

Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique
Département de Physique.
Filière : Physique.

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Physique.
Option : **Physique des matériaux.**

Présenté par :
BOUZID Radia

THEME :
Étude théorique d'un nouveau composé Half-Heusler
CaAgP

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Abbassa Hamza	MCA	Université de Mostaganem	Président
Benchehida Belkacem	MAA	Université de Mostaganem	Examineur
Belbachir Souheil	MCB	Université de Mostaganem	Encadrant

Année Universitaire 2021-2022

Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail : Les plus chères
personnes dans ma vie : mes parents.*

À mes frères et mes sœurs.

*À toute ma famille et tous ceux qui m'ont
encouragé.*

À tous mes ami(e)s.

*À tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près à
réaliser ce travail.*

Remerciements

Avant tout, je remercie ALLAH, le tout puissant, pour m'avoir accordé la santé et la force, ainsi que la volonté et le courage pour dépasser toutes les difficultés pour réaliser ce travail.

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur le Professeur **BELBACHIR souheil** pour le bon suivi de mon travail, de plus ces conseils, sa patience et pour ces encouragements.*

Je remercie sincèrement les membres du Jury :

*Le Docteur, **Abbassa Hamza** et Monsieur **Benchehida Belkacem**, D'avoir accepté de juger ce travail.*

Enfin, ces remerciements ne seraient pas complets sans mentionner toute ma famille et mes amies et mes camarades d'études, par leurs encouragements et leur assistance morale, qui m'a permis de réaliser ce mémoire dans les bonnes conditions.

Liste des figures.

Figure N°	Titre de la figure
figure I.1	Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler
figure I.2	Tableau périodique des éléments
figure I.3	Structure cristalline de l'alliage Half Heusler XYZ (a) et de l'alliage full Heusler X ₂ YZ (b).
figure I.4	Schéma représentant le fonctionnement d'un Spark Plasma Sintering
figure I.5	densité d'états : fonction de l'énergie
figure I.6	Structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) semi-métallique
figure II.1	la cellule unité sera divisée en deux types de région
figure III.1	structure des alliages half-heusler a)type1 b) type2 c)type3
figure III.2	variation de l'énergie totale en fonction du volume pour trois types de structure cubique de composé CaAgP en utilisant l'approximation GGA
figure III.3	la structure de bande du composé CaAgP avec une approximation GGA de sa constante de réseau d'équilibre
figure III.4	densité totale d'état du composé CaAgP avec approximation GGA à sa constante de réseau d'équilibre
Figure III.5	les densités partielles d'état du composé CaAgP

Liste des tableaux

Tableau N°	Titre du tableau
tableau I.1	Différents types d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b
Tableau III.1	occupations du site dans la structure cubique de type c1b composé xyz
Tableau III.2	les paramètres de calcul
Tableau III.3	constante de réseau d'équilibre calculée a_0 en Å .module de volume B en Gpa et ses dérivés B' ; et énergies totales E_{tot} par unité de formule en Ryd.
Tableau III.4	comparatif entre nos calculs et les calculs de Lamia Drici et al pour, constante de réseau d'équilibre calculée a_0 en Å .module de volume B en Gpa et ses dérivés B' ; et énergies totales E_{tot} par unité de formule en Ryd

Liste des abréviations

Abréviation	Expression Complète
A	Paramètre de maille (Lattice parameter)
APW	Augmented Plane Wave (method)
LAPW	Linearized Augmented Plane Wave (method)
FP-LAPW	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total.
GGA	Approximation du gradient généralisée (<i>Generalized gradient approximation</i>).
LDA	Approximation de la Densité Locale (Local Density Approximation)
DOS	Densité d'états (<i>Density of States</i>).
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (<i>Density functional theory</i>).
SCF	Self Consistent Field
E_f	Niveau de Fermi (<i>Fermi level</i>).

Sommaire :

Introduction Générale	1
Chapitre I Generalites sur les Alliages Heuslers	4
I.1 Introduction.....	4
I.2 Les alliages Heusler	5
I.2.1 Les alliages Full-Heusler.....	6
I. 2.2 Les alliages d’Heusler inverses.....	6
I.2.3 Les alliages d’Heusler quaternaires	7
I.2.4 Half Heusler	7
I.2.4.1 structures cristallines.....	8
I.3.Procédés de synthèse des Heusler	9
I.4 Application des alliages Heusler	10
I.5 Etat de l’art.....	11
I.5.1 Demi-metalicite des alliages Heusler.....	11
I.5.2 Effets du désordre atomique sur les propriétés des alliages Heusler.....	13
I.5.3 Le magnétisme et les alliages Heusler.....	14
I.5.4 La spintronique et les alliages Heusler	15
Chapitre II Formalisme de la DFT	20
II.1 Introduction.....	20
II.2 Equation de Schrodinger	20
II.3 Approximations proposées pour résoudre l’équation de Schrödinger	21
II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer	21
II.3.2 Approximation de Hartree	22
II.3.3 Approximation de Hartree-Fock	23

II.4 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	24
II.4.1 La densité électronique	25
II.4.2 Théorème de Hohenberg-Kohn.....	26
II.4.2.1 théoreme1	26
II.4.2.2 théoreme2	27
II.4.3 Equations de Kohn-Sham	27
II.5 Le traitement d'échange-corrélation	28
II.5.1 Approximation de la densité locale LDA.....	29
II.5.2 Approximation du gradient généralisé GGA.....	30
II.5.3 Les approximation LDA et GGA avec polarisation du spin.....	30
II.6 Méthode de l'ondes planes augmentées et linéarisés.....	31
II.6.1 méthode de l'onde plane augmentée (APW)	31
II.6.2 Principe de la méthode LAPW.....	33
II.6.3 Concept de la méthode FP-LAPW.....	34
II.7 code Wien2k	34
Chapitre III Résultats et discussions.....	39
III.1 Introduction	39
III.2 Structure cristalline d'un nouveau composé CaAgP.....	39
III.3 détail de calcul	42
III.4 Optimisation structurelle	43
III.5 propriétés électroniques	47
III.5.1 structure de bandes.....	47
III.5.2 Densité d'états électroniques	49
Conclusions	52
Conclusion générale	54

Introduction générale :

Les Heusler sont une catégorie particulière de composé intermétallique nommés d'après celui qui les a découverts Friedrich Heusler, qui en 1903 a rapporté que le Cu_2MnAl est un matériau ferromagnétique alors que ses constituants élémentaires ne le sont pas [1].

En 1983, De Groot et ses collaborateurs ont prédit le caractère demi-métallique chez le demi-Heusler NiMnSb . Dans ce type de matériau, la structure de bande est celle d'un métal pour une direction de spin et celle d'un semi-conducteur pour l'autre direction. La polarisation de spin est de l'ordre de 100% au niveau de Fermi E_F [2]. Depuis ces découvertes et grâce aux progrès enregistrés dans la croissance d'hétéro structures par épitaxie et la compréhension de la physique des solides, les composés demi-Heuslers ont suscité un intérêt considérable à la fois théorique et expérimental en raison de leurs propriétés physiques ambitieuses qui leurs permettent de les utiliser pour des applications de spintroniques [3].

Les demi-Heuslers, de formule chimique XYZ, où X et Y sont des métaux de transition et Z désigne un élément de la colonne III-V avec le groupe d'espace (F-43m). Leurs structures électroniques et leurs propriétés sont déterminées grâce au nombre d'électrons de valence. [4]

Actuellement, les méthodes de simulation ont donné une nouvelle dimension à l'investigation scientifique pour de nombreux phénomènes physiques ou chimiques. Les méthodes ab-initio sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés des systèmes complexes, elles ont pu remplacer des expériences très coûteuses ou très dangereuses. Ces nouvelles méthodes de calculs reposent sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, théorie qui a connu une grande réussite dans le domaine de la prédiction des propriétés structurales, électroniques... etc.

Le travail présenté dans cette thèse porte sur une étude prédictive des propriétés structurales, électroniques d'un alliage de type demi-Heusler. Nous avons étudié le composé CaAgP . Cette recherche s'articule autour de trois chapitres :

- Le premier chapitre, débute par la présentation des propriétés générales des systèmes étudiés à savoir les alliages Heuslers et demi-Heuslers suivi par une synthèse de travaux remarquables effectués jusqu'à présent sur cette classe de matériaux.
- deuxième chapitre présente les méthodes de calcul qui inclut (DFT et FP-LAPW) [5,6] et [7] la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*), les équations de Kohn-Sham et nous montrons approximation bien connue du potentiel d'échange-corrélation à savoir celle du gradient généralisé ou *GGA* [8]. Ensuite nous présentons La méthode ab-initio (*FP-LAPW*)[9] qui va nous permettre de faire l'étude des propriétés de composé CaAgP. Nous avons également décrit les différentes approximations utilisées dans cette thèse, ainsi que le code Wien2k [10].
- Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus concernant les propriétés structurales et électroniques du composé CaAgP, et faire une petite comparaison avec les résultats déjà trouvés et faisant l'objet d'une publication internationale par lamia et al. [11]
- Finalement nous terminons notre thèse par une conclusion générale.

Référence :

- [1] F.Heusler, W.Starck, E.Haupt, Verh DPG 5: 220 (1903).
- [2] C.T.Tanaka, J.Nowak and J.S.Moodera, J.Appl. Phys. 81, 8 (1997).
- [3] I.Galanakis, P.Mavropoulos, P.H.Dederichs, J.Phys. D.Appl. Phys. 39: 765 (2006).
- [4] V.A.Dinh, K.Sato, H.K.Yoshida, J Supercond Nov Magn 23: 75 (2010).
- [5] Lihong Huang, et al, Recent progress in half-Heusler thermoelectric materials, Materials Research Bulletin, 76 : 107-112 (2016).
- [6]D.Kieven, R.Klenk, S.Naghavi, C.Felser, and T.Gruhn, I-II-V half-Heuslercompounds for optoelectronics: Ab initio calculations, Phys. Rev. B81, 075208(2010).
- [7] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060(1975).
- [8] A. D. Becke and E. R. Johson, J. chem. Phys.124, 221101 (2006).
- [9] C.Sung and M.Sung, Materials chemistry and Physics, vol. 43, 1-18 (1996). 8] A.Y. Liu, R.M.Wentzcovich and M.L.Cohen, Phys Rev B38, 9483-9489 (1988).
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University, (1993).
- [11] L.Drici et al «First-principles calculations of structural, elastic, electronic, and optical properties of CaYP (Y = Cu, Ag) Heusler alloys» , Received: 9 February 2021 /Accepted: 10 March 2021 Qatar University and Springer Nature Switzerland AG 2021.

I.1 Introduction :

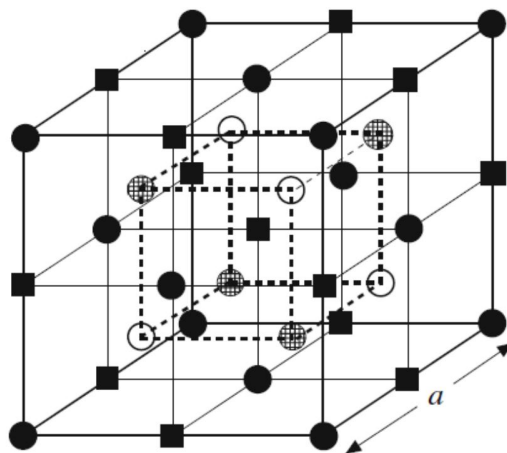
En 1903, l'histoire de la découverte de Fritz Heusler a révélé qu'un alliage avec une formulation de type Cu_2MnAl était un matériau ferromagnétique, bien qu'aucun des éléments constitutifs n'était magnétique [1,2].

