



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
People's Democratic Republic of Algeria  
العلمي البحث و العالي التعليم وزارة  
Ministry of Higher Education and Scientific Research  
مستغانم - باديس بن الحميد عبد جامعة  
Abdel Hamid Ibn Badis University - Mostaganem  
التكنولوجيا و العلوم كلية  
Faculty of Sciences and Technology  
الطرائق هندسة قسم  
Department of Process Engineering



N° d'ordre : M2...../GPM/2021

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

**Filière : Génie des procédés**

**Option : Génie des procédés des matériaux**

### Thème

**Etude des Propriétés Structurales, Magnétiques et  
Optoélectroniques des demi Heusler CrNiZ (Z=Al, Si et As)**

Présenté par

- 1- ABER Djilali
- 2- LOUALI Afif

Devant le jury composé de :

Président :	<b>CHOUAIIH Abdelkader</b>	Pr	Université de Mostaganem.
Examinatrice :	<b>BENATMANE Saadiya</b>	MCA	Université de Mostaganem
Examinatrice :	<b>ZIAN Samira</b>	MCA	Université de Mostaganem
Examinatrice :	<b>DIB Hanaa</b>	MCA	Université de Mostaganem
Encadrante :	<b>BENOSMANE Wiame</b>	MCB	Université de Mostaganem
Co-Encadrante :	<b>CHERID Samira</b>	MCA	Université de Mostaganem

Année Universitaire : 2020/2021

**Abstract:**

The present work performs self-consistent ab initio full potential-linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within the frame work of the spin-polarized density functional theory (DFT) to study the structural, electronic, magnetic and optical properties of the half Heusler alloys CrNiZ ( $Z = \text{Al, Si and As}$ ) in all three phases ( $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  phases) using generalized gradient approximation (GGA) by Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE). We have calculated the lattice parameters, bulk modulus and the first pressure derivatives of the bulk modulus, spin-polarized band structures, and total and partial densities of states. The obtained results of the spin-polarized band structure and the density of states show that the minority-spin electrons have metallic but the majority-spin bands are metallic. Total magnetic moments are an integer, which proves that these compounds are half-metals. Finally, we calculated the optical properties such as complex dielectric functions, refractive index and absorption coefficient. Thus, it is clear by the results obtained that our compound CrNiAl is candidate material for future spintronic applications.

**Keywords:** Half Heusler alloys; Electronic structure; Magnetic moments; Optical properties.

**Résumé :**

Le présent travail effectue une méthode d'onde plane augmentée linéarisée à potentiel complet auto-cohérente ab initio (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité polarisée en spin (DFT) pour étudier les propriétés structurelles, électroniques, magnétiques et optiques de la demi Heusler allie CrNiZ ( $Z = \text{Al, Si et As}$ ) dans les trois phases (phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) par Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE). Nous avons calculé les paramètres du réseau, les modules de volume et les premières dérivées de pression des modules de volume, les structures de bandes polarisées en spin et les densités d'états totales et partielles. Les résultats obtenus de la structure de bande polarisée en spin et de la densité d'états montrent que les électrons à spin minoritaire sont métalliques mais que les bandes à spin majoritaire sont métalliques. Les moments magnétiques totaux sont un nombre entier, ce qui prouve que ces composés sont des demi-métaux. Finalement nous avons calculé les propriétés optiques du composé CrNiAl, les résultats obtenus que le composé CrNiAl est un bon candidat pour des futures applications spintroniques.

**Mots-clés :** Alliages demi-Heusler ; Structure électronique ; Moments magnétiques ; Propriétés optiques.

## الملخص:

ينفذ العمل الحالي طريقة الموجة المستوية المعززة الكاملة المحتملة (FP-LAPW) ذات التماسك التلقائي من *ab initio* في إطار النظرية الوظيفية لكثافة الاستقطاب الدوراني (DFT) لدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية. يجمع *half Heusler* بين  $Z = Al$  و  $CrNiZ$  و  $Si$  و  $As$  (في المراحل الثالث) و مراحل (باستخدام تقريب التدرج المعمم) (GGA) بواسطة Perdew - Burke - Ernzerhof (PBE). قمنا بحساب المعلمات الشبكية، ومعاملات الحجم ومشتقات الضغط الأولى لوحدة الحجم، وهياكل النطاق المستقطب الدوراني والكثافة الكلية والجزئية للحالات. تُظهر النتائج التي تم الحصول عليها من بنية النطاق المستقطب الدوراني وكثافة الحالات أن إلكترونات أقلية الدوران معدنية ولكن نطاقات الغالبية المغزلية معدنية. مجموع اللحظات المغناطيسية عبارة عن عدد صحيح، مما يثبت أن هذه المركبات عبارة عن أنصاف معادن. أخيرًا قمنا بحساب الخصائص البصرية لمركب  $CrNiAl$ ، والنتائج التي تم الحصول عليها أن مركب  $CrNiAl$  هو مرشح جيد للتطبيقات *spintronic* المستقبلية.

**الكلمات المفتاحية:** سبائك نصف هيوسلر؛ الهيكل الإلكتروني لحظات مغناطيسية الخواص البصرية.

# Remerciements

Tout d'abord, je remercie DIEU le tout puissant de m'avoir donné le courage, la patience et la force durant toutes ces années d'étude.

La majeure partie de ce travail a été réalisée au Laboratoire de Technologie Et Des Propriétés Du Solide à l'Université Abdelhamid Ibn-Badis, Faculté des Sciences et de la Technologie, Mostaganem. Je tiens en premier lieu à remercier le directeur du laboratoire respectif pour son accueil : Mr A. CHOUAÏH, J'exprime toute ma reconnaissance à mes encadreur Mme W.BENOSMANE et Mme S. CHERID maître de conférences à l'Université de Mostaganem pour leur suivi de ce mémoire.

Je tiens à remercier vivement Mme S. BENATMANE, Mme. S. ZIANE et Mme. H. DIB maître de conférences à l'université de Mostaganem d'avoir accepté d'évaluer la qualité de ce travail en tant que rapporteurs. Ma profonde gratitude à Mr A. CHOUAÏH professeur à l'université de Mostaganem d'avoir accepté présider mon jury de mémoire.

Un grand MERCI à mes chers parents qui m'ont soutenu tout au long de ma vie, pour leur encouragement, leur fierté ..., je ne serai jamais allée si loin sans leur amour. Je remercie tout particulièrement ma famille et mes amis qui m'ont aidé le long de cette année.

Merci à tous

# Dédicace

**J**e dédie ce modeste travail

**A mes très chers parents :** ici, les mots ne suffisent guère pour exprimer l'amour et l'attachement que j'ai pour vous.

**A mes frères et sœurs,** en témoignage de ma gratitude et mon profond respect.

**A ma famille,** pour leur soutien et encouragement.

**A tous mes amis,** pour leur conseil et les souvenirs des bons moments passés ensembles.

**Enfin,** A tous ceux que j'aime et qui m'aiment.

# Table des Matières

Résumé	
Remerciements	
Dédicaces	
Table des Matières	
Liste des Tableaux	
Liste des Figures	
<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I Généralités sur les alliages Heusler</b>	
I.1.Introduction.....	5
I.2 Matériaux à structures Heusler. ....	5
I.3 Nomenclature des alliages Heusler .....	6
I.3.1. Alliage Heusler .....	6
I.3.2. Alliage demi Heusler .....	7
I.4 Structure cristalline .....	8
I.5 Caractéristiques et applications des Heuslers.....	10
I.6 Conclusion .....	14
Références bibliographiques .....	15
<b>Chapitre II Méthodes de calcul</b>	
II.1 Introduction .....	18
II.2 Equation de Schrödinger.....	18
II .3. Approximation de Born-Oppenheimer .....	19
II .4. Approximation de Hartree .....	20
II .5. Approximation de Hartree-Forck .....	21
II .6. Théorie de la fonctionnelle de la densité .....	22
II.6.1 Théorie d'Homberg et Kohn.....	22
II.6.2 Equation de Kohn et Sham .....	24
II.7. Différents types de la fonctionnelle d'échange et de corrélation... ..	25
II.7.1 Approximation de la Densité locale (LDA) .....	25
II.7.2. Approximation du Gradient généralisé (GGA) .....	26
II.7.3. Approximations avec la correction de d'Hubbard (GGA+U) .....	27
II.7.4. Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ.....	27

## Table des Matières

II.8. Méthodes des ondes planes linéarisées à Potentiel Total (FP-LAPW).....	28
II .8.1. Méthode des ondes planes (APW).....	29
II.8.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).....	31
II.8.3. Principe de la méthode FP-LAWP .....	33
II.9. Code Wien2k .....	33
II.10 Conclusion... ..	36
Références bibliographiques .....	37

### Chapitre III : Résultats & discussions

III.1. Introduction... ..	40
III.2. Détails de calcul .....	40
III.3. Prpriétés Structurales.....	42
III.4. Propriétés électroniques .....	46
III.4.1. Structure de bande électroniques.....	47
III.4.2. Densité d'état .....	49
III.5. Propriétés magnétiques.....	51
III.6. Propriétés optiques .....	51
III.6.1. Fonction diélectrique.....	52
III.6.2. Coéfcient d'absorption... ..	54
III.6.3. L'indice de réfraction.....	54
III.7. Conclusion... ..	56
Références bibliographiques .....	57
<b>Conclusion Générale .....</b>	<b>60</b>

# LISTE DES TABLEAUX

**Tableau I.1** : Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b .....8

**Tableau I.2** : Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés semi Heusler..... 10

**Tableau III.1** : Les positions occupés par les atomes Cr, Ni et Z dans les phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\delta$ .....41

**Tableau III.2** : Valeurs calculées du paramètre de maille ( $a_0$ ) Module de compression (B) et dérivée du module de compression (B'), différence d'énergie entre l'antiferromagnétique (AFM) et le ferromagnétique (FM) ( $E_{AFM}-E_{FM}$ ) du demi-Heusler CrNiZ ( $Z = Al, Si$  et  $As$ ) pour les phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\delta$ , respectivement .....46

**Tableau III.3** : Moment magnétique total et partiel en  $\mu_B$  pour les composés CrNiZ ( $Z = Al, Si$  et  $As$ ) dans leur état d'équilibre pour la phase  $\delta$ .....51



# LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1</b> : Tableau périodique formant les composés Heusler .....	7
<b>Figure I.2</b> : Maille élémentaire de la structure Heusler .....	9
<b>Figure I.3</b> : Structures (régulière et inverse) des alliages Full-Heusler .....	10
<b>Figure I.4</b> : Illustration des dispositifs de base pour la spintronique. Dans la partie supérieure, des multicouches GMR. Dans la partie inférieure, un dispositif TMR.....	13
<b>Figure II.1</b> : Potentiel Muffin-Tin (MT) .....	29
<b>Figure II.2</b> : Organigramme du code Wien2K .....	35
<b>Figure III.1</b> : Représentation des structures cristallines des demi Heusler CrNiZ (Z = Al, Si et As) dans les trois phases $\alpha$ , $\beta$ et $\delta$ .....	41
<b>Figure III.2</b> : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des demi Heuslers CrNiAl, CrNiSi et CrNiAs dans les trois phases $\alpha$ , $\beta$ et $\delta$ .....	44
<b>Figure III.3</b> : L'énergie totale en fonction du volume pour les états ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM) non magnétique (NM) des composé demi Heuslers CrNiAl, CrNiSi et CrNiAs dans la phase $\delta$ .....	49
<b>Figure III.4</b> : Structures de bandes des composés demi-Heusler CrNiAl, CrNiSi et CrNiAs en utilisant l'approximation GGA dans la phase $\delta$ .....	50
<b>Figure III.5</b> : Densité d'état totale et partiel des composés demi Heuslers CrNiAl, CrNiSi et CrNiAs en utilisant GGA dans la phase $\delta$ .....	53
<b>Figure III.6</b> : Fonction diélectrique du composé CrNiAl: $\epsilon_1(\omega)$ la partie réelle et $\epsilon_2(\omega)$ la partie imaginaire.....	54
<b>Figure III.7</b> : Variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'absorption $a(\omega)$ en fonction de l'énergie du demi Heusler CrNiAl dans la phase $\delta$ .....	54

# **Introduction Générale**

### **Introduction générale :**

Ces dernières décennies ont été signés par le développement scientifique et technologique, tel que la télévision HD, la téléphonie mobile, internet à haut débit, l'électronique dans l'automobile et d'autres applications dans l'industrie moderne comme la photovoltaïque, l'énergie renouvelable (panneaux solaires...), nanosciences, nanotechnologies, ... et d'autre domaine des capteurs et de l'électronique, qui ont augmenté le besoin de stockage de la chaleur et la capacité de transfert de l'information. Il devient alors essentiel d'utiliser des dispositifs électromécaniques et électroniques.

Pour cela, il est nécessaire de connaître la caractérisation des matériaux, qui sont la base de tout développement technologique et qui feront la patte de tout dispositif électronique utilisé dans l'industrie moderne et technologique.

La classification des matériaux dépend de l'application souhaitée. En particulier, pour une application optoélectronique ou photovoltaïque on s'intéresse aux alliages Heusler.

Les alliages Heusler ont été découverts par Friedrich Heusler au début du XX<sup>ème</sup> siècle. Leur principale caractéristique était alors d'être un alliage ferromagnétique sans qu'aucun de leurs constituants ne le soit (le premier matériau était composé de Cu, Mn et Al ; le  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ ). Cet état magnétique est dû à un arrangement et une distribution particulière de certains atomes qui joue un rôle majeur sur leurs propriétés physiques.

Depuis la prédiction de la demi-métallicité de l'alliage Heusler NiMnSb par De Groot et al. en 1983 [1], l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à avoir des intérêts à la fois théoriques et expérimentaux et surtout en spintronique [2].

Généralement, les composés Heusler appartiennent à un groupe de composés ternaires intermétallique avec une composition stoechiométrique  $\text{X}_2\text{YZ}$  avec une structure de type L21 un grand nombre de ces matériaux sont ferromagnétiques [3]. X et Y sont des métaux de transition et Z est un généralement un élément non magnétique de groupe V. Y peut être également remplacé par un élément des terre rares. La structure L21 se compose d'une maille primitive fcc avec à base de quatre atomes. On remarque que le matériau  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  est ferromagnétique même que ses éléments constituants ne sont pas magnétique [4].

Les applications de la spintronique s'avèrent importantes dans le domaine du stockage des données (stocker l'information de manière beaucoup plus dense et compacte que l'électronique

traditionnelle), des applications en enregistrement magnétique, en électronique et en information quantique).

Notre travail s'articule autour de trois chapitres mis à part l'introduction et la conclusion générales, ce mémoire :

- Le premier chapitre, présente des généralités sur les Full Heuslers  $X_2YZ$  et les demi Heuslers  $XYZ$ , et particulièrement, les matériaux  $CrNiZ$  ( $Z=Al, Si$  et  $As$ ) et leurs caractéristiques selon leurs domaine d'application.
- Le second chapitre, donne un aperçu sur cadre théorique suivi par le code de calcul utilisé au cours de ce travail, particulièrement les fondements de la DFT, plusieurs approximations ont été utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation, la méthode FP-LAPW et une description de code de calcul Wien2k employé pour simuler les propriétés structurales, magnétiques et optoélectroniques de nos matériaux.

Ces deux premiers chapitres permettent d'apporter les éléments nécessaires à la compréhension du sujet.

- Le chapitre trois regroupe tous les résultats de nos calculs avec une interprétation parallèle.

## Références Bibliographiques :

- [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):20242027, June 1983.
- [2] F. Heusler, *Verh DPG* 5(1903) 219
- [3] Tanja Graf, Claudia Felser, and Stuart S. P. Parkin. Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in Solid State Chemistry*, 39:1, 2011.
- [4] M. P. Raphael, B. Ravel, Q. Huang, M. A. Willard, S. F. Cheng, B. N. Das, R. M. Stroud, K. M. Bussmann, J. H. Claassen, and V. G. Harris. Presence of antisite disorder and its characterization in the predicted half-metal  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ . *Physical Review B*, 66:104429, 2002.

