

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

L'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem Faculté des Sciences  
Exactes et Informatique Département de Physique

N°D'ORDRE : D..... /2018

Thèse pour l'obtention du  
Thèse de Doctorat Es-Sciences

Spécialité: Physique des matériaux

Présentée par

**M<sup>lle</sup> BAHNES Aicha**

Intitulée

**Les propriétés structurales, électroniques, optiques et  
magnétiques des alliages de type Heuslers : Étude de  
premiers principes**

Soutenue le 03 / 07 /2018,

Devant le Jury composé de:

M <sup>r</sup>	Mohammed BEGHADAD	Président	Pr.	Université de Mostaganem
M <sup>r</sup>	Hamza ABID	Examineur	Pr.	Université de Sidi Bel Abbes
M <sup>r</sup>	Smail BERRAH	Examineur	Pr.	Université de Bejaia
M <sup>me</sup>	Rachida HOCINE	Examineur	M.C.A.	Université d'Oran l'USTO
M <sup>me</sup>	Nawel SAIDI	Examineur	M.C.A	Université de Mostaganem
M <sup>r</sup>	Abdelkader BOUKORTT	Encadreur	Pr.	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2017/2018

## Remerciements

*Je remercie en premier lieu mon grand Dieu le tout puissant qui m'a éclairé le bon sentier et de m'avoir accordé la puissance, la volonté et la santé pour terminer l'achèvement de ce modeste travail.*

*Ce modeste travail a été effectué au sein du Laboratoire d'Elaboration et de Caractérisation Physico-mécanique et Métallurgique des Matériaux (ECP3M) à l'université de Mostaganem. Mes remerciements s'adressent tous d'abord à Monsieur le Professeur BOUKORTT Abdelkader, directeur du laboratoire (ECP3M) qui m'a accueilli au sein de son laboratoire, qui m'a bien orienté et aider dans mon travail.*

*Je suis extrêmement sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur BOUKORTT Abdelkader, Professeur à l'université de Mostaganem, en acceptant d'être rapporteur de ma thèse, je lui exprime toute ma sincère reconnaissance pour son guide et ces suggestions tout au long des ces quatre années de thèse ainsi pour le temps et l'intérêt qu'il m'a apporté à ce travail notamment ces critiques constructives. Son savoir scientifique, son extrême gentillesse et le soutien permanent qu'il m'a témoigné m'ont permis d'obtenir des riches connaissances en sciences des matériaux et de conduire ce travail vers le bon sens.*

*J'exprime mes remerciements les plus chaleureux à Monsieur Mohammed BEGHADAD Professeur à l'Université de Mostaganem, pour l'honneur qui m'a fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire.*

*Je tiens a exprimé toute ma gratitude à Monssieur Hamza ABID, Professeur à l'université Djilali Liabès Sidi-Bel-Abbès , Monsieur Smail BERRAH, Professeur à l'université de A-MIRA Bejaia, Madame Rachida HOCINE, Professeur à l'université d'Oran l'USTO, et Madame Nawel SAIDI, Professeur à l'université de Mostaganem pour leurs accord d'avoir accepté examiner mon travail et pour leurs honorables participations à mon jury de thèse.*

*Je tiens également à remercier Monsieur le professeur HAYN Roland de l'Université d'Aix-Marseille pour son hospitalier accueil à son laboratoire (IM2NP), notamment pour son soutien et ses conseils constructifs durant la période du stage.*

*Ce manuscrit est dédié à ABBASSA Hamza, MESKINE Said, AIMOUCH Djamel Eddine, LABDALI Abbas et d'autres personnes ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail de thèse.*

*J'adresse mes vifs remerciements à mes parents (Ma mère et Mon père) pour leurs soutien moral et financier ainsi leurs conseils et occupations de m'avoir laissé murir pondant de si longues années.*

## Résumé

Dans ce travail, nous avons présenté une étude sur les propriétés structurales, élastiques, mécaniques, électroniques, magnétiques, thermodynamiques ainsi les propriétés optiques pour une nouvelle classe des alliages Heuslers quaternaires CoFeYZ (Y = Cr et Sc ; Z = P, As, et Sb).

Pour prédire ces différents propriétés, nous avons effectué des simulations en appliquant la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées avec orbitales locales (FP-L/APW+lo) qui se basent sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) proposé par Perdew-Burke-Ernzerh pour traiter le terme d'échange et corrélation, où le package de cette méthode est implémenté dans le code WIEN2K. Le code Runwien et le programme de Gibbs sont utilisés pour déterminer les propriétés mécaniques et thermodynamiques, respectivement.

Cette plateforme nous a permis de déterminer les paramètres structuraux à l'équilibre comme le paramètre de maille ( $a_0$ ), le module de compressibilité ( $B_0$ ) et sa première dérivée par rapport à la pression ( $B'$ ) dans la structure la plus stable Y-Type (I). A partir des résultats obtenus dans propriétés élastique, les matériaux Heuslers étudiés dans cette approche sont mécaniquement stables, anisotropes et classifiés comme des matériaux ductiles. La relation de dispersion pour ces composés est traduit en sa totalité dans la structure de bande et la densité d'états pour le cas des deux directions de spin; elles montrent que la plupart de nos matériaux présentent un comportement demi-métallique ferromagnétique, leurs moment magnétique obéisse à la règle de Slater-Pauling avec une polarisation absolue de 100% autour du niveau de Fermi. En conséquence, ces résultats montrent l'aptitude de ces matériaux à être des très bons candidats pour servir éventuels projets dans le domaine de la spintronique

**Mots clés:** FP-LAPW+lo; GGA; Alliages Heusler Quaternaires; Demi-métallique ferromagnétique.

## Abstract

In this work, we presented a study on the structural, elastic, mechanical, electronic, magnetic, thermodynamic properties as well as the optical properties for a new class quaternary Heuslers alloys CoFeYZ (Y = Cr, Sc; Z = P, As and Sb).

To predict these different properties, we performed simulations by applying *ab-initio* methods based on density functional theory (DFT) using the generalized gradient approximation (GGA) as proposed by Perdew-Burke-Ernzerh to process the exchange and correlation term, implemented in the WIEN2K code, the Runwien code and the Gibbs program to determine the elastic, mechanical and thermodynamic properties respectively.

This allowed us to determine the optimized mesh parameter ( $a_0$ ), the compressibility modulus ( $B$ ) and its derivative ( $B'$ ). From the study of elastic properties, our materials are elastically stable, anisotropic and classifies as ductile materials, band structure and density of states show for both directions of spins that the most of our materials exhibit a half metallic ferromagnetism (HMF) behavior that obey the Slater-Pauling rule with a 100% polarization at the Fermi level in the stable type (I) structure. Thus, these results allowed to conclude that our compounds are very good candidates in the field of spintronic in the future.

**Key words:** FP-LAPW; GGA; Quaternary Heusler alloys; Half-metallic ferromagnet.

## ملخص

في هذا العمل، قدمنا دراسة الخصائص الهيكلية، المرورية، الميكانيكية، الإلكترونية، المغناطيسية و التيرموديناميكية و كذلك الخصائص البصرية لفئة جديدة السبائك هيوسلر الرباعية  $\text{CoFeYZ}$  ( $Y = \text{Cr, Sc}$  ;  $Z = \text{P, As et Sb}$ ).

للتنبؤ بهذه الخصائص المختلفة، أجرينا المحاكاة من خلال تطبيق أساليب  $\text{ab-initio}$  على أساس نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) باستخدام تقريب التدرج المعمم (GGA) كما اقترح بيرديوبورك-إرنزه لمعالجة مصطلح التبادل والارتباط، الذي تم تنفيذه في تطبيقية WIEN2K، وبرنامج Runwien و Gibbs لتحديد الخصائص المرورية والميكانيكية والتيرموديناميكية على الترتيب. وهذا يسمح لنا لحساب ثابت شبكة البلورية ( $a_0$ )، معامل الانضغاط ( $B$ ) ومشتقته ( $B'$ ). من دراسة خصائص المرورية، موادنا مستقرة مطاطيا، متباين الخواص وتصنف كمواد الصلبة، بنية نطاق إلكتروني و كثافة مستويات الطاقة لكلا الاتجاهين الغزل اظهرت أن معظم المواد لدينا تظهر سلوك نصف المعدنية المغناطيسية التي تخضع لقاعدة سلاتر بولينغ مع الاستقطاب الإلكتروني الذي يصل الى 100% على مستوى فيرمي للبنية المستقرة من النوع  $Y-(I)$ . اذن من هذه النتائج نستخلص أن مركباتنا مرشحين جيدين للاستخدام في مجال السبين الإلكتروني في المستقبل.

**الكلمات المفتاحية:**  $\text{GGA}$ ,  $\text{FP-LAPW}$ , سبائك هيوسلر الرباعية, المغناطيسي, النصف المعدني.

## *Dédicace*

*Grâce à mon Dieu « el Kadir »*

*Je dédie ce travail à :*

*Mes chers parents que j'aime plus que tout le monde « Dieu les protèges ».*

*Ma chère grande mère que son amour et ses prières me protège.*

*Mon frère Mohamed notre rayon de soleil.*

*Mes sœurs Kheira, Fadhila et Nacera en qui j'ai trouvé le soutien indéfectible durant toutes mes études.*

*Amina Lakeb & Fatiha Belkheir*

*Mes amies Aicha, Habiba, Fatima, Leila, Zohra.*

*Tous ce qui aime le bonheur pour tout le monde.*

***BAHNES AICHA***

*L'attribution d'une réalité physique quelconque aux calculs de l'histoire passée de l'électron est pure affaire de goût.*

**Werner Heisenberg**

*La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi.*

**Albert Einstein**

*Science .....*

*Never solves a problem without creating ten more.*

*Ne résolut jamais un problème sans créer dix autres.*

**George Bernard Shaw**

# Sommaire

Remerciements .....	i
Résumé .....	iv
Liste des figures .....	xii
Liste des tableaux .....	xv
Liste des abréviations .....	xvi
Introduction générale.....	1
Bibliographie.....	4

## Chapitre I Les Alliages Heuslers

I. 1. Introduction.....	5
I. 2. Généralités sur les Alliages Heuslers.....	5
I.3. Nomenclature des alliages Heuslers .....	7
I.3.1. Alliages demi-Heuslers (Half-Heuslers).....	7
I.3.2. Alliages Full-Heuslers .....	7
I.4. Classification et structure cristalline des alliages d'Heuslers.....	7
I.4.1. Structure cristalline des alliages demi-Heuslers (half-Heuslers) .....	8
I.4.1.1. Structure de type $C1_b$ .....	9
I.4.1.2. Structure de type $C1$ .....	10
I.4.1.3. Structure de type $L2_1$ .....	11
I.4.1.4. Structure de type $B2$ ( $CsCl$ ).....	11
I.4.1.5. Structure de type $NaTl$ ( $B32a$ ).....	11
I.4.1.6. Structure de type $A2$ ( $W$ ).....	12
I.4.2. Structure cristalline des alliages full-Heuslers.....	12
I.4.2.1. Structure $L2_1$ ( $Cu_2MnAl$ ).....	14
I.4.2.2. Structure Y-type ( $LiMgPbSb$ ).....	14
I.4.2.3. Structure $X$ ( $CuHg_2Ti$ ).....	15
I.4.2.4. Structure $DO_3$ ( $BiF_3$ ) .....	15
I.4.2.5. Structure $B2$ ( $CsCl$ ).....	16
I.4.2.6. Structure $B3a2$ ( $NaTi$ ).....	16
I.4.2.7. Structure $A2$ ( $W$ ).....	16



I.5. Comportement magnétique des alliages d'Heuslers.....	16
I.6. Ferromagnétisme demi-métallique .....	17
I.7. Température de Curie .....	19
I.8. Règle de Slater-Pauling.....	21
I.9. Conclusion .....	25
Bibliographie.....	26

## **Chapitre II** **Concepts et Méthodes de calcul**

II.1 Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).....	29
II.1.1. Introduction .....	29
II.1.2. Les bases de la théorie .....	29
II.1.3. Présentation d'un Hamiltonien d'un cristal .....	30
II.1.3.1. Expression de l'Hamiltonien .....	30
II.1.4. Approximation de Born-Oppenheimer.....	31
II.1.5. Approximation de Hartree .....	32
II.1.6. Approximation de Hartree-Fock.....	33
II.1.7. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).....	34
II.1.7.1. Définition de la densité électronique .....	34
II.1.7.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) .....	34
II.1.7.3. Les équations de Kohn et Sham .....	36
II.1.7.4. Différents types de fonctionnelles .....	37
II.1.7.4.1. Approximation de la Densité Locale (LDA).....	37
II.1.7.4.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA) .....	39
II.1.7.4.3. Approximation de Becke-Jonshon modifiée (mBJ) .....	40
II.1.8. Résolution des équations de Kohn et Sham.....	41
II.1.8.1. Cycle auto-cohérent.....	41
II.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées.....	42
II.2.1. Introduction .....	42
II.2.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total (FP-LAPW).....	42
II.2.2.1. Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW) .....	43
II.2.2.1.1. Historique de la Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW) .....	43

II.2.2.1.2. Principe de la Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW) .....	43
II.2.3. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW).....	46
II.2.4. Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW .....	47
II.2.5. Développement en orbitales locales .....	48
II.2.5.1. Méthode LAPW+LO .....	48
II.2.5.2. Méthode APW+lo.....	48
II.2.6. Principe de la méthode FP-LAPW .....	49
II.2.7. Code de calcul WIEN2k .....	50
II.2.7.1. Initialisation .....	51
II.2.7.2. Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant) .....	51
II.2.7.3. Détermination des propriétés .....	51
Bibliographie .....	54

## Chapitre III

## Résultats et Discussions

III.1. Introduction .....	56
III.2. Méthodes et détails de calcul .....	56
III.3. Propriétés structurales .....	57
III.3.1. Etat d'équilibre et la stabilité structurale.....	58
III.4. Propriétés élastiques et mécaniques .....	61
III.4.1. Introduction .....	61
III.4.2. Les coefficients élastiques et les critères de stabilité .....	61
III.5. Propriétés électroniques et magnétiques .....	67
III.5.1. Propriétés électroniques .....	67
III.5.1.1. Structures de bandes.....	67
III.5.1.2. Densité d'états électronique .....	70
III.5.1.2. Densité de charge électronique .....	70
III.5.2. Propriétés magnétiques .....	76
III.5.2.1. Densité de spin .....	78
III.6. Propriétés thermodynamiques .....	80
III.6.1. Model quasi-harmonique de Debye .....	81
III.7. Propriétés optiques .....	88

III.7.1. Fonction diélectrique.....	88
III.7.2. Indice de réfraction.....	91
III.7.3. Coefficient d’Absorption.....	93
III.7.4. Réflectivité .....	94
III.7.5. Conductivité optique .....	96
Bibliographie.....	99
Conclusion générale.....	101
Annexe .....	104

## Liste des figures

<b>Figure I.1</b> Principales combinaisons de formation d'alliages Heuslers.....	6
<b>Figure I.2</b> Structure cristalline des alliages demi-Heuslers.....	8
<b>Figure I.3</b> Composition de la structure cristalline $C1_b$ de l'alliage Heusler.....	9
<b>Figure I.4</b> Structure demi-Heusler: le désordre de type $C1$ . ....	10
<b>Figure I.5</b> Structure demi-Heusler: le désordre de type $L2_1$ . ....	11
<b>Figure I.6</b> Structure demi-Heusler: le désordre de type $B2$ . ....	11
<b>Figure I.7</b> Structure demi-Heusler: le désordre de type $NaTl$ . ....	11
<b>Figure I.8</b> Structure demi-Heusler: le désordre de type $A2$ . ....	12
<b>Figure I.9</b> Un aperçu sur les différents types de structures cristallines pour les alliages Heuslers. ....	13
<b>Figure I.10</b> Schémas représentatifs des mailles cubiques : Full-Heusler.....	14
<b>Figure I.11</b> Structure de l'alliage Heusler quaternaire ( $LiMgPdSn$ ).....	14
<b>Figure I.12</b> Structure de l'alliage Heusler inverse ( $CuHg_2Ti$ ).....	15
<b>Figure I.13</b> (a) composé demi-Heusler de la formule $XYZ$ (structure $C1_b$ ) (b) composé full-Heusler de formule $X_2YZ$ (structure $L2_1$ ) . ....	17
<b>Figure I.14</b> Illustration schématique de la densité d'états pour: (a) un métal, (b) un semi-métal, (c) un métal (spin polarisé), (d) un composé ferromagnétique, (e) un composé ferromagnétique demi-métallique, et (f) un composé ferrimagnétique demi-métallique. ( $\uparrow$ ) spin majoritaire, ( $\downarrow$ ) spin minoritaire. ....	18
<b>Figure I.15</b> Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un matériau (a) non ferromagnétique, (b) ferromagnétique et (c) demi-métallique ferromagnétique. ....	19
<b>Figure I.16</b> (a) Le moment magnétique total, (b) La température de Curie (TC) en fonction de nombre d'électrons de valence (VE) pour les alliages Heuslers à base de $Co_2$ . ....	20
<b>Figure I.17</b> (a) Températures de Curie pour des composés full-Heuslers ( $X_2YZ$ ) en fonction du moment magnétique par atome. ....	21
<b>Figure I.18</b> La courbe de Slater-Pauling pour les alliages demi-Heuslers . ....	22
<b>Figure I.19</b> La courbe de Slater-Pauling pour les alliages full-Heuslers . ....	23
<b>Figure I.20</b> Illustration schématique de l'origine du gap dans la bande minoritaire pour le cas des alliages full-Heuslers. ....	24
<b>Figure II.1</b> (a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle, (b) Système fictif de fermions indépendants caractérisé par les mêmes paramètres de l'énergie et de la densité électronique ceux du système réel. ....	36

<b>Figure II.2</b> Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). .....	41
<b>Figure II.3</b> Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques: les sphères Muffin-Tin $\alpha$ et $\beta$ de rayons Muffin-Tin $R_\alpha$ et $R_\beta$ , respectivement. ....	43
<b>Figure II.4</b> La structure du programme WIEN2k. ....	52
<b>Figure III.1</b> La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois configurations possibles : Y-type(I), Y-type(II) et Y-type(III) prises dans la phase ferromagnétique pour le composé CoFeCrAs. ....	58
<b>Figure III.2</b> La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois configurations possibles : type Y-(I), type Y-(II) et type Y-(III) prises dans la phase ferromagnétique pour le composé CoFeScP. ....	59
<b>Figure III.3</b> Bandes de valence, bandes de conduction, bande interdite et le niveau de Fermi. ...	67
<b>Figure III.4</b> Relation entre la position des bandes d'énergie et le niveau de Fermi qui donne le comportement électronique métallique, semi-conducteur, et isolant .....	68
<b>Figure III.5</b> Structures de bandes des composés CoFeCrP, CoFeCrAs et CoFeCrSb Heuslers quaternaires pour les deux directions d'orientation des spins: spin-up (ligne rouge) et spin-down (ligne noir). ....	69
<b>Figure III.6</b> Structures de bandes des composés CoFeScP, CoFeScAs et CoFeScSb Heuslers quaternaires pour les deux directions d'orientation des spins: spin-up (ligne rouge) et spin-down (ligne noir). ....	69
<b>Figure III.7</b> Densités d'états totales et partielles des composés CoFeCrZ (Z = P, As, et Sb), obtenues par l'approximation GGA. ....	71
<b>Figure III.8</b> Densités d'états totales et partielles des composés CoFeScZ (Z = P, As, et Sb), obtenues par l'approximation GGA. ....	71
<b>Figure III.9</b> Les densités d'états partielles pour les composés CoFeYZ (Y=Cr et Sc ; Z = P, As, Sb). ....	73
<b>Figure III.10</b> La densité de charge pour les composés CoFeYZ (Y = Cr, et Sc ; Z = P, As et Sb). ....	76
<b>Figure III.11</b> La densité de spin pour les composés CoFeYZ (Y = Sc et Cr, et Z = P, As, et Sb). ....	80
<b>Figure III.12</b> La variation de paramètre de maille (en Å) en fonction de la température, et à des différentes pressions pour les composés CoFeCrZ (Z = P, As, et Sb). ....	84
<b>Figure III.13</b> La variation du module de compressibilité (en GPa) en fonction de la température, et à des différentes pressions pour les composés CoFeCrZ (Z = P, As, et Sb). ....	86
<b>Figure III.14</b> La variation de capacité thermique $C_V$ en fonction de la température, et à des différentes pressions pour les composés CoFeCrZ (Z = P, As, et Sb). ....	87

<b>Figure III.15</b> La partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ des composés Heuslers quaternaires $\text{CoFeCrZ}$ ( $Z = \text{P, As, et Sb}$ ) et $\text{CoFeScP}$ pour le cas des spins majoritaires et les spins minoritaires. ....	90
<b>Figure III.16</b> La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ des composés Heuslers quaternaires $\text{CoFeCrZ}$ ( $Z = \text{P, As, et Sb}$ ) et $\text{CoFeScP}$ pour le cas des spins majoritaires et les spins minoritaires. ....	91
<b>Figure III.17</b> L'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde des composés Heuslers quaternaires $\text{CoFeCrZ}$ ( $Z = \text{P, As, et Sb}$ ) et $\text{CoFeScP}$ pour le cas des spins majoritaires et les spins minoritaires. ....	93
<b>Figure III.18</b> Le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde des composés Heuslers quaternaires $\text{CoFeCrZ}$ ( $Z = \text{P, As, et Sb}$ ) et $\text{CoFeScP}$ pour le cas des spins majoritaires et les spins minoritaires. ....	94
<b>Figure III.19</b> La réflectivité en fonction de la longueur d'onde des composés Heuslers quaternaires $\text{CoFeCrZ}$ ( $Z = \text{P, As, et Sb}$ ) et $\text{CoFeScP}$ pour le cas des spins majoritaires et les spins minoritaires. ....	95
<b>Figure III.20</b> La conductivité optique en fonction de la longueur d'onde des composés Heuslers quaternaires $\text{CoFeCrZ}$ ( $Z = \text{P, As, et Sb}$ ) et $\text{CoFeScP}$ pour le cas des spins majoritaires et les spins minoritaires. ....	97

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> Occupation des sites, formule générale, type de structure (selon différentes bases de données) pour différents ordres atomiques et l'espace groupe des composés demi-Heuslers.....	9
<b>Tableau I.2</b> Les différents possibilités d'occupations des sites non-équivalents dans la structure demi-Heusler $C1_b$ .....	10
<b>Tableau I.3</b> Les différentes structures des composés full-Heuslers .....	12
<b>Tableau I.4</b> Les positions des atomes pour les trois configurations possibles pour les alliages Heuslers quaternaires $XX'YZ$ .....	15
<b>Tableau I.5</b> Température de Curie (expérimentale et calculée) pour des composés full-Heuslers à base de Co .....	19
<b>Tableau III.1</b> Les positions des atomes pour les trois types de l'alliage Heusler quaternaire $CoFeYZ$ ( $Y=Cr, Sc$ ; $Z = P, As$ et $Sb$ ). .....	58
<b>Tableau III.2</b> Le paramètre de maille $a_0$ , le module de compressibilité $B_0$ , sa première dérivée $B'$ , l'énergie totale $E_0$ (Ry) et l'énergie de formation $E_f$ (Ry).....	60
<b>Tableau III. 3</b> Calcul des constantes élastiques $C_{11}$ , $C_{12}$ , $C_{44}$ en GPa, module de cisaillement $G$ (GPa), module de Young $E$ (GPa), coefficient de Poisson $\nu$ , pression de Cauchy ( $C_{12}-C_{44}$ ) en GPa, paramètre d'anisotropie $A$ , et rapport $B/G$ des composés $CoFeYZ$ ( $Y = Cr$ et $Sc$ et $Z = P, As$ , et $Sb$ ). .....	64
<b>Tableau III.4</b> Densité $\rho$ ( $g/cm^3$ ), vitesse du son longitudinale $v_l$ , transversale $v_t$ , et moyenne en m/s, et la température de Debye $\theta_D$ (K) à pression nulle pour les alliages $CoFeYZ$ ( $Y = Cr$ et $Sc$ et $Z = P, As$ , et $Sb$ ). .....	66
<b>Tableau III.5</b> Les résultats de l'optimisation du réseau cristallin des alliages Heuslers quaternaires $CoFeYZ$ , $a_0$ est le paramètre de maille optimisé, $E_{tot}$ est l'énergie totale et $E_g$ est l'énergie de gab. ....	70
<b>Tableau III.6</b> Calcul du moment magnétique total ( $M_{Tot}$ en $\mu_B$ ), moment magnétique interstitiel et les moments magnétiques atomiques de chaque site dans les composés Heuslers quaternaires $CoFeYZ$ ( $Y = Cr$ , et $Sc$ et $Z = P, As$ , et $Sb$ ). .....	77
<b>Tableau III.7</b> Les valeurs de la constante diélectrique statique $\epsilon_l(0)$ pour les composés Heuslers quaternaires de $CoFeCrZ$ ( $Z = P, As$ et $Sb$ ) et $CoFeScP$ , prises dans le cas des spins minoritaires. ....	89
<b>Tableau III.8</b> Les valeurs de l'indice de réfraction statique $n(0)$ pour les composés Heuslers quaternaires de $CoFeCrZ$ ( $Z = P, As$ et $Sb$ ) et $CoFeScP$ , prises dans le cas des spins minoritaires. ....	92

## Liste des abréviations

<b>APW</b>	Augmented Plane Wave.
<b>DFT</b>	Density Functional Theory.
<b>FP-LAPW</b>	Full Potential Linearized Augmented Plane Wave.
<b>GGA</b>	Generalised Gradient Approximation.
<b>HMF</b>	Half-Metallic Ferromagnets.
<b>HA</b>	Heusler Alloys
<b>ICSD</b>	Inorganic Crystal Structure Database
<b>IUPAC</b>	Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.
<b>KS</b>	Kohn-Sham.
<b>LAPW</b>	Linearized Augmented Plane Wave.
<b>LDA</b>	Local Density Approximation.
<b>LDA+U</b>	Local Density Approximation + le terme de répulsion Hubbard.
<b>LSDA</b>	Local Spin Density Approximation.
<b>mBJ</b>	Becke-Jonshon modifiée.
<b>MT</b>	Muffin-Tin .
<b>PBE</b>	Pedrew, Burke et Ernzerhof .
<b>SB</b>	Strukturberichte.
<b>UV</b>	Ultraviolet.



## Introduction générale

La physique du solide a connu dans les cinquante dernières années un essor impressionnant à la fois dans le domaine expérimental et dans le domaine de la théorie; les implémentations de cette théorie utilisent les outils et les méthodes informatiques pour modéliser les composés réels à structures éventuellement complexes, ces structures deviennent parfaitement envisageables avec des moyens et dans des délais qui restent « raisonnables » et plus précis. Ces méthodes de modélisation permettant d'obtenir avec une grande rapidité les propriétés de nombreux solides, aussi pour mieux comprendre l'organisation de la matière à l'échelle atomique sans n'oublier la production d'un grand nombre de matériaux utilisés actuellement dans l'industrie et dans les nouvelles technologies.

Les méthodes de simulation ont joué un rôle très important pour la détermination de différentes propriétés; en effet, elles ont donné une nouvelle dimension à l'investigation scientifique de nombreux phénomènes physiques et chimiques. Parmi ces méthodes, les méthodes *ab-initio* (premiers principes) qui sont devenues aujourd'hui un outil de base très important pour le calcul des différentes propriétés des systèmes les plus complexes, parfois elles ont pu remplacer les expériences très coûteuses et qui ne sont pas réalisables en laboratoire, ou même qui sont très dangereuses.

Ces nouvelles méthodes de calculs qui exploitent l'outil informatique reposent sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette dernière a connu de nombreuses réussites dans le domaine de la prédiction des propriétés des matériaux tel que les propriétés structurales, magnétiques, électroniques, élastiques, optiques, et thermoélectriques.

La classe des composés Heuslers y compris les composés XYZ et X<sub>2</sub>YZ n'ont pas seulement un nombre infini de membres, mais aussi une grande variété de propriétés qui peut être trouvées dans cette classe de matériaux, allant de semi-conducteurs ferromagnétiques, semi-métalliques, supraconducteurs et isolants topologiques de mémoire.

Au cours de la dernière décennie, les alliages Heuslers (HA) ont attiré une attention particulière en raison de leurs propriétés intéressantes dans les applications pratiques comme les domaines magnéto-électronique et spintronique [1, 2], aussi ils restent attractifs pour d'autres applications techniques comme les dispositifs d'injection de spin [3], les filtres à spin [4], les jonctions de tunnels [5] ou les dispositifs GMR [6, 7] en raison de haute température de Curie par rapport à ces composés [8].

Beaucoup d'entre eux devraient présenter une demi-métallicité [9], où cette propriété exceptionnelle a été découverte au sein de l'alliage demi-Heusler NiMnSb en utilisant des calculs de premiers principes [1].

