



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

People's Democratic republic of Algeria

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministry of Higher Education and Scientific Research

جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم

Abdel Hamid Ibn Badis University - Mostaganem

كلية العلوم و التكنولوجيا

Faculty of Sciences and Technology

قسم هندسة الطرائق

Department of Process Engineering



N° d'ordre : M...../IP/2021

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

**Filière : Industries pétrochimiques**

**Option: Génie pétrochimique**

**Thème**

**Etude des Propriétés Structurales et magnetiques d'un alliage Heusler**

Présenté par

1-ALLAL Mohamed

2-BOUBKEUR Abdenour

Soutenu le

Président : <b>Mr. CHOUAIIH Abdelkader</b>	Pr	Université de Mostaganem.
Examinatrice : <b>Mme. BENATMANE Saadiya</b>	MCA	Université de Mostaganem
Examinatrice : <b>Mme. ZIAN Samira</b>	MCA	Université de Mostaganem
Examinatrice : <b>Mme. DIB Hanaa</b>	MCA	Université de Mostaganem
Encadrante : <b>Mme. CHERID Samira</b>	MCA	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2020/2021

**Abstract:**

A large number of researches who is interested on the class of half-metallic ferromagnets HMF like transition metal oxides, Heusler alloys and manganites. The existence of HMF is marked from its band structure. In full-Heusler compounds  $X_2YZ$ , where X and Y represent two different transition metals (or a transition (T) metal with a rare earth (RE) metal), and Z represents a  $p$  element of the 3rd, 4th, or 5th main group.

In this work We have performed ab-initio calculations with spin polarization using the full-potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) based on the density-functional theory (DFT), the exchange-correlation potential was treated with the generalized gradient approximation (PBE-GGA), whereas for the treatment of strong on-site  $4f$  electron-electron interactions on Pr the PBE-GGA+U approximation (where U is the Hubbard Coulomb energy term) are applied for the calculation of the structural, elastic, electronic and magnetic properties of  $Pd_2PrCl$ .

**Keys Words:** Half-metallicity, magnetic properties, GGA-PBE, DFT, ferromagnetic.

**Résumé**

Un grand nombre de recherches s'intéressent à la classe des ferroaimants semi-métalliques HMF comme les oxydes de métaux de transition, les alliages Heusler et les manganites. L'existence de HMF est marquée par sa structure de bande. Dans les composés entièrement Heusler  $X_2YZ$ , où X et Y représentent deux métaux de transition différents (ou un métal de transition (T) avec un métal des terres rares (RE)), et Z représente un élément  $p$  du 3eme , 4eme ou 5eme groupe principal. Dans ce travail, nous avons effectué des calculs ab-initio avec polarisation de spin en utilisant la méthode d'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel (FP-LAPW) basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), le potentiel d'échange-corrélation a été traité avec le gradient généralisé (PBE-GGA), alors que pour le traitement de fortes interactions électron-électron  $4f$  sur site sur Pr, l'approximation PBE-GGA+U (où U est le terme d'énergie de Hubbard Coulomb) est appliquée pour le calcul de la , propriétés électroniques et magnétiques du  $Pd_2PrCl$ .

**Mots Clés :** Demi-metal, propriétés magnétiques, GGA-PBE, DFT, ferromagnétique.

# Table des matières

<b>Introduction Générale</b> .....	1
REFERENCES.....	3
<b>Chapitre I. Le magnétisme et les alliages d'Heusler</b> .....	4
I.1 Introduction.....	4
I.2 Rappel sur les différents types de magnétisme.....	4
I.2.1 le diamagnétisme.....	5
I.2.2 Le paramagnétisme.....	5
I.2.3 Le ferromagnétisme .....	6
I.2.4 Le ferrimagnétisme.....	6
I.2.5 L'antiferromagnétisme.....	7
I.3 Définition d'un alliage.....	7
I.4 Classification des alliages semi-conducteurs.....	7
I.4.a Alliage binaire.....	8
I.4 .b Alliage ternaire .....	8
I.4 .b.1 Un alliage ternaire anionique.....	8
I.4.b.2 Un alliage ternaire cationique .....	8
I.4 .c Alliage quaternaire.....	8
I.4 .c.1 Des solutions quadratiques .....	8
I.4 .c.2 Des solutions triangulaires qui se divisent de leur part en deux classes.....	8
I.4 .c.2.1 Des solutions purement anioniques .....	8
I.4 .c.2.2 Des solutions purement cationiques.....	8
I.5 Généralité sur les alliages heusler .....	8
I.5.1 Alliage semi heusler XYZ (half-heusler) .....	9
I.5.2 Alliage heusler complets X <sub>2</sub> YZ (full-heusler) .....	10
I.5.2.a Température de Curie.....	11
I.5.2.b Paramètre de maille.....	12
I.5.2.c Type des phases structurales des alliages Full-Heusler.....	13
I.5.2.d Les propriétés magnétiques des Heusler.....	15
I.5.3 Composés Heusler Quaternaires.....	15

I.6 Demi-métallicité des alliages heulser.....	16
I.7 Les applications.....	17
I.7.1 magnétorésistance Géante (GMR) .....	17
I.7.2 Magnétorésistance Tunnel (TMR) .....	18
I.8 Conclusion.....	18
REFERENCES.....	19

## **Chapitre II. Formalise et méthodes de calculs.....28**

II.1 Introduction.....	28
II.2 Les approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger.....	28
II.2.1 L'approximation de Born Oppenheimer.....	28
II.2.2 Approximation de Hartree.....	29
II.2.3 Approximation de Hartree-Fock.....	29
II.3 Fondement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) .....	29
II.3.1 Principe.....	30
II.3.2 La densité électronique.....	30
II.3.3 Premier théorème de Hohenberg et kohn.....	30
II.3.4 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.....	31
II.3.5 Les équations de Kohn et Sham.....	31
II.3.6 Energie totale de Kohn et Sham.....	32
II.3.7 La résolution des équations de Kohn et Sham à une particule.....	32
II.3.8 La résolution de l'équation de Poisson.....	33
II.3.9 L'approximation de densité Locale (LDA) .....	33
II.3.10 L'approximation du gradient généralisé (GGA) .....	34
II.4 Les systèmes à spin polarisés.....	34
II.5 La procédure de calcul dans la DFT .....	35
II.6 Succès et limites de la DFT .....	36
II.7 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) .....	37
II.8 La méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	37
II.9 Les bases de (FP-LAPW) .....	39
II.10 Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$ .....	40

II.11 Construction des fonctions radiales .....	41
II.12 Amélioration de la méthode (FP-LAPW) .....	41
II.13 Les fenêtres d'énergies multiples.....	42
II.14 Développement en orbital local.....	43
II.15 Le code Wien2k.....	43
II.16 Conclusion.....	46
REFERENCES.....	47
<b>Chapitre III. Résultats et discussions.....</b>	<b>53</b>
III.1 Introduction .....	53
III.2 Détails de calculs .....	53
III.3 Propriétés structurales .....	55
III.4 Propriétés élastiques.....	58
III.5 Propriétés électroniques .....	62
III.5.a Structure de bande .....	62
III.5.b Densité d'états.....	64
III.6 Propriétés magnétiques.....	64
III.7 Conclusion .....	67
REFERENCES.....	68
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>70</b>

## **Introduction Générale**

Les composés Heusler couvrent un large éventail de propriétés physiques remarquables dans de nombreux domaines de recherche tels que, la supraconductivité, le magnétisme, l'optique, .... Ils ont été le sujet idéal pour une recherche sur les états demi-métalliques pour les applications technologiques dans le domaine de la spintronique. Comprendre l'origine du magnétisme de ces matériaux représente un enjeu majeur tant du point de vue fondamental et constituent une part importante du travail de recherche en physique de la matière condensée.

Depuis la prédiction de la demi-métallicité de certains membres de cette famille dans les années 80 [1], de nombreuses études théoriques et expérimentales ont contribué à prouver que ces alliages avaient toutes les caractéristiques attendues d'un matériau magnétique pour la spintronique.

Afin de représenter une étude approfondie sur la nature des matériaux full Heusler et leurs comportements, nous avons choisis le matériau  $\text{Pd}_2\text{PrCl}$  dans un cadre théorique parfois prédictif dans ce mémoire dans lequel la partie bibliographique explique clairement ce choix avisé. Le présent travail s'agit d'une étude ab-initio des propriétés structurales, élastiques, mécaniques, électroniques et magnétiques de ce matériau qui se cristallise dans la structure cubique à face centrée développée à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [2, 3] implémentée dans le code Wien2k [6], et qui a fait preuve d'une efficacité extraordinaire.

Pour aboutir à une meilleure compréhension nous avons développé ce modeste travail en trois chapitres :

- Le premier chapitre s'agit d'une recherche bibliographique approfondie sur les notions de magnétisme en décrivant les différents comportements des matériaux, ainsi que les différentes structures des alliages Heusler adoptées, et enfin leurs applications technologiques.
- Le deuxième chapitre est destiné à l'étude des méthodes de calculs dont la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [4, 5], et aux différentes approximations introduites au

fur et à mesure sous le contexte de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [2, 3].

- Le troisième chapitre représente les principaux résultats obtenus tels que les propriétés structurales, les propriétés élastiques, les propriétés mécaniques, les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états électroniques) et les propriétés magnétiques du matériau full Heusler étudié avec discussions et commentaires sous un contexte descriptif et parfois prédictif.
- Et à la fin de ce travail une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats et les perspectives de ce travail.

**RÉFÉRENCES**

- [1] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. "New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets". *Physical Review Letters*, 50(25): 2024–2027, June 1983.
- [2] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Physical Review B*, vol. 12, pp. 3060-3083, 1975.
- [3] D. J. Singh and L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*: Springer, 2005.
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical Review*, vol. 136, p. B864, 1964.
- [5] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Physical Review*, vol. 140, pp. A1133-A1138, 1965.
- [6] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*: Vienna University of Technology, Austria, 2012.



# Chapitre I

## Le magnétisme et les alliages d'Heusler

### I.1 Introduction

Depuis les premières observations des faits magnétiques par les forces attractives entre la magnétite et le fer, ces phénomènes ont constamment attiré l'attention de l'homme en générale et en particulier les scientifiques surtout après les grandes avancées dans la théorie du magnétisme durant le XIX<sup>e</sup> siècle, notamment après la découverte des phénomènes de para-, dia- et ferro- magnétisme par Curie et la détermination du moment magnétique intrinsèque de l'électron par Dirac.

Dans ce chapitre on va donner quelques notions de base concernant le magnétisme et on va décrire les différents comportements des matériaux en présence d'un champ magnétique extérieur, puis on va définir les alliages d'Heusler, leurs types et leurs propriétés, et on finit cette partie par les applications de ces matériaux en domaine de la spintronique.

### I.2 Rappel sur les différents types de magnétisme

Le magnétisme trouve essentiellement son origine dans les propriétés des électrons telles qu'elles sont expliquées par la physique quantique. Leur état quantique de spin avait deux parties responsables : la première partie c'est le magnétisme de spin et une deuxième partie est imputable au mouvement orbital des électrons autour du noyau de l'atome (magnétisme orbital) et également au magnétisme du noyau lui-même (magnétisme, nucléaire) on trouve ça dans les techniques d'imagerie médicale par résonance magnétique nucléaire. Le magnétisme est donc produit par des charges électriques en mouvement. La force agissant sur ces charges ce que nous appelle la force de Lorentz, traduit la présence d'un champ magnétique.

La manifestation de différents types de magnétisme peut être associée à cinq grandes familles: Diamagnétisme, Paramagnétisme, Ferromagnétisme, Ferrimagnétisme et Antiferromagnétisme. Les matériaux dans deux premiers groupes sont ceux qui ne montrent aucune interaction magnétique collective et n'ont pas un ordre magnétique.

Les matériaux dans les trois derniers groupes montrent à longue portée un ordre magnétique au-dessous d'une certaine température critique.

### I.2.1 le diamagnétisme

Les matériaux diamagnétiques sont des matériaux qui ne comportent pas de moments magnétique en absence de champ magnétique appliqué, lors de l'application d'un champ magnétique, ils acquièrent une polarisation magnétique (apparition d'une faible aimantation) de sens opposé à la direction du champ appliqué, l'origine de ce phénomène est associé au un champ magnétique extérieur, un matériau diamagnétique est caractérisé par une susceptibilité magnétique négative de l'ordre  $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  [1 ,2].

Les principales substances diamagnétiques sont les suivants [3]:

Les gaz rares monoatomiques Ar, Ne, Ar

Les gaz poly atomique  $H_2, N_2$

les solide ioniques NaCl

le bismuth, le mercure et l'argent [2]

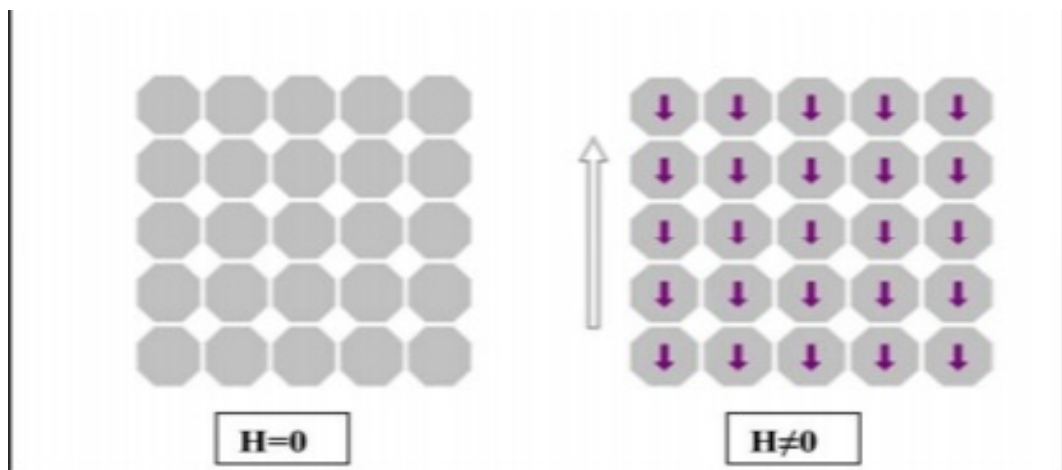


Figure I.1 : schéma illustratif du diamagnétisme

### I.2.2 Le paramagnétisme

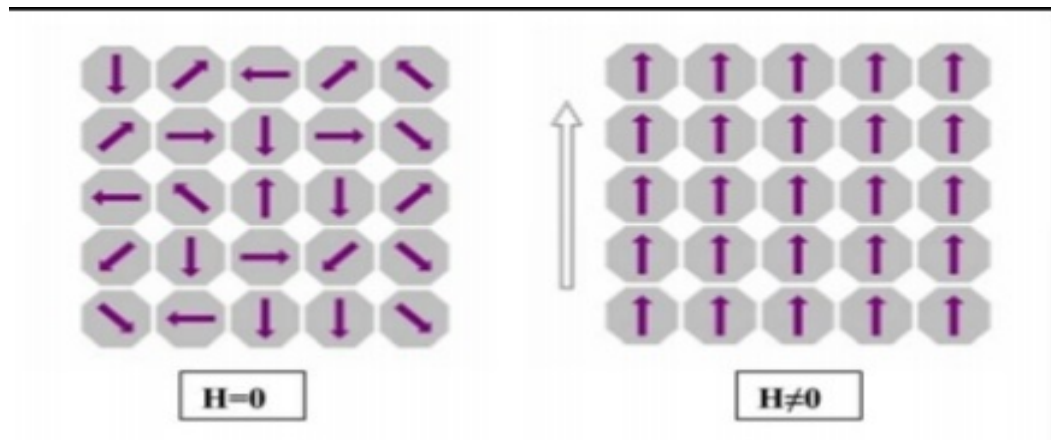
Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui possèdent un moment magnétique permanent, en absence de champ appliqué [1]. Les moments magnétiques sont orientés de manière aléatoire donnant lieu à une aimantation résultante nulle. L'agitation thermique s'oppose à la tendance de s'aligner des moments magnétiques le long du champ magnétique, donc le paramagnétisme est habituellement sensible à la température. si un champ magnétique est appliqué, les moments magnétique s'alignent avec la direction du champ. Ainsi les matériaux paramagnétiques se caractérisent par une susceptibilité magnétique positive et faible, elle est comprise entre  $10^{-6}$  et  $10^{-3}$  [2] à la température ambiante.