Ces matériaux comprennent actuellement une vaste collection de plus de 3 000 composés appelés composés ou alliages Heusler. La première classe est constituée des matériaux ternaires semi-conducteurs ou métalliques (appelés demi-Heusler "Half-Heusler") et l'autre (appelé "Full-Heusler") [3].

Dans ce chapitre, nous donnerons quelques notions de base sur les alliages Heuslers, leurs types et leurs propriétés, et conclurons cette section avec les applications de ces matériaux dans le domaine de la spintronique.

I.2 Des alliages Heusler :

Selon leur composition chimique, il existe plusieurs types d'alliages Heusler tels que la **figure I.1** représente ces différents types d'alliages :







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

Figure I.1 Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler [1].

Les combinaisons possibles des éléments pouvant formés ces matériaux peuvent être regroupés dans la figure I.2. En effet, un grand nombre d'alliage Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

X₂YZ Heusler compounds

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

Figure I.2 Tableau périodique des éléments [2].

I.2.1 Les alliages Full-Heusler :

La formule générale des alliages Heusler ou Full-Heusler est X₂YZ dont X et Y les métaux de transition et Z est un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux. X₂YZ cristallise dans le groupe d'espace cubique *Fm 3m* (groupe d'espace N° 225) avec Cu₂MnAl (L21) comme prototype.[3]

I. 2.2 Les alliages Heusler inverses :

Les Full-Heusler inverses ont la formule où la X_2YZ valence de l'atome du métal de transition X est plus petite que celle de Y. Comme conséquence, les composés inverses Heusler cristallisent dans la structure dite XA ou $X\alpha$, où la séquence des atomes est X-X-Y-Z et le prototype est Hg_2TiCu [4].

I.2.3 Les alliages d'Heusler quaternaires :

Une autre famille de Heusler de type $LiMgPdSn$, également connue sous le nom des composés d'Heusler de type $LiMgPdSb$ [5] appelés Heusler quaternaires. Ce sont des composés quaternaires de formule chimique $(XX')YZ$ où X, X', et Y sont des atomes de métaux de transition. La valence de X' est plus basse que la valence de X, et la valence de l'élément Y est inférieure à la valence des deux X et X'. La séquence des atomes le long de la diagonale du cube à face centré (CFC) est X-Y-X'-Z qui est énergétiquement la plus stable [6].

I.2.4 Half Heusler :

La composition chimique de la forme XYZ concerne les alliages demi-Heusler qui peuvent être considérés en tant que composés formés de deux parties différentes, l'une est appelée covalente et l'autre ionique. Les atomes X et Y possèdent un caractère cationique différent, par contre Z est compris comme l'équivalent anionique [6].

De façon aléatoire ou alphabétique, on peut trier les éléments selon leur électronégativité, et finalement on peut trouver trois permutations. Au début de la formule, nous trouvons l'élément le plus chargé positivement, du groupe principal, des métaux de transition ou des éléments de terres rares, et à la fin de la formule, nous trouvons l'élément le plus chargé négativement, celui-ci provient également d'un groupe principal mais de la seule moitié de la classification périodique.

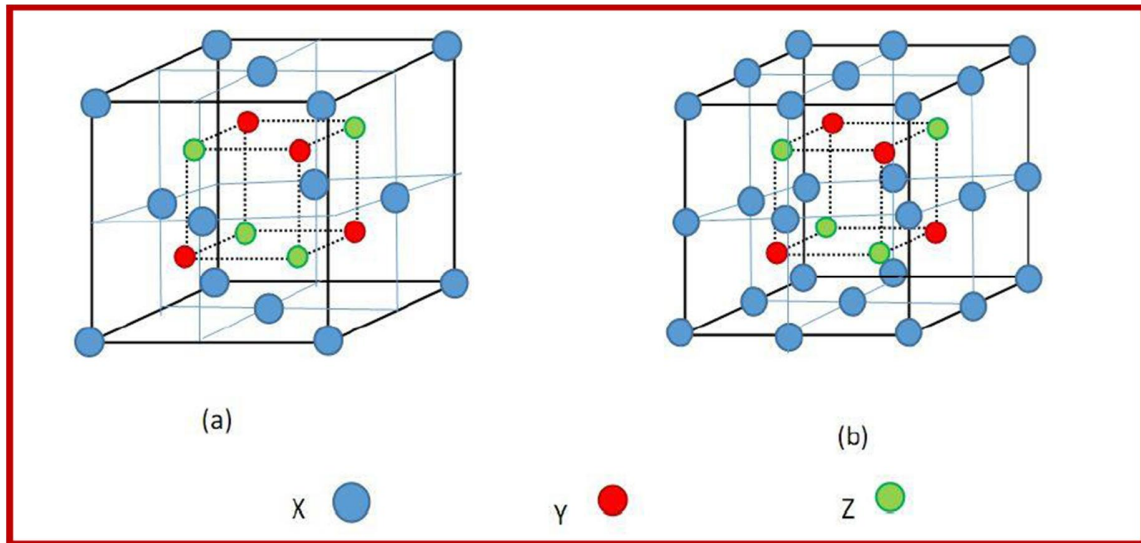


Figure. I.3 : Structure cristalline de l'alliage Half Heusler XYZ (a) et de l'alliage full Heusler X₂YZ (b).

I.2.4.1 structure cristalline :

Les alliages demi-Heusler ont la formule générale XYZ et cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe spatial numéro 216, F-43m, C1_b) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau (**Figure. I.3**). Ce type de structure demi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (CFC), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [7,8]. Les positions occupées sont 4a (0,0,0), 4b (1/2,1/2,1/2), et 4c (1/4,1/4,1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structures telles que résumés dans **le tableau. I.1**.

Tableau. I.1 : Différents types d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1_b.

	4a	4b	4c
type1	X	Y	Z
type2	Y	Z	X
type3	Z	X	Y

I.3.Procédés de synthèse des Heusler

Les méthodes de synthèse des composés Heuslers sont diverses et variées. La méthode la plus utilisée reste le SPS [9] « Spark Plasma Sintering » ou littéralement « frittage plasma par étincelage ».

"Plasma Sintering". Cette méthode consiste à faire passer un très fort courant continu pulsé à travers la poudre contenant l'élément concerné pour utiliser la dissipation thermique due à la dissipation thermique. L'effet Joule permet de chauffer la poudre très rapidement. En pratique, les poudres ou éventuellement les nano poudres sont encapsulées dans des récipients cylindriques, généralement en graphite. Deux pistons permettent l'application simultanée d'une forte pression Cette méthode permet de fritter le matériau très rapidement sans augmenter significativement la taille des grains. La microstructure ou la nanostructure souhaitée peut ainsi être conservée après frittage. Deux pistons permettent d'appliquer simultanément une forte pression [10] (**Figure I.4**).

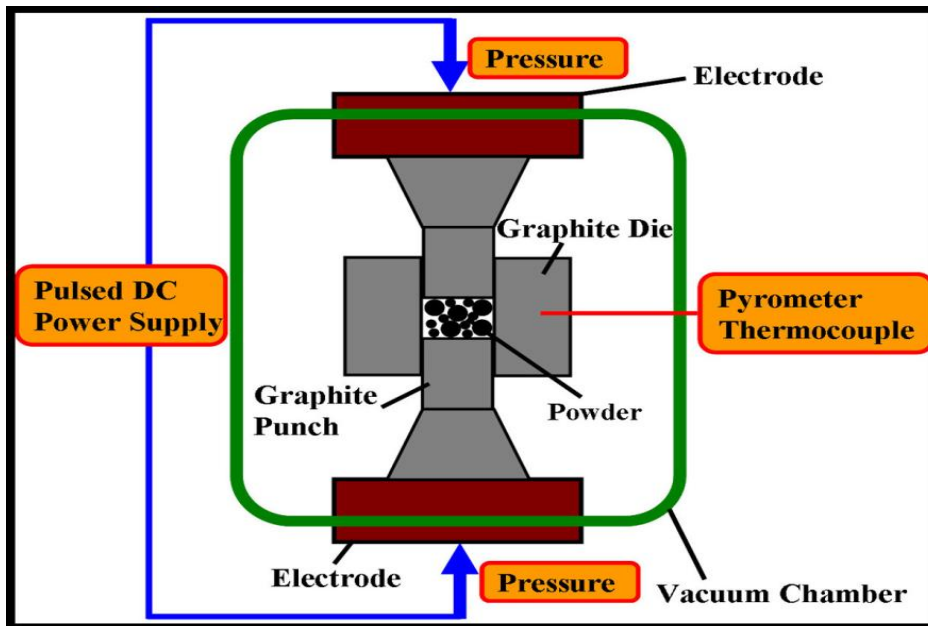


Figure I.4 Schéma représentant la méthode d'un Spark Plasma Sintering

Le terme plasma dans la dénomination de la méthode provient du fait que l'on suppose qu'il se forme un plasma à la surface des grains pendant le frittage [10].

I.4 Application des alliages Heusler

Depuis leurs découvertes en 1903, les composés Heusler ont suscité un intérêt considérable en raison de leurs propriétés multiples dans divers domaines de technologie. Parmi ces propriétés qui ont contribué à la multiplication des travaux sur ces alliages, on note le caractère demi-métallique [11] et la température de Curie élevée [12]. Ils présentent un ferromagnétisme demi-métallique (Half Metallic Ferromagnetism) et un gap énergétique dans une direction de spin au niveau de Fermi alors que l'autre direction est fortement métallique. Ceci résulte en une spin-polarisation des électrons de conduction. Ainsi, les HMFs ont un courant 100% spinpolarisé et peuvent être utilisés comme injecteurs de spin pour les mémoires magnétiques MRAM (MagneticRandom Access Memories) ainsi que d'autres

dispositifs dont le fonctionnement dépend du spin comme les jonctions tunnel magnétiques [13]. Aussi, leurs bandes interdites peuvent être réglées entre 0 et 4 eV par la différence d'électronégativité des constituants, quant au magnétisme il peut être introduit dans ces composés en utilisant des éléments de terres rares, du manganèse ou un dopage électronique. Les problèmes actuels tels que la crise énergétique ou la pollution de l'environnement, accentuent l'activité de recherche dans le domaine de matériaux thermoélectriques nouveaux et de meilleure qualité [14]. Parmi les domaines d'utilisation des alliages Heusler autre que la spintronique on cite, l'optoélectronique [15], la supraconductivité [16], la mémoire à forme magnétique [17].

I.5. Etat de l'art :

I.5.1 Demi-métallicite des alliages Heusler

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par Groot et al [18], en s'intéressant au calcul de la structure de bande d'alliages demi-Heusler NiMnSb.

