques : le Cuivre et le Silicium.

Le diamagnétisme apparaît dans toute la matière atomique, mais il est masqué par les effets du ferromagnétisme ou du paramagnétisme lorsque ceux-ci coexistent avec lui dans le matériau [2, 3].

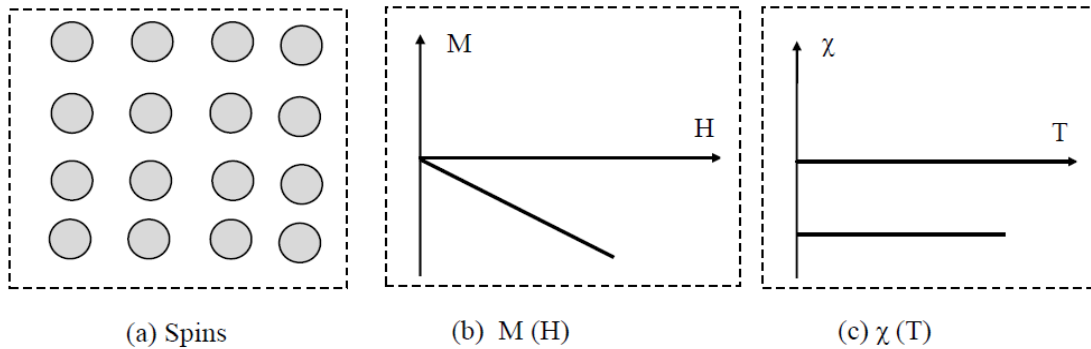


Figure III.1 : Diamagnétisme : (a) réseau de spins; (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation $M(H)$; (c) la susceptibilité en fonction de la température $\chi(T)$ [4].

III.2.1.2 Paramagnétisme

Dans un matériaux paramagnétique, les atomes possèdent un moment magnétique nul en absence du champ appliqué. A température ambiante, l'agitation thermique entraine une orientation aléatoire des moments. Ces derniers s'arrangent de telle façon que leur aimantation résultante s'annule, en absence de champ appliqué H figure (III.2.a.). Si un champ magnétique est appliqué, les moments magnétiques s'alignent avec la direction du champ lui-même [4].

L'augmentation de la température rend l'aimantation faible, alors à une température élevée, l'aimantation devient linéaire en fonction du champ (figure III.2.b). Dans le cas idéal, la susceptibilité due au paramagnétisme est dépendante de la température (figure III.2.c). A une température ambiante, Un matériau paramagnétique est caractérisé par une susceptibilité magnétique positive mais faible de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-6} . Des exemples de matériaux paramagnétiques: L'Aluminium, le Manganèse et le Tungstène...

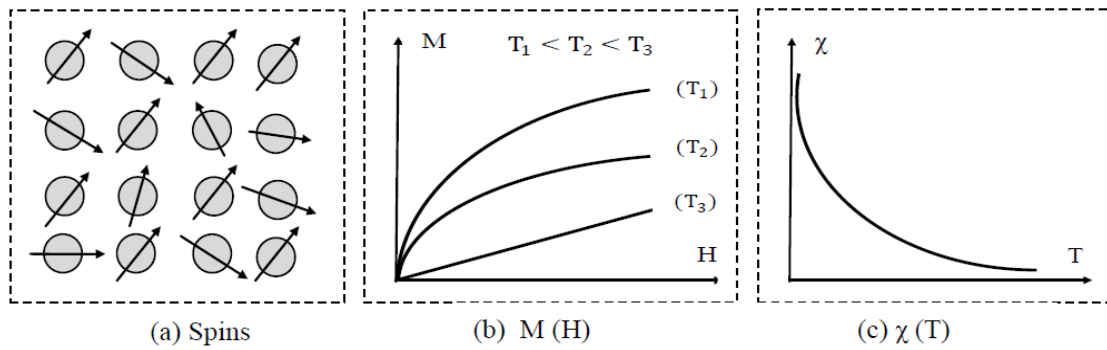


Figure III.2 : Paramagnétisme : (a) réseau de spins; (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation $M(H)$; (c) la susceptibilité en fonction de la température $\chi(T)$ [4].

III.2.1.3 Ferromagnétisme

Ces matériaux sont également composés d'atomes ayant des moments magnétiques permanents identiques et qu'ils ont une orientation parallèle donc nous allons avoir une aimantation globale non nulle en absence du champ. Ceci est dû aux interactions d'échange positives entre atomes voisins. L'origine de ce comportement ne peut être expliqué d'une manière classique, et ne peut être décrit que dans le cadre de la théorie quantique.

Macroscopiquement, un corps ferromagnétique possède une aimantation nulle en absence du champ magnétique extérieur, ceci est dû au fait que le milieu se désorganise spontanément en régions connus par les domaines de Weiss dans lesquels existe l'aimantation à saturation. L'énergie totale du système est diminuée par cet arrangement, car les aimantations des différents domaines ont des directions aléatoires, de sorte que leur résultante est statistiquement nulle (Figure III.3). Ces domaines sont séparés par des parois, dites parois de Bloch dans lesquelles l'aimantation tourne d'un domaine à l'autre. Le processus de l'aimantation transforme l'échantillon d'un état multi-domaine en un seul domaine magnétisé dans la même direction que le champ appliqué (Figure III.3)[5, 6].

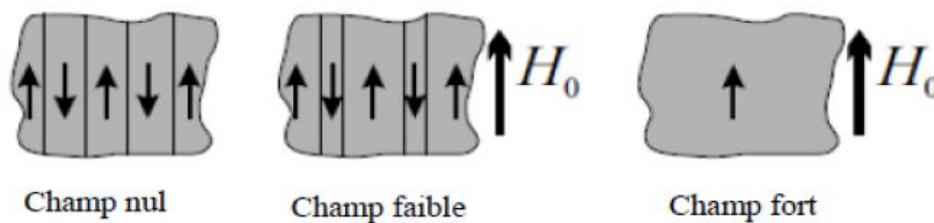


Figure III.3 : Processus d'aimantation dans un matériau ferromagnétique

L'augmentation de la température affaiblit l'aimantation (figure III.2.b). Comme le paramagnétisme, l'agitation thermique joue un rôle très intéressant dans les matériaux ferromagnétiques. Au-dessus d'une température critique, appelée température de Curie ($T > T_c$), l'interaction d'échange n'est pas suffisante pour maintenir alignés les moments magnétiques entre eux, donc l'alignement disparaît et le matériau devient alors un paramagnétique. En dessous de la température de Curie, la susceptibilité des matériaux ferromagnétiques est très importante alors que au-dessus de cette même température le comportement paramagnétique est adopté (figure III.2.c). La susceptibilité de ces matériaux est généralement très élevée.

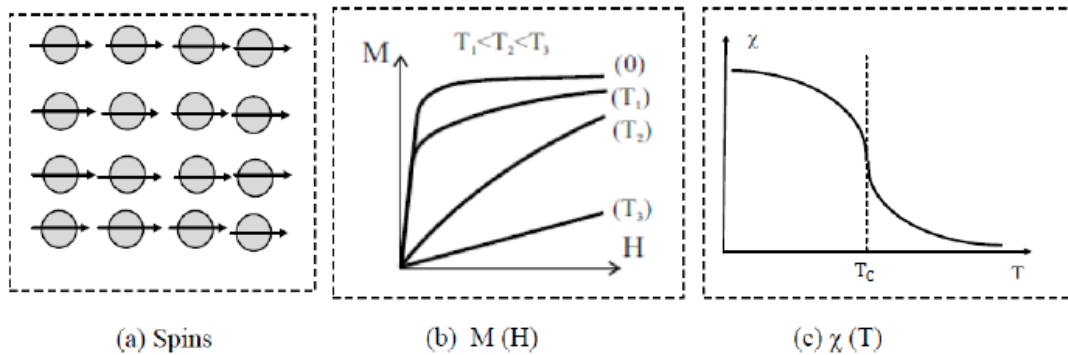


Figure III.4 : Ferromagnétisme : (a) réseau de spins; (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation $M(H)$; (c) la susceptibilité en fonction de la température $\chi(T)$ [4].

III.2.1.4. Antiferromagnétisme

Les matériaux antiferromagnétiques possèdent des moments magnétiques permanents dus principalement aux spins. La susceptibilité est faiblement positive parce que les moments magnétiques s'alignent antiparallèlement en deux sous-réseaux d'aimantations égales et opposées, donc en absence du champ, l'aimantation totale est nulle. Ceci est dû aux interactions d'échange négatives entre atomes voisins (figure III.5.a). La susceptibilité magnétique présente un maximum à une température dite température de Néel T_N . Au delà de cette température, l'agitation thermique perturbe l'ordre antiferromagnétique et on trouve une susceptibilité similaire à celle d'un paramagnétisme (figures III.5.b et III.5.c) [5-7]. La température de Néel T_N est équivalente à la température de Curie T_C d'un matériau ferromagnétique.

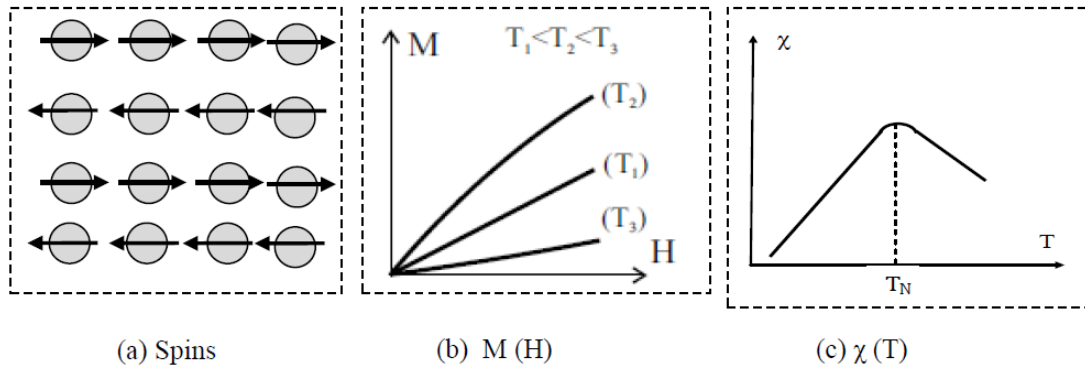


Figure III.5 : Antiferromagnétisme : (a) réseau de spins; (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation $M(H)$; (c) la susceptibilité en fonction de la température $\chi(T)$ [4].

III.2.1.5. Ferrimagnétisme

Le matériau ferrimagnétique est caractérisé par des moments magnétiques qui sont alignés antiparallèlement avec des modules des moments différentes (figure III.6.a) de sorte qu'il en résulte une aimantation spontanée pour une température T inférieure à une température critique T_{FN} . Cette température T_{FN} est par fois appelée température de Curie par analogie avec le ferromagnétisme car dans les deux cas on a une aimantation spontanée. On peut aussi l'appeler température de Néel par analogie avec l'antiferromagnétisme car dans ces deux cas les moments sont antiparallèles. 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. A 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.

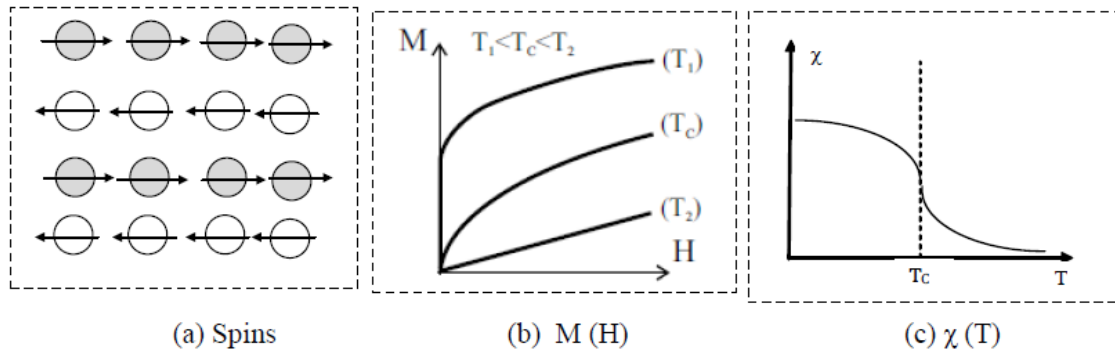


Figure III.6 : ferrimagnétisme : (a) réseau de spins; (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation $M(H)$; (c) la susceptibilité en fonction de la température $\chi(T)$ [4].

III.2.2. Interactions magnétiques

On a vu précédemment que un matériau ferromagnétique en absence du champ magnétique possède une aimantation spontanée et un moment magnétique non nul. Dans un matériau antiferromagnétiques, il existe un motif ordonné entre les moments magnétiques même si le moment total est nul. En fait, l'orientation globale des moments dans un solide due à une interaction entre eux. Cette dernière est responsable de l'alignement parallèle des spins (*matériau ferromagnétique*) ou antiparallèle (*matériau antiferromagnétique*). Cette interaction est appelée "interaction d'échange" qui est un phénomène purement quantique découvert par Heisenberg.

III.2.2.1 Echange direct

L'interaction d'échange direct est une interaction de courte distance, où son origine physique vient de principe de Pauli et de l'interaction coulombienne à courte portée (*premiers voisins atomiques*) entre les moments magnétiques individuels. Pour un atome i dans un solide, l'interaction due à ses plus proches voisins est définie par l'Hamiltonien de Heisenberg:

$$H = -2 \sum_j J_{ij} S_i S_j \quad (\text{III.1})$$

Le terme J_{ij} s'appelle intégrale d'échange reliée au recouvrement des orbitales et décrit le couplage entre les deux spins qui sont représentés par les opérateur S_i et S_j . Cette intégrale dépend beaucoup de la distance interatomique entre les atomes. On voit que si J_{ij} est positive le terme d'énergie sera minimum lorsque tous les moments magnétiques de spin s'alignent

parallèlement (*matériaux ferromagnétiques*). Par contre, si J_{ij} est négative, les moments de spin s'alignent de façon antiparallèle (*matériaux antiferromagnétiques*). L'évolution de l'intégrale d'échange en fonction du rapport r/r_a , où r est la distance interatomique et r_a le rayon atomique peut être observée sur la courbe de Bethe-Slater figure III.7 .

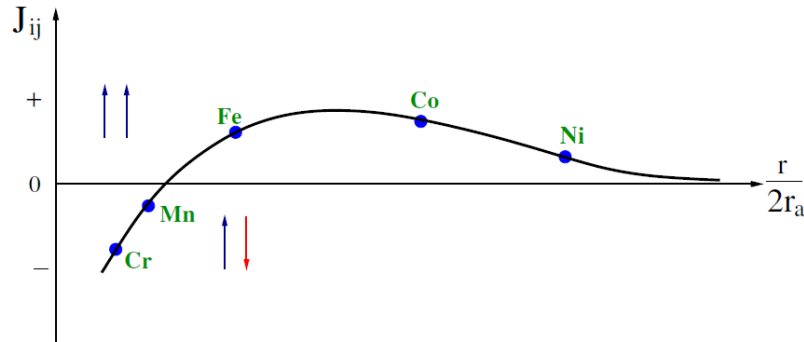


Figure III.7: La courbe de Bethe-Slater présente J_{ij} en fonction de $r/2r_a$, r est la distance interatomique et r_a est le rayon atomique.

III.2.2.2 Super-échange

L'interaction de super-échange a été mise en évidence pour décrire l'antiferromagnétisme dans les cristaux de LaMnO_3 [8, 9]. C'est un processus indirect où deux ions magnétiques soit séparés par un ion non magnétique. Ces deux ions magnétiques peuvent avoir une interaction médiate par leur voisin commun non magnétique, c'est-à-dire, les moments magnétiques des ions sont corrélés par une interaction d'échange entre eux et la bande de valence p . Cette interaction s'appelle super-échange.

L'interaction de super-échange a été formalisé par Goodenough *et al.* [9] dans les matériaux isolants d'après la configuration des orbitales d des ions magnétiques et l'angle de la liaison (*ion magnétique-oxygène*), ce qui a donné lieu aux règles de Goodenough-Kanamori. En fait, un ion des métaux de transitions qui se trouve dans un champ cristallin de symétrie quadratique va subir une levée de dégénérescence des niveaux électroniques $3d$ en deux groupes séparés par l'énergie du champ cristallin. La figure III.8, est une illustration des différentes configurations cation-anion-cation à 180° . Dans le premier cas où les deux cations ont une orbitale e_g à moitié pleine pointant dans la direction de l'anion.

Dans ce cas le couplage est direct et donne l'antiferromagnétisme fort par les règles de Hund. Le cas où les deux orbitales e_g sont vides donne également l'antiferromagnétisme, mais faible parce que les électrons du cation ont une probabilité identique et non nulle de se trouver sur l'orbitale vide e_g . Par contre, dans le troisième cas, un des cation a une orbitale e_g à moitié pleine et l'autre vide. Dans ce cas, l'électron en question peut virtuellement passer d'un cation à l'autre à condition que les deux cations aient leurs spins parallèles. Ce passage virtuel donne naissance à l'interaction ferromagnétique faible.

Dans les trois cas précédents, le champ cristallin est de symétrie octaédrique. Tandis que certain ions voient un champ cristallin tétraédrique c'est-à-dire les positions en énergie des orbitales e_g et t_{2g} sont inversées comme dans le cas des ions cobalt, qui substituent ceux de zinc, dans le ZnO dopé au Co.

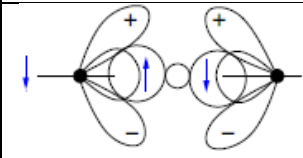
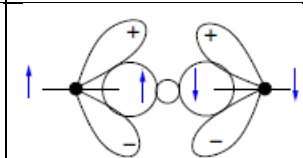
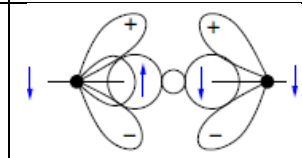
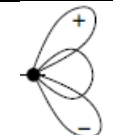
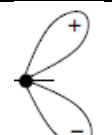
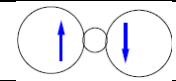
Cas	1	2	3
Configuration de l'orbitale			
Couplage par super-échange	Couplage antiferromagnétique Fort	Couplage antiferromagnétique faible	Couplage ferromagnétique faible
Cation			
Description	Orbitales t_{2g} remplies et une orbitale e_g à demi-remplie pointant dans la direction de l'anion		Orbitale t_{2g} remplie et une orbitale e_g vide pointant dans la direction de l'anion
Anion			
Description	Orbitales P_σ		

Figure III.8: Ordre magnétique en fonction du type d'orbitale des cations avoisinants, et description des orbitales 3d du cation et 2p de l'anion. L'angle entre deux cations est fixé à 180°

Pour une symétrie tétraédrique, le raisonnement sur l'ordre magnétique est toujours comme les cas précédents parce que la nature de couplage dépend de l'angle entre cations magnétiques et leurs concentrations. Donc, il est possible qu'il existe des cas où la concentration d'ions Co ainsi que l'angle entre eux donne une interaction ferromagnétique.

III.2.2 .3. Echange dans les métaux 3d

Sachant que dans les métaux de transition le moment magnétique provient d'une différence d'occupation des bandes de spin *up* et *down*, il peut donc prendre des valeurs non entières de μ_B . Ce moment magnétique de bande apparait lorsque l'interaction coulombienne intra-site (qui tend à localiser les électrons) est suffisamment grande par rapport à l'énergie cinétique des électrons d. L'interaction entre les moments 3d dépend, comme dans le cas des terres rares du remplissage de la bande : elle est ferromagnétique pour une bande presque vide (ou presque pleine) et antiferromagnétique pour une bande à moitié pleine. Pour les métaux de transition, si l'on considère deux atomes premiers voisins avec un petit nombre d'électrons (ou de trous), la configuration ferromagnétique sera privilégiée car elle minimise l'énergie cinétique en permettant aux électrons de se déplacer d'un atome à l'autre (figure III.9) tout en respectant la règle de Hund. C'est la situation du nickel et du cobalt, pour lesquels la bande 3d est presque pleine, et, dans une moindre mesure, du fer.

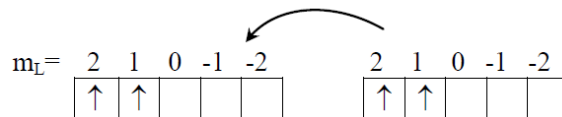


Figure III.9 : Ferromagnétisme d'une bande presque vide

Si la bande est à moitié remplie, la configuration ferromagnétique ne permet pas aux électrons de se déplacer, comme le montre la figure III.10-a: En revanche, la configuration antiferromagnétique le permet, comme le montre la figure III.10-b: celle-ci sera donc privilégiée. C'est le cas du chrome et du manganèse.

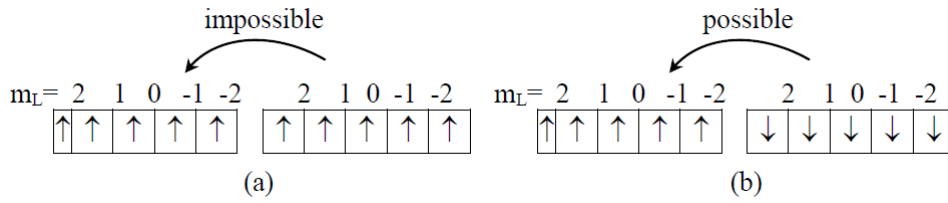


Figure III.10: Antiferromagnétisme d'une bande à moitié pleine.