Le paramagnétisme se rencontre dans [2,4] :

Les cristaux possédant un nombre impair d'électrons : Na, Al, Mg, w ...

Les actinides ; U

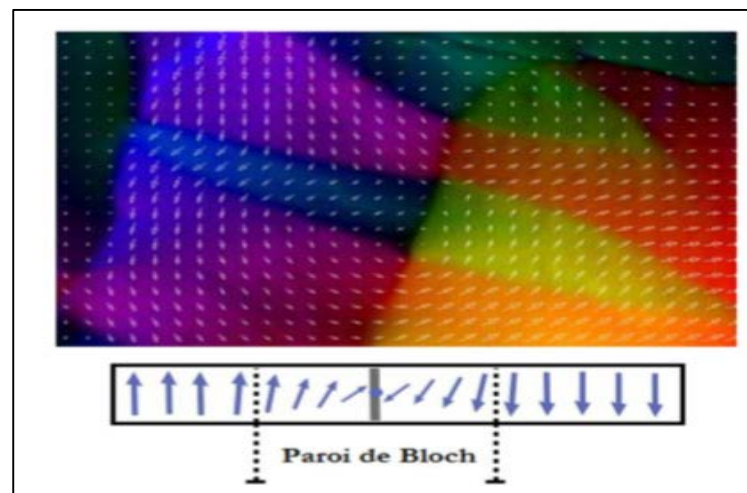
les métaux alcalinoterreux (Ba, Ca)



**Figure I.2** :.schéma illustratif du paramagnétisme

### I.2.3 Le ferromagnétisme

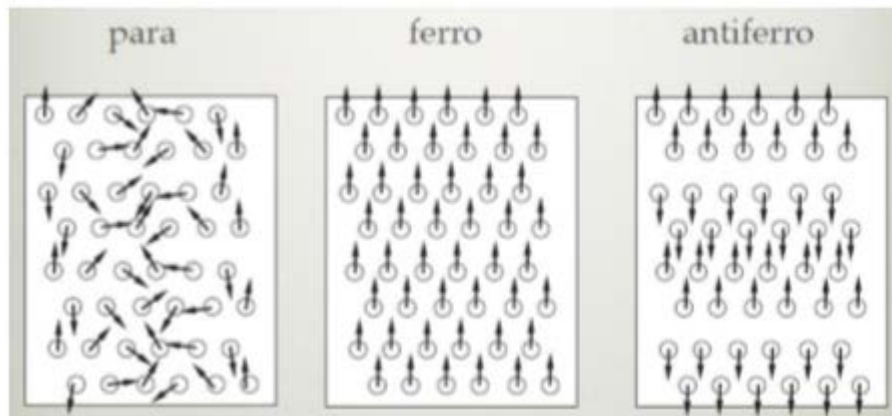
Les matériaux ferromagnétiques possèdent une susceptibilité grande positive au champ magnétique extérieure. Leur susceptibilité magnétique est l'ordre de  $10^2$ [5].cette forme de magnétisme provient d'une interaction forte entre les spins voisins qui s'alignent pour être tout parallèle. si la matière placée dans un champ magnétique tout les aimants élémentaires s'orientent suivant la même direction et le même sens .le fer , le nickel et le cobalt sont des exemples de métaux ferromagnétiques .



**Figure I.3** : Image des domaines magnétiques faite par Microscopie Electronique par Transmission d'un échantillon ferromagnétique de  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  [6].

### I.2.4 Le ferrimagnétisme

Dans Les matériaux Ferrimagnétiques, les moments magnétique sont alignés antiparallèle élément, mais les modules des moments ne sont pas égaux de sorte qu'il en résulte une aimantation spontané non nulle, les matériaux ferrimagnétiques possèdent en général une température de curie plus basse que celle des matériaux ferromagnétique. Les ferrites comme la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et  $\text{NiO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  [7] sont des exemples de matériaux Ferrimagnétiques.



**Figure I.4:** Configurations magnétiques

### I.2.5 L'antiferromagnétisme

Les matériaux antiferromagnétiques sont constitués de moments magnétiques couplés antiparallèlement, cette structure conduit à la division de la substance en sous réseaux possèdent des moments magnétique qui s'annulent. Leur susceptibilité magnétique d'abord très faible et positive, d'un même ordre de grandeur que celle des corps paramagnétique. Ces substances perdent leurs propriétés antiferromagnétiques et se transforment en matériaux paramagnétiques au-dessus d'une température critique qui s'appelle la température de Néel [8]. Les alliages ErAs,  $\text{Ru}_2\text{CrGe}$  et l'oxyde  $\text{NiO}$  sont aussi des exemples des matériaux antiferromagnétiques.

### I.3 Définition d'un alliage

Le terme alliage désigne un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux, ce terme était réservé durant une bonne période aux métaux, cette définition s'est très vite associée à d'autres matériaux, plus particulièrement la céramique est les polymères.

Le développement rapide des techniques de la croissance cristalline, et la purification des semi-conducteurs a permis la réalisation de plusieurs alliages binaires ternaires et quaternaires.

### I.4 Classification des alliages semi-conducteurs

En combinant deux semi-conducteurs A et B à l'aide des techniques de croissance, on réalise un alliage binaire, ternaire ou quaternaire cristallisant dans la même structure et ayant des paramètres de maille très voisins.

Les alliages semi-conducteurs se classent suivant le nombre de constituants dans l'alliage en :

#### I.4.a Alliage binaire

Il est de la forme  $A^N B^{8-N}$

#### I.4.b Alliage ternaire

Si deux éléments binaires  $A^N B^{8-N}$  et  $A^N C^{8-N}$  sont associés le composé ainsi formé est un alliage ternaire qui peut être soit :

##### I.4.b.1 Un alliage ternaire anionique

Il est de la forme  $A^N B_x^{8-N} C_{1-x}^{8-N}$

##### I.4.b.2 Un alliage ternaire cationique

Il est de la forme  $A_x^N B_{1-x}^N C^{8-N}$

Un alliage ternaire est caractérisé par le coefficient stœchiométrique  $x$

#### I.4.c Alliage quaternaire

On a également dans la gamme des alliages semi-conducteurs les matériaux quaternaires dont lesquels quatre composés binaires sont associés, ce type est caractérisé par deux coefficients stœchiométriques  $x$  et  $y$ . Ces alliages peuvent être soit.

##### I.4.c.1 Des solutions quadratiques

Ont la forme suivante  $A_{1-x}^N B_x^N C y^{8-N} D_{1-y}^{8-N}$

##### I.4.c.2 Des solutions triangulaires qui se divisent de leur part en deux classes

###### I.4.c.2.1 Des solutions purement anioniques

Ont la forme suivante  $A^N B_{8-x}^N C y^{8-N} D_{1-x-y}^{8-N}$

###### I.4.c.2.2 Des solutions purement cationiques

Ont la forme suivante  $A_x^N B y^N C_{1-x-y}^N D^{8-N}$

Le critère qui concerne l'accord de paramètres dans tout type d'alliages semi-conducteur est un outil purement technologique conditionnant la réalisation du matériau, cependant le nouveau composé doit alors avoir des caractéristiques intermédiaires entre les composés de bases (les constituants).

### I.5 Généralité sur les alliages Heusler

Depuis la découverte de la demi-métallité ferromagnétique des alliages Heusler, ces derniers sont devenus un domaine d'intérêt de la recherche pour les applications de l'électronique de spin [9]. Le terme alliages Heusler est attribué à un groupe de composés qui contient à peu près 3000 composés identifiés. Ces composés remarquables ont été découverts la première fois par Fritz Heusler en 1903 tandis qu'il travaillait sur le ferromagnétisme de l'alliage  $Cu_2MnAl$  [10]. Grâce à un large éventail de propriétés, ces composés peuvent avoir le comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres. Les principales combinaisons des alliages Heusler sont présentées sur la figure I.5.

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

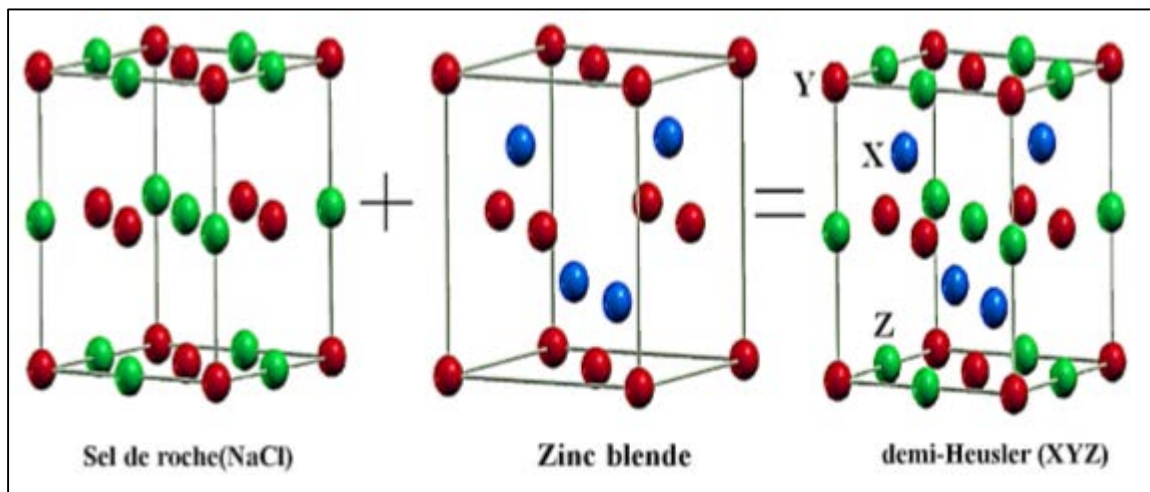
**Figure I.5** : Tableau périodique des éléments. Les éléments X et X' en rouge, Y en bleu et Z en vert. Un grand nombre d'alliages Heusler est possible d'être formé par la combinaison des différents éléments indiqués au tableau [11].

Étonnamment, les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent être prédites en comptant simplement le nombre d'électrons de valence [12]. Les alliages Heusler ferromagnétiques semi-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 matériaux plus adaptés pour les applications technologiques en spintronique. Les alliages Heusler ont continuellement attiré l'intérêt en raison de leurs températures de Curie élevées [13]. Actuellement, ils sont utilisés dans les jonctions tunnel magnétiques [14].

### I.5.1 Alliage semi heusler XYZ (half-heusler)

La famille des alliages semi-Heusler a été largement étudiée ces dernières années et sont connus pour la richesse de leurs propriétés physiques, qui comprennent : le ferromagnétisme demi-métallique, les propriétés de la mémoire de forme, les propriétés semi-conductrices et thermoélectriques. Les alliages demi-heusler XYZ sont intermétalliques ternaires impliquant deux TM différents X et Y, et Z est un élément à sp valence et cristallisé dans la structure cubique du type MgAgAs cubique ou du type C1b (groupe de l'espace  $F4 / 3m$  (216)). Cette structure se compose de trois sous-réseaux fcc interpénétrant et remplis. La troisième structure fcc est décalée d'un quart de la cellule unitaire de la diagonale du corps de la structure du sel de roche (NaCl) [15]. En principe, les alliages demi-Heusler forment une variante farciée et farciée de semi-conducteurs classiques à coquilles fermées d'électrons qui cristallisent dans un réseau de Zinc blende (type ZnS) tel que GaAs. Les huit électrons de valence sont répartis entre trois

atomes au lieu de deux. Le troisième atome occupe les espaces vacants octaédriques dans le réseau de type ZnS. Ce fait conduit automatiquement à la formation d'un sous-réseau de type rocheux caractérisé par une interaction de liaison ionique [16]. La relation entre ces différents réseaux cristallins est affichée dans la (figure I.6) La relation entre ces trois structures peut être comprise de la manière suivante : dans la structure stable conventionnelle, les atomes Y et Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ), formant le rock- arrangement de structure de sel. L'atome X est situé dans la poche coordonnée octaédrique, à l'une des positions centrales du cube 4c ( $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ ) laissant l'autre position 4d ( $\frac{3}{4}$ ,  $\frac{3}{4}$ ,  $\frac{3}{4}$ ) vide. Lorsque les positions atomiques Z sont vides, la structure est analogue à la structure zinc-blende, ce qui est courant pour un grand nombre de semi-conducteurs [17].

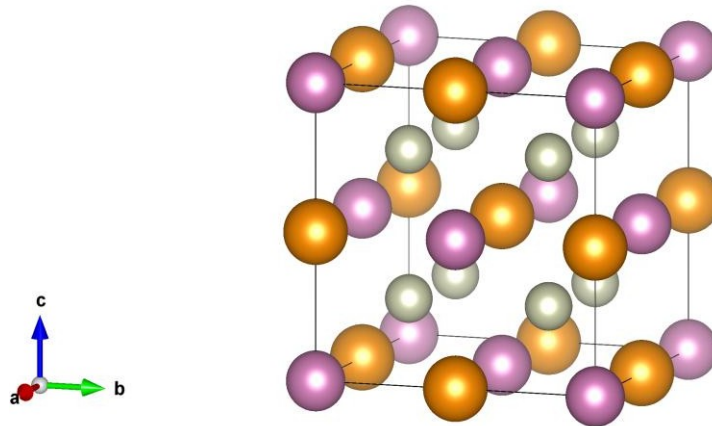


**Figure I.6:** Une représentation schématique du sel de roche, de la structure du type Zinc-blend et Semi-Heusle [16]

### I.5.2 Alliage heusler complets $X_2YZ$ (full-heusler)

La formule générale des alliages Heusler ou Full-Heusler est  $X_2YZ$  dont  $X$  et  $Y$  sont les métaux de transition et  $Z$  est un élément du groupe III, IV ou V selon le tableau périodique.  $Y$  étant remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux.  $X_2YZ$  cristallise dans le groupe d'espace cubique  $Fm-3m$  (groupe d'espace  $N^\circ 225$ ) avec  $Cu_2MnAl$  ( $L2_1$ ) comme prototype.