La notion de « demi-métal » est apparue au début des années 1980, les matériaux demi-métallique et qui sont des matériaux présentant un grand intérêt pour la spintronique, se comportent comme des métaux dans l'une des directions de spin des électrons (“*up*” ou “*down*”) tandis que dans l'autre direction de spin, ils possèdent un gap (ils peuvent être considérés donc comme isolants ou semi-conducteurs) entraînant une polarisation totale en spins des électrons (100%) au niveau de Fermi.[19]

Un matériau magnétique est un matériau qui présente une densité d'états électroniques (N) différente au niveau de Fermi (EF) autant pour les électrons de spin “*up*” que les électrons de spin “*down*” (Figure I.4). Pour évaluer cette asymétrie en spin, on introduit un facteur défini comme la polarisation en spin (P) du matériau par la relation :

$$P = \frac{N_{\uparrow}(EF) - N_{\downarrow}(EF)}{N_{\uparrow}(EF) + N_{\downarrow}(EF)}$$

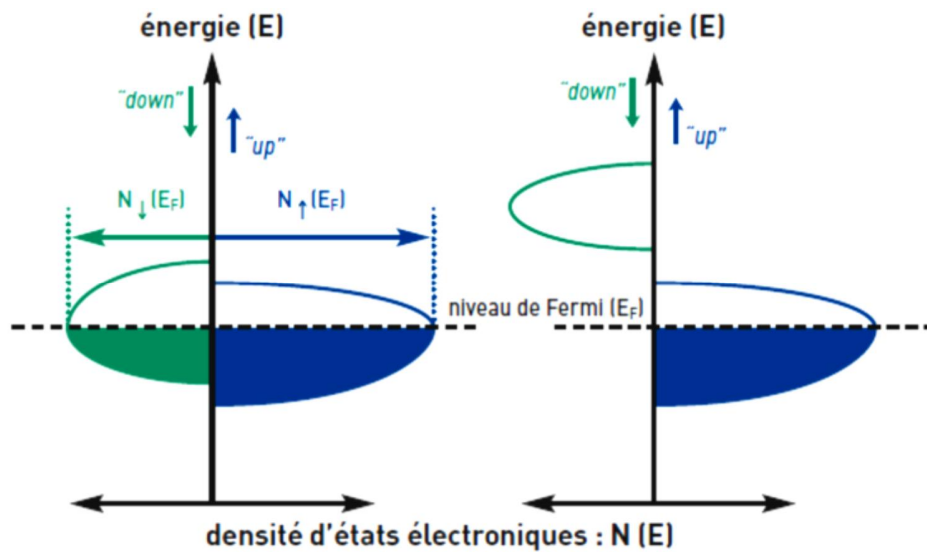


Figure I.5 : densité d'états : fonction de l'énergie

Pour ($P=1$), les matériaux demi-métalliques montrent des propriétés de conduction complètement différentes entre spins minoritaires et spins majoritaires. Ils présentent ainsi une propriété métallique pour une direction de spin (densité d'état non-nulle au niveau de

Fermi) et une propriété semi-conductrice ou même isolante pour l'autre direction de spin par conséquent, un taux de polarisation en spin de 100% (voir Figure I.6). [20]

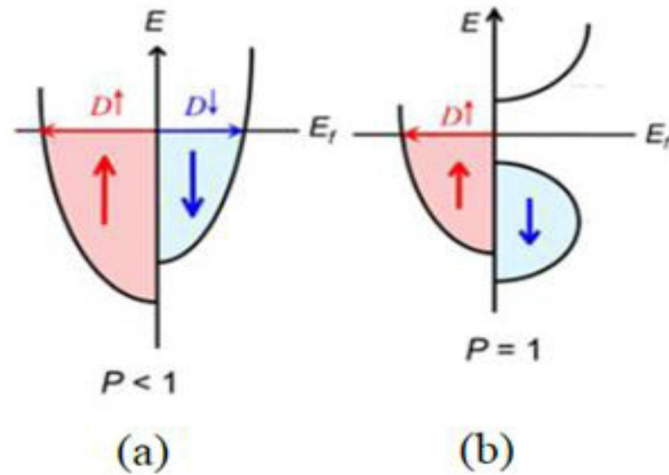


Figure I.6 Structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) demi-métallique

I.5.2 Effets du désordre atomique sur les propriétés des alliages Heusler

La présence d'un désordre structural dans les alliages Heusler peut avoir un impact significatif sur la structure électronique de ces composés, notamment la possibilité d'une annihilation complète de la bande restreinte. Cet effet négatif se manifeste par de nouveaux états de spin mineurs au niveau de Fermi du fait du défaut du réseau cristallin [21-22]. Ces effets pourraient être les anti-sites d'atomes situés à un nœud du réseau et altérant la chimie du cristal ou l'inter-échange d'atomes entre différents sous-réseaux [23-24]. Des expériences ont permis aux chercheurs de détecter la présence d'un trouble chimique récurrent sur des échantillons Heusler. Les défauts de ces échantillons sont pour la plupart des permutations entre atomes, résultant en une phase partiellement désorganisée.

Cette découverte soutient la théorie selon laquelle le désordre est à blâmer pour les différences de propriétés magnétiques mesurées expérimentalement et les propriétés magnétiques découvertes par des calculs ab-initio. Miura et al. ont démontré en 2004 que le désordre entre les atomes Co et Cr dans le Heusler Co_2CrAl entraîne une réduction de la polarisation de spin au niveau de Fermi, mais le désordre entre les atomes Cr et Al n'entraîne pas de fluctuations de polarisation significatives [25]. L'effet de la présence de lacunes de

2,5% et 10%, calculées indépendamment pour chaque site atomique, sur les propriétés magnétiques des alliages demi-métalliques Heusler Co_2CrAl , Co_2CrSi , Co_2MnAl et Co_2MnSi a été étudié [26]. Dans la grande majorité des cas, et quel que soit le site atomique considéré, [27]

I.5.3 Le magnétisme et les alliages Heusler

Lorsque l'énergie d'échange est supérieure à l'activation thermique. Le magnétisme résulte d'un ensemble des moments magnétiques de spins couplés entre eux par des interactions d'échange, et selon son signe, on observe un ordre ferromagnétique, anti ferromagnétique ou ferrimagnétique. La majorité des composés full Heusler présentent un caractère ferromagnétique tandis que certains d'autres présentent un caractère antiferromagnétique.

En 1903, Heusler annonçait la découverte d'un matériau ferromagnétique à température ambiante formé à partir des éléments, Cu, Mn et Al qui ne montrent aucun magnétisme à température ambiante. Plus tard, le ferromagnétisme a été trouvé dans d'autres composés formés à partir de Cu et Mn mais avec plusieurs autres éléments $Z = \text{Sb}; \text{Bi}; \text{Sn}$.

Aujourd'hui, cela ne semble peut-être pas surprenant d'autant plus que les concepts d'antiferromagnétisme et de ferrimagnétisme ont été introduits par Louis Néel dans les années 1930-1940 [28-29]. Des recherches sur les phases Heusler des alliages X_2MnZ , où $X = \text{Ni}; \text{Pd}; \text{Au}$ et $Z = \text{Al}; \text{Si}; \text{Ga}; \text{Ge}; \text{In}; \text{Sn}; \text{Sb}$, ont été menées avec un accent particulier sur leurs ordres chimiques, magnétiques et de transition qui peut être induit par la composition, la température ou la pression [30-31]

Webster et ses collaborateurs ont été les premiers à explorer les propriétés magnétiques des composés Co_2MnZ , qui étaient très différents des Heuslers précédemment étudiés, car ils incorporent des éléments autres que Mn qui portent un important moment magnétique local [32].

Les composés Heusler à base de Co_2 ont fait l'objet d'une attention particulière dans le contexte du ferromagnétisme demi-métallique (HMF). Les ferromagnétiques demi métalliques, présentent un comportement métallique dans un canal de spin et un

comportement isolant dans l'autre et présentent donc un grand intérêt car ils devraient intrinsèquement à voir des états électroniques polarisés en spin à l'énergie de Fermi [33]. Le premier Heusler HMF a été réalisé par de Groot et al. Pour le cas du NiMnSb [34]. De tels matériaux ont un grand intérêt pour les applications spintroniques, tel que leurs utilisations en tant qu'électrode magnétiques dans des jonctions tunnel magnétiques. La jonction tunnel magnétique est composée de deux électrodes magnétiques séparées par une fine barrière tunnel. Le courant traversant la barrière du tunnel d'une électrode à l'autre dépend de la configuration magnétique des électrodes. Lorsque les électrodes sont alignées parallèlement l'une à l'autre, le courant peut se produire mais lorsque les moments des deux électrodes sont alignés d'une manière antiparallèles, le courant tunnel sera réduit et dans le cas des HMF, devrait aller à zéro. Le composé NiMnSb est un demi-Heusler "ferromagnétiques demi-métalliques", a 22 électrons de valence.

Il se comporte comme un semi-conducteur uniquement dans une direction de spin, dans l'autre direction il est métallique. Ce composé a quatre électrons supplémentaires par rapport aux Heusler semi-conducteurs qui ont un nombre d'électrons de valence $N_V = 18$.

Il est intéressant de noter que ces électrons supplémentaires remplissent une direction de spin et créent donc un moment magnétique de spin. En conséquent, cette composition suit la règle de Slater-Pauling selon laquelle $M_{\text{spin}} = N_V - 18$.

I.5.4 La spintronique et les alliages Heusler :

La spintronique ou l'électronique de spin est une discipline issue de la rencontre de l'électronique et du magnétisme, elle a vu le jour en 1988 grâce à la découverte de la magnéto-résistance géante (GMR). Les applications de l'électronique de spin nécessitent des matériaux combinant des propriétés magnétiques et des propriétés de transport électronique [35]. L'intérêt majeur de certains alliages Heusler est qu'ils peuvent être magnétiques et présenter une structure électronique très différente selon le spin : ainsi la bande de valence de spin majoritaire peut être métallique, alors que la bande de valence de spin minoritaire peut être isolante. L'alliage Heusler demi-métallique Co_2MnGe est considéré comme l'un des candidats les plus avantageux pour la spintronique car il combine une température de Curie

élevée (905 K) et un moment magnétique élevé $5\mu\text{B}$ [36]. Ishikawa et al [38] et Hakamata et al [39] ont fabriqué des jonctions tunnel épitaxiales à base de Co_2MnGe et ont trouvé des taux de magnéto-résistance tunnel relativement élevés de **185%** à **4,2 K** et **83%** à température ambiante. Expérimentalement, la méthode permettant de mesurer directement la polarisation en spin est la photoémission résolue en spin. Wang et al ont observé moins de 10 % de polarisation en spin sur Co_2MnSi [40]. Wüstenberg et al ont doublé cette valeur en modifiant la stœchiométrie du composé [41]. Tout en gardant l'équivalent de quatre entités chimiques par formule, ils se sont aperçus qu'en augmentant la concentration en Mn et en diminuant le Si, la polarisation augmentait et restait positive. A l'inverse en diminuant le Mn et en augmentant le Si, la valeur de la polarisation augmente également mais devient négative. En 2014, Jourdan et al ont observé une polarisation au niveau de Fermi de $93 \pm 7 \%$ sur Co_2MnSi [42], actuellement c'est la valeur mesurée la plus élevée.

Références bibliographiques :

- [1] C. Felser, H. Atsufumi. Heusler Alloys Properties, Growth, Applications. Springer Series in Materials Science 222 (2016)
- [2] A. Hirohata, M. Kikuchi, N. Tezuka, K. Inomata, J. Claydon, Y. Xu, and G. Vanderlaan,—Heusler alloy/semiconductor hybrid structures, *J. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol.10, no. 2, pp. 93–107, Apr. 2006.
- [3] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, in *Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements. Part 2. Landolt-Börnstein, New Series, Group III*, vol 19c, ed. by H.R.J. Wijn (Springer, Berlin 1988) pp. 75–184
- [4] Le magazine d'information de l'université Paris-Sud, janvier- février 2008 numéro 69.
- [5] I. Galanakis, E. Saüsöoglu, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 052509 (2011)
- [6] D. Xu, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, *J. Appl. Phys.* **105**, 07E901 (2009)
- [7] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S.S. Naghavi, C. Felser, *Phys. Rev. B* **83**, 184428 (2011)
- [8] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, *Landolt-Börnstein - group III condensed matter*, vol. 19C. Berlin: Springer; 75-184, (1988).
- [9] O. Guillon, J.G. Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J.R. Athel, and M. Herrmann. *Advanced Engineering Materials*, 16(7), 830- 849(2014).
- [10] L. Andrea, *Modélisation du transport thermique dans des matériaux thermoélectriques*, Thèse de Doctorat en physique Paris VI. (2016).
- [11] X.L. Wang, X.S. Dou, and C. Zhang. *NPG Asia Mater.* 2(1) 31(2010).
- [12] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, *Appl Phys Lett* 88, 032503 (2006).
- [13] C. Felser, B. Heitkamp, F. Kronast, D. Schmitz, S. Cramm, H.A. Dürr, H.J. Elmers, G.H. Fecher, S. Wurmehl, T. Block, D. Valdaitsev, S.A. Nepijko, A. Gloskovskii, G. Jakob, G. Schonhense, and W. Eberhardt. *J. Phys.: Condens. Matter*, 15: 7019 - 7027 (2003).