Récemment, beaucoup d'efforts ont été faits pour étudier les alliages Heuslers et plus précisément les HMF (Half-Metallic Ferromagnets) [10, 11], où les études sont concentrées sur une nouvelle classe d'alliages Heuslers nommée les alliages Heuslers quaternaires qui sont obtenue en remplaçant l'un des atomes X dans la stœchiométrie  $X_2YZ$  par un autre atome X' sous la formule chimique  $XX'YZ$ , où X, X', et Y sont des métaux de transition et Z est un élément *sp*. Ces alliages se cristallisent sous la structure de LiMgPbSb-type [12, 13] connue sous le nom de Y-type ( $L2_1$ ) avec le groupe d'espace  $F-43m$  [12, 13]. La valence de site X' est inférieure à la valence des atomes X, et la valence de Y est inférieure à la valence des deux atomes X et X'.

Plusieurs alliages Heuslers quaternaires ont été prédits comme des matériaux demi-métalliques tels que CoFeMnSi [14]. Ozdogan *et al* ont étudié 60 alliages Heuslers quaternaires, où tous les composés obéissent à la règle de Slater-Pauling dans les quels, 41 composés se sont des demi-métaux, 8 composés sont des spin-gapless semi-conducteurs, 2 composés sont des semi-conducteurs magnétiques et 9 sont des semi-conducteurs [15].

Vajihah Alijani *et al.* ont étudié en simultanément expérimentalement et théoriquement les CoFeMnZ ( $Z = \text{Al, Ga, Si, et Ge}$ ) et les CoFeMnZ ( $Z = \text{Si, As, et Sb}$ ) [16, 17]. De plus, d'autres alliages comme ZrFeTiZ et ZrNiTiZ ( $Z = \text{Al, Si, et Ge}$ ) [18] ont été rapportés comme étant des composés demi-métalliques ferromagnétiques (HMF), également cette propriété est trouvée pour les alliages CoFeTiZ et CoFeVZ ( $Z = \text{Al, Ga, Si, Ge, As, et Sb}$ ) [19], NiCoMnZ ( $Z = \text{Al, Ge, et Sn}$ ) [20], CoFeScZ ( $Z = \text{As, et Sb}$ ) [21], FeMnScZ ( $Z = \text{Al, Ga, et In}$ ) [22] et CoFeCrZ ( $Z = \text{Al, Si, Ga, et Ge}$ ) [23].

Les études récentes sur ces alliages Heuslers quaternaires ont montré dans la majorité un caractère demi-métallique ferromagnétique (HMF) [15, 16]. Ces matériaux sont caractérisés par une structure de bande électronique de nature métallique pour le cas des spins majoritaires, tandis qu'elle est d'un caractère isolant ou semi-conducteur pour le cas des spins minoritaires, cette asymétrie entraîne une forte polarisation en spin au voisinage du niveau de Fermi avec un pourcentage de 100 %, où cette valeur présente une propriété unique pour les matériaux spintroniques.

Dans cette étude, nous avons présenté les alliages Heuslers CoFeYZ ( $Y = \text{Cr, Sc, et Z} = \text{P, As, et Sb}$ ) dans le but d'avoir un caractère demi-métallique ferromagnétique; parmi ces alliages, la famille CoFeCrZ ( $Z = \text{P, As, et Sb}$ ) présente des nouveaux alliages Heuslers

quaternaires qui sont attendus toujours à être étudiés. À notre connaissance, il n'y a pas de travaux théoriques ou données expérimentales disponibles dans la littérature pour ces alliages Heuslers, en revanche les alliages CoFeScZ ( $Z = P, As, \text{ et } Sb$ ) ont été déjà prédits [21].

Cette thèse est structurée comme suit : une introduction générale, un premier chapitre qui illustre l'explication détaillée de la théorie des alliages, un deuxième chapitre est consacré à la méthodologie de calcul où on a utilisé la méthode FP-LAPW et un dernier chapitre qui résume les différents résultats obtenus et leurs interprétations des propriétés structurales, élastiques, mécaniques, électroniques, magnétiques, thermiques, et optiques des composés Heuslers quaternaire CoFeYZ ( $Y = Cr, Sc \text{ et } Z = P, As, \text{ et } Sb$ ) en comparant avec d'autres travaux théoriques disponibles dans la littérature.

On termine ce manuscrit par une conclusion générale sur les différents points abordés, précédemment, et quelques perspectives.

## Bibliographie

- [1] R.A.Groot, F.M.Mueller, P.G.van Engen and K. H.J.Buschow, *Phys. Rev. Lett*, 50, pp. 2024–2027 (1983).
- [2] M.Julliere, *Phys. Lett*, A54, pp. 225–226 (1975).
- [3] R.Pandey, J.E.Jaffe and A.B Kunz, *Phys. Rev*, B43, pp. 9228–9237 (1991).
- [4] Y.Miura, H.Uchida, Y.Oba, K.Abe and M.Shirai, *Phys. Rev*. B78, pp. 064416(1-10) (2008).
- [5] B.Hülßen, M.Scheffler, P.Kratzer, *Phys. Rev*, B79, pp. 094407(1-9) (2009).
- [6] S. Yuasa, A. Fukushima, H. Kubota, Y. Suzuki, K. Ando, *Appl. Phys. Lett*, 89, pp 042505(1-3) (2006).
- [7] S.S.P.Parkin, C.Kaiser, A.Panchula, P.M.Rice, B.Hughes, M.Samant and S.H. Yang, *Nat. Mat*, 3, pp. 862–867 (2004).
- [8] I.Zutic, J.Fabian and S.D.Sarma. *Rev. Mod. Phys*, 76, pp. 323-410 (2004).
- [9] T.Graf, C.Felser and S.S.P.Parkin, *Progress in Solid State Chemistry*, 39, pp. 1-50, (2011).
- [10] S.Ishida, S.Akazawa, Y.Kubo and J.Ishida, *J. Phys. F: Met. Phys*, 12, pp. 1111-1122 (1982).
- [11] S.Fujii, S.Ishida and S.Asano, *J. Phys. Soc. Jpn*, 64, pp. 185-191 (1995).
- [12] J.Drews, U.Eberz and H.Schuster, *J. Less-Common Met*, 116, pp. 271-278 (1986).
- [13] X.Dai, G.Liu, G.H.Fecher, C.Felser, Y.Li and H. Liu, *J.Appl.Phys*, 105, pp. 07E90(1- 4) (2009).
- [14] X.F.Dai, G.D.Liu, L.J.Chen, J.L.Chen and G.Hu, *J.Solid.State.Commun*, 140, 533-537 (2006).
- [15] K.Ozdogan, E.Sasioglu and I.Galanakis, *J.Appl.Phys*.113, pp. 193903(1-6) (2013).
- [16] V.Alijani, S.Ouardi, G.H.Fecher, J.Winterlik, S.S.Naghavi, X.Kozina, G.Stryganyuk and C.Felser, *Phys.Rev*, B84, .pp 224416(1-10) (2011).
- [17] H.Rached, M.H.Elahmar, D.Rached, R.Khenata, G.Murtaza, S.Bin Omran and W.K. Ahmed, *J.Magn.Magn.Mater*, 393, pp. 165-174 (2015).
- [18] S.Berri, M.Ibir, D .Maouche and M.attallah, *J.Magn.Magn.Mater*, 371, pp. 106-111 (2014).
- [19] L.Xiong, L. Yi and G. Y.Gao, *J.Magn.Magn.Mater*, 360, pp. 98-103 (2014).
- [20] M.Halder, M.D. Mukadam, K.G.Suresh, S.M.Yusuf, *J.Magn.Magn.Mater*, 377, pp. 220-225 (2015).
- [21] Q.Gao, L.Li, G. Lei, J. Deng and X.Hu, *J.Magn.Magn.Mater*, 379, pp. 288-293 (2015).
- [22] Y.C.Gao, Y.Zhang and X.T.Wang, *J. Korean Physical Society*, 66, pp. 959-965(2015).
- [23] G.Y.Gao, Lei Hu, K.L.Yao, Bo.Luo and Na.Liu, *J.Alloys.Compd*, 551, pp. 539-543 (2013).

# **Chapitre I**

## **Les Alliages Heuslers**

## Chapitre I : Les Alliages Heuslers

### I. 1. Introduction

La recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la spintronique conduit à la naissance d'une nouvelle classe de composés nommés les composés Heuslers; il y a environ 30 ans, ils semblent être des matériaux de choix pour beaucoup d'applications en raison de leur structure électronique accordable, en plus, ils ont une multitude de différentes propriétés physiques. Cet atout rend la conception de souhaitable propriétés, allant des composés demi-métalliques ferromagnétiques [1, 2], des antiferromagnétiques complètement compensés [3] à semi-conducteurs non magnétiques [4, 5], et même supraconducteurs [6, 7]. Parmi lesquels, on peut citer quelques uns : les ferromagnétiques ( $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  [8]), les ferrimagnétiques ( $\text{Mn}_2\text{VAl}$  [9]), les semi-conducteurs ( $\text{Fe}_2\text{VAl}$  [10]), les systèmes de fermions lourds ( $\text{Cu}_2\text{CeIn}$  [11]), et les supraconducteurs ( $\text{Ni}_2\text{ZrGa}$  [12]).

Plus de 3000 composés Heuslers ont été découverts pour l'utilisation dans plusieurs domaines, entre autre le domaine de la spintronique, de l'optoélectronique et de la magnéto-optique. Au cours de ces dernières années, des nouveaux domaines d'applications émergés, comprenant des technologies environnementales comme la thermoélectrique [13, 14] et la technologie des cellules solaires [15], même la découverte récente des isolants topologiques qui présente un nouveau quantum d'état de la matière ; tous ces intéressantes propriétés ouvrent une grande porte aux technologies du futur avec des possibilités inimaginables pour l'utilisation les composés Heuslers [16, 17].

Dans ce premier chapitre, nous donnons un aperçu sur les alliages Heuslers depuis leur découverte aussi nous décrivons les différentes structures possibles, les principales propriétés et les domaines d'utilisation.

### I. 2. Généralités sur les Alliages Heuslers

Le prototype des composés Heuslers est l'alliage  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  a été découvert par *Friedrich Heusler* en 1903 [8], où sa structure cristalline a été déterminée par *Bradley* et *Rodgers* en 1934 [18], il a le comportement ferromagnétique et une température de Curie élevée. En effet, leur particularité et leurs propriétés sont complètement différentes de ces éléments constituants.

Prenons l'exemple de l'alliage Cu<sub>2</sub>MnAl qui est un composé magnétique, bien que ni Cu, Mn et ni Al soient naturellement magnétiques par eux-mêmes [8, 19]. Un autre exemple celui de l'alliage TiNiSn [13, 20], qui a le comportement d'un semi-conducteur, même s'il est composé de trois métaux [21]. Autrement dit, les alliages Heuslers sont des composés ternaires de type ferromagnétique. C'est en 1963 a été montré que le Mn a une forte contribution dans le moment magnétique total de l'alliage Cu<sub>2</sub>MnSb [22].

Il est intéressant de relever que le Mn pur présente un ordre de type antiferromagnétique. Les propriétés magnétiques des Heuslers sont fortement dépendantes de la structure cristalline car l'arrangement des atomes entre eux donne lieu au ferromagnétisme.

Ce précédent travail donne la naissance d'une nouvelle classe des matériaux les plus passionnants; où cette classe de matériaux est actuellement une grande collection avec plus de 3000 composés, connus sous le nom de composés ou alliages Heuslers sous la formule chimique générale de X<sub>2</sub>YZ, où les atomes X et Y sont les éléments de transition, tandis que Z est un semi-conducteur ou un métal non magnétique. Le nombre infini de composés qui peut être préparé par la combinaison avec presque tous les éléments du tableau périodique est illustré dans la Figure I.1.

**Composés Heusler X<sub>2</sub>YZ**

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

Figure I.1 Principales combinaisons de formation d'alliages Heuslers.

### I.3. Nomenclature des alliages Heuslers

#### I.3.1. Alliages demi-Heuslers (Half-Heuslers)

Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme  $XYZ$ ; en 1983, *Groot* et ses collaborateurs [23] ont découvert un alliage demi-Heusler de type  $NiMnSb$  [24], les demi-Heuslers peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties de caractère différent; une partie covalente et une autre partie ionique. En conséquent, les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique [25].

La nomenclature dans la littérature ne varie pas par l'ordre alphabétique des éléments ou d'une façon aléatoire mais elle varie par leur degré de l'électronégativité. L'élément le plus électropositif est placé au début de la formule, il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares. L'élément le plus électronégatif se trouve à la fin est considéré comme un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple le cas des  $LiAlSi$ ,  $ZrNiSn$ , et  $LuAuSn$  [26, 27].

#### I.3.2. Alliages Full-Heuslers

Les alliages Heuslers ont souvent connu sous le nom de *full-Heuslers* qui sont une classe de composés intermétalliques. Les alliages full-Heuslers ont la formule générale  $X_2YZ$ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des groupes III, IV ou V dans le tableau périodique de Mendeleïev; ils se distinguent en des cas exceptionnels:

L'élément Y peut être un élément des terres rares, ou bien un métal alcalino-terreux, l'exemple de  $Co_2MnSi$ , et  $Fe_2VAl$  [28, 29] montre que le métal (X) existe en deux fois, placé au début de la formule (le plus électropositif), tandis que l'élément le plus électronégatif est placé à l'extrémité. Les exceptions sont les composés dans lequel un élément peut être définitivement défini pour devenir plus électropositif, par exemple les composés  $LiCu_2Sb$  et  $YPd_2Sb$  [30], où l'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature IUPAC (l'Union internationale de chimie pure et appliquée).

### I.4. Classification et structure cristalline des alliages d'Heuslers

Les alliages Heuslers sont classés en deux grandes familles: selon la structure cristalline et la structure atomique désordonnée. Cette nouvelle classification se fait en fonction de l'ordre des atomes au sein de la maille cristalline. Les propriétés des alliages Heuslers dépendent fortement de l'ordre atomique, les petites quantités de désordre au sein de la distribution des atomes sur les sites du réseau provoquent des changements notables dans leur structure



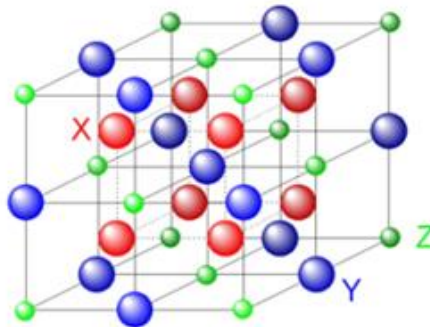
électronique, et même un changement sur les propriétés magnétiques et celles du transport [31, 32]. Leurs atomes sont ordonnés en parfaite arrangement suivant les structures  $C1_b$ ,  $L2_1$  pour le cas des demi-Heuslers et Y-type pour le cas des full-Heuslers.

Pour la structure atomique désordonnée, il y a plusieurs types : A2, B2,  $DO_3$ , et B32a, le détail de ces structures est donné dans les paragraphes qui suivent.

#### I.4.1. Structure cristalline des alliages demi-Heuslers (half-Heuslers)

Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme  $XYZ$ , les alliages demi-Heuslers sont des alliages ternaires intermétalliques impliquant deux types différents de métaux de transition X et Y, mais Z est un élément de valence  $sp$ . Ces alliages se cristallisent dans la structure cubique  $C1_b$ , en contre partie, il a été découvert qu'il est possible de quitter l'un des quatre sous-réseaux inoccupés où un des réseaux de l'atome X est remplacé par le vide, ces sites vacants se trouvent sur les sites c2 de la structure  $L2_1$ .

Expérimentalement, cette caractéristique a été confirmée par l'absorption infrarouge [33] et par annihilation de positron résolue en spin [34, 35].



**Figure I.2** Structure cristalline des alliages demi-Heuslers.

Le Tableau I.1 résume les différents types de désordre atomique peuvent être observés pour la structure demi-Heusler  $C1_b$  [36] ainsi que les différentes notations en fonction de la base de données pour les structures du cristal inorganique « Inorganic crystal structure database » (ICSD): les rapports de structure « Strukturberichte » (SB), la base de données Pearson, ainsi que le groupe d'espace sont présentés pour l'ensemble des structures pour ces alliages Heuslers.

**Tableau I.1** Occupation des sites, formule générale, type de structure (selon différentes bases de données) pour différents ordres atomiques et l'espace groupe des composés demi-Heuslers.

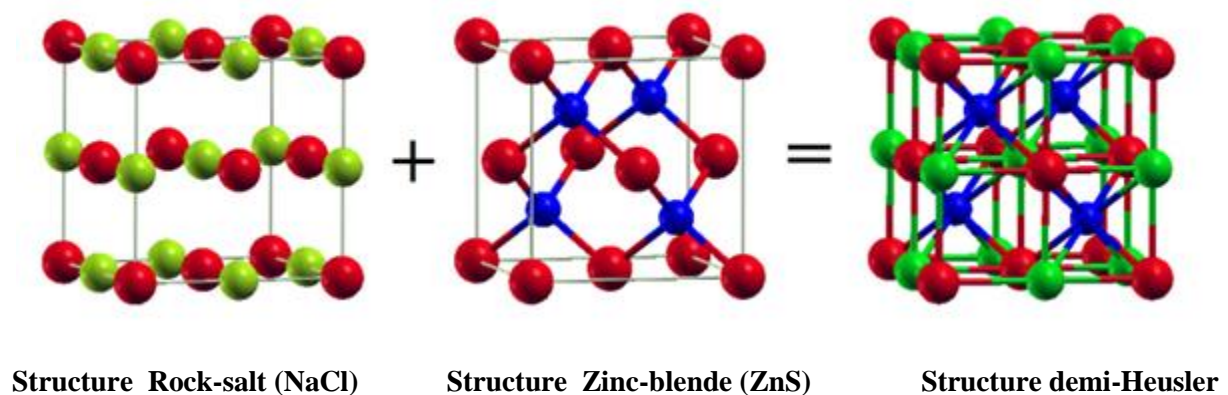
Occupation des Sites	Formule générale	Type de structure			Groupe d'espace
		ICSD	SB	Pearson	
4a, 4b, 4c	XYZ	LiAlSi	C1 <sub>b</sub>	cF16	F-43m (N°. 216)
4a= 4b, 4c	XZ <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	C1	cF12	Fm-3m (N°. 225)
4a, 4b, 4c=4d	X <sub>2</sub> YZ	Cu <sub>2</sub> MnAl	L2 <sub>1</sub>	cF16	Fm-3m (N°. 225)
4a= 4b, 4c=4d	XZ	CsCl	B2	cP2	Pm-3m (N°. 221)
4a= 4c, 4b=4d	YZ	NaTl	B32a	cF16	Fd-3m (N°. 227)
4a= 4b= 4c=4d	X	W	A2	cI2	Im-3m (N°. 229)

#### I.4.1.1. Structure de type C1<sub>b</sub>

La structure C1<sub>b</sub> se compose en trois sous-réseaux remplis et d'un sous-réseau interpénétré vacant de la structure cubique à face centrées (cfc). La troisième structure de cfc est décalée d'un quart de la cellule unitaire par rapport à la diagonale de la structure rock-Salt [37].

En général, la structure des demi-Heuslers peut être considérée comme un sous-réseau ZnS (de positions de Wyckoff placées aux sites 4a et 4c) dans lequel les sites octaédriques (4b) sont occupés.

Cette description met l'accent sur l'interaction de liaison covalente entre deux éléments contenus et qu'elle joue un rôle majeur dans les propriétés électroniques du matériau. En revanche, il est intéressant de mentionner que les atomes sur les sites 4a et 4b construisent un sous-réseau de type NaCl, à savoir leur interaction a un fort caractère ionique [38]. La relation entre ces différents réseaux cristallins est illustrée dans la Figure I.3.



**Figure I.3** Composition de la structure cristalline C1<sub>b</sub> de l'alliage Heusler.

Ce type de structure a été découvert après 50 ans de la découverte de l'alliage Full-Heusler ( $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ ) [8]. Il peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupé par les atomes X, Y et Z [39], selon les positions de Wyckoff suivantes: 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). On peut associer trois arrangements atomiques non-équivalents à ce type de structure ( $\text{C1}_b$ ), le Tableau I.2 présente ces différentes possibilités.

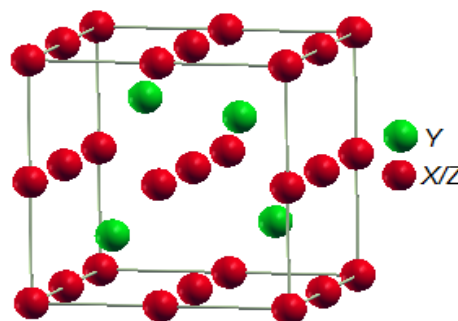
**Tableau I.2** Les différents possibilités d'occupations des sites non-équivalents dans la structure demi-Heusler  $\text{C1}_b$ .

	4a (0,0,0)	4c (1/4,1/4,1/4)	4b (1/2,1/2,1/2)
1 <sup>er</sup> arrangement	X	Z	Y
2 <sup>ème</sup> arrangement	Z	Y	X
3 <sup>ème</sup> arrangement	Y	X	Z

En règle générale, l'ordre atomique selon deux types I et II (voir le Tableau I.2) est fréquemment observé. Un prototype  $\text{MgAgAs}$  décrit généralement la structure  $\text{C1}_b$ , où les éléments Y et Z forment un sous réseau covalent de type ZnS, tandis que X et Y construisent une maille de type NaCl (Mg et Ag) [40]. En réalité, ce prototype ne s'accorde pas la majorité des alliages demi-Heuslers [41]. Donc la plupart des composés demi-Heuslers suivent l'arrangement atomique du composé  $\text{MgCuSb}$  [40, 42], où les éléments Y et Z forment un sous réseau covalent de type ZnS, alors que les éléments X (électropositif) et Y (électronégatif) forme une maille de type NaCl. Dans l'exemple de  $\text{MgCuSb}$ , l'atome Cu est entouré par quatre atomes Mg et quatre atomes Sb sous la forme d'un cube idéal.

#### I.4.1.2. Structure de type C1

Dans le cas où les atomes X et Z prennent les positions 4a et 4b aléatoirement, on obtiendra alors une structure de type C1 sous le groupe d'espace  $\text{Fm}3\text{m}$  (N° 225).



**Figure I.4** Structure demi-Heusler: le désordre de type C1.

### I.4.1.3. Structure de type $L2_1$

Un mélange entre les positions 4c et 4d vacants conduit à une structure de type  $Cu_2MnAl$  et toujours dans le même groupe d'espace  $Fm-3m$  (N° 225).

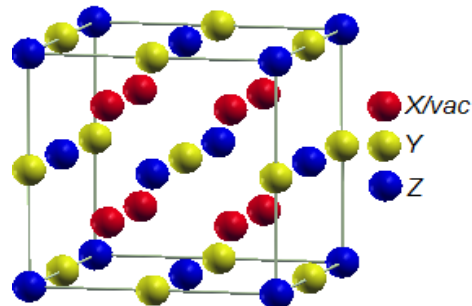


Figure I.5 Structure demi-Heusler: le désordre de type  $L2_1$ .

### I.4.1.4. Structure de type B2 (CsCl)

Lorsque les atomes sur les positions 4a et 4b remplacent leurs sites (désordre Y-Z) et occupent finalement leurs sites de façon absolument aléatoire, l'alliage se transforme en structure B2 avec un groupe d'espace  $Pm-3m$  (N° 221).

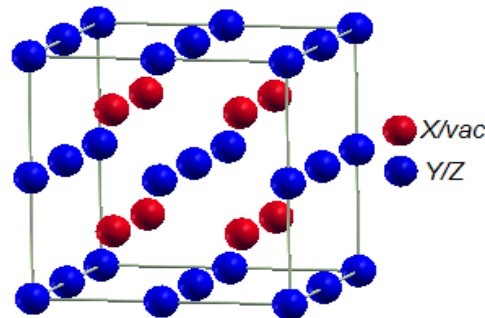


Figure I.6 Structure demi-Heusler: le désordre de type B2.

### I.4.1.5. Structure de type NaTl (B32a)

Ce type est favorable dans le cas d'un désordre entre les positions 4a et 4c d'une part, et 4b et 4d d'autre part. Son groupe d'espace est  $Fd-3m$  (N° 227).

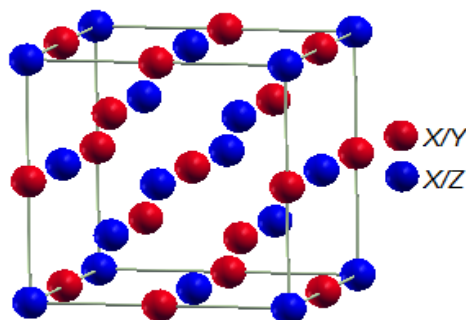


Figure I.7 Structure demi-Heusler: le désordre de type NaTl.

#### I.4.1.6. Structure de type A2 (W)

Lorsque tous les atomes occupent les positions de Wyckoff (4a, 4b, 4c et 4d) d'une façon totalement aléatoire donc un désordre de type tungstène est observé sous un group d'espace  $Im\bar{3}m$  (N° 229).

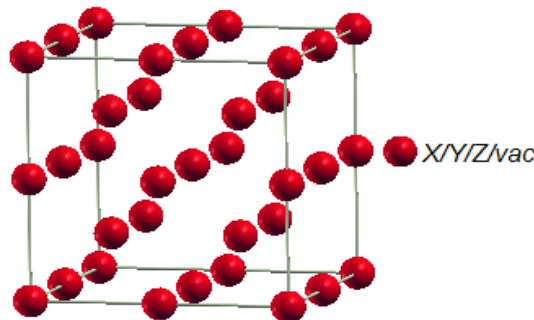


Figure I.8 Structure demi-Heusler: le désordre de type A2.

#### I.4.2. Structure cristalline des alliages full-Heuslers

Les alliages full-Heuslers sont connus sous la structure  $L2_1$  est la plus connu découverte par *Heusler*, où tous les atomes sont bien arrangés mais il y a d'autres structures qui sont des résultats de désordre au sein de la distribution des atomes sur les sites du réseau.

Ce désordre dans la structure peut modifier la structure électronique de manière distincte; aussi il a une influence sur les propriétés magnétiques et celles du transport [31,32].

Plusieurs types de structures désordonnées ont été observés dans les alliages full-Heuslers, tel que la structure  $L2_1$ , Y, A2,  $DO_3$ , et B2 [43].

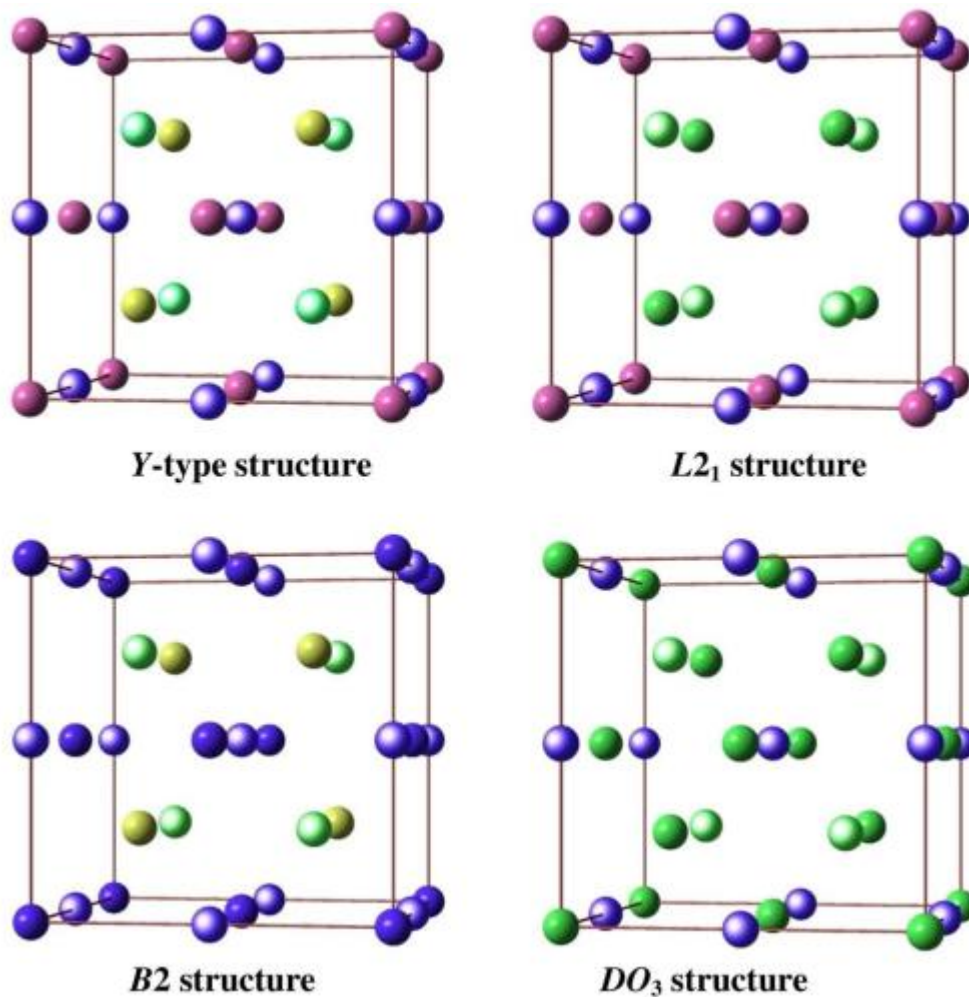
Les différentes structures possibles sont conformément à la base de données de la structure des cristaux inorganiques (ICSD), à la base de données Strukturberichte (SB) et à celle de Pearson [43, 44, 45] pour les alliages full-Heuslers sont résumées dans le Tableau I.3.