Les alliages Full-Heusler, représentent la deuxième famille d'alliages Heusler après les semi Heusler. En particulier les composés contenant du  $Co$  et du  $Mn$ , ce sont des alliages Full-Heusler qui ont attiré le plus d'attention. Ils sont tous ferromagnétiques avec hautes températures de Curie (au-dessus de  $600^\circ K$ ) [18].



**Figure I.7:** La structure cristallographique théorique des alliages Full-Heusler.

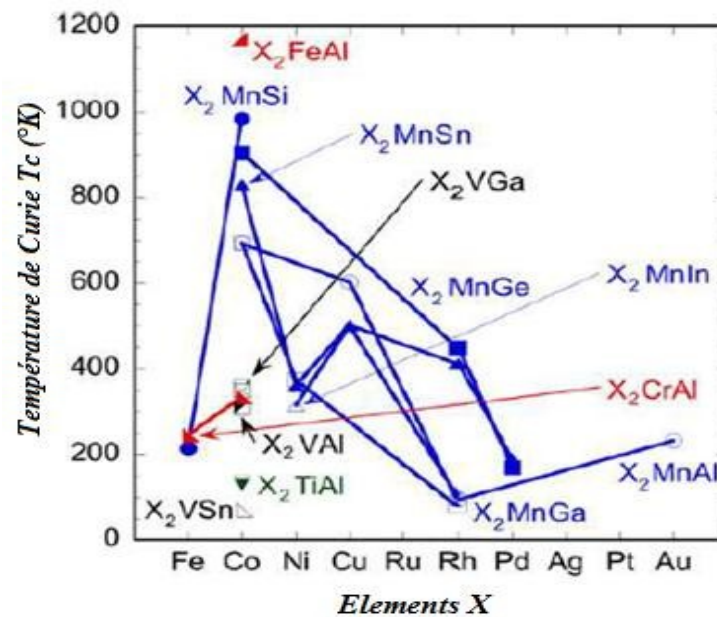
Les alliages Full-Heusler de composition chimique  $X_2YZ$  cristallisent théoriquement dans la phase  $L2_1$  (voir figure. I.4), Les deux atomes de  $X$  se positionnent aux sites tétraédriques de la maille (c'est-à-dire les sites  $(0, 0, 0)$  et  $(1/2, 1/2, 1/2)$ ) alors que les atomes  $Y$  et  $Z$  se trouvent au niveau des sites octaédriques ainsi qu'aux positions  $(1/4, 1/4, 1/4)$  pour les atomes  $Y$  et  $(3/4, 3/4, 3/4)$  pour les atomes  $Z$ . La structure  $L2_1$  présente une phase complètement ordonnée mais, souvent les alliages Full-Heusler adoptent des phases partiellement désordonnées telles que les phases  $B2$ ,  $DO_3$  ou bien complètement désordonnées dans le cas de la phase  $A2$ . Quand les atomes  $X$  occupent leur sites respectives, alors que le désordre complet se produit seulement entre les sites des atomes  $Y$  et  $Z$ , la structure  $B2$  est obtenue (voir figure I.6).

Dans le cas de la phase  $DO_3$ , il existe un échange de sites entre les atomes  $X$  et les atomes  $Y$  et enfin, si tous les sites sont occupés aléatoirement par les atomes de  $X$ ,  $Y$  et  $Z$ , cette phase est nommée  $A2$  (voir. figure I.6) [19].

### I.5.2.a Température de Curie



Il s'agit d'un point crucial dans le développement de matériaux semi-métalliques magnétiques: c'est la température de Curie  $T_C$ . Comparés aux semi conducteurs magnétiques dilués (DMS), il est plus courant de trouver des alliages Heusler avec des températures de Curie supérieures à l'ambiante. Néanmoins, il reste nécessaire de prendre en compte ce facteur lors du développement de nouvelles compositions ; en effet,  $T_C$  dépend fortement de la composition. La figure I.4 présente les valeurs de la température de Curie pour une sélection de matériaux Full-Heusler.

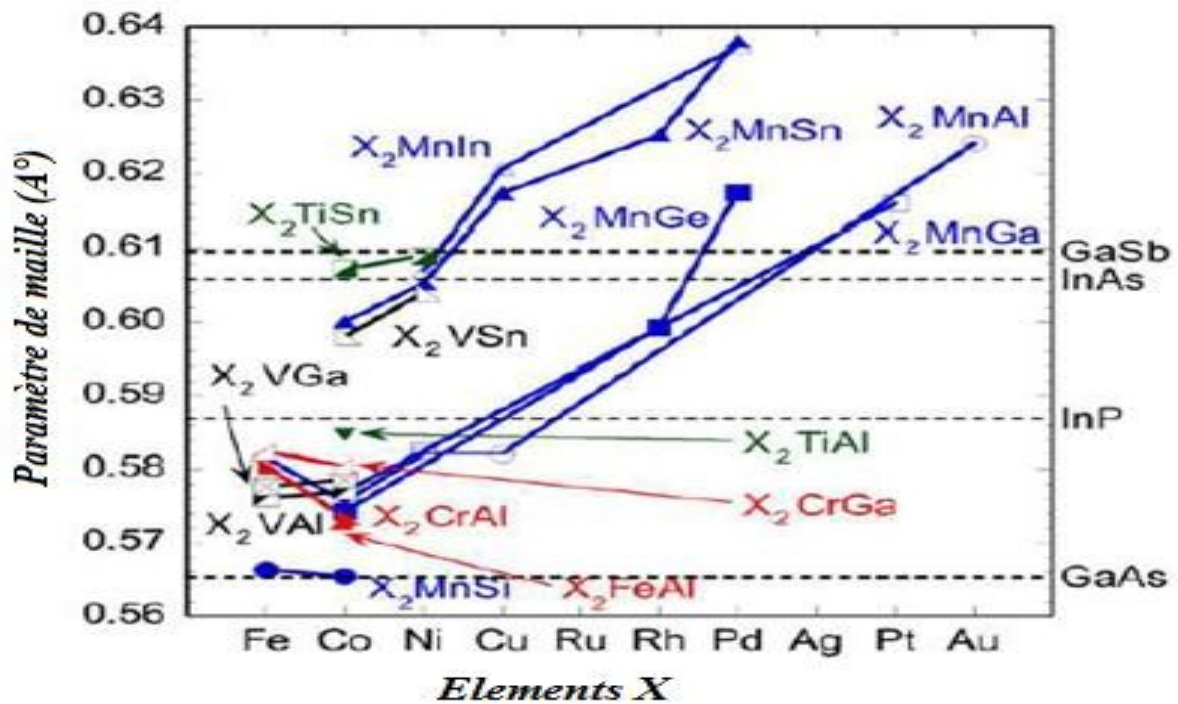


**Figure I.8:** Température de Curie  $T_C$  pour un ensemble d'alliages Full-Heusler [20]

### I.5.2.b Paramètre de maille

Un point très important qui est le paramètres de maille de faire croître un alliage Heusler sans altérer ses propriétés cristallines.

La figure.I.9 présente les valeurs des paramètres de maille pour une sélection de matériaux avec une structure Full-Heusler.

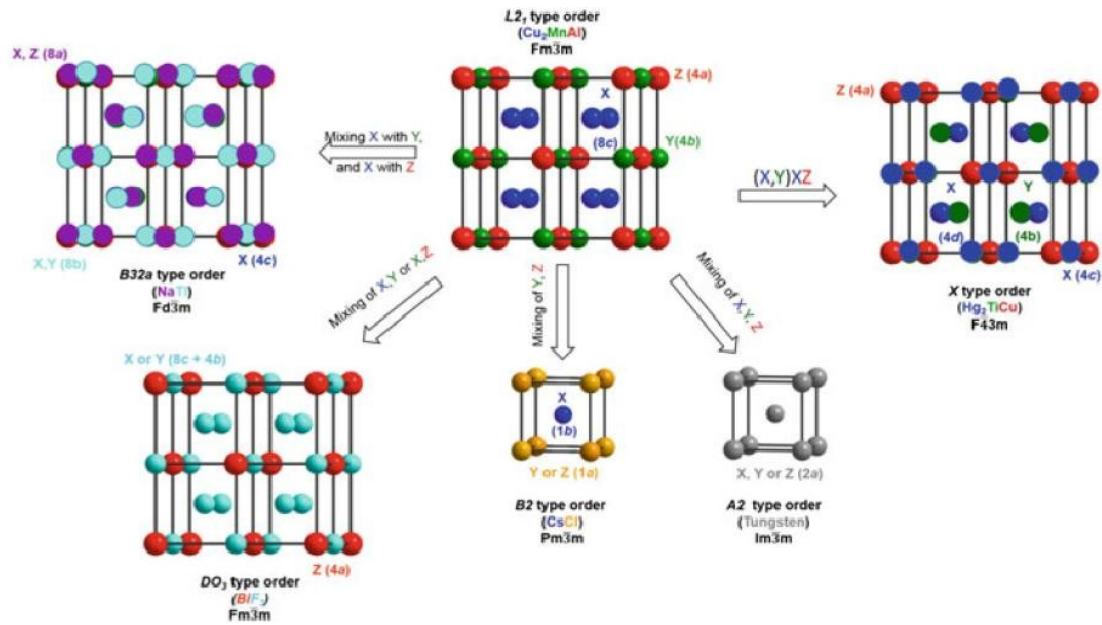


**Figure I.9 :** Paramètres de maille pour un ensemble d'alliages Full-Heusler [20]

### I.5.2.c Type des phases structurales des alliages Full-Heusler

L'occupation de deux sous-réseaux *fcc* par des atomes de *X* distingue les alliages Full-Heusler avec la structure  $L2_1$ . Bien que dans cette structure, les atomes de *X* sont situés sur les positions des seconds voisins, leur interaction est importante pour expliquer les propriétés magnétiques de ces composés [21].

Ces alliages ordonnés se cristallisent dans la structure  $L2_1$  avec le groupe d'espace  $Fm-3m$ .



**Figure I.10 :** Différents types de structure des alliages Full-Heusler [22]

✓ *Structure A2*

Un désordre complet sur la position *Wykhoff 2a*, dont les composés Full-Heusler  $X_2YZ$  entre tous les sites donnent la structure de type *A2* avec une symétrie réduite  $Im\bar{3}m$ . Les sites  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  deviennent équivalents, ce qui conduit à un réseau cubique centré également connu sous le nom de structure en tungstène (*W*).

✓ *Structure B32a*

Ce type de structure est formé si les atomes  $X$  sur les deux réseaux *fcc* se mélangent. Par ailleurs, les atomes  $X$  d'un sous réseau *fcc* sont distribués aléatoirement avec les atomes  $Y$ , les atomes  $X$  dans le second réseau *fcc* entremêlés avec les atomes  $Z$  (groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ ). Cependant, ce type de commande est très rare à réaliser expérimentalement.

✓ *Structure X*

La structure de type  $X$  est aussi parfois appelée structure de Heusler inverse (groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ ). Ce type de structure est formé si le nombre atomique de l'atome  $Y$  est supérieur au nombre atomique de l'atome  $X$ . La différence avec la structure  $L2_1$  est mise en évidence en se référant à la structure  $X$  en tant que composé  $(XY)XZ$ .

✓ *Structure Y*

La structure de type  $Y$  est formée si chacun des quatre réseaux *fcc* interpénétrés de l'ancienne structure de type  $L2_1$  est occupé par un atome différent. Ce type de structure est connu sous le nom  $LiMgPdSn$  avec le groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ .

#### I.5.2.d Les propriétés magnétiques des Heusler

Dans cette partie, on discute les propriétés magnétiques des alliages Heusler en précisant leurs moments magnétiques et l'interaction d'échange.

Les alliages Heusler possèdent des propriétés magnétiques très intéressantes. Divers phénomènes magnétiques peuvent être étudiés dans la même famille d'alliages comme, l'antiferromagnétisme et le paramagnétisme de *Pauli*. Ce comportement magnétique reflète la nature complexe des interactions d'échange dans ces systèmes. A noter que la majorité des alliages de Heusler sont ferromagnétiques etaturent pour de faibles champs magnétiques appliqués. Le ferromagnétisme et le caractère semi-métallique dans ces alliages posent de sérieux problèmes et leur explication est très compliquée. Selon le nombre d'atomes magnétiques présents dans la cellule élémentaire, plusieurs mécanismes d'échange sont susceptibles de coexister et de se mélanger les uns avec les autres, par exemple : dans les systèmes à base de *Mn* ( $X_2MnZ$ ) où le moment magnétique total est confiné au *Mn*, le mécanisme d'échange indirect semble le plus probable en raison de la grande distance séparant les moments magnétiques de *Mn*.

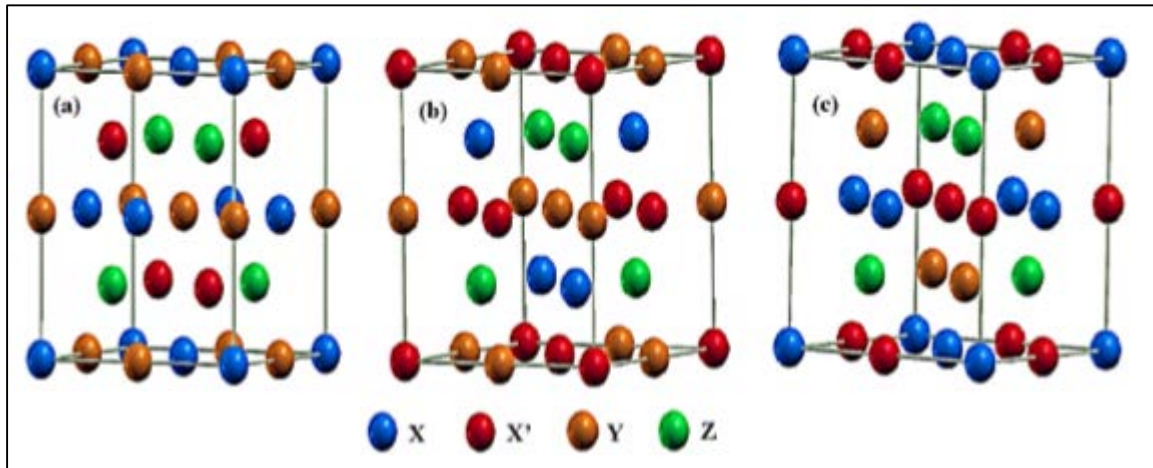
L'hypothèse d'un couplage d'échange indirect entre les atomes de *Mn* *via* les électrons de conduction permet d'expliquer qualitativement la nature du magnétisme pour ces systèmes. Cependant, dans plusieurs composés Heusler appartenant à cette famille ( $X_2MnZ$ ,  $X = Fe, Co, Ni, Rh$ ) les atomes *X* portent un moment magnétique substantiel. Dans ce cas, les choses se compliquent car il y a beaucoup d'interactions d'échange entre les différents atomes magnétiques contribuant chacune à la formation de l'état magnétique d'une manière coopérative.

En conclusion, une description exacte du couplage ferromagnétique dans les alliages Heusler n'est pas élucidée.