- [14]F.Casper, T.Graf, S.Chadov, B.Balke and C.Felser, Half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications, *Semiconductor Science and Technology*, 27(6)(2012).
- [15]D.Kieven, R.Klenk, S.Naghavi, C.Felser, and T.Gruhn. *Phys. Rev. B*, 81(7),075208 (2010).
- [16]J. Winterlik, G. H. Fecher, and C. Felser. *Solid State Comm.*, 145:475–478 (2008).
- [17]C. F. G. Blum, S. Ouardi, G. H. Fecher, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 98:252501 (2011).
- [18]R.A.de Groot and F.M.Mueller, New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets, *Phys. Rev. Lett.*, 50 (25), 2024-2027 (1983).
- [19]M.Hehn, F.Montaigne, and A.Schuhl, Magnéto-résistance géante et électronique de spin. *Techniques de l'Ingénieur l'expertise technique et scientifique de référence* (2002).
- [20]J.Kübler, A.William, and C.Sommers, Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys, *Phys. Rev. B*, 28 (4) 1745–1755 (1983).
- [21]Y.Miura, K.Nagao, and M.Shirai, *Phys. Rev. B* 69, 144413 (2004).
- [22]G.H.Fecher and C.Felser, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40, 1582 (2007).
- [23]V.Ksenofontov, M.Wójcik, S.Wurmehl, H.Schneider, B.Balke, G.Jakob, and C.Felser, *J. Appl. Phys*, 107(9) 09B106 (2010).
- [24]S. Picozzi, A. Continenza, and A. Freeman, *Phys. Rev. B*, 69 (9) (2004).
- [25]T.M.Nakatani, N.Hase, H.S.Goripati, Y.K.Takahashi, T.Furubayashi, and K.Hono, *IEEE Trans.Magn*, 48(5) 1751–1757 (2012).
- [26]Y.Miura, K.Nagao, and M.Shirai, Atomic disorder effects on half metallicity of the full-Heusler alloys $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$: A first-principles study. *Phys. Rev. B*, 69 144413 (2004).
- [27]K.Özdoğan, E.Sasioglu, and I.Galanakis, Vacancy-induced minority-spin states in half-metallic Heusler alloys. *physica status solidi, Rapid Research Letters*, 1(5): 184-186 (2007).
- [28]L.Néel, Propriétés magnétiques de l'état magnétique et énergie d'interaction entre atomes magnétiques. *Ann. de Phys.* 5: 232-279 (1936).
- [29]L.Néel, Some new results on antiferromagnetism and ferromagnetism. *Rev. Mod. Phys.* 25:58-63(1953).

- [30] P.J. Webster, R.S. Tebble, The magnetic and chemical ordering of the Heusler alloys Pd₂MnIn, Pd₂MnSn and Pd₂MnSb. *Phil. Mag.* 16: 347-361 (1967).
- [31] D.P. Morris, R.P. Preston, I. Williams, Search for new Heusler alloys. *Proc. Phys. Soc.* 73:520 (1959).
- [32] P.J. Webster, Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese. *J. Phys. Chem. Solids* 32:1221-1231 (1971).
- [33] C. Felser, G. Fecher, B. Balke, Spintronics: A challenge for materials science and solid-state chemistry. *Angewandte Chemie International Edition* 46:668-699 (2007).
- [34] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, New class of materials: Half-metallic ferromagnets. *Phys. Rev. Lett.* 50:2024-2027 (1983).
- [35] G.E. Moore, *Proceedings of the IEEE* 86, 82-85 (1998).
- [36] G.H. Fecher, H.C. Kandpal, S. Wurmehl, C. Felser, and G. Schönhense. *J. Appl. Phys.*, 99: 08J106, (2006).
- [37] M.I. Katsnelson, V. Yu. Irkhin, L. Chioncel, A.I. Lichtenstein, and R.A. de Groot. Half metallic ferromagnets: From band structure to many-body effects. *Reviews of Modern Physics*, 80(2): 315-378 (2008).
- [38] T. Ishikawa, T. Marukame, K. Matsuda, T. Uemura, M. Arita, and M. Yamamoto. *J. Appl. Phys.* 99(3) 08J110 (2006).
- [39] S. Hakamata, T. Ishikawa, T. Marukame, K. Matsuda, T. Uemura, M. Arita, and M. Yamamoto. *J. Appl. Phys.*, 101(2) 09J513 (2007).
- [40] W. Wang, M. Przybylski, W. Kuch, L. Chelaru, J. Wang, Y. Lu, J. Barthel, H. Meyerheim, and J. Kirschner, *Phys. Rev. B* 71, 144416 (2005).
- [41] J.P. Wüstenberg, R. Fetzner, M. Aeschlimann, M. Cinchetti, J. Minár, J. Braun, H. Ebert, T. Ishikawa, T. Uemura, and M. Yamamoto, *Phys. Rev. B* 85, 064407 (2012).
- [42] M. Jourdan, J. Minár, J. Braun, A. Kronenberg, S. Chadov, B. Balke, A. Gloskovskii, M. Kolbe, H.J. Elmers, G. Schönhense, H. Ebert, C. Felser, and M. Kläui, *Nat. Commun.* 5, 3974 (2014).

II.1 Introduction :

Une des méthodes quantiques la plus utilisée dans les domaines de la physique de solide et de la chimie quantique est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), employée dans la détermination des grandeurs physiques d'un système (particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons).

Cette méthode repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées. Contrairement à la méthode de Hartree-Fock [1,2] où l'énergie du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde Ψ , la DFT exprime l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ . Cette méthode permet une grande simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger (II.1) Dans ce cas, les N électrons ($3N$ coordonnées spatiales) sont remplacés par la densité électronique totale qui ne dépend que de 3 variables spatiales. Le principe de la DFT consiste à reformuler un problème quantique à N corps, en un problème mono-corps (fonction du spin) avec la densité électronique comme variable.

II.2 Equation de Schrödinger :

En effet, la compréhension des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constituent. Cependant, la résolution de l'équation de *Schrödinger* [3,4] pour un tel système est extrêmement difficile d'après *Dirac* en 1929 [5].

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

H : l'opérateur Hamiltonien,

Ψ : la fonction d'onde du système,

E : son énergie propre.

L'opérateur Hamiltonien total du système à plusieurs corps contient à la fois les degrés de libertés « ioniques » et « électroniques » :

$$H_{\text{tot}} = T + V$$

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

Avec :

T_n : l'énergie cinétique des noyaux.

V_{n-n} : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

T_e : l'énergie cinétique des électrons.

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

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

Il n'existe pas de solution analytique exacte de l'équation de *Schrödinger*. Pour trouver des états propres approximatifs acceptables, on a besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de *Born-Oppenheimer* [3].

II.3 Approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger :

II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer :

L'équation (II.2) peut ensuite être simplifiée grâce à l'approximation de *Born-Oppenheimer* qui découple le mouvement des électrons et des noyaux en subdivisant le système en deux sous-systèmes appariés : l'un pour les électrons, et l'autre pour les noyaux [3] :

$$\psi \approx \psi_{BO} = \psi_{\text{elec}} \times \psi_{\text{noyaux}} \quad (\text{II.3})$$

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de *Schrödinger* reposent sur cette approximation, dans laquelle ses auteurs (*Born* et *Oppenheimer*) supposent que les noyaux

sont très lourds 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. L'énergie cinétique de ces derniers devient nulle et leur énergie potentielle une constante.

L'équation(II.2) devient:

$$H_{\text{total}} = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \text{ (II.4)}$$

Cette approche considère que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux fixes est ceci ne suffit pas de résoudre l'équation de Schrödinger à cause de la dépendance des mouvements des électrons et la présence des interactions (électron-électron) ; c'est pour cela, elle est couplée à l'approximation de Hartree [2].

Donc, le problème est totalement électronique et néglige les vibrations du réseau, ce qui donne à l'approximation le nom de « adiabatique ».

II.3.2 Approximation de Hartree :

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 $\Psi_i(\mathbf{r}_i)$

$$H_i \Psi_i = E_i \Psi_i$$

$$\Psi_e(\mathbf{r}) = \prod_{i=1}^{N_e} \Psi_i(\mathbf{r}_i) \text{ (II-5)}$$

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

$$\left(-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right) \Psi_i(\mathbf{r}) = E_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II-6})$$

Le premier terme de cette équation correspond à l'énergie cinétique $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ le potentiel qui subit l'électron, nommé effectif.

Où $\rho(\mathbf{r})$ est la densité électronique en \mathbf{r} pour laquelle contribuent tous les états mono-électroniques du système, elle est exprimée par :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\Psi_i(\mathbf{r})|^2$$

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.3.3 Approximation de Hartree-Fock

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

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

$$\psi = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \cdot \psi_3(r_3) \dots \psi_N(r_N)$$

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 $Ve-e$ du système électronique est surestimée.
- ✓ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette deuxième 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 orbital mono-électronique qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde [2] :

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

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.4 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory) [7-8] est devenue, au fil des dernières décennies, un outil théorique qui a pris une place très importante parmi les méthodes utilisées pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques des systèmes complexes contenant un grand nombre d'électrons [9]. La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps, c'est une théorie qui utilise uniquement la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux développés par Llewellyn Thomas [10] et Enrico Fermi [11]. Elle est basée sur le postulat référencé à la fin des années 1920. Bien que leurs approximations ne soient pas suffisamment appropriées pour des calculs de structure électronique, cette

approche élucide la manière de fonctionnement de la DFT. Dans leur premiers travaux, Thomas et Fermi ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par Dirac [12].

en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale. La DFT s'est donné pour but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique $\rho(r)$ les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons, en interaction avec les noyaux ponctuels.

II.4.1 La densité électronique :

Lors des précédents paragraphes, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisée en tant que particule individuelle par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique $\overline{\rho(\vec{r})}$

Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent.

La densité électronique $\overline{\rho(\vec{r})}$ est une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées (x,y,z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut Ne (nombre total des électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tous l'espace [13]

$$\begin{cases} \overline{\rho(\vec{r} \rightarrow \infty)} = 0 \\ \int \overline{\rho(\vec{r})} dr = Ne \end{cases}$$

$\overline{\rho(\vec{r})}$ Est la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire dr défini par $r \rightarrow$ Ainsi, la densité électronique à la différence de la fonction d'onde, est une observable qui peut être mesurée expérimentalement (par diffraction X). Finalement on peut remarquer que $\overline{\rho(\vec{r})}$ semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que Ψ dispose

de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires à la description de la liaison chimique [14]. L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux théorèmes.

II.4.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn [13] (1964). Les deux théorèmes sont comme suit :

II.4.2.1 Théorème 1 :

Hohenberg et Kohn ont représenté V_{ext} comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité des électrons $\rho(r)$, par conséquent la fonctionnelle de l'énergie s'exprime en fonction de $\rho(r)$.

$$E[\rho(r)] = F_{hk}[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{ext}(r) d(r)$$

$$F_{hk} = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)]$$

$F_{hk}[\rho(r)]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn

$V_{ext}(r)$ représente le potentiel externe agissant sur ces particules.