La valeur des interactions entre les moments magnétiques $3d$ dépend beaucoup de la structure électronique. Les températures de Curie du fer et du cobalt sont très élevées (1043 et 1388 K respectivement) mais dans des composés proches de l'instabilité de Stoner, celles-ci sont beaucoup plus faibles (Une température de 6 K pour Sc_3In par exemple).

III.2.2.4. Double échange

Le modèle de double échange a été introduit par Zener [10, 11] en 1951 pour expliquer le ferromagnétisme dans les manganites (*pérovskites*) comme $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\alpha}$. Ce modèle fait intervenir les ions d'oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations manganèse d'états de charges différents qui sont séparés par une distance trop grande pour les quels l'échange direct (*cation cation*) est nul. En utilisant les règles de Hund, Zener a considéré que l'état fondamental devrait être caractérisé par l'alignement parallèle des spins des électrons localisés.

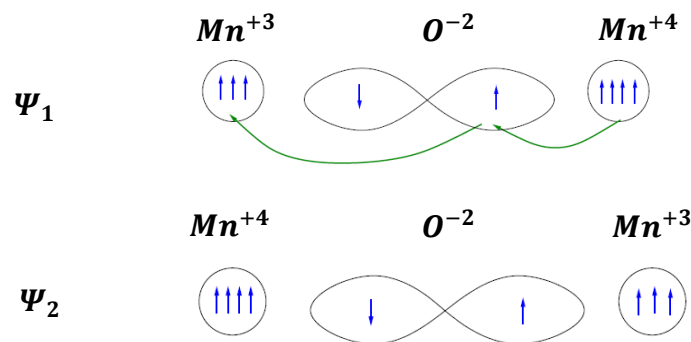


Figure III.11: Double échange: cas de deux ions Mn^{+4} et Mn^{+3} séparés par un ion oxygène. Au même moment où un électron de l'ion Mn^{+4} saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron vers l'autre ion Mn. Ceci n'est possible que si les deux ions de Mn ont leurs spins parallèles.

L'électron devrait donc se déplacer dans cet environnement de spins localisés parallèles conduisant ainsi à des interactions ferromagnétiques et, en même temps, à une délocalisation des électrons (figure III.11). La configuration du système, avant et après le transfert électronique, peut être décrite par les fonctions d'onde dégénérées.

III.2.2.5. Echange indirect Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY)

Le mécanisme RKKY a été introduit pour expliquer le ferromagnétisme dans les terres rares. En effet, dans ces matériaux, l'orbitale atomique, non complètement pleine qui porte le moment magnétique, est une orbitale profonde, et ainsi le modèle de ferromagnétisme pour les métaux de transition ne peut s'appliquer. L'interaction RKKY est une interaction d'échange indirecte très forte entre les moments localisés portés par les orbitales $4f$ des terres rares, réalisée par l'intermédiaire des électrons de conduction. Dans ce modèle, le signe du couplage J dépend de la distance entre deux ions magnétiques, alternativement ferromagnétique et antiferromagnétique (figure III.12). Ce modèle a ensuite été appliqué pour expliquer le couplage ferromagnétique /antiferromagnétique entre deux couches minces d'un métal ferromagnétique séparées par une couche mince d'un métal non-magnétique donnant lieu à un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique entre les deux couches selon l'épaisseur de la couche non-magnétique [12].

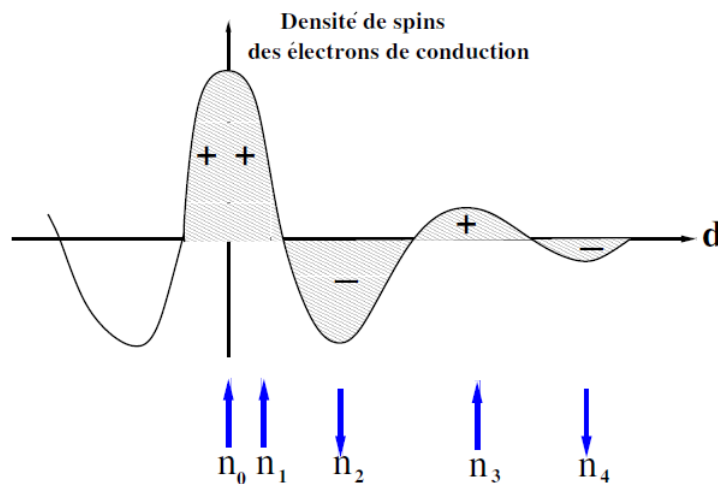


Figure III.12 : Représentation schématique de l'interaction d'échange indirect **RKKY**. (+) et (-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement d de l'ion magnétique situé en site n_0 . \uparrow et \downarrow représentent l'orientation des moments magnétique.

III.3. La spintronique

La spintronique ou l'électronique de spin est née en 1988, année de la découverte de la Magnéto-Résistance Géante (GMR) par les équipes d'Albert Fert en France et de Peter Grunberg en Allemagne [13]. Découverte qui leur a valu le prix Nobel en 2007. Ce domaine de la physique exploite non seulement la charge mais aussi le degré de liberté de spin de l'électron pour stocker et coder l'information. Le concept général de la spintronique est de placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'utiliser l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Cette influence, d'abord suggérée par Mott en 1936, a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 70 [14, 15]. De manière générale, les phénomènes de la spintronique n'apparaissent que pour les longueurs d'échelle caractéristiques; par exemple, l'épaisseur des couches doit être inférieure au parcours moyen des électrons, d'où des épaisseurs souvent inférieures à 10 nm. L'une des premières applications technologiques a été la réalisation d'un capteur de champ magnétique, conduisant à un nouveau type de tête de lecture dans les disques durs d'ordinateur [16].

Dans les matériaux non magnétiques, le nombre de bandes de spin majoritaires *up* et de spin minoritaires *down* est le même. Alors que, dans les matériaux ferromagnétiques comme le fer *Fe*, le Cobalt *Co* le nickel *Ni* et leurs alliages, les bandes *d* des électrons de spin *up* et de spin *down*, sont dissymétriques c'est-à-dire que la densité d'états électroniques pour les spin *up* et pour les spin *down* sont différentes. Cette différence donne lieu à l'apparition d'un moment magnétique macroscopique non nul. Cela implique qu'un électron traversant un matériau ferromagnétique aura une probabilité de diffusion différente, selon son état de spin, se traduisant par une différence de résistivité électrique des spin *up* et des spin *down*. Ainsi, un courant électrique, passant à travers un matériau ferromagnétique, voit sa quantité d'électrons avec spin *up* et spin *down* modifiée (*le courant est polarisé en spin*). Cet effet est à la base des phénomènes de Magnéto-Résistance Géante (GMR) [13, 17] et de Magnéto-Résistance Tunnel (TMR) [16].

III.3. 1. Magnéto-Résistance Géante (GMR)

Le dispositif d'électronique de spin qui a connu jusqu'à aujourd'hui la plus importante exploitation industrielle est sans conteste *la magnéto-résistance géante (GMR)* (figure III.13.a). Il s'agit également d'un effet quantique observé dans les structures de films minces

composées d'une alternance de couches ferromagnétiques *Fe* et de couches non magnétiques *Cr*. Elle se manifeste comme une différence de résistance électrique de ces empilements sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, c'est-à-dire les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives, basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle aligné. En l'absence de champ magnétique extérieur, les aimantations des couches voisines de fer sont orientées dans des directions opposées par des interactions d'échange à travers le chrome. Ces orientations opposées de *Fe*, on peut les aligner par application d'un champ magnétique. Le rapport de magnétorésistance *MR* est donné par la relation suivante:

$$MR = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} \quad (\text{III.2})$$

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

Le passage de la configuration antiparallèle à parallèle s'accompagne d'une forte baisse de la résistance électrique de la multicouche magnétique et cette magnétorésistance a été appelée **géante** car le changement relatif de résistance, observé sous champ magnétique, est de l'ordre de 50% à température ambiante, elle est beaucoup plus grande que tous les phénomènes de magnétorésistance connus jusque-là dans les métaux. Des structures artificielles plus complexes, appelées vannes de spin, ont été développées par IBM-Almaden pour augmenter la sensibilité de l'élément magnétorésistif, afin de pouvoir l'utiliser dans les disques durs d'ordinateurs.

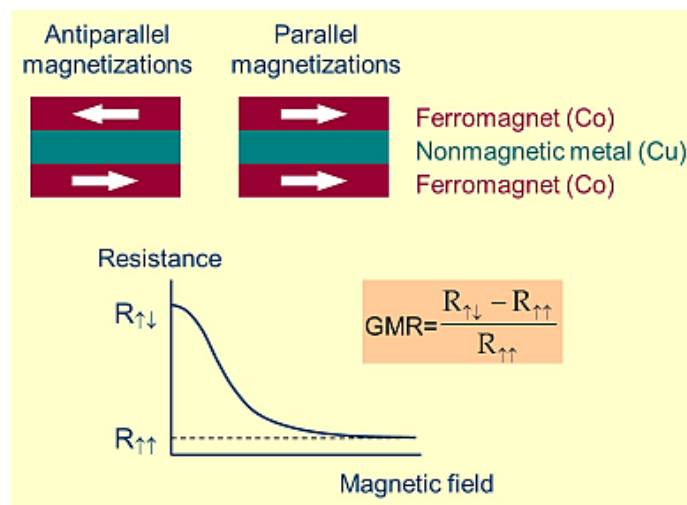


Figure III.13.a: Illustration des dispositifs des multicouches GMR [17].

La magnétorésistance géante est aussi observée dans des composés granulaires, par exemple dans les matrices de cuivre contenant des granules de cobalt. Cependant, les effets ne sont pas aussi importants que ceux présentés par les multicouches et les champs des aimantations sont également plus élevés.

III.3.2. Magnéto-Résistance Tunnel (TMR)

L'électronique de spin proprement dite remonte à la mise en évidence de l'effet de *Magnétorésistance tunnel* (TMR) (Figure III.13.b). Cette effet qui est similaire à la magnétorésistance géante a été observé dans des systèmes constitués de deux électrodes ferromagnétiques (couche libre et couche piégée) séparées par une fine couche isolante (appelée barrière tunnel) dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre. La couche piégée joue le rôle de couche de référence, son aimantation étant figée soit par couplage avec une couche fortement antiferromagnétique, soit du fait de son caractère magnétique plus dur (champ coercitif plus élevé). L'autre couche ferromagnétique conserve la possibilité de changer son orientation selon celle du champ magnétique appliqué. Dans ce type d'empilement, la couche isolante ou semiconductrice, très fine, est une barrière qui autorise le transport électronique par effet tunnel, on obtient alors une jonction tunnel magnétique et la magnétorésistance observée est appelée dans ce cas magnétorésistance tunnel (TMR). Celle-ci consiste en une variation de la résistance électrique de la jonction sous l'effet d'un changement de l'orientation relative des aimantations des couches ferromagnétiques.

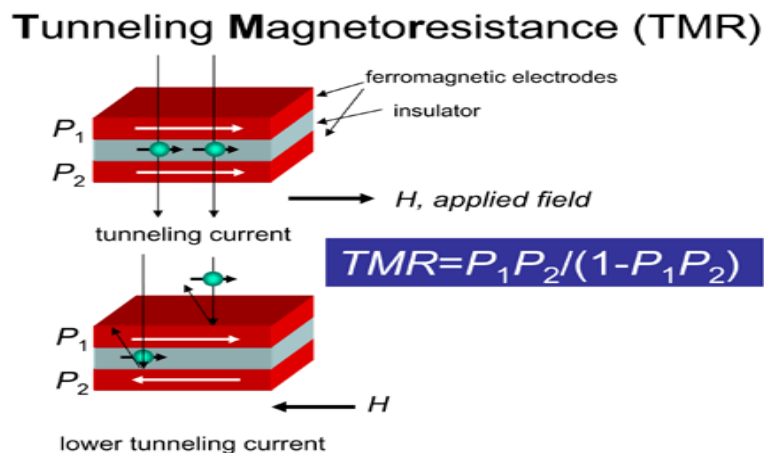


Figure III.13.b: Illustration d'un dispositif TMR [16].

La magnétorésistance tunnel a été décrite pour la première fois par Jullière en 1975. Mais ce n'est pas qu'après l'obtention d'une magnétorésistance tunnel élevée à température ambiante que la communauté scientifique s'est focalisée sur l'effet tunnel polarisé en spin.

III.3.3 Polarisation de spin

Dans le domaine de la spintronique, la grandeur pertinente qui permet d'exprimer les propriétés d'une couche magnétique est la polarisation de spin. Cette grandeur est définie comme le degré d'asymétrie des densités d'états au niveau de Fermi (E_F) pour le spin *up* et le spin *down*. Nous pouvons alors définir cette propriété intrinsèque du matériau qui mesure l'asymétrie de spin par l'expression suivante:

$$P = \frac{n^\uparrow(E_F) - n^\downarrow(E_F)}{n^\uparrow(E_F) + n^\downarrow(E_F)} \quad (\text{III.3})$$

avec $n^\uparrow(E_F)$ et $n^\downarrow(E_F)$ sont les valeurs des densités d'états majoritaires et minoritaires, respectivement, au niveau de E_F . Généralement, les phénomènes de polarisation en spin sont extrêmement complexes et à ce jour aucun modèle ne permet d'unifier l'ensemble des résultats obtenus.

En effet, des expériences ont permis de montrer que la polarisation en spin d'une électrode dépend de l'interface ferromagnétique/isolant [18]. Le signe ou la valeur de la polarisation en spin d'une même électrode peut changer en fonction de la nature de la barrière. Par exemple, si on mesure la polarisation de cobalt à l'aide d'une jonction tunnel à barrière d'alumine, on obtient une valeur positive car la barrière d'alumine sélectionne les états *s* [19]. Au contraire, la polarisation est négative avec une barrière de titanate de strontium $SrTiO_3$ qui sélectionne les états *d* [19]. Enfin, la polarisation en spin donne des mesures avec des signes différents selon la direction cristallographique si en utilisant des mesures par émission de champ. On vient de voir que la détermination expérimentale de la polarisation en spin d'un matériau n'est pas aisée parce qu'on ne mesure pas toujours la même grandeur. Ainsi, parler de polarisation en spin d'un matériau n'a de sens que si l'on spécifie la nature de la barrière c'est-à-dire voir la même nature de la seconde électrode. Pour compliquer encore les choses, la valeur de la polarisation en spin dépend également de la température. Pour comparer le degré de polarisation en spin de plusieurs matériaux il faut

donc utiliser rigoureusement la même technique de mesure et les mêmes dispositifs (même barrière, même électrode supérieure...etc).

III.4 Matériaux demi-métalliques

Nous allons présenter maintenant les matériaux demi-métalliques et leurs intérêts dans le domaine de l'électronique de spin. Dans le modèle de Jullière la magnétorésistance tunnel TMR est liée aux polarisations de spin des deux électrodes. L'intérêt d'utiliser des demi-métaux apparaît directement ici.

III.4.1 Définition d'un demi-métal

Une hybridation entre un semi-conducteur ou isolant avec un métal est l'origine de terme demi-métal. La première apparition du terme demi-métal date du début des années 1980 par Groot afin de caractériser la structure de bande des alliages Heusler [20]. Un demi-métal selon Groot, est un matériau dans le quel une seule direction de spin existe pour les électrons de conduction, la deuxième direction de spin ayant un gap au niveau de Fermi. Autrement dit, les matériaux demi-métalliques ont une polarisation en spin de 100 %, puisque les électrons qui contribuent à la conduction sont soit des électrons de spin *up* soit des électrons de spin *down* (figure III.14).

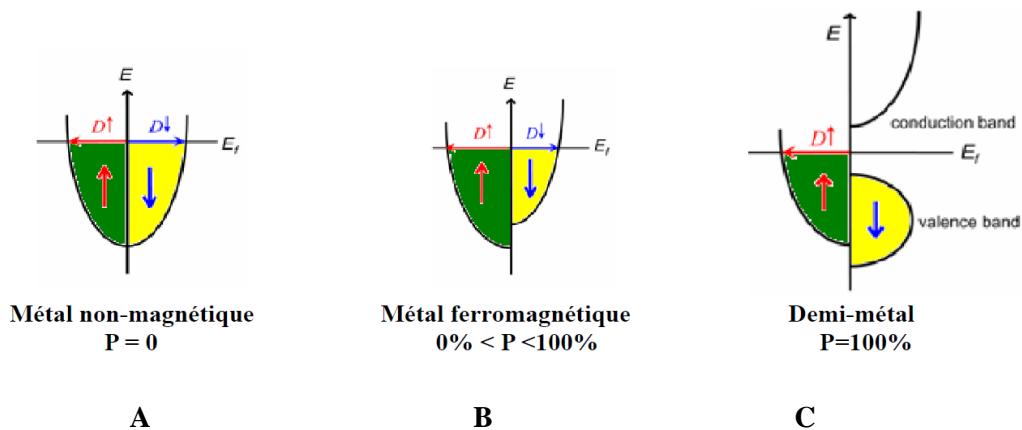


Figure III.14: Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C)

Généralement, on trouve les demi-métaux dans les oxydes conducteurs (Fe_3O_4 [21] , $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ [22]) ou dans des alliages lacunaires (alliages demi-Heusler, par exemple: $NiMnSb$ [23]), où seule la bande d est présente au niveau de Fermi. 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. De plus, les métaux demi-métalliques ne doivent pas être confondus avec les semi-métaux comme le bismuth, qui ont un nombre égal de trous et d'électrons du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction.

III.4.2. Demi-métaux pour la spintronique

Dans cette section nous allons voir comment les matériaux demi-métallique répond aux défis technologiques dans le domaine de l'électronique de spin. Depuis la découverte de la Magnéto-Résistance Géante (GMR) par Fert et Grünberg en 1988, l'électronique de spin se développe autour de trois grands défis : augmentation du taux de magnétorésistance, injection de spin d'un matériaux ferromagnétique vers un matériau semiconducteur et le phénomène de transfert de spin. La Magnéto-Résistance (MR) est un effet principal dans la spintronique, qui concerne la variation de la résistance électrique d'un conducteur sous l'application d'un champ magnétique.

Aujourd'hui, des valeurs très élevées de MR sont nécessaires pour le développement des dispositifs spintroniques tels que les mémoires magnétiques MRAM (en anglais Magnetic Random Access Memory).

Il existe plusieurs types de MR mais les plus utilisées sont la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel (TMR). L'effet GMR, observé dans les systèmes de multicouches qui sont composés alternativement d'une couche magnétique et d'une couche métallique non-magnétique, est utilisé généralement dans les capteurs magnétiques et dans les têtes de lecture des disques durs. Un autre effet de magnétorésistance similaire à la GMR, est la TMR qui a été observé dans les structures type jonctions magnétiques tunnel (en anglais magnetic tunnel junctions, MTJ) obtenues en remplaçant la couche séparatrice dans les structures GMR par une fine couche isolante (barrière) comme Al_2O_3 , MgO . Ce taux de MR

est proportionnel à la polarisation en spin, P , des électrodes selon le modèle de Jullière d'où la nécessité d'utiliser des électrodes demi-métalliques. L'application principale de la TMR se situe dans la mémoire magnétique à accès aléatoire MRAM (en anglais Magnetic Random Access Memory).

L'autre défi de ce domaine concerne l'injection d'un courant polarisé en spin d'un matériau ferromagnétique vers un autre matériau semi-conducteur où la désadaptation de résistance entre ces deux matériaux constitue l'obstacle majeur pour cette injection. Il existe deux solutions pour obtenir une injection efficace de spin dans les semiconducteurs. La première est d'utiliser un semiconducteur magnétique à la place d'un ferromagnétique. Cependant, la température de ces semiconducteurs ferromagnétiques comme $GaMnAs$ reste largement au-dessous de la température du Curie. La deuxième solution consiste à utiliser un matériau ferromagnétique ayant une forte polarisation en spin à la température ambiante tel qu'un demi-métal.

Le dernier défi important est le transfert de spin (Spin Transfer Torque STT) permettant le contrôle et la manipulation de l'aimantation d'un matériau ferromagnétique nanométrique par un courant polarisé en spin. Depuis la découverte du phénomène STT en 1996, un intérêt considérable a été constaté pour le développement des dispositifs à base de STT tels que les MRAM ou les oscillateurs hyperfréquences. En effet, écrire une information dans les mémoires magnétiques en utilisant un courant polarisé en spin simplifiera leur architecture et réduira leur consommation électrique. Cependant pour être plus compétitif et pour augmenter plus significativement la densité de stockage des mémoires et la vitesse de retournement de l'aimantation, la densité de courant doit être réduite d'avantage. Cette densité de courant est proportionnelle au coefficient d'amortissement de Gilbert et inversement proportionnelle à la polarisation en spin des matériaux utilisés.

L'utilisation de certains alliages Heusler pourrait réduire significativement cette densité de courant. Afin de répondre aux différents défis cités au-dessus et d'améliorer l'efficacité des différents dispositifs magnétorésistifs (jonctions tunnel magnétiques), de nombreuses recherches ont été menées ces dernières années sur les matériaux ferromagnétiques à forte polarisation en spin, et particulièrement sur les alliages d'Heusler. Ces derniers composés sont particulièrement intéressants en raison de leurs température de Curie élevée ($T_c=730$ K), qui permet d'envisager leurs utilisation dans des dispositifs fonctionnant à température ambiante. En effet, la bonne compréhension et le contrôle précis des propriétés des alliages d'Heusler sont d'un intérêt scientifique et technologique certain.