#### I.5.3 Composés Heusler Quaternaires

De nos jours, une autre famille d'alliages Heusler, la classe des alliages quaternaires de Heusler, a attiré une attention considérable pour l'application dans des dispositifs spintroniques [23]. Lorsque l'un des deux atomes *X* dans les composés  $X_2YZ$  (composés Heusler complets) est remplacé par un métal de transition différent *X'*, un composé quaternaire avec la composition  $XX'YZ$  peut désigner pour Heusler quaternaire, où *X*, *X'* et *Y* représentent des métaux de transition et *Z* représente les éléments de groupe principal.  $XX'YZ$  cristallise dans un  $LiMgPdSn$ .

Pour les composés de Heusler quaternaires de type LiMgPbSb, il existe trois arrangements d'atomes différents possibles [24]. La responsabilité de cette profession portant sur les alliages quaternaires de Heusler a été prouvée par des études théoriques et expérimentales [25].

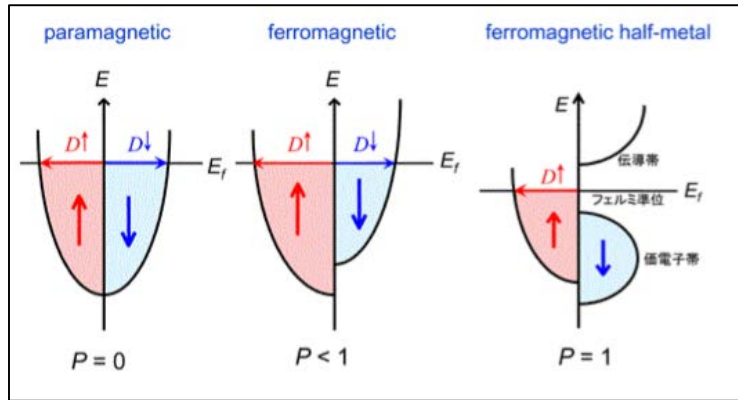


**Figure I.11:** Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles de composés Heusler quaternaires (a) type 1, (b) type 2 et (c) type 3 [24].

### I.6 Demi-métallicité des alliages heusler

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par Groot et al, en s'intéressant au calcul de la structure de bande d'alliages demi Heusler: NiMnSb [26]. Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'états électronique ( $N(E_F)$ ) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (up :  $N\uparrow(E_F)$ ) et de spin minoritaires (down :  $N\downarrow(E_F)$ ). Nous pouvons alors définir la polarisation P en spin, qui mesure l'asymétrie en spin, par l'expression [27] :

$$P = \frac{D\uparrow(E_F) - D\downarrow(E_F)}{D\uparrow(E_F) + D\downarrow(E_F)} \quad (I.1)$$



**Figure I.12:** Densité d'états de paramagnétique, matériaux semi-métalliques ferromagnétiques et ferromagnétiques [28].

Les matériaux semi-métalliques ( $P=1$ ) montrent des propriétés de conduction complètement différentes entre spins minoritaires et spins majoritaires. Ils présentent ainsi une propriété métallique pour une direction de spin (densité d'état non-nulle au niveau de Fermi) et une propriété semi-conductrice ou même isolante pour l'autre direction de spin et par conséquent un taux de polarisation en spin de 100%.

Depuis l'étude de Groot [26] un grand nombre de composés, tels que les alliages Heusler  $\text{CrO}_2$  [29] ou le graphène [30] sont prédits comme étant des demi-métaux. Grâce aux propriétés de conduction, les matériaux semi-métalliques peuvent potentiellement posséder une polarisation en spin de 100%, envisageant alors de ports effets magnéto résistifs (magnétorésistance tunnel et magnétorésistance géante).

## I.7 Les applications

Ces dernières années, la Spintronique, ou électronique de spin, est devenue incontournable dans le domaine du stockage de l'information.

La spintronique est une nouvelle technologie qui met à profit le spin de l'électron et plus précisément, le phénomène de courant polarise en spin.

### I.7.1 magnétorésistance Géante (GMR)

Le premier effet caractéristique de la spintronique a été la magnétorésistance géante (GMR pour Géant Magnétorésistance). La magnétorésistance est un phénomène qui a été découvert en 1857 par William Thomson elle correspond à la variation de la résistance électrique en présence d'un champ magnétique à la fin des années 1980, soit après 130 ans de recherches théoriques et

applications relatives à la magnéto-résistance, de tels appareils de mesure, détecteurs, et capteurs ont vu le jour après cette découverte. L'effet GMR est un effet quantique qui est observé dans un empilement de type Ferro/Métal/Ferro . Ces systèmes se composent d'un empilement de deux couches minces ferromagnétiques séparées par une couche conductrice non-magnétique. Les matériaux les plus couramment utilisés pour les électrodes ferromagnétiques sont le Fer, le Cobalt et leurs alliages, tandis que le cuivre et le chrome sont utilisés pour la couche non-magnétique [31, 32].

### **I.7.2 Magnéto-résistance Tunnel (TMR)**

Un autre effet de magnéto-résistance similaire à la GMR a été observé dans des jonctions tunnel métal / isolant/ métal, dans lesquelles les deux électrodes métalliques sont magnétiques, d'où le nom de magnéto-résistance tunnel (TMR pour Tunnel Magnéto-résistance) . Une variation importante de la résistance de la jonction est observée lorsque les directions relatives des aimantations des couches ferromagnétiques varient [33, 34]

### **I.8 Conclusion**

Dans ce chapitre, on a donné un aperçu général sur les alliages Heusler et plus précisément les alliages Full-Heusler qui sont caractérisés par leurs grandes températures de Curie et un grand moment magnétique intrinsèque, et dont les propriétés physico-chimiques de ces alliages Full-Heusler sont traitées par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui sera éclaircie dans le chapitre suivant .

## REFERENCES

- [1] M. Cyrot et J.P. Yonnet ; « Magnétisme I-Fondements », édition EDP sciences (2000) 40-110
- [2] Etienne du Trémolet de Lacheisserie, Magnétisme, Fondements, EDP sciences, 1999
- [3] M. Tinouche, Etude de propriétés structurales et magnétiques de couches minces ferromagnétiques. Thèse de Doctorat de l'Université Ferhat Abbas sétifi, 2015.
- [4] I. Bensehil, structure et magnétisme de couche minces, Thèse de Doctorat de l'Université Ferhat Abbas sétifi, 2016.
- [5] Mr. RAMOUL chems Eddine, mémoire Magister « élaboration et caractérisation électrochimique des alliages d'aluminium de fonderie » ANNABA.
- [6] 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.
- [7] S. Blum, P.C. LI, Journal of the American Ceramic Society, 44 (1961) 611-617.
- [8] L. Neel, Magnétisme et champ moléculaire local, in : Conférence Nobel, 1970, pp. 57.
- [9] R. A. de Groot and F. M. Mueller, "New Class of Materials : Half-Metallic Ferromagnets," Phys. Rev. Lett., vol. 50, no. 25, pp. (1983) 2024–2027.
- [10] F. Heusler, "Über magnetische Manganlegierungen," Verhandlungen Dtsch. Phys. Ges., vol. 5, p. 219, 1903.
- [11] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, Z Naturforsch B 31 (1976) 1540.
- [12] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, Angew Chem Int Ed 46 (2007) 668.
- [13] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, Appl Phys Lett 88 (2006) 032503.
- [14] W. Wang, E. Lui, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, Phys Rev B 81 (2010) 140402.
- [15] T. Graf, C. Felser, S. S. P. Parkin, Progress in Solid State Chemistry 39 (2011) 1-50
- [16] F. Casper, T. Graf, S. Chadov, B. Balke, C. Felser ; Semicond. Sci. Technol. 27 (2012) 063001
- [17] B. R. K. Nanda and I. Dasgupta, J. Phys : Condens. Matter 17 (2005) 5037-5048
- [18] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, in Alloys and Compounds of d-Elements



- with MainGroup Elements. Part 2. Landolt-Börnstein, New Series, Group III, vol 19c, ed. by H.R.J.Wijn (Springer, Berlin 1988) pp. 75D184
- [19] A.Neggache. Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de  $\text{Co}_2\text{FeAl}$ . Thèse de doctorat : Spécialité Physique. Université Paris Nord-Paris XIII. 168p. (2014)
- [20] Heusler Alloys/ Semiconductor hybrid structures: A. Hirohata, M.Kikuchi, N. Tezuka, K.Inomata. Current Opinion in Solid State and Material Science 10 (2006) 93-107.
- [21] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow. Phys. Rev. Lett. **50**, 2024 (1983)
- [22] C. Felser, H.Atsufumi. Heusler Alloys Properties, Growth, Applications. Springer Series in Materials Science 222 (2016)
- [23] Peng-Li Yan, Jian-Min Zhang, Bo Zhou, Ke-Wei Xu, J. Phys. D : Appl. Phys. 49 (2016) 255002.
- [24] J. Ma, L. Feng, R. Guo, Y. Liao, R. Khenata, G. Liu and L. Wang, Materials 2017, 10(12), 1367
- [25] Y.C. Gao, X. Gao, AIP Advances 5, (2015)057157.
- [26] R. A. de Groot and F. M. Mueller, "New Class of Materials : Half-Metallic Ferromagnets," Phys. Rev. Lett., vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, Jun. 1983.
- [27] M. Hehn, F. Montaigne, and A. Schuhl, "Magnétorésistance géante et électronique de spin." Techniques de l'Ingénieur l'expertise technique et scientifique de référence, 10-Nov 2002.
- [28] M. Miao and W. R. Lambrecht, "Stability and half-metallicity of transition metal pnictides in tetrahedrally bonded structures," Physical Review B, vol. 71, p. 064407, 2005.
- [29] J. M. D. Coey and M. Venkatesan, "Half-metallic ferromagnetism : Example of  $\text{CrO}_2$  (invited)," J. Appl. Phys., vol. 91, no. 10, p. 8345, (2002).
- [30] Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, "Half-metallic graphenenanoribbons," Nature, vol. 444, no. 7117, pp. 347–349, Nov. 2006.
- [31] M. Julliere. Physics Letters A, 54 :225 –226, 1975.
- [32] M. Johnson and R. H. Silsbee. Phys. Rev. Lett., 55 :1790–1793, Oct1985.
- [33] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Phys. Rev. Lett., 61 :2472–2475, Nov 1988.
- [34] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Phys. Rev. B, 39 :4828–4830, Mar 1989.

# Chapitre II

## Formalise et méthodes de calculs

### II.1 Introduction

Les propriétés des semi-conducteurs sont gouvernées par le moment des électrons qui baignent dans un potentiel périodique généré par les ions situés aux nœuds du réseau cristallin. Le système obéit à l'équation de Schrödinger :

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

L'opérateur hamiltonien du système s'écrit [1]:

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

Où:

$\hat{T}_{\text{noy}}$  : est l'énergie cinétique des noyaux.

$\hat{T}_{\text{él}}$  : est l'énergie cinétique des électrons.

$\hat{V}_{\text{noy-él}}$  : est l'énergie d'interaction entre noyaux et électrons.

$\hat{V}_{\text{él-él}}$  : est l'énergie d'interaction des électrons.

$\hat{V}_{\text{noy-noy}}$  : est l'énergie d'interaction des noyaux.

$$\hat{H} = \frac{h^2}{2} \sum \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{h^2}{2} \sum \frac{\nabla_{\vec{r}_j}^2}{m_j} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_j}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum \frac{e^2 z_i z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.3})$$

Où :

$\vec{R}_i, M_i$  : La position et la masse du noyau ;

$\vec{r}_j, m_j$  : La position et la masse de l'électron.

Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, trois approximations sont utilisées pour résoudre cette équation.

### II.2 Les approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger

#### II.2.1 L'approximation de Born Oppenheimer

Dans ce cas  $T_{\text{noy-noy}} = 0$ ,  $V_{\text{noy-noy}}$  est constante [2], l'hamiltonien peut s'écrire sous la forme:

$$\hat{H}^{\text{él}} = \hat{T}_{\text{él}} + \hat{V}_{\text{noy-él}} + \hat{V}_{\text{él}} \quad (\text{II.4})$$

Soit

$$\hat{H}^{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{z_\alpha}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.5})$$

Cette approximation permet de séparer les coordonnées des électrons et des noyaux, mais elle ne suffit cependant pas à elle seule à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree.

### II.2.2 Approximation de Hartree

En considérant que les électrons comme indépendants, chacun d'eux évoluant dans le champ créée par tous les autres [3]. A chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde à une particule, orthogonales entre elles :

$$\psi(r_i) = \psi_1(r_i) \dots \psi_{N_e}(r_{N_e}) \quad (\text{II.6})$$

### II.2.3 Approximation de Hartree-Fock

Fock a montré qu'en exprimant la relation de Hartree (II.6) à l'aide d'un déterminant de Slater (II.7) on tient compte plus finement des interactions [4].

$$\psi(r_i) \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \cdot & \cdot & \cdot & \psi_{N_e}(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \cdot & \cdot & \cdot & \psi_{N_e}(r_2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \psi_1(r_{N_e}) & \psi_2(r_{N_e}) & \cdot & \cdot & \cdot & \psi_{N_e}(r_{N_e}) \end{pmatrix} \quad (\text{II.7})$$

L'approximation de Hartree-Fock conduit à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde ( $\Psi$ ), pour la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique du système ( $\rho$ ) définie dans l'espace physique  $\mathbb{R}^3$ . Par la méthode DFT on peut résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que de l'observable  $\rho$ , au lieu de l'espace de configuration à  $3N$  variable, dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock).

## II.3 Fondement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

### II.3.1 Principe

Chaque état possède une énergie totale d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur qui est représentée comme une fonctionnelle de densité électronique  $\rho$  de l'état fondamental :

$$E = E_{\min}(\rho) \quad (\text{II.8})$$

### II.3.2 La densité électronique

Un électron ne peut être localiser en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique ( $\rho$ ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître la disposition spatiale des électrons.

### II.3.3 Premier théorème de Hohenberg et kohn

Le théorème de Hohenberg et Khon [5] montre que la densité électronique  $\rho(r)$  est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque consiste à donner une justification théorique à l'idée à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel  $v_{ext}(r)$  est en effet déterminé, à une constante près, par la densité électronique  $\rho(r)$  qui fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système.

Dans ce cas on peut déterminer l'hamiltonien si les énergies cinétiques et d'interactions entre particules sont spécifiées :

$$\rho \Rightarrow \{N, Z_\alpha, R_\alpha\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_{fond} \Rightarrow E_{fond} \quad (\text{II.9})$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité,  $E = E[\rho(r)]$ , que nous pouvons réécrire en séparant les parties dépendantes du système ( $N, v_{ext}$ ) de celles qui ne le sont pas.

$$\begin{aligned} E[\rho(r)] &= T_{el}[\rho(r)] + V_{el-el}[\rho(r)] + V_{noy-el}[\rho(r)] \\ &= F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r) V^{ext}(r) dr \end{aligned} \quad (\text{II.10})$$

Et

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_{el}[\rho(r)] + V_{el-el}[\rho(r)] \quad (\text{II.11})$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn ( $F_{HK}$ ). Cette nouvelle fonctionnelle contient  $T_{\text{él-él}}[\rho]$ , l'énergie cinétique électronique et  $V_{\text{él-él}}[\rho]$ , l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues, par contre nous pouvons extraire de  $V_{\text{él-él}}$  la partie classique, énergie de Hartree ( $V_{\text{él-él}}^{\text{cal}}[\rho]$ ).

$$V_{\text{él-él}}^{\text{cal}}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II.12})$$

### II.3.4 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

La densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Mais, comment pouvons-nous être sur qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ? Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers leur second théorème que nous pouvons énoncer de la façon suivante : l'énergie  $E[\rho_{\text{test}}]$ , associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires  $\rho_{\text{test}}(\mathbf{r}) \geq 0$  et  $\int \rho_{\text{test}}(\mathbf{r}) = N$  et associée à un potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}$ , est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental,  $E[\rho_{\text{fond}}]$ . D'après le premier théorème, une densité d'essai définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai. De là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \psi_{\text{test}} | \hat{H} | \psi_{\text{test}} \rangle = E[\rho_{\text{test}}] \geq E[\rho_{\text{fond}}] = \langle \psi_{\text{fond}} | \hat{H} | \psi_{\text{fond}} \rangle \quad (\text{II.13})$$

### Remarques

L'énergie du système  $E[\rho]$  atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette recette variationnel se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental. Pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée.