Tableau I.3 Les différentes structures des composés full-Heuslers [45].

Occupation des Sites	Formule générale	Type de structure			Groupe d'espace
		ICSD	SB	Pearson	
X, X', Y, Z	$XX'YZ$	LiMgPdSn	Y	cF16	F-43m (N°. 216)
$X=X'$ , Y, Z	$X_2YZ$	Cu <sub>2</sub> MnAl	$L2_1$	cF16	Fm-3m (N°. 225)
X, $X'=Y$ , Z	$XX'_2Z$	CuHg <sub>2</sub> Ti	X	cF16	F-43m (N°. 216)
$X=X'=Y$ , Z	$X_3Z$	BiF <sub>3</sub>	$DO_3$	cF16	Fm-3m (N°. 225)
$X=X'$ , Y=Z	$X_2Y_2$	CsCl	B2	cP2	Pm-3m (N°. 221)

$X=Y, X'=Z$	$X_2X'_2$	NaTl	B32a	cF16	Fd-3m (N°. 227)
$X=X'=Y=Z$	$X_4$	W	A2	cI2	Im-3m (N°. 229)

Les structures cristallines correspondantes aux différents types de structures sont présentées dans la Figure I.9 [46], où ces structures sont décrites en détail dans les paragraphes suivants:



**Figure I. 9** Un aperçu sur les différents types de structures cristallines pour les alliages Heuslers.

Les cercles bleus, violets, jaunes et verts représentent les positions  $4a$  (0, 0,0),  $4b$  (1/2, 1/2, 1/2),  $4c$  (1/4, 1/4, 1/4) et  $4d$  (3/4, 3/4, 3/4), respectivement. Considérant maintenant  $X$  ( $4c$  (1/4, 1/4, 1/4)),  $X'$  ( $4d$  (3/4, 3/4, 3/4)),  $Y$  ( $4b$  (1/2, 1/2, 1/2)), et  $Z$  ( $4a$  (0, 0, 0)) pour l'édifice d'un alliage Heusler quaternaire avec la structure de type  $Y$ .

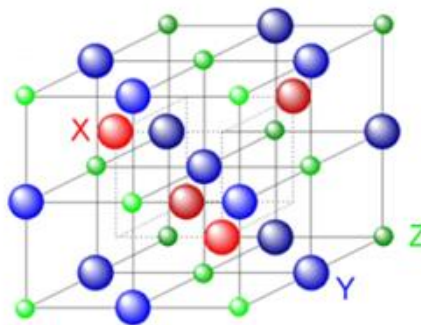
### I.4.2.1. Structure L21 ( $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ )

Cette structure est formée par quatre mailles cubiques à faces centrées (cfc) : deux mailles sont occupées par l'atome X, une maille réservée pour l'atome Y et une dernière pour l'atome Z, cette structure est désignée par le groupe d'espace Fm-3m (N° 225). La Figure I.10 montre l'arrangement parfait des atomes dans cette structure :

X:  $(1/4, 1/4, 1/4), (3/4, 3/4, 3/4)$

Y:  $(1/2, 1/2, 1/2)$

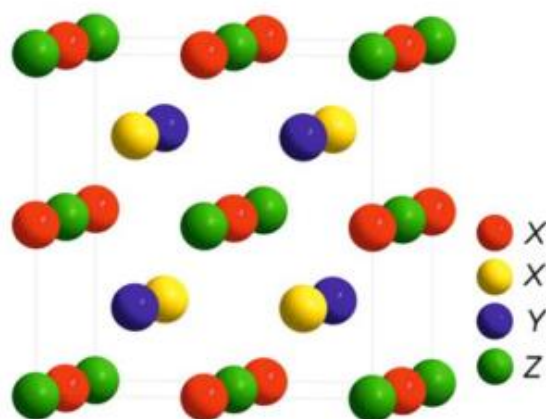
Z:  $(0, 0, 0)$



**Figure I.10** Schémas représentatifs des mailles cubiques : Full-Heusler.

### I.4.2.2. Structure Y-type ( $\text{LiMgPbSb}$ )

Une nouvelle série d'alliages Heuslers quaternaires qui sont composés de 4 atomes différents avec une stœchiométrie de type 1:1:1:1, ces derniers peuvent être obtenus en remplaçant l'un des atomes X dans la formule  $\text{X}_2\text{YZ}$  par un autre atome X'.



**Figure I.11** Structure de l'alliage Heusler quaternaire ( $\text{LiMgPdSn}$ ).

Ces alliages ont la structure dite de type LiMgPbSb [47] avec le groupe d'espace F-43m [48] (N° 216) sous la formule chimique  $XX'YZ$ , où  $X$ ,  $X'$ , et  $Y$  sont des métaux de transition et  $Z$  est un élément *sp*. La valence des atomes  $X'$  est inférieure à la valence des atomes  $X$ , et la valence de  $Y$  est strictement inférieure à celle des deux ( $X$  et  $X'$ ).

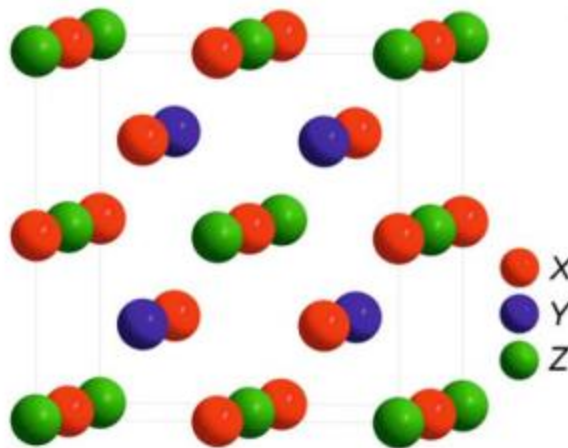
Trois variantes [49, 50, 51, 52] de la structure LiMgPdSn sont possibles: à savoir le type Y-(I), le type Y-(II) et le type Y-(III). On montre dans le Tableau I.4 les différentes positions atomiques des alliages Heuslers quaternaires.

**Tableau I.4** Les positions des atomes pour les trois configurations possibles pour les alliages Heuslers quaternaires  $XX'YZ$ .

	4a(0,0,0)	4c(1/4,1/4,1/4)	4b(1/2,1/2,1/2)	4d(3/4,3/4,3/4)
Y-type(I)	Z	$X'$	Y	X
Y-type(II)	Z	Y	$X'$	X
Y-type(III)	$X'$	Z	Y	X

#### I.4.2.3. Structure X (CuHg<sub>2</sub>Ti)

Cette structure est connue sous le nom des alliages Heuslers inverses, car l'un des sites X ou Y change sa position, ce type de structure est moins fréquemment observés [53]. Elle est présentée sous le groupe d'espace F-43m (N° 216).



**Figure I.12** Structure de l'alliage Heusler inverse (CuHg<sub>2</sub>Ti).

#### I.4.2.4. Structure DO<sub>3</sub> (BiF<sub>3</sub>)

La distribution aléatoire de X et Y ou X et Z conduit à un désordre de type DO<sub>3</sub> [25] sous le groupe d'espace Fm-3m (N° 225).



#### I.4.2.5. Structure B2 (CsCl)

Le type B2 est une autre structure fréquemment observée, dans laquelle les sites Y et Z deviennent équivalents, c'est-à-dire le désordre se situe uniquement entre les sites Y et Z, ce qui conduit à une structure de type CsCl caractérisée par le groupe d'espace Pm-3m (N° 221).

#### I.4.2.6. Structure B3a2 (NaTi)

Ce type de désordre est également connu comme le désordre NaTi. Dans cette catégorie de structure, les atomes X sont placés dans la position de Wyckoff 8a (0, 0, 0), tandis que les atomes Y et Z sont répartis d'une façon aléatoire dans la position 8b (1/2, 1/2, 1/2), ou la structure est apparue dans le groupe d'espace Fd-3m (N° 227).

#### I.4.2.7. Structure A2 (W)

Dans cette structure, le désordre est complet où X, Y et Z sont distribués d'une façon totalement aléatoire, donc on obtient la structure A2 à symétrie réduite et un réseau bcc, elle est prise sous le groupe d'espace Im-3m (N° 229).

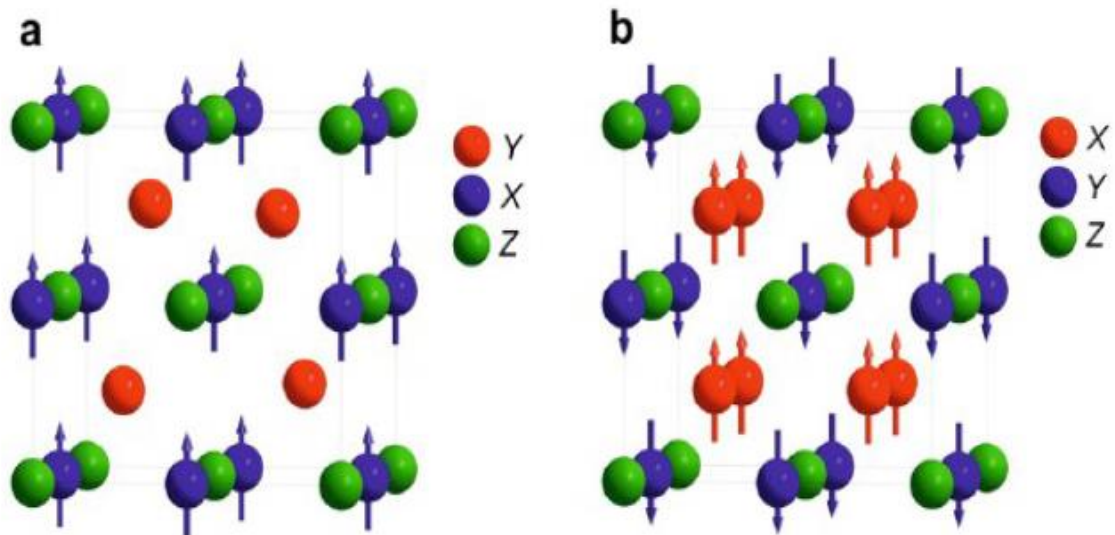
### I.5. Comportement magnétique des alliages d'Heuslers

Les alliages Heuslers sont attirés par la communauté scientifique depuis leur découverte en 1903, lorsque Monsieur *F. Heusler* trouve le composé  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  comme un matériau ferromagnétique malgré ses éléments constitutifs n'ont pas de l'ordre ferromagnétique [19, 8]. En revanche, la recherche pour ce type de composés a connu une rupture pendant les décennies suivantes jusqu'à les années 1970, une minorité des rapports sur la synthèse de nouveaux composés Heuslers ont été publiés [20, 54].

Les alliages Heuslers retrouvent un intérêt scientifique après la découverte du composé  $\text{MnNiSb}$  par de *Groot et al.* [55] et dans  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  par *Kubler et al.* [1] en 1983, où ils ont montré au sein de ces matériaux la propriété demi-métallique ferromagnétique.

Les matériaux demi-Heuslers (XYZ) présentent un sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent porter un moment magnétique atomique.

Dans les composés full-Heuslers ( $\text{X}_2\text{YZ}$ ), la situation est complètement différente à cause de l'existence des deux atomes X qui occupent les sites tétraédriques et qui permettent une interaction magnétique entre ces deux derniers, ainsi la formation d'un second sous-réseau magnétique plus délocalise (Figure (I.10)). En raison de ces deux sous-réseaux magnétiques différents, les composés Heuslers de type  $\text{X}_2\text{YZ}$  montrent toutes sortes de phénomènes et ordres magnétiques, où plusieurs types de magnétisme sont connus, tel que : le ferrimagnétisme, le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme et ferromagnétisme demi-métallique.



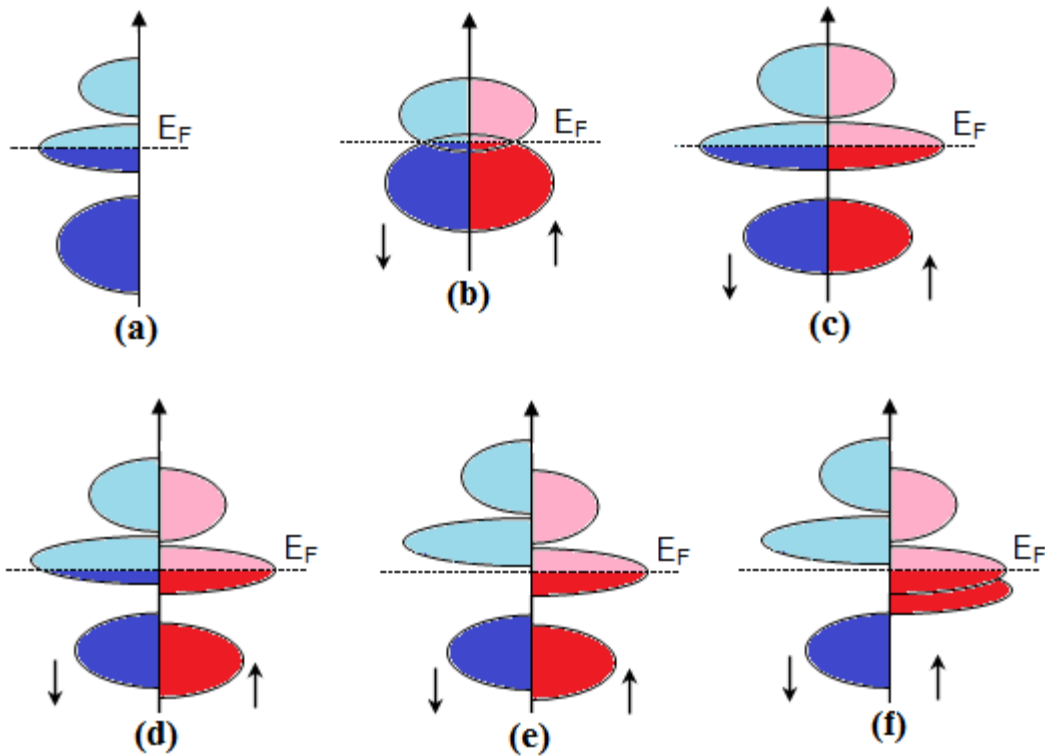
**Figure I.13** (a) composé demi-Heusler de la formule XYZ (structure C1b) (b) composé full-Heusler de formule X<sub>2</sub>YZ (structure L<sub>21</sub>) [56].

### I.6. Ferromagnétisme demi-métallique

Dans les années quatre-vingt, les propriétés magnéto-optiques inhabituelles de plusieurs composés full-Heuslers ont motivé l'étude de leur structure électronique, cela a conduit à un résultat inattendu.

Un demi-métal est un matériau qui se comporte comme un métal dans une des directions de spin (« Spin-Up » ou bien « Spin-Down ») et comme un isolant électrique ou un semi-conducteur dans la direction opposée [55]. Cette fonctionnalité est appelée le ferromagnétisme demi-métallique [31, 16]. Bien que les demi-métaux soient ferromagnétiques, par contre la plupart des substances ferromagnétiques ne sont pas des demi-métaux.

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par *Groot et al* [23] au début des années 1980 qui s'intéresse au calcul de la structure de bandes pour l'alliage demi-Heusler NiMnSb [24], seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (« up » ou « down ») ont le caractère métallique, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant ou celui d'un semi-conducteur.



**Figure I.14** Illustration schématique de la densité d'états pour: (a) un métal, (b) un semi-métal, (c) un métal (spin polarisé), (d) un composé ferromagnétique, (e) un composé ferromagnétique demi-métallique, et (f) un composé ferrimagnétique demi-métallique. ( $\uparrow$ ) spin majoritaire, ( $\downarrow$ ) spin minoritaire.

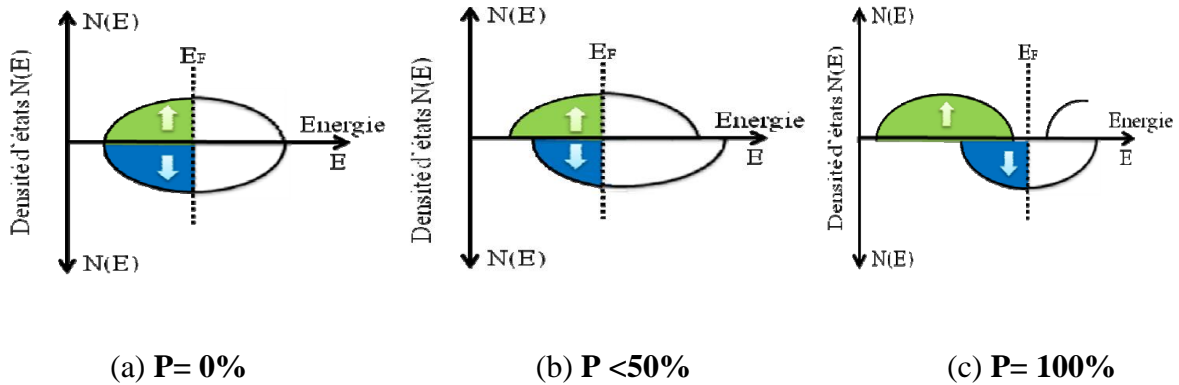
La figure I.14 représente la densité d'états (DOS) dans les cas suivants: (a) un métal avec une densité d'états localisée au niveau de Fermi, (b) un semi-métal avec un petit chevauchement des densités d'états autour du niveau de Fermi, (c) une représentation d'un métal tenant compte de la polarisation en spin de deux états sont identiques suivants les deux directions de spin, (d) montre la densité d'états d'un matériau ferromagnétique dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, cela est expliqué par la naissance d'une aimantation mesurable, et (e) le cas d'un demi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un isolant ou un semi-conducteur pour une direction privilégiée de spin et comme un métal pour la direction qui s'oppose; les matériaux HMF sont polarisés en spin à 100% , où ils ont un vaste potentiel d'application en spintronique et optoélectronique. Enfin la Figure I.14 (f) est le cas d'un demi-métal ferrimagnétique.

Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque l'un de ses deux orientations de spin ne contribue pas à la conduction.

Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'états électronique ( $N(E_F)$ ) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires ( $N\uparrow(E_F)$ ) et de spin minoritaires ( $N\downarrow(E_F)$ ).

La définition de la polarisation en spin ( $P$ ), est la mesure de l'asymétrie en spin, elle est donnée par la relation suivante [56] :

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \times 100 \quad (I.1)$$



**Figure I.15** Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un matériau (a) non ferromagnétique, (b) ferromagnétique et (c) demi-métallique ferromagnétique.

### I.7. Température de Curie

Dans un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique, la température de Curie ( $T_C$ ) est la température critique à laquelle le matériau perd son aimantation permanente.

Pour le cas des composés Heuslers à base de  $Co_2$ , leur température de Curie montre une dépendance linéaire avec le moment magnétique [57], cela est expliqué par le comportement du moment magnétique qui suit la règle de Slater-Pauling; en outre,  $T_C$  de ces composés suit une loi linéaire lorsque l'on trace sa courbe en fonction du nombre d'électrons de valence correspond à chacun de ces matériaux (voir le Tableau (I.5)).

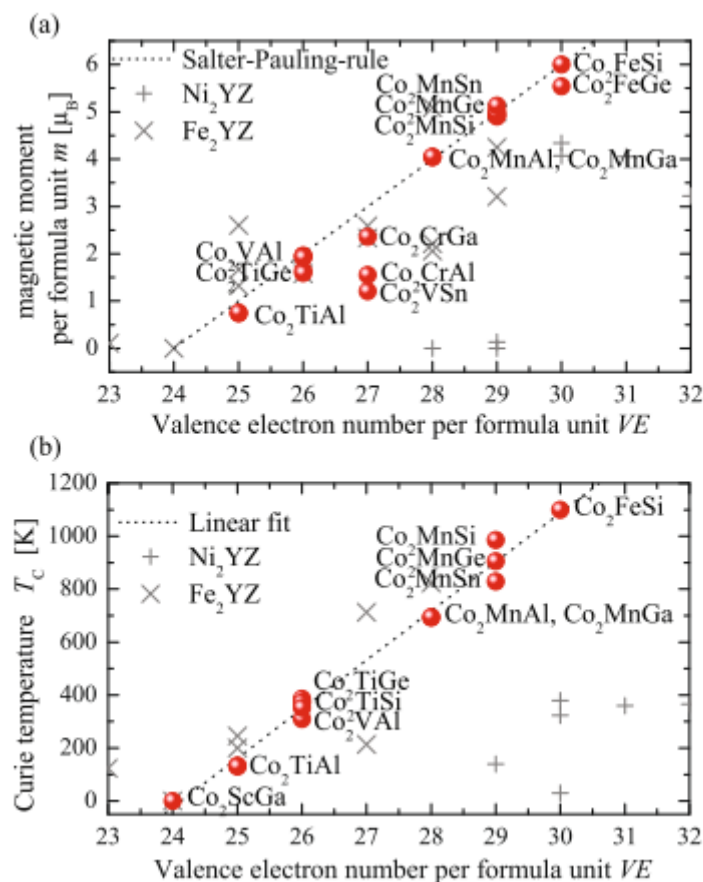
**Tableau I.5** Température de Curie (expérimentale et calculée) pour des composés full-Heuslers à base de Co [58, 59].

	<i>VE</i>	<i>a</i>	<i>M<sub>Exp</sub></i>	<i>M<sub>Cal</sub></i>	<i>M (Co)</i>	<i>X</i>	<i>T<sub>C</sub><sup>Cal</sup></i>	<i>T<sub>C</sub><sup>Exp</sup></i>
Co <sub>2</sub> TiAl <sup>a</sup>	25	5.847	0.74	1.00	0.570	-0.139	157	134
Co <sub>2</sub> VGa <sup>a</sup>	26	5.779	1.92	2.00	0.914	0.172	368	352
Co <sub>2</sub> VSn <sup>a</sup>	27	5.960	1.21	1.80	0.667	0.445	103	95
Co <sub>2</sub> CrGa <sup>b</sup>	27	5.805	3.01	3.06	0.575	1.911	362	495
Co <sub>2</sub> CrAl <sup>a</sup>	27	5.727	1.55	3.00	0.669	1.661	341	334
Co <sub>2</sub> MnAl <sup>a</sup>	28	5.749	4.04	4.05	0.590	2.877	609	697
Co <sub>2</sub> MnSi <sup>a</sup>	29	5.645	4.90	5.00	0.669	3.061	990	985
Co <sub>2</sub> MnSn <sup>a</sup>	29	5.984	5.08	5.02	0.885	3.254	899	829
Co <sub>2</sub> FeSi <sup>c</sup>	30	5.640	6.00	5.38	1.307	2.762	1185	1100

Le paramètre de réseau et la température de curie références (a: **60, 59**], b : **[61]**, c : **[62, 3, 63]**).

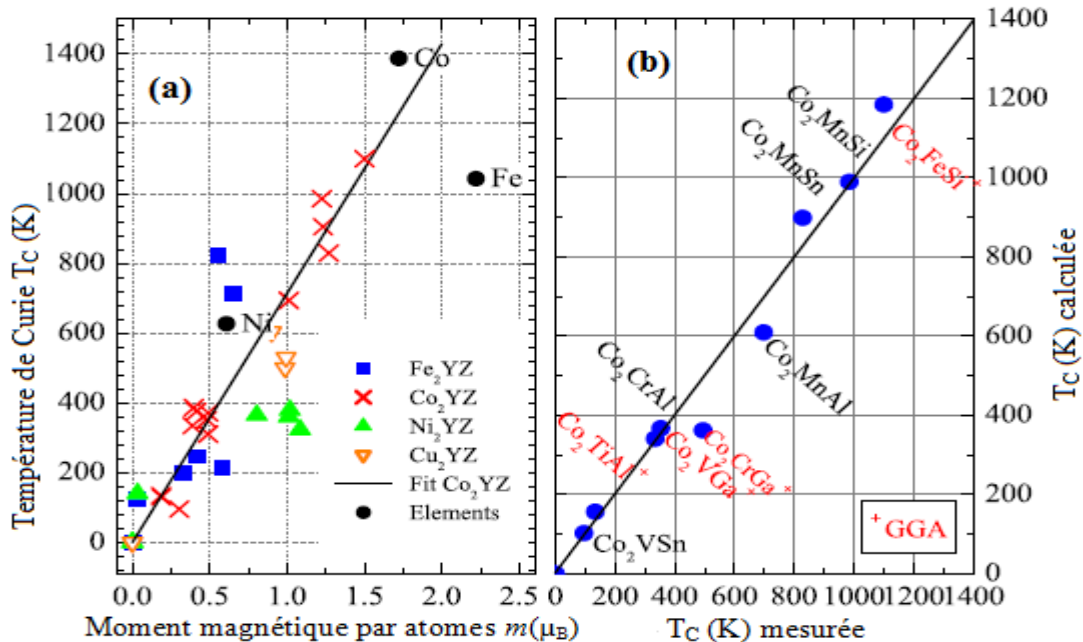
Comme est indiqué dans la Figure I.16, cette loi linéaire est interrompue pour des matériaux ayant  $VE = 27$  aussi on peut remarquer que  $T_C$  est plus élevée pour les composés demi-métalliques à haute concentration d'électrons de valence, ou l'équivalent pour ceux qui présentent un grand moment magnétique. Des études théoriques ont révélé que les moments magnétiques dans le Co et dans les sites Y augmentent en même temps que  $VE$ , ce qui conduit à une non-linéarité avec le moment magnétique; en contre partie ceci est compensé par les variations de la moyenne d'échange de Heisenberg en entraînant une dépendance linéaire dans  $VE$  **[64, 65]**. Il est remarquable que l'aimantation en fonction de la température diminue très lentement.

Pour le composé  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ , une réduction de moins de 1% est observée lors du changement de la température de 5 K à la température ambiante. En fait,  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  est le composé full-Heusler qui contient le moment magnétique le plus élevé ( $5,97 \mu_B$  à la température 5 K) ainsi la température de Curie la plus grande (1100 K) **[3, 63]**.



**Figure I.16** (a) Le moment magnétique total, (b) La température de Curie ( $T_C$ ) en fonction de nombre d'électrons de valence ( $VE$ ) pour les alliages Heuslers à base de  $\text{Co}_2$  **[66]**.

**Kübler** a développé une estimation *ab-initio* pour calculer la température de Curie d'un matériau ferromagnétique à des électrons itinérants, en utilisant l'approximation LDA [71], où on peut observer une très bonne concordance entre le calcul théorique et les données expérimentales obtenues; par exemple, le composé  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  a une valeur calculée de  $T_C$  égale à 1185 K, ce qui correspond assez bien à sa valeur expérimentale de 1100 K [68, 69].



**Figure I.17** (a) Températures de Curie pour des composés full-Heuslers ( $\text{X}_2\text{YZ}$ ) en fonction du moment magnétique par atome.

Dans la Figure I.17 (a), la ligne est obtenue par une interpolation linéaire des valeurs mesurées de  $T_C$  pour les composés Heuslers à base de  $\text{Co}_2$ . Les composés full-Heuslers à base des éléments métalliques Fe, Co et Ni sont donnés pour comparaison. Cependant, la Figure I.17 (b) montre les valeurs calculées en fonction des valeurs mesurées de la température de Curie pour les mêmes composés. En addition, les valeurs de  $T_C$  pour les composés qui sont marqués en rouge dans la figure sont obtenues par le calcul GGA [57].

### I.8. Règle de Slater-Pauling

Dans le cas des métaux de transition et de leurs alliages, les atomes des niveaux d'énergie atomiques  $3d$  et  $4s$  s'élargissent pour former une structure de bandes ou une densité d'états de la bande  $d$ , elle est plus importante que celle de la bande  $s$  au voisinage du niveau de Fermi ( $E_F$ ). Il existe un recouvrement important des orbitales  $d$  des deux atomes voisins, il s'agit alors d'une compétition entre les corrélations électroniques qui tendent à localiser les électrons et leur énergie cinétique de la bande.