Dans ce contexte, nous avons cherchés à La prédiction et compréhension de l'origine de comportement demi-métallique de certain alliages d'Heusler, ainsi que l'estimation de leurs température de Curie avec les méthodes *ab-initio*, seront abordés dans la suite de ce manuscrit .

III.5. Alliages Heusler

III.5.1 Introduction

Au début du 19^{ime} siècle, Fritz Heusler a découvert une classe de matériaux très captivants sous forme d'alliage avec une formule de type Cu_2MnAl qui se comportent comme un matériau ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques en eux-mêmes [24]. Cette classe de matériaux importants englobe une large collection de plus de 1000 composés identifiés, connus sous le nom de Composés ou alliages Heusler. C'est en 1934 qu'une étude par rayon X, menée par Bradley et Rodger, montre que la phase ferromagnétique de ce type d'alliages cristallise dans une structure ordonnée à température ambiante [25].

Le tableau III.1 montre un schéma de couleur non exhaustive des différents éléments possible permettant la combinaison éventuelle pour former les alliages dits full Heusler.

Les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent être envisagées en comptant simplement le nombre d'électrons de valence [26]. Par exemple, les composés Heusler non magnétiques avec environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs.

Les Semi-conducteurs comportent une autre sous-catégorie importante avec plus de 250 Combinaisons et ils sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les technologies de l'énergie. Leurs gaps peuvent varier de 0 à 4 eV en modifiant simplement leur composition chimique. Ainsi, ils sont considérés comme des candidats potentiels pour les applications des cellules solaires et des applications thermoélectriques.

En effet, d'excellentes propriétés thermoélectriques ont été récemment mises en évidence pour les matériaux à base de TiNiSn [28]. D'autre part, sur la base de leur structures de bandes électroniques calculées une nouvelle classe d'alliages Heusler a été prédite appelée isolants topologiques multifonctionnels. C'est un nouvel état de la matière, dans lequel les états de surface sont topologiquement protégés contre la diffusion d'impureté [29, 30].

Tableau III.1 : un aperçu des combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux [27]

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		

Une large classe de composés magnétiques X₂YZ manifeste tous les types de comportement magnétique et les propriétés magnétiques multifonctionnelles, telles que les caractéristiques magnéto-optiques [31], magnéto-caloriques [32] magnéto-structurales [33].

La grande famille des composés ferromagnétiques demi-métalliques sont des semi-conducteurs selon une orientation du spin, alors qu'ils sont métalliques pour l'orientation opposée du spin. Ces composés montrent une complète polarisation de spin pour les électrons de conduction, ce qui les rend des matériaux plus adaptés pour les applications technologiques en spintronique.

Les alliages Heusler suscite une attention particulière en raison de leurs températures de Curie élevées [34]. Actuellement, ils sont utilisés dans les jonctions tunnel magnétiques [35].

III.5.2. Nomenclature des alliages Heusler

Il existe deux familles différentes d'alliages Heusler : dont la première famille d'alliages dite half-Heusler de formule XYZ selon une stœchiométrie de 1:1:1 et la deuxième dite full-Heusler de formule X_2YZ selon une stœchiométrie de 2:1:1. Généralement, dans les deux cas X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément *sp*. Les alliages Heusler cristallisent dans des structures cubiques du réseau de Bravais cubique à faces centrées.

III.5.2.1. Alliages half-Heusler

Généralement, les alliages half-Heusler XYZ peuvent être constitués de deux parties, une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique. Concernant la nomenclature dans ce manuscrit, nous tiendrons en compte l'électronégativité. En d'autres termes, l'élément le plus électropositif est placé au début de la formule. Il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares. L'élément le plus électronégatif se trouve à la fin, c'est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple, LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn [36, 37]. Il faut noter qu'on doit faire attention dans le choix des positions atomiques pour les éléments X, Y et Z parce que souvent de mauvaises positions utilisés dans les modèles théoriques mènent à de mauvais résultats.

III.5.2.2. Alliages Heusler

Auparavant, les alliages Heusler ont été souvent considérés comme alliages intermétalliques, bien que la description comme un composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur caractéristique d'ordre atomique. Les Heusler ont la formule générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique (tableau III.1). Cependant, dans certains cas, Y peut être remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux.

Généralement, l'élément qui existe en double est mis au début de la formule, tandis que l'élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique est placé à la fin, par exemple Co_2MnSi , Fe_2VAl [38, 39]. Nous avons quelques exceptions où l'ordre peut être changé et dans lesquelles l'ordre est choisi par l'emplacement de l'élément le plus électropositif, par exemple $LiCu_2Sb$ et YPd_2Sb [40]. Ici, l'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC).

III.5.3 Structure cristalline des alliages d'Heusler et leurs applications

III.5.3.1 Alliages full-Heusler

Les alliages Heusler ou *full-Heusler* sont caractérisés par la formule chimique X_2YZ , la maille conventionnelle cubique de leur phase ordonnée $L2_1$. Cette structure régulière a comme prototype Cu_2MnAl [25, 41]. Dans cette phase cubique parfaitement ordonnée de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (n° 225), les atomes X, Y et Z occupent respectivement les positions de Wyckoff $8c$ ($1/4, 1/4, 1/4$), $4a$ ($0, 0, 0$) et $4b$ ($1/2, 1/2, 1/2$). Chaque atome est situé dans un environnement cubique. Les atomes X sont entourés, en premiers voisins, par 4 atomes Y et 4 atomes Z, alors que les espèces chimiques Y et Z sont chacune entourées par 8 atomes X. Toutes ces informations sont indiquées dans le tableau III.2.

Tableau III.2: Nombre, nature et distance des premiers voisins de chaque type d'atomes dans un alliage full-Heusler X_2YZ de structure $L2_1$. a_0 est le paramètre de maille de l'alliage

Atome	1 ^{er} voisins	d / a_0	2nd voisins	d / a_0	3 ^{ième} voisins	d / a_0
X	4Y et 4Z	0.433	6X	0.5	12X	0.707
Y	8X	0.433	6Z	0.5	12X	0.707
Z	8X	0.433	6Y	0.5	12X	0.707

a) Principales phases totalement désordonnées

Un désordre atomique s'installe sous certaines conditions, notamment la température. La répétition de désordre chimique dans des échantillons de full-Heusler a été indiquée dans plusieurs investigations, en utilisant la diffraction de neutrons et la diffraction de rayons X [42, 43]. Nous présentons donc les principales phases cristallographiques totalement désordonnées des alliages full-Heusler. Pour introduire ces phases, nous prenons comme exemple l'alliage Co_2MnSi . La phase $L2_1$ parfaitement ordonnée est la phase décrite en amont pour présenter la famille des full-Heusler.

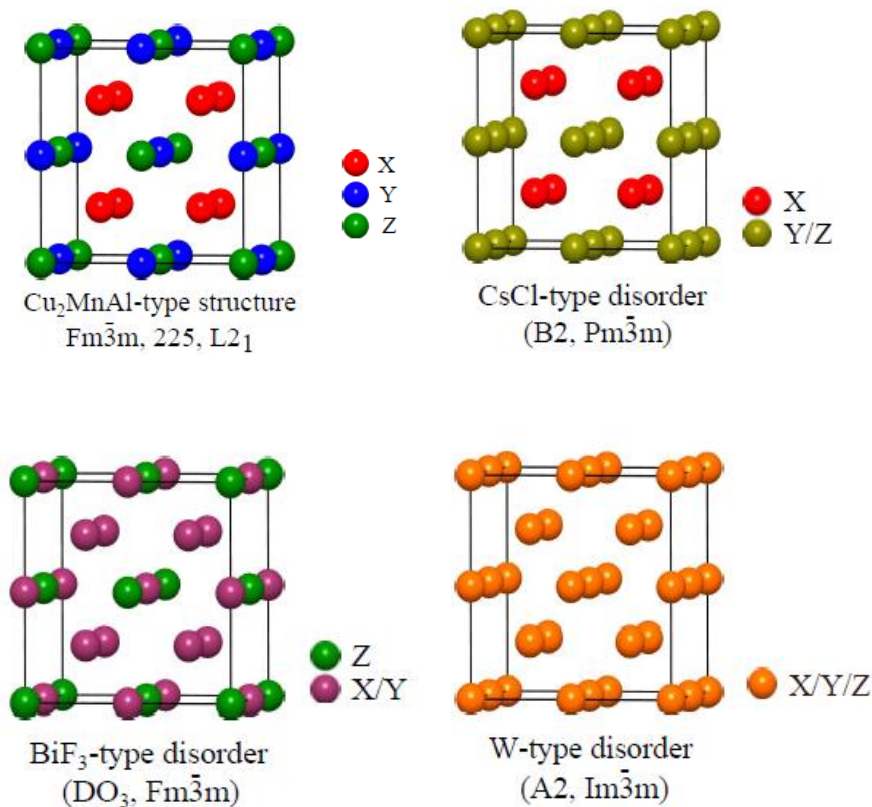


Figure III.15: Illustration des 4 principales phases cristallographiques totalement ordonnées (L₂₁) ou désordonnées (B2, DO₃ et A2).

Dans cette phase, chaque espèce chimique occupe un site atomique bien défini: les atomes de Co sont sur les sites X, ceux de Mn sur les sites Y et ceux de Si sur les sites Z. En phase B2, les atomes de Mn et de Si sont distribués équitablement et aléatoirement entre les sites Y et Z. En phase DO₃, ce sont les Co et les Mn qui sont répartis équitablement et aléatoirement entre les sites X et Y (les atomes de Co étant deux fois plus nombreux que ceux de Mn). Enfin, en phase A2, les espèces chimiques (Co, Mn, Si) sont toutes équitablement et aléatoirement réparties sur tous les sites atomiques X, Y et Z. Ces quatre phases sont illustrées sur la figure III.15. D'autres types de désordre rarement observés existent, tels que la structure de type NaTl. Bien que la plupart des alliages full-Heusler cristallisent dans la phase L₂₁ préférentiellement [44-46], certains alliages adoptent la phase B2, selon la nature chimique de leurs constituants, comme dans les alliages Co₂MnAl [46] et Co₂FeAl [46, 47].

b) Propriétés électroniques et magnétiques des alliages full-Heusler

Plusieurs Heusler de type Co₂YZ sont prédits demi-métalliques ferromagnétiques. Les premières preuves théoriques de la demi-métallicité du Co₂MnSi ont été rapportées par Ishida

et al.[48] et ont été confirmées par des études théoriques plus récentes. En particulier Galanakis *et al.*[49-51] proposent un modèle décrivant l'origine du gap pour les spins minoritaires. En regardant les bandes au point Γ l'arrangement énergétique et les symétries peuvent être expliquer en utilisant la théorie des groupes [49].

Pour bien comprendre, il convient de considérer dans un premier temps le type d'orbitales électroniques des 3 atomes présents, à savoir les états s , p et d . L'atome Z possède une configuration $ns^2 np^2$, les métaux (Co, Mn et Fe) une configuration $3p 3d 4s$. Les états s et p de l'atome Z vont s'hybrider avec les états s et p de Co et Mn (Co et Fe) pour donner 4 niveaux pleins pour chaque spin. Reste le cas des électrons d . Dans un premier temps, on examine uniquement les états de spin minoritaires.

En s'aidant de la figure III.16, on considère l'hybridation des états $3d$ du Co (t_{eg} et e_g) entre les atomes de Co distingués par leur appartenance à un réseau cfc distinct (une moitié des atomes Co occupe les sites c1 formant un réseau cfc et l'autre moitié un autre réseau cfc en occupant les sites c2 décalés d'un vecteur $(1/2, 0, 0)$). Les états e sont dégénérés deux fois (dx^2-y^2 et dz^2) et les états t sont dégénérés trois fois(dxy , dxz , et dyz). Les états des atomes de Co se mélangent entre eux par symétrie donnant (*dans l'ordre croissant d'énergie*) des états t_{eg} , e_g , t_{1u} et e_u . Ces états hybridés sont alors mélangés avec les états $3d$ de l'élément Y. Par symétrie, les états Co (e_g) et Y (e_g) s'hybrident, de même pour les états Co (t_{2g}) et Y (t_{2g}). Or Y ne possédant pas d'états de symétrie t_{1u} et e_u , ces états restent alors non liants et ne s'hybrident avec aucun état d de Y. L'atome Z , de par ses bas états énergétiques s et p , ne contribue pas directement à la formation du gap pour les spins minoritaires. Cependant, il contribue au nombre total d'états occupés et vacants.

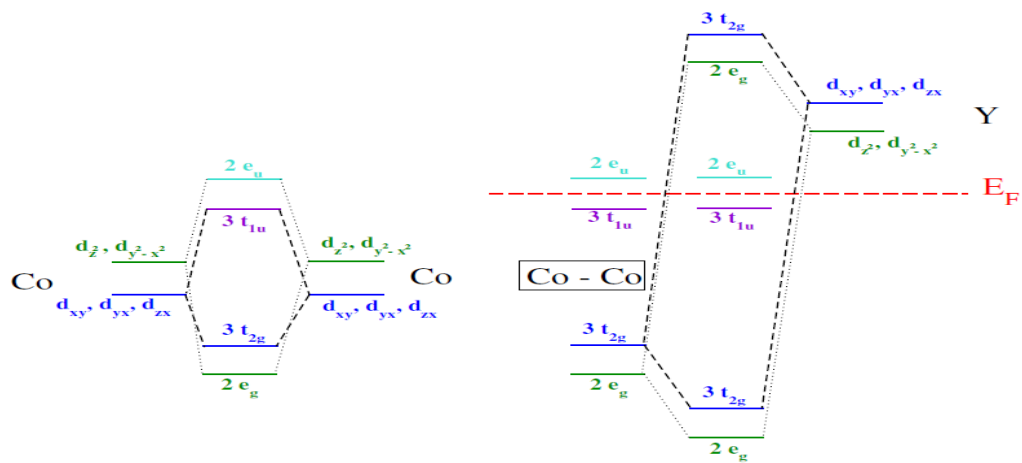


Figure III.16: Hybridation entre orbitales d des atomes de Co (à gauche), et entre orbitales d des atomes de Co et orbitales d des atomes de Y (à droite).

Finalement, les 5 orbitales restantes des Co (t_{1u} et $2e_u$), ne pouvant s'hybrider avec aucune orbitale du Y c'est à dire aucune orbitale du Y ne se transforme par rapport à la représentation u , vont créer 5 orbitales non liantes et le niveau de Fermi va se situer dans le gap entre les états t_{1u} et e_u . Nous avons donc 8 états d de spin minoritaire occupés ($2e_g$, $3t_{2g}$ et $3t_{1u}$), plus 4 états sp ($1s$ et $3p$), ce qui donne au total 12 états de spin minoritaire occupés par formule unité.

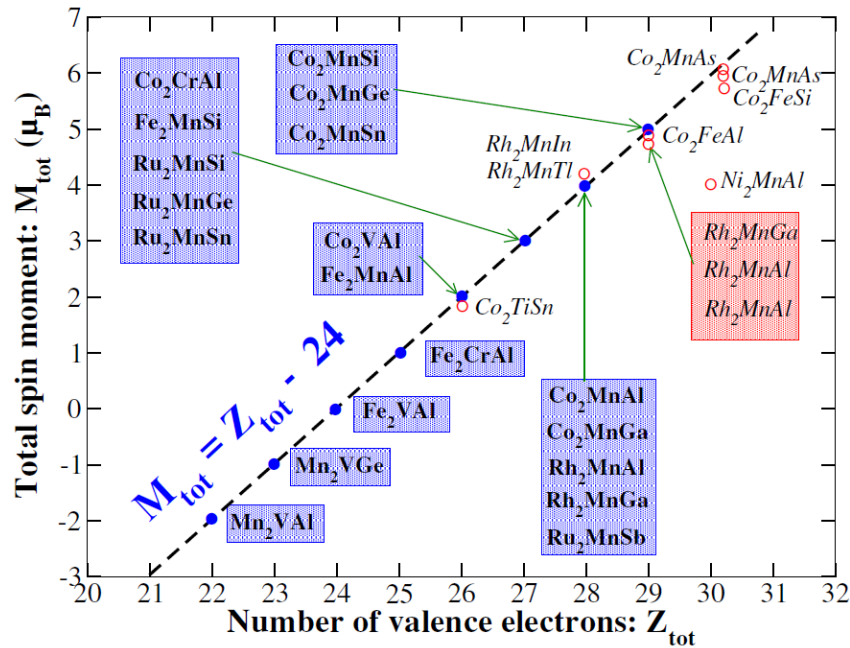


Figure III.17: Illustration du comportement de type Slater-Pauling pour les alliages full-Heusler: moment magnétique de spin par formule unité calculé ab-initio en fonction du nombre d'électrons de valence.

Nous considérons ici que le moment magnétique de spin par formule unité des alliages full-Heusler obéit à une loi de Slater-Pauling [52-54]. Dans ce cadre, le nombre d'électrons de spin minoritaire est fixe et chaque électron de valence ajouté ou retiré va être comptabilisé dans le nombre d'électrons de spin majoritaire, à cause de la demi-métallicité. Vu que le moment magnétique de spin par formule unité M_{tot} (en μ_B) est proportionnel au nombre d'électrons non compensés par des électrons de direction de spin opposée, dès que le nombre d'électrons de spin majoritaire par formule unité diffère de 12, c'est à dire quand le nombre d'électrons de valence par formule unité Z_{tot} diffère de 24, le moment magnétique de spin est non-nul. Nous aboutissons donc à la célèbre règle suivante : $M_{tot} = (24 - Z_{tot}) \mu_B$ par formule unité. Suivant cette règle, nous pouvons aussi prédire que le moment magnétique de spin maximal d'un full-Heusler est de $7 \mu_B$ par f.u., c'est en effet le cas limite où toutes les

orbitales d des électrons de spin majoritaires ont occupées et non compensées par des électrons de spin minoritaire.

En extension de l'explication faite en amont pour les composés de type Co_2YZ , Galanakis *et al.* ont tracé le moment magnétique de spin par formule unité de nombreux alliages d'Heusler en fonction du nombre d'électrons de valence, ainsi que la loi $M_{\text{tot}} = (24 - Z_{\text{tot}}) \mu_B$ par formule unité sur la figure III.17. Ces résultats numériques sont globalement en bon accord avec la loi empirique de Slater-Pauling, les déviations plus ou moins importantes à cette loi étant rationalisées dans la Référence [55]. Nous pouvons cependant noter que le cas limite de la loi prédisant un moment magnétique de spin par formule unité de $7 \mu_B$ n'est atteint par aucun composé. En regardant de plus près la courbe, on peut même s'apercevoir que les alliages d'Heusler supposés avoir un moment magnétique de $6 \mu_B$ par formule unité ont en réalité un moment magnétique de spin inférieur. Cela est dû à l'hybridation des états d avec les état sp des atomes X et Y. Cette hybridation tend à rendre certaines orbitales d inaccessibles, en les éloignant du niveau de Fermi et en réduisant donc le nombre possible d'électrons non-compensés.

c) Propriétés physiques et applications

On vient de voir que les alliages Heusler possèdent des propriétés magnétiques et électroniques très intéressantes. Ces dernière années plusieurs et diverses investigations théoriques et expérimentales ont été effectuées sur les alliages full-Heusler, En particulier Galanakis *et al.* proposent un modèle décrivant l'origine du gap pour les spins minoritaires [49], et s'est intéressé aux propriétés des surfaces (001) des full-Heusler Co_2MnGe , Co_2MnSi et Co_2CrAl [49]. Il a notamment étudié l'effet des terminaisons des films sur les densités d'états ainsi que sur la polarisation en spin au niveau de Fermi. Récemment, certaines propriétés magnétiques des alliages Heusler ferromagnétiques Co_2YSn ($Y=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Nb}$) ont été mesurées par Yamasaki *et al.*[56]. En suit, le magnétisme de Co_2ZrZ ($Z=\text{Al}, \text{Sn}$) avait été étudié théoriquement et expérimentalement [57] plus tard, J.Y. Jiu *et al.*[58] prédit que Co_2ZrSi est un demi-métal ferromagnétique à l'aide de calcul *ab-initio*. Récemment, Abada *et al.* ont étudié les propriétés structurales, élastique, électroniques et magnétiques des alliages full-Heusler Mn_2ZrSi et Mn_2ZrGe . Ils ont confirmé la règle régissant l'occupation des sites atomiques c'est-à-dire l'élément $4d$ (Zr) a la même tendance que les métaux de transition $3d$ d'occuper les sites B (1/4,1/4,1/4) puisque le Zirconium a moins

d'électrons de valence que les atomes de manganèse [59]. Selon cette étude, Abada a proposé pour la première fois dans la littérature scientifique la règle $M_{tot} = (24 - Z_{tot}) \mu_B$ pour les alliages full-Heusler demi-métalliques ayant moins de 24 électrons de valence dans la maille élémentaire.

Brown *et al.* présentent les résultats de leurs investigations par diffraction de neutron-polarisés et trouvent une bonne corrélation entre moments magnétiques mesurés et calculés par la théorie de la fonctionnelle de la densité pour les atomes de Co dans les alliages de type Co_2MnZ . Cependant, ils mesurent une densité d'états au niveau de Fermi non nulle pour les atomes de Mn, ce qui détruit la demi-métallicité des composés. Les expériences réalisées sur d'autres composés (Co_2TiSn , Co_2FeGa) donnent des résultats expérimentaux moins proches des résultats numériques [60]. D'après des expériences de XMCD, Kandpal *et al.* [50] suggèrent de reprendre les calculs *ab-initio* en tenant compte des fortes corrélations afin d'en voir l'effet sur la demi-métallicité.