### II.3.5 Les équations de Kohn et Sham

Le choix de Kohn et Sham [6] référer à un système fictif de  $N$  électrons sans interaction implique la résolution de  $N$  équations de Schrödinger monoélectroniques. Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn et Sham, La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons.

$$\rho(r) \rightarrow v^{eff}[\rho(r)] = v^{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + v_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.14})$$

La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger monoélectroniques dans le but d'obtenir les  $\varphi_i$ .

$$v_{eff}(r) \rightarrow \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{eff}(r) \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.15})$$

La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde monoélectroniques :

$$\varphi_i(r) \rightarrow \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II.16})$$

### II.3.6 Energie totale de Kohn et Sham

La fonctionnelle de l'énergie totale donnée par Kohn et Sham et donnée par

$$E(\psi_1) = 2 \sum \int \psi_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \right) \psi_i d^3 r + \int V_{ion}(r) \rho(r) d^3 r + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho_1 \rho_2}{|r_1 - r_2|} d^3 r_1 d^3 r_2 + E_{xc}[\rho(r)] + E_{ion}[R_i] \quad (\text{II.17})$$

Où :

$E$  : représente l'énergie de Kohn et Sham.

$i$  : Fonction d'onde associée aux états électroniques.

$E_{ion}$  : est l'énergie de coulomb associé aux ions localisés aux positions

$V_{ion}$  : est le potentiel électronique total associé à l'interaction ion-électron.

$\rho(r)$  : la densité de charge électronique.

$E_{xc}[\rho(r)]$  : l'énergie d'échange et de corrélation.

La densité de charge  $\rho(r)$  est donnée par :

$$\rho(r) = 2 \sum |\Psi_i(r)|^2 \quad (\text{II.18})$$

Seule la valeur minimale de l'énergie de Kohn et Sham a un sens physique, elle correspond à l'énergie totale du système à l'état fondamental. Il suffit donc de déterminer les fonctions d'ondes électroniques  $\psi_i$  qui minimisent l'énergie totale  $E$  [7].

### II.3.7 La résolution des équations de Kohn et Sham à une particule

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations utilisées pour la densité, le potentiel et surtout les orbitales de Kohn et Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le coût de calcul tout en ayant une bonne précision sur les résultats. Les orbitales de Kohn et Sham peuvent être écrites sous la forme :

$$\psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \varphi_\alpha(r) \quad (\text{II.19})$$

Où :

$\varphi_\alpha(r)$  : Sont les fonctions de base ;

$C_{i\alpha}$  : sont les coefficients de l'expansion.

Puisque l'énergie totale est variationnelle dans la DFT, la solution auto cohérente des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les  $C_{i\alpha}$  pour les orbitales occupées.

Dans la plupart des approches utilisées pour le calcul de la fonctionnelle de densité, l'optimisation des coefficients  $C_{i\alpha}$  et la détermination de la densité de charge ont lieu séparément, il est nécessaire de déterminer d'une manière répétitive les coefficients  $C_{i\alpha}$ , ils représentent les solutions des équations à une particule pour une densité de charge fixe ; ceci est fait en utilisant des techniques standard de matrice.

### II.3.8 La résolution de l'équation de Poisson

Dans les équations de Kohn et Sham on trouve le terme d'échange et de corrélation et aussi le terme coulombien  $V_c(r)$ :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II.20})$$

### II.3.9 L'approximation de densité Locale (LDA)

L'approximation de densité locale « LDA » [8], [9] repose sur l'hypothèse que les termes d'échange et corrélation ne dépendent que de la valeur locale de la densité  $\rho(r)$ . L'énergie d'échange – corrélation s'exprime de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (\text{II.21})$$

Où :

$\varepsilon[\rho(r)]$  : est la densité d'énergie d'échange corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme. Elle est déterminée par des procédures de paramétrisation. Elle est divisée en deux contributions ; énergie d'échange et énergie de corrélation telle que :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{II.22})$$

**Remarque**

La L.D.A suppose qu'en un point  $r$ , l'énergie d'échange et de corrélation par atome, d'un gaz électronique homogène, notée  $\varepsilon_{xc}(r)$  est égale à l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons non homogène, mais ayant la même densité  $\rho(r)$ .

### II.3.10 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé GGA [10-11] où l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla \rho) dr \quad (\text{II.23})$$

Où :

$\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$  : est la densité d'énergie d'échange–corrélation. La difficulté réside dès lors dans la recherche d'expressions analytique de  $\varepsilon_{xc}^{GGA}$ . A cet effet, de nombreuses fonctionnelles ont été développées.

## II.4 Les systèmes à spin polarisés

Pour un système étudié, si le spin des électrons n'est pas considéré, la densité s'écrit comme une somme sur les états occupés  $N_{occ}$  :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_{occ}} f_i |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{II.24})$$

$$\sum_{i=1}^{N_{occ}} f_i = Ne \quad (\text{II.25})$$

Où :

$f_i$  : est le nombre d'occupation de l'orbitale  $i$  étant fixé à 1.

Pour traiter les systèmes polarisés en spin, il suffit de séparer la sommation de l'équation (II.25) en deux parties :

$$\rho(r) = \rho \uparrow (r) + \rho \downarrow (r) = \sum_{i=1}^{Ne \uparrow} |\psi_i \uparrow (r)|^2 + \sum_{i=1}^{Ne \downarrow} |\psi_i \downarrow (r)|^2 \quad (\text{II.26})$$

Où :

$\rho \uparrow, \rho \downarrow$  : Désignent respectivement les densités associées aux états spin up et down, avec :  $Ne \uparrow + Ne \downarrow = Ne$

Et dans ce cas l'énergie totale devient alors une fonctionnelle des deux densités de spin :



$$E = E[\rho \uparrow, \rho \downarrow] \quad (\text{II.27})$$

Dans le cas où la position des noyaux  $N_a$  est fixée, l'énergie totale du système peut alors s'exprimer de la manière suivante :

$$E_{tot}^{KS} = \sum_i \left\langle \psi_i \left| \frac{-\nabla^2}{2} \right| \psi_i \right\rangle + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} - \int dr \rho(r) \sum_{i=1}^{N_a} \frac{Z_i}{r-R_j} - \sum_{IJ} \frac{Z_I Z_J}{R_I - R_J} + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II.28})$$

$$E_{tot}^{KS} = T_c^0 + E_H - E_{ext} + E_{XC}[\rho] \quad (\text{II.29})$$

## II.5 La procédure de calcul dans la DFT

Les équations (II.15), (II.19) et (II.26) sont résolues d'une manière itérative en utilisant un cycle auto cohérent représenté par la Figure II.1.b, mais on doit d'abord calculé la valeur de densité de départ  $\rho^{int}$ , procédure décrite en Figure II.1.a, l'équation séculaire (II.19) est diagonalisée tout en assurant l'ortho normalisation des orbitales. Une nouvelle densité  $\rho^{out}$  est alors trouvée.

Dans le cas où la convergence n'est pas encore atteinte, la nouvelle densité est combinée à la densité initiale suivant l'équation :

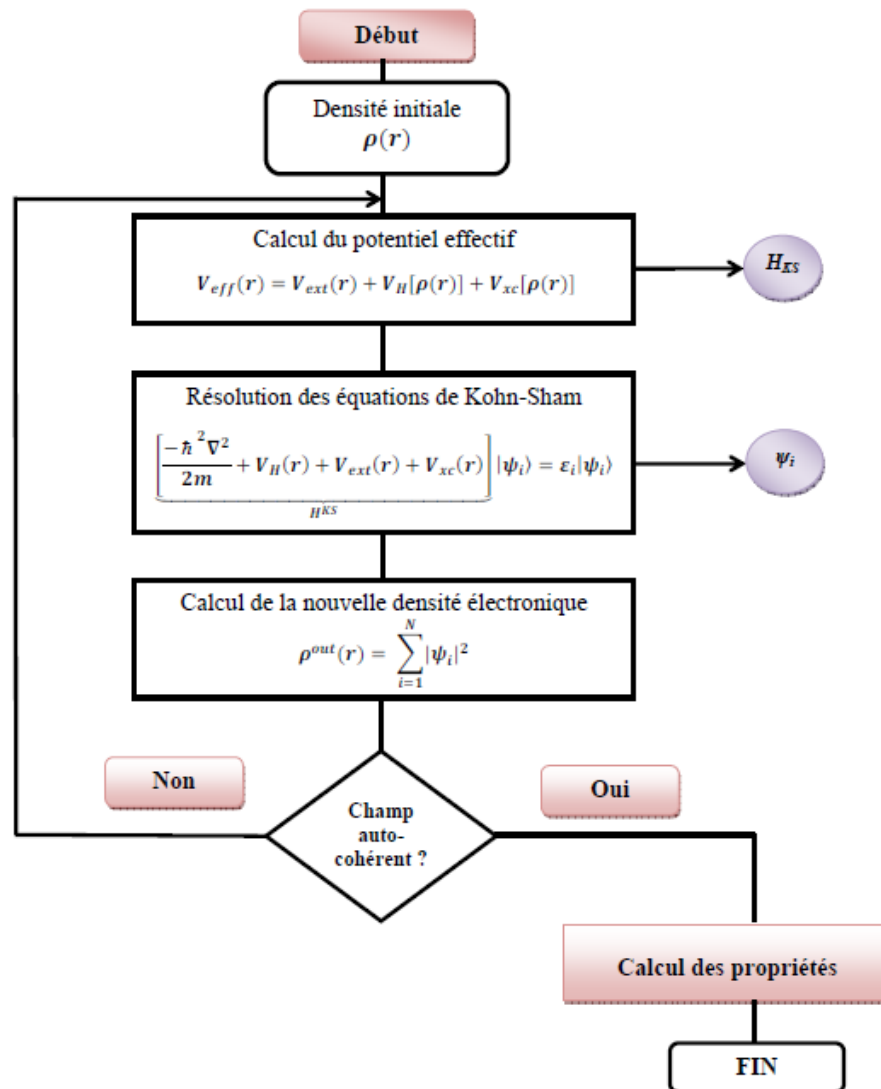
$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^{i+\alpha} \rho_{out}^i \quad (\text{II.30})$$

Où :

$i$  : représente le nombre d'itérations ;

$\alpha$  : est le paramètre de mélange.

La procédure des itérations est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.



**Figure II.1:** Schéma de résolution auto-cohérente du système des équations de Kohn-Sham.

## II.6 Succès et limites de la DFT

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs de Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs de Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée

pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques, parfois en combinaison avec des méthodes classiques.

Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométalliques,...etc.) Pour de nombreuses propriétés (les structures moléculaire, les fréquences de vibrations, le potentiels d'ionisation,...etc.).

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi il semblerait, jusqu'à preuve du contraire, que les forces de dispersion ne sont pas traitées correctement. Par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes, et il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer un fonctionnelle donné, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate. De plus, les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme d'enveloppe ci-dessus.

### **II.7 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)**

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de Khon-Sham. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elle les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [12-13], permettent de traiter les métaux de transition. Les méthodes des ondes planes orthogonalisées (OPW) et leurs dérivées [13-14] applicables aux bandes de conduction de caractère " s-p " des métaux simples.

Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [15]. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [16] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales "muffin-tin" linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

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

### **II.8 La méthode des ondes planes augmentées (APW)**

Slater considère que l'espace est divisé en deux types de régions (voir Figure II.2): région de coeur et région interstitielle ; La région près du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon  $r_0$  et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm}(r) U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

$\Omega$  : Volume de la maille unitaire.

$Y_{lm}$ : Les harmoniques sphériques.

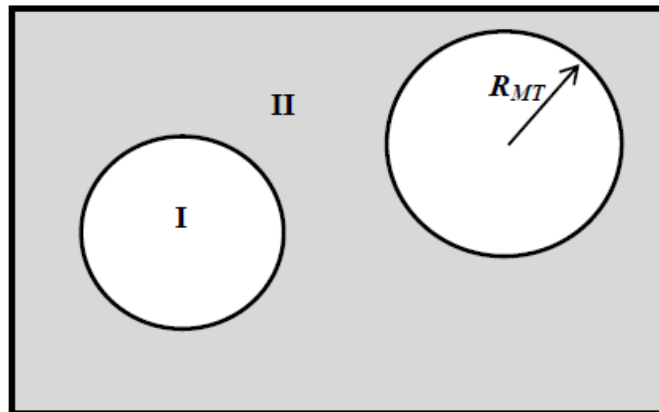
$C_G$ : Coefficients de développem

$U_l(r)$  : Le solution régulière de l'équation suivante [18] :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.32})$$

Où  $E_l$ : paramètre d'énergie.

$V(r)$  : Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.



**Figure II.2:** Partition de l'espace selon la méthode APW : Zone I « sphère Muffin-Tin » et zone II « région interstitielle».

Les fonctions radiales sont définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du coeur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [17]. Comme le montre l'équation suivante:

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.33})$$

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

*Slater* a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que  $E_1$  est égale à la valeur propre  $E$ .

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\phi(r)$  à la surface de la sphère MT, 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 [18], nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(r_l)} \sum_G C_G j_l(|K+G|r_0) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{II.34})$$

Où  $j_l$ : La fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et  $r$  est son rayon, Ainsi les  $A_{lm}$  sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et le paramètre d'énergie  $E_1$  sont des coefficients variationnelles dans la méthode (APW).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de coeur et se comportent comme des fonctions radiales.

Pour l'énergie  $E_1$ . Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec  $E_1$  est égale à la bande d'énergie indiquée par  $G$ . ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction  $U_1(r)$  qui apparaît dans l'équation (II.32) est dépendante de  $E_1$ , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [19], ainsi que celui de Koelling et Abrman [20]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\Phi(r)$  à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$  par rapport à l'énergie.

## II.9 Les bases de (FP-LAPW)

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

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.35})$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & , r > R_\alpha; \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & , r < R_\alpha. \end{cases} \quad (\text{II.36})$$

Où

$A_{lm}$  : sont des coefficients correspondant à la fonction  $U_l$ .

$B_{lm}$  : sont des coefficients correspondant à la fonction  $\dot{U}_l$ .