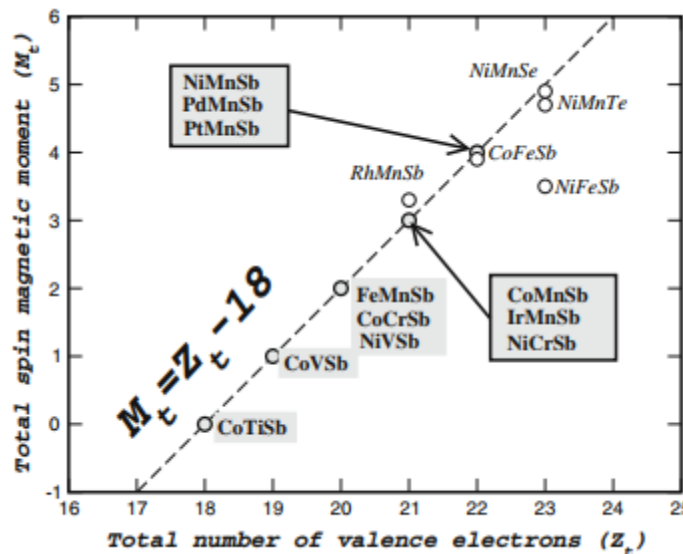
Les alliages Heuslers à base du cobalt sont aussi des composés intermétalliques à base de métaux de transitions  $3d$  et ils présentent plutôt un magnétisme localisé par rapport à un caractère itinérant. L'explication de l'origine du magnétisme pour ces alliages est très compliquée mais leurs moments magnétiques varient de la façon régulière en fonction du nombre d'électrons de valence et en fonction de la structure cristalline. Ce comportement est appelé le comportement de Slater-Pauling [65, 70, 71].

Comme il est discuté ci-dessus, le moment magnétique total des alliages demi-Heuslers demi-métalliques de structure  $C1_b$  suit la règle simple de Slater-Pauling:  $M_t = Z_t - 18$ , où  $Z_t$  est le nombre total d'électrons de valence qui est donné par la somme du nombre des électrons de spin-up et de spin-down, tandis que le moment total  $M_t$  est donné par la différence suivante.

$$Z_T = N_{\uparrow} + N_{\downarrow} \quad , \quad M_T = N_{\uparrow} - N_{\downarrow} \quad \rightarrow \quad M_T = Z_T - 2N_{\downarrow} \quad (I.2)$$

Comme les 9 bandes minoritaires sont entièrement occupées, on obtiendra une règle pour estimer le moment magnétique total dite " la règle de 18" pour les alliages demi-Heuslers avec trois atomes par formule unitaire qui possèdent le caractère demi-métallique.

$$M_T = Z_T - 18 \quad (I.3)$$



**Figure I.18** La courbe de Slater-Pauling pour les alliages demi-Heuslers [70].

La Figure I.18 illustre les moments magnétiques totaux calculés en fonction du nombre total d'électrons de valence pour les alliages demi-Heuslers. Les composés situés sur la diagonale pointillée obéissent à la règle suivante  $M_T = Z_T - 18$ , où  $M_T$  est le moment magnétique total en une quantité entière, et  $Z_T$  le nombre d'électron total compris dans la valence du composé demi-Heusler.

D'après la courbe, on remarque que la valeur du moment magnétique total est comprise dans l'intervalle entre 0 et  $5 \mu_B$  si  $Z_T$  est supérieur ou égale à 18 électrons. Il est important de

noter que la valeur 0 correspond à la phase semi-conductrice et la valeur 5 correspond au cas où tous les 10 états  $d$  majoritaires sont complètement remplis.

Les composés demi-Heuslers  $\text{CoYSb}$  et  $\text{NiYSb}$  ( $Y = \text{V, Cr et Mn}$ ) présentent un caractère demi-métallique, notamment ils obéissent à la règle de 18, par contre les deux autres composés ( $\text{CoFeSb}$  et  $\text{NiFeSb}$ ) perdent le caractère demi-métallique car les états  $d$  majoritaires sont occupés; le cas du composé  $\text{NiFeSb}$  montre que l'électron additionnel doit être filtré par les états  $d$  minoritaires, de sorte que le niveau de Fermi tombe dans les états minoritaires de l'atome Fe, ainsi pour prouver le caractère demi-métallique, il est nécessaire qu'un moment magnétique total doit être égal à  $5 \mu_B$ , ce qui n'est clairement pas possible avec ce composé.

En revanche, pour le composé  $\text{CoFeSb}$  qui possède 22 électrons de valence; pour devenir un demi-métal complet, il faudra avoir un moment magnétique total qui vaut  $4 \mu_B$  comme le cas du  $\text{NiMnSb}$ . En réalité, l'ensemble des prédictions pour le  $\text{CoFeSb}$  indiquent que le moment magnétique total est légèrement inférieur à  $4 \mu_B$ .

Il est essentiel de dire que l'atome de fer possède un moment magnétique atomique comparable au sein des deux composés  $\text{NiFeSb}$  et  $\text{CoFeSb}$ , contrairement au comportement des éléments  $Y = \text{V, Cr et Mn}$  dans les alliages  $\text{NiYSb}$  et  $\text{CoYSb}$ .

D'autres composés comme le  $\text{NiMnTe}$  et le  $\text{NiMnSe}$  ont 23 électrons de valence, il est montré dans la Figure I.18 que le moment magnétique total du composé  $\text{NiMnSe}$  est légèrement égal à  $5 \mu_B$  ( $4,86 \mu_B$ ), cependant le caractère quasi demi-métallique est déterminé (nearly half-metallic) lorsque ses propriétés magnétiques sont prédites en utilisant la constante de réseau de  $\text{NiMnSb}$ , tandis que, le composé  $\text{NiMnTe}$  a un moment magnétique légèrement petit.

Dans le paragraphe suivant, nous allons étudier le comportement de Slater-Pauling pour les alliages full-Heuslers.

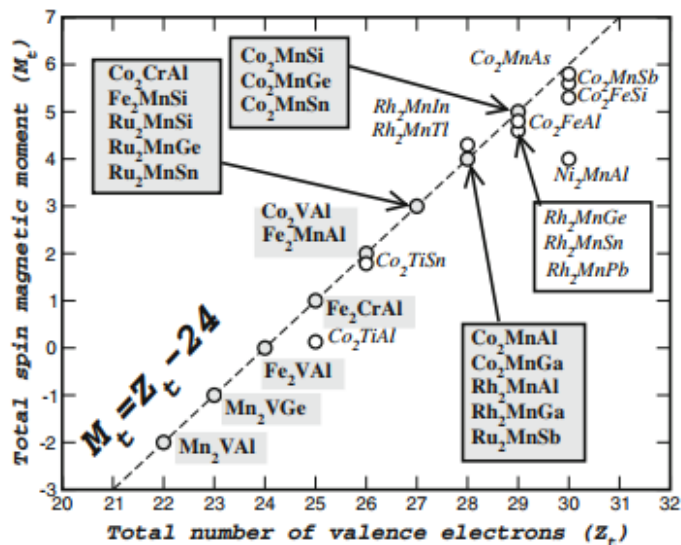
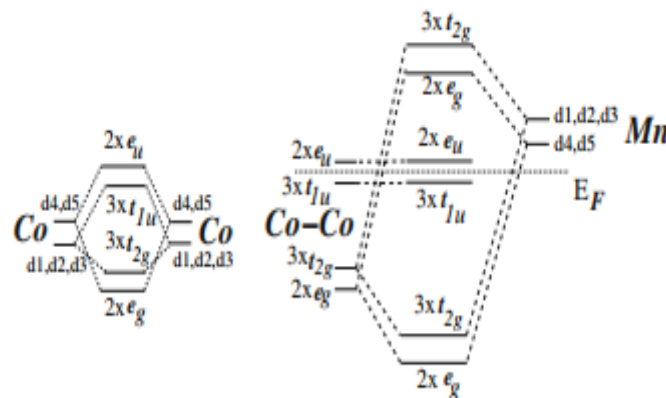


Figure I.19 La courbe de Slater-Pauling pour les alliages full-Heuslers [70].



La Figure I.19 présente les moments magnétiques totaux de spin en fonction du nombre total d'électrons de valence pour l'ensemble des composés full-Heuslers. La ligne pointillée représente la règle qui apparaitre la propriété demi-métallité ( $M_T = Z_T - 24$ ), cette règle provient du fait que la bande minoritaire contient 12 électrons par unité de cellule: 4 électrons occupent les bandes basses de l'orbital  $s$  et  $p$  de l'élément  $sp$  et les 8 autres électrons occupent les bandes minoritaires  $d$  de l'atome Co ( $2 \times e_g$ ,  $3 \times t_{2g}$  et  $3 \times t_{1u}$ ), comme est illustré dans la figure ci-dessous (voir la Figure (I.20)). Les 7 bandes minoritaires sont inoccupées, où le plus grand moment possible est de  $7 \mu_B$ , il se produit lorsque tous les états majoritaires sont occupés.



**Figure I.20** Illustration schématique de l'origine du gap dans la bande minoritaire pour le cas des alliages full-Heuslers.

Premièrement, la Figure. I.19 montre beaucoup de composés full-Heuslers coïncident avec la courbe de Slater-Pauling, contrairement à certains composés à base de rhodium (Rh) qui montrent des petites déviations par rapport à la ligne, ces variations sont montées gravement dans le cas des composés  $\text{Co}_2\text{TiAl}$  et  $\text{Ni}_2\text{MnAl}$ , ainsi il est observable qu'il n'y a pas de composé full-Heusler avec un moment magnétique total supérieur ou égal à  $6 \mu_B$ .

En outre, nous avons également noté que les composés qui ont le nombre des électrons de valence inférieur ou égal à 24 électrons sont des matériaux demi-métaux parfaits, comme le cas de  $\text{Mn}_2\text{VAl}$  qui possède 22 électrons de valence, le  $\text{Mn}_2\text{VGe}$  avec 23 électrons de valence, et le  $\text{Mn}_2\text{FeAl}$  avec 24 électrons de valence.

Dans la famille des  $\text{Co}_2\text{YAl}$  où  $Y = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$  et  $\text{Fe}$ , les composés contenant  $\text{V}, \text{Cr}$ , et  $\text{Mn}$  montrent un comportement similaire (demi-métallique) sauf pour le composé  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  qui a un caractère proche d'un demi-métal. La substitution de l'atome  $\text{Cr}$  par l'atome  $\text{Mn}$  donne un moment magnétique total de composé  $\text{Co}_2\text{CrAl}$  plus petit que celui de  $\text{Co}_2\text{MnAl}$  avec un écart qui tend vers  $1 \mu_B$ , car la valence de l'atome  $\text{Cr}$  est toujours inférieur à celle de l'atome  $\text{Mn}$ .

En conséquence, il est plus pratique d'utiliser le nombre d'électrons de valence par unité de formule pour calculer le moment magnétique total des composés Heuslers demi-métalliques :

Les composés demi-Heuslers (XYZ) ont trois atomes par unité de formule, leur moment magnétique total suit la règle de Slater-Pauling à 18 « règle de 18 », tandis que les composés full-Heuslers ( $X_2YZ$ ) comprennent quatre atomes par maille, leur moment magnétique total obéit à la règle de Slater-Pauling à 24 « règle de 24 ».

## I.9. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré le contexte dans lequel cette thèse est t'inscrite, notamment, nous avons défini les alliages Heuslers avec l'ensemble d'études de leurs différentes propriétés, où ils présentent un domaine très étendu et qui reste toujours en évolution grâce à leurs nombreux avantages et à leurs contributions qui peuvent être utilisés dans des technologies nouvelles et leurs applications dans plusieurs secteurs: comme le secteur médical, militaire, spatial, industriel, etc.

L'étude des alliages Heuslers est une idée très récente par rapport au nombre des prédictions théoriques et les analyses expérimentales qui existent dans la littérature, elle est amorcée après plus de cent ans la découverte de ces alliages.

Pour ce fait, nous sommes intéressés à étudier théoriquement les alliages Heuslers quaternaires à base de cobalt, ils peuvent être des demi-métaux ferromagnétiques, qui ont la particularité d'obéir à la règle de Slater et Pauling où ils peuvent avoir une polarisation en spin maximale (de 100 %) et une température de Curie relativement élevée; ces intéressantes propriétés montrent l'intérêt des alliages Heuslers quaternaires dans les domaines de la spintronique (l'électronique de spin) et de l'optoélectronique qui sont toujours un sujet d'actualité et d'innovation.

**Bibliographie**

- [1] J.Kübler, A.R.Williams and C.B.Sommers, *Phys.Rev*, B28, pp. 1745–1755 (1983).
- [2] C.Felser, G.H.Fecher and B.Balke, *AngewChem, Int Ed* 46, pp. 668–699 (2007).
- [3] S.Wurmehl, H.C.Kandpal, G.H.Fecher and C.Felser, *J.Phys.Condens.Matter*, 18 pp. 6171–6181 (2006).
- [4] D.Jung, H.J.Koo and M.H.Whangbo, *J.Mol.Struct:Theochem*, 527, pp. 113–119 (2000).
- [5] J.Pierre, R.V.Skolozdra, J.Tobola, S.Kaprzyk, C.Hordequin, M.A.Kouacou, I.Karla, R.Currat, E.Lelievre-Berna, *J.Alloys.Comp* ,262–263, pp. 101–107 (1997).
- [6] J.H.Wernick, G.W.Hull, T.H.Geballe, J.E.Bernadini and J.V.Waszcak, *Mater Lett*, 2, pp. 90–92 (1983).
- [7] J.Winterlik, G.H.Fecher, A.Thomas and C.Felser, *Phys.Rev*, B79, pp. 064508(1-9) (2009).
- [8] F.Heusler, *Verh DPG* 5, pp. 219 (1903).
- [9] H.Itoh, T.Nakamichi, Y.Yamaguchi and N.Kazama, *Trans.Japan.Inst.Met*, 24, pp. 265–271 (1983).
- [10] Y.Nishino, M. Kato, S. Asano, K.Soda, M. Hayasaki, and U.Mizutani, *Phys. Rev. Lett*, 79, pp. 1909–1912 (1997).
- [11] H. Nakamura, Y. Kitaoka, K. Asayama, Y.Onuki, and T.Komatsubara, *J.Magn. Magn. Mater*, 76, pp. 466–467 (1988).
- [12] J.Winterlik, G.H.Fecher, C.Felser, M.Jourdan, K.Grube, F.Hardy, H.von Lohneysen, K.L.Holman and R.J.Cava, *Phys. Rev*, B78, pp. 184506 (1-9) (2008).
- [13] S.Sakurada and N.Shutoh, *Appl.Phys.Lett*, 86, pp. 082105 (1-3) (2005).
- [14] C.Uher, J.Yang, S.Hu, D.T.Morelli and G.P.Meisner, *Phys Rev*, B59, pp. 8615–8621(1999).
- [15] D.Kieven, R.Klenk, S.Naghavi, C.Felser and T.Gruhn, *Phys. Rev*, B81, pp. 075208(1–6)(2010).
- [16] S.Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser and S. C. Zhang, *Nat. Mat*, 9, pp. 541–545 (2010).
- [17] H.Lin, A.Wray, Y.Xia, S.Xu, S.Jia, R.J.Cava, A. Bansil and M.Z.Hasan, *Nat.Mater*, 9, pp. 546–549(2010).
- [18] A.J.Bradley and J.W.Rodgers, *Proc. R. Soc*, 57, pp. 115–133(1934).
- [19] F.Heusler, W.Starck, E.Haupt and Verh, *DPG* 5, pp. 220–223(1903).
- [20] P.J.Webster, *J.Phys.Chem.Solids*, 32, pp. 1221–1231(1971).
- [21] U.Hartmann, "Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance", ed. Dr.Uwe Hartmann (Berlin:Springer). pp. 1–323(2000).
- [22] K.Endo, T.Ohoyama and R.Kimura, *J.Physical.Society.Japan*, 19, pp. 1494–1495(1964).
- [23] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G.van Engen and K.H.J. Buschow. *Phys. Rev. Lett*, 50, pp. 2024–2027(1983).
- [24] K.Watanabe,*Trans.Jpn.Inst.Met*, 17, pp. 220–226(1976).
- [25] H. ZENASNI, " Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler ", Université de Tlemcen, Thèse de doctorat (2013).
- [26] H.U.Schuster, H.W.Hinterkeuser, W.Schäfer and G.Will, *Z.Naturforsch*,B31, pp. 1540–1541 (1976).
- [27] P.J.Sebastian, H.Eckert, S.Rayaprol, R.D.Hoffmann and R. Pöttgen, *Solid.State .Sci* 8, pp. 560–566(2006).
- [28] P.Gronberg, R.Schreiber, Y.Pang, M.D.Brodsky and H.Sowers, *Phys. Rev. Lett*, 57, pp. 2442–2445(1986).
- [29] S.S.P.Parkin, N.More and K.P.Roche, *Phys. Rev. Lett*, 64, pp. 2304–2308 (2004).
- [30] N.F.Mott, *Proc. Phys. Soc*, 47, pp. 571–588 (1935).
- [31] Y.Miura, K.Nagao and M.Shirai, *Phys.Rev*, B 69, pp. 144413(1–7) (2004).
- [32] S.Picozzi, A.Continenza and A.J. Freeman, *Phys.Rev*, B69, pp. 094423(1–7) (2004).
- [33] M.M.Kirillova, A.A.Makhnev, E.I.Shreder, V.P.Dyakina, and N.B.Gorina, *Phys. Status.Solids*, B187, pp. 231–240 (1995).
- [34] K.E.H.M.Hanssen and P.E.Mijnarends,*Phys.Rev*,B34, pp. 094423(5009–5016) (1986).

- [35] K.E.H.M.Hanssen, P.E.Mijnarends, L.P.L.M.Rabou and K.H.J.Bushow, *Phys. Rev*, B42, pp. 1533–1540 (1990).
- [36] G.E.Bacon, J.S.Plant, *J.Phys. F: Met Phys*, 1, pp. 524–532 (1971).
- [37] S.J.Poon, "in *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research I*", ed. T. M.Tritt *Semiconductors and Semimetals 70*, Chap. 2 (Academic, New York), pp. 37–76 (2001).
- [38] F.Casper, T.Graf, S.Chadov, B.Balke, and C.Felser, *Semicond.Sci.Technol*, 27, pp. 063001 (1–8) (2012).
- [39] P.J.Webster and K.R.A. Ziebeck, "Alloys and Compounds of d-Elements with MainGroup Elements", Part 2, 19C. Ed. H.R.J. Wijn (*Berlin:Springer*) Berlin: Springer, pp. 75–184 (1988).
- [40] H. Nowotny and W. Sibert, *J.Z. Metallkunde*, 33, pp. 391–394 (1941).
- [41] P.Villars and L.D.Calvert, "Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases", American Society of Metals, vol 1-3, pp. 1–3258 (1991).
- [42] J.Nuss and M.Jansen, *Z.Anorg.Allg.Chem*, 628, pp. 1152–1157 (2002).
- [43] T.Graf, C.Felser and S.S.P.Parkin, *Prog. Solid .State .Chem*, 39, pp. 1–50 (2011).
- [44] S.Picozzi, A.Continenza and A. J. Freeman, *Phys. Rev*, B66, pp. 094421(1–7) (2004).
- [45] T. Graf, F. Casper, J. Winterlik, B. Balke, G.H. Fecher, C. Felser, *Z.Anorg.Allg.Chem* 635, pp. 976–981 (2009).
- [46] L.Bainsla and K. G. Suresh, *J. Appl. Phys*, 3, pp. 031101 (1–21) (2016).
- [47] J. Drews, U. Eberz and H. Schuster, *J. Less-Common Met*, 116, pp. 271–278 (1986).
- [48] X.Dai, G.Liu, G.H.Fecher, C.Felser, Y.Li and H.Liu, *J. Appl. Phys*, 105, pp. 07E901 (1–3) (2009).
- [49] L.Xiong, L.Yi and G.Y.Gao, *J. Magn. Magn. Mater*, 360, pp. 98–103 (2014).
- [50] M.Halder, M.D. Mukadam , K.G. Suresh and S.M.Yusuf , *J. Magn. Magn. Mater*, 377, pp. 220–225 (2015).
- [51] Q.Gao, L.Li, G.Lei, J.Deng and X.Hu, *J. Magn. Magn. Mater*, 379, pp. 288–293 (2015).
- [52] M.Singh, H.S.Saini, J.Thakur, A.H.Reshak and M.K. Kashyap, *J. Alloys Compd*, 580, pp. 201–204 (2013).
- [53] M.Puselj and Z.Ban, *Croat ChemActa* ,41, pp. 79–83 (1969).
- [54] S. Brooks and J.M Williams, *Phys. Stat Sol*, A32, pp. 413–417 (1975).
- [55] C.M. Fang, G.A. Wjis and R.A. Groot, *J.Appl. Phys*, 91, pp. 8340–8344 (2002).
- [56] M. Hehn, F. Montaigne and A. Schuhl, " Magnétorésistance géante et électronique de spin ", *Techniques de l'Ingénieur l'expertise technique et scientifique de référence*, 10-Nov-2002.
- [57] B.Balke, S.Wurmehl, G.H.Fecher, C.Felser and J.Kübler, *Sci. Technol. Adv. Mater*, 9, pp. 014102 (1–13) (2008).
- [58] P.J.Webster and K.RA.Ziebeck, in *Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements*, Part 2, ed. H.P.J.Wijn (Springer-Verlag, Heidelberg), Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol.19C, pp. 104–185(1988).
- [59] K.R.A.Ziebeck and K.U.Neumann, "in *Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements*", ed. H.P.J.Wijn (Springer-Verlag, Heidelberg), Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol.32, pp. 64–314(2001).
- [60] K. H.J. Buschow and P.G.van Engen, *J. Magn. Magn. Mater*, 25, pp. 90–96(1981).
- [61] R.Y.Umetsu, K.Kobayashi, A.Fujita, K.Oikawa, R.Kainuma, K.Ishida, N.Endo, K. Fukamichi, and A.Sakuma, *Phys. Rev*, B72, pp. 214412 (1–7) (2005).
- [62] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.-J. Lin, and J. Morais, *Phys. Rev*, B 72, pp. 184434 (1–9) (2005).
- [63] S. Wurmehl, G. H. Fecher, V. Ksenofontov, F. Casper, U. Stumm, C. Felser, H.-J. Lin, and Y. Hwu, *J. Appl. Phys*, 99, pp. 08J103 (1–3) (2006).
- [64] J.M.D.Coey and M.Venkatesan, *J.Appl. Phys*, 91, pp. 8346–8350 (2002).
- [65] J.Slater, *Phys. Rev*, 49, pp. 537–545(1936).
- [66] C.Fesler and G.H.Fecher, " *Spintronics from Materials to Devices*", ed. Springer, pp. 1–369

- (2013).
- [67] J.Kübler, *J.Phys.Condens.Matter*, 18, pp. 9795–9807 (2006).
- [68] J.Kübler, G.H.Fecher and C.Felser, *Phys.Rev*, B76, pp. 024414(1–7) (2007).
- [69] S.Wurmehl, G.H.Fecher, H.C.Kandpal, V.Ksenofontov, C.Felser, H.J.Lin and Morais, *Phys.Rev*, B72, pp. 184434(1–9) (2005).
- [70] I.Galanakis, P.Dederichs and N.Papanikolaou, *Phys.Rev*, B66, pp. 132102 (1–4) (2002).
- [71] L. Pauling, *Phys. Rev*, 54, pp. 899–904(1938).

# *Chapitre II*

## *Concepts et Méthodes de calcul*

## Chapitre II : Concepts et Méthodes de calcul

### II.1 Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

#### II.1.1. Introduction

La physique de solide consiste l'application de la mécanique quantique à des systèmes moléculaires afin d'extraire les différentes propriétés chimiques et physiques telles que les propriétés structurales, élastiques, thermiques, magnétiques et électroniques. Le développement de la mécanique quantique a commencé au début du vingtième siècle (XX<sup>e</sup>) avec la découverte de la quantification du rayonnement du corps noir par le physicien allemand *Max Planck* en passant par l'explication donnée par *Albert Einstein* sur le phénomène de l'effet photoélectrique. Après ce dernier phénomène et ses conséquences, le modèle atomique de *Bohr (1913)* [1, 2] constitue une révolution par l'application des idées de *Planck* et d'*Einstein* sur la quantification de l'énergie. L'atome devient un objet connaissable par la science. Il était devenu clair que la lumière présente une dualité onde-corpusculaire.

Cette vision qui s'avère ultérieurement étendue à toutes les composantes de la matière quantique résulte la plus grande révolution scientifique du siècle dernier dont les implications autant physiques que philosophiques ont changé la façon d'appréhender la physique.

Dans les années vingt, il est apparue la formalisation mathématique par *Erwin Schrödinger* du mouvement d'un ensemble d'électrons et d'atomes sous la forme d'une équation d'onde, où cette équation est la clé de voûte de la physique quantique.

Malheureusement, elle est exactement résolue pour le cas des systèmes atomiques ou moléculaires qui comporte un seul électron. Tandis que, dans la plupart des cas l'équation est trop compliquée à admettre une solution analytique de sorte que sa résolution est approchée et/ou numérique. L'objectif de la physique quantique est d'obtenir une solution de l'équation de Schrödinger qui soit la plus proche possible à celle du système physique réel.

#### II.1.2. Les bases de la théorie

Dans la structure géométrique, les modes de vibration ainsi que d'autres observables décrivent de la structure électronique du système étudié à « N électrons » et « M noyaux » compliquent plus en plus le système étudié, en conséquent la mécanique classique reste incapable à traiter ce système, en revanche, il faut faire appel à la mécanique quantique dont sa

base est de résoudre l'équation de Schrödinger. Cette structure électronique sera évidemment déduite de l'équation de Schrödinger multiélectronique indépendante du temps :

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

Avec :  $\hat{H}$  est l'opérateur Hamiltonien.

$\Psi$ : est la fonction d'onde du système.

$E$  : est l'énergie totale du système.

En réalité, la simplicité de ce formalisme cache plusieurs problèmes insolubles, pour ce fait plusieurs approximations ont été développées [3].

### II.1.3. Présentation d'un Hamiltonien d'un cristal

#### II.1.3.1. Expression de l'Hamiltonien

D'une manière générale, on cherche à modéliser un système quantique formé de  $N_n$  noyaux (situés en  $R_n$ , de charge  $Z_n$  et de masse  $m_n$ ), et de  $N_e$  électrons (situés en  $r_i$ ) en interaction coulombienne. On détermine l'état fondamental d'un système quantique en résolvant l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$\hat{H}\Psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_n) = E_n\Psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_n) \quad (\text{II.2})$$

Où la fonction d'onde est associée au niveau d'énergie  $E_n$ , et  $\hat{H}$  est l'opérateur Hamiltonien du système  $\{N_n \text{ noyaux} + N_e \text{ électrons}\}$ , sa forme est sous expression suivante :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (\text{II.3})$$

, avec  $\hat{T}$  et  $\hat{V}$  sont les opérateurs associés à l'énergie cinétique et l'énergie potentielle, respectivement.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentées dans le cristal, le système est composé de « N électrons » et « M noyaux », on exprime ces opérateurs sous la forme d'une somme d'opérateurs.

Le Hamiltonien global du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion et attraction suivant la charge des particules (noyaux et électrons).

$$\hat{T} = \hat{T}_e + \hat{T}_N \quad (\text{II.4})$$

$$\hat{V} = \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} \quad (\text{II.5})$$

$\hat{H}$  est un opérateur différentiel non relativiste comprend tous les formes d'énergie [4]:

❖ L'opérateur de l'énergie cinétique des électrons est notée par  $\hat{T}_e$ , où

$$\hat{T}_e = \sum_i \hat{T}_i = \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) \quad (\text{II.6})$$



❖ L'opérateur de l'énergie cinétique des noyaux  $\widehat{T}_N$ :

$$\widehat{T}_N = \sum_{\alpha} \widehat{T}_{\alpha} = \sum_{\alpha} \left( -\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} \right) \quad (\text{II.7})$$

❖ L'opérateur de l'énergie de répulsion entre des électrons (deux par deux)  $\widehat{V}_{ee}$  :

$$\widehat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \widehat{V}_{ij} \quad (\text{II.8})$$

❖ L'opérateur de l'énergie d'interaction entre des noyaux (deux par deux)  $\widehat{V}_{NN}$  :

$$\widehat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_{\alpha} - R_{\beta}|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \widehat{V}_{\alpha\beta} \quad (\text{II.9})$$

Où  $Z_{\alpha}$  et  $Z_{\beta}$  sont les charges des noyaux  $\alpha$  et  $\beta$ ;

❖ L'opérateur de l'énergie d'attraction noyaux – électrons  $\widehat{V}_{eN}$ :

$$\widehat{V}_{eN} = \sum_{i,\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_{\alpha}|} = \sum_{i,\alpha} \widehat{V}_{i\alpha} \quad (\text{II.10})$$

On remplace les deux équations (II.4) et (II.5) dans (II.3), le Hamiltonien d'un cristal pourra prendre la forme suivante :

$$\widehat{H} = \widehat{T}_e + \widehat{T}_N + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{NN} + \widehat{V}_{Ne} \quad (\text{II.11})$$

De la même manière, si on remplace le Hamiltonien dans l'équation (II.1), on aura:

$$(\widehat{H} = \widehat{T}_e + \widehat{T}_N + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{NN} + \widehat{V}_{Ne})\psi = E\psi \quad (\text{II.12})$$

Généralement, pour une molécule donnée, il y a plusieurs fonctions propres  $\psi$  acceptables associées aux différentes valeurs propres de  $E$ .