V_{e-e} est l'interaction électron-électron.

II.4.2.2. Théorème 2 :

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (\text{II.7})$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E(\rho)$, et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité.

L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

II .4.3 Equation de Kohn et Sham :

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

$$\rho(r) = \sum_i |T_i(r)|^2 \quad (\text{II.8})$$

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

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

$$[\rho(r)] = V_{\text{ext}} + V[\rho(r)] + V_{\text{xc}}[\rho(r)] \quad (\text{II.9})$$

Où :

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

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

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

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}(r)\right]\varphi(r) = \epsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.10})$$

Avec

$$V_{\text{eff}} = V_H + V_{\text{ext}} + V_{\text{xc}} \quad (\text{II.11})$$

Où on définit le terme d'échange et de corrélation

$$E_{\text{XC}}[n(r)] = \{V_{\text{ee}}[n(r)] - E_H[n(r)]\} + \{T[n(r)] - T_s[n(r)]\} \quad (\text{II.12})$$

$[n(r)]$ 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.5 Le traitement d'échange-corrélation :

La théorie de la densité fonctionnelle appliquée dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $\mathbf{E}[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $\mathbf{FHK}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et de corrélation $E_{\text{xc}}[\rho]$. Dans ce cas, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

II.5.1 Approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) :

L'approximation de la densité locale LDA est l'approximation la plus importante et certainement la plus utilisée pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle considère que le gaz de densité électronique non uniforme peut être découpé en portions de gaz de densité uniforme et que localement, l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\overline{\rho}(\vec{r})]$ d'un électron à une position \vec{r} un gaz d'électrons inhomogène est la même que celle dans un gaz homogène de densité électronique identique à celle du point \vec{r} . Cette approximation qui consiste à supposer que la densité fluctue assez lentement; proposée originellement par Kohn et Sham [15], est de la forme :

$$E_{XC}^{LDA}[\overline{\rho}(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}^{LDA}[\overline{\rho}(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3r \quad (\text{II.13})$$

où $E_{XC}^{LDA}[\overline{\rho}(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système d'électrons homogène (c-à-d un gaz uniforme d'électrons interagissant) de densité $\overline{\rho}(\vec{r})$

les premières évaluations précises ont été faites en 1980 par Ceperley et Alder[16]. D'autres travaux tels que ceux de Perdew-Zunger[17] ou Ortiz-Ballone[18] précisent, modifient ou corrigent légèrement ces valeurs. Mais les résultats obtenus en utilisant l'une ou l'autre fonctionnelle sont sensiblement équivalents. L'approximation LDA ignore complètement les corrections d'échange-corrélation à effectuer lorsque la densité électronique n'est plus localement homogène. Cependant, la LDA est notamment efficace et son application aux atomes et molécules se justifie par le succès de ces applications numériques.

II.5.2 Approximation du Gradient Généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation) :

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange – corrélation des termes dépendant du gradient de la densité électronique. La GGA [19] dénote plusieurs façons d'exprimer la combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle introduit une fonction générale des termes locaux et des termes dépendant du gradient.

$$E_{XC}^{GGA}[\overline{\rho(r)}] = \int f[\overline{\rho(r)}, \overline{\nabla(\rho(r))}] d^3r V_{eff,\sigma}^{KS} = V_{ext} + V_H + V_{xc,\sigma} \quad (\text{II.14})$$

Il existe de nombreuses expressions pour décrire la fonctionnelle GGA suivant le choix de $f[\overline{\rho(r)}, \overline{\nabla(\rho(r))}]$ comme les formes de Becke [20], de Perdew et Wang [21] et la plus populaire de Perdew, Burke et Enzerhoft [22]. Au final, la fonctionnelle GGA donne une énergie d'échange-corrélation plus faible que la LDA qui se traduit par un meilleur accord avec les valeurs expérimentales et tends généralement à une surestimation du paramètre de maille et du gap par rapport à la LDA. Cependant cette amélioration n'est pas systématique et il faut comparer les résultats obtenus avec différentes approximations et avec les valeurs expérimentales lorsqu'elles sont disponibles.

II.5.3 Les approximations LDA et GGA avec polarisation du spin :

Dans les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent de la polarisation du spin : $p\uparrow$ est différente de $p\downarrow$. L'énergie d'échange et de corrélation est donnée par les expressions suivantes selon que les corrections de gradient sont introduites ou non [23-24]

$$E_{XC}^{LDA}[\rho\uparrow(\vec{r}), \rho\downarrow(\vec{r})] = \int \rho\uparrow(\vec{r}), \rho\downarrow(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho\uparrow, \rho\downarrow] d^3r \quad (\text{II.15})$$

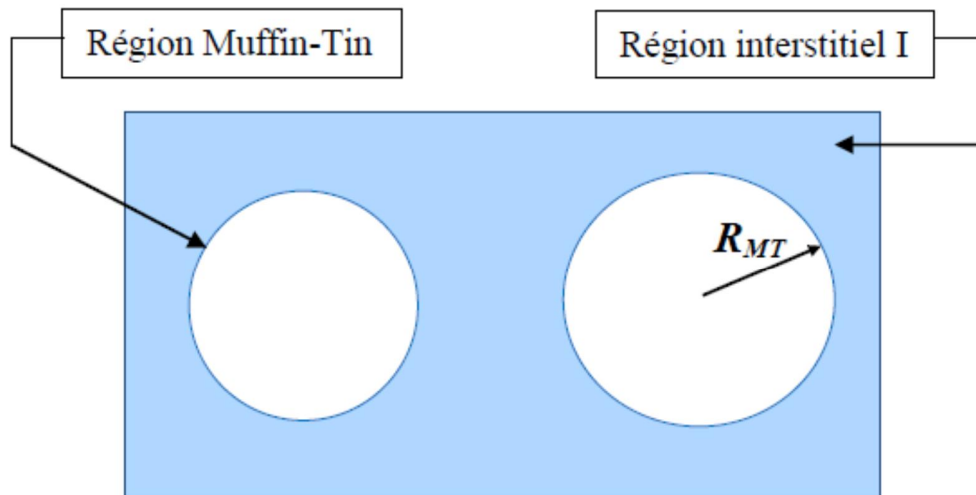
$$E_{XC}^{GGA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow, \vec{\nabla} \rho \uparrow(\vec{r}), \vec{\nabla} \rho \downarrow(\vec{r})] d^3r \quad (\text{II.16})$$

- ✓ $\rho \uparrow$ et $\rho \downarrow$ symbolisent respectivement les densités électroniques de spin majoritaire minoritaire.

II.6 Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées

II.6.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937 Slater a développé la nouvelle méthode APW (Augmented plane wave) [46] pour décrire le potentiel cristallin. Slater a exposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin. Suivant cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de région (Figure II-2) :



- ✓ La région Muffin-tin (MT) prise près du noyau atomique, définie par des sphères « Muffin-tin » (MT) de rayon R_{α} , où le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales « solution de l'équation de Schrödinger »
- ✓ La région interstitielle (I) située entre les atomes où le potentiel est considéré constant les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes.

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in I \\ \frac{1}{\Omega^2} \sum_G e^{I(G+K)r} & r \in II \end{cases}$$

Où A_{lm} et CG sont les coefficients de développement, Ω est le volume de la maille unitaire. $U_l(r)$ est la solution radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

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

Où E_l est l'énergie de linéarisation et $V(r)$ la composante sphérique du potentiel dans la sphère

Les fonctions radiales définies par l'équation (II-33) sont automatiquement orthogonales à n'importe quel état du même Hamiltonien qui disparaît aux limites de la sphère comme le montre l'équation suivante :

$$\left((E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{d^2 r} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{d^2 r} \right)$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II-42) et en l'intégrant par partie. Dans cette méthode, Slater a utilisé l'approximation muffin-tin pour la description du potentiel cristallin. Il a présenté les fonctions de base selon un choix particulier lié au potentiel muffin-tin en montrant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. Cette approximation est très bonne pour les matériaux dont la structure est cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les Alm ont été définis en termes des coefficients CG des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$Alm = \frac{4\pi l'}{\Omega^2 U_{1(R)}} \sum_G C_G j_l(k + g) Y_{lm}^*(K + G)$$

R est le rayon de la sphère, et l'origine est prise au centre de la sphère. Donc les Alm sont déterminés par les coefficients des ondes planes CG et les paramètres de l'énergie El , sachant que ces derniers sont variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice G et qui consistent à des ondes planes dans la région interstitielle et en fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées (APW).

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction radiale du fait que les coefficients Alm contiennent le terme $Ul(r)$ au dénominateur. Il est possible de trouver des valeurs de l'énergie El à la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction $Ul(R)$ s'annule, à ce moment les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est le problème de l'asymptote. Le manque de la liberté variationnelle dû à la fixation d' El conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation. Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling[49] et Andersen

II.6.2 Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: Linearized Augmented Plane Wave), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (MT) sont une combinaison linéaire des fonctions radiales et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les fonctions sont définies comme dans la méthode APW, mais l'énergie El est fixe et les fonctions doivent satisfaire la condition suivante :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l'(r)] Y_{lm}(r) & r \in I \\ \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{I(G+K)r} & r \in II \end{cases}$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dU_l}{dr} \right] + \left[\varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(\varepsilon, r) = 0$$

II.6.3 Concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarités à potentiel total (FP-LAPW) [52] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont préférablement développés en harmonique du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Donc, elle garantit la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développé sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases}$$

De la même manière la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R\alpha \\ \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R\alpha \end{cases}$$

II.7 Code Wien 2K :

Le code WIEN2k basé sur la méthode FP-LAPW est un programme de calcul de la structure électronique des solides. Il a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwartz. de l'institut de Chimie des matériaux de l'université Technique de Vienne (Autriche) [53]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques, les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [54-56]. Les différents programmes

indépendants que comprend le code WIEN2K sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

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

NN: C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, ce qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère MT.

- **LSTART** : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.
- **SYMMETRY** : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.
- **KGEN** : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.
- **DSART** : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

2. Calcul auto-cohérent (ou self-consistant) : les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

- **LAPW0**: Génère le potentiel à partir de la densité.
- **LAPW1**: Calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2**: Calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.
- **LCORE**: Calcule les états du cœur et les densités.
- **MIXER**: Mélange les densités d'entrée et de sortie.