III.5.3.2 Alliages Half-Heusler

Les Half-Heusler ont la formule générale XYZ selon une stœchiométrie de 1:1:1 Cette structure correspond à celle d'un alliage full-Heusler X_2YZ où un atome X sur deux aurait été éliminé de la structure élémentaire. Les composés Half-Heusler forment une famille des composés ternaires semi-conducteurs classique à couche électronique complètement remplie qui cristallisent dans une structure zinc blende (ZnS-type), tel que le composé GaAs. Les huit électrons de valence sont répartis entre trois atomes au lieu de deux. Le troisième atome occupe les lacunes octaédriques dans la structure de type ZnS. Ce fait mène automatiquement à la formation d'un sous-réseau de type NaCl caractérisé par une interaction de liaison ionique. La relation entre ces différents réseaux cristallins est représentée sur la figure III.18. En plus des composés à 8 électrons de valence appelés principalement "phases de Nowotny-Jaza [61-63], des semi-conducteurs non conventionnels à 18 électrons de valence sont connus.

Généralement, les half-Heusler (demi-Heusler) cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe spatial numéro 216, F-43m, $C1_b$). Dans cette structure, Les atomes des positions Wyckoff 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2) forment le sous réseau ionique de type NaCl, tandis que les atomes de positions 4a et 4c (1/4, 1/4, 1/4) construisent le sous réseau covalent de types ZnS.

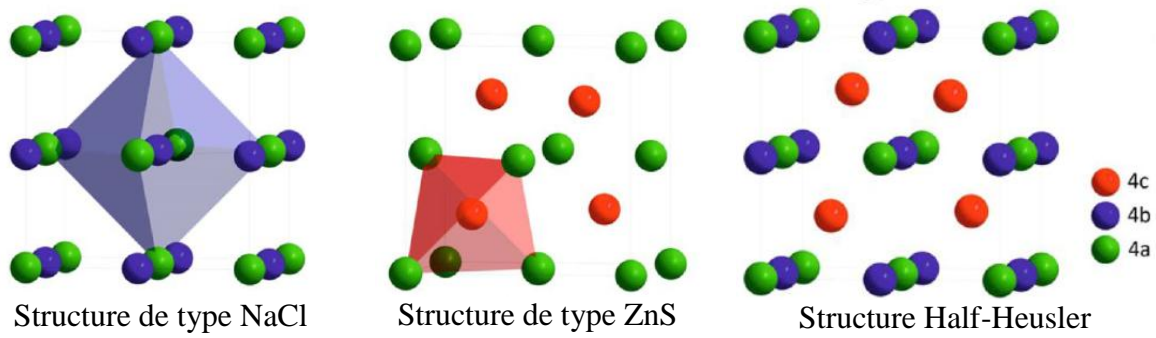


Figure III.18 : Matériaux Half-Heusler obtenus en combinant une structure de type NaCl avec une structure de type ZnS.

Dans ce type de structure, l'ordre spécifique des atomes dépend beaucoup de la nature chimique des éléments. En règle générale, l'ordre atomique selon deux types I et II (voir le tableau III.2) est fréquemment observé. MgCuSb est un exemple de l'arrangement atomique "normal" que l'on peut trouver dans la majorité des half-Heusler. L'élément le plus électronégatif Sb et l'élément le plus électropositif Mg forment le sous réseau de type NaCl, et le sous réseau de type ZnS est construit par l'élément d'électronégativité intermédiaire Cu et l'élément le plus électronégatif Sb. Par conséquent, les éléments les plus électronégatifs et les plus électropositifs coordonnent l'atome d'électronégativité intermédiaire sous la forme d'un cube idéal. Dans MgAgAs, les atomes Ag et As forment un sous réseau covalent de type ZnS, tandis que Mg et Ag construisent une maille de type NaCl [63]. Bien que MgAgAs est le prototype attribué à tous les composés semi-Heusler, il doit être précisé que ce matériau cristallise en fait avec un ordre atomique différent de la plupart des autres composés semi-Heusler [64].

Tableau III.2 : Différentes type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type $C1_b$

Différents arrangements	4a (0,0,0)	4b (1/2,1/2,1/2)	4c (1/4,1/4,1/4)
Type I	X	Y	Z
Type II	Z	X	Y
Type III	Y	Z	X

Nous tenons à souligner que l'attribution correcte des positions du réseau est cruciale pour comprendre la relation entre les propriétés structurales de ces matériaux et qu'il faut faire très attention lors de la réalisation des études théoriques pour obtenir des résultats corrects.

III.5.3.3. Alliages d'Heusler inverses

Dans la structure full-Heusler X_2YZ , les deux atomes X sont équivalents par symétrie, l'un des atomes X occupe le site 4c ($1/4, 1/4, 1/4$) et l'autre occupe le site 4d ($3/4, 3/4, 3/4$). Une structure Heusler inverse est observée lorsque le numéro atomique de Y est plus élevé que celui de X de la même période ($Z(Y) > Z(X)$), mais il peut aussi apparaître dans les composés des métaux de transition de différentes périodes.

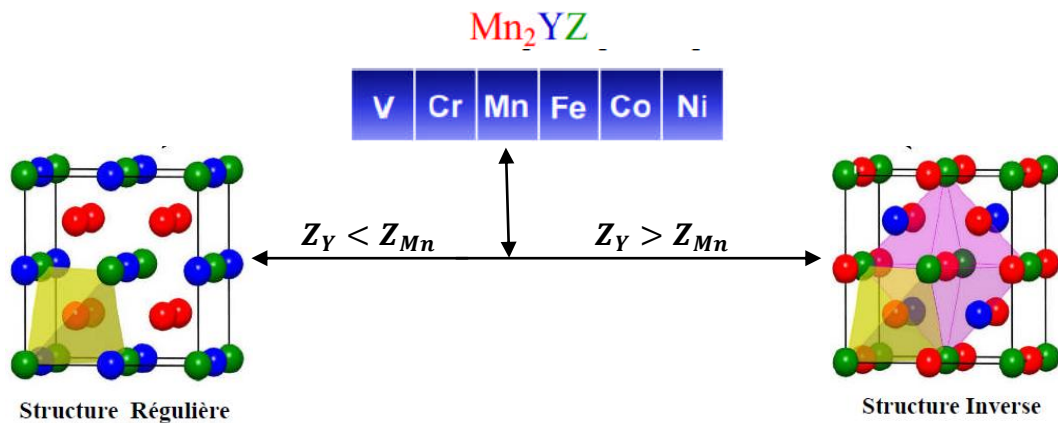


Figure III.19: Structure régulière et inverse pour les composés Heusler à base de Mn_2 . Les deux structures peuvent être formées pour les composés Heusler à base de Mn_2 en fonction du nombre atomique de l'élément sur la position Y

Dans tous les cas, l'élément X est plus électropositif que Y. Par conséquent, X et Z forment une structure de type NaCl pour réaliser une coordination octaédrique pour X. Les atomes X et les atomes Y restants occupent les sites tétraédriques à symétrie d'ordre 4. Cette structure présente le prototype Hg_2CuTi [65], et elle est encore décrite par quatre sous-réseaux cfc qui s'interpénètrent, mais les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple. Au lieu de cela, ils sont placés sur les positions 4a (0, 0, 0) et 4d ($3/4, 3/4, 3/4$), tandis que les atomes Y et Z sont situés à 4b ($1/2, 1/2, 1/2$) et 4c ($1/4, 1/4, 1/4$), respectivement

Il est également possible de distinguer ces alliages Heusler inverses des alliages Heusler normaux par la formule $(XY)X'Z$. Cette structure Heusler inverse est souvent

observée pour les matériaux à base de Mn_2 avec $Z (Y) > Z (Mn)$ comme illustré dans la figure III.19. Un exemple qui a été bien étudié est le Mn_2CoSn où plus précisément $(MnCo)MnSn$ [66, 67].

III.5.3.4. Alliages d'Heusler quaternaires

Dans une structure full-Heusler X_2YZ , où chaque site de sous-réseau est occupé par un élément différent c'est-à-dire l'un des éléments X est substitué par un autre élément de métal de transition X' , alors l'alliage Heusler généré est un quaternaire avec la formule chimique $XX'YZ$. Cette structure présente le prototype $LiMgPdSn$ connu par Y-type structure (Space group n° 216; $F43m$) [68]. Dans le cas où le numéro atomique diminue le long de X, X' et Y , la structure prototype $LiMgPdSn$ est la plus stable [69].

Tableau III.3 : Les trois types possible de la structure des Heusler quaternaire ($XX'YZ$)

	4a (0, 0, 0)	4b (1/2,1/2,1/2)	4c (1/4,1/4,1/4)	4d (3/4,3/4,3/4)
Type I	Z	X'	X	Y'
Type II	Z	Y'	X	X'
Type II	Z	X	X'	Y'

On distingue la configuration où les deux éléments différents X et X' occupent les positions $4a$ et $4d$, respectivement, Y est placé sur les positions $4b$ et Z sur les positions $4c$. Il y a encore deux co-inéquivalentes possibles si on fixe la position de l'atome Z en $4a$ et on permute les trois autre positions. Les trois configurations résultantes [16, 69, 70] sont illustrées dans le tableau III.3 et schématisées dans la figure III.20.

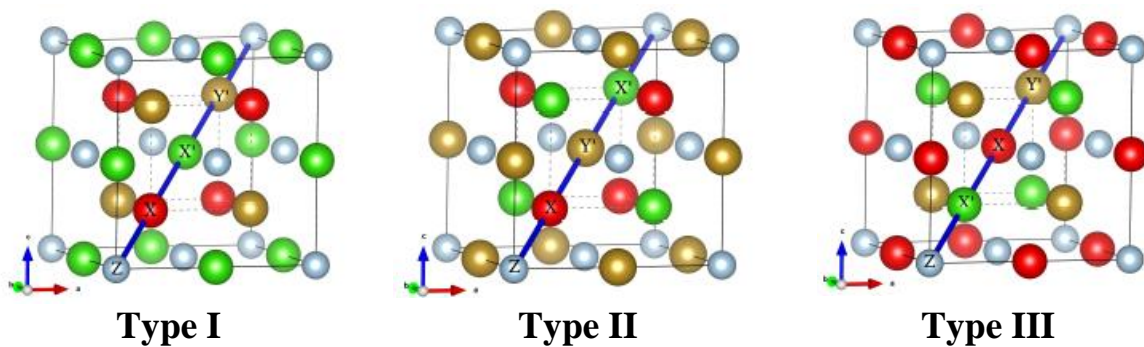


Figure III.20: Structure cristalline des trois types possible des composées Heusler quaternaires $XX'YZ$

Références:

- [1] B.D. Gupta, Fiber optic sensors: principles and applications, New India Publishing, 2006.
- [2] É. Boridy, Electromagnétisme: théorie et applications, [Sainte-Foy]: Presses de l'Université du Québec, 1985.
- [3] G. Ortiz Hernandez, Elaboration et étude des propriétés physiques de couches minces monocristallines d'alliage de Heusler à faible amortissement magnétique pour composants hyperfréquences, in, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2013.
- [4] J. Thurin, Electricité générale, (1965).
- [5] L. Thourel, Dispositifs à ferrites pour micro-ondes: par Léo Thourel, Masson et Cie, 1969.
- [6] B.D. Cullity, C.D. Graham, Introduction to magnetic materials, John Wiley & Sons, 2011.
- [7] B. Bayard, Contribution au développement de composants passifs magnétiques pour l'électronique hyperfréquence, in, Saint-Etienne, 2000.
- [8] G. Jonker, J. Van Santen, Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure, *physica*, 16 (1950) 337-349.
- [9] J.B. Goodenough, A. Wold, R. Arnott, N. Menyuk, Relationship between crystal symmetry and magnetic properties of ionic compounds containing Mn³⁺, *Physical Review*, 124 (1961) 373.
- [10] C. Zener, Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure, *Physical Review*, 82 (1951) 403.
- [11] C. Zener, Interaction between the d shells in the transition metals, *Physical Review*, 81 (1951) 440.
- [12] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, Ferromagnetism in a transition metal atom doped ZnO, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 10 (2001) 251-255.
- [13] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange, *Physical Review B*, 39 (1989) 4828.
- [14] M. Julliere, Tunneling between ferromagnetic films, *Physics letters A*, 54 (1975) 225-226.
- [15] M. Johnson, R.H. Silsbee, Interfacial charge-spin coupling: Injection and detection of spin magnetization in metals, *Physical review letters*, 55 (1985) 1790.
- [16] P. Klaer, B. Balke, V. Aljani, J. Winterlik, G. Fecher, C. Felser, H. Elmers, Element-specific magnetic moments and spin-resolved density of states in CoFeMn Z (Z= Al, Ga; Si, Ge), *Physical Review B*, 84 (2011) 144413.
- [17] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F.N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices, *Physical review letters*, 61 (1988) 2472.
- [18] J. De Teresa, A. Barthélémy, A. Fert, J. Contour, R. Lyonnet, F. Montaigne, P. Seneor, A. Vaures, Inverse tunnel magnetoresistance in Co/SrTiO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃: new ideas on spin-polarized tunneling, *Physical review letters*, 82 (1999) 4288.
- [19] J.M. De Teresa, A. Barthelemy, A. Fert, J.P. Contour, F. Montaigne, P. Seneor, Role of metal-oxide interface in determining the spin polarization of magnetic tunnel junctions, *Science*, 286 (1999) 507-509.
- [20] R. De Groot, F. Mueller, P. Van Engen, K. Buschow, New class of materials: half-metallic ferromagnets, *Physical review letters*, 50 (1983) 2024.
- [21] G. Hu, Y. Suzuki, Negative Spin Polarization of Fe₃O₄ in Magnetite/Manganite-Based Junctions, *Physical review letters*, 89 (2002) 276601.

- [22] R. Soulen Jr, J. Byers, M. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. Cheng, P.R. Broussard, C. Tanaka, J. Nowak, J. Moodera, Measuring the spin polarization of a metal with a superconducting point contact, *Science*, 282 (1998) 85-88.
- [23] A. Gupta, J. Sun, Spin-polarized transport and magnetoresistance in magnetic oxides, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 200 (1999) 24-43.
- [24] F. Heusler, Über magnetische manganlegierungen, *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 5 (1903) 219.
- [25] A.J. Bradley, J. Rodgers, The crystal structure of the Heusler alloys, *Proceedings of the royal society of london. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 144 (1934) 340-359.
- [26] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, Spintronics: a challenge for materials science and solid - state chemistry, *Angewandte Chemie International Edition*, 46 (2007) 668-699.
- [27] A. Hirohata, M. Kikuchi, N. Tezuka, K. Inomata, J. Claydon, Y. Xu, G. Van der Laan, Heusler alloy/semiconductor hybrid structures, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 10 (2006) 93-107.
- [28] S. Sakurada, N. Shutoh, Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of (Zr, Hf) NiSn half-Heusler compounds, *Applied Physics Letters*, 86 (2005) 082105.
- [29] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. Felser, S.C. Zhang, Tunable multifunctional topological insulators in ternary Heusler compounds, *Nature materials*, 9 (2010) 541-545.
- [30] H. Lin, L.A. Wray, Y. Xia, S. Xu, S. Jia, R.J. Cava, A. Bansil, M.Z. Hasan, Half-Heusler ternary compounds as new multifunctional experimental platforms for topological quantum phenomena, *Nature materials*, 9 (2010) 546-549.
- [31] P. van Engen, K. Buschow, R. Jongebreur and M. Erman, A~) pl, *Phys. Lett*, 42 (1983) 202.
- [32] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn alloys, *Nature materials*, 4 (2005) 450-454.
- [33] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata, Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation, *Nature*, 439 (2006) 957-960.
- [34] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.-J. Lin, Investigation of Co₂FeSi: The Heusler compound with highest Curie temperature and magnetic moment, *Applied Physics Letters*, 88 (2006) 032503.
- [35] W. Wang, E. Liu, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, G. Wu, K. Inomata, S. Mitani, K. Hono, Coherent tunneling and giant tunneling magnetoresistance in Co₂FeAl/MgO/CoFe magnetic tunneling junctions, *Physical Review B*, 81 (2010) 140402.
- [36] H. Schuster, H. Hinterkeuser, W. Schaefer, G. Will, Investigations on neutron diffraction of the phases LiAlSi and LiAlGe, *Z. Naturforsch., B*, 31 (1976) 1540-1541.
- [37] H. Hohl, A.P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wölfing, E. Bucher, Efficient dopants for ZrNiSn-based thermoelectric materials, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11 (1999) 1697.
- [38] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T. Chen, C. Chien, M. Zhang, J. Chen, Z. Liu, G. Wu, X. Zhang, Magnetic, structural, and transport properties of the Heusler alloys Co₂MnSi and NiMnSb, *Physical Review B*, 68 (2003) 104430.
- [39] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, Semiconductorlike behavior of electrical resistivity in Heusler-type Fe₂VAl compound, *Physical review letters*, 79 (1997) 1909.

- [40] M. Morcrette, D. Larcher, J. Tarascon, K. Edström, J. Vaughey, M. Thackeray, Influence of electrode microstructure on the reactivity of Cu₂Sb with lithium, *Electrochimica acta*, 52 (2007) 5339-5345.
- [41] F. Heusler, Über magnetische manganlegierungen, *Verh. Dtsch. Phys. Ges*, 5 (1903) 219.
- [42] S. Fujii, S. Ishida, S. Asano, A half-metallic band structure and Fe₂MnZ (Z= Al, Si, P), *Journal of the Physical Society of Japan*, 64 (1995) 185-191.
- [43] B. Ravel, M. Raphael, V. Harris, Q. Huang, EXAFS and neutron diffraction study of the Heusler alloy Co₂MnSi, *Physical Review B*, 65 (2002) 184431.
- [44] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.-J. Lin, J. Morais, Geometric, electronic, and magnetic structure of Co₂FeSi: Curie temperature and magnetic moment measurements and calculations, *Physical Review B*, 72 (2005) 184434.
- [45] P. Webster, K. Ziebeck, Alloys and compounds of d-elements with main group elements. Part 2, *Landolt-Bornstein, New Series, Group III*, 19 (1988) 75-184.
- [46] H. Elmers, S. Wurmehl, G. Fecher, G. Jakob, C. Felser, G. Schönhense, Field dependence of orbital magnetic moments in the Heusler compounds Co₂FeAl and Co₂Cr_{0.6}Fe_{0.4}Al, *Applied Physics A*, 79 (2004) 557-563.
- [47] K.v. Buschow, P. Van Engen, R. Jongebreur, Magneto-optical properties of metallic ferromagnetic materials, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 38 (1983) 1-22.
- [48] S. Ishida, S. Akazawa, Y. Kubo, J. Ishida, Band theory of Co₂MnSn, Co₂TiSn and Co₂TiAl, *Journal of Physics F: Metal Physics*, 12 (1982) 1111.
- [49] I. Galanakis, P. Dederichs, N. Papanikolaou, Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys, *Physical Review B*, 66 (2002) 174429.
- [50] H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based Heusler compounds, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40 (2007) 1507.
- [51] S. Picozzi, A. Continenza, A. Freeman, Role of structural defects on the half-metallic character of Co₂MnGe and Co₂MnSi Heusler alloys, *Physical Review B*, 69 (2004) 094423.
- [52] J.C. Slater, The ferromagnetism of nickel. II. Temperature effects, *Physical Review*, 49 (1936) 931.
- [53] L. Pauling, The nature of the interatomic forces in metals, *Physical Review*, 54 (1938) 899.
- [54] J. Kübler, First principle theory of metallic magnetism, *Physica B+ C*, 127 (1984) 257-263.
- [55] C.H.A. Felser, Heusler alloys : properties, growth, applications, in, 2016.
- [56] A. Yamasaki, S. Imada, R. Arai, H. Utsunomiya, S. Suga, T. Muro, Y. Saitoh, T. Kanomata, S. Ishida, Orbital angular momentum and interpretation of core-absorption magnetic circular dichroism on the band picture in Co-based Heusler alloys Co₂Y Sn (Y= Ti, Zr, and Nb), *Physical Review B*, 65 (2002) 104410.
- [57] T. Kanomata, T. Sasaki, H. Nishihara, H. Yoshida, T. Kaneko, S. Hane, T. Goto, N. Takeishi, S. Ishida, Magnetic properties of ferromagnetic Heusler alloy Co₂ZrAl, *Journal of alloys and compounds*, 393 (2005) 26-33.
- [58] J.Y. Jiu, J.I. Lee, A Prediction of Half-Metallicity in a Co₂-Based Full Heusler Compound with the 4d Transition-Metal Element, Co₂ZrSi: A First-Principles Study, *Journal of Korean Physical Society*, 51 (2007) 155.
- [59] A. Abada, K. Amara, S. Hiadsi, B. Amrani, First principles study of a new half-metallic ferrimagnets Mn₂-based full Heusler compounds: Mn₂ZrSi and Mn₂ZrGe, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 388 (2015) 59-67.