Le calcul de l'énergie de l'état fondamental du système est analytiquement très difficile pour la plupart des systèmes. Néanmoins, les connaissances mathématiques actuelles ne parviennent pas encore à la résolution de l'équation (II.1). Sachant qu'à partir de trois corps en interaction, il est impossible de résoudre cette équation de façon exacte, tandis que, des nombreuses approches ont été développées pour franchir cet obstacle.

#### II.1.4. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation est fondée sur l'approximation adiabatique [5] qui déclare l'existence d'une grande différence de masse entre les électrons et les noyaux [6]. Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois), donc le mouvement de noyaux est considéré négligeable par rapport à celui des électrons, alors leurs énergies cinétiques sont nulles ainsi les énergies potentielles d'interaction entre les noyaux deviennent constantes [7].

Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [3].

Le Hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \quad (\text{II.13})$$

Avec :  $\hat{T}_e$  : L'opérateur de l'énergie cinétique des électrons.

$\hat{V}_{ee}$  : L'opérateur de l'énergie répulsive entre les électrons.

$\hat{V}_{Ne}$  : L'opérateur de l'énergie d'attraction noyaux – électrons.

Cette approximation réduit d'une façon significative le degré de complexité mais aussi la nouvelle fonction d'onde du système dépend de  $N$  corps.

### II.1.5. Approximation de Hartree

*Douglas Hartree* (1927) [8] proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes. L'idée de base de cette approximation consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres. Le Hamiltonien d'un tel système s'écrit [9]:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N H_i \quad (\text{II.14})$$

Où  $H_i$  est le Hamiltonien mono-électronique.

Le produit de Hartree [9] présente la fonction d'onde électronique permet de résoudre ce Hamiltonien qui est constituée d'un produit mono-électronique [10].

$$\psi^{HP}(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\varphi_i(x_1)\varphi_j(x_2) \dots \dots \varphi_k(x_{N1})| \quad (\text{II.15})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse de l'électron libre ce qui ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et des états de spin. Un grand mérite de cette approche celui d'avoir proposer une solution auto-cohérente au problème du système électronique [10]. Elle a des conséquences importantes :

- ✓ La répulsion coulombienne totale  $V_{e-e}$  du système électronique est surestimée.
- ✓ Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
- ✓ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait un échange de deux électrons [11], où cette dernière conséquence étant plus grave, cependant l'approximation de « Hartree- Fock » [12] prend en compte de la polarisation en spin (principe d'exclusion de Pauli) pour résoudre l'équation de Schrödinger.

### II.1.6. Approximation de Hartree-Fock

La généralisation de la méthode de Hartree qui prend en considération ces derniers critères proposés en 1930 par *Fock* [13], *Slater* est connue par la méthode de Hartree-Fock [14], où cette généralisation est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater qui fait apparaître le principe d'exclusion de Pauli; on définit ce déterminant comme un déterminant d'ordre  $N$  formé sur  $N$  fonctions d'onde distinctes qui sont des fonctions mono-électroniques des variables d'espace et de spin [15]. Ce théorème permet d'exprimer les fonctions d'ondes poly-électroniques en termes de combinaison linéaire de déterminant de Slater [15]. Il est décrit selon l'expression suivante [16] :

$$\begin{aligned} \psi^S(x_1, x_2, \dots, x_N) &= |\phi_i(x_1)\phi_j(x_2) \dots \phi_k(x_N)| \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_i(x_1) & \phi_j(x_1) & \dots & \phi_k(x_1) \\ \phi_i(x_2) & \phi_j(x_2) & \dots & \phi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_i(x_N) & \phi_j(x_N) & \dots & \phi_k(x_N) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (\text{II.16})$$

Ainsi il est donné sous la forme développée suivante:

$$\psi^S(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{q=1}^{N!} (-1)^{p_q} P_q \{ \phi_i(x_1) \phi_j(x_2) \dots \phi_k(x_N) \} \quad (\text{II.17})$$

Où  $P_q$  est un opérateur de permutation et  $p_q$  est le nombre de transpositions nécessaires pour obtenir la permutation.

Dans l'équation (II.17), le facteur  $(N!)^{-1/2}$  s'assure que la condition de normalisation est réalisée [17] aussi pour le cas des spin-orbitales. En conséquent, ce déterminant présente la propriété d'ortho-normalisation :

$$\langle \psi^S | \psi^S \rangle = 1 \quad (\text{II.18})$$

La permutation des coordonnées de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes ou deux colonnes dans le déterminant, accompagné d'un changement de signe de déterminant. Cette méthode cherche l'état fondamental à partir du principe variationnel [18] pour trouver le  $\phi_{SD}$  qui correspond à la plus petite valeur de l'énergie, il fallait varier les  $\{\chi_i\}$  pour obtenir l'énergie minimale [8, 19] :

$$E_{HF} = \min_{\phi_{SD}} E[\phi_{SD}] \quad (\text{II.19})$$

Qui est traduit par:

$$E_{HF} = \min_{\phi_{SD}} \langle \phi_{SD} | \hat{T} + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{ext} | \phi_{SD} \rangle \quad (\text{II.20})$$

La première contribution est l'énergie cinétique des orbitaux non interactifs, le dernier est l'énergie du potentiel externe. Dans le déterminant de Slater, l'interaction coulombienne produit deux termes :

$$\langle \phi_{SD} | \widehat{V}_{ee} | \phi_{SD} \rangle = E_H[\phi_{SD}] + E_x[\phi_{SD}] \quad (\text{II.21})$$

- ✓ Le premier terme est la contribution de Hartree.
- ✓ Le deuxième terme est l'intégrale d'échange [20].

Notons que cette méthode néglige toute corrélation entre les positions relatives de deux électrons en dehors de celle qui est introduite par la forme antisymétrique de  $\psi$ , ceci peut avoir une influence non négligeable sur la précision des calculs. Les équations de Hartree-Fock sont différentes de celles de Hartree par le terme d'échange avec une forme intégrale d'opérateur [21].

### II.1.7. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

La DFT [4, 22, 5, 23] est une reformulation du problème quantique à  $N$  corps et comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise uniquement la densité électronique en tant que la fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme le cas observé dans la méthode de Hartree et de Hartree-Fock [9, 12].

#### II.1.7.1. Définition de la densité électronique

La densité électronique  $\rho(\vec{r})$  est la probabilité de trouver l'un des  $N$  électrons dans l'élément de volume  $\overline{d\vec{r}} = d\tau$ . Donc, elle est définie comme l'intégrale multiple sur les coordonnées d'espace et sur les spins de tous les électrons [4, 22, 5, 23] :

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\psi(\vec{x}_1 \dots \dots \vec{x}_N)|^2 d\sigma_1 d\sigma_2 dr_2 \dots \dots dr_N \quad (\text{II.22})$$

#### II.1.7.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964)

Les fondements de la DFT ont été exprimés pour la première fois par **Hohenberg** et **Kohn** [4] en 1964, ces fondements se résument en deux théorèmes.

##### II.1.7.2.1. Premier théorème

Les principes de base peuvent s'exprimer d'après **Hohenberg** et **Khon** en considérant un système de  $N_e$  électrons en interaction soumis à un potentiel extérieur  $V_{ext}$ . Le Hamiltonien du système est alors défini comme suit:

$$\widehat{H}_{el} = \widehat{T} + \widehat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^{N_e} \widehat{V}_{ext}(\vec{r}_i) \quad (\text{II.23})$$

Où  $\hat{T}$  et  $\hat{V}_{ee}$  sont respectivement les termes d'énergie cinétique et d'interaction électrons-électrons. Rappelons que pour un système électronique est décrit par le Hamiltonien  $\hat{H}_{el}$  où l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle  $E[\Psi]$ . Si nous connaissons le potentiel externe ainsi que le nombre d'électrons  $N$  du système, nous pouvons déterminer de façon unique le Hamiltonien, en accédant facilement la détermination de l'énergie et de la fonction d'onde de l'état fondamental.

Il existe deux façons d'envisager un système atomique, soit à partir de son nuage électronique via la densité électronique, ou bien à travers les noyaux via le potentiel extérieur.

Il apparaît très clairement une étroite relation entre ces deux quantités, le résultat obtenu par **Hohenberg** et **Khon** montre qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique, c'est-à-dire l'une semblant être l'image de l'autre.

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II.24})$$

Une conséquence immédiate de ce théorème montre que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur Hamiltonien. Ainsi, dans le cas où la densité électronique est connue, l'opérateur Hamiltonien peut être déterminé et à travers cette dernière, où les différentes propriétés de la molécule ou du matériau peuvent être calculées.

### II.1.7.2.2. Deuxième théorème

Le deuxième théorème de **Hohenberg** et **Khon** [4] est un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche **Hartree-Fock** pour une fonctionnelle de la fonction d'onde ( $\frac{\delta E[\Psi]}{\delta \Psi} = 0$ ) mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\left( \frac{\delta E[\Psi]}{\delta \Psi} \Big|_{\rho(\vec{r})} = 0 \right) \quad (\text{II.25})$$

Où  $\rho(\vec{r})$  est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système.

Ce deuxième théorème stipule que pour tout système multiélectronique avec un nombre  $N$  d'électrons et un potentiel extérieur  $V_{ext}(\vec{r})$  ; la fonctionnelle  $E[\rho]$  atteint sa valeur minimal lorsque la densité électronique  $\rho(r)$  devient la densité exacte de l'état fondamental  $\rho_0(r)$  :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.26})$$

La démonstration du fait que l'énergie totale d'un système à l'état fondamental soit une fonctionnelle de la densité électronique est un avantage qui a permis à **Hohenberg** et **Khon** d'exprimer cette fonctionnelle  $E[\rho(\vec{r})]$  selon l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HX}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}\rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.27})$$

Dans laquelle  $V_{ext}\rho(\vec{r})$  représente l'action du potentiel externe agissant sur ces particules et  $F_{HX}[\rho(\vec{r})]$  représente la fonctionnelle universelle de **Hohenberg** et **Kohn**, avec :

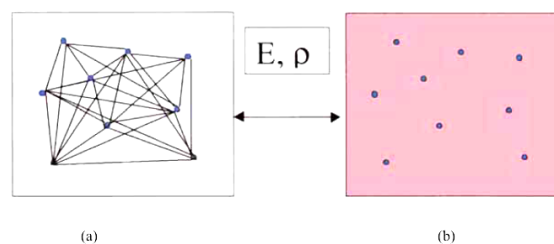
$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | T + V_{ext} | \psi \rangle \quad (\text{II.28})$$

La connaissance de la fonctionnelle  $F_{HX}[\rho(\vec{r})]$  permet de déterminer l'énergie total et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel.

### II.1.7.3. Les équations de Kohn et Sham

C'est en 1967, **Walter Kohn** et **Lu Sham** [24] proposent de ramener le problème à un système d'équations mono-électroniques pouvant être résolu de la même manière que la méthode **Hartree-Fock**. **Kohn** et **Sham** ont pensé qu'il était primordiallement possible d'avoir une expression aussi précise pour le terme de l'énergie cinétique, ils ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif dont l'état fondamental est caractérisé en tout point par la même densité  $\rho(\vec{r})$  celle du système d'électrons en interaction.

Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique de l'énergie de l'état fondamental pour un système constitué de fermions non interactifs placés sous l'action d'un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans le système fictif.



**Figure II.1** (a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle, (b) Système fictif de fermions indépendants caractérisé par les mêmes paramètres de l'énergie et de la densité électronique ceux du système réel.

Pour ce système fictif, les théorèmes de **Hohenberg** et **Kohn** s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité  $F[\rho(\vec{r})]$  pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.29})$$

$T_0[\rho(\vec{r})]$ : Le terme de l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant.

$E_H[\rho(\vec{r})]$  : Le terme de Hartree.

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  : L'énergie d'échange-corrélation est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter-électronique.

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$  : inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ .

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de **Kohn** et **Sham** est donnée de la forme suivante:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle, i = 1, \dots, N \quad (\text{II.30})$$

Où le potentiel effectif est estimé selon la formule suivante:

$$V_{eff} = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} \quad (\text{II.31})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.32})$$

Ainsi la densité électronique est définie par une somme de l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.33})$$

Dans l'expression du Hamiltonien du **Kohn-Sham**, la seule inconnue est la valeur de  $V_{xc}[\rho]$ . Plus la connaissance de cette dernière sera précise, plus  $\varphi$  sera connue avec exactitude, plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte, cela implique qu'il est nécessaire de trouver une expression pour le terme d'échange et de corrélation qui se rapproche plus en plus de l'expression exacte.

#### II.1.7.4. Différents types de fonctionnelles

Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation, pour cela, trois classes de fonctionnelles sont actuellement disponibles.

##### II.1.7.4.1. Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'approximation LDA est l'approximation la plus simple qui présente la continuité de la démarche de *Kohn* et *Sham*. Elle consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogènes, où son correspond potentiel d'échange et de corrélation varie lentement en fonction de la coordonnée  $\vec{r}_i$ . Le système est assimilé à un nuage d'électrons de densité constante qui fluctue assez lentement à l'intérieur du système étudié, on résulte, la densité électronique est supposé localement uniforme. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime selon l'équation suivante:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II.34})$$

$\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité constante égale à sa valeur en  $\vec{r}$ . Cette approximation est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes ; Il fallait présenter une forme algébrique à  $E_{xc}$  qui permettant de prendre en compte de façon satisfaisante les corrélations entre les mouvements des différents électrons.

La fonctionnelle pour laquelle une forme exacte presque connue est celle de l'approximation LDA qui est basée sur le modèle du gaz d'électron uniforme, où le terme  $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$  indique l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électron uniforme de densité  $\rho(r)$ . En addition,  $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$  peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.35})$$

$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$  est la fonctionnelle d'échange et  $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$  est fonctionnelle de corrélation du terme d'échange.

L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1970 avec les travaux de *Zunger* et *Freeman* [25], ainsi ceux de *Moruzzi* & al [26]. En particulier, l'approximation LDA est mieux adaptée pour les systèmes périodiques fortement liés [27].

### a- Approximation de la densité locale Spin (LSDA)

*Kohn* et *Sham* ont utilisé la méthode LSDA pour les systèmes magnétiques où le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire, forcément la LDA doit être étendue à LSDA pour tenir en compte l'énergie d'échange et de corrélation. Cependant, il faut distinguer les deux électrons de même énergie, où l'énergie d'échange et de corrélation est simultanément fonctionnelle du deux densités de spin (cas des spins orientés vers le haut (spin-up) et ceux orientés vers le bas (spin-down)), à savoir  $\rho_\uparrow$  et  $\rho_\downarrow$  désignent respectivement les densités



d'électrons associées aux états de spin up ( $\uparrow$ ) et down ( $\downarrow$ ). L'équation (II.35) se met sous cette forme suivante [28]:

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho(\vec{r})) = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.36})$$

Avec :  $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$ , et  $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange et de corrélation par particule pour le cas d'un gaz d'électrons homogènes.

#### II.1.7.4.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Cette approximation est connue sous le nom de l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) qui tient en compte de l'inhomogénéité de la densité électronique, c'est-à-dire introduire une correction de gradient pour prendre en compte localement les inhomogénéités des densités dans le traitement de l'énergie d'échange et de corrélation ( $E_{xc}$ ).

Dans cette approximation, l'expression de  $E_{xc}$  s'écrit en fonction de la densité électronique et de son gradient selon la forme suivante [29] :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r})) = \int \rho(\vec{r}) f_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (\text{II.37})$$

Où  $f_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$  est une fonction de la densité électronique locale et de son gradient. Le terme  $\varepsilon_{xc}^{hom}$  en LDA (et LSDA) est paramétré, donc  $f_{xc}$  doit être aussi paramétrée sous une forme analytique. Il existe de nombreuses paramétrisations de la fonction  $f_{xc}$  incluses dans la GGA [30, 31]. On résulte, La GGA conduit à une augmentation significative des paramètres de maille de certains matériaux contenant des éléments lourds (métaux de transition), cependant, la fonctionnelle la plus utilisée par les physiciens et celle proposée par *Pedrew, Burke et Ernzerhof* (PBE) [32].

##### a-. Méta GGA

L'approche de méta-GGA est une extension qui consiste à ajouter les Laplaciens de la densité ainsi que les densités d'échange cinétiques associées aux orbitales  $\tau$ , cette extension est définie comme:

$$\tau(\vec{r}) = \sum_i^{occupée} \frac{1}{2} |\nabla\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.38})$$

Où les  $\phi$  sont les orbitales auto-cohérents déterminées par *Kohn et Sham* [8].

Le calcul de la densité d'énergie cinétique orbitale est plus stable numériquement en comparaison avec le calcul de Laplacien de la densité électronique. Une des premières tentatives pour inclure des fonctionnelles d'échange fut celle de *Beck et Roussel* [7], ainsi les travaux de *Proynov & Slahub* qui ont étudié la même possibilité pour la fonctionnelle de corrélation.

### b- L'approximation GGA+U

Dans l'approche de *Kohn* et *Sham*, le problème le plus durable est le fait qu'il y a des méthodes non symétriques développées pour améliorer les fonctionnelles d'échange et de corrélation. Les problèmes sont plus durs dans les matériaux où les électrons ont tendance d'être localisé et fortement en interactions, tel que la transition métal-oxyde. Ces systèmes expliquent le phénomène associé à la corrélation tel que les transitions métal-isolant [17]. Une tentative pour améliorer les résultats a été proposée dans le cadre de la corrélation dite GGA+U (Anisimov, *et al* 1991) [33], en combinant les calculs de l'approximation (GGA ou LDA) avec le terme de répulsion d'Hubbard  $U$  (répulsion coulombienne) [34]. Les modèles de type Hamiltonien (modèle de **Mott-Hubbard** [35] ou d'impureté d'**Anderson** [36]) semblent être une voix plus naturelle pour traiter des systèmes présentant de fortes corrélations. Le modèle de Mott-Hubbard exprime de façon explicite l'opposition entre l'énergie cinétique (qui dépend de la largeur de bande définie par l'intégrale de saut  $t$ ) et la répulsion de Coulomb  $U$  entre les électrons appartenant à un même atome. Le rapport entre ces deux énergies qui va déterminer la nature de localisation d'un électron.

#### II.1.7.4.3. Approximation de Becke-Jonshon modifiée (mBJ)

La fonctionnelle de *Tran* et *Blaha* [37] notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de *Becke* et *Johnson* [38], tandis que, cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs les plus souvent utilisés tel que la LDA et la PBE (la version du GGA pour les solides). *Tran* et *Blaha* proposent dans leur article une version modifiée de la fonctionnelle de *Becke* et *Johnson* sous la forme:

$$v_{xc}^{\text{mBJ}}(r) = cv_{x;\sigma}^{\text{BR}}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II.39})$$

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

$t_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}|^2$  : est la densité d'énergie cinétique (*Tran* et *Blaha* sont fait partie des méta-GGA).

$v_{x;\sigma}^{\text{BR}}(r)$  : est le potentiel de Becke-Roussel.

Le potentiel de *Becke-Roussel* [39] proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater utilisé dans *Becke* et *Johnson* pour le cas des atomes qu'ils sont quasiment identiques.

### II.1.8. Résolution des équations de Kohn et Sham

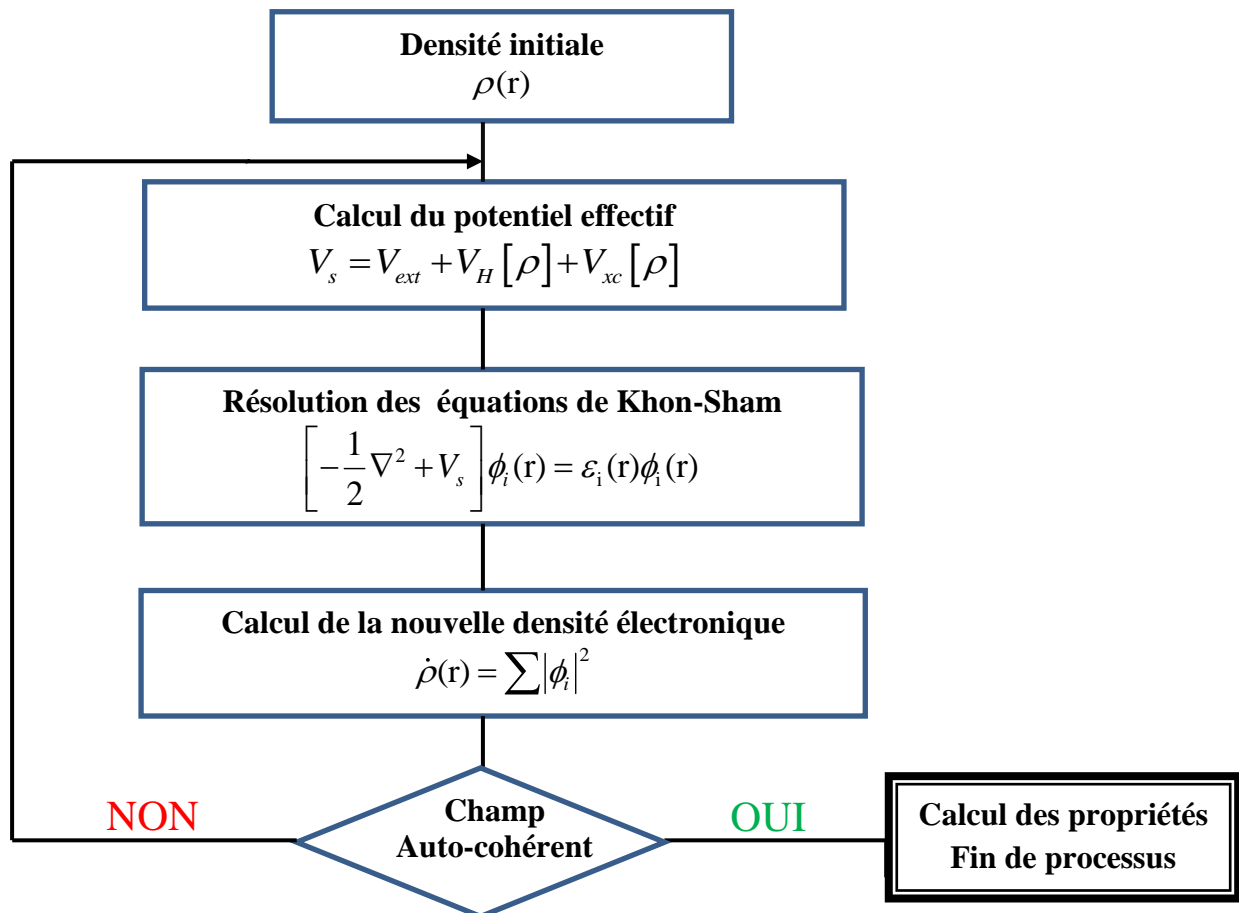
La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* nécessite un choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de *Kohn-Sham* (*KS*) qui peuvent être écrites sous la forme suivante :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.40})$$

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

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* se résume à la détermination des coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupées qui sont censées à minimiser l'énergie totale. La résolution des équations de *KS* en fonction des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

#### II.1.8.1. Cycle auto-cohérent



**Figure II.2** Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent, ce cycle est résumé par les étapes suivantes (voir la figure (II.2)).

## II.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées

### II.2.1. Introduction

Il existe plusieurs méthodes de calcul pour déterminer les propriétés des solides, ces méthodes sont classées en trois catégories selon les données utilisées (des résultats expérimentaux ou des données fondamentales)

- ❖ Les méthodes empiriques sont à l'origine des résultats expérimentaux obtenus.
- ❖ Les méthodes semi-empiriques sont des techniques qui résolvent approximativement l'équation de Schrödinger pour les systèmes à plusieurs électrons dans lesquelles les calculs nécessitent des résultats purement expérimentaux et des données fondamentales, c'est-à-dire les méthodes semi-empiriques utilisent des données ajustées sur des résultats expérimentaux afin de simplifier les calculs.
- ❖ Les méthodes *ab-initio* pour lesquelles les calculs nécessitent seulement des données fondamentales.

Il existe plusieurs méthodes de calcul des propriétés des solides et leur point commun est la résolution des équations de *Kohn* et *Sham* de façon autocohérente. Cette dernière est l'origine de plusieurs méthodes numériques, parmi ces méthodes qui sont utilisées dans le calcul *ab-initio* (les méthodes des premiers principes), la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total (FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) qui permet de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul; ces différents types de la méthode LAPW seront présentés dans les paragraphes suivants.

### II.2.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total (FP-LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) est développée par **Andersen [40]**; fondamentalement, c'est une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) élaborée par **Slater [41, 42]** (cette méthode est détaillée encore plus dans le livre de Loucks [43]).

Dans cette approche, l'espace de la matière est divisé en deux régions : une région sphérique proche du noyau des atomes dite sphère MT « muffin-tin » et une région entre ces sphères dite interstitielle (voir la figure (II.3)).

Dans la méthode LAPW, on doit avoir la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT, pour cette raison le potentiel atomique doit s'écrire sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K(r) e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.41})$$

Cette continuité caractérise la qualité du potentiel total dans cette méthode « full-potential LAPW ». Avant de décrire la méthode FP-LAPW et d'exposer leur principe fondamental, il fallait voir les différents aspects de la méthode APW, nous rappellerons les bases de cette dernière.

### II.2.2.1. Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)

#### II.2.2.1.1. Historique de la Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)

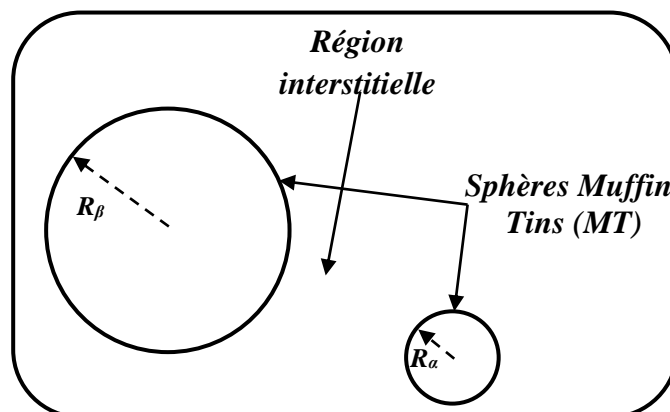
À la recherche d'une base qui emploie des fonctions autres que les ondes planes, *Slater* a stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale.

En 1937, *Slater* expose la Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW) dans son article [44, 33] dans laquelle, il a supposé qu'au voisinage du noyau atomique le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux que dans un atome isolé.

Certainement, ils varient fortement (le potentiel et les fonctions d'onde) sous le format semi-sphériques, les électrons qui sont loin du noyau sont considérés comme étant libres, d'où leur comportement est représenté par des ondes planes. La méthode APW est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour décrire le potentiel cristallin qui s'appelle le potentiel « Muffin-Tin » [45].

#### II.2.2.1.2. Principe de la Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)

Selon cette approximation, la cellule unitaire se divise en deux régions, un schéma illustratif est représenté dans la Figure II.3.



**Figure II.3** Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques: les sphères Muffin-Tin  $\alpha$  et  $\beta$  de rayons Muffin-Tin  $R_\alpha$  et  $R_\beta$ , respectivement.

❖ Dans cette figure, la première région décrit les sphères appelées les sphères « Muffin-tin » [44] qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome  $\alpha$  de rayon  $R_\alpha$  (les sites atomiques) dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées.

❖ La seconde décrit la région interstitielle qui couvre tous l'espace résiduel non occupé par les sphères (voir la figure (II.3)), où le potentiel est lisse et continue qui se varie très lentement.

Dans laquelle, deux catégories de bases appropriées sont utilisées :

✓ Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin-tin » (région I).

✓ Des ondes planes pour la région interstitielle (région II).

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par les fonctions d'ondes  $\phi_I$  et  $\phi_S$  qui sont écrites sous la forme suivante:

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \phi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \phi_S(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} U_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.42})$$

$\varphi(\vec{r})$ : La fonction d'onde.

$\Omega$ : Le volume de la cellule unitaire de simulation.

$U_l^\alpha(r, E_l)$ : La fonction radiale.

$Y_{lm}(\vec{r})$ : L'harmonique sphérique.

$C_G, A_{lm}$ : Les coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique.

$\vec{K}$ : Le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin (ZB).

$\vec{G}$ : Le vecteur de réseau réciproque.

$\vec{r}$ : Les positions à l'intérieur des sphères  $\alpha$  et  $\beta$ .

$R_\alpha, R_\beta$ : Les sphères Muffin tin  $\alpha$  et  $\beta$ .

La fonction  $U_l^\alpha(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger valable dans la partie radiale, elle s'écrit sous la forme suivante:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.43})$$

Dans cette équation,  $V(r)$  est la composante sphérique du potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  est l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l'équation (II.43) sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur, où cette orthogonalité sera disparaît à la limite de sphère [46] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.44})$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ , respectivement. Le recouvrement est construit par l'utilisation de l'équation (II.44) en l'intégrant par partie.

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

- ✓ Les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.
- ✓ Les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_l$  est une valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubiques à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante lorsque la diminution de la symétrie d'un matériau .