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

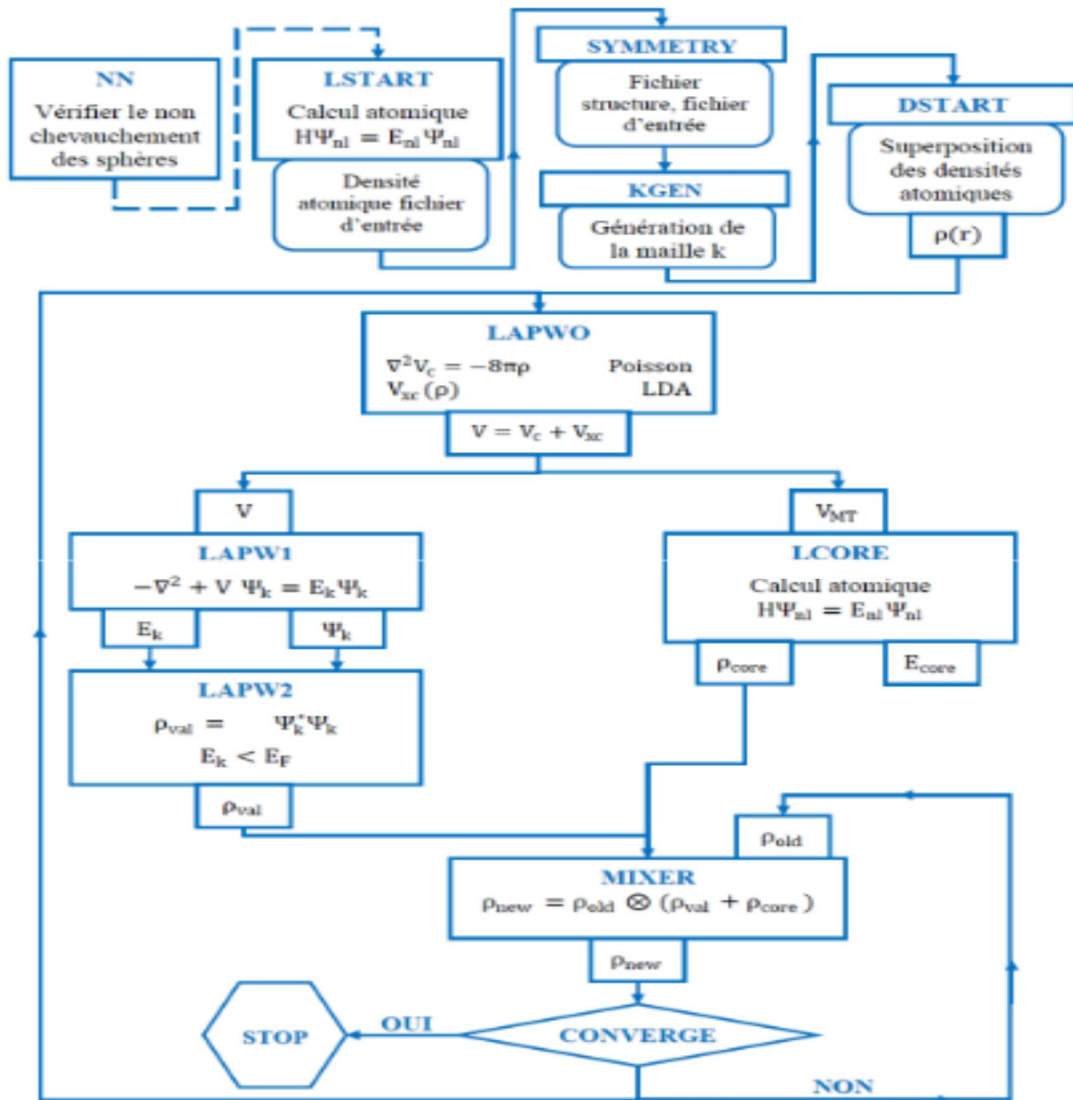


Figure II.2 : Organigramme du code Wien2K [28]

Référence :

- [1] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, (1928) 89.
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, Ann. Physik 389 (1927) 457.
- [3] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, (1930) 795.
- [4] H Zenasni. Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler département de physique, Université de Tlemcen, Thèse de Doctorat (2014).
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 864 (1964).
- [8] J. P. Perdew, J.Q. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Perderson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B46, 6671 (1992)
- [9] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem, Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- [10] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, 376 (1930).
- [11] E. Fermi, Z. Phys., 48, 73 (1928).
- [12] P. A. M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Roy. Soc, Vol 26, 376 (1930).
- [13] R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, (1989).
- [14] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* 2nd ed, Wiley (2001).
- [13] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [14] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, Phys. Rev. Lett. 22:807, (1969).
- [15] D. M. Ceperely and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett 45, 566 (1980).
- [16] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B. 23, p 5048 (1981).
- [17] G. Ortiz and P. Ballone, Phys. Rev. B. 50, p 1391 (1994).
- [18] W. Kohn, Reviews of Modern Physics, Vol 71, No. 5, p 1253 (1999).
- [19] A. D. Becke, Phys. Rev. A. 38, p 3098 (1988).
- [20] Y. Wang, J. P. Perdew, Phys. Rev. B. 45, p 13298 (1992).
- [21] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhoft, Phys. Rev. Lett. 77, p 3865 (1996).

[22] S.Lardjane, Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué: ZnO dopé au cobalt, thèse de doctorat, université de Tlemcen (2013).

[23] J.P.Pedrew and Y.Wang, Phys.Rev.B 45, 13244 (1992).

[24] J.P.Pedrew and A.Zunger, Phys.Rev.B 23(10), 5048-5079 (1981).

III.1 Introduction :

Une compréhension approfondie des propriétés structurales et électroniques des alliages Heusler nécessite des recherches et une bonne connaissance du milieu physique qui agit comme le déplacement des porteurs de charge, c'est-à-dire connaître la façon avec laquelle les atomes sont placés et disposés. A ce moment, la connaissance des propriétés structurales des matériaux est d'une importance capitale dans les calculs pour la compréhension de leurs différentes propriétés physiques du point de vue microscopique.

Les résultats des calculs donnés dans cette partie sont obtenus par le code **WIEN2k** [1] basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Ce code est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarités à potentiel total (FP-LAPW) [2].

L'énergie d'échange et de corrélation est décrite par l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew, Burk et Ernzerhof [3], L'objectif de cette étude est de rechercher et comprendre les propriétés structurales et électroniques du composé demi-Heusler CaAgP de formule chimique type XYZ, ayant déjà fait l'objet d'une recherche par Lamia Drici et al, on peut trouver les résultats de cette dans ça publication intitulé « First-principles calculations of structural, elastic, electronic, and optical properties of CaYP (Y = Cu, Ag) Heusler alloys».[1]

III.2 Structure cristalline d'un nouveau composé CaAgP

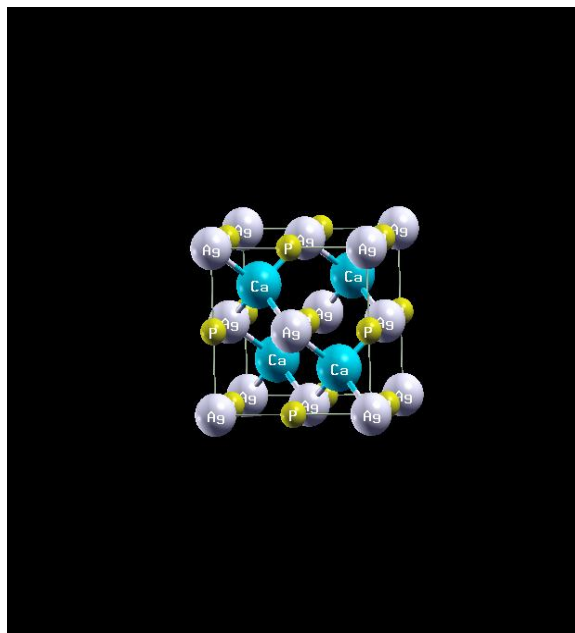
Les alliages Half-Heusler avec une formule de XYZ. Ce type de structure demi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (CFC), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [7,8]. Les positions occupées sont 4a (0,0,0), 4b (1/2,1/2,1/2), et 4c (1/4,1/4,1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structures telles que résumés dans le **tableau.III.1**

Dans ce travail X est Ca, Y est Ag et Z est P, les composés CaAgP se cristallisent dans une structure cubique à faces centrée (CFC) **C1b**, avec trois arrangements possibles ont été pris en compte :

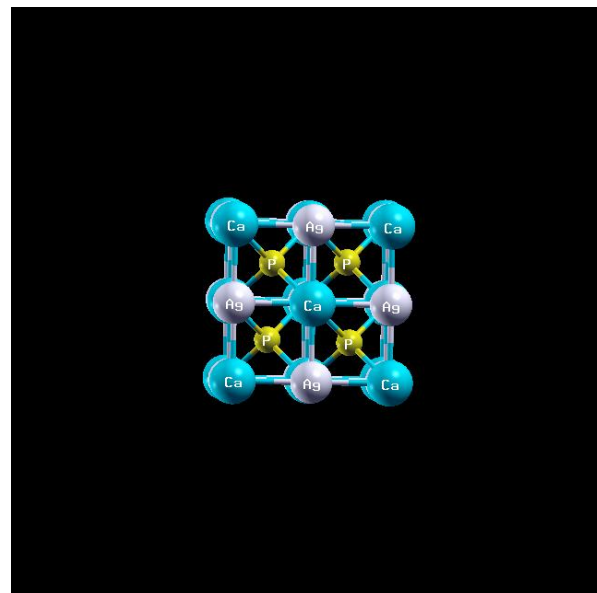
1. Le premier arrangement s'appelle type 1 tel que l'atome Ca occupe la position 4c (1/4,1/4,1/4), l'atome Ag occupe 4a (0, 0,0) et l'atome P occupe 4b (1/2,1/2,1/2).
2. Le deuxième arrangement s'appelle type 2 tel que l'atome Ca occupe la position 4a (0, 0,0), l'atome Ag occupe 4b (1/2,1/2,1/2).et l'atom P occupe 4c (1/4,1/4,1/4)
3. Le troisième arrangement s'appelle type 3 tel que l'atome Ca occupe la position 4b (1/2,1/2,1/2)., l'atome Ag occupe 4c (1/4,1/4,1/4)et l'atom P occupe 4a (0, 0,0).

**tableau.III.1 occupations du site dans la structure cubique de type c1b
composé xyz**

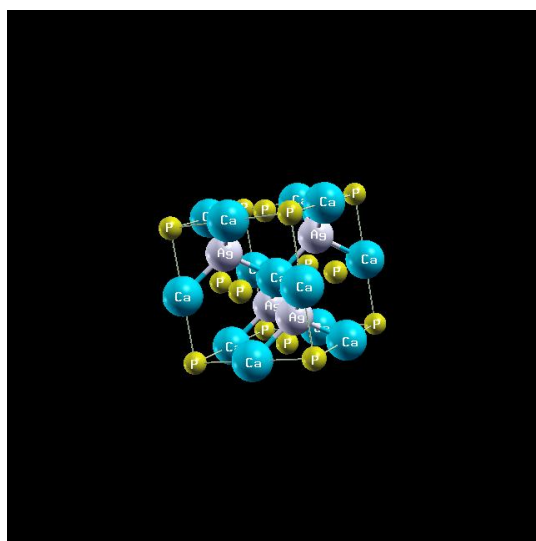
L'atome	Type1	Type2	Type3
Ca	(1/4,1/4,1/4)	(0, 0, 0)	(1/2,1/2,1/2)
Ag	(0, 0, 0)	(1/2,1/2,1/2)	(1/4,1/4,1/4)
P	(1/2,1/2,1/2)	(1/4,1/4,1/4)	(0, 0 ,0)



(a)



(b)



(c)

Figure III.1 structure de l'alliage CaAgP a)type1 b) type2 c)type3

III.3 détail de calcul :

Les résultats des calculs donnés dans cette partie sont obtenus par le code WIEN2k basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Ce code est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW). L'énergie d'échange et de corrélation est décrite par :

- l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew, Burk et Ernzerhof [2].

Dans la méthode FP-LAPW les fonctions d'onde de Kohn et Sham sont développées en termes d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères MT pour une valeur maximale de l_{\max} et en série de Fourier dans la région interstitielle. Les ondes planes sont limitées à $RMT \cdot K_{\max} = 8$ (ou RMT est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{\max} est le maximum du vecteur d'onde K). Le nombre de K point utilisé pour échantillonner la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque est pris égal à 3000 valeur suffisante pour converger l'énergie totale. Afin de séparer les états de noyau et de valence, l'énergie de coupure de -6 Ryd est utilisée. Le processus des itérations self-consistant est répété jusqu'à l'énergie de convergence inférieure ou égale à la valeur de 10^{-4} Ry. Les rayons des sphères MT (RMT) des atomes CaAgP choisis dans nos calculs sont mentionnés dans le **tableau III.2**

tableau.III.2 les paramètres de calcul

	Rmt	Rmt*Kmax	k.point
Type1	Ca=2,2 Ag=2,5 P=2,2	8	3000
Type2	Ca=2,3 Ag=2,5 P=2,2	8	3000
Type3	Ca=2,2 Ag=2,5 P=2,2	8	3000

III.4 Optimisation structurelle

L'étude des propriétés structurales présente un intérêt majeur, car elle permet de recueillir des informations sur la structure microscopique des matériaux et aura donc un impact relativement important sur la prédiction des autres propriétés.