# **Chapitre I**

## **Généralités sur les alliages Heusler**

### I.1 Introduction :

La Spintronique est devenue indispensable dans le domaine de stockage et transport de l'information. Elle est découverte en 1988, suite à la découverte de la magnétorésistance géante par Albert Fert en France et Peter Grunberg en Allemagne. Cette découverte a été la première utilisation de la polarisation en spin des électrons dans le cadre de l'électronique, c'est-à-dire du transport de charge. Elle exploite la propriété quantique de spin des électrons, et la manipulation de l'orientation de l'aimantation dans des dispositifs par une excitation externe tel qu'un champ magnétique, et cela nécessite le magnétisme qui manifestent d'autant plus fort dans certains matériaux appelés matériaux magnétiques. Le magnétisme est le domaine de la physique où on étudie les propriétés magnétiques, dues aux moments magnétiques des particules qui constituent la matière.

Le magnétisme est le domaine de la physique où on étudie les propriétés magnétiques, dues aux moments magnétiques des particules qui constituent la matière.

La spintronique nécessite des matériaux qui possèdent une forte polarisation en spin, comme les demi-métaux les matériaux demi-métalliques sont caractérisés par un taux de 100% de polarisation en spin au niveau de Fermi présentent une faible résistance pour un type de spin et une grande résistance pour l'autre type et donc de fort effets magnéto-résistifs (magnétorésistance tunnel et magnétorésistance géante)

Ces matériaux sont donc des sources idéales pour les courants fortement polarisés en spin permettant de réaliser des taux de magnétorésistance très élevés, une faible densité de courant de retournement d'aimantation dans les dispositifs à base de transfert de spin, et pour une injection efficace de spin dans les semiconducteurs. Théoriquement, certains types de matériaux, tels que  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [1,2]  $\text{CrO}_2$  [3] les perovskites à valence mixte [4] et les alliages de Heusler [5-6], ont été prédits comme étant des demi-métaux.

### I.2 Matériaux à structure Heusler :

La première découverte de la famille des alliages d'Heusler remonte à 1903 [7]. Ces composés ont été découverts par l'ingénieur allemand Friedrich Heusler durant cette année, qu'il travaillait sur le ferromagnétisme de  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  qui se comporte comme un matériau ferromagnétique, alors que ses propres éléments ne sont pas des matériaux magnétiques en eux-mêmes. Et c'est en 1963, qu'il a été prouvé que la contribution principale de l'atome Mn qui est dominante au moment magnétique de spin dans les alliages  $\text{Cu}_2\text{MnSb}$  [8]. Selon

ces larges éventails de propriétés, ces composés peuvent avoir le caractère des demi-métaux, des semi-conducteurs, des supraconducteurs et bien d'autres [9]... Cette famille de matériaux comprend maintenant plus de 1000 composés, connus sous le nom des alliages Heusler, qui présentent un intérêt important dans le domaine de la recherche pour les applications de l'électronique de spin (la spintronique) [10], dans des dispositifs magnéto-électroniques, la magnétorésistance à tunnel (TMR), les capteurs magnétiques.

### I.3 Nomenclature des alliages Heusler:

Selon leur composition chimique, les alliages Heusler peuvent être décomposés en deux grandes familles :

#### 1.3.1 Alliages Heusler :

Les Heuslers ont la formule générale  $X_2YZ$  où  $X$  et  $Y$  sont souvent des métaux de transition et  $Z$  est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Les combinaisons des alliages Heusler principales sont présentées dans la **Figure 1.1** avec la stœchiométrie 2:1:1. Dans des rares cas, l'élément  $Y$  peut être un élément des terres rares, ou un métal alcalinoterreux. Généralement, l'atome doublé  $X$  se situe au début de la formule, et l'atome  $Z$  du groupe III, IV ou V à la fin, comme par exemple le  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  [11,12]. On peut trouver des exceptions où l'ordre de classement suit l'échelle de l'électronégativité, soit par exemple l'élément  $\text{LiCu}_2\text{Sb}$  [13].



**$X_2YZ$  Heusler compounds**

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

Figure I.1 : Tableau périodique formant les composés Heusler

### I.3.2 Alliage demi Heusler:

Les alliages semi-Heusler sont de la forme XYZ, ils sont constitués de deux parties, une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique. Dans la littérature, la nomenclature varie en triant les éléments par ordre alphabétique, selon leur électronégativité ou aléatoirement, et donc, toutes les permutations sont possibles à trouver. L'élément le plus électropositif est placé au début de la formule. Il peut être un métal de transition ou un élément des terres rares. L'élément le plus électronégatif se trouve à la fin et c'est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple, LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn. Le mauvais choix de la position atomique des éléments X, Y et Z choisi dans les modèles théoriques mènent à des mauvais résultats [14].

### I.4 Structure cristalline :

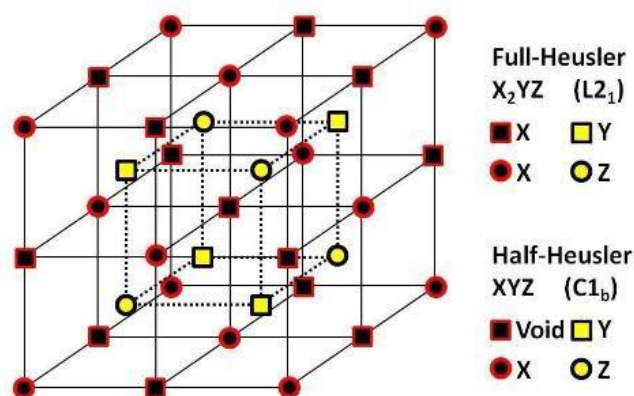
Les alliages d'Heusler sont habituellement répartis en deux modèles différents demi-Heusler de formule XYZ et full-Heusler de formule  $X_2YZ$ . Ces alliages Heusler se cristallisent dans la structure  $L2_1$  correspond au groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  (groupe spatial n° 225) avec  $Cu_2MnAl$  ( $L2_1$ ) comme prototype [12,13]. Les atomes X occupent la position 8c (1/4, 1/4, 1/4), les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2) respectivement.

La maille cristalline des composés half Heusler (XYZ) cristallisent dans une structure cubique non centrosymétrique (numéro de groupe spatial 216,  $F\bar{4}3m$ , C1b). Les sites de Wyckoff 4a (0,0,0), 4b (1/2,1/2,1/2), et 4c (1/4,1/4,1/4) sont occupés par les atomes X, Y et Z respectivement. Ce type est dérivé de la structure Full-Heusler  $L2_1$  en laissant un des sites X vacant. Cette structure semi-Heusler est caractérisée par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc), dont chacun est occupé par les atomes X, Y et Z [15]. Cette structure admet trois possibilités d'arrangements atomiques non équivalents résumés dans le Tableau I.1 :

**Tableau I.1 :** Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b.

	<b>4a</b>	<b>4b</b>	<b>4c</b>
<b>I</b>	X	Y	Z
<b>II</b>	Z	X	Y
<b>III</b>	Y	Z	X

Un schéma des mailles d'un Full-Heusler et d'un Half-Heusler sont montrées sur la.



**Figure I.2 :** La maille élémentaire de la structure Heusler

Les caractéristiques des matériaux Heuslers sont fortement dépendantes de l'arrangement atomique. Une intermixture partielle peut modifier distinctement la structure électronique. Comme décrit précédemment, les composés semi-Heusler sont des structures tétraédriques remplies et qui sont étroitement liées aux semi-conducteurs binaires. L'interaction de liaison covalente joue un rôle important et leur ordre cristallin est conservé à la température de composition [16]. Ainsi, un désordre structural conduisant à une occupation des sites de réseau vacants ne se produit que rarement dans les composés semi-Heusler, alors que les phases  $X_2YZ$  présentent souvent des quantités considérables de désordre atomique.

Il existe un autre type de structure appelée structure Heusler inverse, elle est observée si le numéro atomique de Y est plus élevé de celui de X de la même période ( $Z(Y) > Z(X)$ ), mais elle peut être aussi observée dans les alliages des métaux de transition de différentes périodes [17]. De même on peut distinguer entre les alliages Heusler inverses et les alliages Heusler directs par la formule  $(XY)X'Z$ . Cette structure Heusler inverse est souvent observée pour les solides avec  $Z(Y) > Z(X)$  comme illustré dans la Figure I.3. Un exemple qui a été montré est le  $Mn_2CoSn$  ou  $(MnCo)MnSn$  [18,19].

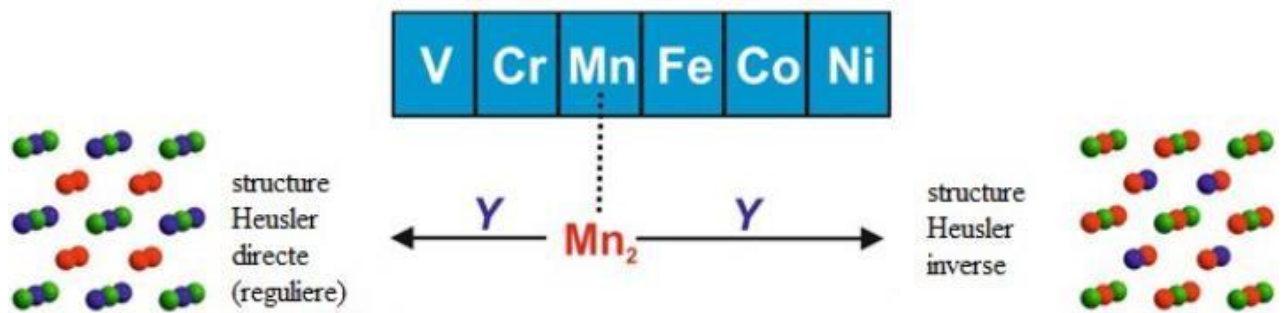


Figure I.3 : Structures (régulière et inverse) des alliages Full-Heusler

Dans la structure semi-Heusler différents types de désordre atomique sont possibles (tableau I.2)

Tableau I.2 : Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés semi Heusler

Occupation des sites	Formule générale	Type de structure ICSD	SB	Pearson	Groupe d'espace
X, X', Y, Z	XX'YZ	LiMgPdSn	Y	cF16	F-43m(N°. 216)
X=X, Y, Z	X2YZ	Cu <sub>2</sub> MnAl	L21	cF16	Fm-3m(N°. 225)
X, X'=Y, Z	XX2'Z	CuHg <sub>2</sub> Ti	X	cF16	F-43m(N°. 216)
X=X'=Y, Z	X3Z	BiF <sub>3</sub>	DO3	cF16	Fm-3m(N°. 225)
X=X', Y=Z	X2Y2	CsCl	B2	cP2	Pm-3m(N°. 221)
X=Y, X'=Z	X2X2'	NaTl	B32a	cF16	Fd-3m(N°. 227)
X'=X'=Y=Z	X4	W	A2	cI2	Im-3m(N°. 229)

### I.5 Caractéristiques et applications des Heuslers :

Les alliages Heusler offrent une vaste série de propriétés et d'applications, en raison de leurs compositions chimiques (nature des atomes qui les constituent) et la microstructure (la position des atomes constitutifs).

Les alliages Heusler sont des matériaux prometteurs pour les applications spintroniques, parce que à une température donnée un certain matériau d'entre eux ont [13] offrent le caractère demi-métallique. De plus, ils ont structure une cristallographique compatible avec celle des matériaux semiconducteurs utilisés dans l'industrie: alternateurs,

transformateurs (indispensables à la production et au transport de l'électricité), machines de toutes sortes, capteurs,... au niveau du transport : tous les moteurs électriques automobile, trains, avions,... au niveau ménager : réfrigérateurs, tables chauffantes à induction,... au niveau de l'horlogerie: montres à aiguilles non mécaniques,... au niveau informatique : enregistrement magnétique des ordinateurs au niveau de la santé : imagerie par résonance magnétique, ....

Par ailleurs, en 2002, Galanakis et al. [20,21] ont prédit que les alliages Full-Heusler sont également des demi-métaux. En effet, ce caractère intrinsèque leur permet d'être des matériaux prometteurs pour l'industrie des dispositifs spintroniques. Ces dispositifs exploitent les propriétés de magnétorésistance géante, dont la découverte de l'effet de magnétorésistance géante (GMR) dans les multicouches et sandwichs magnétiques en 1986 par P. Grünberg [22] et A. Fert [23] a révolutionné le domaine de la technologie de l'information. Pour cette découverte exceptionnelle, ils ont reçu le prix Nobel de physique en 2007.

Aujourd'hui, nous sommes en contact avec la spintronique dans notre vie quotidienne, par les vanes de spin basées sur l'effet GMR, qui sont utilisées dans les disques durs magnétiques. Dans une telle vane de spin, deux couches magnétiques prennent en sandwich une très mince entretoise métallique non magnétique. Si l'aimantation des deux couches ferromagnétiques est alignée dans la direction parallèle, la résistance du dispositif est faible, tandis que la résistance est élevée, si les couches ferromagnétiques sont alignées antiparallèlement.

La Figure **I.4** présente un exemple d'un tel système Fe-Cr-Fe multicouche est présenté [23].

En appliquant un champ magnétique, la résistivité de ces empilements peut être diminuée par des ordres de grandeur. En fonction de l'épaisseur des couches d'espacement Cr, l'échange entre les couches de couplage entre les couches de Fe passe d'un état ferromagnétique (parallèle) à un état antiferromagnétique (anti parallèle).

Les mesures de la résistivité électrique montrent qu'un échange antiferromagnétique conduit à une forte résistance, qui peut être modifiée en appliquant des champs magnétiques externes. La résistivité diminue lorsque la configuration de l'aimantation dans les couches voisines de Fe est changée de l'état antiparallèle à l'état parallèle. Les électrons orientés de spin des couches de Fe sont accélérés par un champ électrique

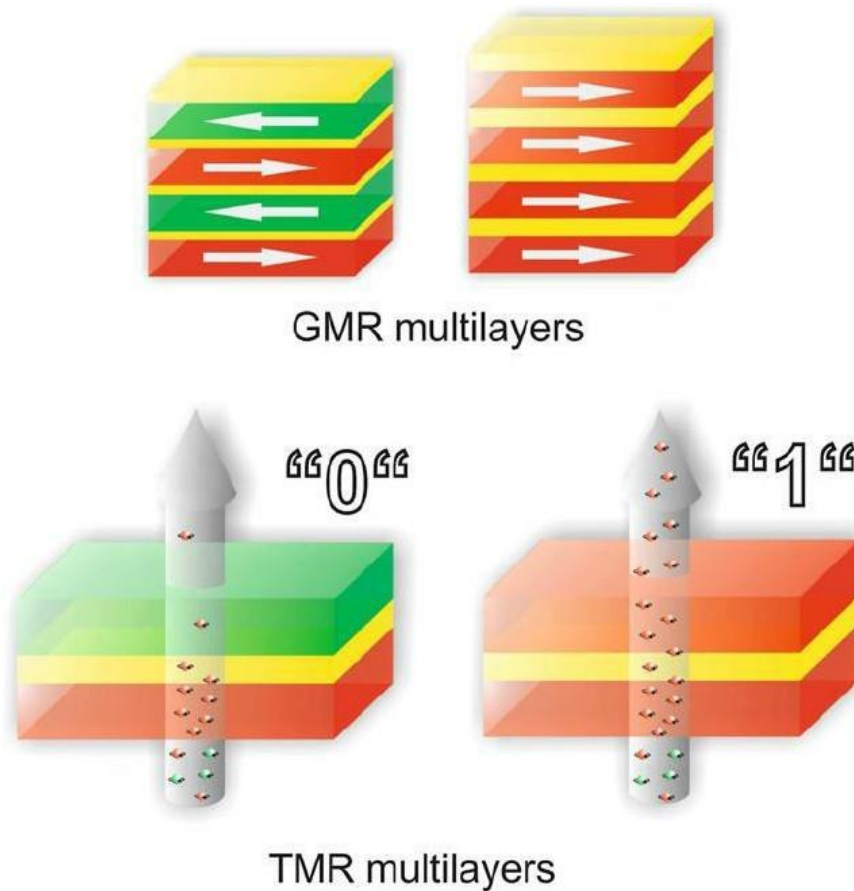
appliqué, jusqu'à ce qu'ils rencontrent un centre de diffusion. À condition que l'épaisseur de la couche intermédiaire soit inférieure à la longueur de cohérence, l'électron arrive à l'interface de la couche ferromagnétique voisine, portant toujours son orientation de spin initiale. Dans le cas des couches ferromagnétiques couplées de Fe, nous avons une forte probabilité pour que l'électron dans la couche adjacente, grâce à l'orientation de spin correspondante. Si le couplage d'échange est antiferromagnétique, les électrons sont fortement dispersés à l'interface, résultant en une résistance élevée.