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de  $E_l$  [18] comme suit :

$$U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.37})$$

Où

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

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

## II.10 Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont l'ordre de  $O((E - E_l)^2)$  et dans les bandes d'énergie de l'ordre de  $O((E - E_l)^4)$ , ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre  $E_l$  près du central de la bande où On veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre  $E_l$  en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de  $E_l$  et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres.

La raison de cet échec est décrite dans la présence de haute couche et l'étendue de l'état du coeur (seulement connu comme état de semi-coeur) dans plusieurs éléments en particulier : métal alcalin, les terre rares, récemment les métaux de transitions et les actinides.

Comme mentionné, les fonctions augmentées  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  sont orthogonales à chaque état du coeur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du coeur ne posséderaient pas le même  $l$ .

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du coeur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de  $E_l$ . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du coeur, ce qui introduit de faux états du coeur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes.

Ces derniers sont facilement identifiés, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère  $l$  de l'état de coeur.

Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie  $E_l$  égale à l'énergie de l'état du coeur.

### II.11 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  $U_l(r)$ .
- ✓ 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  $G_{\max}$  des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon  $R_\alpha$ . 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 FPLAPW est assurée pour  $R_\alpha K_{\max}$  compris entre 7 et 9.

### II.12 Amélioration de la méthode (FP-LAPW)

L'énergie de linéarisation  $E_l$  est d'une grande importance dans la méthode (FPLAPW).

Puisque, au voisinage de  $E_1$ , on peut calculé l'énergie de bande à une précision très acceptable. Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'une des deux moyens : l'usage de fenêtres d'énergie multiples, ou le développement en orbitales locales.

### II.13 Les fenêtres d'énergies multiples

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie  $E_l$  [20]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la Figure II.2.

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

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

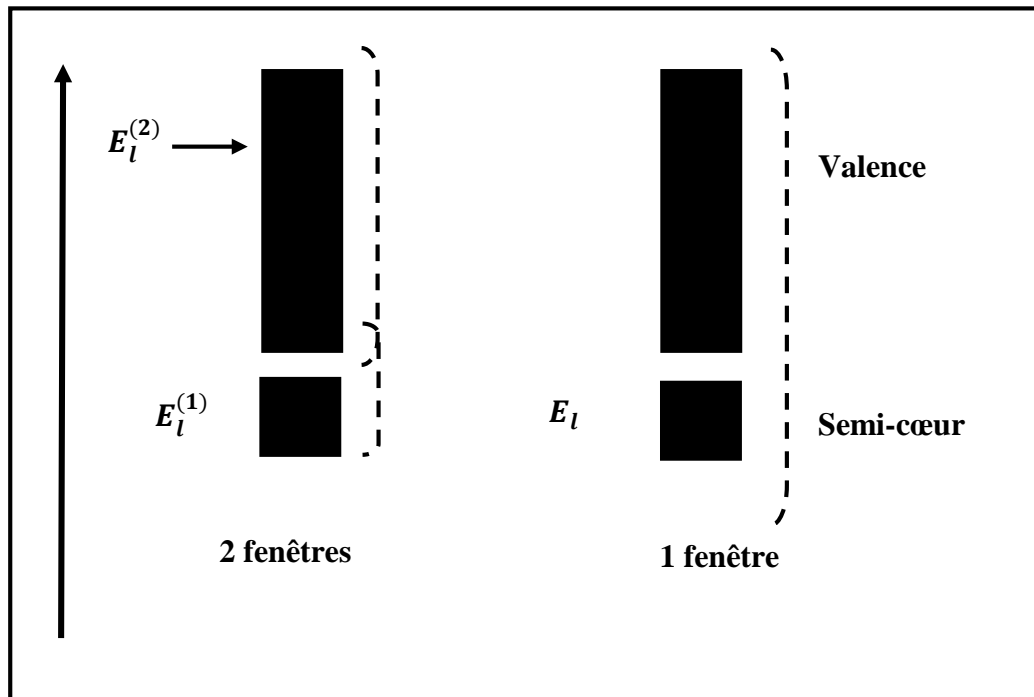


Figure II.3: Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.



### II.14: Développement en orbital local

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda [21], Perta [22], smrka [23], Shaughnessy [24] et Singh [25] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes.

La fonction propre a la forme suivante :

$$\Phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (\text{II.38})$$

Où  $C_{lm}$ : sont ses coefficients possédant la même nature de coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$

### II.15 Le code Wien2k

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

Il existe plusieurs versions du code WIEN97, qui ont été amélioré pour donner le code WIEN2K, l'organigramme de celui-ci est représenté par la Figure II.4.

Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN2K peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes:

**1-L'initiation:** 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.

**NN:** Un sous programme permettant de calculer les distances entre les plus proches voisins et les positions équivalentes (non chevauchement des sphères) ainsi que la détermination du rayon atomique de la sphère.

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

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

**KGEN:** Il génère le nombre de points spéciaux (points K) dans la zone de brillouin.

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

**2- Calcul auto-cohérent** (ou self-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 valences, 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 du cœur).

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

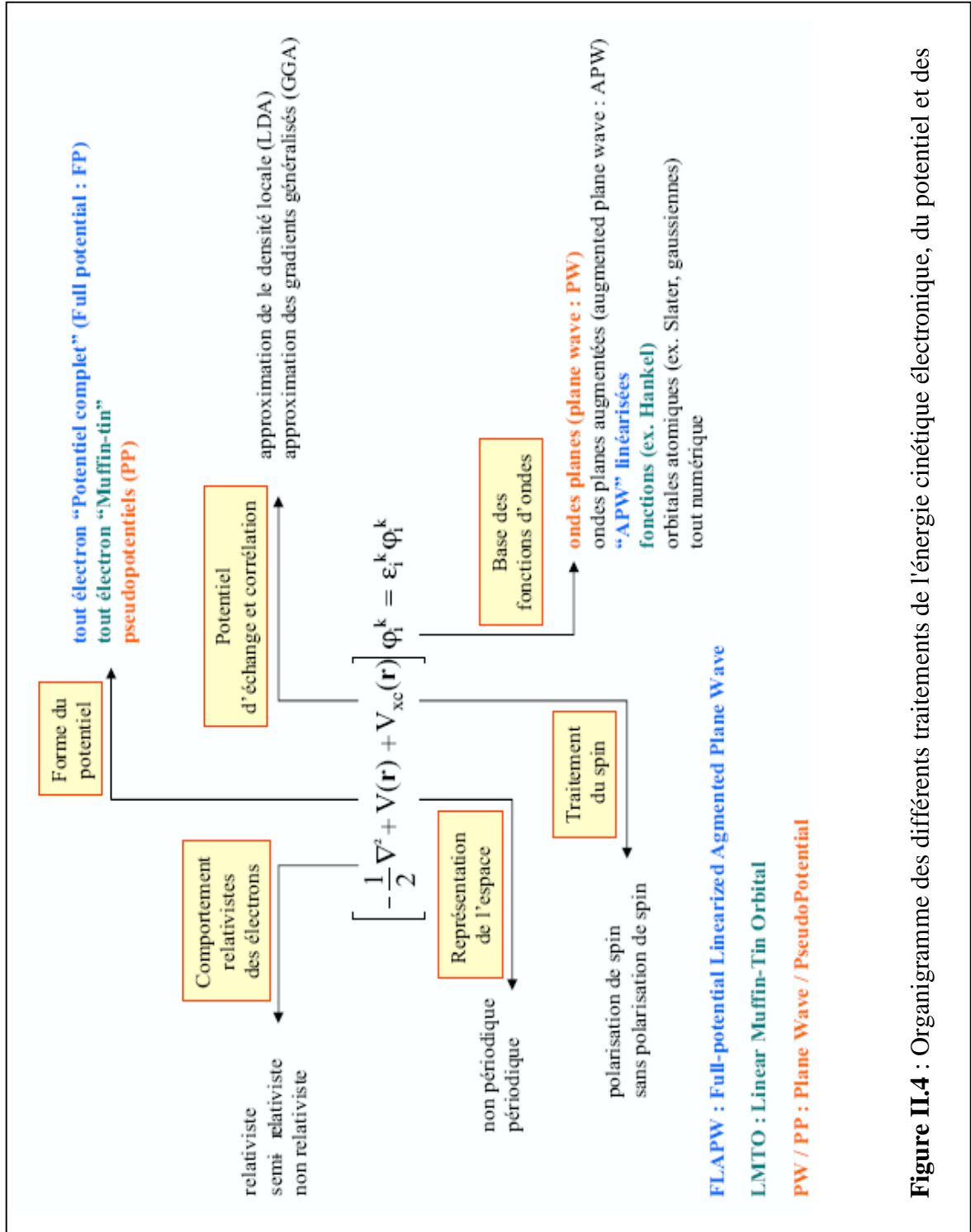


Figure II.4 : Organigramme des différents traitements de l'énergie cinétique électronique, du potentiel et des

**II.16 Conclusion**

J'ai présenté dans ce chapitre la méthodologie qui me servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. En ce qui me concerne, la mise en œuvre est faite à l'aide du code de calcul wien2k. La DFT nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans les simulations atomistiques. Certaines sont peu contrôlables durant les calculs comme le maillage de la première zone de Brillouin ou la taille de la base d'onde.

## REFERENCES

- [1] P. Kireev."La physique des semi-conducteurs".Edition MIR Mouscou.
- [2] H.Benaissa. " Etude des propriétés structurales électroniques de l'alliage  $\text{InN}_x\text{As}_{1-x}$ ". 2007. Thèse de magistère
- [3] N. Hout-Saidi "Propriétés structurales et électronique des composés binaires Ti-V par la méthode FP-LAPW". 2008. Thèse de doctorat.
- [4] V.A.Fock, Z.Phys, 15 126, (1930).
- [5] P. Hohenberg and W.Khon, Phys. Rev. B 136, 867, (1964)
- [6] W.Khon and L.J.Sham, phys. Rev.140, 1133, (1965).
- [7] D.W.DuMond and J.P.Youtz, J.Appl. Phys, 11 357 (1940).
- [8] W.Khon, phys.Rev.A, 34, 737, (1986).
- [9] W.E.Pickett, "pseudo-potential methods in condensed matter applications", North-Holland-Amsterdam 1989.
- [10] J. P.Perdew, J. A.Chevary, S. H Vosko, K. A .Jackson., M. R Pederson., D. J Singh. and C. Fiolhais. Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [11] J. P. Perdew, S. Burk and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Let. 77, 3865 (1996).
- [12] M. Coté , O. Zakharov, A. Rubio, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 55,13025 (1997).
- [13] Y. Al-Douri , H. Abid, H. Aourag Physica B 322, 179 (2002).
- [14] M.L. Cohen, Phys. Rev. B 32, 7988 (1985).
- [15] M.B. Kanoun, W. Sekkal, H. Aourag .Physics Letters. A 275,113 (2001).
- [16] J.M. Row, R.M. Nicklow, D.L. Price, K. Zanio, Phys. Rev.B 10,671 (1974).
- [17] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [18] M. B. Kanoun. thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, univesité de Tlemcen. (2004).
- [19] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [20] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [21] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [22] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 35, 62 (1985).
- [23] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984).
- [24] G.R. Evans , M.I. Drby, J. Phys. F 14, 1671(1987).
- [25] D.J. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [26] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J.Luitz. WIEN2k, An Augmented PlaneWave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties User's Guide, 2001.

# Chapitre III

## Résultats et discussions

### III.1 Introduction

La raison pour laquelle les alliages Heusler ont récemment fait l'objet d'une plus grande attention dans différents domaines sont leurs applications potentielles. Nous étudierons dans ce chapitre les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques du matériau Heusler  $\text{Pd}_2\text{PrCl}$  ; ce matériau fait partie d'une nouvelle classe de demi métal stable et très performant. Dans le cadre d'une étude prédictive et afin de d'entrevoir le domaine approprié des matériaux full Heusler suite à une étude détaillée des propriétés physiques, nous avons effectué des calculs de premier principe (calculs ab-initio) pour mettre en exergue les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastique du matériau full Heusler  $\text{Pd}_2\text{PrCl}$ .

### III.2 Détails de calculs

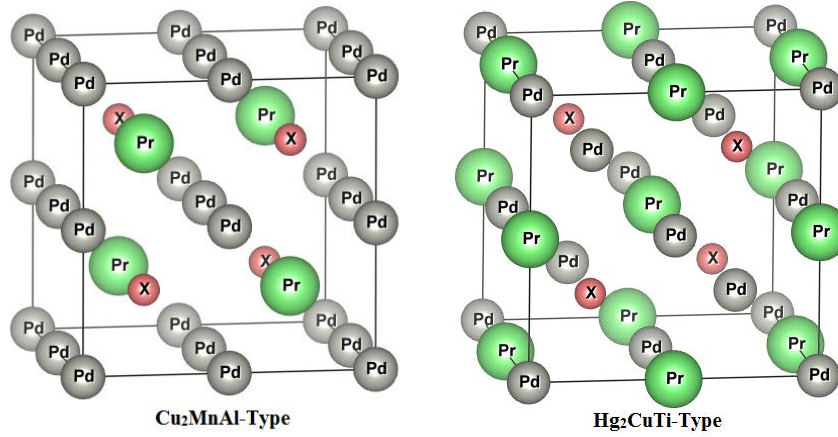
L'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques du matériau Heusler  $\text{Pd}_2\text{PrCl}$  à structure faces cubiques centrées (CFC) a été réalisée avec la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel maximal plus orbitales locales (FP-LAPW) [1] basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT)[2, 3] et implémentée dans le package Wien2k [4]. Pour le calcul des propriétés structurales, le potentiel d'échange et de corrélation a été calculé en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [5]. Ce pendant pour le calcul des propriétés électroniques (structures de bandes et densité d'états), en plus de l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE), Nous avons également utilisé le potentiel effectif de Hubbard qui consiste en une correction de l'approximation GGA, se basant sur le modèle de Hubbard avec des interactions effectives sur site ( $U$ ) et des interactions d'échange ( $J$ ) remplacées par un seul paramètre effectif  $U_{\text{eff}} = UJ$ . [6], ce qui convient aux matériaux fortement corrélés [7- 10], les

électrons Pr 4f sont traités par une méthode GGA+U (U=1.08eV) pour l'effet d'échange-corrélation.

$$U_{\text{eff}} = \varepsilon_{3d\uparrow} \left( \frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} \right) - \varepsilon_{3d\uparrow} \left( \frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} - 1 \right) - \varepsilon_F \left( \frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} \right) + \varepsilon_F \left( \frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} - 1 \right) \quad (\text{III.1})$$

$\varepsilon_{3d\uparrow}$  Représente la valeur propre du spin up de l'électron non apparié de l'orbitale 3d du métal de transition ;  $\varepsilon_F$  le niveau de Fermi et n le nombre d'électrons de l'orbitale 3d.