Les courbes donnant l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire sont ajustées à l'aide de l'équation de Murnaghan [3] qui est donnée par l'expression suivante :

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

Où B désigne le module de compressibilité.

$$B = \left(V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V_0}$$

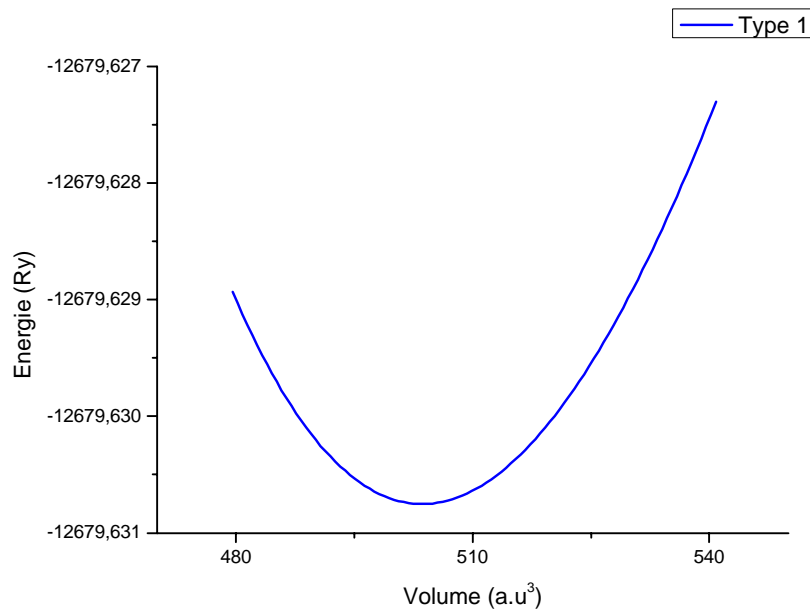
B' désigne la dérivée du module de compressibilité.

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P}$$

Les résultats des propriétés structurales des composés CaAgP obtenus à partir des calculs auto-cohérent sont présentés dans le **tableau III.3**.

Tableau.III.3 constante de réseau d'équilibre calculée a_0 en Å .module de volume B en GPa et ses dérivés B' ; et énergies totales E_{tot} par unité de formule en Ry.

Alliage	structure	a	B'	B	E_0
CaAgP	Type 1	6,6833	4,9039	42,3128	-12679,630752
	Type 2	6,4771	4,5508	55,5820	-12679,765190
	Type3	6,4491	4,9420	59,5870	-12679,721696



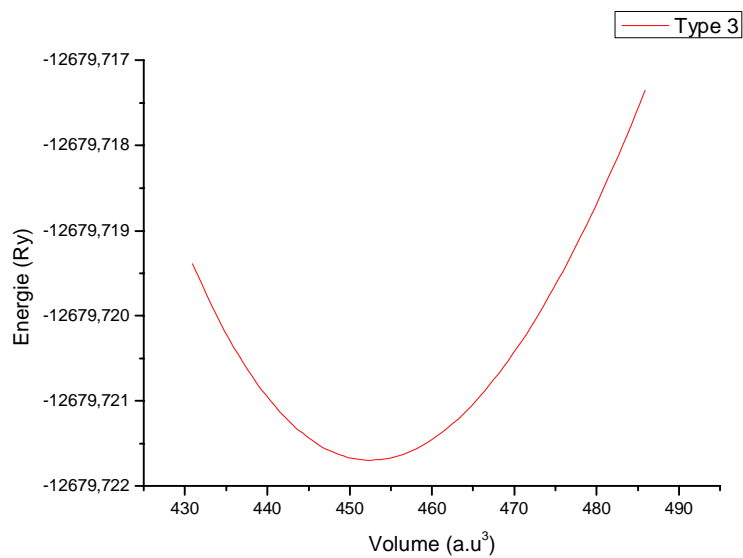
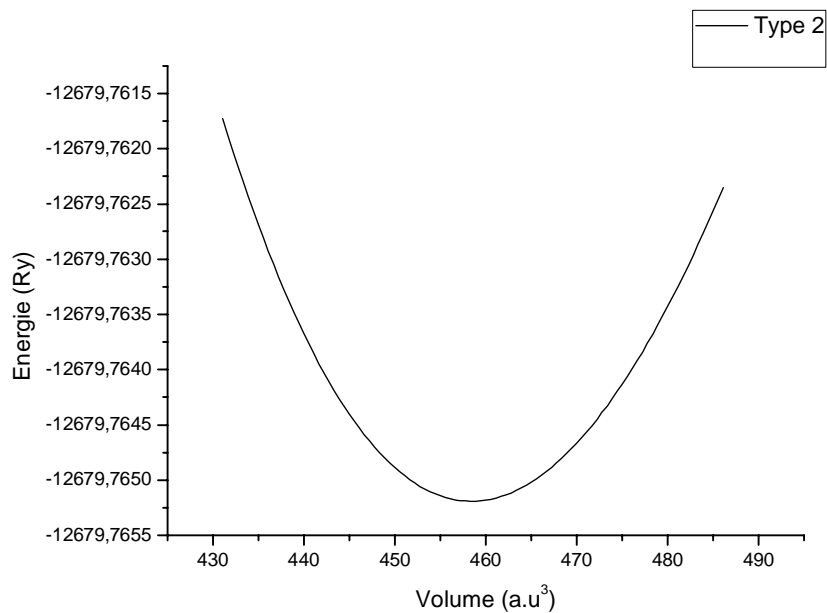


figure.III.2 variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois types de structure du composé CaAgP en utilisant l'approximation

GGA

Interprétation :

Nous avons tracé les Figures III.2, la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé CaAgP avec trois types de structures. Notre étude est réalisée avec le code de calcul Wien2k, et l'effet d'échange et de corrélation est traité par approximation généralisée du gradient (GGA). Cette opération nous a permis de déterminer l'état le plus stable de ce composé et divers paramètres liés à l'état d'équilibre tels que le paramètre de réseau, le module de volume, sa dérivée et l'énergie totale par cellule unitaire de formule de l'état d'équilibre.

Comme on peut le voir sur les trois graphes et grâce à l'équation de Murnaghan [3] nous avons pu trouver la structure avec l'énergie la plus basse pour la structure de type 2.

Par conséquent, le type 2 est la structure la plus stable de notre composé. Les calculs nous ont permis d'obtenir différents résultats concernant la stabilité structurale. Nous avons répertorié nos résultats dans le tableau III.3. Comme nous pouvons le voir, la valeur de paramètre de réseau $a = 6,4771 \text{ \AA}$ de structure cubique de type 2 qui représente l'état le plus stable. Nous avons également noté les valeurs du module de compressibilité, $B = 55,101 \text{ GPa}$ pour le composé CaAgP, dans la structure cubique de type 2. Le minima d'énergie est $E_0 = 12679,765190 \text{ Ry}$. Les résultats obtenus nous permettent de conclure que la structure cubique de type 2 est la plus stable parmi les trois arrangements atomiques possibles pour ce demi-Heusler, Nos résultats indiquent une stabilité structurale pour le type 2 tandis que les travaux de Lamia Drici et al.[1] donne une énergie minimale pour la structure de type1 comme le montre le tableau.III.4.

Tableau.III.4 comparatif entre nos calculs et les calculs de Lamia Drici et al pour, constante de réseau d'équilibre calculée a_0 en Å .module de volume B en GPa et ses dérivés B' ; et énergies totales E_{tot} par unité de formule en Ry.

Alliage CaAgP	structure	a	B'	B	E_0
nos calculs	Type 2	6,4771	4,5508	55,5820	-12679,765190
Lamia Drici et al.	Type 1	6,4771	4,432	55,101	-12679,766723

III.5 propriétés électronique :

III.5.1 structure de bande :

La théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons à l'intérieur d'un solide. Une bande d'énergie électronique résulte de l'hybridation des niveaux individuels des atomes. Les orbitales liantes forment la bande de valence et les anti-liantes forment la bande de conduction. Ces deux bandes sont séparés par une bande d'énergie interdite de largeur E_g appelée « gap ». Ce dernier est défini par la différence d'énergie absolue entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence.

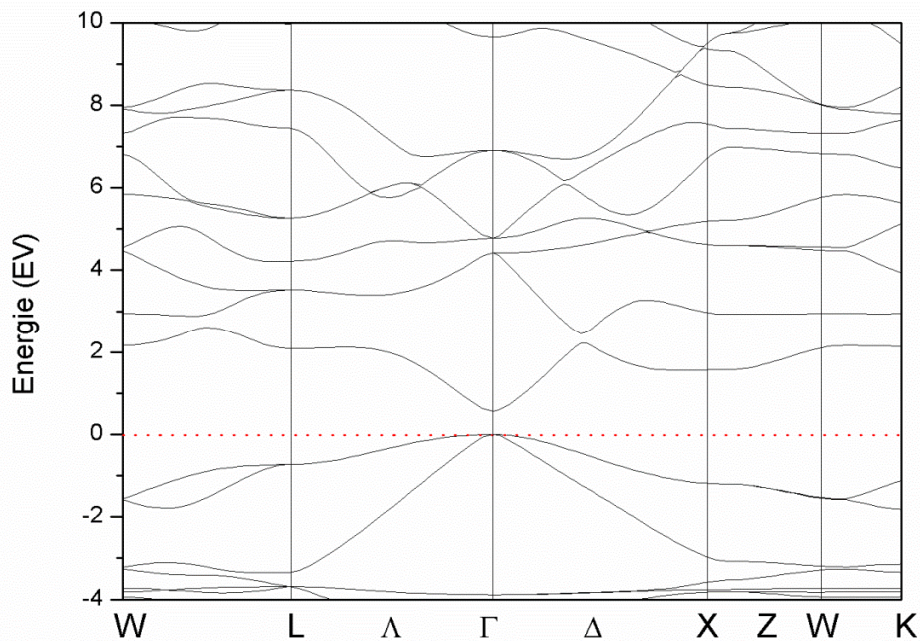


figure.III.3 la structure de bande du composé CaAgP avec une approximation GGA de sa constante de réseau d'équilibre

Interprétation :

La figure III.3 la structure de bande du composé CaAgP avec l'approximation GGA de sa constante de réseau d'équilibre illustre la structure de bande électronique du composé CaAgP calculée aux paramètres de réseau d'équilibre avec l'approximation GGA, le long des directions de symétrie élevée dans la première zone de Brillouin. En utilisant l'approximation GGA, comme on peut voir la courbe, on enregistre un gap direct ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) égal à 0,567 eV pour le composé CaAgP. Ceci nous indique que notre matériau est semi-conducteur.

Sur le travail de Lamia Drici et al. [1] et avec l'approximation GGA ils trouvent aussi que le composé CaAgP est semi-conducteur avec un gap direct ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) mais avec une valeur égal à 0,615 eV.