Pour assurer la continuité de la fonction  $\phi(r)$  à la surface de la sphère MT, il fallait que les coefficients  $A_m$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  ceux des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Après quelques calculs algébriques, le résultat de  $A_m$  est :

$$A_m = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K+g|R_\alpha) Y_m^*(K+G) \quad (\text{II.45})$$

Où les  $j_l$  sont les fonctions sphérique de Bessel et  $4\pi$  provient de la surface des sphères Muffin-Tin. [45]. A partir de cette équation (II.45), les coefficients  $A_m$  sont déterminées en fonctions des ondes planes  $C_G$  et de  $E_l$  (les paramètres d'énergie). Les fonctions individuelles sont étiquetées par  $G$ , qui deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales à l'intérieur des sphères, donc on obtient des Ondes Planes Augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_l$ ; en conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ , ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, en revanche, est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW qui est déjà construite représente quelques difficultés de calcul, dont celles liées au problème de l'asymptote, car les coefficients donnés par l'équation (II.45) contiennent le terme  $U_l(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation mentionnée. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquelles la valeur  $U_l(R_\alpha)$  s'annule à la limite de la sphère, c'est la définition du problème de l'asymptote. En consequant, les

calculs deviennent plus en plus compliqués quand les bandes apparaissent au voisinage de l'asymptote.

Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par *Koelling* [46] et par *Andersen* [47].

### II.2.3. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW)

La méthode LAPW constitue l'une des bases les plus précises pour la prédiction des propriétés physiques pour les solides cristallins, et comme nous avons déjà eu dans les paragraphes précédents, cette méthode utilise une description du potentiel de type Muffin-Tin qui correspond à une amélioration de la méthode APW développée par *Andersen* [48, 49], *Koelling* et *Arbman* [48, 46] et basée sous l'encadrement de l'idée de Marcus.

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)_{y_{lm}}$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)_{y_{lm}}$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l(r)_{y_{lm}}$  doivent satisfaire la condition suivante:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = 0 \quad (\text{II .46})$$

Les fonctions radiales  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$  assurent à la surface de la sphère MT la continuité avec les ondes planes. Donc, les fonctions d'onde augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW [3] :

Avec ce développement, la forme explicite des fonctions de base est :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} & r \rangle R \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_0) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_0)] Y_{lm}(r) & r \langle R \end{cases} \quad (\text{II .47})$$

Où  $E_l$  est l'énergie de linéarisation, et  $B_{lm}$  sont les coefficients qui correspondents à la fonction  $\dot{U}_l(r)$  et qui portent la même nature celle des  $A_{lm}$ . Ces derniers sont déterminés pour assurer la continuité du potentiel à la surface de la sphère « *muffin tin* ». Dans la méthode LAPW, on utilise uniquement des ondes planes dans la zone interstitielle comme dans le cas de la méthode APW, tandis qu'à l'intérieur de la région des sphères « Muffin-tin », les fonctions LAPW sont mieux adoptées par rapport à celles de la méthode APW.

Par conséquent, les fonctions radiales obéissent à l'équation de linéarisation suivante (voire équation (II.48)). La fonction  $U_l(r)$  se base sur la série de Taylor [48], où elle peut être



développée en fonction de sa dérivée par rapport à l'énergie ( $\dot{U}_l(r)$ ) et en fonction de l'énergie  $E_l$ :

$$U_1(r, E) = U_1(r, E_1) + (E - E_0)U_1(r, E_0) + O((E - E_1)^2) \quad (\text{II.48})$$

$$\dot{U}_1(r, E_0) = \frac{\partial U_1(r)}{\partial E} \quad (\text{II.49})$$

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

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Néanmoins, avec cette procédure, les calculs perdent de précision par rapport à la méthode APW qui reproduit des fonctions d'onde très correctes, donc la méthode LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_l)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie et avec une seule valeur de  $E_l$ . Lorsque cette obtention devient compliquée, on peut généralement diviser la fenêtre énergétique en deux parties, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$  sera forcément différente de zéro.

#### II.2.4. Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW

On peut les résumer en quelques points.

- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes (au  $K$ -point donné) sont obtenues avec précision grâce à une seule diagonalisation, tandis que dans l'APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le problème d'asymptote (à la frontière de la sphère) ne se pose pas dans LAPW c'est-à-dire l'introduction de la dérivée de la fonction radiale (la continuité) assure le non-découpage des ondes planes et les orbitales locales.
- Les fonctions de base de la méthode LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté variationnelle, par contre dans la méthode APW, le paramètre d'énergie est prié fixe au lieu d'être variationnel.
- Dans la méthode LAPW, le temps de calcul est considérablement réduit ainsi la convergence est rapidement atteinte.

### II.2.5. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW c'est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [47]. Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs de l'énergie  $E_l$  au centre des bandes, mais ceci n'est pas toujours possible car il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales  $4f$  [49, 50] ainsi les métaux de transition [51].

Pour pouvoir remédier cette situation, il faut choisir soit l'usage des fenêtres d'énergies multiples ou utiliser le développement en orbitales locales.

#### II.2.5.1. Méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. **Singh** [52] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée de l'une des de ces fonctions par rapport à l'énergie:

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \left[ A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm} U_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II}.50)$$

Où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un 'l' et un 'm' donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes équivalents et inéquivalents étant considérés). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà d'un traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction.

Cette amélioration est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation qui est basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette nouvelle méthode originale à une catégorie (série) de composés beaucoup plus large.

#### II.2.5.2. Méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode

LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, où les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes les deux une limitation importante.

**Sjösted, Nordström et Singh [53]** ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo », elle est correspondante à une base indépendante de l'énergie (comme était dans la méthode LAPW+LO), aussi elle ne requiert qu'une seule énergie de coupure des ondes planes, où cette énergie de coupure est très faiblement supérieure à celle nécessaire dans la méthode APW.

Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant  $U_l(r)$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Du fait qu'une base d'énergies est fixée, cette méthode ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

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

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

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II .51})$$

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

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \left[ A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II .52})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre  $l$ . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états  $3d$  des éléments de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère par la base APW+lo et le reste par la base LAPW [54].

### II.2.6. Principe de la méthode FP-LAPW

La FP-LAPW combine le choix de groupe de base de LAPW avec le traitement complet du potentiel et de la densité de charge [4].

Aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge, il n'existe pas d'approximation de forme dans la région interstitielle et à l'intérieur des sphères

Muffin-Tin, c'est' Le potentiel n'est pas forcément sphérique dans les sphères, en revanche il devient constant entre elles [48, 55].

Le potentiel et la densité de charge sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, ainsi en des séries de Fourier dans les régions interstitielles, cela implique l'originalité du nom potentiel total « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT qui peut se développer sous la forme suivante:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \sum_K V_K(r) e^{iKr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II .53})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \sum_K \rho_K(r) e^{iKr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II .54})$$

La FP-LAPW est une méthode qui présente un double avantage à offrir une description complète du potentiel ainsi celle des électrons. Elle sera une méthode de choix dès que les propriétés visées feront intervenir les électrons de cœur et dès que la précision sur l'énergie devra être extrême.

### II.2.7. Code de calcul WIEN2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code **WIEN**, ce code est un ensemble de programmes élaborés par **Blaha, Schwarz** et leurs collaborateurs [56], qui a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [57], les minéraux [58], les surfaces des métaux de transition [59], les oxydes non ferromagnétiques [60], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [61]. Il existe plusieurs versions du code **WIEN** dont le **WIEN97** [62] qui a été par la suite amélioré pour la version **WIEN2k** [63]. L'organigramme du code **WIEN2k** est représenté schématiquement dans la Figure II.4, notant que les différents programmes indépendants qui comprennent le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT, où ils peuvent être exécutés, en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul se résume en trois étapes :

### II.2.7.1. Initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), tel que 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 exécutés tel que:

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

**LSTART** : il permet de générer les densités atomiques, aussi il définit 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.

**KGEM** : il génère le nombre de  $k$ -points dans la première zone de Brillouin.

**DSART** : il génère une densité électronique de départ (initiale) pour démarrer le cycle auto-cohérent (le cycle SCF), où cette densité est produite par la superposition des densités atomiques qui sont déjà générées dans LSTART.

### II.2.7.2. Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent)

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

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

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

**LAPW2**: il calcule les densités électroniques de valence et l'énergie du niveau de Fermi.

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

**MIXER**: il réunit les densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et du cœur).

### II.2.7.3. Détermination des propriétés

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

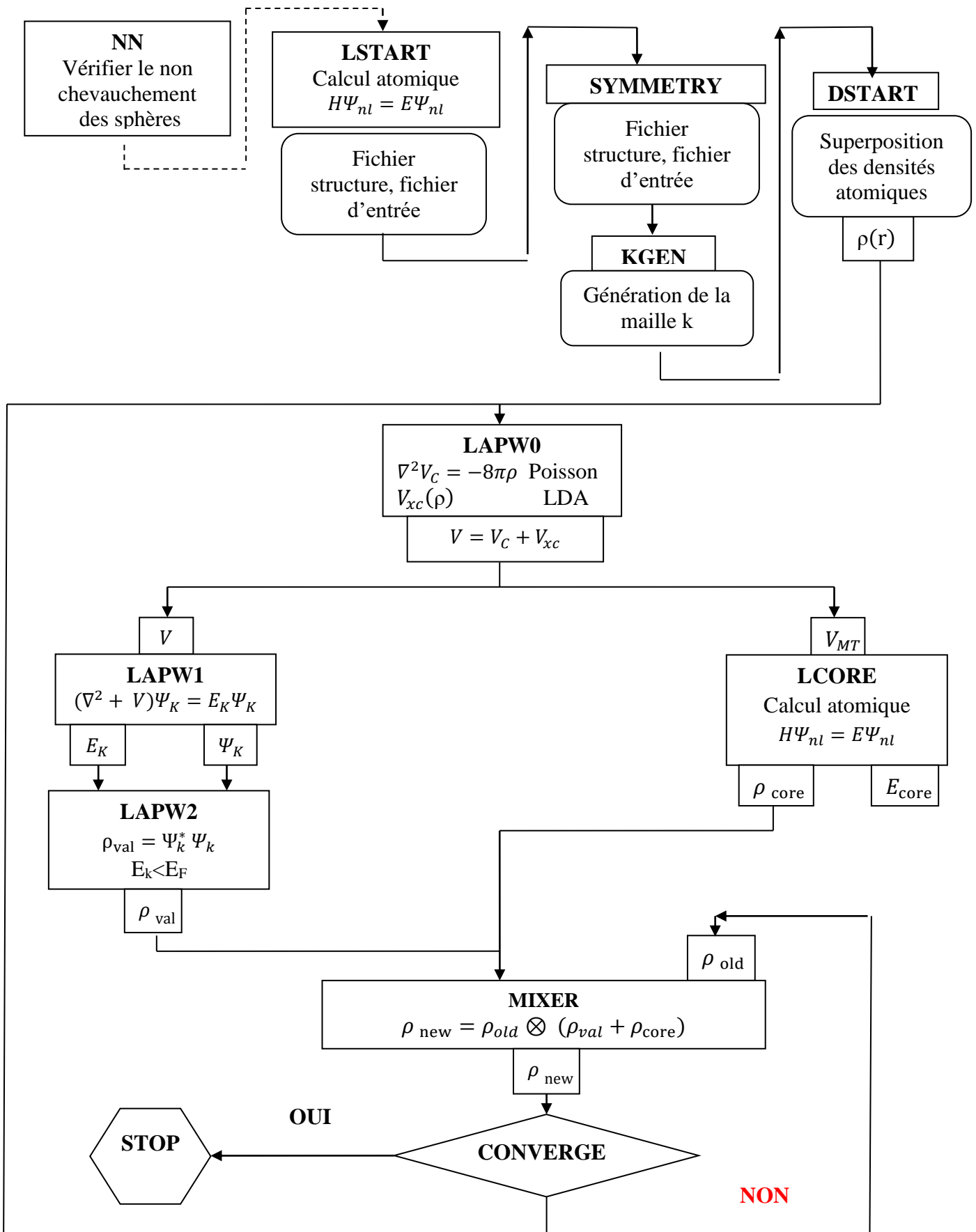


Figure II.4 La structure du programme WIEN2k.

## II.7. Conclusion

Ce chapitre est fragmenté en deux parties :

- Dans la première partie, nous avons présenté la théorie DFT et nous avons discuté sur tous les points essentiels et relatifs à notre travail.
- Dans la deuxième partie, nous avons cité les méthodes des premiers principes (*ab-initio*), tel que la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) à potentiel total, en décrivant ses définitions et ses principes. Finalement, nous avons brièvement exposé le code de calcul **WIEN2k** avec le fonctionnement des ses sous-programmes où l'ensemble de ces packages est un outil d'exploitation fondamental de la méthode FP-LAPW.

**Bibliographie**

- [1] N.Bohr. Phil.Mag. I, 26, pp. 1-24 (1913).
- [2] N.Bohr. Phil.Mag. I, 26, pp. 857-875 (1913).
- [3] J.M.Thijssen, "Computational Physics ", ed. Cambridge University press (2<sup>nd</sup> Ed), pp. 1-638 (1999).
- [4] P.Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev, 136, pp. 864-871 (1964).
- [5] R.G.Parr and W.Yang, "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules ", ed. Oxford Sciences Publications, Oxford, pp. 1-325 (1989).
- [6] W. Kohn, Rev. Mod. Phys, 71, pp. 1253-1266 (1999).
- [7] F.Jensen, "Introduction to Computatinal Chemistry ", ed. John Wiley & Sons Ltd (2<sup>nd</sup> ed), pp. 1-620 (2007).
- [8] C.J.Cramer, "Essentials of Computational Chemistry Theories and Models ", ed. John Wiley & Sons Ltd (2<sup>nd</sup> ed), pp. 1-596 (2004).
- [9] D.R.Hartree, Proc. Cambridge Philos.Soc, 24, pp. 89-110 (1928).
- [10] S.Matar, " Approches Monoélectronique ", Institut de chimie de matière condense du Bordeaux (14 sep 2004).
- [11] M.G.Silk, "*Ultrasonic transducers for nondestructive testing* ", ed. CRC Press (1<sup>st</sup> edition), pp. 1-176 (1984).
- [12] V.Fock, Z. Phys, 62, pp. 795-805 (1930).
- [13] V.Fock, Z. Phys, 61, pp. 126-148 (1930).
- [14] F.D.Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, pp. 244-247 (1944).
- [15] S.Cottenier, "Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction", ed. Ghent University Technologiepark, Belgium (1<sup>st</sup> ed), pp. 1-77 (2002).
- [16] X. Blase, "DFT- les fondements ", Ecole Semat (2000).
- [17] R.M.Martin, "Electronic Structure", ed. Cambridge university press, pp. 1-618 (2004).
- [18] R.Pollet, " Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ", Cours M2, Université Paris- sud 11, pp. 1-35 (2007).
- [19] ML.Doublet, Les Méthodes Corrélés de la Chimie Quantique Hartree Fock et DFT, Qalern (1999).
- [20] O.K.Andesen, Phys.Rev, B41, pp. 7892-7895 (1990).
- [21] C.Kittel, " Physique de l'Etat Solide ", ed. Dunod (8<sup>e</sup> ed), pp. 1-640 (2007).
- [22] R.M.Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem, ed. Springer-Verlag, Berlin, 1990. pp. 1-304 (1990).
- [23] W.Kohn, Rev. Mod. Phys, 71, pp. 1253-1266 (1999).
- [24] W.Kohn and L.J.Sham, Phys. Rev, B140, pp. 1133-1138 (1965).
- [25] A.Zunger and A.J.Freeman, Phys. Rev, B15, pp. 5049-5065 (1977).
- [26] V.L.Moruzzi, J.F.Janak and A.R.Williams, "Calculated electronic properties of metals" , Pergamon Press Inc. 1978, New York (1978).
- [27] S.H.Vosko, L.Wilk and M.Nussair, Can.J.Phys, 58, pp. 1200-1211 (1980).
- [28] D.Langreth and J.Perdew, Phys. Rev, B21, pp. 6459-6593 (1980).
- [29] J.A.White and D.M.Bird, Phys.Rev, B50, pp. 4954-4957 (1994).
- [30] J.P.Perdew, K.Burke and M.Ernzerhof, Phys.Rev.Lett, 77, pp. 3965-3968 (1996).
- [31] A.D.Becke, Phys.Rev, A38, pp. 3008-3100 (1988).
- [32] J.Barth, G.H.Fecher, B.Balke, S.Ouardi, T.Graf, C.Felser, A.Shkabko, A.Weidenkaff, P.Klaer, H.J.Elmers, H.Yoshikawa, S.Ueda, and K.Kobayashi, Phys. Rev, B 81, pp. 064404 (1-13) (2010).
- [33] V.I.Anisimov, J.Zaanen and O.K.Andersen, Phys. Rev, B44, pp. 943-954 (1991).
- [34] J.Kohanoff, "Electronic structure calculations for solids and molecules», ed. Cambridge university press, pp. 1-348 (2010).
- [35] S.Lundqvist, and N.H.March,"Theory of the inhomogenous electron gas ", ed. Springer-Verlag US, New York, pp. 1-395 (1983).
- [36] RM.Dreizler and J.Provincia, "Density functional methods in physics ", ed. Springer-Verlag US, New York, pp. 1-533 (1985).



- [37] F. Tran, P. Blaha and K. Schwarz, *J. Phys. Condens. Matter*, 19, pp. 196208 (1–8) (2007).
- [38] A.D. Becke and E.R. Johnson, *J. Chem. Phys.*, 124, pp. 174101 (1–13) (2006).
- [39] A.D. Becke and M.R. Roussel, *Phys. Rev.*, A39, pp. 3761-3767 (1989).
- [40] K. Endo, K. Yamamoto, and K. Deguchi, *J. Phys. Chem. Solids*, 54, pp. 357-364 (1993).
- [41] A.Y. Liu, R.M. Wentzcovitch, and M.L. Cohen, *Phys. Rev.*, B39, pp. 1760-1765 (1989).
- [42] R. Wentzcovitch, K.J. Chang and M.L. Cohen, *Phys. Rev.*, B34, pp. 1071-1079 (1986).
- [43] R. Wentzcovitch, M. L. Cohen, and Pui K. Lam, *Phys. Rev.*, B36, pp. 6058-6068 (1987).
- [44] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, 51, pp. 846-851 (1937).
- [45] A.P. Sutton, "Electronic Structure of Materials ", ed. Clarendon Press, Oxford University, pp. 1-276 (1992).
- [46] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F: Met. Phys.*, 5, pp. 2041-2054 (1975).
- [47] O.K. Andersen, "Linear Methods in Band Theory", *Phys. Rev.*, B12, pp. 3060-3083 (1975).
- [48] S. Blugel and G. Bihlmayer, "Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave Method", ed. Institute for Solid State Research, IFF (Germany), pp. 1-45 (2006).
- [49] D.J. Singh, *Phys. Rev.*, B44, pp. 7451-7554 (1991).
- [50] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev.*, B42, pp. 8858-8863 (1990).
- [51] D.J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev.*, B43, pp. 1441-1445 (1991).
- [52] D. Singh, *Phys. Rev.*, B43, pp. 6388-6392 (1991).
- [53] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Communn.*, 114, pp. 15-20 (2000).
- [54] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, *Phys. Rev.*, B64, pp. 195134 (1-9) (2001).
- [55] D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.*, 212, pp. 662-665 (1979).
- [56] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University, Vienna (1993).
- [57] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, *Phys. Rev.*, B42, pp. 2051-2061 (1990).
- [58] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, *American Mineralogist*, 81, pp. 545-549 (1996).
- [59] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, 74, pp. 1387-1390 (1995).
- [60] X.G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlägl and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, 81, pp. 1038-1840 (1998).
- [61] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.*, 75, pp. 3545-3548 (1995).
- [62] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).
- [63] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, Technical University, Vienna, (2008).

# *Chapitre III*

*Résultats*

*&*

*Discussions*

## Chapitre III : Résultats et Discussions

### III.1. Introduction

Dans le cadre de la DFT, les méthodes de type *ab-initio* autorisent la prédiction des différentes propriétés physico-chimiques des matériaux solides. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux.

L'objectif de ce chapitre est dédié à l'étude des différentes propriétés physiques pour les alliages Heuslers quaternaires CoFeYZ (Y = Cr et Sc ; Z = P, As et Sb).

Dans ce chapitre, nous exposons des investigations sur les différentes propriétés structurales, élastiques, mécaniques, électroniques, magnétiques, thermodynamiques et optiques et leurs interprétations qui sont inscrits dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode FP-LAPW qui est implémentée dans le code de calcul WIEN2k [1] que nous avons décrit dans le chapitre précédent, nous avons traité le terme échange et de corrélation par l'approximation GGA. Dans cette approche où le résultat obtenu montre que ces alliages Heuslers quaternaires sont des très bons candidats pour des applications spintronique dans le futur.

### III.2. Méthodes et détails de calcul

Dans ce contexte, les différentes propriétés sont étudiées avec les méthodes de premiers principes [2, 3] basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [2, 4]. Nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [5] qui est implémenté dans le code WIEN2k [1]. L'énergie d'échange et de corrélation est paramétrée par l'approximation du gradient généralisé (GGA) [6] proposée par Perdew-Burke-Ernzerhof [7].

Les calculs DFT (PBE-GGA) sont utilisés pour déterminer et obtenir les différentes propriétés des composés et aussi de faire une comparaison avec autre résultats disponibles dans la littérature.

Dans cette prédiction, nous avons choisi les rayons Muffin-Tin (MT) de 2.20 u.a pour chacun des atomes Co, Fe, Cr, Sc et 2.08, 2.25 et 2.35 u.a pour P, As et Sb, respectivement.

La valeur du paramètre  $RMT \times K_{max}$  est égale à 9, où  $RMT$  est le plus petit rayon muffin-tin et  $K_{max}$  le module maximal de vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin et  $G_{max}=12$  où  $G_{max}$  est définie comme la grandeur du vecteur le plus grand dans l'expansion de Fourier de densité de charge.

L'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec 256  $k$ -points basés sur un maillage de  $20 \times 20 \times 20$ .

Le processus d'auto-consistance s'arrête quand l'énergie de convergence soit égale à  $10^{-6}$  Ry ainsi que la limite de la convergence de charge est fixée à  $10^{-4}$  e.

Les propriétés élastiques et mécaniques sont calculées avec le code Runwien [8], le programme de Gibbs [9] qui se base sur le modèle de Debye quasi-harmonique, il a été utilisé pour estimer les propriétés thermodynamiques.

### III.3. Propriétés structurales

Pour déterminer les différentes propriétés de l'état fondamental, il est nécessaire de procéder à l'optimisation de l'énergie totale pour le système étudié. Cette étape nous permet de prédire la phase la plus stable dont le matériau se cristallise. Une fois l'équilibre hydrostatique atteint, on peut accéder aux différentes propriétés physiques (électroniques, élastiques, mécaniques, thermodynamiques et optiques).

La procédure commune utilisée pour déterminer ces propriétés consiste à effectuer un calcul « Self-consistant » de l'énergie totale pour les différentes valeurs de volume de la maille élémentaire ( $a_0$ ).

Par la suite, on détermine les paramètres structuraux à l'équilibre comme la constante du réseau d'équilibre ( $a_0$ ), le module de compressibilité ( $B$ ) et sa première dérivée par rapport à la pression ( $B'$ ) et le minimum de l'énergie totale ( $E_0$ ) sont évalués par l'extrapolation de l'énergie totale obtenue  $E_{\text{tot}}$  en fonction du volume, en utilisant l'équation empirique de Murnaghan [10] qui est donnée par l'expression suivante :

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

Où  $V_0$  est le volume de cellule unitaire de l'état fondamental.

Le module de compressibilité  $B$  est déterminé par l'équation (III.3) et sa première dérivée  $B'$  est déterminée à partir de l'équation (III.4) :

$$V = V_0 \left[ 1 + \frac{B'P}{B_0} \right]^{-\frac{1}{B'}} \quad (\text{III.2})$$

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.3})$$

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'+(B'-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III.4})$$

### III.3.1. Etat d'équilibre et la stabilité structurale

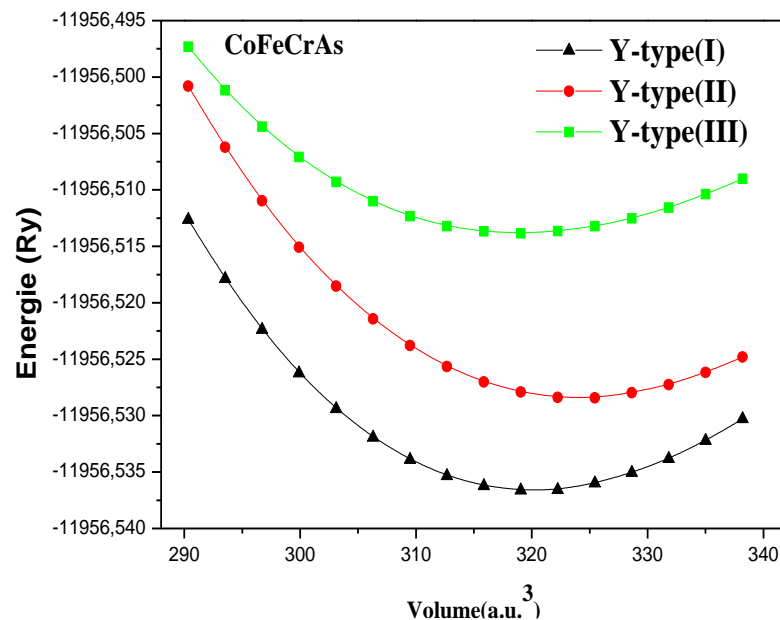
L'étude de l'état d'équilibre est l'analyse de la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille, nous avons examinés trois configurations possibles [11, 12, 13, 14] de la structure LiMgPdSn: à savoir le type Y-(I), le type Y-(II) et le type Y-(III).

Le Tableau III.1 regroupe les différentes positions des atomes pour les alliages Heuslers quaternaires CoFeYZ (Y = Cr et Sc ; Z = P, As et Sb) du groupe d'espace F-43m (N° 216).

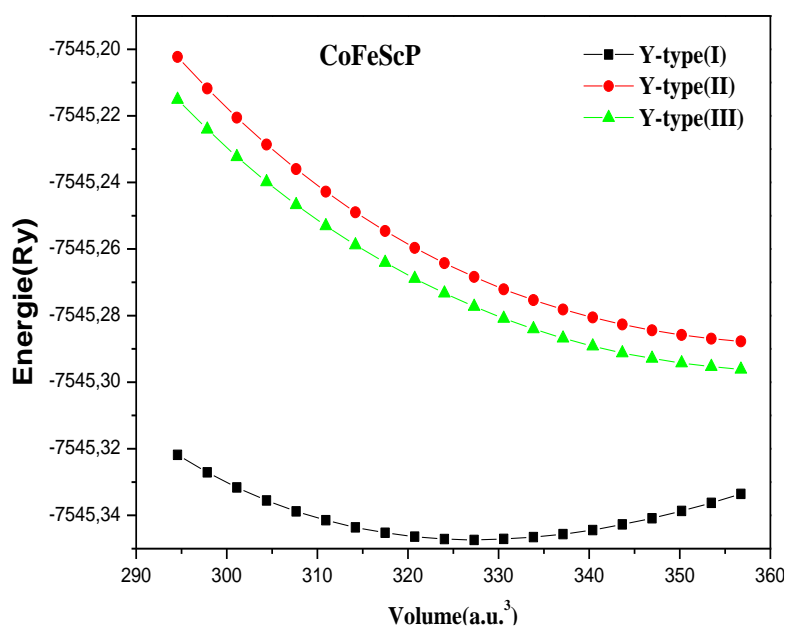
**Tableau III.1** Les positions des atomes pour les trois types de l'alliage Heusler quaternaire CoFeYZ (Y=Cr, Sc ; Z = P, As et Sb).

	4a(0,0,0)	4c(1/4,1/4,1/4)	4b(1/2,1/2,1/2)	4d(3/4,3/4,3/4)
Y-type(I)	Z	Fe	Y	Co
Y-type(II)	Z	Y	Fe	Co
Y-type(III)	Fe	Z	Y	Co

Les figures ci-dessous présentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les trois configurations possibles.



**Figure III.1** La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois configurations possibles : Y-type(I), Y-type(II) et Y-type(III) prises dans la phase ferromagnétique pour le composé CoFeCrAs.



**Figure III.2** La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois configurations possibles : type Y-(I), type Y-(II) et type Y-(III) prises dans la phase ferromagnétique pour le composé CoFeScP.

Ces deux figures (Fig III.1, Fig III.2) montrent bien que la configuration la plus stable pour le composé CoFeCrAs et CoFeScP correspondant bien à la phase ferromagnétique de type Y-(I), où cette structure de type Y-(I) présente toujours l'énergie totale la plus basse, en indiquant que c'est la structure cristalline préférée pour les autres alliages.