D'autre part, une tête de lecture ou un dispositif de détection magnétique est constitué d'un matériau de film mince multicouche avec une alternance de métaux ferromagnétiques et non magnétiques. En fait, IBM a introduit ces appareils en 1997 [24]. Dans un dispositif GMR le courant peut circuler soit d'une façon perpendiculaire aux interfaces (CPP, current-perpendicular-to-plane), ou parallèlement aux interfaces (CIP, current-inplane).

La GMR a été découverte dans une configuration CIP, mais la configuration CPP montre des effets encore plus importants. Une vanne de spin est constituée de deux couches ferromagnétiques prenant en sandwich une couche de métal non magnétique mince. L'une des couches magnétiques est «épinglée» par un matériau antiferromagnétique, et est donc insensible aux champs magnétiques modérés, la seconde couche est "libre", c'est à dire son aimantation peut être orientée par l'application de petits champs magnétiques.

Les vannes de spin GMR ont conduit à une augmentation spectaculaire de la densité de stockage, mais le développement des nouvelles technologies avec des vitesses incroyablement élevées, l'ère de la GMR est remplacée par des dispositifs à effet tunnel dépendant du spin. Le remplacement de l'entretoise métallique par un cordon de matériau isolant résulte en une augmentation de la magnétorésistance par un facteur de 10 par rapport aux vannes de spin GMR. Comme l'effet est basé sur l'effet tunnel des électrons à travers une barrière isolante, ces nouveaux appareils sont connus comme des jonctions tunnel magnétiques (MTJs) ou appareils à magnétorésistance tunnel (TMR) (Voir Figure I.4) [25].





**Figure I.4** : Illustration des dispositifs de base pour la spintronique. Dans la partie supérieure, des multicouches GMR. Dans la partie inférieure, un dispositif TMR.

Fait intéressant, le but ultime de la spintronique repose sur quelques points, c'est à dire un dispositif tunnel avec un effet de magnétorésistance de plusieurs milliers de pour cent, peut être atteint par deux techniques différentes. La première consiste à concevoir la barrière d'isolation, et l'autre à développer de nouveaux matériaux d'électrodes avec 100 % de polarisation de spin. Les candidats potentiels sont les oxydes ferromagnétiques semi-métalliques ainsi que des métaux ferromagnétiques semi-métalliques, tels que les composés Heusler. En particulier, les matériaux Heusler à base de  $\text{Co}_2$  ont été intensément étudiés en raison de leur fort potentiel de nouveaux matériaux d'électrodes dans des dispositifs spintroniques, tels que les jonctions tunnel magnétiques (MTJs) [28-29-30], les appareils à magnétorésistance géante (GMR) [26,27], et pour l'injection de spin des électrodes ferromagnétiques dans les semi-conducteurs [28].

### I.6 Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons donné un aperçu sur les matériaux à structure Heusler de deux types : Full Heusler de la forme  $X_2YZ$ , et demi Heusler de la forme  $XYZ$ .

Nous avons présenté des généralités sur les alliages Heusler selon leurs structures cristallines, et leurs caractéristiques, ainsi que l'intérêt de ces derniers suivant leurs propriétés d'usage. Par la suite nous avons abordé les différents domaines d'application qui sont dus à leurs propriétés intéressantes.

Dans le chapitre suivant, nous présenterons un aperçu sur cadre théorique en particulier les fondements de la DFT suivi par une description de code de calcul Wien2k.



### Références bibliographiques:

- [1] A. Yanase and K. Siratori, “Band Structure in the High Temperature Phase of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,” *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 53, no. 1, pp. 312–317, Jan. 1984.
- [2] Z. Zhang and S. Satpathy, “Electron states, magnetism, and the Verwey transition in magnetite,” *Phys. Rev. B*, vol. 44, no. 24, pp. 13319–13331, Dec. 1991.
- [3] K. Schwarz, “ $\text{CrO}_2$  predicted as a half-metallic ferromagnet,” *J. Phys. F Met. Phys.*, vol. 16, no. 9, pp. L211–L215, Sep. 1986.
- [4] J.-H. Park, Vescovo E., Kim H.-J., Kwon C., Ramesh R., and Venkatesan T., “Direct evidence for a half-metallic ferromagnet,” *Nature*, vol. 392, pp. 794–796, Apr. 1998.
- [5] H. C. Kandpal, G. H. Fecher, and C. Felser, “Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based Heusler compounds,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 6, pp. 1507–1523, Mar. 2007.
- [6] 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.
- [7] Friedrich Heusler. Über magnetische Manganlegierungen. *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 5 :219, 1903.
- [8] A. J. Bradley and J. W. Rodgers. *The Crystal Structure of the Heusler Alloys*. *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 144(852) :340359, March 1934.
- [9] 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) :20242027, June 1983.
- [10] F. Heusler, *Verh DPG* 5(1903) 219,
- [11] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, *Phys Rev B* 68 (2003)104330.
- [12] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, *Phys Rev Lett* 79 (1997) 1909.
- [13] M. Morcrettea, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstromb, J.T. Vaugheyc, M.M. Thackerayc, *Electrochim Acta* 52 (2007) 5339.
- [14] H.Zenasni. Étude théorique des propriétés magnétiques, électronique et structurales des alliages de Heusler. Université de Tlemcen.6.2013.
- [15] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, *Landolt-Börnstein - group III condensed matter*, vol. 19C. Berlin: Springer; 1988. 75-184.

- [16] I. Skovsen, L. Bjerg, M. Christensen, E. Nishibori, B. Balke, C. Felser, B. B. Iversen, Dalton Trans 39 (2010) 10154.
- [17] O. Heusler, Ann Phys 19 (1934) 155. [12] V.V. Surikov, V.N. Zhordochkin, T.Y.
- [18] Astakhova, Hyperfine Interact 59 (1990)469.
- [19] N. Lakshmi, A. Pandey, K. Venugopalan, Bull Mater Sci 25 (2002) 309.
- [20] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic heusler alloys. Phys. Rev. B, 66 :134428, 2002.
- [21] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. Slater-pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-heusler alloys. Phys. Rev. B, 66 :174429, 2002.
- [22] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, H. Sowers, Phys Rev Lett 57 (1986) 2442.
- [23] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, Phys Rev Lett 61 (1988) 2472.
- [24] P. Ball, Nature 404 (2000) 918.
- [25] J.S. Moodera, J. Nassar, G. Mathon, Annu Rev Mater 29 (1999) 381.
- [26] K. Yakushiji, K. Saito, S. Mitani, K. Takanashi, Y.K. Takahashi, K. Hono, Appl Phys Lett 88 (2006) 222504.
- [27] K. Nikolaev, P. Kolbo, T. Pokhil, X. Peng, Y. Chen, T. Ambrose, Appl Phys Lett 94 (2009) 222501.
- [28] C. Dong, X.Y. Adelman, J.Q. Xie, C.J. Palmstrom, L.X.J. Strand, P.A. Crowell, Appl Phys Lett 86 (2005) 102107.

# **Chapitre II**

## **Méthodes de calcul**

## II.1 Introduction :

Le calcul des propriétés physique et chimiques des solides au niveau atomique est apparu au cours des dernières décennies, il est basé essentiellement sur une description empirique des interactions entre les électrons et les noyaux, que nous pouvons les classifier en trois modèles selon le besoin de chaque méthode, les résultats expérimentaux, ou les données fondamentales :

- Les méthodes empiriques (résultats expérimentaux).
- Les méthodes semi-empiriques (résultats expérimentaux, et données fondamentales).
- Les méthodes ab-initio, basées uniquement sur les données fondamentales (densité électronique et l'énergie totale de l'état fondamental), elles diffèrent par le choix des fonctions enveloppes, parmi elles, celles des méthodes linéarisées comme la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FL-LAPW)

Ce chapitre fait l'objet de présenter le cadre théorique de l'une des méthodes ab-initio pour l'étude des matériaux ioniques et tout système ayant des états électroniques indépendant de l'arrangement local des atomes, qui a pour but fondamental le calcul des propriétés structurales, électroniques des systèmes complexes. Ce traitement s'est fait tout d'abord en faisant appel aux approximations quantiques introduites par Borh-Oppenheimer en 1927 [1], et Hartree en 1928 et Hartree-Fock [2,3] en 1930, pour résoudre l'équation de Schrödinger [4,5] d'un système complexe. Par la suite nous définissons le concept de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui est basé en particulier sur les théories d'Hohenberg-Kohn [6] en 1964, et Kohn-Sham [7] en 1965. Ensuite, nous donnons un aperçu sur la Densité Locale (LDA), l'approximation de gradient généralisé (GGA) et avec la correction d'Hubbard (GGA+U), plus le Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ), et finalement, nous décrivons les divers choix possibles selon la base des fonctions d'onde et la forme du potentiel, particulièrement, les méthodes linéarisées comme la méthode des ondes planes linéarisées augmentée (LAPW) [8] couplées au potentiel total (FP) qui sont implémentées dans le code wien2k.

## II.2 Equation de Schrödinger :

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

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

Où :

$E$  est l'énergie totale du système.

$\Psi$  : sa fonction d'onde (fonction propre).

$H$  : l'opérateur Hamiltonien.

Cette équation permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système.

L'hamiltonien total d'un cristal s'écrit :

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

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{Na} \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_i} : \text{Énergie cinétique des noyaux} \quad (\text{II-3})$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} : \text{Énergie cinétique de } M \text{ électrons de masse } m_e.$$

$$U_{e-n} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électron} \quad (\text{II-5})$$

$$U_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons} \quad (\text{II-6})$$

$$U_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux} \quad (\text{II-7})$$

La résolution de l'équation (II-1) nous ramène à la résolution d'un problème à N Corps ce qui est impossible analytiquement, pour cela de nombreuses approches ont été élaborées afin de pouvoir résoudre cette équation.

### II.3 Approximation de Born-Oppenheimer :

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de *Schrödinger* reposent sur cette approximation, dans laquelle ses auteurs (*Born* et *Oppenheimer*) [1] supposent que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons. Par conséquent, nous pouvons fixer les noyaux à des positions fixes les réduisant à une source donnée de charges positives : ils deviennent externes au nuage électronique. Nous obtenons ainsi un problème de  $NZ$  particules négatives en interaction, mouvant dans le potentiel, supposé maintenant externe, des noyaux.



$$H_T = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II-8})$$

L'existence du terme associé à l'interaction électron-électron rend la solution analytique plus difficile à résoudre, dont l'approximation de Born-Oppenheimer ne peut nous permettre de trouver une solution exacte de ce problème. D'autres approximations sont nécessaires [3].

#### II.4 Approximation de Hartree (1928):

Hartree [2] a résolu l'équation de Schrödinger en supposant que chaque électron se comporte comme s'il était seul dans un potentiel moyen créé par tous les autres électrons, c'est-à-dire l'approximation des électrons libres. Dans ce cas la fonction d'onde à N électrons est le produit direct des fonctions d'onde mono-électronique  $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$

$$\Psi(\mathbf{r}) = \prod_{i=1}^{N_e} \varphi_i(\mathbf{r}_i) \quad (\text{II-9})$$

L'Hamiltonien électronique donné par l'équation (I-5), s'écrit comme la somme des Hamiltoniens à un électron :

$$H_e = \sum_{i=1}^{N_e} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} - \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_a|} \right) \quad (\text{II-10})$$

L'équation de Schrödinger mono électronique dans l'approche de Hartree est définie comme suit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi_i(\mathbf{r}) + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II-11})$$

Le premier terme de cette équation, correspond à l'énergie cinétique  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  le potentiel qui subit l'électron, nommé effectif, en outre ce potentiel doit prendre en considération l'interaction électron-noyau :

$$V_N(\mathbf{r}) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \quad (\text{II-12})$$

Où :

$r$  et  $R$  expriment les positions spatiales de l'électron et du noyau respectivement.

Pour les autres électrons, selon l'approximation de Hartree, ces électrons forment une distribution de charge négative  $\rho(r')$ , où l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen  $V_H(r')$  (potentiel de Hartree), dérivant de l'ensemble des électrons voisins défini par :

$$V_H(r) = -e \int d r' \rho(r') \frac{1}{|r - r'|} \quad (\text{II-13})$$

La somme des contributions nous donne le potentiel effectif donné par :

$$V_{\text{eff}}(r) = V_H(r) + V_N(r) \quad (\text{II-14})$$

Remarquons que dans l'équation (II-12) le terme à un seul centre tandis que l'équation (II-13) le terme à deux centre  $r$  et  $r'$ .

Les fonctions propres résultantes de la solution de l'équation (II-11) permettent un calcul d'une nouvelle densité électronique :

$$\rho(r) = \sum_i \varphi_i^*(r) \varphi_i(r) \quad (\text{II-15})$$

La fonction d'onde, la densité électronique et le potentiel de Hartree sont interdépendantes. Ce qui empêche le calcul simultanément avec une méthode directe. Dans ce cas il faut faire appel à une autre approche.

## II.5 Approximation de Hartree-Fock :

L'une des premières tentatives de résoudre l'équation de *Schrödinger* est proposée par *Hartree*. [3]

Cette approximation consiste à chercher les fonctions propres de  $H$  sous la forme approchée :

$$T = T_1(r_1)T_2(r_2)T_3(r_3) \dots \dots T_{NRN} \quad (\text{II-16})$$

L'approximation *Hartree* est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- ✓ La répulsion coulombienne totale  $V_{e-e}$  du système électronique est surestimée.



- ✓ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première. Pour corriger ce défaut, *Fock* a proposé le principe d'exclusion de *Pauli*, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de *Slater* composé de spin orbitales<sup>2</sup> mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde [2] :

$$\Psi^{HF}(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(r_1) & \cdots & \varphi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(r_N) & \cdots & \varphi_N(r_N) \end{bmatrix} \quad (\text{II-17})$$

Où  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est la constante de normalisation.

Il est à noter que les méthodes précédentes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides [7].

## II.6 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

Le principe de la DFT présente l'énergie totale d'un système électronique en fonction de sa densité électronique. Ce modèle est ancien revient particulièrement des travaux de Llewellyn Thomas et Enrico Fermi en 1920 [9,10], qui a été reformulé par Hohenberg et Kohn [6] et par Kohn et Sham [7] dans les années soixante. La DFT [14,15] est devenue l'une des méthodes adapté dans la physique du solide et dans l'étude des propriétés des matériaux et évoluée dans le domaine de la mécanique quantique parce qu'elle est facile à l'implémenter dans un code de calcul numérique ab-initio et la fiabilité de ses résultats dans le calcul des paramètres physique dans un système complexe.

### II .6.1 Théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn* :

Hohenberg et Kohn ont conçu une méthode pour reformuler la théorie fonctionnelle de la densité de Tomas et Fermi en une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable à tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et est basée sur deux théorèmes importants que Hohenberg et Kohn ont présentés et prouvés dans leur article de 1964 [3].

**Théorème 1** «L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonctionnelle unique de la densité des particules  $\rho(r)$  pour un potentiel externe  $V_{ext}(r)$  donné».

L'énergie s'écrit comme suit:

$$E_{\text{HF}}[\rho(\mathbf{r})] = F_{\text{HF}}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \quad (\text{II-18})$$

Où :

$\int \rho(\mathbf{r})V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  : présente l'interaction noyau-électron.

$F[\rho(\mathbf{r})]$  est la fonctionnelle de la densité  $\rho[\mathbf{r}]$  indépendant du potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}$ , comporte les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{el}}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{Hartree}}[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II-19})$$

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

$E_{\text{Hartree}}[\rho(\mathbf{r})]$  : est la répulsion coulombienne électron-électron.

$T[\rho(\mathbf{r})]$  : est l'énergie cinétique du système.

Le calculer d'énergie à l'état fondamental pour un potentiel externe donné, fait appel au principe variationnel, au lequel se fonde le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

**Théorème 2** : «La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système a plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental».