- [60] P. Brown, K.-U. Neumann, P. Webster, K. Ziebeck, The magnetization distributions in some Heusler alloys proposed as half-metallic ferromagnets, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12 (2000) 1827.
- [61] R. Juza, F. Hund, Die Kristallstrukturen LiMgN , LiZnN , Li_3AlN_2 und Li_3GaN_2 , *Die Naturwissenschaften*, 33 (1946) 121-122.
- [62] R. Juza, F. Hund, Die ternären Nitride LiMgN und LiZnN . 16. Mitteilung über Metallamide und Metallnitride, *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 257 (1948) 1-12.
- [63] H. Nowotny, W. Sibert, Ternäre Valenzverbindungen in den Systemen Kupfer (Silber)-Arsen (Antimon, Wismut)-Magnesium, *International Journal of Materials Research*, 33 (1941) 391-394.
- [64] P. Villars, LD Calvert Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, ASM, Second Edition, Materials Park, OH, (1991).
- [65] M. Pušelj, Z. Ban, The crystal structure of TiCuHg_2 , *Croatica Chemica Acta*, 41 (1969) 79-83.
- [66] V. Surikov, V. Zhordochkin, T.Y. Astakhova, Hyperfine fields in a new Heusler alloy Mn_2CoSn , *Hyperfine Interactions*, 59 (1990) 469-472.
- [67] N. Lakshmi, A. Pandey, K. Venugopalan, Hyperfine field distributions in disordered Mn_2CoSn and Mn_2NiSn Heusler alloys, *Bulletin of Materials Science*, 25 (2002) 309-313.
- [68] J. Drews, U. Eberz, H.-U. Schuster, Optische Untersuchungen an farbigen Intermetallischen Phasen, *Journal of the Less Common Metals*, 116 (1986) 271-278.
- [69] K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, I. Galanakis, Slater-Pauling behavior in LiMgPdSn -type multifunctional quaternary Heusler materials: Half-metallicity, spin-gapless and magnetic semiconductors, *Journal of Applied Physics*, 113 (2013) 193903.
- [70] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S.S. Naghavi, C. Felser, Quaternary half-metallic Heusler ferromagnets for spintronics applications, *Physical Review B*, 83 (2011) 184428.

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1. Introduction :

Comme nous l'avons déjà indiquée, nous nous intéressons dans notre travail aux alliages Heusler quaternaire TiZrIrZ (Z= Al, Ga, In), dont nous investiguons leurs propriétés structurales, mécanique, électronique et magnétique, en utilisant la méthode des *ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total* (FP-LAPW) [1] qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2], implémenté dans le code WIEN2k [3]. Notons aussi que l'effet de la contrainte hydrostatique ou volumique et de la déformation tétragonale sur le caractère demi-métallique a été étudié pour tous les matériaux considérés. Par ailleurs, on évaluera aussi la température de Curie de ces alliages.

IV.2. Méthode de calcul

La méthode des *Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total* (FP-LAPW) [1] a été appliquée pour nos calculs, en utilisant le code WIEN2k [2]. Les valeurs propres et les fonctions propres des équations de Kohn-Sham ont été déterminées par calcul auto-cohérent. Pour les propriétés structurales, le potentiel d'échange et de *corrélacion a été calculé* en utilisant l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation) de Perdew–Burke–Ernzerhof (GGA-PBE) [4]. Les états de cœur de tous les atomes ont été traités par auto-cohérence avec une approximation sphérique tout en procédant à des corrections relativistes. Par contre, les états de valence ont été traités par auto-cohérence avec une approximation semi-relativiste, évidemment, le couplage spin-orbite n'est pas pris en compte. Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en deux régions: la région **I** des sphères non superposées entourant les sites atomiques de rayons R_{MT} (rayons de Muffin-Tin) et la région **II** interstitielle qui présente le reste de l'espace. Dans la région **I**, les fonctions de base, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaisons linéaires des harmoniques sphériques jusqu'au nombre quantique angulaire maximal $l_{max}=10$ à l'intérieur des sphères atomiques (Muffin-Tin), afin d'obtenir la convergence des valeurs propres. Par contre dans la région **II**, ces fonctions sont considérées comme des d'ondes planes développées en série de Fourier avec un paramètre de coupure $R_{mt} \times K_{max}= 8$, ce qui présente un choix optimale entre précision des calculs et temps d'exécution, le paramètre $R_{mt} \times K_{max}$ détermine la taille de la base dans la région interstitielle où R_{mt} est le plus petit rayon de muffin-tin des sphères atomiques donné en unités atomiques (u.a) et K_{max} représente la norme

du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres (le cut-off du vecteur d'onde, pour les ondes planes) tandis que la densité de charge est développée en série de Fourier jusqu'à $G_{\max}=12$. Sachant que les rayons muffin-tin des atomes Zr, Ti, Ir, Al, Ga et In sont choisis respectivement égaux à 2,39 u.a; 2,35 u.a; 2,5 u.a; 2,2 u.a; 2,36 u.a et 2,45 u.a, et le nombre total des points k dans la zone de Brillouin (ZB) a été choisi comme étant égal à 4000. Il faut noter aussi que les configurations des électrons de valence utilisées dans les calculs sont: Ti: $3d^2 4s^2$, Zr: $4d^2 5s^2$, Ir: $5d^7 6s^2$, Al: $3s^2 3p^1$, Ga : $4s^2 4p^1$ et In : $5s^2 5p^1$.

Concernant la température de Curie dans l'approximation du champ moyen, il a été jugé plus judicieux de déterminer les paramètres d'échange des paires magnétiques en utilisant la théorie de la diffusion multiple qui utilise la fonction de Green, rapportée par Anderson et al. [5] et implémentée dans le code Korringa-Kohn-Rostoker relativiste polarisé en spin (SPR-KKR) [6]. Dans cette méthode on utilise un Hamiltonien relativiste scalaire polarisé en spin à plein potentiel avec $l_{\max} = 2$ et une maille avec un nombre k de points ($36 \times 36 \times 36$) pour l'intégration dans la zone de Brillouin (ZB). Ensuite, les constantes de couplage d'échange en fonction des distances interatomiques ont été utilisées dans le modèle de Heisenberg afin de déterminer les températures de Curie (T_C) de $TiZrIrZ$ ($Z=Al, Ga, In$). Dans ce cas là, l'Hamiltonien de spin est donné par:

$$H = - \sum_{\mu\nu} \sum_{ij} J_{ij}^{\mu\nu} e_i^\mu e_j^\nu \quad (IV.1)$$

Où μ et ν représentent des sous-réseaux spécifiques; i et j correspondent à des positions atomiques. Notons aussi que les grandeurs $J_{ij}^{\mu\nu}$ sont calculées en utilisant les différences d'énergie pour les changements infinitésimaux entre les différentes orientations d'une paire de spins dans la cadre de la méthode de Liechtenstein et al. [7].

Enfin, e_i^μ correspond à la direction des moments magnétiques de l'atome i dans le sous-réseau μ . Dans ce cas là, la température de Curie T_C est donnée sous la forme suivante:

$$T_C = \frac{2}{3k_B} J_{max} \quad (IV.2)$$

Où J_{max} est la valeur propre maximale de la matrice $J_{eff}^{\mu\nu}$ avec la constante de couplage d'échange effective. Elle est donnée par: $J_{eff}^{\mu\nu} = \sum_j J_{0j}^{\mu\nu}$, où l'indice 0 fait référence à une position atomique spécifique dans le sous-réseau μ et j peut représenter n'importe quelle position atomique dans le sous-réseau ν qui appartient à une sphère de rayon égal à $4,5 a_0$; où a_0 est la constante de réseau à l'équilibre.

IV.3. Résultats et discussions

IV.3.1. Propriétés structurales

La détermination de la structure la plus stable et le paramètre de maille d'équilibre du matériau étudié est l'étape la plus importante dans des calculs des premiers principes. La connaissance de ces informations va nous permettre d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (mécaniques, électroniques, magnétiques,...). Les alliages d'Heusler quaternaires peuvent avoir trois structures non équivalentes type I, II et III qui sont basées sur les différentes positions des quatre atomes. Donc, nous allons initialement faire l'optimisation structurale dans différentes configurations magnétiques pour chaque alliage d'Heusler quaternaire : TiZrIrAl, TiZrIrGa et TiZrIrIn dans les trois différentes occupations des sites atomiques (arrangements atomiques) et dans trois configurations magnétiques (non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM)). Il faut noter que les positions de Wyckoff : 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4), sont occupées par les éléments de transition, et la position 4d (3/4, 3/4, 3/4) est occupée par l'élément du groupe principal. Les différents arrangements atomiques de cette structure sont clairement présentés dans le Tableau IV.1.

Tableau IV. 1: Arrangements atomiques possibles des composés Heusler quaternaires TiZrIrZ (Z=Al, Ga, In).

Type	Ti	Zr	Ir	Z
I	(0, 0, 0)	(1/4,1/4,1/4)	(1/2,1/2,1/2)	(3/4,3/4,3/4)
II	(0, 0, 0)	(1/2,1/2,1/2)	(1/4,1/4,1/4)	(3/4,3/4,3/4)
III	(1/4,1/4,1/4)	(0, 0, 0)	(1/2,1/2,1/2)	(3/4,3/4,3/4)

D'autre part, les figures IV.1,IV.2 et IV.3 présentent les résultats de la variation de l'énergie calculée en fonction du volume du composé TiZrIrZ (Z=Al, Ga, In), pour trois phases magnétiques différentes (NM, FM et AFM) selon les trois arrangements atomiques possibles. Les résultats obtenus montrent bien que la configuration magnétique la plus stable est la configuration ferromagnétique type I (FM-I) pour les trois composés. Les paramètres de

réseau obtenus sont avérés en bon accord avec ceux rapportés dans des études menées précédemment par Muhammad et al. [8].

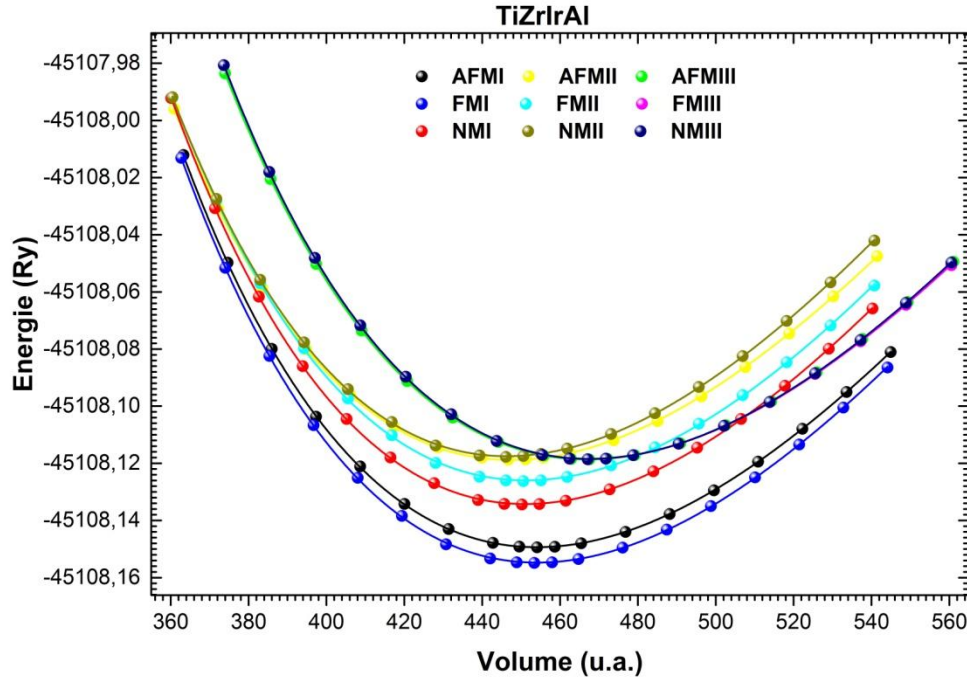


Figure IV.1: Énergie totale en fonction du volume par cellule de l'alliage Heusler quaternaires TiZrIrAl pour trois arrangements atomiques dans leurs phases FM, NM et AFM.

Les paramètres de maille d'équilibre calculés a_0 , le module de compressibilité B est sa dérivée B' sont déterminés par ajustement de l'énergie totale $E_{Tot}(V)$ comme une fonction de volume en utilisant l'équation d'état de Birch-Murnaghan [9] qui est donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = E_0(V) + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (IV.3)$$

Où E_0 , B et V_0 sont respectivement : l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume à l'équilibre de la maille élémentaire, B' est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression. Le paramètre de maille a_0 correspondant à l'état fondamental est déduit à partir du minimum de la courbe $E_{Tot}(V)$. Le module de compressibilité B est déterminé par l'équation:

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

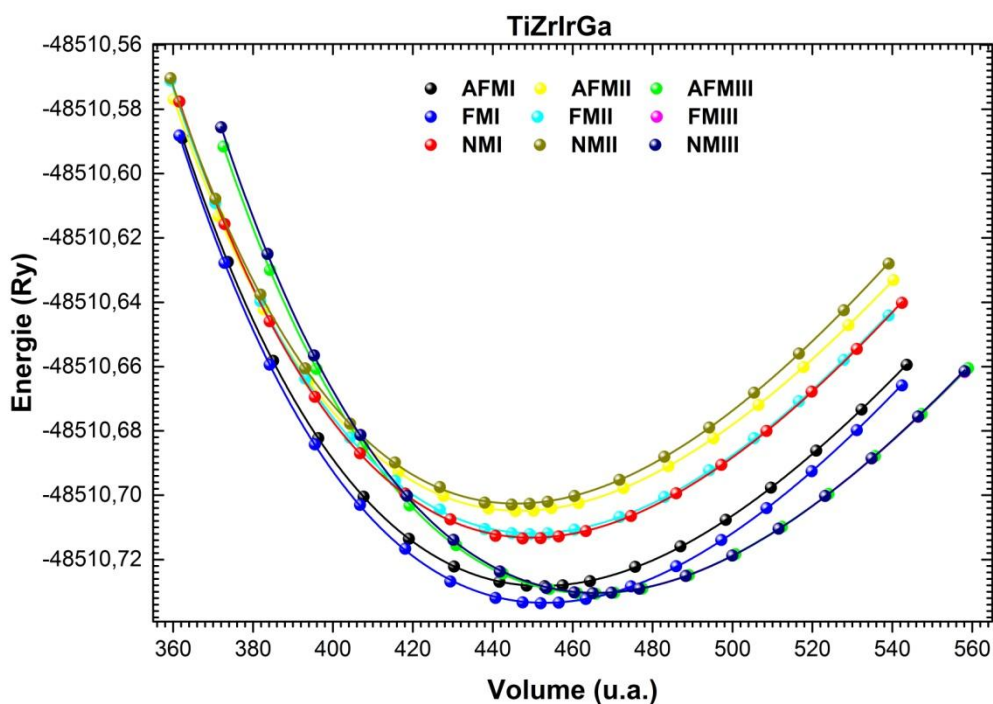


Figure IV.2: Énergie totale en fonction du volume par cellule de l'alliage Heusler quaternaires TiZrIrGa pour trois arrangements atomiques dans leurs phases FM, NM et AFM.

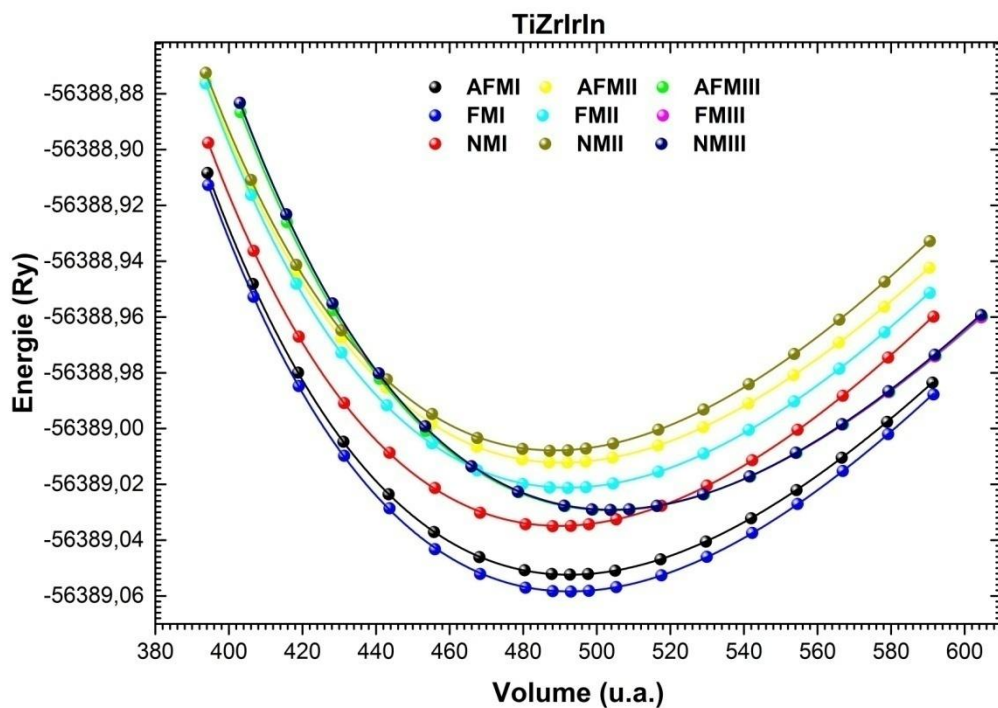


Figure IV.3: Énergie totale en fonction du volume par cellule de l'alliage Heusler quaternaires TiZrIrIn pour trois arrangements atomiques dans leurs phases FM, NM et AFM.

Tableau IV.2: Paramètre de réseau calculé a_0 (Å), le module de compression B (GPa), est sa dérivée B' et l'énergie de formation par cellule E_f (eV) pour les phases FM, AFM et NM correspondant à l'arrangement atomique de type I des composés TiZrIrZ ($Z = \text{Al, Ga, In}$).

Composé	Phase	a_0	a_0 [8]	B	B'	E_f	E_f [8]
ZrTiIrAl	FM	6.456	6.44	154.287	4.153	-2,46	-2,36
	AFM	6.456		151.516	4.176	-2,39	
	NM	6.442	6.39	155.772	4.118	-2,18	
ZrTiIrGa	FM	6.451	6.43	155.565	4.319	-2.15	-3.43
	AFM	6.448		153.368	4.440	-2.07	
	NM	6.435	6.58	157.137	4.318	-1.87	
ZrTiIrIn	FM	6,635	6,62	146,218	4,418	-1.56	-1.54
	AFM	6,634		143,155	4,516	-1.48	
	NM	6,621	6,59	147,050	4.411	-1.24	

Le tableau IV.2 regroupe les résultats de l'optimisation géométrique et l'énergie de formation de chaque composés calculées dans l'approximations (GGA-PBE).

Dans le but d'estimer la stabilité chimique et examiner la possibilité de synthétiser les composés TiZrIrAl, TiZrIrGa et TiZrIrIn, nous avons calculé l'énergie de formation E_f , par cellule. Cette énergie est définie comme étant la différence entre l'énergie fondamentale du composé et la somme des énergies des éléments constituant ce composé. Elle peut être calculée en utilisant la relation suivante:

$$E_f(\text{TiZrIrZ}) = E(\text{ZrTiIrZ}) - E(\text{Zr}) - E(\text{Ti}) - E(\text{Ir}) - E(\text{Z}) \quad (\text{IV.5})$$

Où $E(\text{TiZrIrZ})$ est l'énergie totale du composé TiZrIrZ ($Z=\text{Al, Ga, In}$), et $E(\text{Ti})$, $E(\text{Zr})$, $E(\text{Ir})$ et $E(\text{Z})$ sont les énergies totales des éléments Ti, Zr, Ir et Z, dans leurs phases solides, respectivement. Les valeurs négatives obtenues pour les énergies de formation sont présentées

dans le Tableau IV.2. Ces valeurs montrent clairement que pour la phase FM, ces alliages Heusler quaternaires, qui présente la configuration de type I, peuvent être synthétisés. ces résultats sont aussi confirmés par d'autre calculs théorique [8].

IV.3.2 Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques, jouent un rôle important dans la description des propriétés mécanique des matériaux. Elles renseignent sur l'énergie d'un matériau subissant de légères déformations quand il est soumis à des contraintes mécaniques extérieures. Les informations sur le caractère contraignant entre les plans atomiques, le caractère anisotrope et le type de liaisons dans la cellule cristalline, sont fournies par les propriétés élastiques qui sont d'une importance capitale.

De plus, afin d'étudier la stabilité mécanique des composés considérés, nous avons calculé les constantes élastiques. Il n'existe que trois constantes élastiques indépendantes nommées C_{11} , C_{12} et C_{44} dans le cas du système cubique. Pour le calcul des coefficients C_{11} et C_{12} , nous appliquons un tenseur de contrainte orthorhombique, alors le coefficient C_{44} est calculé on utilisant un tenseur de déformation monoclinique à volume conservé [10].

Par ailleurs, des grandeurs mécaniques fondamentales, comme par exemple le module de cisaillement G , le module de Young E , et le coefficient de Poisson ν , sont fréquemment estimées et utilisés pour les matériaux polycristallins afin d'examiner leur dureté. Ces grandeurs sont dérivées des constantes élastiques C_{ij} ; elles sont calculées à l'aide des équations suivantes [11, 12]:

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (\text{IV.6})$$

$$A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) \quad (\text{IV.7})$$

$$\nu = (3B - E)/6B \quad (\text{IV.8})$$

$$E = 9BG/(3B + G) \quad (\text{IV.9})$$

$$G = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (\text{IV.10})$$

Les valeurs obtenues des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , des différents modules et du rapport B/G sont résumés dans le tableau IV.3.

D'après ce tableau, les constantes élastiques calculées sont positives et elles vérifient les critères de stabilité élastique de Born relatifs aux structures cubiques [13] donnés par l'équation (IV.8):

$$C_{11} - C_{12} > 0; C_{11} + 2C_{12} > 0; C_{44} > 0 \text{ et } C_{12} < B < C_{11} \quad (\text{IV.11})$$

Par conséquent, on peut dire que ces résultats confirment bien le fait que les composés TiZrIrZ (Z = Al, Ga, In) étudiés sont mécaniquement stables dans la structure (FM-1) par rapport aux déformations élastiques.