Après l'ajustement des données par l'équation de Murnaghan [10], nous avons déterminé les différentes valeurs des paramètres structuraux à l'état d'équilibre comme la constante de réseau ( $a_0$ ) et l'énergie totale correspondante  $E_0$ , le module de rigidité ( $B_0$ ) et sa première dérivée par rapport à la pression ( $B'$ ) pour les trois configurations possibles de type : Y-(I), Y-(II) et Y-(III), aussi nous avons calculé l'énergie de formation  $E_f$  à l'équilibre. Tous ces résultats obtenus sont listés dans le Tableau III.2 pour l'ensemble des composés Heuslers quaternaires CoFeYZ (Y=Cr et Sc ; Z = P, As et Sb).

On peut déduire à partir du Tableau III.2 que les résultats obtenus notamment les valeurs du paramètre de maille sont en bon accord avec celles trouvées lors de précédentes investigations théoriques pour le cas du composé CoFeCrAs. Par contre, les composés CoFeCrP et CoFeCrSb sont prédits pour la première fois dans ce travail.

Pour le composé CoFeScZ (Z = P, As et Sb), nous avons comparé le paramètre de maille et l'énergie pour chaque type où les résultats trouvés sont très identiques avec la théorie. Par contre il n'y a pas des résultats théoriques ou données expérimentales pour le module de rigidité ( $B_0$ ) et sa première dérivée par rapport à la pression ( $B'$ ) pour tous les composés.

**Tableau III.2** Le paramètre de maille  $a_0$ , le module de compressibilité  $B_0$ , sa première dérivée  $B'$ , l'énergie totale  $E_0$  (Ry) et l'énergie de formation  $E_f$  (Ry).

Composé	$a_0(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	$B'$	$E_0(\text{Ry})$	$E_f(\text{Ry})$
<b>CoFeCrP</b>					
Y-type(I)	5.59	220.65	4.89	-8118.591652	-1.85
Y-type(II)	5.61	216.83	4.64	-8118.588651	
Y-type(III)	5.55	214.33	7.59	-8118.58404	
<b>CoFeCrAs</b>					
Y-type(I)	5.74	209.62	4.87	-11956.536622	-1.75
Y-type(II)	5.77	189.03	4.34	-11956.528424	
Y-type(III)	5.74	144.75	6.99	-11956.513834	
Other calc <sup>a</sup>	5.75 <sup>a</sup>	---	---	---	
<b>CoFeCrSb</b>					
Y-type(I)	5.97	186.08	4.80	-20401.601730	-1.29
Y-type(II)	6.01	178.34	3.95	-20401.570864	
Y-type(III)	6.03	121.17	5.11	-20401.547591	
<b>CoFeScP</b>					
Y-type(I)	5.790	182.65	4.86	-7545.347298	-1.61
Y-type(I) <sup>b</sup>	5.789	---	---	-7545.343840	
Y-type(II)	6.001	126.69	4.30	-7545.288507	
Y-type(II) <sup>b</sup>	6.003	---	---	-7545.283800	
Y-type(III)	6.003	123.38	3.84	-7545.296961	
Y-type(III) <sup>b</sup>	6.003	---	---	-7545.292240	
<b>CoFeScAs</b>					
Y-type(I)	5.938	220.65	4.90	-11383.310466	-1.52
Y-type(I) <sup>b</sup>	5.942	---	---	-11383.308032	
Y-type(II)	6.143	118.91	5.61	-11383.264439	
Y-type(II) <sup>b</sup>	6.149	---	---	-11383.262720	
Y-type(III)	6.150	214.33	5.90	-11383.270053	
Y-type(III) <sup>b</sup>	6.156	---	---	-11383.268440	
<b>CoFeScSb</b>					
Y-type(I)	6.180	147.81	3.55	-19828.398583	-1.50
Y-type(I) <sup>b</sup>	6.198	---	---	-19828.392680	
Y-type(II)	6.375	107.02	4.37	-19828.317418	
Y-type(II) <sup>b</sup>	6.391	---	---	-19828.318120	
Y-type(III)	6.388	104.49	3.55	-19828.312937	
Y-type(III) <sup>b</sup>	6.404	---	---	-19828.314400	

<sup>a</sup>: [15], <sup>b</sup>: [13].

Il est connu bien que les propriétés des composés à base des métaux de transition sont étroitement liées à leur structure électronique.

L'énergie de formation moyenne d'un matériau c'est l'énergie nécessaire pour séparer ses composantes en atomes libres. C'est une mesure de l'intensité de la force qui se lie à l'ensemble des atomes qui sont en corrélation avec la stabilité structurale de l'état fondamental. L'énergie de formation par cellule unitaire et donner par :

$$E_f = E_{\text{total}} - (E_X + E_{X'} + E_Y + E_Z) \quad (\text{III.5})$$

Où  $E_{\text{total}}$  est l'énergie total pour les composés Heuslers quaternaires prises à l'équilibre,  $E_X$ ,  $E_{X'}$ ,  $E_Y$ , et  $E_Z$  sont les énergies totales des atomes libres pour X, X', Y et respectivement.

Pour examiner les stabilités structurales des alliages CoFeYZ (Y= Cr, Sc ; Z = P, As, Sb), il faut déterminer l'énergie de formation des composés Heuslers quaternaires qui est prise à l'état d'équilibre, d'après les résultats présentés dans le Tableau III.2, on remarque que les énergies de formation calculées ont des valeurs négatives; cela signifie que ces composés sont énergétiquement stables. Nous concluons donc que ces composés pourraient être synthétisés expérimentalement.

### III.4. Propriétés élastiques et mécaniques

#### III.4.1. Introduction

Les propriétés élastiques d'un solide dépendent de ces constantes élastiques, où ces constantes établissent un lien entre le comportement mécanique et dynamique d'un cristal, ainsi elles donnent des informations importantes sur la nature des forces qui opèrent dans le solide.

En particulier, les constantes élastiques sont des grandeurs macroscopiques reliant dans les solides homogènes, qui fournissent des informations sur la stabilité, la rigidité et l'anisotropie des matériaux.

L'effet de la pression hydrostatique nous permet de comprendre les interactions interatomiques, la stabilité mécanique et les mécanismes de transition de phase, donc les contraintes aux déformations permettent d'évaluer la vitesse de propagation des ondes élastiques. Les résultats obtenus ne sont valables que lorsque la longueur d'onde des ébranlements est grande devant la distance qui sépare les atomes.

#### III.4.2. Les coefficients élastiques et les critères de stabilité

En effet, toute déformation entraîne une modification des positions relatives aux atomes les uns par rapport aux autres. Dans le domaine d'élasticité, les contraintes sont reliées par la loi de Hooke qui fait intervenir les coefficients d'élasticité du matériau.

La détermination des constantes élastiques exige la connaissance de la courbure de l'énergie en fonction de la contrainte pour des déformations choisies dans la cellule unitaire; certaines de ces déformations changent le volume de la cellule unitaire mais elles maintiennent la symétrie en système quadratique, tandis que d'autres déformations brisent cette symétrie. Nous avons considéré des contraintes qui conservent le volume de la cellule.

Les matériaux cubiques possèdent trois constants élastiques indépendants, le  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ; ce système peut être exprimé comme combinaison linéaire de  $C_{11}$  et  $C_{12}$ .



Les conditions qui vérifient la stabilité élastique sont :  $B$ ,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ , et  $C_{44}$  qui soient tous en signe positif [16], les constantes élastiques peuvent être obtenues par le calcul de l'énergie totale en fonction des contraintes qui conservent le volume, le calcul des constants élastiques est à partir de l'énergie totale obtenue par le modèle de Mehl [17, 18].

Pour calculer  $C_{11}$  et  $C_{12}$ , nous appliquons un tenseur de contraintes orthorhombique [19] qui transforme les vecteurs de réseau  $\vec{R}$  en  $\vec{R}'$ .

$$R' = \varepsilon R \quad (\text{III.6})$$

Et le tenseur de contraintes est exprimé en termes du paramètre de la déformation orthorhombique  $\delta$  par :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/(1-\delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{III.7})$$

L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale selon la relation suivante :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) = (C_{11} - C_{12})V\delta^2 + 0[\delta^4] \quad (\text{III.8})$$

Avec  $E(0)$  est l'énergie du système prise dans l'état initial (sans contrainte) et  $V$  est le volume conservé de la maille élémentaire.

D'après la courbe, on obtiendra la formule suivante :

$$E(\delta) = b\delta^2 + E(0) \quad (\text{III.9})$$

$b$  est le coefficient de la pente du graphe  $E(\delta) = f(\delta^2)$ .

En combinant les relations (III.8) et (III.9), on obtient l'expression suivante :

$$C_{11} - C_{12} = \frac{b}{V_0} \quad (\text{III.10})$$

Pour le cristal cubique isotrope, le module de compressibilité  $B$  est donné par :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{III.11})$$

Pour le coefficient  $C_{44}$ , on utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé donné par la matrice suivante :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & \delta/2 & 0 \\ \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/(4-\delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{III.12})$$

La forme finale de ce tenseur diagonal est donné par :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & -\delta/2 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/(4-\delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{III.13})$$

L'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) = \frac{1}{2}C_{44}V\delta^2 + 0[\delta^4] \quad (\text{III.14})$$

Et l'équation de l'énergie totale a la forme suivante :

$$E(\delta) = E(0) + b\delta^2 \quad (\text{III.15})$$

En remplaçant l'équation (III.14) dans l'équation (III.15), on peut déterminer par identification le constant élastique  $C_{44}$  par la relation suivante :

$$C_{44} = \frac{2b}{V_0} \quad (\text{III.16})$$

Où  $b$  indique la pente.

Pour un système cubique,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ , et  $C_{44}$  forment l'ensemble complet des constantes élastiques : à partir de ces quantités, autres grandeurs sont liées à ces constantes élastiques (Grandeurs Mécaniques) qui peuvent être déduites directement, tel que le module de cisaillement  $G$ , le module de Young  $E$ , le coefficient de poisson  $\nu$ , la pression de Cauchy ( $C_{12} - C_{44}$ ), et le paramètre d'anisotropie  $A$  qui peuvent être dérivés en moyen des relations suivantes :

$$G = \frac{1}{5}(3C_{44} + C_{11} - C_{12}) \quad (\text{III.17})$$

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{III.18})$$

$$\nu = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{E}{3B}\right) \quad (\text{III.19})$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad (\text{III.20})$$

Plusieurs études théoriques dans la littérature [20] ont prédit les différentes propriétés physiques, telles que les propriétés électroniques, magnétiques, et optiques prises dans des

structures cristallographiques possibles de cristallisation de ces matériaux; mais tous les résultats peuvent être loin de la réalité car le matériau considéré n'est loin d'être stable dans cette structure proposée (structure métastable), par contre il existe une autre structure dans laquelle il est stable. L'étude des propriétés élastiques et mécaniques est un outil indispensable pour la vérification de la stabilité mécanique de tel matériau à telle structure, selon des critères bien définis de Born [21].

L'ensemble des résultats concernant les constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ , et  $C_{44}$ ), le module Young  $E$ , le module de cisaillement  $G$ , le coefficient de Poisson  $\nu$ , le paramètre d'anisotropie  $A$ , la pression de Cauchy ( $C_{12} - C_{44}$ ), et le rapport  $B/G$  sont énumérés dans le Tableau III.3.

**Tableau III. 3** Calcul des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  en GPa, module de cisaillement  $G$  (GPa), module de Young  $E$  (GPa), coefficient de Poisson  $\nu$ , pression de Cauchy ( $C_{12}-C_{44}$ ) en GPa, paramètre d'anisotropie  $A$ , et rapport  $B/G$  des composés CoFeYZ (Y = Cr et Sc et Z = P, As, et Sb).

Composé	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$G$	$B/G$	$E$	$\sigma$	$C_{12} - C_{44}$	$A$
CoFeCrP	265.02	161.47	128.11	89.08	2.63	237.26	0.33	33.36	2.47
CoFeCrAs	240.17	190.83	119.06	64.17	3.26	174.70	0.36	71.77	4.82
CoFeCrSb	218.78	168.15	120	65.09	2.85	174.90	0.34	48.15	4.74
CoFeScP	238.80	157.05	92.49	66.45	2.74	178.28	0.33	64.56	2.26
CoFeScAs	191.03	148.52	77.83	37.69	3.46	127.11	0.36	70.69	3.66
CoFeScSb	191.22	120.92	84.45	54.01	2.48	157.19	0.32	36.47	2.40

Les conditions de stabilité mécanique traditionnelles dans les cristaux cubiques sont connues par les critères de **Born** et **Huang**. [22]. Tout d'abord, il est clair que les conditions satisfont la stabilité élastique, où le module de compressibilité  $B$  et les trois constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ) sont tous positifs [23]. Nous avons montré dans cette approche que tous les composés étudiés satisfirent les critères de la stabilité mécanique selon les relations suivantes [23, 26]:

$$C_{11} - C_{12} > 0 \quad \text{(III. 21(a))}$$

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0 \quad \text{(III. 21(b))}$$

$$(C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad \text{(III. 21(c))}$$

$$C_{12} < B < C_{11} \quad \text{(III. 21(d))}$$

Donc ces matériaux dans cette structure sont mécaniquement stables.

Du point de vue de la ductilité et de la fragilité d'un matériau, il est nécessaire de présenter trois facteurs : l'indice de ductilité de Pugh  $B/G$ , le coefficient de Poisson  $\nu$ , et la pression de Cauchy ( $C_{12} - C_{44}$ ), nous avons commencé par l'interprétation du rapport  $B/G$  où la valeur

critique qui sépare le comportement ductile et fragile est égale à 1.75 (fragile < 1.75 < ductile) [25, 27], pour les matériaux CoFeYZ (Y = Cr et Sc, et Z = P, As, et Sb), le rapport  $B/G$  est égal à 2.63, 3.26, 2.85, 2.74, 3.46 et 2.48, respectivement. On résulte que ces composés sont classés comme des matériaux ductiles.

**Frantsevich** et al. [28] ont séparé également la ductilité et la fragilité des matériaux en termes de coefficient de Poisson  $\nu$ . Selon la règle de Frantsevich, la valeur critique est égale à 0.26 comme terme de barrière ; si le coefficient de Poisson est inférieur à cette valeur, le matériau est fragile, en dehors de cet intervalle le matériau deviendra ductile. Dans le cas de ces composés, le coefficient de Poisson  $\nu$  est égal à 0.33, 0.36 et 0.34 pour les composés CoFeCrP, CoFeCrAs, et CoFeCrSb, respectivement. Les composés CoFeScZ (Z = P, As, et Sb) présentent les valeurs du coefficient de Poisson de 0.33, 0.36, et 0.32, respectivement. Le coefficient de Poisson  $\nu$  obtenu pour tous les composés est supérieur à 0.26, donc ce résultat confirme encore la ductilité de ces matériaux.

Un autre indice de ductilité qui s'appelle la pression de Cauchy ( $C_{12} - C_{44}$ ) qui est définie comme la différence entre les deux constantes élastiques  $C_{12}$  et  $C_{44}$  qui sont considérées comme une indication de ductilité [29, 30] : si cette pression est positive (négatif), le matériau est ductile (fragile).

D'après ces résultats, la valeur de la pression de Cauchy est positive pour l'ensemble des composés étudiés, les résultats accordent la confirmation du comportement ductile.

Pour le cristal isotrope, le paramètre d'anisotropie  $A$  est égal à 1, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure de l'unité signifie qu'il s'agit d'un cristal élastiquement anisotrope. D'après le Tableau III.3, les valeurs des paramètres d'anisotropie  $A$  obtenues sont égales à 2.47, 4.82, 4.74, 2.26, 3.66 et 2.40 pour CoFeCrP, CoFeCrAs, CoFeCrSb, CoFeScP, CoFeScAs, CoFeScSb, respectivement. On peut déduire que les valeurs calculées sont beaucoup plus grandes que 1, cela signifie que ces composés sont caractérisés par une anisotropie élastique profonde et qui possède une faible probabilité de développer des microfissures ou défauts structurelles au cours de son processus de croissance.

La vitesse longitudinale, la vitesse transversale et la vitesse moyenne de la propagation de l'onde élastique, et la température de Debye sont reliées à la valeur du module de rigidité  $B_0$  et à celui de cisaillement  $G$ , ces quantités peuvent être calculées avec les relations suivantes [31, 32] :

Les vitesses du son longitudinales et transversales ( $v_l$  et  $v_t$ ) sont données par les expressions suivantes :

$$v_l = \left( \frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.22})$$

$$v_t = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.23})$$

Où  $\rho$  est la densité.

$$v_l = \frac{M}{V}, \quad M = \frac{\sum M_i}{N_A} \quad (\text{III.24})$$

La vitesse moyenne du son  $v_m$  est donnée par la relation suivante :

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{III.25})$$

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3n}{4\pi V_a} \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (\text{III.26})$$

$\theta_D$  est la température de Debye,  $h$  est la constante de Planck,  $k_B$  est la constante de Boltzmann, et  $V_a$  est le volume atomique.

La température de Debye est directement reliée aux constantes élastiques à travers la vitesse moyenne de propagation, toute diminution de la valeur de  $v_m$  mène à un abaissement de la température de Debye. À basse température, l'excitation vibrationnelle s'élève lentement à partir des vibrations acoustiques. En outre, la température  $\theta_D$  est un facteur de détermination de la fréquence des phonons à basse température [33].

La densité  $\rho$ , les vitesses du son longitudinale  $v_l$  et transversale  $v_t$ , la vitesse du son moyenne  $v_m$ , et la température de Debye  $\theta_D$  à pression nulle sont récoltées dans le Tableau III.4 pour l'ensemble des alliages CoFeYZ (Y = Cr et Sc, et Z = P, As, et Sb).

**Tableau III.4** Densité  $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>), vitesse du son longitudinale  $v_l$ , transversale  $v_t$ , et moyenne en m/s, et la température de Debye  $\theta_D$  (K) à pression nulle pour les alliages CoFeYZ (Y = Cr et Sc et Z = P, As, et Sb).

<i>Composé</i>	$\rho$	$v_l$	$v_t$	$v_m$	$\theta_D$
<b>CoFeCrP</b>	7.47	6878.80	3452.16	3871.84	518.47
<b>CoFeCrAs</b>	8.45	5907.82	2754.65	3101.75	404.79
<b>CoFeCrSb</b>	8.95	5521.44	2696.80	3029.35	379.81
<b>CoFeScP</b>	6.52	6453.30	3196.12	3587.43	464.68
<b>CoFeScAs</b>	7.43	5475.34	2498.76	2816.43	355.68
<b>CoFeScSb</b>	7.92	5353.70	2738.63	3067.98	372.38

A notre connaissance, il est important de souligner que la communauté scientifique ne dispose aucune valeur expérimentale des modules d'élasticité pour ces composés.

### III.5. Propriétés électroniques et magnétiques

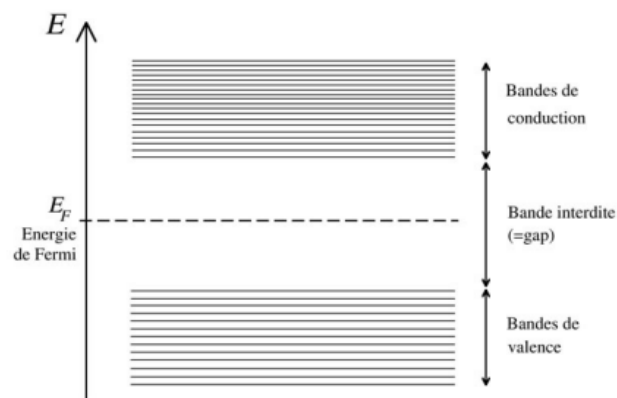
#### III.5.1. Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques du solide (structure de bande, densité d'état et densité de charge) dépendent essentiellement de la répartition des électrons dans les bandes de valence et de conduction, ainsi que de la valeur du gap. Ces derniers sont calculés pour alliages Heuslers quaternaires du genre  $\text{CoFeYZ}$  ( $Y = \text{Sc}$  et  $\text{Cr}$ , et  $Z = \text{P}$ ,  $\text{As}$ , et  $\text{Sb}$ ) à leur état d'équilibre avec le paramètre de maille optimisé de la structure la plus stable de type Y-(I).

##### III.5.1.1. Structures de bandes

Le solide est un système complexe qui contient un grand nombre d'atomes et d'électrons. Un atome comporte à plusieurs niveaux d'énergie distincts, un électron lié à cet atome se trouve nécessairement dans l'un de ces niveaux. Cependant, dans une structure cristalline, les niveaux d'énergie des atomes indépendants se rassemblent dans la structure globale du cristal pour former des bandes d'énergie, où ces bandes d'énergie s'appellent les bandes d'énergies « autorisées » qui sont séparées par des zones « interdites », une illustration est sur la Figure III.3.

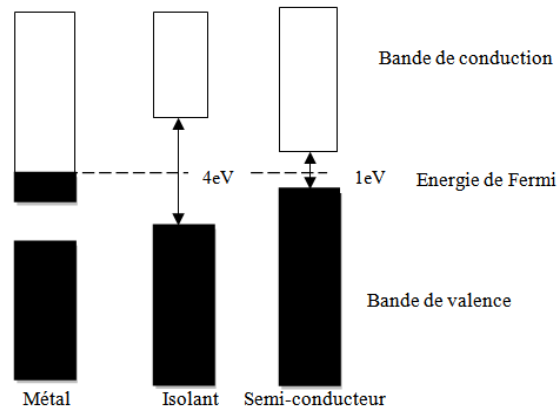
Les niveaux et les bandes d'énergie sont représentés sur un diagramme vertical, suivant les énergies croissantes. Les deux bandes d'énergie les plus élevées sont les bandes de valence et les bandes de conduction séparées par une zone interdite ou un gap énergétique.



**Figure III.3** Bandes de valence, bandes de conduction, bande interdite et le niveau de Fermi.

Le niveau de Fermi constitue la « ligne de séparation », au-dessus de laquelle les niveaux d'énergie tendent à être vides et en dessous de laquelle les niveaux d'énergie tendent à être remplis. Il permet de déterminer les propriétés de conduction d'un matériau.

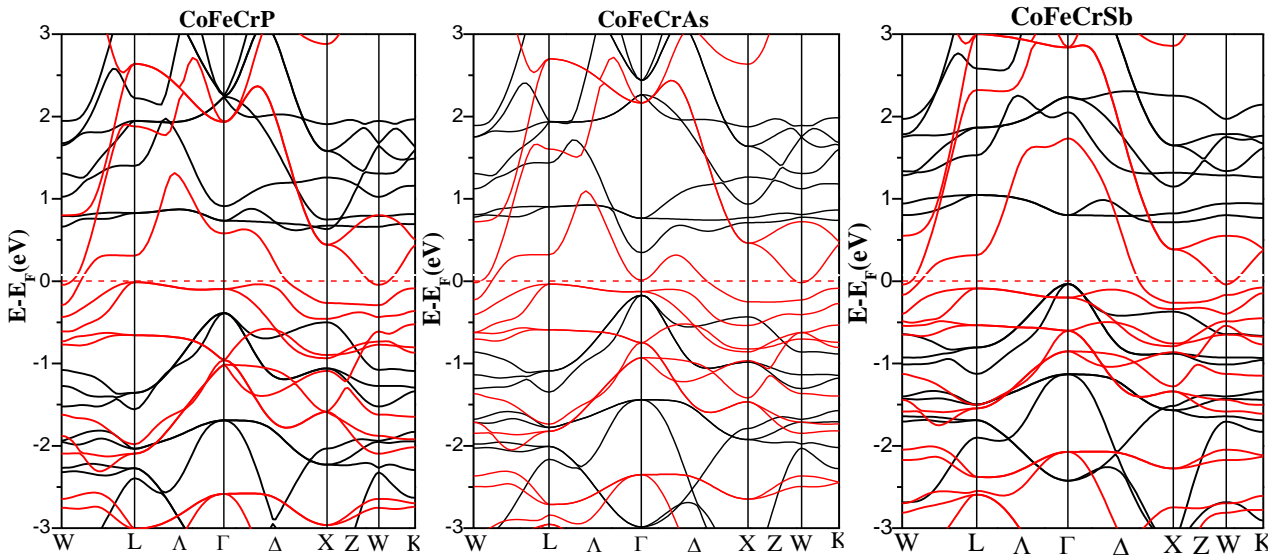
En fonction de la largeur des bandes et la position du niveau de Fermi, on obtiendra soit un métal, soit un semi-conducteur, soit un isolant [34].



**Figure III.4** Relation entre la position des bandes d'énergie et le niveau de Fermi qui donne le comportement électronique métallique, semi-conducteur, et isolant [34].

Les Figures (III.5, III.6) présentent les structures de bandes polarisées en spin (spin-up et spin-down) des six composés de  $\text{CoFeYZ}$  ( $Y = \text{Sc}$  et  $\text{Cr}$  et  $Z = \text{P}$ ,  $\text{As}$ , et  $\text{Sb}$ ) tout au long des points et les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin associée à l'état fondamental.

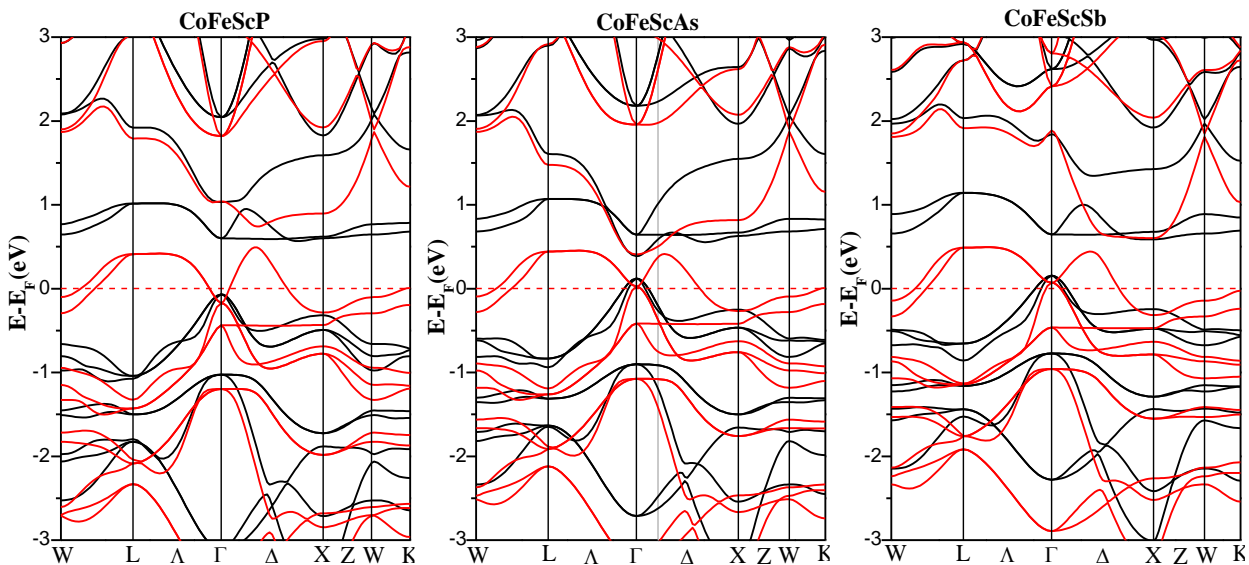
Premièrement, nous commençons par les structures de bandes du composé  $\text{CoFeCrZ}$  ( $Z = \text{P}$ ,  $\text{As}$ , et  $\text{Sb}$ ) qui sont illustrées dans la Figure III.5, il est évident que les structures de bandes de spins majoritaires (spin-up) ont des intersections métalliques autour du niveau de Fermi pour le cas des trois composés, cela indique que ces structures électroniques ont un caractère purement métallique, tandis que les spins minoritaires (spin-down) des composés  $\text{CoFeCrP}$  et  $\text{CoFeCrSb}$  présentent un comportement semi-conducteur, d'où le maximum de la bande de valence est situé au point  $\Gamma$  et le minimum de la bande de conduction est situé au point  $X$ , signifiant la présence d'un gap indirect dans la direction ( $\Gamma$ - $X$ ), en revanche on remarque une bande interdite directe s'ouvre à au point  $\Gamma$  pour le cas des spins minoritaires de  $\text{CoFeCrAs}$ . Les valeurs des énergies du gap sont égales à 1.0, 0.52, et 0.75 eV pour les alliages  $\text{CoFeCrZ}$  ( $Z = \text{P}$ ,  $\text{As}$ , et  $\text{Sb}$ ), respectivement. On peut conclure que ces différents comportements électroniques entre les spins majoritaires et les spins minoritaires qui existent au sein des composés  $\text{CoFeCrZ}$  ( $Z = \text{P}$ ,  $\text{As}$ , et  $\text{Sb}$ ) conduit à classier ces composés Heuslers comme des demi-métaux complets.



**Figure III.5** Structures de bandes des composés CoFeCrP, CoFeCrAs et CoFeCrSb Heuslers quaternaires pour les deux directions d'orientation des spins: spin-up (ligne rouge) et spin-down (ligne noir).

Pour les composés Heuslers CoFeScZ ( $Z = P, As, \text{ et } Sb$ ), les structures de bandes sont présentées dans la Figure III.6, il est nécessaire de noter que le composé Heusler CoFeScP à un caractère demi-métallique parfait, où les spins minoritaires forment une structure électronique semi-conductrice avec un gap direct suivant la direction  $\Gamma$  qui est égal à 0.60 eV.