Ce théorème indique le principe variationnel, où la fonctionnelle de l'énergie globale  $E[\rho(\mathbf{r})]$  est minimale, quand la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  correspond à celle de l'état fondamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ , ce qui donne:

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II-20})$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r \quad (\text{II-21})$$

Avec :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II-22})$$

Le premier terme définit la valeur moyenne de l'énergie cinétique, le deuxième terme est l'interaction coulombienne de Hartree, et le troisième terme présente l'énergie d'échange et de corrélation.

Par conséquent l'équation fondamentale de la DFT s'écrit comme :

$$\left[ \frac{\partial E[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \right] = V_{\text{ext}}[\rho(r)] + \left[ \frac{\partial F[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \right] \quad (\text{II-23})$$

Avec :

$$\left[ \frac{\partial F[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \right]_{\rho(r)=\rho_0(r)} = 0 \quad (\text{II-24})$$

$F[\rho(r)]$  est la fonctionnelle universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons.

La résolution de l'équation (II-24) nécessite la connaissance de  $F[\rho(r)]$ , malheureusement les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent aucun résultat.

## II .6.2 Equation de Kohn et Sham :

La densité de Kohn-Sham s'écrit en fonction des N fonctions d'ondes des particules libres :

$$\rho(r) = \sum_i |T_i(r)|^2 \quad (\text{II.25})$$

Les particules étant indépendantes, les fonctions d'ondes associées sont orthogonales et l'Hamiltonien est symétrique.

La fonctionnelle de *Kohn-Sham* s'écrit :

$$[\rho(r)] = V_{\text{ext}} + V[\rho(r)] + V_{\text{xc}}[\rho(r)] \quad (\text{II.26})$$

Où :

$$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad : \text{Le potentiel de Hartree des électrons.}$$

$$V_{\text{xc}}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{\text{xc}}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad : \text{Le potentiel d'échange-corrélation.}$$

Les fonctions d'onde  $\Psi$  sont alors obtenues par la solution d'une équation de type Schrödinger avec un potentiel effectif :

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.27})$$

Avec

$$V_{\text{eff}} = V_{\text{H}} + V_{\text{ext}} + V_{\text{xc}} \quad (\text{II. 28})$$

Où on définit le terme d'échange et de corrélation

$$E_{\text{XC}}[n(r)] = \{V_{\text{ee}}[n(r)] - E_{\text{H}}[n(r)]\} + \{T[n(r)] - T_{\text{S}}[n(r)]\} \quad (\text{II.29})$$

$[n(r)]$  Comprend la correction à l'énergie cinétique pour un gaz d'électrons en interaction et la correction à l'énergie de *Hartree* dans l'interaction électron-électron.

La bonne description de la densité électronique du système de particules devient alors totalement dépendante de la qualité de la fonctionnelle et de sa partie échange-corrélation. D'une part cette fonctionnelle va permettre de prendre en compte l'énergie d'échange d'*Hartree-Fock* et d'autre part elle va prendre en compte l'énergie de corrélation entre les électrons [2].

## II.7 Différents types de fonctionnelles d'échange et de corrélation :

Le terme de corrélation d'échange est la seule incertitude de la méthodologie de Kohn et Sham (KS). La complexité formelle de cette dernière rend problématique la résolution des équations KS ; néanmoins, cette fonctionnelle peut se prêter à des approximations de l'ordre local ou quasi local de la densité [1], ce qui signifie que l'énergie  $E_{\text{xc}}$  peut être représentée sous la forme :

$\epsilon_{\text{xc}}([n], r)$  est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point  $r$ , elle dépend de  $n(r)$  dans le voisinage de  $r$ . Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière. Nous allons apporter quelques définitions des plus populaires d'entre elles.

### II .7.1 Approximation de la Densité locale (LDA) :

*Kohn et Sham* ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA), dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation  $\epsilon^{\text{LDA}}[n]$  n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace, en supposant que  $\epsilon([n], r)$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité  $n$ .

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho(r)] = \int \epsilon_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho(r)] [\rho(r)] d^3r \quad (\text{II-30})$$

Le terme d'échange  $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$  peut être exprimé analytiquement, tandis que le terme de corrélation a été calculé avec précision, utilisant la technique de *Monte Carlo*, par *Ceperley* et *Alder* (CA).

La LDA était la fonctionnelle locale la plus utilisée jusqu'à 1992 avec l'apparition de la fonctionnelle de Perdew-Wang, mais elle est incapable de résoudre les systèmes fortement corrélés, en particulier les composantes des métaux de transitions de type isolant, ou isolant à transfert de charge. C'est pourquoi d'autres termes devraient être réintroduits dans l'expression d'échange et corrélation, c'est l'outil des méthodes dites GGA.

### II.7.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

La fonctionnelle du gradient généralisé (GGA) [14], est une suite et amélioration de la fonctionnelle de la densité locale (LDA). Les résultats de la LDA ne sont pas fiables dans tous les cas, en raison que la LDA se base sur le modèle du gaz de densité électronique homogène. Cependant la plupart des systèmes atomiques et moléculaires sont différents, et d'une manière générale, tous les systèmes réels sont inhomogènes, ça veut dire que la densité électronique contient une variation spatiale. D'où vient l'idée de la GGA pour corriger l'expression de l'énergie d'échange et corrélation qui se fonde uniquement sur la densité locale par une autre expression qui se base sur la densité et son gradient. En s'appuyant sur le gradient pour obtenir les propriétés électroniques désirées. L'énergie d'échange et de corrélation est décrite dans l'approximation GGA de la manière suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|] d^3r \quad (\text{II-31})$$

Où :

$\epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|]$ , étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient, et si on tient compte du spin, l'équation précédente devient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int d^3r \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla\rho \uparrow, \nabla\rho \downarrow] \quad (\text{II-32})$$

Il existe plusieurs versions de la GGA, où les fonctionnelles de la GGA sont réalisées par deux façons : la première procédure est purement empirique, elle nécessite une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus, la deuxième procédure admet des fonctionnelles fondées sur les principes de la mécanique quantique. Parmi ces versions celle de Perdew-Burk-Ernzerhof [24] qui ont exhibé une version développée sans paramètres

empiriques. Elle est caractérisée par la densité électronique locale et son gradient du premier et second ordre inclus dans leur élément d'amélioration.

Malgré l'efficacité de l'approximation de la GGA, mais ces résultats ne sont pas souvent fiables, elles échouent toujours à calculer la largeur des bandes interdites, cela signifie que la DFT ne traite pas les états excités, autrement dit, l'approximation du gradient généralisé ne prend pas en considération la discontinuité du potentiel échange-corrélation.

### **II.7.3 Approximation du gradient généralisé avec la correction de d'Hubbard (GGA+U) :**

Les approximations précédentes sont limitées, elles sont insuffisantes pour améliorer systématiquement le traitement d'énergie d'échange et corrélation. Le problème persiste dans quelques matériaux dont les électrons sont localisés fortement (orbitales d ou f), comme les oxydes des métaux de transition. Le problème peut être résolu en utilisant l'une des méthodes proposées qui est celle de la GGA+U, son principe est d'ajouter un Hamiltonien, qui définit l'interaction coulombienne entre les atomes fortement liée, de type Hubbard dite type de Hartree-Fock, traité dans un champ moyen, applicable aux orbitales d ou f, cela permet non seulement la correction des erreurs de la DFT, en plus l'ouverture des gaps de ces matériaux. En outre il est montré que les approches DFT+U [25] prennent en considération l'anisotropie orbitale de l'interaction coulombienne, ce qui conduit à décrire les effets de polarisation orbitale qui joue un rôle important sur l'anisotropie magnétique.

### **II.7.4 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ :**

Pour déterminer la structure électronique d'un système, il faut résoudre d'abord l'équation de Kohn et Sham. Plusieurs approximations de différents potentiels d'échange et corrélation ont été présentés. La version la plus récente a été proposée par Becke et Johnson [26] qui a été publiée par Tran et Blaha en 2009 [27]. La version du potentiel mBJ (modified Becke Johnson Potentiel), dite aussi TB : Tran-Blaha[27] a été implémentée dans le code ab initio Wien2k. Tran et Blaha ont vérifié le potentiel d'échange et corrélation proposé par Becke et Johnson (BJ), ils ont découvert que le potentiel de corrélation LDA combiné au potentiel (BJ) donne des énergies de gap sous-estimées. Pour améliorer ces résultats Tran et Blaha ont introduit une simple modification du potentiel BJ. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha s'exprime par :

$$V_{\sigma,\chi}^{mBJ}(\mathbf{r}) = c \frac{V^{BR}(\mathbf{r})}{\chi\sigma} + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad (\text{II-33})$$

Où :

La densité des électrons est défini par :

$$\rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\varphi_{i,\sigma}|^2$$

Et la densité de l'énergie cinétique est donné par :

$$T_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla \varphi_{i,\sigma} \nabla \varphi_{i,\sigma}$$

Le potentiel de Beck-Rossel [28] est donné par :

$$V_{\sigma,\chi}^{mBJ}(\mathbf{r}) = - \frac{1}{b_{\sigma}(\mathbf{r})} [1 - e^{\chi_{\sigma}(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} \chi_{\sigma}(\mathbf{r}) e^{-\chi_{\sigma}(\mathbf{r})}] \quad (\text{II-34})$$

Ce potentiel a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien crée par le trou d'échange. L'indice  $\sigma$  est la notation de spin.

Le terme  $\chi_{\sigma}$  est calculé par  $\rho_0(\mathbf{r})$ ,  $\mathbf{p}_{\sigma}(\mathbf{r})$ ,  $\mathbf{q}_{\sigma}(\mathbf{r})$ , et  $\mathbf{t}_{\sigma}(\mathbf{r})$ , et le terme  $b_{\sigma}$  est déterminé par la relation suivante :

$$b_{\sigma} = \left[ \frac{\chi_{\sigma}^3 e^{-\chi_{\sigma}}}{8\pi\rho_{\sigma}} \right] \quad (\text{II-35})$$

Et le paramètre  $c$  sera calculé de façon dépendant linéairement de la racine moyenne de la moyenne de  $\frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})}$  [29].

$$c = \alpha + \beta \left( \left( \frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r}')|}{\rho(\mathbf{r}')} d^3\mathbf{r}' \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-36})$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont deux coefficients indépendantes obtenus par l'ajustement aux résultats expérimentaux, donnés par ( $\alpha = -0.012$  et  $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$ ) et  $V_{cell}$  le volume de la maille élémentaire.

Le coefficient  $c$  est nécessaire pour le calcul des propriétés électroniques et la structure de bande. Il dépend de l'énergie du gap, c'est-à-dire si ce coefficient diminue, l'énergie du gap diminuera.

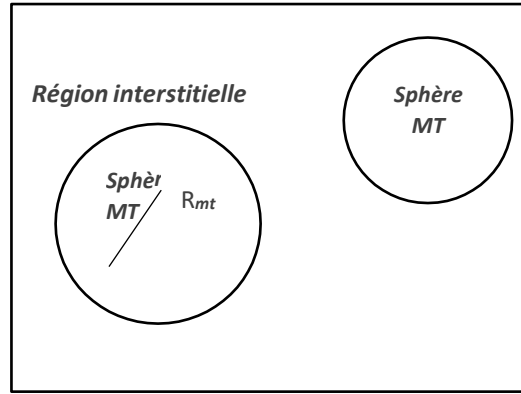
## II.8 Méthodes des ondes planes linéarisées à Potentiel Total (FP-LAPW):

Le calcul d'énergie totale est conditionné par la connaissance de la densité électronique d'un système, en tenant compte de la formation des orbitales liantes et anti-liantes et la distribution orbitales des électrons, on génère les propriétés structurales des systèmes que nous désirons calculer, dans un code présenté dans cette thèse qui est le code Wien2k, ce qui conduit à utiliser une base d'ondes planes combinée à un potentiel total qui sert à résoudre l'équation de Kohn-Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les propres valeurs d'un système à  $N$  corps, au lieu d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité pour traiter les électrons de cœur (les états de cœurs, proches du noyau, fortement corrélés), et les états de valence. Et dans ce qui suit, nous allons brièvement présenter une des méthodes de résolution, qui est à la base de la méthode des ondes planes augmentées (APW) introduite par Slater [30,31], qui a remarqué que le potentiel et les fonctions d'ondes devraient être du genre 'Muffin-Tin' (sphère) situé près du noyau atomique, puis elle a été développée par Andersen [32] qui a utilisé les méthodes linéaires LAPW (Augmented Plane Wave), cette méthode s'avère performante pour calculer les propriétés structurales des matériaux, et donne des résultats fiables pour les ternaires des métaux de transition, et les oxydes binaires, surtout pour l'étude des propriétés des pérovskites et doubles pérovskites cubiques présentées dans ce travail, et la deuxième méthodes mathématiques de l'équation de Kohn-Sham, qui permettent d'accéder à  $\rho(r)$  en appuyant sur leurs spécificités intrinsèques, consiste à éliminer le calcul du potentiel dans la région de cœur :

### II.8.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

La méthode des ondes planes augmentées (APW) est une méthode développée par Slater [11] en 1937, sa notion décrit le potentiel cristallin et les fonctions d'onde au voisinage du noyau atomique sont sous la forme de Muffin-Tin (MT). Cette méthode consiste à partager la maille élémentaire en deux régions (**Figure II.1**) [33]:





**Figure II.1** : Potentiel Muffin-Tin (MT)

- Une région de sphère atomique  $S$  de rayon  $R_{mt}$ , près du noyau, cette sphère dite Muffin-Tin, le potentiel et les fonctions d'onde sont identiques à ceux d'un atome isolé, d'où le potentiel a une symétrie sphérique, et les fonctions d'onde sont développées ; la solution de l'équation de Schrödinger est radiale.
- Une région interstitielle hors des sphères, le potentiel est considéré constant :

$$\begin{aligned}
 \varphi(\mathbf{r}) = & \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & r < R_{mt} \\
 & \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_{mt}
 \end{aligned} \tag{II-37}$$

Où :

$\Omega$  : Le volume de la maille élémentaire.

$\mathbf{K}$  : le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible.

$C_{\mathbf{G}}, A_{lm}$  : Les paramètres du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ .

$\mathbf{G}$  : Le vecteur du réseau réciproque.

$U_l(r, l)$  : La solution radiale de l'équation de Schrödinger pour la section radiale, qui peut s'écrire de la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r, E_l) = 0 \tag{II-38}$$

$V(\mathbf{r})$  présente le potentiel sphérique,  $U_l(\mathbf{r})$  sont des fonctions orthogonales à tout état propre d'Hamiltonien identique qui disparaît à la limite des sphères.

En outre les modifications apportées par Slater [31], [34-35] des fonctions selon les régions sont dues au fait que les ondes planes sont présentées sous forme de solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant, alors que dans le cas du potentiel sphérique les fonctions radiales le sont aussi lorsque  $E_l$  est une valeur propre.

L'approche de Muffin-Tin [36] donne des résultats exacts pour les matériaux hcp (hexagonal) et cfc (cubique à face centré). Les paramètres  $A_{lm}$  sont déterminés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans la région interstitielle pour assurer une suite à l'extrémité des sphères. Cependant, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des paramètres  $C_G$  des ondes planes dans les régions interstitielles, après le calcul nous trouvons :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(R)} \sum_G C_G J_l(|\mathbf{k} + \mathbf{g}|R) Y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \quad (\text{II-39})$$

Où :

$J_l$  est la fonction de Bessel d'ordre  $l$ , et l'origine est au centre de la sphère, donné par :

$$J_l(r) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} j_{l+\frac{1}{2}}(x) \quad (\text{II-40})$$

Les fonctions individuelles qui sont indiquées par  $C$  se comportent comme des ondes planes dans les régions interstitielles, et les fonctions radiales dans les sphères sont nommées ondes planes augmentées.

La convergence de cette base est contrôlée par deux coefficients : cut-off ( $R_{mt}K_{max}$ ), où le  $R_{mt}$  est le rayon atomique sphérique le plus petit dans la maille élémentaire,  $K_{max}$  est la coupure des ondes planes dans la région interstitielle, et le deuxième coefficient  $I_{max}$  la coupure du moment angulaire dans les sphères Muffin-tin.