III.5.2 Densité d'états électronique :

La densité d'états électroniques (DOS) est une grandeur importante pour la compréhension des propriétés physiques et des propriétés de transport d'un matériau. La (DOS) quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Elle permet de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau et par conséquent, le transfert de charge entre les atomes. Dans la méthode LAPW, la densité d'états peut être décomposée en deux densités, la première dite densité d'état totale et la seconde densité d'état partielle.

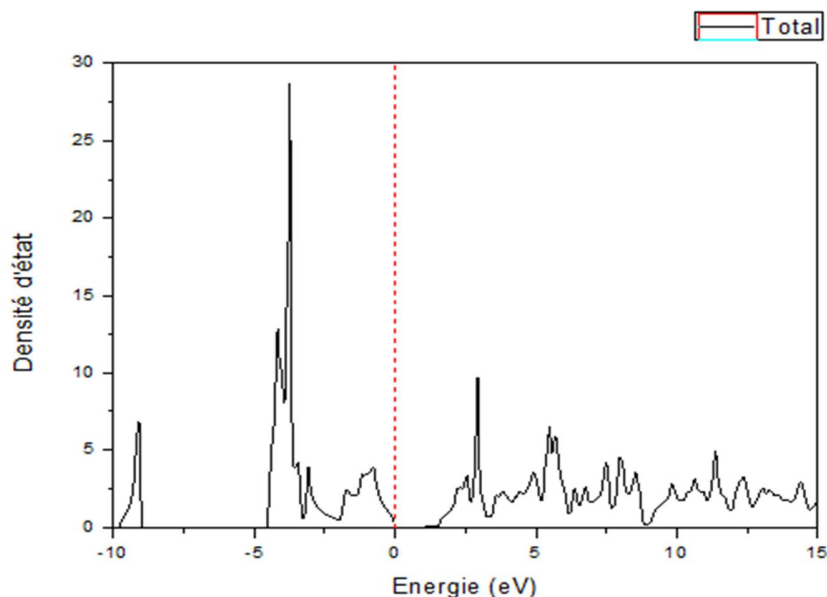


figure.III.4 la densité d'état totale d'état du composé CaAgP.

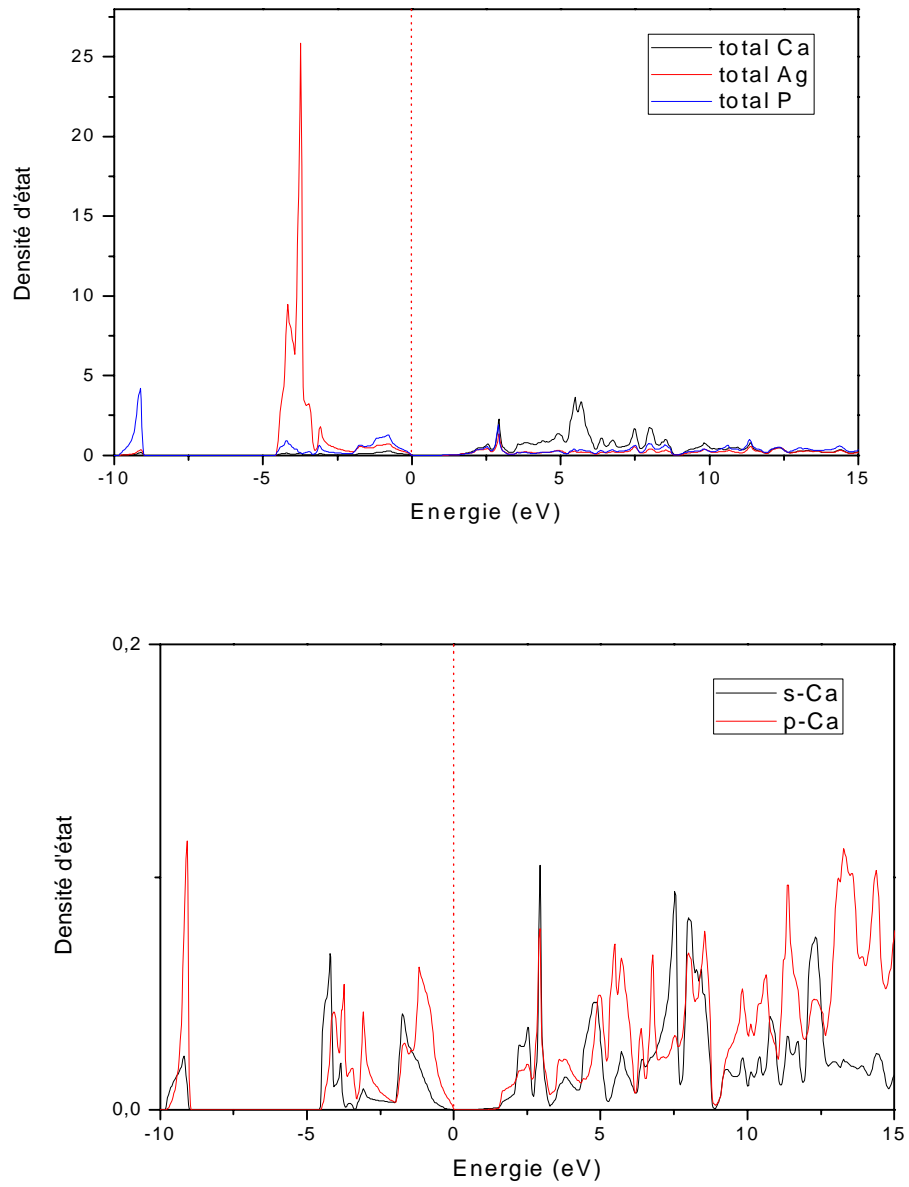


figure.III.5 les densités d'état partielles du composé CaAgP

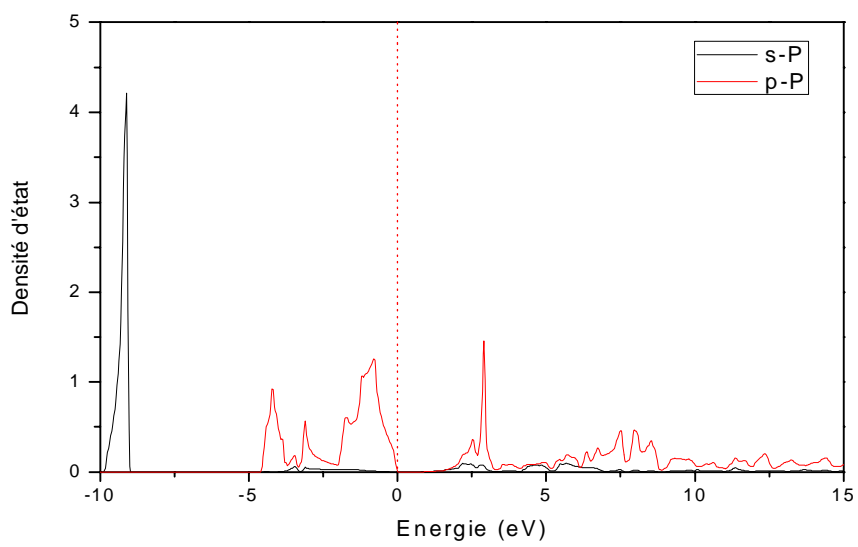
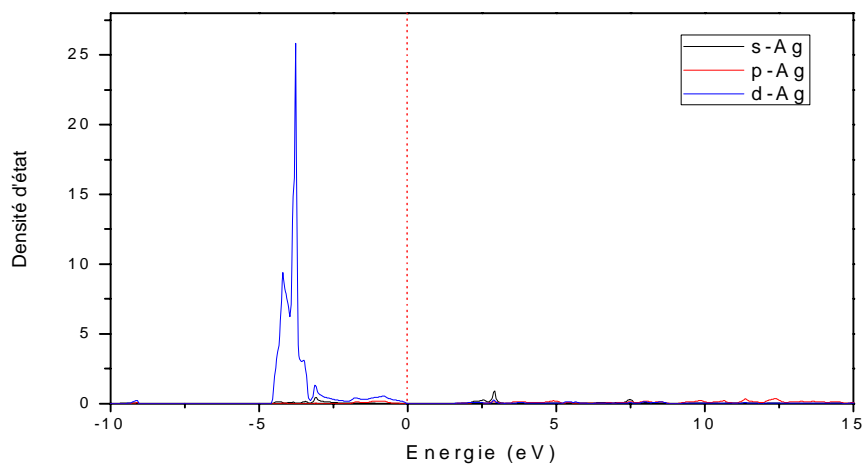


figure.III.5 les densités partielles d'état du composé CaAgP

Interprétation :

La figure.III.4 densité d'état totale du composé CaAgP avec approximation GGA à sa constante de réseau d'équilibre .Afin de mieux comprendre et de confirmer la nature de la structure de bande de notre composé CaAgP, nous avons calculé et tracé la densité d'états totale. Nous avons observé dans la densité d'état totale, qu'il y a un gap direct égal à 0,567 eV et ça vérifie le caractère semi-conducteur de notre composé CaAgP.

La figure.III.5 les densités d'état partielles du composé CaAgP nous indiquent que l'atome Ag contribue majoritairement avant le niveau de fermi et que sa participation est quasi nulle du coté positives des énergies, pour l'atome P on remarque qu'il participe dans la densité d'état totale avant et après le niveau de fermi, tandis que l'atome Ca contribue plus dans le coté des énergies positives (après le niveau de fermi).

Conclusion :

En étudiant différentes propriétés concernant le composé CaAgP en utilisant l'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel (FP-LAPW), implémentée dans le code Wien2k, plusieurs caractéristiques ont été notées.

L'étude des propriétés structurales a démontré que notre composé était stable dans la structure cubique de type 2.

Les propriétés électroniques ont montré un comportement semi-conducteur pour ce composé et un gap direct $\Gamma \rightarrow \Gamma$.

Sachant qu'il y avait une étude théorique (Lamia Drici et al[1]) concernant ce matériau, on a constaté que ces travaux confirment le comportement semi-conducteur pour ce composé avec un gap direct $\Gamma \rightarrow \Gamma$, la différence en les deux travaux réside au niveau de la structure cristalline la plus stables, la stabilité a été observé avec la structure de type 2 pour nous calcul et avec la structure de type 1 pour leur calcul.

Référence :

[1] L. Drici, F. Belkharroubi, F. Z. Boufadi, I. Ameri, M. Ameri, W. Belkilali, S. Azzi, F. Khelifaoui & Y. Al-Douri. *Emergent Materials*, 1-16(2021).

[2] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*. 38, p 3098 (1988).

[3] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30, 5390(1944).

Conclusion générale :

Les travaux de recherche effectués dans le cadre de cette thèse portaient sur une étude théorique des propriétés structurales, électroniques d'un demi-Heusler en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'énergie d'échange et corrélation est traitée par l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Ce travail visé à confirmer les résultats des travaux déjà effectués par Lamia et al

Nous nous sommes tout d'abord intéressés aux propriétés structurales puis aux propriétés électroniques, les résultats des propriétés structurales montrent une différence entre ce que à était trouvés par Lamia Drici et al. , leur travaux ont montré une stabilité structurelle pour le type 1 tandis que nous calcules ont démontré que l'état le plus stable était pour la structure de type 2.

Pour la structure de bande nous calcules montrent que le composé CaAgP présente un espace entre les bandes d'énergie de valence et de conduction au niveau de l'énergie de Fermi E_F , ce qui affirme que les composées a un caractère semi-conducteur. Le CaAgP revêt le caractère d'un semi-conducteur avec un gap direct ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) égal à 0,567 eV, ces résultats sont en accords avec les travaux de Lamia Drici et al.

Avec tous ces résultats accumulés par notre étude, nous espérons contribuer à la découverte de nouveaux matériaux pouvant jouer un rôle déterminant dans le domaine de l'optoélectronique.