Afin de quantifier l'anisotropie élastique de nos composés, La valeur du facteur d'anisotropie A est 1 pour un matériau complètement isotrope, autrement, le matériau est anisotrope (A<1 ou A>1). Le tableau IV.3 montre clairement que les trois composés étudiés sont anisotropes.

Tableau IV. 3: Constantes élastiques(C_{11} , C_{12} , C_{44}), module de cisaillement (G), module d'Young (E), paramètre anisotrope (A), rapport (B/G) et coefficient de Poisson (ν) pour le composé TiZrIrZ (Z = Al, Ga, In).

	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	G (GPa)	E (GPa)	A	B/G	ν
TiZrIrAl	203,97	129,83	84,81	60,84	161,35	2,29	2,54	0,325
TiZrIrAl ^[8]	188.04	136.55	69.65	52.08	140.40	2.70	2.95	0.34
TiZrIrGa	191,50	136,79	86,68	54,68	146,79	3,17	2,83	0,342
TiZrIrGa ^[8]	196.40	137.70	83.06	61.57	163.39	2.82	2.55	0.30
TiZrIrIn	186,16	125,44	98,93	61,74	162,29	3,26	2,35	0,314
TiZrIrIn ^[8]	4.27	1.15	2.29	1.92	4.46	1.66	1.13	0.15

Il est à noter que les modules de Young E obtenus (161,349 GPa pour TiZrIrAl, 146,789 GPa pour TiZrIrGa et 162,287 GPa pour TiZrIrIn) sont relativement élevés révélant une rigidité des alliages Heusler étudiés assez importante, où TiZrIrIn est le plus régide. Pour déterminer la nature ductile ou fragile de nos matériaux, nous avons fait appel à la relation empirique de Pugh [14], qui relie les propriétés plastiques des matériaux avec leurs constantes élastiques.

Un matériau est ductile si le rapport B/G est élevé, alors qu'il est dit fragile si la valeur de ce rapport est faible. La valeur critique qui sépare les matériaux ductiles et fragiles est d'environ 1,75 (fragile $< 1,75 <$ ductile). Nous avons les valeurs du rapport (B/G) pour les composés étudiés sont supérieures à 1,75, ce qui signifie qu'il s'agit des matériaux ductiles. On peut également noter que les paramètres des matériaux métalliques ductiles, i.e. $\nu \sim 0.33$ et $G \sim 0.4B$ [15], sont confirmés par les valeurs calculées du coefficient de Poisson ν et du module de cisaillement G .

IV.3.3 Propriétés magnéto-électroniques

Dans cette section nous présenterons les structures électroniques des matériaux étudiés à savoir la structure de bandes et les densités d'états totale et partielle en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE). Nous allons analyser les structures électroniques pour comprendre la nature et l'origine de comportement demi-métallique dans les alliages d'Heusler étudiés.

IV.3.3.1 Propriétés électroniques

La structure de bande est l'un des concepts les plus importants en physique de l'état solide, elle fournit les niveaux électroniques dans les structures idéales. Elle a été utilisée avec succès pour expliquer plusieurs propriétés physiques. Les figures (IV.4), (IV.5), et (IV.6) illustrent les structures des bandes polarisées en spin de nos Heusler quaternaires ferromagnétique calculées pour leurs structures d'équilibre (optimisées). Ce calcul est fait suivant un chemin le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (ZB) pour le canal de spin majoritaires et minoritaires. Ces figures nous permettent d'observer qu'il existe des bandes interdites dans le canal de spin minoritaire, tandis que les bandes de conduction traversent le niveau de Fermi dans le canal de spin majoritaire. On peut donc dire que ces composés sont des matériaux demi-métalliques avec une polarisation de spin de 100%.

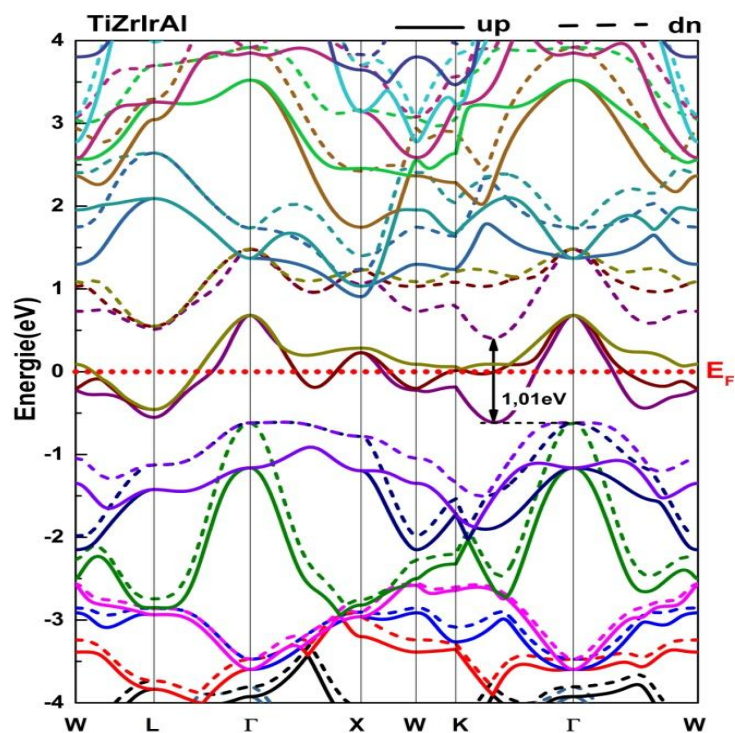


Figure IV.4: Structures de bandes polarisées en spin calculées pour l'alliages Heusler quaternaire TiZrIrAl.

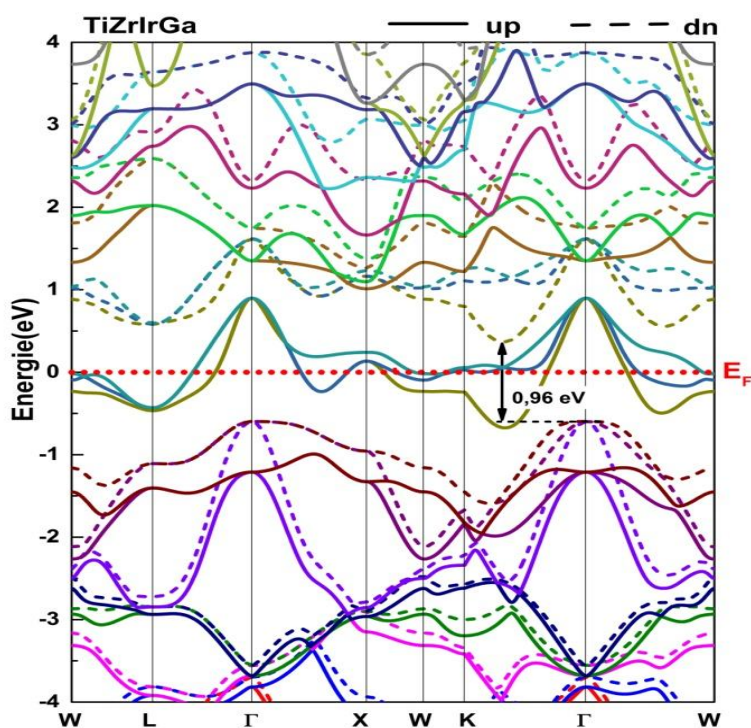


Figure IV.5: Structures de bandes polarisées en spin calculées pour l'alliages Heusler quaternaire TiZrIrGa.

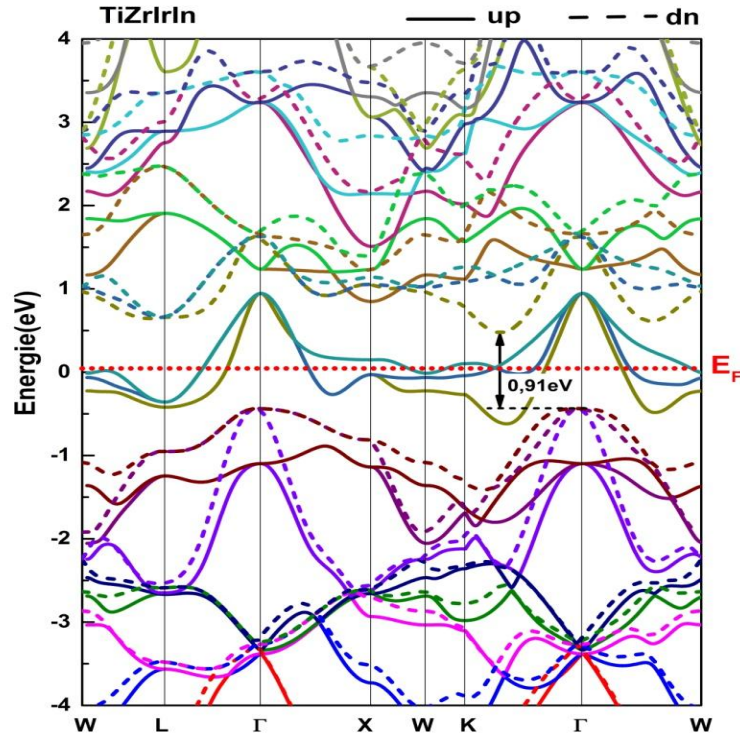


Figure IV.6: Structures de bandes polarisées en spin calculées pour l'alliage Heusler quaternaire TiZrIrIn.

Les figures ci-dessus montrent que le minimum de la bande de conduction est situé sur la direction de haute symétrie élargie par rapport à celle choisie par Muhammad et al. [8], exactement sur le chemin K- Γ qui n'a pas été pris en compte dans les calculs effectués par ces derniers. Il a été montré que les composés TiZrIrZ (Z = Al, Ga, In) ont des bandes interdites indirectes fondamentales égales à 1,01, 0,96 et 0,91 eV, respectivement, dans le canal de spin minoritaire. Le gap demi-métallique (HM_{Gap}) peut alors être exprimé comme suit [9, 16-20] :

$$HM_{Gap} = \min (|E_F - E_{VBM}|, |E_F - E_{CBM}|) \quad (IV.12)$$

où E_F , E_{MBV} , et E_{MBC} sont respectivement l'énergie de Fermi, le maximum de la bande de Valence (MBV) et le minimum de la bande de conduction (MBC). Les *gaps* demi-métalliques sont égaux à 0,41 eV, 0,37 eV et 0,43 eV pour les alliages TiZrIrZ (Z= Al, Ga, In), respectivement. Ainsi, ces valeurs des gaps demi-métalliques suggèrent que ces alliages ont une forte capacité de résister à la destruction de la demi-métallicité par agitation thermique.

Par conséquent, on peut dire que l'écart entre nos valeurs du gap (gap demi-métallique) calculées et celles obtenues par Muhammad et al.[8], qui ont utilisé la méthode PAW dans

l'approximation (GGA+U), n'est pas dû uniquement à la différence entre les méthodes utilisées mais notons aussi que leurs résultats sont obtenus avec un chemin le long des directions de haute symétrie qui n'incluent pas le minimum de la bande de conduction pour tous les alliages étudiés.

Nous remarquons bien que l'atome sp joue un rôle essentiel dans l'existence du gap autour de E_F car cet atome est un élément de type s-p qui influe sur les différences entre les densités de charges de valence des éléments TM car les configurations de leurs électrons de valence sont distinctes [21]. Lorsque l'atome sp acquiert des électrons d des atomes TM, afin de former une couche p complète, les électrons d restants, qui participent à l'hybridation d-d et affectent directement la largeur de la bande interdite, reçoivent des énergies différentes car ils ne sont pas répartis d'une manière homogène entre les atomes TM.

Concernant la Figure (IV.7), elle présente toutes les hybridations possibles entre les orbitales d des atomes TM. Comme déjà indiqué par Skaftouros et al. [22], l'hybridation d-d entre les atomes Ti et Ir est la première à prendre en compte, ensuite vient l'interaction entre le couplage Ti-Ir et l'atome Zr. Notons aussi que la première hybridation d-d, présente une symétrie octaédrique O_h , crée cinq états liants ($3 \times t_{2g}$ et $2 \times e_g$) et cinq états non liants ($3 \times t_{1u}$ et $2 \times e_u$). Les cinq états liés s'hybrident à leur tour avec les orbitales d de l'atome Zr qui présente une symétrie tétraédrique (T_d). Ensuite, les cinq états liants du couplage Ti-Ir subissent des transformations représentées par e et t_2 dans le groupe T_d . Cette hybridation engendre cinq nouveaux états liants ($3 \times t_{2g}$ et $2 \times e_g$) et cinq états non liants ($3 \times t_{2g}$ et $2 \times e_g$).

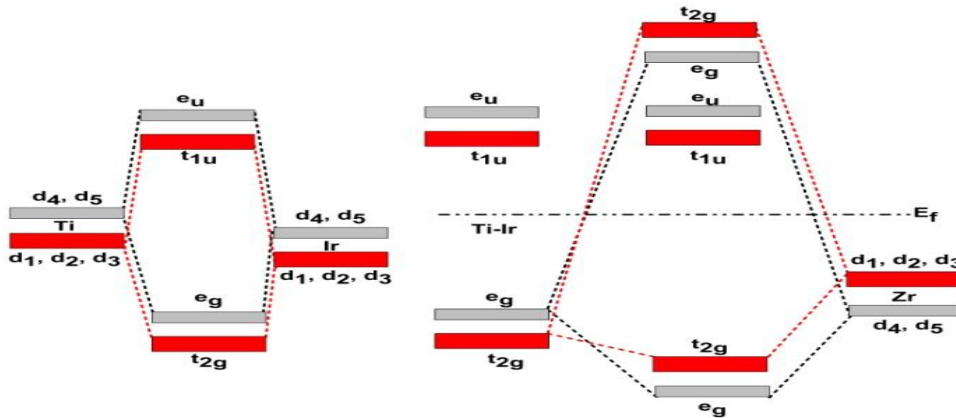


Figure IV.7: Les hybridations possibles entre les orbitales d des atomes de transition dans les alliages Heusler TiZrIrZ (Al, Ga, In) pour les électrons de spin-down. Notons que d1, d2, d3, d4, et d5 symbolisent les orbitales d_{xy} , d_{yx} , d_{zx} , d_{yz} , et $d_{x^2-y^2}$, respectivement.

Cependant, il faut signaler que les cinq états non lians ($3 \times t_{1u}$ et $2 \times e_u$) du couplage Ti-Ir ne peuvent s'hybrider avec aucune des orbitales Zr-d car elles présentent une symétrie différente (octaédrique O_h); elles forment alors cinq états non liés.

Parmi vingt électrons de valence, dans les deux directions de spin, dix-huit d'entre eux sont logés dans les bandes basses provenant des états Zr (Al: 3s, Ga: 4s, In: 5s, non représentés) et aussi des états (p) qui correspondent aux plus bas états d'énergie (voir les Figures IV.4, IV.5 et IV.6). Il faut ajouter aussi que ces électrons remplissent complètement les états hybrides non liés doublement dégénérés e_g et aussi ceux triplement dégénérés t_{2g} . Les deux électrons restants sont dans les états majoritaire non liés triplement dégénérés t_{1u} , ce qui rend ces états t_{1u} remplis aux $2/3$, de sorte que le niveau de Fermi E_F se trouve dans la partie supérieure. Par conséquent, les états minoritaires t_{1u} ne sont pas occupés, et les bandes de spin minoritaire interdites sont alors formées par les états t_{2g} et t_{1u} avec les niveaux de Fermi situés juste à l'intérieur de ces bandes. Par conséquent, on peut dire que ces alliages présentent un caractère demi-métallique.

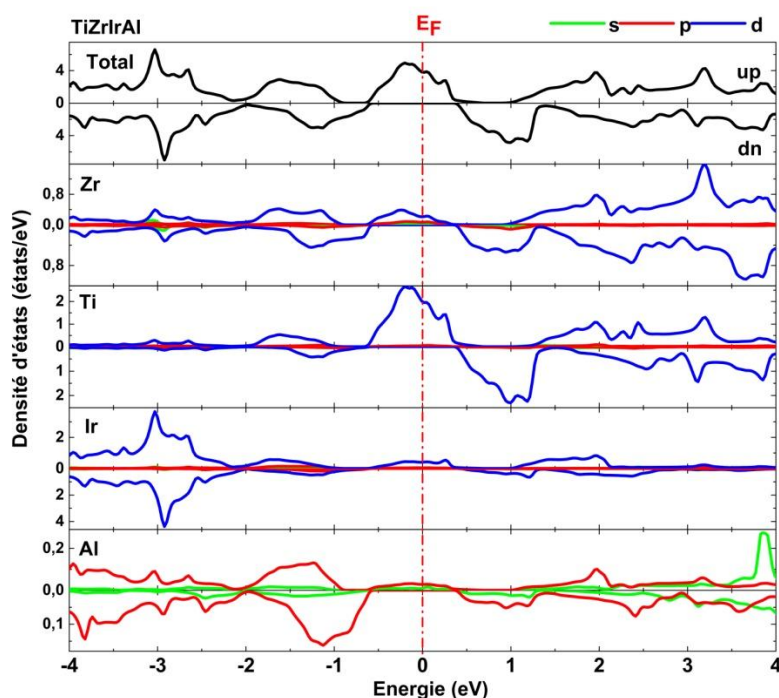


Figure IV.8: Densités d'états totales et partielles. Ces densités dépendent du spin pour l'alliage Heusler quaternaire TiZrIrAl.

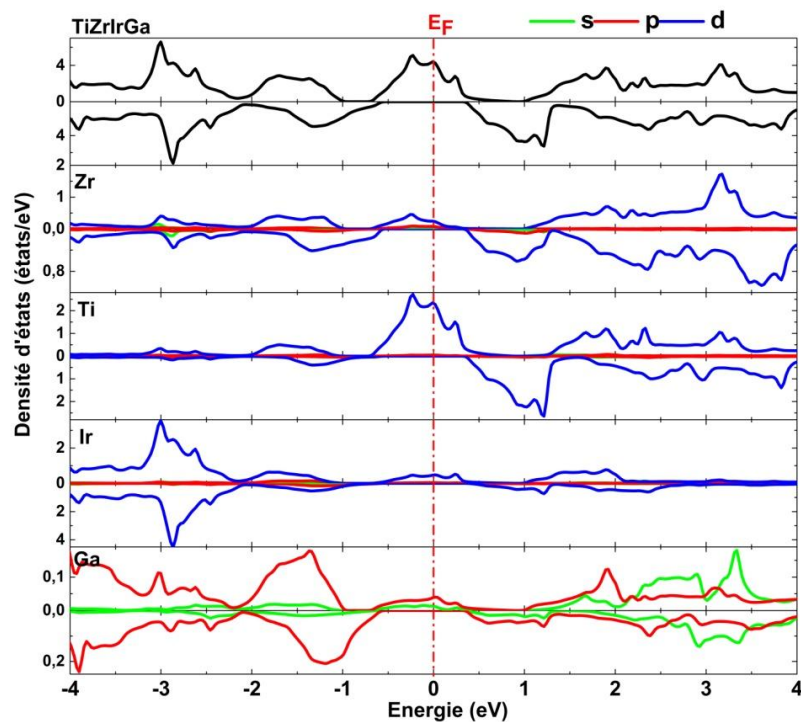


Figure IV.9: Densités d'états totales et partielles. Ces densités dépendent du spin pour les alliages Heusler quaternaires TiZrIrGa.

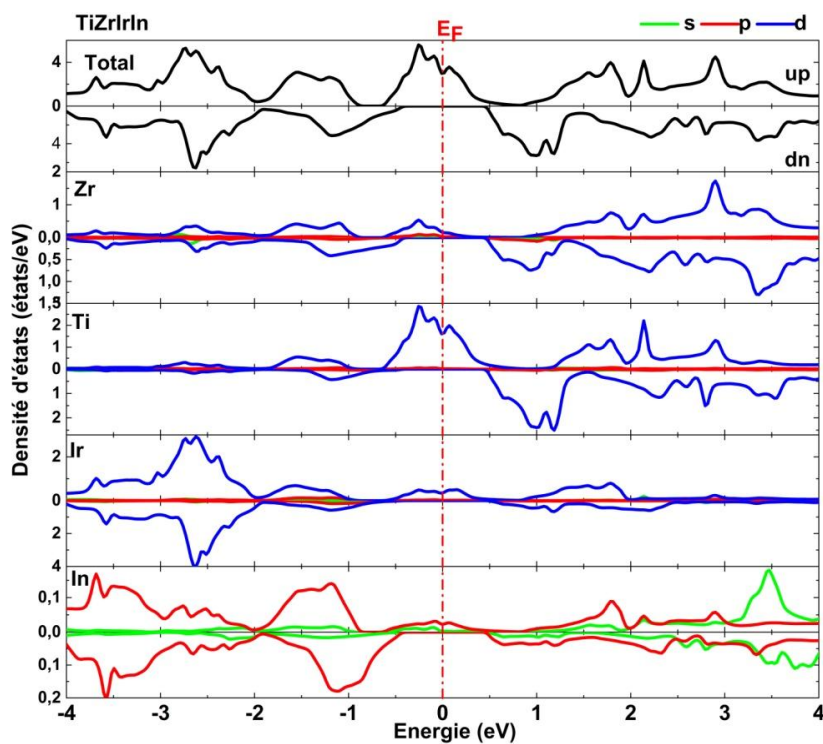


Figure IV.10: Densités d'états totales et partielles. Ces densités dépendent du spin pour les alliages Heusler quaternaires TiZrIrIn.