La méthode APW créée montre quelques complications de calcul, comme les coefficients  $A_{lm}$  qui possèdent le terme  $U_l(R_{mt})$  au dénominateur. Il est facile d'obtenir les valeurs de l'énergie  $E_l$  dans lesquelles le terme  $U_l(R_{mt})$  s'annule à la frontière de la sphère muffin tin, qui indique un problème d'asymétrie cela entraîne des difficultés numériques quand les bandes apparaissent près de l'asymétrie.

Afin de surmonter ces problèmes, différentes modifications étaient introduites dans la méthode APW, comme celles présentées par Koelling [37] et Andersen [38].

### II.8.2 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW) :

Les fonctions d'ondes de la méthode APW [11] et LAPW [8], [39] sont représentées différemment dans la région sphérique, autrement dit, les fonctions d'onde sont présentées à l'intérieur de la sphère Muffin Tin par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $E_l$  en satisfaisant la condition suivante :

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

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

Où :

$V(r)$  est la partie radiale de l'harmonique du réseau pour  $l=0$ . La condition aux limites vérifiée est :  $rU_l(0)=0$ .

Autrement dit, les fonctions radiales et leurs dérivées assurent à la surface de la sphère MT une continuité avec les ondes planes à l'extérieur. Les fonctions finales de la méthode LAPW sont définies comme suit :

$$\begin{aligned} \varphi_s(r) &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_{mt} \\ \varphi_p(r) &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{mt} \end{aligned} \quad (\text{II-42})$$

Où :

$E_l$  sont fixées, ce qui permet de calculer les moments angulaires de coupure (cutoff)  $l_{max}$  et celui des ondes planes utilisées  $G_{max}$ .

Les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $U_l(r)$ . Ils sont de nature similaire avec celle des  $A_{ml}$ .

Les fonctions LAPWs sont considérées comme des ondes planes dans les régions interstitielles comme dans l'approximation APW, tandis qu'à l'intérieur des sphères les fonctions sont bien plus adaptées que les fonctions APW. Cependant si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs formées d'une fonction radiale unique. Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $U_l'$  et de l'énergie  $E_l$  [40-41]:

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)U_l'(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II-43})$$

Où  $O((E - E_l)^2)$ : est l'erreur quadratique énergétique.

L'erreur introduite dans le calcul de la fonction d'onde et l'énergie, est de l'ordre  $(E - E_l)^2$  et  $(E - E_l)^4$ , respectivement. Les ondes planes augmentées linéairement (LAPW) forment une bonne base pour traiter toutes les bandes de valence dans un intervalle d'énergie relativement large, et avec une seule valeur de  $E_l$ . Dans le cas où ceci est impossible, l'intervalle d'énergie peut être divisé en plusieurs fenêtres énergétiques, où la solution sera séparément obtenue.

Dans le cas relativiste, les corrections relativistes servent uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode FP-LAPW [41] les effets relativistes sont pris en compte juste à l'intérieur de la sphère MT et sont négligeables à l'extérieur de la sphère. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le Cut-off dans l'espace des  $k$ .

### II.8.3 Principe de la méthode FP-LAPW :

Les méthodes présentées précédemment APW et LAPW utilisent des approximations du potentiel introduites dans l'hamiltonien sous la forme :

$$V(r) = \begin{cases} V_0^{\text{MT}}(r) & r < R_{\text{mt}} \\ V_0 = \text{constant} & r > R_{\text{mt}} \end{cases} \quad (\text{II-44})$$

Le potentiel n'est pas forcément sphérique dans les sphères, et constant entre elles. Les résultats de ces méthodes à potentiel total sont précis pour le calcul de l'énergie totale, néanmoins cette méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Planes Waves) [42] permet à la fois une description complète du potentiel, en plus des électrons. Afin d'apporter une forme au potentiel, ainsi que la densité de charge, aucune approximation n'a été proposée, alors il était très important de développer ce dernier en harmonique sphérique et en séries de fourrier dans

la région interstitielle, de ce fait elle assure la continuité du potentiel  $V(r)$  à la surface de la sphère MT :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}^{MT}(r) Y_l^m(\theta) & r < R_{mt} \\ \sum_g V_g e^{igr} & r > R_{mt} \end{cases} \quad (\text{II-45})$$

Il est facile de déduire le potentiel de coulomb pour une densité de charge donnée sans passer par des approximations sur la forme du potentiel.

La densité de charge est exprimée de la même manière que  $V(r)$  :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}^{MT}(r) Y_l^m(\theta) & r < R_{mt} \\ \sum_g \rho_g e^{igr} & r > R_{mt} \end{cases} \quad (\text{II-46})$$

## II.9 Code Wien2k :

Dans cette étude, le programme WIEN2k utilisé, a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Le code a été distribué pour la première fois en 1990 [16] dont Les versions sont suivantes Wien93, Wien97 et Wien2k [17]. Le programme a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [18,19], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [20], les oxydes non ferromagnétiques [21] et même les molécules [22]. Le code WIEN2k est constitué de différents programmes indépendants, liés par le C-SHEL SCRIPT, illustrés dans le diagramme suivant :

**NN** : Le programme Wien2k s'avère utile dans la détermination de la valeur du rayon atomique de la sphère.

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

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

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

**DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle self consistant field par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle SCF est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié.

Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW0** : Génère le potentiel pour la densité.

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

**LAPW2** : Calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE** : Calcule les états du cœur et les densités.

**MIXER** : Mélange les densités d'entrée et de sortie, et vérifie le critère de convergence.



## **II.10 Conclusion :**

Nous avons abordé le cadre théorique y référant et les différentes approximations qui en résultent et particulièrement la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est une méthode ab initio théorique plus fiable pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette méthode nécessite plusieurs approximations pour la rendre applicable dans les simulations consacrées à l'étude descriptive de la structure interne de l'atome, de ses propriétés et des échanges d'énergies en son sein. Elle est applicable dans le code de calcul wien2k.

Le traitement des résultats obtenus à l'aide de la DFT tels que des propriétés structurales, magnétiques, électroniques et optiques respectivement feront l'objet du chapitre suivant.



## Références bibliographiques:

- [1] P.M.A. Dirac, Quantum Mechanics of Many-Electron Systems, Proc. Roy. Soc (Londres) 123 (1929), 714-733.
- [2] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, (1928) 89.
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, Ann. Physik 389 (1927) 457.
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, (1930) 795.
- [5] H Zenasni. Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler département de physique, Université de Tlemcen, Thèse de Doctorat (2014).
- [6] R. Bellman, "Adaptive Control Processes: A Guided Tour ", Princeton University Press, 1961.
- [7] K. Minami, H. Nakajima, R. Mark, T. Toyoshima, IEEE Trans. Biomed. Eng., vol. 46,no 2, Feb 1999.
- [8] I.T. Jolliffe, "Principal component analysis", Springer-Verlag, New York, 1986
- [9] K.I. Diamantaras, S.Y. Kung, "Principal component neural networks. Theory and applications", John Wiley and Sons, 1996.
- [10] K. Pearson, The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 6 (1901) 559.
- [11] C. Spearman, American Journal of Psychology 15 (1904) 201.
- [12] H. Hotelling, Journal of Educational Psychology 24 (1933) 417.
- [13] P. Bastien, V. Esposito Vinzi, M. Tenenhaus, Computational Statistics & Data Analysis, 48 (2005) 17.
- [14] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59, 399 (1990).
- [15] K. Schwarz and P. Blaha, Comput. Mater. Sci. 28, 259 (2003).
- [16] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52, 153 (1989).
- [17] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75, 3545 (1995).
- [18] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B 42, 2051 (1990).
- [19] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist 81, 545 (1996).
- [20] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 74, 1387 (1995).
- [21] J. P. Perdew, Phys. Rev. B.33, 8822 (1986).
- [22] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C4, 2064 (1971).
- [23] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B.33, 8800 (1986).
- [24] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 78, 1396 (1997).

- [25] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys and A.P. Sutton, *phys. Rev. B*(57), 1505-1509 (1998)
- [26] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124, 221101 (2006).
- [27] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).
- [28] A. Becke and M. Roussel, "Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinatespace model," *Physical Review A*, vol. **39**, p. 3761, 1989.
- [29] A. Reuss , *Z. Angew , Mater. Phys.* 9 (1929) 49.
- [30] J. Koringa, *Physica*13, 392 (1947) .D. J. Singh, *Phys. Rev. B*44, 7451 (1991).
- [31] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B*42, 8858 (1990).
- [32] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B*12, 3060-3083 (1975).
- [33] J. C. Phillips, *Phys. Rev.* 112, 685 (1958).
- [34] W. C. Topp and J. J. Hopfield, *Phys. Rev. B*7, 1295 (1974)
- [35] T. Starkloff and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* 16, 5212 (1977).
- [36] J. M. Wills and B. R. Cooper, "Synthesis of band and model Hamiltonian theory for hybridizing cerium systems," *Physical Review B*, vol. 36, p. 3809, 1987.
- [37] D. D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys.* F5, 2041 (1975).
- [38] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B*12, 3060(1975).
- [39] D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 42, 662-665 (1979).
- [40] S.Goedecker and K .Maschke, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 8858.
- [41] L.F.Mattheiss and D.R.Hamann, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 823.
- [42] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys.* F5, 661 (1979).
- [43] P. Blaha, K. Schwarz, G. K.H.Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, "An Augmented Plan Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties", (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität at Wien, Austria). ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [44] P. M. Marcus. *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 1, 567 (1967).

# **Chapitre III**

## **Résultats & Discussions**

### III.1 Introduction :

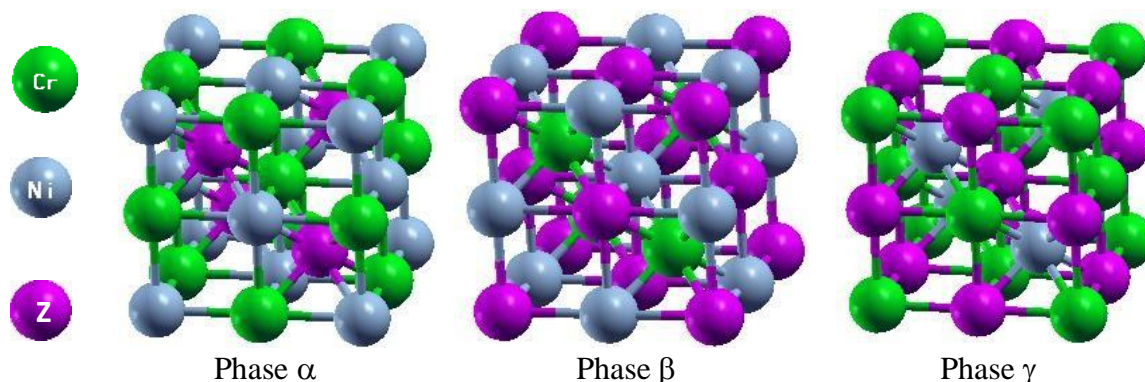
Ces dernières années, les composés d'Heusler ont été largement étudiés, motivés par leur importance croissante due aux progrès de la spintronique [2-7]. Les demi-ferromagnétiques métalliques (HFM) sont une nouvelle classe de matériaux qui possèdent des propriétés physiques intéressantes. A l'énergie de Fermi, ils ont une bande interdite pour une bande de spin et sont métalliques pour l'autre, ce qui les caractérise par une polarisation de 100% à  $T = 0$  K. Quatre types de HMF ont été théoriquement prédits : composés d'oxyde, pérovskites, les composés zinc-blende et les alliages Heusler [8]. Le premier matériau qui a été prédit comme un demi-ferromagnétique était l'alliage demi-Heusler NiMnSb trouvé par de Groot et ses collaborateurs en 1983 [9]. La même année, les composés de Heusler ont été considérés comme des candidats potentiels, cette propriété est observée dans une température de Curie élevée nettement supérieure à la température ambiante et une bande interdite relativement importante à l'énergie de Fermi [10, 11, 12]. Les calculs théoriques ont prédit un écart énergétique pour les électrons minoritaires pour le composé semi-Heusler NiMnSb [13,14] qui a fait l'objet de discussions controversées plus tard [15-17]. Kübler et al. [18] ont reconnu que les densités de spin minoritaires à l'énergie de Fermi (EF) disparaissent presque pour Co<sub>2</sub>MnAl et Co<sub>2</sub>MnSn [19].

Dans notre travail, nous avons étudié les propriétés structurales, magnétiques et optoélectroniques du demi-Heusler CrNiZ (Z = Al, Si et Ge) en utilisant l'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel (FP-LAPW) telle que mise en œuvre dans le code WIEN2k basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [21], [22], au sein de l'approximation à gradient généralisé (GGA) citée en détail dans le chapitre II.

### III.2 Détails de calcul :

Les propriétés structurales, magnétiques et électronique des alliages semi-Heusler sont calculées en utilisant la méthode des premiers principes à onde plane augmentée linéaire à potentiel complet (FPLAPW) [23] implémentée dans le code WIEN2K [24] au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA) [25,26] a été utilisée pour la correction de la corrélation d'échange. Dans cette méthode, l'espace est divisé en sphères de muffin-tin (MT) qui ne se chevauchent pas, séparées par une région interstitielle. Les rayons muffin-tin ( $R_{MT}$ ) utilisés dans les calculs sont de 2.2 a.u pour Cr, Ni et 2.0 a.u pour Al, Si et Ge. La convergence de l'ensemble de base a été contrôlée par un paramètre de coupure  $R_{MT} \times K_{max} = 8$  où  $R_{MT}$  est le plus petit des rayons de

sphère MT et  $k_{MT}$  est le plus grand vecteur de réseau réciproque utilisé dans l'onde plane. Les fonctions d'onde de valence à l'intérieur des sphères sont étendues jusqu'à  $l_{max}=10$  tandis que la densité de charge est étendue de Fourier jusqu'à  $G_{max}=12(a.u.)^{-1}$  [27]. Un maillage de  $12 \times 12 \times 12$  k-points, résultant en 72 k-points spéciaux dans le coin irréductible (2000 k-points dans la BZ complète), a été utilisé pour effectuer l'intégration sur la première zone de Brillouin, comme à Monkhorst et Paquet [28]. Ces paramètres ont assuré de bonnes convergences pour l'énergie totale. Les configurations électroniques avec correction du niveau du cœur sont Cr : [Ar]  $3d^5 4s^1$ , Ni : [Ar]  $3d^8 4s^2$ , Al : [Ne]  $3s^2 3p^1$ , Si : [Ne]  $3s^2 3p^2$  et As : [Ar]  $3d^{10} 4s^2 4p^3$  respectivement. Les structures de nos composés ont trois réseaux fcc interpénétrés d'atomes X, Y et Z, les positions de Wyckoff correspondantes sont  $r_1 = (0.5, 0.5, 0.5)$ ,  $r_2 = (0, 0, 0)$  et  $r_3 = (0.25, 0.25, 0.25)$  (Voir Table III.1). Généralement, les atomes X, Y et Z peuvent occuper l'un des sites  $r_1$ ,  $r_2$  et  $r_3$ . En échangeant les positions des atomes dans la structure cubique, seules trois phases ( $\alpha, \beta, \delta$ ) sont formées, c'est-à-dire que les atomes X, Y et Z sont disposés à différentes positions  $\alpha (r_1, r_2, r_3)$ ,  $\beta (r_3, r_1, r_2)$  et  $\gamma (r_2, r_3, r_1)$ , respectivement [21,22], [29] (Voir Figure III.1).



**Figure III.1.** Représentation des structures cristallines des demi Heusler CrNiZ (Z = Al, Si et As) dans les trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\delta$ .

**Tableau III.1** : Les positions occupés par les atomes Cr, Ni et Z dans les phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\delta$ .

Composés	Cr	Ni	Z
Phase $\alpha$	4b(1/2, 1/2, 1/2)	4a(0, 0, 0)	4c(1/4, 1/4, 1/4)
Phase $\beta$	4c(1/4, 1/4, 1/4)	4b(1/2, 1/2, 1/2)	4a(0, 0, 0)
Phase $\gamma$	4a(0, 0, 0)	4c(1/4, 1/4, 1/4)	4b(1/2, 1/2, 1/2)

Le calcul a été réalisé à spin polarisé (densité de spin majoritaire (up) et densité de spin minoritaire (down)). Les effets relativistes sont pris en compte par l'utilisation de l'approximation relativiste scalaire lors du calcul des états électroniques.