Cette approche est conçue pour améliorer les valeurs des gaps énergétiques. Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en deux régions ; des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques de Rayons  $R_{\text{MT}}$  (Muffin-Tin) (région I) et une région interstitielle (région II). Dans la région I, les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques jusqu'à  $l_{\text{max}}=10$  afin d'obtenir la convergence des valeurs propres tandis que la densité de charge étendue de Fourier a été étendue jusqu'à  $G_{\text{max}} = 14 \text{ Ryd}^{1/2}$ , par contre dans la région II, ces fonctions sont considérées comme des ondes planes étendues et sont développés en série de Fourier avec un paramètre de coupure  $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}} = 8$  ce qui présente un bon compromis entre précision des 49 calculs et temps d'exécution raisonnable, le paramètre  $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}}$  détermine la taille de la base dans la région interstitielle où  $R_{\text{MT}}$  est le plus petit rayon muffin-tin donné en unités atomiques (u.a) et  $K_{\text{max}}$  représentant 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). L'intégration dans l'espace réciproque est réalisée avec un maillage "mesh" de  $12 \times 12 \times 12$ , donnant lieu à 2 000 points k dans la zone irréductible de Brillouin (IBZ), ce qui s'avère suffisant pour réaliser la convergence. De plus, le matériaux full Heusler  $\text{Pd}_2\text{PrCl}$  cristallisent dans le groupe d'espace à structure cubique Pm3m, dans cette structure, les atomes de Pd occupent les positions 4a (0, 0, 0), 4b (0,5, 0,5, 0,5)) et les atomes du Pr occupent les positions 4c (0,25, 0,25, 0,25), tandis que les atomes Cl occupent les positions 4d (0,75, 0,75, 0,75) suivant en cela les coordonnées de Wyckcoff, comme le montre la figure III.1



**Figure III.1:** Différents types de structure pour le composé Pd<sub>2</sub>PrCl

### III.3 Propriétés structurales

Les calculs des énergies totales pour différents volumes ont été effectués en utilisant l'approximation GGA-PBE pour déterminer les valeurs d'équilibre du réseau cristallin caractérisant notre matériau full Heusler Pd<sub>2</sub>PrCl (Le volume d'équilibre  $V_0$  (et donc le paramètre de maille  $a$ ), le module de compressibilité  $B$  ainsi que la première dérivée du module de compressibilité  $B'$ ) correspondant à l'énergie totale minimale  $E_0$  ; les paramètres structuraux du réseau à l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, utilisant pour cela l'équation de Murnaghan [11] donnée par :

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

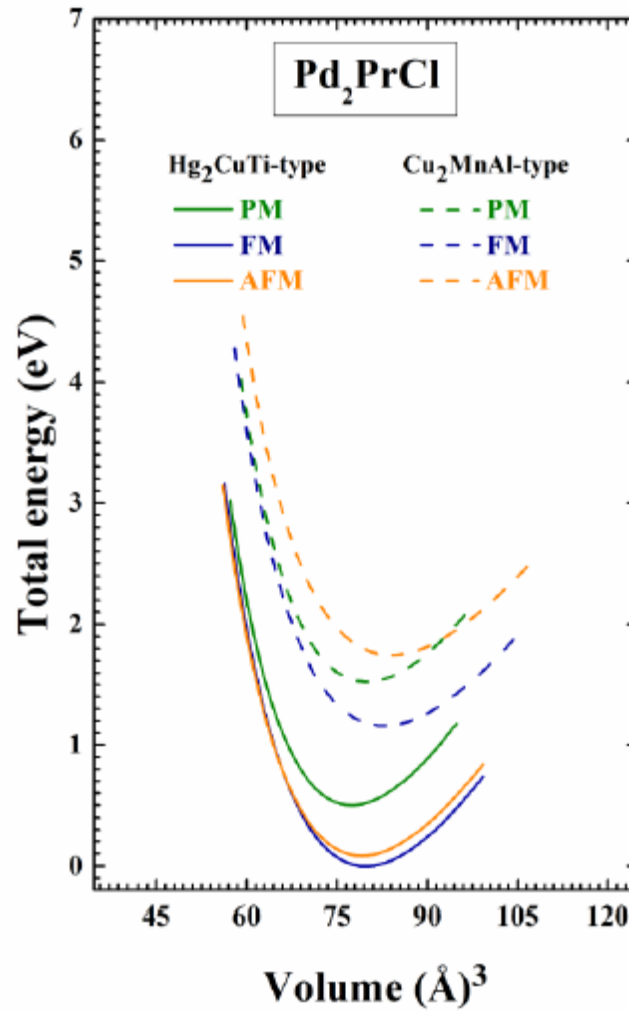
$B$ : le module de compression à l'équilibre

$B'$  : dérivée du module de compression par rapport à la pression

$V_0$  : le volume d'équilibre de la maille à une pression nulle

Le volume  $V_0$  et l'énergie  $E_0$  ainsi que le paramètre du réseau à l'équilibre  $a_0$  sont déterminés par le minimum de la courbe  $ET(V)$ . La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour notre matériaux Heusler Pd<sub>2</sub>PrCl en utilisant l'approximation GGA-PBE pour les deux types de structure à savoir la structure Heusler inverse Hg<sub>2</sub>CuTi et la structure Heusler régulière Cu<sub>2</sub>MnAl est représentée par la Figure III.2





**Figure III.2:** Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA-PBE.

Matériaux	structure	Méthode		$a$ (Å)	$B$ (GPa)	$B'$	$E_f$ (Ry)	$E_c$ (Ry)	$\Delta E$ (mEv)
Pd <sub>2</sub> PrCl	Hg <sub>2</sub> CuTi	GGA-PBE	FM	6.82	74.23	4.94	-1.15	-0.32	82,49
			NM	6.76	83.24	4.96	-1.11	-0.29	
			AFM	5.40	72.99	5.13	-1.15	-0.32	
		GGA+U	FM	6.85	71.57	4.95	-1.10	-0.29	
Cu <sub>2</sub> MnAl	GGA-PBE		FM	6.92	65.49	4.74	-1.06	-0.24	
			NM	6.83	78.77	5.08	-1.04	-0.22	
			AFM	5.51	60.96	5.15	-1.02	-0.20	

**Tableau III.1** Valeurs des calculs FM, NM et AFM du paramètre de réseau d'équilibre  $a$  (Å), module de compressibilité  $B$  (GPa), sa dérivée ( $B'$ ), et la différence d'énergie entre les états ferromagnétique et antiferromagnétique  $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$  (meV), énergie de cohésion  $E_c$  (Ry) et l'énergie de formation  $E_f$  (Ry)

Il est clair que notre composé présente la plus basse énergie dans la phase  $Hg_2CuTi$  avec une configuration ferromagnétique (FM) comparativement aux autres phases et autre configuration (antiferromagnétique AFM). La phase  $Hg_2CuTi$  pour la configuration (FM) est donc considérée comme l'état fondamental stable de notre composé, ou autrement dit que le  $Pd_2PrCl$  est un matériau magnétique. En examinant le tableau III.1, il est clair que la différence d'énergie totale entre les états ferromagnétique et antiferromagnétique  $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$ , pour notre composé  $\Delta E$  est positive, donc la  $Pd_2PrCl$  est stable dans la phase ferromagnétique.

Les paramètres structuraux (paramètre de maille  $a_0$ , le module de compressibilité  $B$  ainsi que la première dérivée du module de compressibilité  $B'$ ) du réseau à l'équilibre sont résumés dans le Tableau III.1.

Dans le but d'estimer la stabilité chimique et examiner la possibilité de synthétiser le composé  $Pd_2PrCl$ , nous avons calculé l'énergie de formation  $E_f$ , par unité de formule. Cette énergie est définie comme étant la différence entre l'énergie du cristal et la somme des énergies des éléments constituant ce cristal dans leurs états standard [2]. Elle peut être calculée en utilisant la relation suivante:

$$E_{Pd_2PrCl}^{form} = E_{tot}^{Pd_2PrCl} - (2E_{Pd}^{bulk} + E_{Pr}^{bulk} + E_{Cl}^{bulk}) \quad (III.2)$$

où  $E_{tot}^{Pd_2PrCl}$  l'énergie totale d'équilibre du composé  $Pd_2PrCl$  dans les deux structures Heusler, et  $E_{Pd}^{bulk}$ ,  $E_{Pr}^{bulk}$  et  $E_{Cl}^{bulk}$  sont les énergies de volume calculées des atomes Pd, Pr et Cl dans leurs états standard. Les valeurs des énergies de formation pour notre matériau étudié sont représentées aussi dans le tableau III.1. On peut constater que les valeurs obtenues de  $E_f$  prennent un signe négatif qui garantit la stabilité chimique de notre composé, et signifie qu'il est possible de synthétiser cet alliage expérimentalement. Dans la mesure de notre connaissance, aucune des données théoriques ou expérimentales sont disponibles pour la comparaison.

$$E_c^{Pd_2PrX} = E_{tot}^{Pd_2PrX} - (2E_{Pd} + E_{Pr} + E_X) \quad (III.3)$$

Où  $E_{\text{tot}}^{\text{Pd}_2\text{PrCl}}$  est l'énergie totale du composé  $\text{Pd}_2\text{PrCl}$ , et  $E_{\text{Pd}}$ ,  $E_{\text{Pr}}$ , and  $E_{\text{Cl}}$  sont les energies totales des atomes isolées.

Les valeurs négatives de  $E_c$  pour le composé  $\text{Pd}_2\text{PrCl}$  montrent qu'il peut être plus stable avec la structure  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  à l'état FM. Ainsi, il peut être synthétisé dans l'expérience.

Il n'y a pas de données expérimentales ou théoriques pour comparer les résultats obtenus.

### III.4 Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques, comme on le sait bien, jouent un rôle important dans la description des propriétés mécanique des matériaux solides. Elles renseignent sur l'énergie d'un corps solide 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. Dans cette section, nous allons évaluer les propriétés élastiques de l'Heusler  $\text{Pd}_2\text{PrCl}$ , nous allons ainsi calculer leurs constantes élastiques par la méthode de Mehl et al [12]. Il n'existe que trois constantes élastiques indépendantes nommées  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  dans le cas du système cubique et prend la forme suivante :

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{III.4})$$

M. Born et K. Huang [13] ont montré qu'en développant l'énergie interne d'un cristal en puissances dans la contrainte imposée et en imposant la convexité de l'énergie, il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques (C) soit positivement définie (Critères de Born). Une matrice est positivement définie si les

déterminants des matrices d'ordres successifs qui la composent sont tous positifs. Ainsi, pour un exemple simple comme la maille cubique, on peut écrire les conditions suivantes :

$$\begin{cases} C_{44} \geq 0 \\ C_{11} - C_{12} \geq 0 \\ C_{11} + 2C_{12} \geq 0 \end{cases} \quad (\text{III.5})$$

A partir du tableau III.2, nous constatons que l'ensemble des constantes élastiques  $C_{ij}$  satisfont les critères de stabilité de Born-Huang [15], indiquant que le composé étudié est élastiquement stable. Il faut noter que nous ne disposons pas de valeurs expérimentales ou théoriques des  $C_{ij}$  pour une éventuelle comparaison.

A partir des constantes élastiques on peut déterminer des propriétés élastiques très importantes telles que : L'anisotropie  $A$  qui est égal à 1 pour un cristal isotrope, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope.

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III.6})$$

Le module de compressibilité  $B$  et le module de cisaillement  $G$  sont deux modules réputés pour mesurer la compressibilité et la rigidité des matériaux. Le module de cisaillement  $G$  définit la résistance à la déformation plastique et  $B$  détermine la résistance à la rupture. En utilisant les relations (III.7) et (III.8), les valeurs de ces paramètres sont calculées

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{III.7})$$

$$G_H = \frac{G_R + G_V}{2} \quad (\text{III.8})$$

$G_V$  et  $G_R$  sont déterminés à partir des équations (III.9) et (III.10), où  $V$  et  $R$  représentent respectivement les limites de Voigt et de Reuss.

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (\text{III.9})$$

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

Le module de compressibilité  $B$  du composé est listé dans le tableau III.2, on voit que les valeur de  $B$  calculée avec les constantes élastiques est en accord avec nos résultats trouvés précédemment. Nos résultats indiquent que  $\text{Pd}_2\text{PrCl}$  est mécaniquement stable.

Nous avons également calculé le module de Young  $E$  qui est une quantité qui mesure la résistance d'un objet ou d'une substance à se déformer élastiquement (c'est-à-dire de manière non permanente) lorsqu'une contrainte lui est appliquée. Le module d'élasticité d'un objet est défini comme la pente de sa courbe contrainte-déformation dans la région de déformation élastique. Un matériau plus rigide aura un module d'élasticité plus élevé [16]. L'équation (III.12) [17, 18] détermine  $E$  selon  $G$  et  $B$ .

$$E = \frac{9BG}{3G+B} \quad (\text{III.11})$$

La valeur du module de Young  $E$  est plus grande pour  $\text{Pd}_2\text{PrCl}$  comme indiqué dans le tableau III.2, nous pouvons donc dire que  $\text{Pd}_2\text{PrCl}$  est le plus rigide.

Le paramètre de Kleinman  $\zeta$  décrit les positions relatives des sous-réseaux de cations et d'anions sous des distorsions de déformation conservant le volume pour lesquelles les positions ne sont pas fixées par symétrie [19] et peuvent être exprimées par:

$$\zeta = \frac{c_{11}+8c_{12}}{7c_{11}+2c_{12}} \quad (\text{III.12})$$

On sait que si la valeur du paramètre de Kleinman  $\zeta$  est proche de 0, la flexion de la liaison est dominée et lorsqu'elle se rapproche de 1 l'étirement de la liaison est dominé. La valeur calculée du paramètre de Kleinman pour notre composé est listée sur le tableau III.2 et les valeurs sont proches de 1, ainsi dans  $\text{Pd}_2\text{PrCl}$  étudié ici l'étirement de liaison sera dominé par rapport à la flexion de liaison.

Les paramètres de Lamé (également appelés coefficients de Lamé, constantes de Lamé ou modules de Lamé) sont deux mesures dépendantes du matériau indiquées par le premier coefficient ( $\lambda$ ) et le second coefficient ( $\mu$ ) qui surviennent dans les relations déformation-contrainte [20], ces deux coefficients sont toujours positifs pour la plupart des matériaux et nous pouvons les calculer par les relations suivantes (III.13).

$$\lambda = \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \quad \text{et} \quad \mu = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (\text{III.13})$$

Tout matériau est isotrope lorsque  $\mu = \frac{c_{11}-c_{12}}{2}$  [21], notre composé rempli cette condition, il peut donc être appelé matériaux isotrope.

Le degré d'anisotropie élastique d'un matériau solide est mesuré par le rapport anisotrope (A), théoriquement, il définit à quelle distance un matériau est isotrope (si  $A = 1$  le matériau est purement isotrope alors qu'il s'écarte de cette valeur est appelé matériau anisotrope) et sa définition mathématique est donnée par l'équation suivante [22]:

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

Comme le montre le tableau III.2, nous observons que les valeurs de A n'est pas égale à l'unité, indiquant le fait que notre composé est anisotrope.

Un autre paramètre mécanique important est la pression de Cauchy  $C_p$ , utilisée pour illustrer la nature de liaison des composés. Si la pression est positive, le matériau est censé être ductile, et dans le cas d'une pression négative, il est fragile, le  $C_p$  est déterminé par l'équation (III.15) [23].

$$C_p = C_{12}-C_{44} \quad (\text{III.15})$$

D'après le tableau III.2, pour nos matériaux la valeur de  $C_p$  est positive, cela montre que les composés sont ductiles.

Le rapport de Pugh  $B / G$  [24] est également le facteur qui attribue pour décrire la propriété fragile ou ductile des composés, si  $B / G > 1,75$  le matériau est ductile, sinon le matériau est fragile.