D'autre part, les densités d'états totales et partielles polarisées en spin des composés TiZrIrZ, dans la gamme d'énergie allant de -4,0 eV à 4,0 eV, sont présentées sur les Figures IV.8, IV.9 et IV.10. Ces figures montrent clairement la forte hybridation entre les orbitales d des atomes Zr, Ti et Ir, déjà discutée précédemment, dans l'intervalle d'énergie qui s'étend de -2 eV à 4 eV. Il est à noter aussi que les figures montrent l'asymétrie qui existe entre les états majoritaires et les états minoritaires. Le caractère demi-métallique est dû au séparation d'échange des spins des électrons et au remplissage de bandes, comme discuté ci-dessus. Les pics des densités d'états, qui sont compris entre -4 eV et -1 eV, résultent de l'hybridation p-d entre les atomes Ir-d, Zr-d, Ti-d et Z-p. Dans le canal d'électrons de spin down, le niveau de Fermi E_F est proche du milieu de la bande interdite. De plus, la large bande interdite est due à la forte séparation d'échange des spins d'électrons dans les atomes Zr et Ti. Pour les composés considérés, les densités d'états totales sont principalement dominées par les états d des atomes Ti, Zr, Ir, et l'état p des atomes Z, dans la gamme d'énergie entre -4 eV et 4 eV.

IV.3.3.2 Propriétés Magnétiques

Les moments magnétiques totaux par cellule unitaire calculés sont égaux à $2,00 \mu_B$. Ce résultat satisfait la règle de Slater-Pauling: $M_t = Z_t - 18$, où Z_t représente le nombre d'électrons de valence dans la cellule primitive. La valeur entière du moment est une des conditions requises pour le caractère demi-métallique d'un composé. Le Tableau IV.4 regroupe les moments magnétiques partiels, totaux et interstitiels calculés dans la cellule unitaire pour les alliages étudiés. De plus, les Figure IV.11 et IV.12 présente la densité de spin (densité de charge spin-up moins densité de charge spin-down) pour quatre cellules unitaires. Les moments magnétiques atomiques et interstitiels peuvent être calculés en intégrant la densité de spin sur la sphère muffin-tin correspondant à l'atome et à la région interstitielle, respectivement.

Pour tous les alliages étudiés, figure IV.11, la distribution des spins autour des atomes Ti et Zr indique que le moment magnétique de l'atome Ti est supérieur à celui de l'atome Zr. Il n'y a aucune accumulation de spins autour des atomes Z, ce qui montre que cet atome contribue faiblement aux moments magnétiques totaux. On peut également remarquer que l'iso-surface jaune avec une densité de spin positive égale à $0,1/\text{Å}^3$, montre que les atomes Ti et Zr sont couplés ferromagnétiquement. De plus, l'iso-surface de la densité de spin des atomes Ti s'étend vers ses quatre atomes voisins Zr.

D'autre part, la densité de spin dans les régions interstitielles est mise en évidence en visualisant l'iso-surface de la densité de spin ($0.01/\text{\AA}^3$) dans la Figure IV.12. Il faut noter aussi que les iso-surfaces des atomes Zr et Ti sont liées, et que l'intégrale volumique des densités de spin dans ces régions ne peut être négligée. En outre, il a été remarqué que différentes formes d'iso-surfaces existent autour des atomes Ir. Cependant, l'intégrale volumique sur la sphère muffin-tin de l'atome Ir engendre un moment magnétique atomique faible.

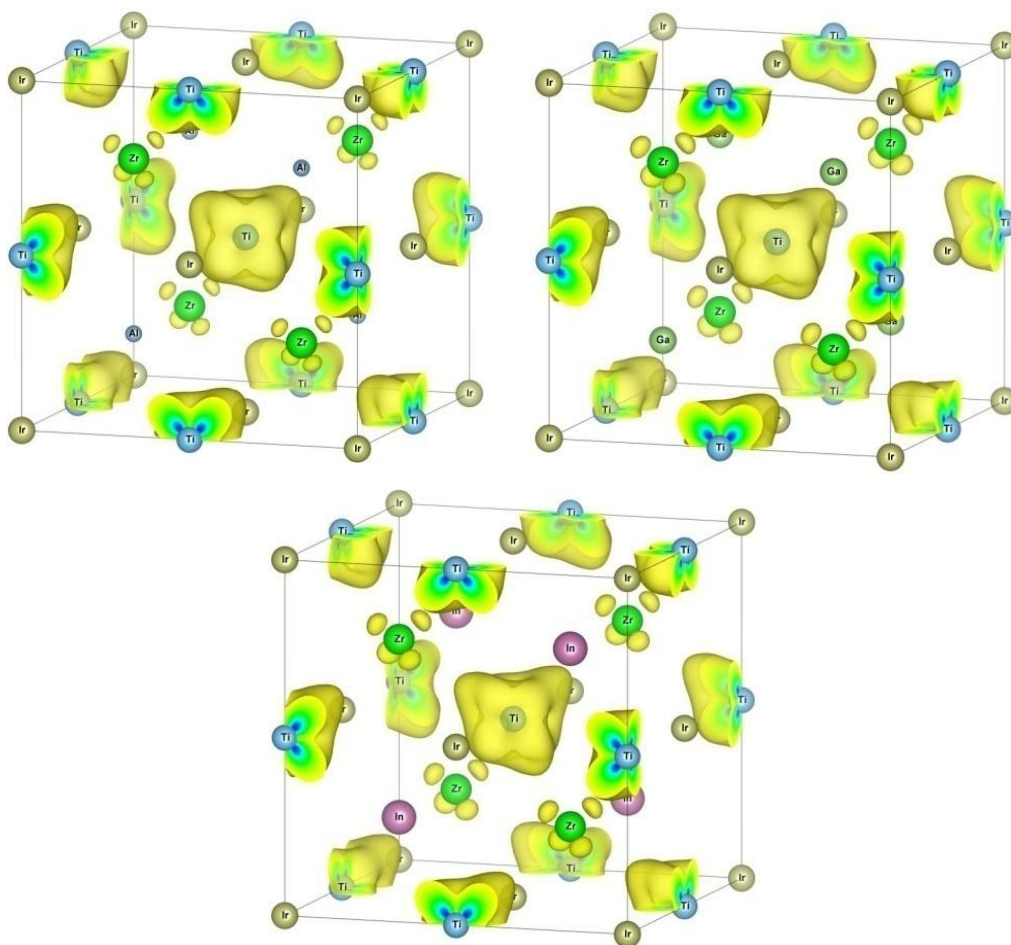


Figure IV.11: Densité de spin des composés TiZrIrZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$): avec iso-surfaces de $0,1/\text{\AA}^3$. Les couleurs jaune et bleue représentent les densités de spin positives et négatives, respectivement.

Bien que les densités de spin observées soient relativement faibles (la Figure IV.12), on peut dire que la contribution des atomes Z au moment magnétique total reste insignifiante. Tous les résultats mentionnés ci-dessus sont cohérents avec ceux relatifs aux moments

magnétiques totaux, atomiques et interstitiels calculés, comme cela est clairement présenté dans le tableau IV.4.

Les calculs de premier principe des paramètres de couplage d'échange de Heisenberg ont permis de trouver les températures de Curie dans l'approximation du champ moyen; elles sont égales à 545 K, 566 K et 574 K pour TiZrIrZ (Z = Al, Ga, In), respectivement. Ce sont des températures de transition magnétique élevées, qui sont principalement attribuées à la forte interaction d'échange Ti-Zr dans les composés étudiés. Il convient aussi de noter que ces valeurs sont inférieures à celles trouvées par Muhammad et al.[8] à l'aide de la formule : $T_C = \Delta E/3K_B$, où K_B est la constante de Boltzmann, $\Delta E = E_{NM} - E_{FM}$ est la différence d'énergie calculée entre les phases NM et FM des composés TiZrIrZ.

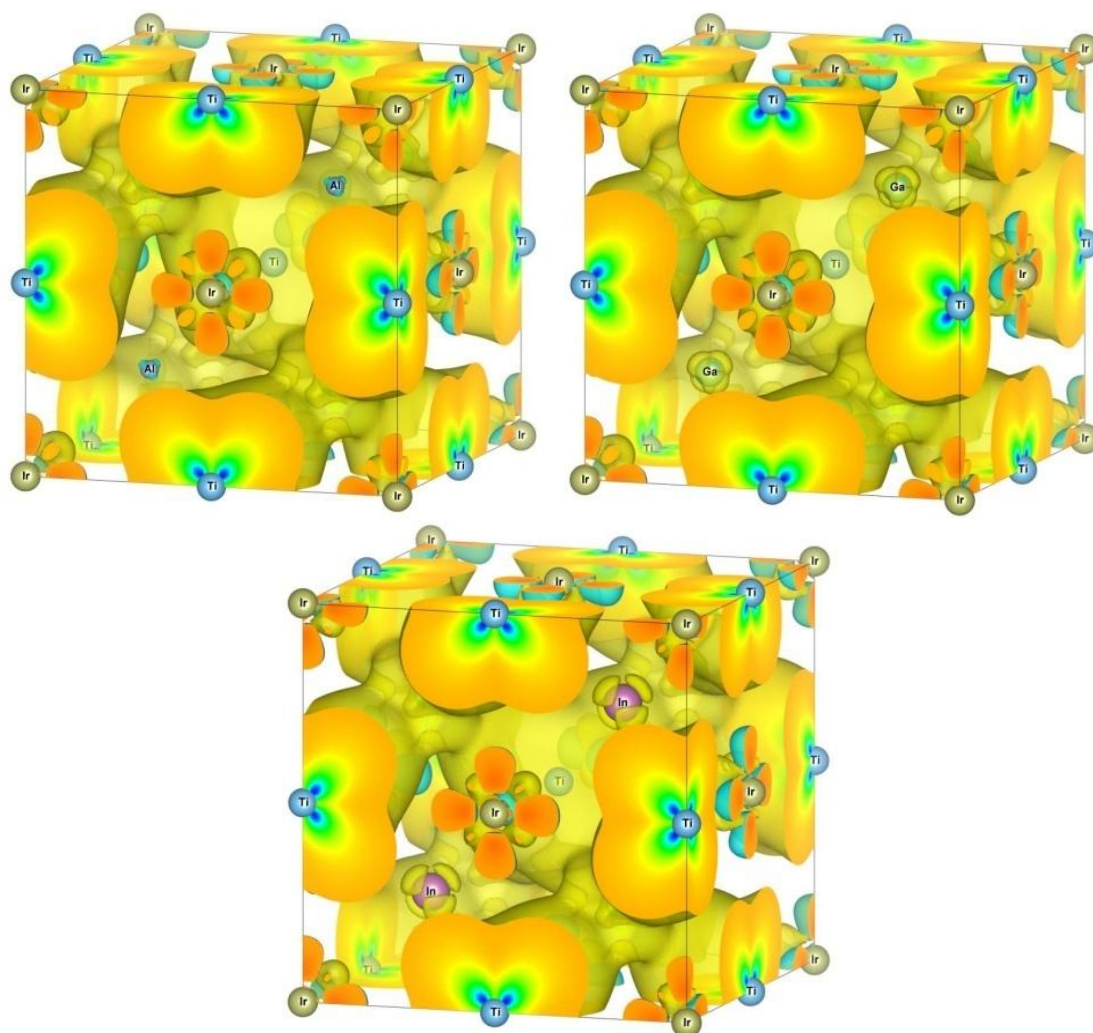


Figure IV.12: Densité de spin des composés TiZrIrZ (Z = Al, Ga, In): des iso-surfaces de $0,01/\text{\AA}^3$. Les couleurs jaune et bleue représentent les densités de spin positives et négatives, respectivement.

Tableau IV.4: Moments magnétiques totaux(Mt) et Moments magnétiques interstitiels (Mi) en μB calculés dans la cellule unitaire de TiZrIrZ ($Z = \text{Al, Ga, In}$).

Composés	Mt	Ti	Zr	Ir	Z	Mi
TiZrIrAl	2,00	1,29	0,21	-0,005	0,008	0,49
TiZrIrGa	2,00	1,286	0,243	-0,004	0,0005	0,475
TiZrIrIn	2,00	1,278	0,246	-0,032	-0,0008	0,51

IV.3.4 Déformation hydrostatique et déformation tétragonale

La constante de réseau influence, dans une large mesure, le comportement demi-métallique des composés Heusler qui peuvent être utilisés comme couches minces dans les applications de la spintronique. Il faut signaler que le développement contrôlé des matériaux en couches minces est fortement recherché dans les applications pratiques. Cela engendre une déformation tétragonale, due au changement des constantes de réseau parallèle et normale au plan, et constituant l'un des problèmes les plus indésirables qu'on rencontre lors du processus de croissance des matériaux en couches minces [23].

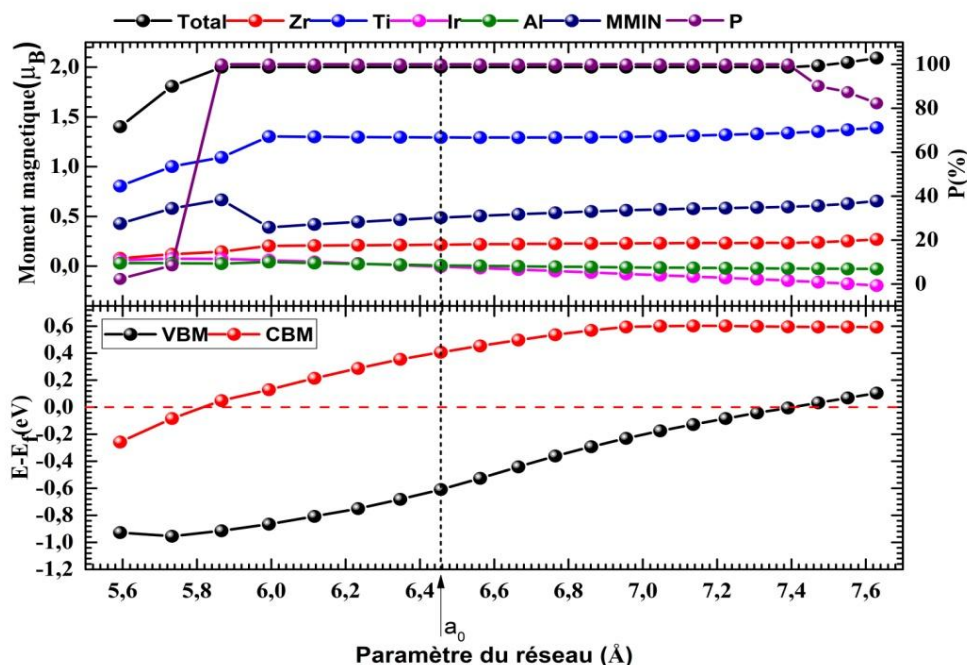


Figure IV.13: Moments magnétiques total, atomique, et interstitiels (MMIN), CBM, VBM dans le canal de spin minoritaire et la polarisation de spin-up (P) en fonction de la constante de réseau de TiZrIrAl .

Par conséquent, une étude de l'influence des déformations volumétrique et tétragonale sur la Demi-métallicité est nécessaire. Les résultats de cette influence trouvés pour nos composé sont présentés dans les figures IV.13-III.18

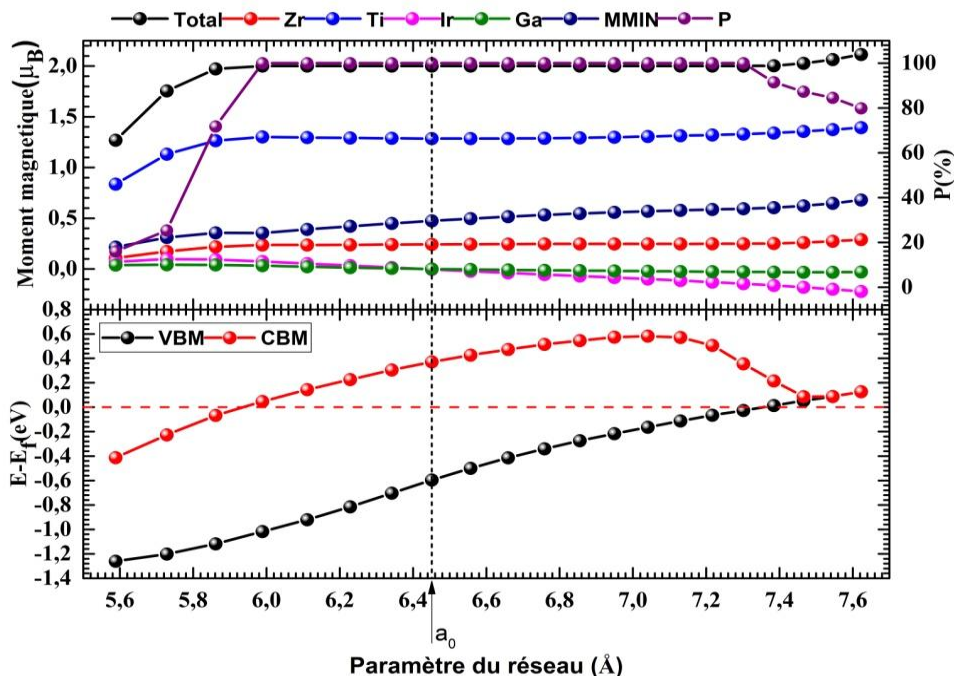


Figure IV.14: Moments magnétiques total, atomique, et interstitiels (MMIN), CBM, VBM dans le canal de spin minoritaire et la polarisation de spin-up (P) en fonction de la constante de réseau de TiZrIrGa.

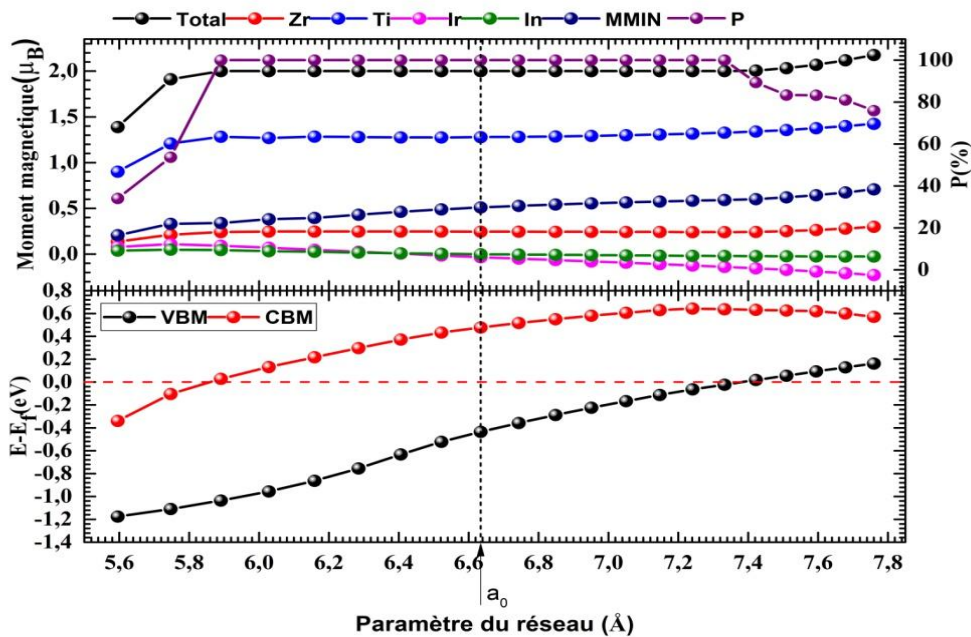


Figure IV.15: Moments magnétiques total, atomique, et interstitiels (MMIN), CBM, VBM dans le canal de spin minoritaire et la polarisation de spin-up (P) en fonction de la constante de réseau de TiZrIrIn

Les figures ci-dessus montrent les moments magnétiques total, atomiques, et interstitiels (MMIN), et la polarisation, MBC et MBV (MBC,MBV): position relative au niveau de Fermi du minimum de la bande de conduction et du maximum de la bande de valence, respectivement) dans le canal de spin minoritaire pour chaque composé en fonction de la constante du réseau et du rapport (c/a) pour TiZrIrZ ($Z = \text{Al, Ga et In}$). Comme il ressort clairement de ces figures, les valeurs du moment magnétique total de $2,0 \mu_B$ satisfont la règle de Slater-Pauling, dans les intervalles $[5,87 - 7,39 \text{ \AA}]$, $[5,99 - 7,38 \text{ \AA}]$ et $[5,89 - 7,42 \text{ \AA}]$ pour TiZrIrZ ($Z = \text{Al, Ga, In}$), respectivement. Par conséquent, on peut dire que leur polarisation de spin-up est de 100 %. Aux bords de ces intervalles, le moment magnétique atomique de Ti commence à être affecté. Les tracés de MBC et MBV en fonction de la constante de réseau ont permis de constater que les gaps demi-métalliques, MBC et MBV augmentent avec la constante de réseau où les deux derniers atteignent leurs maximums de $0,46 \text{ eV}$ à $5,56 \text{ \AA}$, $0,42 \text{ eV}$ à $6,56 \text{ \AA}$, et $0,44 \text{ eV}$ à $6,63 \text{ \AA}$, pour les composés TiZrIrZ ($Z = \text{Al, Ga, In}$), respectivement. Le caractère demi-métallique peut encore être amélioré en faisant croître ces matériaux à l'aide des techniques de pointe, telles que l'épithaxie par jets moléculaires ou le dépôt par ablation laser pulsé, de sorte que les paramètres de réseau soient imposés par les substrats et les conditions de croissance comme la température et la pression. En revanche, leurs demi-métallicité sont détruites à l'intersection du niveau de Fermi avec le maximum de la bande de conduction (MBC) à savoir $5,82 \text{ \AA}$, $5,93 \text{ \AA}$ et $5,85 \text{ \AA}$ et avec le minimum de la bande de valence (MBV) à $7,4 \text{ \AA}$, $7,35 \text{ \AA}$ et $7,39 \text{ \AA}$, pour TiZrIrZ ($Z = \text{Al, Ga, In}$), respectivement.