### III.3 Propriétés structurales :

La structure cristalline du demi-Heusler CrNiZ (Z = Al, Si et As) dans les trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\delta$  est présentée sur la figure III.1. Dans la première étape, afin de déterminer les constantes de réseau d'équilibre telles que les constantes de réseau  $a_0$ , module de compression B et sa dérivée B' pour les composés demi-Heusler CrNiZ (Z = Al, Si et As), l'optimisation structurale a été réalisée en minimisant l'énergie en fonction du volume de cellule unitaire pour les trois phases ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) sont calculées (voir Figure. III.2). Dans la deuxième étape, nous calculerons l'énergie totale en fonction du volume par unité de formule pour les états ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM) et non magnétique (NM) (voir Figure. III.3). Les valeurs des énergies totales par rapport à la cellule unitaire les volumes ont été ajustés à l'équation d'état empirique de Birch-Murnaghan (EOS) [30,31] définie par :

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

Où  $E_0$  est l'énergie totale minimale,  $V_0$  est le volume au minimum, B est le module de compression à pression nulle et B' est la dérivée du module de compressibilité, dont Le module de compressibilité est donné par :

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

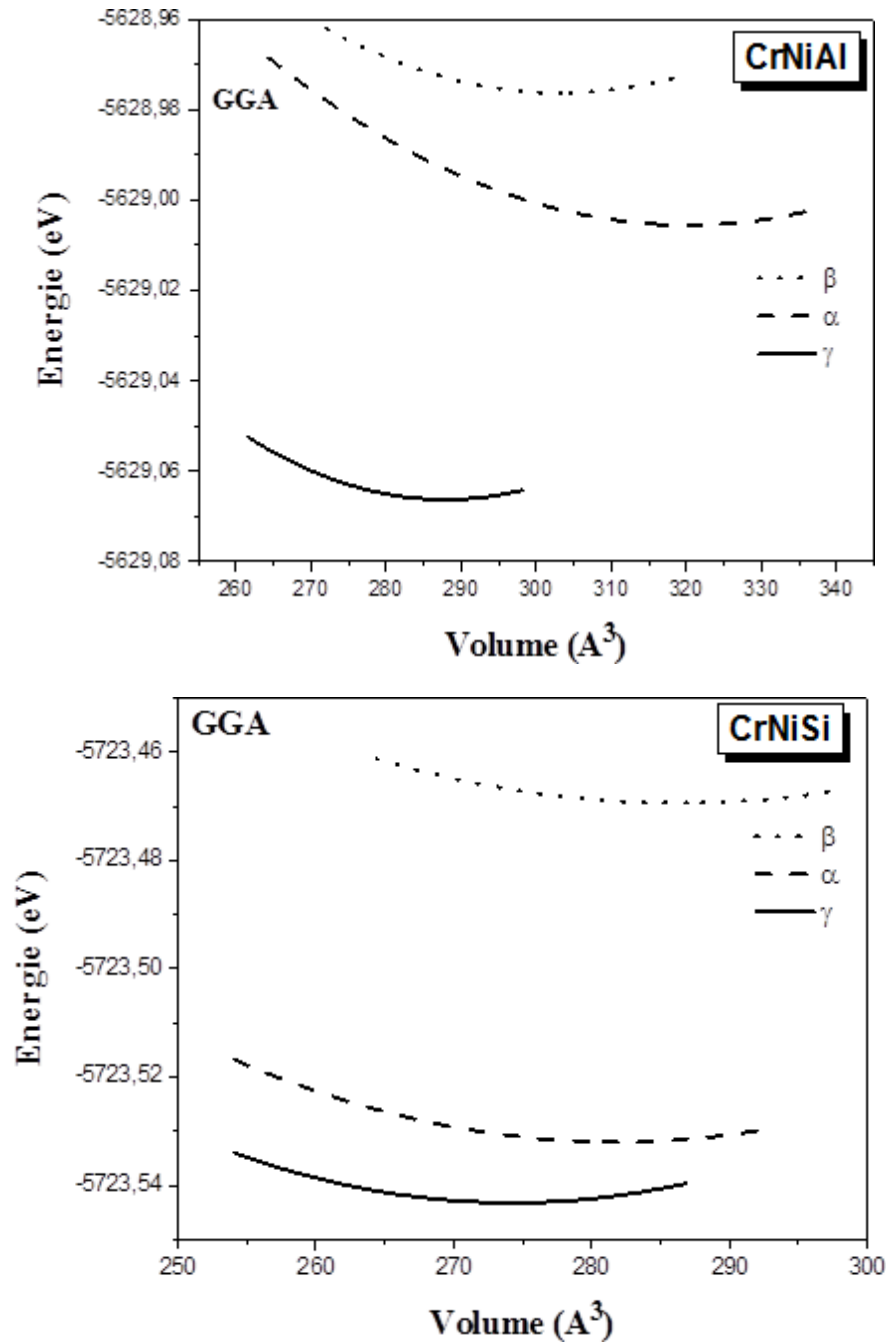
Et la dérivée du module de compression  $B'$  est calculé par l'équation suivante :

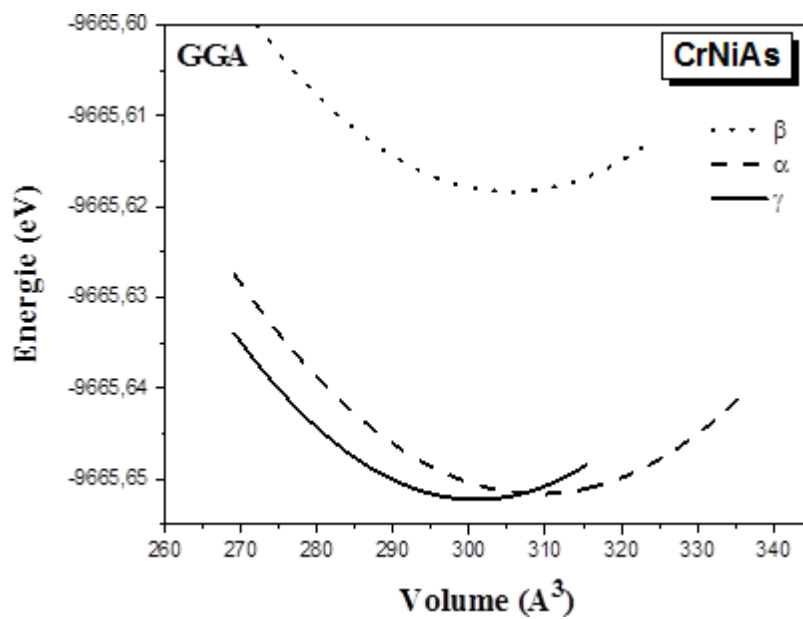
$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B^F-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^B - V_0 \right] + \frac{B}{B^F} (V - V_0) \quad (\text{III.3})$$

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe  $E(V)$ .

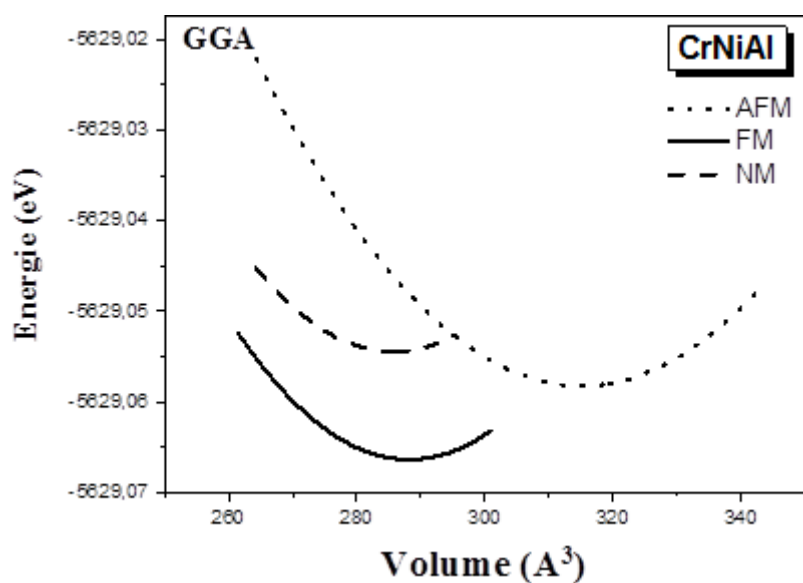
Nos résultats théoriques calculés montrent que la phase  $\delta$  pour tous les composés étudiés est la plus stable où Cr, Ni et Z occupent les positions (0, 0, 0), (0,25, 0,25, 0,25) et (0,5, 0,5, 0,5) de Coordonnées de Wyckoff, respectivement. Les résultats indiquent également que les composés précédents ont des énergies plus faibles dans les états ferromagnétiques, pour cela ces composés sont plus commodes dans cet état que les états antiferromagnétiques et non magnétiques. La

différence d'énergie entre l'état ferromagnétique et antiferromagnétique  $E_{AFM}-E_{FM}$  a une valeur positive, ce qui signifie que l'état ferromagnétique est énergétiquement le plus favorable. Les résultats calculés pour les paramètres structuraux sont donnés dans le tableau **III.2**.

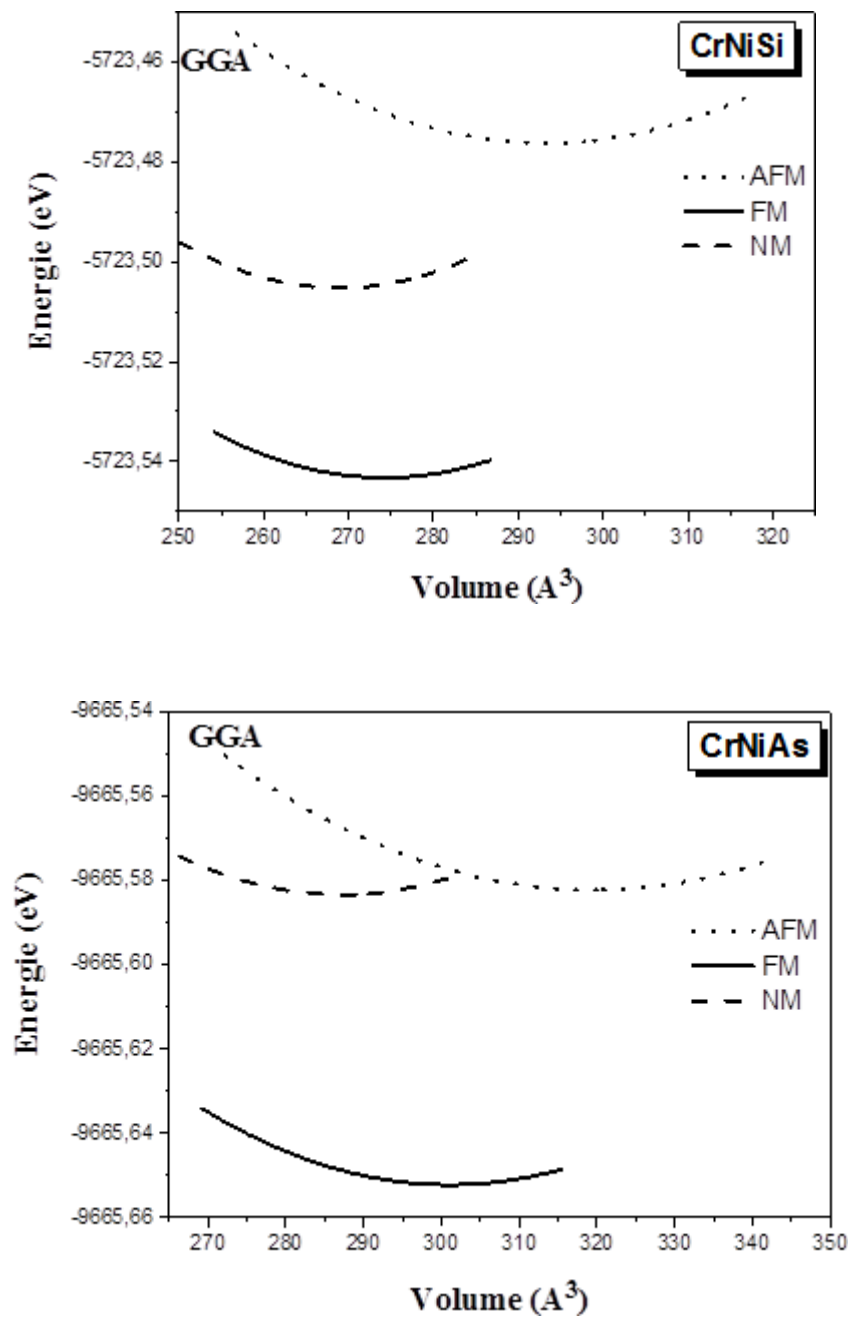




**Figure III.2.** Variation de l'énergie totale en fonction du volume des demi Heuslers CrNiAl, CrNiSi et CrNiAs dans les trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\delta$ .







**Figure III.3** : L'énergie totale en fonction du volume pour les états ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM) non magnétique (NM) des composé demi Heuslers CrNiAl, CrNiSi et CrNiAs dans la phase  $\delta$ .

**Tableau III.2** : Valeurs calculées du paramètre de maille ( $a_0$ ) Module de compression ( $B$ ), et dérivée du module de compression ( $B'$ ), différence d'énergie entre l'antiferromagnétique (AFM) et le ferromagnétique (FM) ( $E_{AFM}-E_{FM}$ ) du demi-Heusler CrNiZ ( $Z = \text{Al, Si et As}$ ) pour les phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\delta$ , respectivement [29].

phase	Compounds	$a_0$	$B_0$	$B'_0$	$E_{AFM} - E_{FM}$
$\alpha$	CrNiAl	5.75	82.21	3.48	-
	CrNiSi	5.50	136.19	4.45	-
	CrNiAs	5.67	122.97	3.50	-
$\beta$	CrNiAl	5.63	115.91	4.01	-
	CrNiSi	5.49	152.04	4.50	-
	CrNiAs	5.65	127.90	4.97	-
$\gamma$	CrNiAl	5.54	142.76	4.51	0.009
	CrNiSi	5.45	170.34	3.69	0.070
	CrNiAs	5.62	132.67	4.59	0.067

### III.4 Propriétés électroniques :

Les propriétés électroniques d'un matériau s'attachent à l'étude de la structure de bandes électroniques et de la densité d'états DOS afin de déterminer la nature électronique du matériau, à savoir métallique, semi-conducteur, isolant ainsi que le type des liaisons formé entre les différents éléments de ce solide.