Notre composé est ductile car leur  $B / G$  est supérieur pour les deux approximations GGA-PBE et GGA-PBE + U.

Le coefficient de Poisson  $\nu$ , Il est défini comme le rapport de la déformation de contraction transversale à la déformation d'extension longitudinale dans le sens de la force d'étirement, est également un autre élément qui permet de définir le caractère ductile / fragile d'un matériau, selon la règle de Frantsevich si le poisson rapport est inférieur à  $1/3$  le matériau sera fragile ou bien le matériau sera ductile [25],  $\nu$  est déterminé par l'équation suivante.

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (\text{III.16})$$

Comme le montre le tableau III.2, nous observons que la valeur de  $\nu$  est supérieure à  $1/3$  pour  $\text{Pd}_2\text{PrCl}$  avec GGA-PBE et GGA-PBE + U, confirmant à nouveau les résultats ci-dessus.

**Tableau III.2** les constantes et les paramètres élastique

	<b>Pd<sub>2</sub>PrCl</b>	
	<b>GGA</b>	<b>GGA+U</b>
$C_{11}$	128.92	133.72
$C_{12}$	46.89	40.50
$C_{44}$	16.31	20.86
$B$	74.23	71.57
$\zeta$	0.505	0.45
$A$	0.39	0.44
$C_p$	30.58	19.64
$\nu$	0.35	0.32
$E$	109.25	117.72
$\lambda$	95.59	79.27
$\mu$	40.46	44.59
$G_V$	26.19	31.16
$G_R$	21.48	26.77
$G_H$	23.83	28.96
$B/G$	3.11	2.47

A ce jour, et à notre connaissance il n'existe pas de données expérimentales ni théoriques en littérature pour pouvoir les comparer avec nos résultats. Donc, nos résultats peuvent être considérés comme une prédiction pour ce composé.

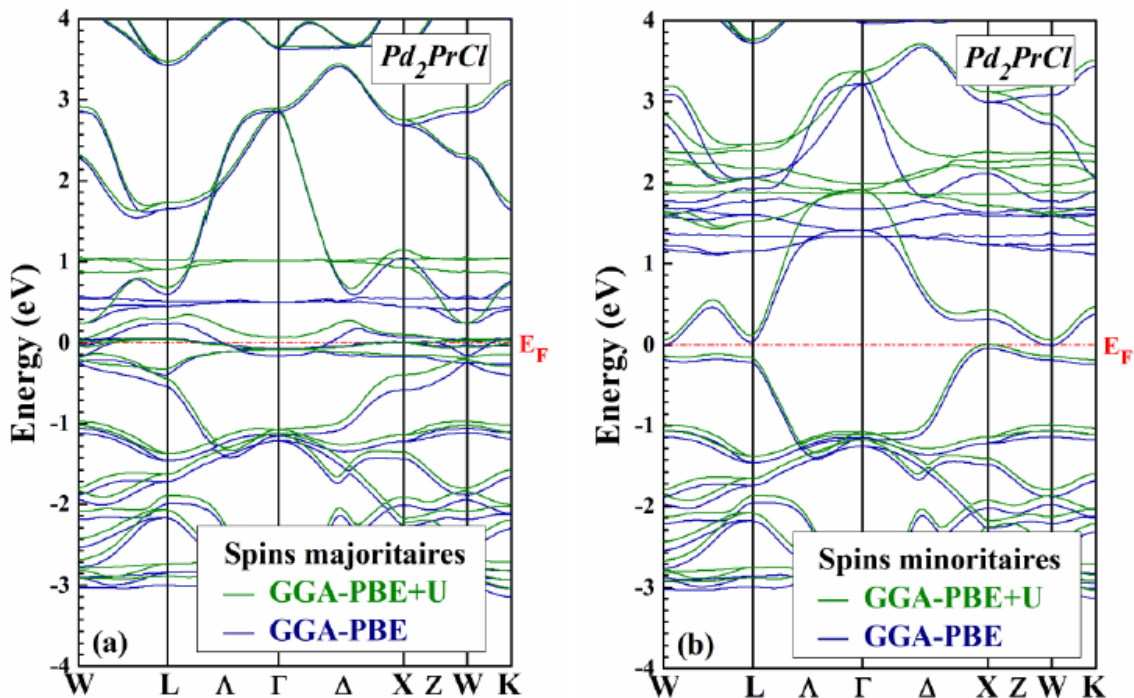
### III.5 Propriétés électroniques

La compréhension de la structure électronique d'un matériau nécessite l'étude de la structure de bande électronique et La densité d'états partielle et totale (PDOS et TDOS) qui vont nous permettre d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau.

#### III.5.a Structure de bande

Le tracé des structures de bande calculées par la méthode FP-LAPW et en utilisant les deux approximations GGA-PBE et GGA-PBE+U pour le composé Heusler Pd<sub>2</sub>PrCl<sub>1</sub>, est donné par la Figure III.3 .Pour simplifier, La structure de bandes nous permet d'avoir une visibilité de l'occupation énergétique des électrons dans un cristal et de ce fait de délimiter avec une grande

précision les bandes d'énergie permises et par conséquent de déterminer la nature du matériau étudié (isolant, conducteur, semi conducteur) de nos composés. Il est bien connu que l'approximation GGA sous-estime généralement le gap d'énergie, l'approximation GGA+U donne de meilleurs résultats et proches de l'expérience. La structure de bandes énergétiques des spins minoritaires nous révèle que l'alliage Heusler  $\text{Pd}_2\text{PrCl}$  a un gap indirect (Figure III.3) du fait que le maximum de la bande de valence (le long de l'axe de haute symétrie X) ne coïncide pas avec le minimum de la bande de conduction (le long de l'axe de haute symétrie W), indiquant un comportement semi-conducteur avec gap indirect (X-W), alors que pour l'autre direction de spin (majoritaires) on remarque que l'alliage a un comportement métallique car y'a un chevauchement entre la bande de conduction et la bande de valence au niveau de l'énergie de Fermi. Par conséquent, on peut déduire que le composé  $\text{Pd}_2\text{PrCl}$  est un vrai demi-métal ferromagnétique (DMF). L'approximation GGA+U, qui convient le mieux au calcul du gap donne une valeur de l'ordre de 0,06 eV (voir le tableau III.3).



**Figure III.3:** Calcul spin-polarisé (SP) de la structure de bande du  $\text{Pd}_2\text{PrCl}$  (a) spin majoritaires, et (b) spin minoritaires. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.



**Tableau III.3** Valeurs du gap  $E_g$  (eV) en utilisant l'approximation GGA-PBE et GGA-PBE+U

Matériaux	Méthode	$E_g$ (eV)	Band gap
Pd <sub>2</sub> PrCl	GGA-PBE	0.040	indirect ( $\Gamma$ -W)
	GGA-PBE+U	0.060	indirect ( $\Gamma$ -W)

### III.5.b Densité d'états

Nous avons procédé au calcul des densités d'états totales et partielles pour comprendre d'une façon générale la structure électronique d'un composé en détail. En tenant compte de la polarisation en spin (les spins up et down), celle-ci nous permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau et par conséquent le transfert de charge entre orbitales et atomes.

La densité d'état totale (DOS) et partielle (PDOS) a été calculée et tracée en utilisant l'approche GGA-PBE+U pour le composé Pd<sub>2</sub>PrCl dans la figure III.4 .

D'après la figure III.4, il est clair que les électrons majoritaires (spin-up) ont un caractère métallique, tandis que l'apparition d'un gap au niveau de Fermi dans le cas des spins minoritaires, confirme la propriété de demi-métallicité. Ce gap d'énergie dans le cas des électrons minoritaires indique une polarisation de spin à 100% au niveau de Fermi. La contribution des états électroniques diffère d'un atome à un autre, donc on peut tirer que l'intervalle d'énergies situées entre -1eV et 1 eV est dominé essentiellement par les états d de l'atome Pd, par contre une très faible contribution des atomes restants Pr et Cl.

### III.6 Propriétés magnétiques

Nous avons calculé le moment magnétique total et partiel aussi bien dans la région interstitielle que dans la région sphérique pour le composé Pd<sub>2</sub>PrCl, les résultats sont regroupés dans le

Tableau III.4. Le moment magnétique total calculé est un entier, avec une valeur de  $2\mu_B$  (magnétons de Bohr) par unité de formule pour  $\text{Pd}_2\text{PrCl}$  (moment magnétique total), ce qui est également une caractéristique typique des composés demi métalliques ferromagnétiques. La principale contribution au moment magnétique total provient de l'atome Pd. La contribution de Pr et de Cl est très faible comparé à Pd avec une valeur négative de Cl. Dans la méthode FP-LAPW, la région interstitielle n'est référée à aucun atome, par conséquent nous pouvons voir une faible contribution de cette région. Les résultats obtenus par les approximations GGA et GGA + U sont très proches et ne sont donc pas affectés par les approches utilisées dans notre étude.

**Tableau III.4** Valeurs des moments magnétiques,  $\mu_{\text{Total}}$  ( $\mu_B/\text{molécule}$ ), par atome  $\mu_{\text{Pd}}$ ,  $\mu_{\text{Pr}}$ ,  $\mu_{\text{Cl}}$  ( $\mu_B$ )

Matériaux	Méthode	$\mu_{\text{inters}}$ ( $\mu_B$ )	$\mu_{\text{Pd}}$ ( $\mu_B$ )	$\mu_{\text{Pr}}$ ( $\mu_B$ )	$\mu_{\text{Cl}}$ ( $\mu_B$ )	$\mu_{\text{tot}}$ ( $\mu_B$ )
<b>Pd<sub>2</sub>PrCl</b>	GGA-PBE+U	0.177	1.931	-0.053	-0.001	2.000
	GGA-PBE	0.215	1.895	-0.037	-0.009	2.000

**Figure III.4:** Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du  $\text{Pd}_2\text{PrCl}$ . La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.

## II.7 Conclusion

Des calculs détaillés ont été effectués en utilisant l'approche (FP-APW +  $l_0$ ) avec l'approche GGA-PBE, et GGA-PBE+U pour étudier les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques du composé  $\text{Pd}_2\text{PrCl}$ .

Le calcul de l'énergie totale en fonction du volume à l'aide de la GGA-PBE pour les trois configurations PM, FM et AFM, nous permet de dire que notre matériau étudié dans ce mémoire est ferromagnétiques (FM).

Le calcul de la structure de bande a montré que notre composé présente un gap séparant les états anion et cation pour la polarisation spin-bas, tandis que pour la polarisation spin-haut, les bandes de valence et de conduction se recouvrent considérablement et il n'y a aucune bande interdite (gap) au niveau de Fermi.

## REFERENCES

- [1] D. Singh, "Plane waves, pseudopotential and the LAPW method. Boston, Dordrecht," ed: London: Kluwer Academic Publishers, 1994.
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical review*, vol. 136, p. B864, 1964.
- [4] P. Blaha, "WIEN 2 k," An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 2001.
- [5] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Perdew, burke, and ernzerhof reply," *Physical Review Letters*, vol. 80, p. 891, 1998.
- [6] T. Lantri, S. Bentata, B. Bouadjemi, W. Benstaali, B. Bouhafs, A. Abbad, et al., "Effect of Coulomb interactions and Hartree-Fock exchange on structural, elastic, optoelectronic and magnetic properties of Co<sub>2</sub>MnSi Heusler: A comparative study," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 419, pp. 74-83, 2016.
- [7] V. Anisimov and O. Gunnarsson, "Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals," *Physical Review B*, vol. 43, p. 7570, 1991.
- [8] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. Lichtenstein, "First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ U method," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 9, p. 767, 1997.
- [9] S. Dudarev, G. Botton, S. Y. Savrasov, Z. Szotek, W. Temmerman, and A. Sutton, "Electronic structure and elastic properties of strongly correlated metal oxides from first principles: LSDA+ U, SIC-LSDA and EELS study of UO<sub>2</sub> and NiO," *Physica status solidi (a)*, vol. 166, pp. 429-443, 1998.
- [10] V. I. Anisimov, I. Solovyev, M. Korotin, M. Czyżyk, and G. Sawatzky, "Density-functional theory and NiO photoemission spectra," *Physical Review B*, vol. 48, p. 16929, 1993.
- [11] F. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 30, pp. 244-247, 1944.
- [12] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*, Oxford University Press, Oxford, 1985.
- [13] W. A. Harrison, *Solid state theory: Courier Corporation*, 1980.
- [15] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, "Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces," *Physical review letters*, vol. 100, p. 136406, 2008.
- [16] H. B. Pedersen and J. L. Knudsen, *Eur. J. Phys.* 38, 045003 (2017).

- [17] Z. E. WU ZJ, H. XIANG, X. HAO, X. LIU and J. MENG, *Phys. Rev. B* 76, 054115 (2007).
- [18] F. Peng, L. Han, H. Fu and X. Cheng, *Phys. Status Solidi B* 246, 1590 (2009).
- [19] R. Majumder and M. M. Hossain, *Comput. Condens. Matter* 21, e00402 (2019).
- [20] C. Liu, J. Yu, B. Zhang and X. Zhang, *Appl. Math. Model* 75, 52 (2019).
- [21] S. Ahmad, M. Shafiq, R. Ahmad, S. Jalali-Asadabadi and I. Ahmad, *J. Rare Earths* 36, 1106 (2018).
- [22] C. Zener, *Phys. Rev* 82, 403 (1951).
- [23] V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, Y. Ma, Y. Xie, A. Svane and O. Eriksson, *Phys. Rev. B* 80, 125108 (2009).
- [24] X. Wang, Z. Cheng, J. Wang and G. Liu, *J. Mater. Chem. C* 4, 8535 (2016).
- [25] P. Mott, J. Dorgan and C. Roland, *J. Sound Vib.* 312, 572 (2008).

## **Conclusion Générale**

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs selon les premiers principes (calculs ab-initio) en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel maximal (FP-LAPW) et implémentée dans le package Wien2k pour l'étude des propriétés physiques du matériau Heusler Pd<sub>2</sub>PrCl.

En ce qui concerne le matériau l'approximation GGA-PBE a été requise pour étudier les propriétés structurales, on a pu ainsi déterminer les paramètres du réseau d'équilibre ( $a$ ), le module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivée ( $B'$ ), nous notons aussi que notre composé est stable dans la phase ferromagnétique.

Pour calculer la structure de bandes électroniques et la densité d'états du composés Heusler Pd<sub>2</sub>PrCl, les deux approximations GGA-PBE et GGA+u a été sollicitée. D'après les propriétés électroniques, les résultats montrent que cet alliage Heusler les structures de bande spin-haut sont métalliques, alors que celles du spin-bas sont décrits par une bande interdite (un gap) au niveau de Fermi, avec un moment magnétique total entier de  $2 \mu_B$ .

Le comportement élastique est d'un très grand intérêt pour divers domaines technologiques. Nos résultats montrent que les constantes  $C_{ij}$  sont toutes positives. Les modules d'élasticités sont calculés suivant l'approximation de Hill, les résultats obtenus pour le module de compression  $B$ , le module de cisaillement  $G$  et le module de Young  $E$ , montrent que notre composé est ductile, anisotrope et mécaniquement stable.