Quand à l'influence du rapport (c/a) pour les composés considérés, comme illustré sur les Figures IV.16, IV.17 et IV.18 montre que les composés TiZrIrZ ($Z = \text{Al, Ga, In}$) conservent leurs caractères demi-métalliques pour les gammes du rapport (c/a) entre $[0,83-1,25]$, $[0,82-1,24]$ et $[0,78-1,24]$, respectivement. La demi-métallicité est détruite à l'intersections des bandes de conduction et de valence avec le niveau de Fermi E_F aux bords des intervalles correspondants. On peut souligner que les demi-métallicités de TiZrIrZ ($Z = \text{Al, Ga, In}$) sont plus robustes que celles de TiZrCoSn [24] et ZrRhHfZ ($Z = \text{Al, Ga, In}$) [25], par rapport à la déformation volumétrique et la déformation tétragonale. Par conséquent, les composés TiZrIrZ ($Z = \text{Al, Ga, In}$) peuvent être considérés comme des candidats potentiels prometteurs pour des applications dans le domaine de la spintronique, dans des intervalles de température très élevés.

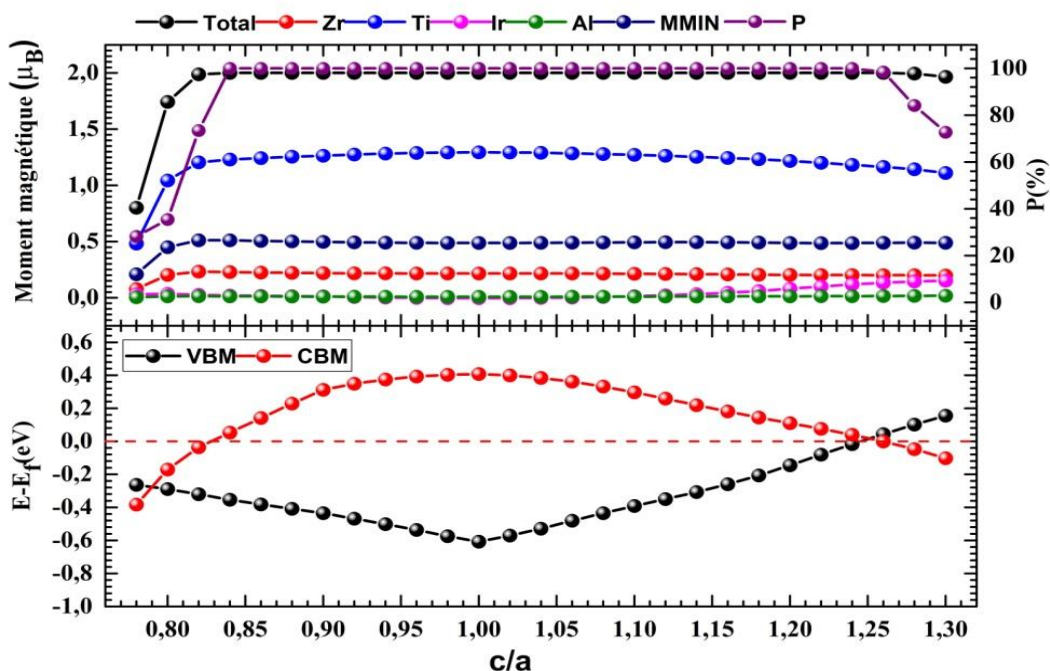


Figure IV. 16: Moments magnétiques total, atomiques, interstitiels (MMIN), CBM, VBM dans le canal de spin minoritaire et la polarisation de spin-up (P) en fonction du rapport (c/a) pour TiZrIrAl.

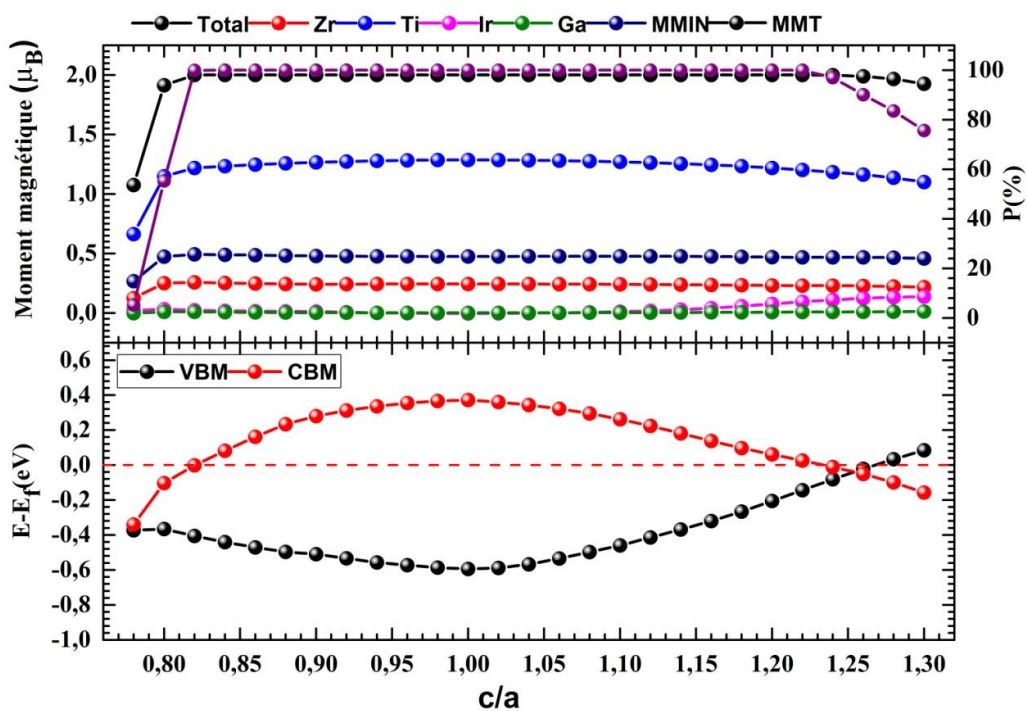


Figure IV. 17: Moments magnétiques total, atomiques, interstitiels (MMIN), CBM, VBM dans le canal de spin minoritaire et la polarisation de spin-up (P) en fonction du rapport (c/a) pour TiZrIrGa

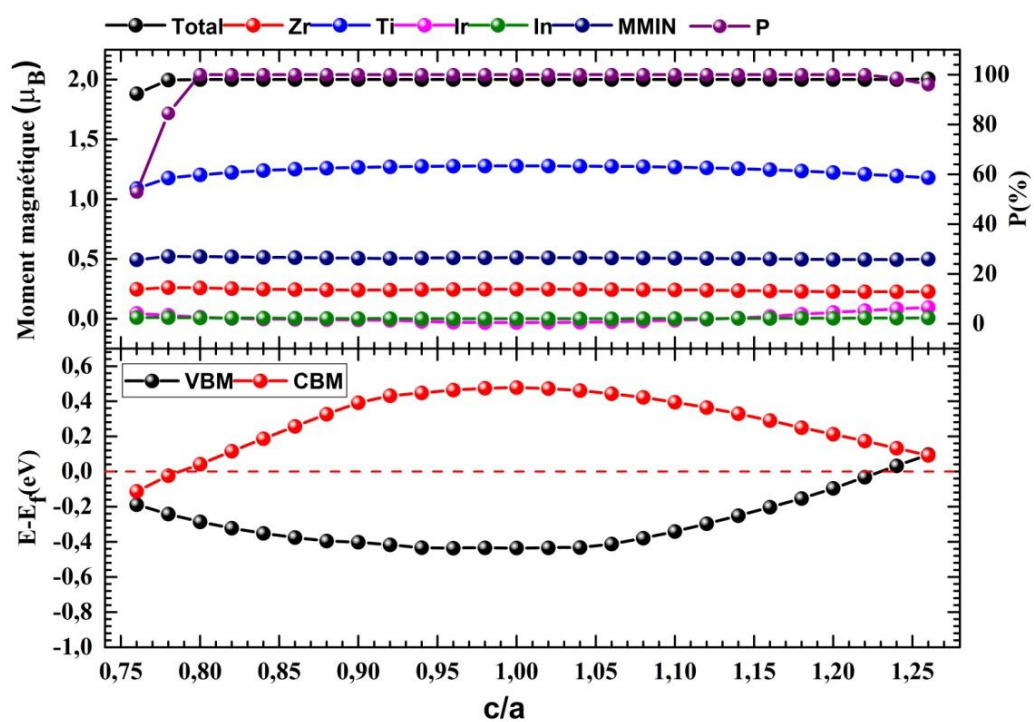


Figure IV. 18: Moments magnétiques total, atomiques, interstitiels (MMIN), CBM, VBM dans le canal de spin minoritaire et la polarisation de spin-up (P) en fonction du rapport (c/a) pour TiZrIrIn

Références :

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S. Trickey, Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems, *Computer Physics Communications*, 59 (1990) 399-415.
- [2] W. Kohn, A.D. Becke, R.G. Parr, Density functional theory of electronic structure, *The Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996) 12974-12980.
- [3] K. Schwarz, P. Blaha, Solid state calculations using WIEN2k, *Computational Materials Science*, 28 (2003) 259-273.
- [4] M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional, *The Journal of chemical physics*, 110 (1999) 5029-5036.
- [5] P.W. Anderson, Theory of magnetic exchange interactions: exchange in insulators and semiconductors, in: *Solid state physics*, Elsevier, 1963, pp. 99-214.
- [6] H. Ebert, D. Koedderitzsch, J. Minar, Calculating condensed matter properties using the KKR-Green's function method—recent developments and applications, *Reports on Progress in Physics*, 74 (2011) 096501.
- [7] A.I. Liechtenstein, M. Katsnelson, V. Antropov, V. Gubanov, Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 67 (1987) 65-74.
- [8] I. Muhammad, J.-M. Zhang, A. Ali, M.U. Rehman, S. Muhammad, First-principles prediction of the quaternary half-metallic ferromagnets TiZrIrZ ($Z = \text{Al, Ga or In}$) for spintronics applications, *Thin Solid Films*, 690 (2019) 137564.
- [9] S.-D. Guo, Improved half-metallic gap of zincblende half-metal superlattices with the Tran–Blaha modified Becke–Johnson density functional, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 412 (2016) 156-162.
- [10] M. Jamal, M. Bilal, I. Ahmad, S. Jalali-Asadabadi, IRelast package, *Journal of alloys and compounds*, 735 (2018) 569-579.
- [11] M. Jamal, S.J. Asadabadi, I. Ahmad, H.R. Aliabad, Elastic constants of cubic crystals, *Computational Materials Science*, 95 (2014) 592-599.
- [12] M.J. Mehl, D.A. Papaconstantopoulos, Applications of a tight-binding total-energy method for transition and noble metals: Elastic constants, vacancies, and surfaces of monatomic metals, *Physical Review B*, 54 (1996) 4519.
- [13] F. Mouhat, F.-X. Coudert, Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems, *Physical Review B*, 90 (2014) 224104.
- [14] S. Pugh, XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45 (1954) 823-843.
- [15] J. Haines, J. Leger, G. Bocquillon, Synthesis and design of superhard materials, *Annual Review of Materials Research*, 31 (2001) 1-23.
- [16] B.-G. Liu, Half-metallic ferromagnetism and stability of transition metal pnictides and chalcogenides, in: *Half-metallic Alloys: Fundamentals and Applications*, Springer, 2006, pp. 267-291.
- [17] X. Wang, Z. Cheng, J. Wang, L. Wang, Z. Yu, C. Fang, J. Yang, G. Liu, Origin of the half-metallic band-gap in newly designed quaternary Heusler compounds ZrVTiZ ($Z = \text{Al, Ga}$), *RSC advances*, 6 (2016) 57041-57047.
- [18] K. Yao, G. Gao, Z. Liu, L. Zhu, Half-metallic ferromagnetism of zinc-blende CrS and CrP : a first-principles pseudopotential study, *Solid State Communications*, 133 (2005) 301-304.

- [19] G. Gao, K. Yao, E. Şaşıoğlu, L. Sandratskii, Z. Liu, J. Jiang, Half-metallic ferromagnetism in zinc-blende CaC, SrC, and BaC from first principles, *Physical Review B*, 75 (2007) 174442.
- [20] B. Doumi, A. Tadjer, F. Dahmane, A. Djedid, A. Yakoubi, Y. Barkat, M. Ould Kada, A. Sayede, L. Hamada, First-principles investigation of half-metallic ferromagnetism in V-doped BeS, BeSe, and BeTe, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 27 (2014) 293-300.
- [21] Y. Hu, J.-M. Zhang, First-principles study of the Hf-based Heusler alloys: Hf₂CoGa and Hf₂CoIn, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 421 (2017) 1-6.
- [22] S. Skaftouros, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, I. Galanakis, Generalized Slater-Pauling rule for the inverse Heusler compounds, *Physical Review B*, 87 (2013) 024420.
- [23] X. Wang, T. Lin, H. Rozale, X. Dai, G. Liu, Robust half-metallic properties in inverse Heusler alloys composed of 4d transition metal elements: Zr₂RhZ (Z= Al, Ga, In), *Journal of magnetism and magnetic materials*, 402 (2016) 190-195.
- [24] X.-H. Kang, J.-M. Zhang, The structural, electronic and magnetic properties of a novel quaternary Heusler alloy TiZrCoSn, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 105 (2017) 9-15.
- [25] X. Wang, Z. Cheng, R. Guo, J. Wang, H. Rozale, L. Wang, Z. Yu, G. Liu, First-principles study of new quaternary Heusler compounds without 3d transition metal elements: ZrRhHfZ (Z= Al, Ga, In), *Materials Chemistry and Physics*, 193 (2017) 99-108.

Conclusion générale

Conclusion générale et perspectives

Dans cette thèse nous avons présenté une étude *ab-initio* des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des alliages Heusler à savoir: les alliages Heusler quaternaires TiZrIrZ (Z=Al, Ga, In). Nous avons utilisé dans nos calculs la méthode FP-LAPW et la méthode KKR. L'étude des propriétés structurales montre que ces alliages sont stables dans la structure Y-I dans la phase ferromagnétique. De plus, les énergies de formations et les constantes élastiques calculées confirment que ces alliages sont stables chimiquement et mécaniquement dans cette structure.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full-Potential Linearized Augmented Plane-Wave, FP-LAPW) conjointement avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory - DFT) a été utilisée. En outre, l'approximation généralisée du gradient (Generalized Gradient Approximation, GGA) a été appliquée avec la fonction d'échange-corrélation de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) pour déterminer les états fondamentaux structuraux et magnétiques des alliages TiZrIrZ (Z = Al, Ga, In). Il a été constaté que leur état fondamental structural et magnétique correspond à la phase ferromagnétique qui possède l'arrangement atomique de type I. De plus, les composés TiZrIrZ (Z = Al, Ga, In) se sont révélés être des matériaux ferromagnétiques demi-métalliques, avec des bandes interdites (gap demi-métallique) de 1,01 eV (0,41 eV), 0,96 eV (0,37 eV) et 0,91 eV (0,43 eV), respectivement. Ces gaps sont dus aux fortes hybridations des atomes de transition qui sont traduit par un splitting $t_{1u} - t_{2g}$. De plus, les propriétés mécaniques ainsi que l'impact des déformations hydrostatique et tétragonale sur leur demi-métallicité ont été étudiés confirmant la robustesse de la demi-métallicité par rapport à ces déformations de ces alliages Heusler quaternaires. Dans cette étude, nous avons aussi confirmé la règle régissant l'occupation des sites des atomes c'est-à-dire l'élément Zr à la même tendance que les métaux de transition 3d d'occuper les sites B (1/4,1/4,1/4) puisque le Zirconium a moins d'électrons de valence que les atomes de Ti et Ir. Les moments magnétiques totaux de $2 \mu_B$ par cellule unitaire satisfont la règle de Slater - Pauling, c'est-à-dire $M_{tot} = Z_t - 18$, pour les systèmes de moments magnétiques localisés. Ces résultats nous permettent de les proposer comme candidat dans le domaine de la spintronique.

En perspectives, un prolongement intéressant de ce travail serait de réaliser une étude de la stabilité dynamique et thermodynamique afin de mieux maîtriser les potentialités que peut offrir cette famille de matériaux.

Des recherches plus approfondies sur la demi-métallicité en volume et en surface de ces matériaux et de matériaux similaires pourraient éclairer davantage les mécanismes physiques à l'origine du caractère demi-métallique.

De plus, l'investigation de cette famille dans d'autres phases est nécessaire.

Résumé

L'étude des propriétés structurales, mécaniques et magnéto-électroniques des alliages Heusler quaternaires TiZrIrZ (Z = Al, Ga, In) a été réalisée à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel (FP-LAPW), basée sur la fonction de densité théorie (DFT) avec approximation généralisée du gradient (GGA) par le biais du code Wien2k. Les résultats montrent que la phase ferromagnétique de l'arrangement atomique de type I est énergétiquement favorable. Les structures de bande polarisées en spin calculées de TiZrIrZ (Z = Al, Ga et In) révèlent qu'il s'agit de matériaux semi-métalliques, avec des bandes interdites indirectes (intervalles semi-métalliques) de 1,01 (0,41 eV), 0,96 (0,37 eV) , et 0,91 (0,43 eV) dans le canal de spin minoritaire, respectivement. Le ferromagnétisme des alliages TiZrIrZ est causé par les orbitales d des atomes Ti et Zr et les moments magnétiques totaux vérifient la règle de Slater–Pauling : $M_t = Z_t - 18$. Les températures de Curie calculées de TiZrIrZ (Z = Al, Ga et In) sont respectivement de 545 K, 566 K et 574 K. De plus, la demi-métallicité de tous ces alliages est maintenue par la déformation volumétrique et la déformation tétragonale dans des gammes relativement larges, pour le paramètre de réseau et le rapport c/a, respectivement.

Mots-clés : Heusler quaternaire · Robustesse semi-métallique · FP-LAPW · Température de Curie · Propriétés électroniques. Wien2k.

Abstract

The study of the structural, mechanical, and magneto-electronic properties of quaternary Heusler alloys was performed using full-potential linearized augmented plane-wave (FP-LAPW) method, based on the density functional theory (DFT) with generalized gradient approximation (GGA) through code Wien2k. The findings show that the ferromagnetic phase of Type I atomic arrangement is energetically favorable. The calculated spin-polarized band structures of TiZrIrZ ($Z = \text{Al, Ga, and In}$) reveal that they are half-metallic materials, with indirect band gaps (half-metallic gaps) of 1.01(0.41 eV), 0.96(0.37 eV), and 0.91 (0.43 eV) in the minority spin channel, respectively. The ferromagnetism of TiZrIrZ alloys is caused by the d-orbitals of Ti and Zr atoms and the total magnetic moments verify the Slater–Pauling rule: $M_t = Z_t - 18$. The calculated Curie temperatures of TiZrIrZ ($Z = \text{Al, Ga, and In}$) are 545 K, 566 K, and 574 K, respectively. Moreover, the half-metallicity of all these alloys is kept by the volumetric strain and tetragonal deformation in the relatively large ranges, for the lattice parameter and c/a ratio, respectively.

Keywords : Quaternary Heusler · Half-metallic robustness · FP-LAPW · Curie temperature · Electronic properties. Wien2k

الملخص

تم دراسة الخصائص، البنيوية، الميكانيكية، الإلكترونية و المغناطيسية لمركبات رباعية الهسلر $TiZrIrZ$ ($Z=Al, Ga$) باستخدام طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) باستعمال برنامج WIEN2K. تظهر النتائج أن المرحلة المغناطيسية من النوع الأول للترتيب الذري مواتية بقوة. تكشف هيكل النطاق المستقطب الدوران المحسوبة للمركبات المدروسة $TiZrIrZ$ ($Z= Al, Ga, In$)، أنها مواد نصف معدنية، مع فجوات نطاق غير مباشرة (فجوات نصف معدنية) 1.01 eV (0.41 eV)، 0.96 eV (0.37 eV) و 0.91 eV (0.43 eV) في قناة دوران الأقلية على التوالي. إن المغناطيسية الحديدية للسبائك $TiZrIrZ$ ناتجة عن المدارات d لذرات Ti و Zr و تحقق العزوم المغناطيسية الكلية من قاعدة سلاتر- بوليينغ $Mt=Zt - 18$. درجات حرارة كوري المحسوبة لمركبات $TiZrIrZ$ ($Z= Al, Ga, In$) هي 574 K، 566 K، 545 K على التوالي. علاوة على ذلك، يتم الاحتفاظ بنصف المعدنية لجميع هذه السبائك من خلال الإجهاد الحجمي والتشوه الرباعي الزوايا في النطاقات الكبيرة نسبياً، بالنسبة للمعامل الشبكي ونسبة c/a على التوالي.

الكلمات المفتاحية :

الهسلر الرباعي. المتانة النصف معدنية . FP-LAPW. درجة حرارة كوري . الخصائص الإلكترونية . WIEN2K .