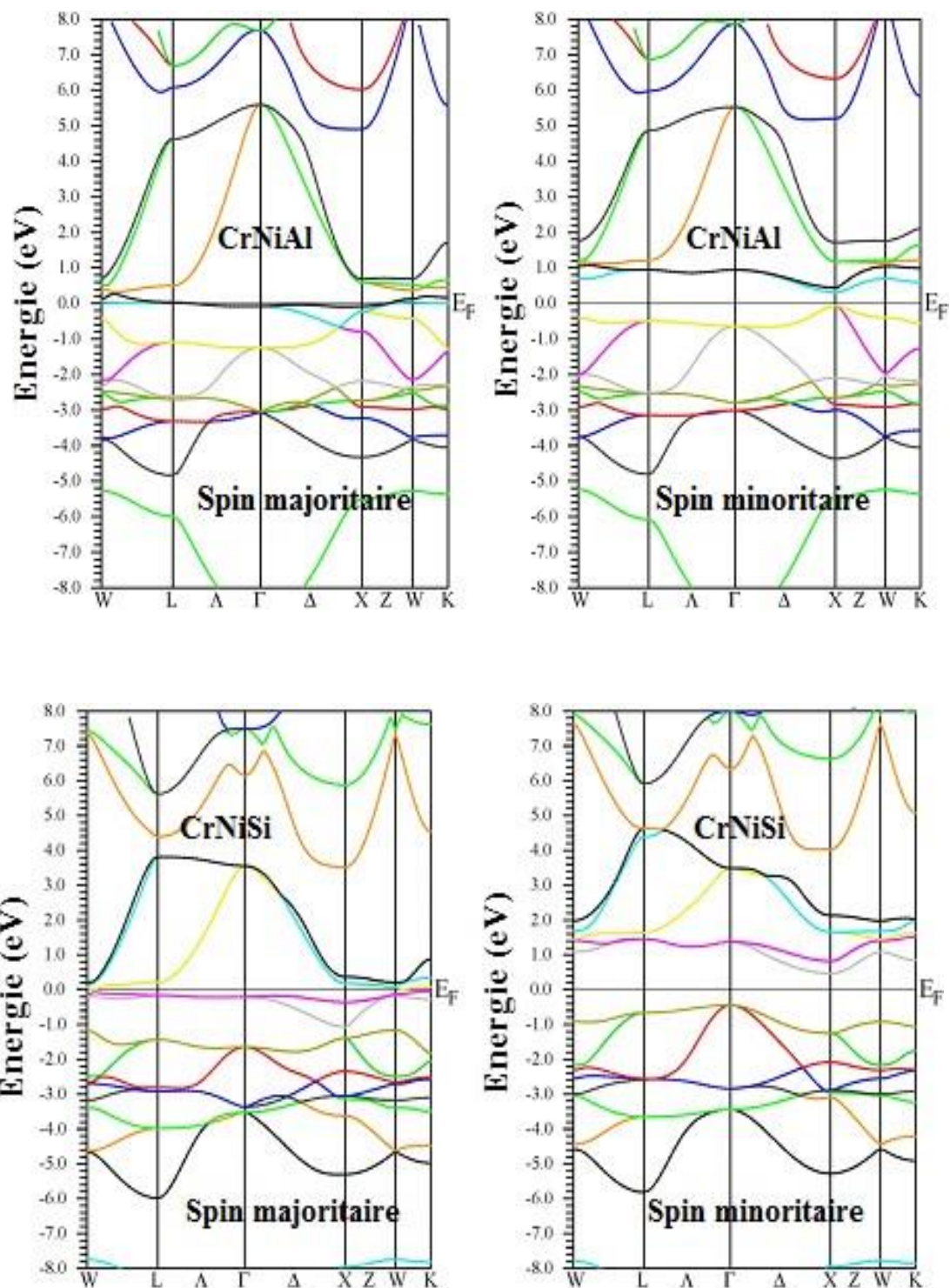
Les demi Heuslers présentent une variété de propriétés en raison de leurs gaps énergétique qui est relié fortement à la longueur d'onde dans les applications optoélectroniques, c'est pour cela nous avons abordé l'étude des propriétés électroniques des demi Heuslers CrNiZ (Al, Si et As).

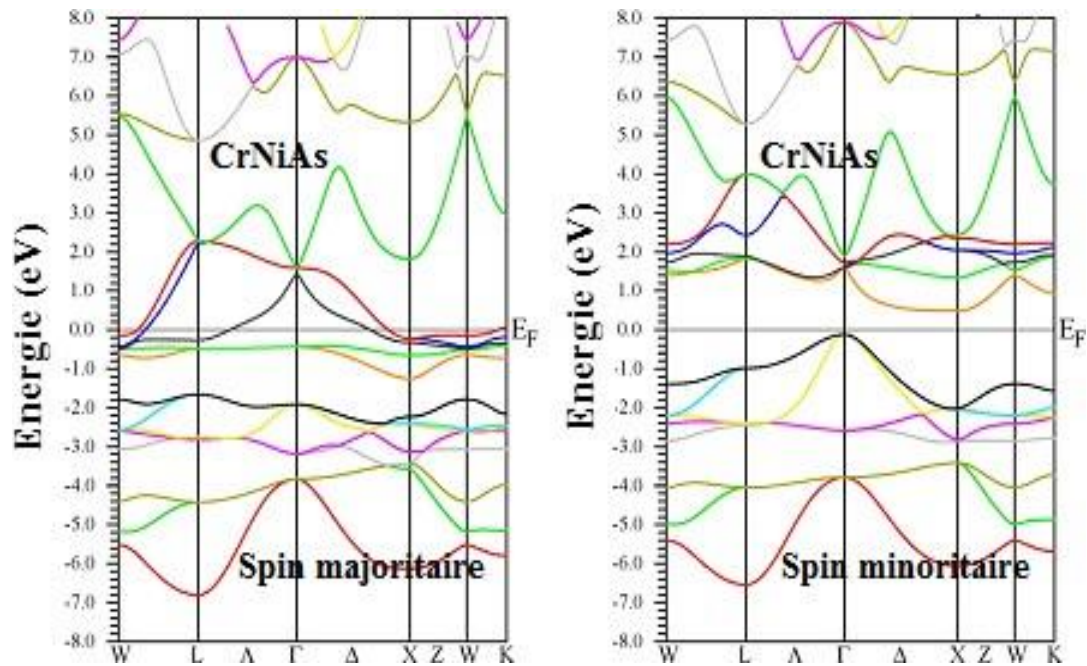
### III.4.1 Structure de bandes électroniques :

La structure de bande représente les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont représentées dans l'espace réciproque et pour simplifier les calculs, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Elles se composent de la bande de conduction, de la bande de valence et de la bande interdite qui sépare les derniers états occupés de la bande de valence et les états libres de la bande de conduction qui détermine principalement les propriétés de transport du matériau.

Les structures de bandes à spin polarisé calculées des composés demi-Heusler CrNiZ (Z = Al, Si et As) dans la phase  $\delta$  dans les configurations de spin majoritaire et minoritaire le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin en utilisant l'approximation PBE-GGA est illustrée dans la Figure **III.4**.

D'après cette figure, on note que la bande de spin majoritaire est de caractère métallique, tandis que la bande de spin minoritaire présente un caractère semi-métallique. Dans le canal de spin minoritaire, les trois matériaux CrNiSi, et CrNiAs ont des bandes interdites indirectes ( $\Gamma \rightarrow X$ ) de 0,88, 0,73 et 0,66 eV respectivement, où le maximum de la bande de valence (VBM) est situé au point  $\Gamma$  et au minimum de la bande de conduction (CBM) est situé au point X de haute symétrie dans la zone de Brillouin. Pour le composé CrNiAl a une bande interdite directe ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ) de 0.88 eV. Les valeurs de bande interdite calculées pour les composés étudiés sont répertoriées dans le tableau **III.3**.



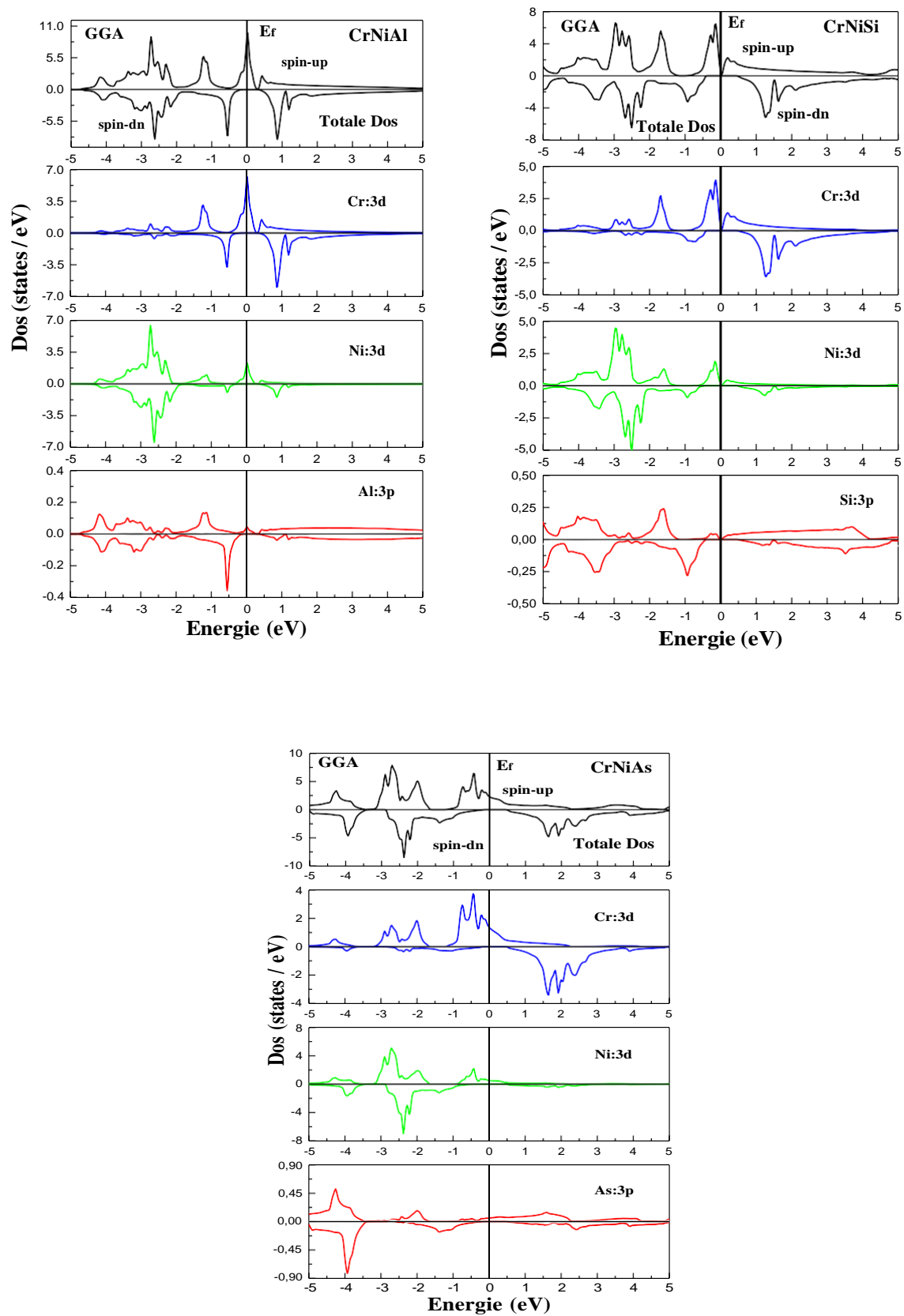


**Figure III.4 :** Structures de bandes des composés demi-Heusler CrNiAl, CrNiSi et CrNiAs en utilisant l'approximation GGA dans la phase  $\delta$ .

### III.4.2 Densité d'état :

Les propriétés électroniques des matériaux à l'état solide, sont généralement liées à leurs structures électroniques, c'est-à-dire à la distribution des électrons dans les couches ( $s$ ,  $p$ ,  $d$ ) dans le matériau et au niveau de Fermi ( $E_F$ ). Dont on peut déterminer le caractère prédominant de chaque région, à partir des courbes de densités d'états partielles (PDOS). Le calcul de la densité d'états nécessite un grand nombre de points spéciaux (nous avons utilisé 2000 points dans la zone de Brillouin).

La Figure III.5 présente la densité d'état totale TDOS, et partiel PDOS des composés CrNiZ ( $Z=Al$ , Si et As) projetés sur les orbitales Cr et Ni ( $3d$   $3d$ , pour Al, Si ( $3p$ ) et As ( $4p$ )). A partir de cette figure des tracés TDOS, on remarque que les demi-Heusler CrNiZ ( $Z = Al$ , Si et As) sont demi-métalliques en spin minoritaire. Nous avons également observé la forte hybridation au voisinage du niveau de Fermi des états Cr- $3d$  pour tous les trois composés. Cette région est essentiellement dominée par les états  $3d$  de ces éléments.



**Figure III.5** : Densité d'état totale et partiel des composés demi Heuslers CrNiAl, CrNiSi et CrNiAs en utilisant GGA dans la phase  $\delta$ .

### III.5 Propriétés magnétiques :

Les propriétés magnétiques d'un solide sont la conséquence de la contribution des électrons composant ce solide (grâce à leurs propriétés quantiques). Ces électrons déterminent également la force des interactions entre les atomes dans le solide [26], [27], qui est la base des différents caractères magnétiques apparus.

Nous avons calculé les moments magnétiques totaux et locaux pour le demi-Heusler CrNiZ ( $Z = \text{Al, Si, Ge et As}$ ) de chaque site, les résultats obtenus sont répertoriés dans le Tableau III.3. Le moment magnétique de spin total  $M_t$  varie linéairement avec le nombre d'électrons de valence  $Z_v$ , tel que  $M_t = Z_v - 24$  pour le plein-Heusler et  $M_t = Z_v - 18$  pour les demi-Heusler [32]. Nous avons obtenu respectivement 1.0  $\mu_B$ , 2.0 B et 3.0 B pour CrNiAl, CrNiSi et CrNiAs respectivement. D'après ces résultats obtenus, on peut dire que le moment magnétique est principalement localisé sur l'atome de chrome (Cr) en raison d'une grande séparation d'échange des états Cr-3d et que les moments magnétiques totaux de tous les alliages de demi-Heusler étudiés sont en bon accord avec la règle de Slater-Pauling [33]. On voit aussi que l'atome Z a un moment magnétique local négligeable.

**Tableau III.3** : Moment magnétique total et partiel en  $\mu_B$  pour les composés CrNiZ ( $Z = \text{Al, Si et As}$ ) dans leur état d'équilibre pour la phase  $\delta$ .

Composés	$\mu_{tot}$	$\mu_{int}$	$\mu_{Cr}$	$\mu_{Ni}$	$\mu_Z$
CrNiAl	0.9958	-0.058	1.10	-0.002	-0.05
CrNiSi	2.00	0.05935	1.91533	0.12121	-0.08873
CrNiAs	3.00	0.2	2.835	0.061	-0.088

### III.6 Propriétés optiques :

Les propriétés optiques sont définies à partir des interactions rayonnement matière, c'est un moyen important pour l'étude des niveaux d'énergie, les états d'excitations, et les défauts cristallins. L'optique fait appel à plusieurs phénomènes comme la réfraction, l'absorption, la transmission, et la réflectivité quand la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide. Le calcul direct des propriétés optiques est basé sur le résultat de la structure de bande, et permet une meilleure compréhension des propriétés électroniques. En effet, la réponse du matériau lors de l'interaction d'un matériau avec une onde, est définie par sa fonction diélectrique complexe (ou permittivité)  $\epsilon(\omega)$ , qui représente la réponse d'un système à un



champ électromagnétique externe. La connaissance des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique accède au calcul des différentes fonctions optiques comme la réflectivité, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption et permet même de prévoir le comportement de l'onde à l'intérieur du matériau.

Selon les propriétés électroniques et à l'aide de la structure des bandes, nous avons trouvé que le composé CrNiAl a une bande interdite directe [29].

Ce composé est donc un bon candidat pour l'application dans l'optoélectronique et son pouvoir d'exploitation dans le domaine de l'énergie solaire. Dans ce contexte, nous avons étudié les propriétés optiques (la fonction diélectrique et l'indice de réfraction) de ce composé. Puisque ce matériau est semi-métallique, nous avons pris en considération la contribution de la transition électronique intra-bande dans cette étude. Le calcul direct des propriétés optiques exige une large grille de points  $k$ , ce calcul a été effectué dans une gamme d'énergie [0 – 40 eV], correspondant à une longueur d'onde de 0 nm jusqu'à 30.996 nm, afin de connaître comment la lumière interagit avec le matériau CrNiAl de comportement demi métallique ferromagnétique. En outre ce calcul a été réalisé par le code de calcul ab-initio basé sur la méthode DFT, avec une grille de points  $k$  ( $k=2000$  points). Puisque nous n'avons pas d'études expérimentales ou théoriques pour ces propriétés, nos résultats obtenus sont des prédictions pour ce matériau.

### III.6.1 Fonction diélectrique :

Les propriétés optiques du matériau à toutes les énergies photoniques  $E=\hbar\nu$  sont également déterminées par la fonction diélectrique ( $\omega$ ), qui représente la réponse linéaire d'un système due à un champ électromagnétique externe avec un petit vecteur d'onde. Il peut être exprimé sous la forme [40,41] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III-4})$$

Où  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$  sont respectivement les composantes réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. En général, les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique complexe ne sont pas indépendantes, elles sont liées par la transformation de Kramer-Kronig comme suit [44-47] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III-5})$$

Où  $p$  présente la valeur principale de l'intégrale et  $\omega$  représente la fréquence angulaire complexe.

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{e^2}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} |M_{cv}(k)|^2 \delta(\omega_{cv}(k) - \omega) d^3k \quad (\text{III.6})$$

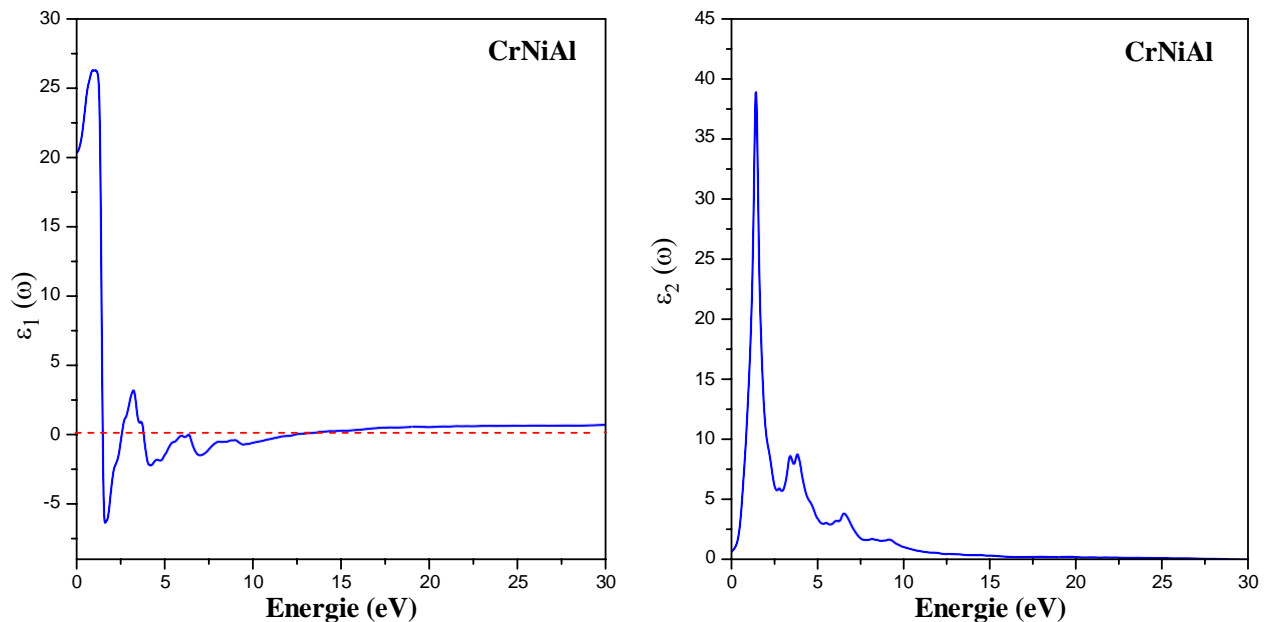


$M_{cv}(k) = \langle u_{ck} | \delta \nabla | u_{vk} \rangle$  est la quantité de mouvement des éléments dipolaires, où  $\delta$  est le vecteur potentiel définissant le champ électrique sont des éléments matriciels pour les transitions directes entre les états de la bande de valence  $u_{vk}(r)$  et de la bande de conduction  $u_{ck}(r)$ , et l'énergie et Planck  $\omega_{cv}(k) = E_{ck} - E_{vk}$  est l'énergie de transition correspondante.

Les résultats des propriétés optiques du demi-Heusler CrNiAl à l'équilibre en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) est présenté dans les Figures III.6 et III.7. La partie réelle (dispersive)  $\epsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique la quantité la plus importante est  $\epsilon_1(0)$ , ce qui correspond à la limite de fréquence zéro. Selon la Figure III.6.

la valeur de la fonction diélectrique réelle  $\epsilon_1(\omega)$  dans les limites de fréquence nulle est 20.32 pour CrNiAl. On constate également par la courbe que la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  de ce matériau s'annule sur la valeur énergétique suivante : 1.50 eV.

La partie imaginaire (absorbante)  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique détermine les propriétés d'absorption du matériau. A partir de la courbe de  $\epsilon_2(\omega)$ , on peut noter que l'absorption commence aux énergies 0.013 eV pour notre composé. Le pic d'absorption situé à 1.45. Ce pic correspond au passage direct des électrons du maximum de la bande de valence jusqu'à le minimum de la bande de conduction au point  $\Gamma$  (gaps optiques directs). C'est ce qu'on appelle le bord d'absorption fondamental.



**Figure III.6** : Fonction diélectrique du composé CrNiAl:  $\epsilon_1(\omega)$  la partie réelle et  $\epsilon_2(\omega)$  la partie imaginaire.

### III.6.2 Le coefficient d'absorption :

Le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  est le paramètre qui indique la partie de la lumière perdue par l'onde électromagnétique lorsqu'elle traverse une unité d'épaisseur du matériau, il est principalement déterminé par la partie imaginaire de la fonction diélectrique est affichée sur la Figure III.6. A partir de cette figure, nous pouvons constater que le bord d'absorption situé approximativement à 0.14 eV pour ce matériau. On constate également que ce spectre a une résonance dans le domaine de l'ultraviolet, ce qui correspond à des transitions interbandes. On calcule l'indice de réfraction  $n(\omega)$  en utilisant les expressions suivantes :

$$n(\omega) = \left[ \frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{III-7})$$

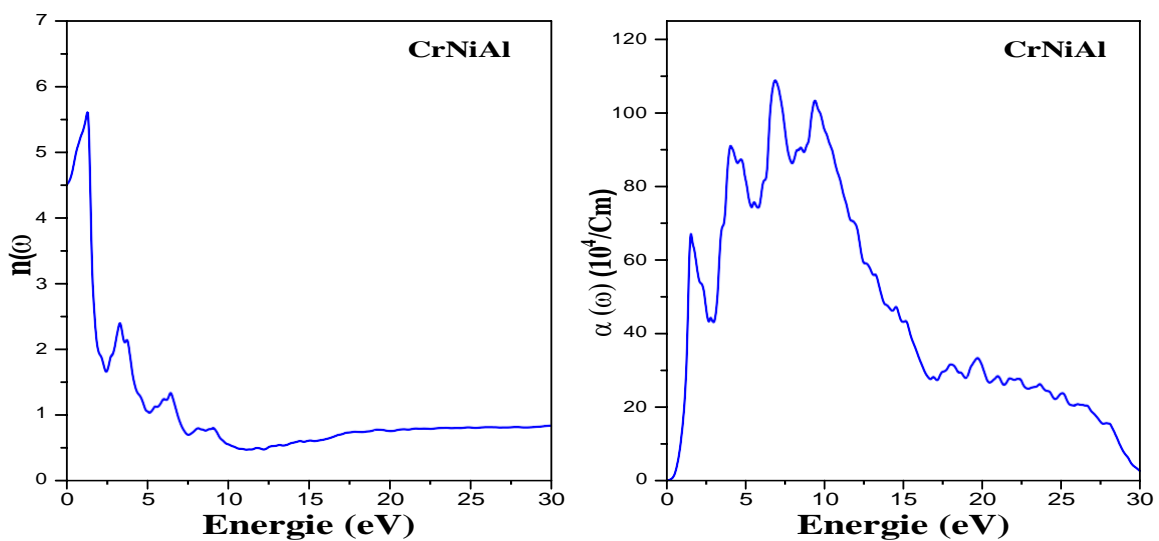
### III.6.3 L'indice de réfraction :

L'indice de réfraction  $n(\omega)$  est une grandeur sans dimension elle caractérise la vitesse de propagation d'une radiation monochromatique dans un solide.

La valeur statique de l'indice de réfraction pour  $(\omega = 0)$ , est donnée par la formule suivante:

$$n(0) = \sqrt{\epsilon(0)} \quad (\text{III-8})$$

L'évolution de l'indice de réfraction du composé étudié est représentée sur la figure III.7. A partir de cette figure, on peut obtenir la valeur de l'indice de réfraction statique pour CrNiAl, elle est de 4.50.



**Figure III.7 :** Variation de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  en fonction de l'énergie du demi Heusler CrNiAl dans la phase  $\delta$ .

### III.7 Conclusion :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétique et optiques du demi-Heusler CrNiZ ( $Z = \text{Al, Si et As}$ ), en utilisant l'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dans le cadre de l'approximation à gradient généralisé (GGA). A partir des propriétés structurales, nous avons calculé les constantes de réseau d'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée, l'énergie totale en fonction du volume dans les trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\delta$ . On constate que tous les composés sont plus stables dans la structure de phase  $\delta$ . Tous ces alliages sont à l'état ferromagnétique à des constantes de réseau optimisées. Les calculs de structure de bande électronique montrent que tous nos composés sont de caractère semi-métallique. Le moment magnétique total du CrNiZ ( $Z = \text{Al, Si et As}$ ) est respectivement de 1.0  $\mu\text{B}$ , 2.0  $\mu\text{B}$ , 3.0  $\mu\text{B}$ . Les résultats sont en bon accord avec la règle de Slater-Pauling. Enfin, nous avons calculé les paramètres optiques tels que la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction du composé CrNiAl indique que ce composé est un bon candidat pour la photovoltaïque.

### References bibliographiques :

- [1] Fr. Heusler, Verh. Dtsch. Physikalischen Ges. 5 (1903) 219.
- [2] S.A. Wolf, D.D.Awschalom, R.A.Buhrman, J.M.Daughton, S.von Molnar, M.L.Roukes, A.Y.Chtchelkanova, D.M.Treger, Science 294 (2001) 1488.
- [3] G.A. Prinz, Science 282 (1998) 1660.
- [4] Y. Ohno, D.K.Young, B.Beshoten, F.Matsukura, H.Ohno, D.D.Awschalom, Nature 402 (1999) 790.
- [5] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Science 287 (2000) 1019.
- [6] J.H. Park, E. Voscovo, H.J. Kim, C.Kwon, R.Ramesh, T.Venkatesh, Nature 392 (1998) 794.
- [7] Saadi Berri, D. Maouche, M. Ibrir, F. Zerarga, L. Louail, Y. Medkour Physica B 418 (2013) 58–64
- [8] M. I.Katsnelson, V.Yu. Irkhin, L.Chioncel, A. I Lichtenstein, and R. A. de Groot, Rev. Mod. Phys., 80, 315 (2008).
- [9] R.A. de Groot, F.M.Mueller, P.G.van Engen, and K.H.J.Buschow, Phys. Rev. Lett. 50, 2024 (1983).
- [10] S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii, and S. Asano, Physica B, 245, 1 (1998).
- [11] A. Ayuela, J. Enkovaara, K. Ullakko, and R. M. Nieminen, J. Phys.: Condens. Matter, 11, 2017 (1999).
- [12] I. Galanakis, and P. H. Dederichs, Phys. Rev. B, 66, 134428 (2002).
- [13] de Groot RA, Müller FM, Engen PGv, Buschow KHJ (1983) Phys Rev Lett 50:2024
- [14] Youn SJ, Min BI (1995) Phys Rev B 51:10436
- [15] Ristoiu D, Nozieres JP, Borca CN, Borca B, Dowben PA (2000) Appl Phys Lett 76:2349
- [16] Ristoiu D, Nozieres JP, Borca CN, Komesu T, Jeong HK, Dowben PA (2000) Europhys Lett 49:624
- [17] Zhu W, Sinkovic B, Vescovo E, Tanaka C, Moodera JS (2001) Phys Rev B 64:R060403
- [18] Kübler J, Williams AR, Sommers CB (1983) Phys Rev B 28:1745
- [19] Benjamin Balke, Gerhard H. Fecher, and Claudia Felser. Applied Physics Letters 90 (24), 242503 (2007).
- [20] B.R.K. Nanda, I. Dasgupta, J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) 7307.
- [21] R. Umamaheswari, M. Yogeswari, G. Kalpana, Ab-initio investigation of half- metallic ferromagnetism in half-Heusler compounds X Y Z (X=Li, Na,K and Rb; Y=Mg, Ca,Sr and Ba; Z=B, Al and Ga), Journal of Magnetism and Magnetic Materials 350 (2014) 167-173

- [22] Xiao-Ping Wei , Yan-Dong Chu , Xiao-Wei Sun , Jian-Bo Deng , Yong-Zhong Xing. Superlattices and Microstructures74 (2014) 70-77
- [23] D. Singh, Planes Waves, Pseudo-Potentials and the LAPW Method, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dortrecht, London, 1994.
- [24] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Technische Universit Wien, Austria, 2001, ISBN:3-9501031-1-2.
- [25] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Phys. Rev. B 54 (1996) 16533.
- [26] Structural, electronic, magnetic, elastic and optical properties of half-Heusler alloys CrNiZ (Z = Al, Si, Ge and As): An ab initio study A. Zitouni, S. Bentata, B. Bouadjemi, T. Lantri, F. Bendahma
- [27] G. Pagare, S.S. Chouhan, P. Soni, S.P. Sanyal, M. Rajagopalan, Solid Stat Sci. 18 (2013) 141–148.
- [28] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [29] Structural, electronic, magnetic, elastic and optical properties of half-Heusler alloys CrNiZ (Z = Al, Si, Ge and As): An ab initio study A. Zitouni, S. Bentata, B. Bouadjemi, T. Lantri, F. Bendahma
- [30] F. Birch, Phys. Rev. 71 (1947) 809.
- [31] F.D. Murnaghan, Acad. Sci. 30 (1944) 244.
- [32] I Galanakis, Ph Mavropoulos and P H Dederichs. Journal of Physical D: Applied Physics, Volume 39, Number 5 (2006)
- [33] J.C. Slater, J. Phys. Chem. 41 (1964) 3199.
- [34] W. Voigt, Lehrburch der Kristallphysik, Teubner, Leipzig, 1928.
- [35] A.Reuss, Z. Angew. Math. Mech. 9 1929) 49.
- [36] R. Hill, Proc. Phys. Soc. London 65 (1952) 350.
- [37] G.V. Skinko, N.A. Smirnow, J. Phys.: Condens. Matter. 14 (2002) 6989–7005.
- [38] S.F. Pugh, Philos. Mag. 45 (823) (1954) 43.
- [39] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bokuta, In elastic constants and elastic moduli of metals and insulators handbook, in: I.N. Frantsevich (Ed.), Naukova Dumka, Kiev, 1990, pp. 60–180.
- [40] J.S. Tell, Phys. Rev. 104 (1956) 1760.
- [41] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, Electrodynamics in Continuous Media, Pergamon Press, Oxford, 1960.

[42] H.A. Kramers, Collected Science Papers, North Holland, Amsterdam, 1956 (p. 333).

[43] R.De L. Kron, J. Opt. Soc. Am. 12 (1926) 547.

[44] H.A. Kramers, Collected Sci. Papers, North Holland, Amsterdam, 1956, p. 333.

[45] R.De.L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. 12 (1926) 547.

[46] F. Bassani, G. Pastoi, Parravicini, Electronic States and Optical Transitions in Solids, Pergamon Press, Oxford, 1973.

[47] A. Baldereschi, A. Quattropani, Theorie Electronique du Solide, EPFL Lecture Notes, Lausanne, 1985.

# **Conclusion Générale**

### **Conclusion générale :**

Notre étude nous a permis d'effectuer des calculs selon les premiers principes (calculs ab-initio) en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel maximal (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour l'étude des propriétés structurales, magnétiques, électroniques et optiques des matériaux demi-Heusler CrNiZ (Z=Al, Si et As).

Les propriétés structurales calculés telles que les constantes de réseau d'équilibre  $a_0$ , le module de compressibilité B et sa dérivée B' ont été calculés en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) avec spin polarisé, l'énergie totale en fonction du volume dans les trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\delta$  montrent que nos composés sont plus stables dans la structure de phase  $\delta$ .

Nous avons constaté que les trois composés demi Heusler CrNiZ (Z=Al, Si et As) ont présentés des propriétés ferromagnétiques et la structure de bande électronique montrent que ces matériaux ont un caractère demi-métalliques avec un moment magnétique total entier de 1.0  $\mu\text{B}$ , 2.0  $\mu\text{B}$ , 3.0  $\mu\text{B}$  pour CrNiAl, CrNiSi et CrNiAs respectivement. Ces matériaux sont de très bons candidats pour l'application dans la spintronique. Enfin, nous avons calculé les paramètres optiques tels que la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction du composé CrNiAl indique que ce composé est un bon candidat pour la photovoltaïque.