Par contre les deux autres composés CoFeScAs et CoFeScSb ont une nature proche du demi-métal parce que une seule bande d'énergie qui passe au-dessus du niveau de Fermi pour le cas des spins minoritaires, donc ces composés sont des quasi demi-métaux, c'est-à-dire ils sont proches être des composés demi-métalliques ferromagnétiques (HMF).



**Figure III.6** Structures de bandes des composés CoFeScP, CoFeScAs et CoFeScSb Heuslers quaternaires pour les deux directions d'orientation des spins: spin-up (ligne rouge) et spin-down (ligne noir).



**Tableau III.5** Les résultats de l'optimisation du réseau cristallin des alliages Heuslers quaternaires CoFeYZ,  $a_0$  est le paramètre de maille optimisé,  $E_{\text{tot}}$  est l'énergie totale et  $E_g$  est l'énergie de gab.

Composé Heusler	$a_0(\text{Å})$	$E_g(\text{eV})$	Demi-métallicité
<b>CoFeCrP</b>	5.59	1.00	Demi-métallique
<b>CoFeCrAs</b>	5.74	0.52	Demi-métallique
<b>CoFeCrSb</b>	5.97	0.75	Demi-métallique
<b>CoFeScP</b>	5.79	0.60	Demi-métallique
<b>CoFeScAs</b>	5.93	0	Quasi Demi-métallique
<b>CoFeScSb</b>	6.18	0	Quasi Demi-métallique

### III.5.1.2. Densité d'états électronique

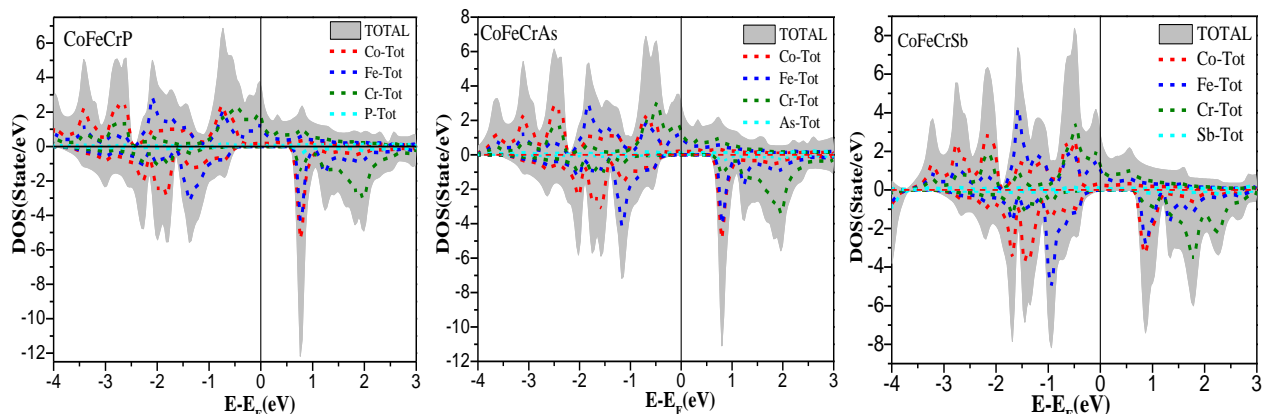
Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) des alliages Heuslers quaternaires CoFeYZ ( $Y = \text{Sc}$  et  $\text{Cr}$ , et  $Z = \text{P}$ ,  $\text{As}$ , et  $\text{Sb}$ ) sont calculées et présentées dans les Figures III.7, III.8 et III.9 en tenant compte de la polarisation en spin.

Autour du niveau de Fermi, les électrons des spins majoritaires occupent des niveaux d'énergie dans la partie inférieure de la bande de conduction ce qui montre le caractère métallique, tandis que l'apparition d'un gap au dessus de niveau de Fermi pour le cas des spins minoritaires, d'où cette apparition concerne seulement les composés CoFeCrZ ( $Z = \text{P}$ ,  $\text{As}$ , et  $\text{Sb}$ ) et CoFeScP. Ce gap d'énergie dans le cas des électrons minoritaires indique une polarisation de spin à 100% située exactement au niveau de Fermi, où cela confirme nettement que la propriété de demi-métallicité reine au sein de ces alliages.

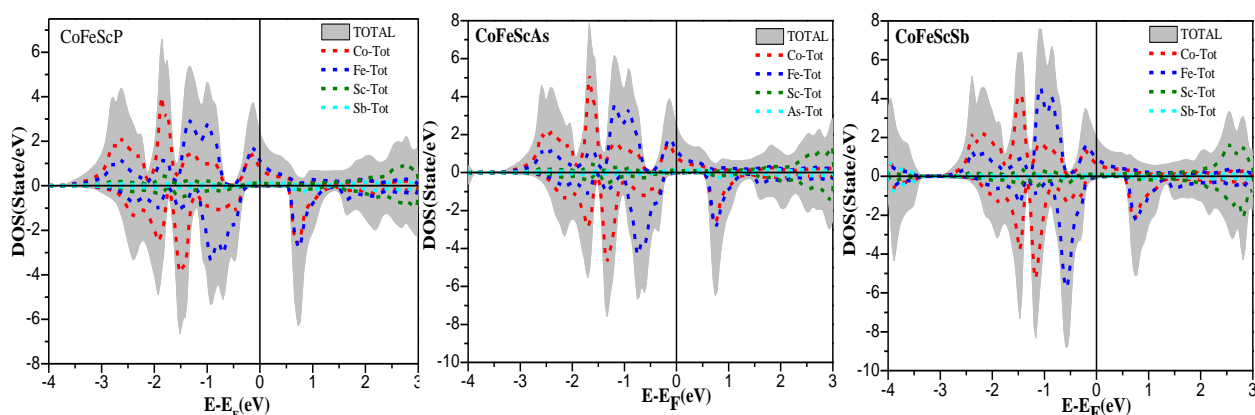
Pour les composés CoFeScAs et CoFeScSb, il est clair qu'ils présentent un caractère métallique pour les électrons de spins majoritaires (spin-up), tandis que dans le cas des spins minoritaires (spin-down) on observe une très faible densité d'état au voisinage du niveau de fermi ce qui donne la naissance du comportement quasi demi-métallique.

Les densités d'états totales (TDOS) de chaque projection d'atome de type Co, Fe, Cr, Sc, P, As, et Sb pour les composés CoFeCrZ et CoFeScZ ( $Z = \text{P}$ ,  $\text{As}$ , et  $\text{Sb}$ ) sont présentées respectivement dans les Figures III.7 et III.8 suivant leurs deux orientations de spin. On choisit le domaine d'étude de ces densités dans le spectre d'énergie entre -4 et 3 eV afin d'étudier leur contribution à la densité d'états totale.

Pour les composés CoFeCrZ ( $Z = \text{P}$ ,  $\text{As}$ , et  $\text{Sb}$ ), nous avons observé une forte hybridation entre les états  $3d\text{-Co}$ ,  $3d\text{-Fe}$ , et  $3d\text{-Cr}$  avec une contribution négligeable des états  $s$  et  $p$  de l'atome  $Z$ , en revanche les composés CoFeScZ ( $Z = \text{P}$ ,  $\text{As}$ , et  $\text{Sb}$ ) possèdent une forte hybridation seulement entre les deux atomes  $3d\text{-Co}$  et  $3d\text{-Fe}$ , par contre les atomes Sc et Z ont aucune contribution dans la densité d'états électronique.

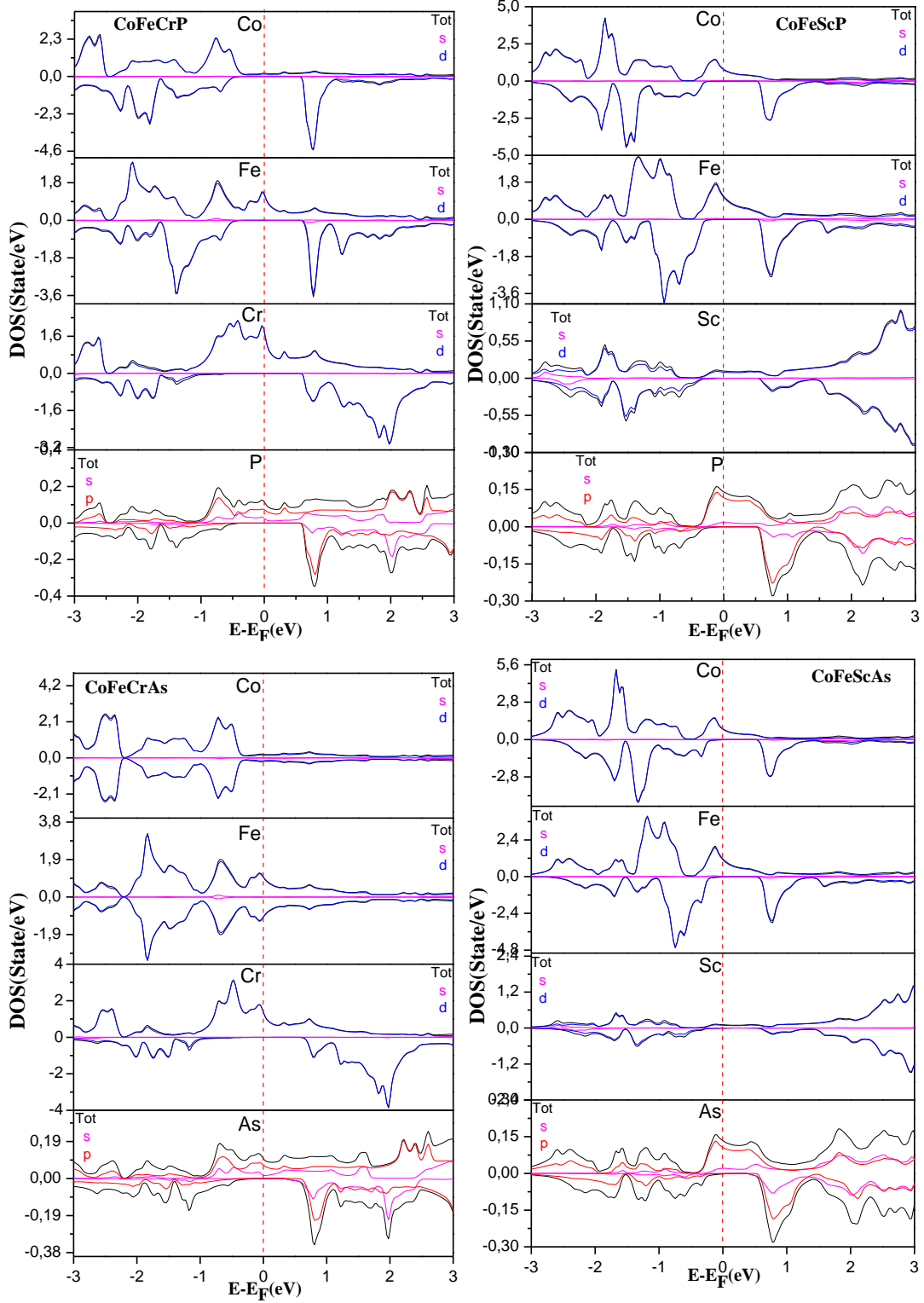


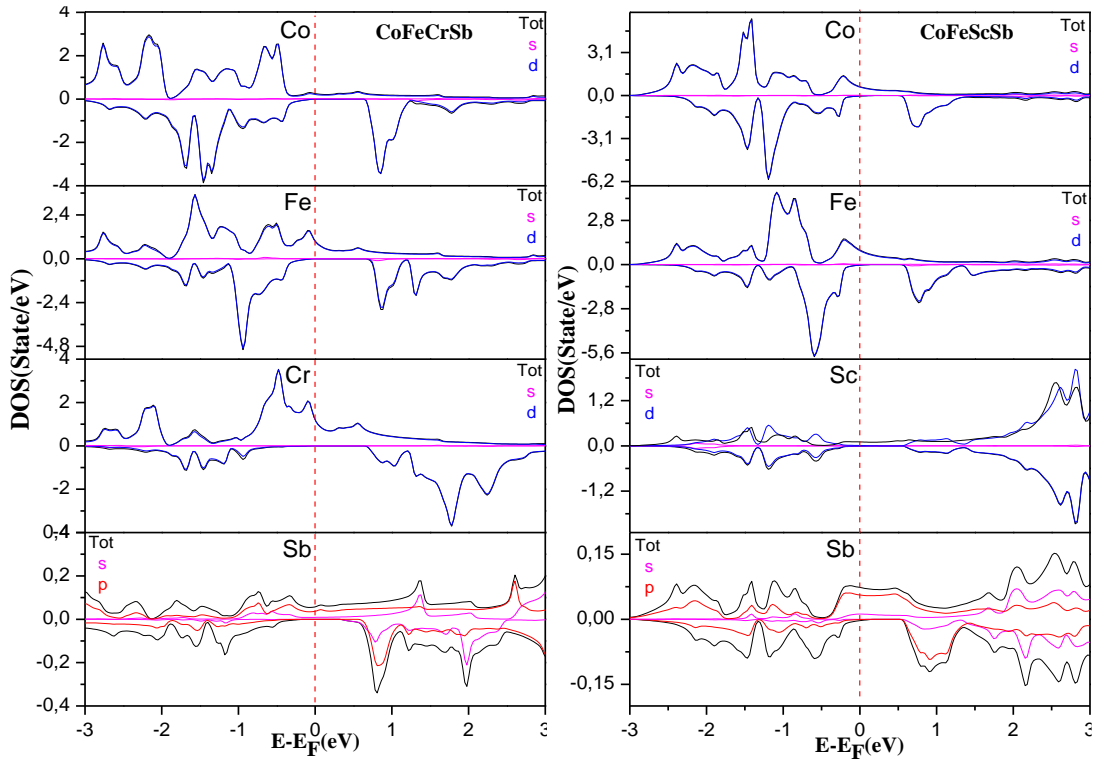
**Figure III.7** Densités d'états totales et partielles des composés CoFeCrZ ( $Z = P, As, et Sb$ ), obtenues par l'approximation GGA.



**Figure III.8** Densités d'états totales et partielles des composés CoFeScZ ( $Z = P, As, et Sb$ ), obtenues par l'approximation GGA.

La Figure III.9 présente la contribution des orbitales de chaque atome pour l'ensemble des composés qui sont étudiés dans cette approche. Pour tous les composés CoFeYZ ( $Y = Sc et Cr, et Z = P, As, et Sb$ ), on observe seulement la participation des états  $3d$  des éléments Co, Fe, Cr et, Sc dans la densité d'état total de chaque atome. Par contre pour l'élément Z, on remarque une hybridation entre les états  $s$  et  $p$  pour former la densité totale de cet élément.





**Figure III.9** Les densités d'états partielles pour les composés CoFeYZ (Y=Cr et Sc ; Z = P, As et Sb).

### III.5.1.3. Densité de charge électronique

Une autre quantité utile pour l'étude des bandes d'énergie et la nature du caractère de liaison (ionique, métallique ou covalent), c'est la densité de charge électronique dont sa prédiction fournit des informations sur le transfert de charge.

Rappelons que l'on définit la densité de charge électronique comme étant la probabilité de trouver un électron de charge ( $e$ ) dans une certaine région de l'espace :

$$\rho(r) = e|\psi(r)|^2 \quad (\text{III.25})$$

On obtient la densité de charge totale dans le cristal en sommant sur tous les états électroniques de moments  $k$  qui occupent de toutes les  $n$  bandes du cristal :

$$\rho(r) = 2e \sum_{nk} |\psi(r)|^2 \quad (\text{III.26})$$

Vu de l'importance de la nature chimique des liaisons dans le matériau et dans le but d'étudier son effet, nous avons calculé la distribution de charge de ces alliages Heuslers CoFeYZ (Y = Sc et Cr, et Z = P, As, et Sb) en utilisant l'approche GGA, où sa projection est faite sur le plan (110) suivant une seule direction de spin car la distribution est isotrope dans les deux directions de spin.

La Figure III.10 décrit les contours de la densité de charge totale des alliages CoFeYZ (Y = Sc et Cr, et Z = P, As, et Sb) pour mieux comprendre la nature des liaisons chimiques qui existent entre les différents éléments du composé.

À partir des contours de charge pour le cas des composés CoFeCrP et CoFeCrSb, nous pouvons voir que la distribution de charge sphérique autour de l'atome de P et Sb est considérée négligeable, ce qui dévoile que les liaisons entre les atomes (P et Cr), et (Sb et Cr) sont des liaisons ioniques, par contre les liaisons P-Fe, Sb-Fe et P-Co, et Sb-Co sont des liaisons covalentes.

Autrement dit, on remarque un caractère covalent entre les métaux de transition Co, Fe et Cr ; ce résultat est déjà expliqué au paravent par l'hybridation entre les atomes Co-Cr et Fe-Cr, indiquant qu'une seule interaction covalente se produit entre les éléments (Co-Cr) et (Fe-Cr).

Pour le composé CoFeCrAs, il est observé que la liaison As-Co et As-Fe montrent le caractère covalent, tandis que le caractère ionique enferme la liaison entre les atomes As et Cr, le reste de liaisons Co-Cr et Cr-As ont la nature covalente et ionique, respectivement.

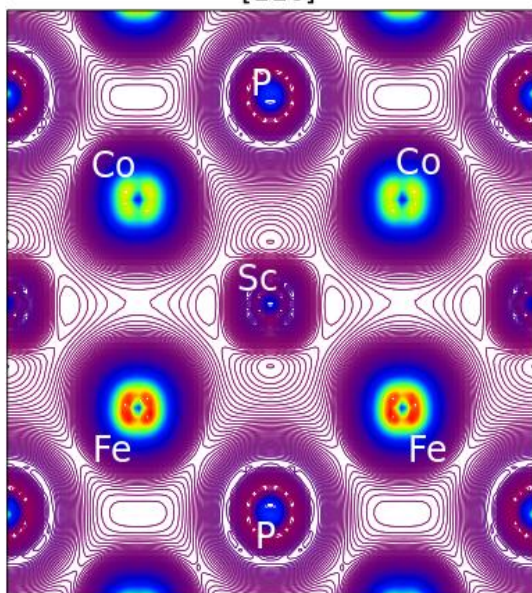
Donc on conclut que la nature de la liaison au sein des composés CoFeCrP, CoFeCrAs et CoFeCrSb peut être décrite comme un mélange de caractères covalents et ioniques.

A partir des densités de charge de composés CoFeScZ (Z = P, As, et Sb) dans le plan (110) qui sont présentées dans la Figure III.10. On remarque l'existence d'une liaison covalente entre l'atome de Co et l'atome de Fe pour tous les composés ; néanmoins, au sein du composé CoFeScAs on observe encore l'apparition de la liaison de type covalent entre les atomes Co-As et Fe-As.

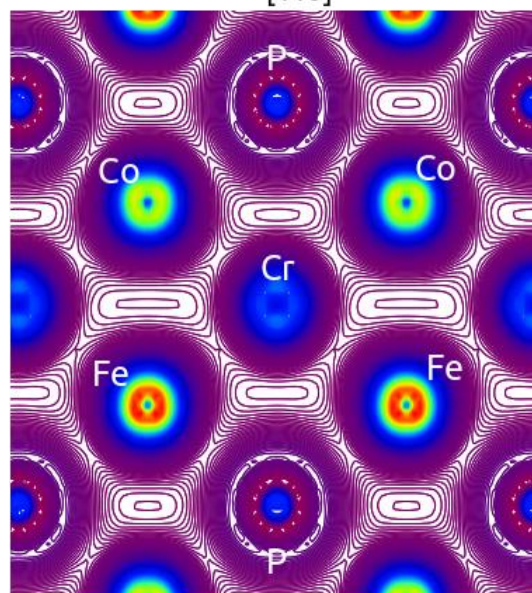
Additionnaient, la répartition de charge autour des atomes Sc et Fe, Sc et Co, et Sc et Z indique que la liaison entre eux est une liaison ionique, où cette observation est soulevée pour l'ensemble des composés Heuslers de catégorie CoFeScZ (Z = P, As, et Sb).

Finalement, on peut conclure que les alliages full-Heuslers sont caractérisés par une mixité de liaison de nature ionique et covalente en même temps.

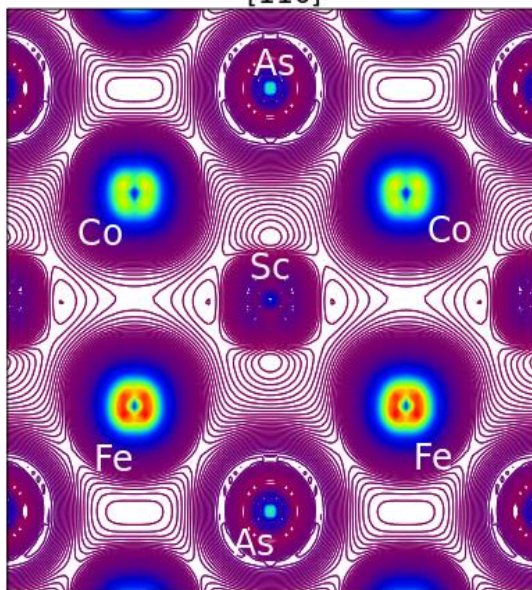
CoFeScP  
[110]



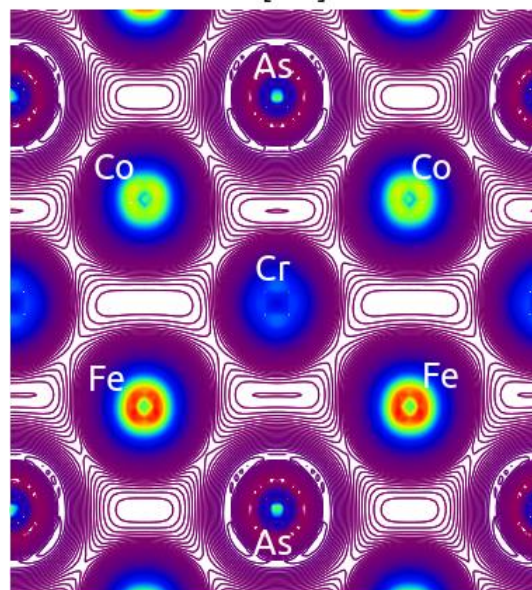
CoFeCrP  
[110]

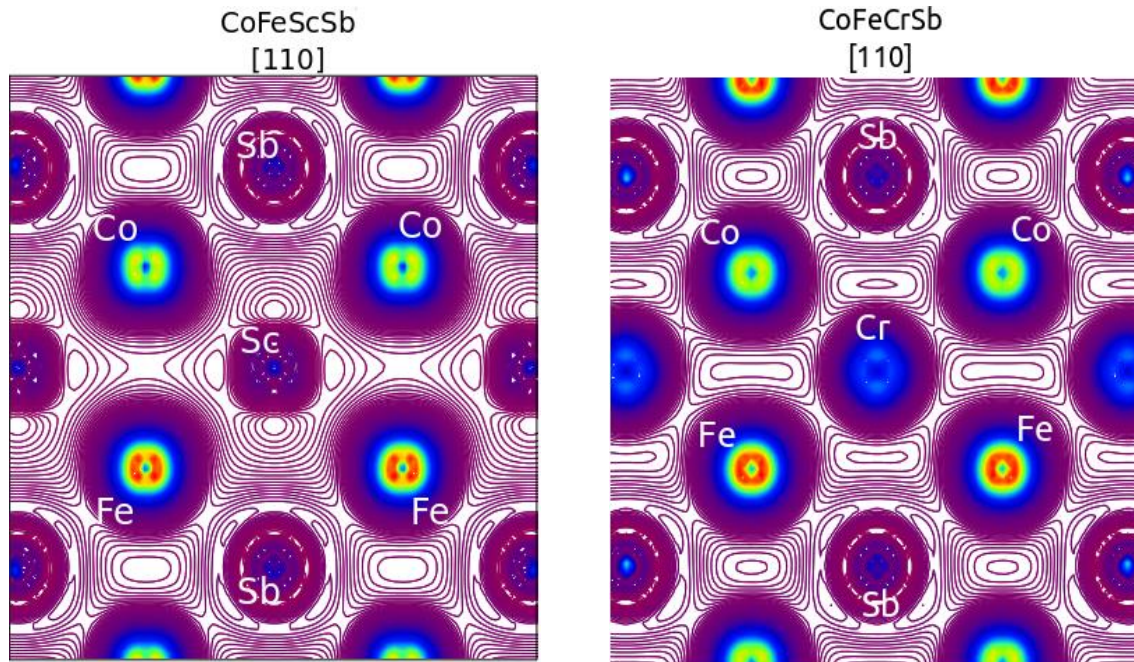


CoFeScAs  
[110]



CoFeCrAs  
[110]





**Figure III.10** La densité de charge pour les composés CoFeYZ (Y = Cr, et Sc ; Z = P, As et Sb).

### III.5.2. Propriétés magnétiques

Le moment magnétique de spin est défini par la différence entre le nombre d'occupation total des orbitales de spins majoritaires et nombre d'occupation total des orbitales de spins minoritaires, respectivement.

$$\mu = \sum_m (\eta_{m\sigma} - \eta_{m-\sigma}) \quad (\text{III.27})$$

Le Tableau III.6 regroupe les résultats obtenus pour le moment magnétique total, le moment magnétique interstitiel, et les moments magnétiques atomiques de chaque atome qui constitue les composés CoFeYZ (Y = Cr, et Sc et Z = P, As, et Sb) à leur état d'équilibre (la structure type Y-(I)). Pour le fait de comparaison, le Tableau III. 6 contient aussi les valeurs théoriques pour les composés CoFeScZ (Z = P, As, et Sb) qui sont déjà disponibles dans la littérature.

**Tableau III.6** Calcul du moment magnétique total ( $M_{Tot}$  en  $\mu_B$ ), moment magnétique interstitiel et les moments magnétiques atomiques de chaque site dans les composés Heuslers quaternaires CoFeYZ (Y = Cr, et Sc et Z = P, As, et Sb).

Alliage	Données disponibles	$M_{Tot}$	$M_Z$	$M_{Co}$	$M_{Fe}$	$M_Y$	$M_{Interstitiel}$
<b>CoFeCrP</b>	Nos calculs	4.000	0.014	1.036	0.904	1.974	0.068
	Autres calculs	--	--	--	--	--	--
<b>CoFeCrAs</b>	Nos calculs	4.000	0.006	0.990	0.855	2.059	0.086
	Autres calculs <sup>a</sup>	4.000	---	0.910	0.800	2.340	--
<b>CoFeCrSb</b>	Nos calculs	4.000	-0.027	0.903	0.888	2.178	0.061
	Autres calculs	--	--	--	--	--	--
<b>CoFeScP</b>	Nos calculs	1.000	0.003	0.565	0.649	-0.097	-0.120
	Autres calculs <sup>b</sup>	1.000	-0.010	0.520	0.670	-0.180	--
<b>CoFeScAs</b>	Nos calculs	1.000	-0.001	0.562	0.692	-0.010	-0.130
	Autres calculs <sup>b</sup>	1.010	-0.010	0.510	0.720	-0.210	--
<b>CoFeScSb</b>	Nos calculs	1.010	-0.009	0.563	0.761	-0.118	-0.180
	Autres calculs <sup>b</sup>	1.020	-0.040	0.510	0.810	-0.260	--

<sup>a</sup> Ref. [15] et <sup>b</sup> Ref. [13].

La relation entre le moment magnétique total  $M_{Tot}$  et le nombre d'électrons de valence  $Z_{Tot}$  est donnée par la règle de Slater et Pauling suivant cette expression  $M_{Tot} = Z_{Tot} - 18$  pour les composés demi-Heuslers de formule chimique (XYZ), où X, Y, et Z sont les trois atomes par unité de formule. Tandis que le moment magnétique des composés full-Heuslers de stœchiométrie  $X_2YZ$  ou  $XX'YZ$  est donné par la relation  $M_{Tot} = Z_{Tot} - 24$ .

Les configurations des électrons de valence pour les éléments de transition sont: Co ( $3d^74s^2$ ), Fe ( $3d^64s^2$ ), Cr ( $3d^54s^1$ ), et Sc ( $3d^14s^2$ ) et pour les atomes Z sont: ( $3s^23p^3$ ) pour P, ( $4s^23d^{10}4p^3$ ) pour As et ( $4d^{10}5s^25p^3$ ) pour Sb. Les composés CoFeYZ (Y = Cr, et Sc et Z = P, As, et Sb) présentent 28 électrons de valence qui sont reportés pour le cas des CoFeCrZ et 25 électrons de valence pour le cas des CoFeScZ.

D'après le Tableau III.6, on remarque que le moment magnétique total est égal à 4  $\mu_B$  pour les composés CoFeCrZ (Z = P, As et Sb), donc le moment magnétique pour ces derniers matériaux satisfait de façon claire la règle de Slater-Pauling pour les structures demi-métalliques ferromagnétiques (HMF) [13, 35] et confirme le caractère demi-métallique.

Le moment magnétique total du composé CoFeCrP est composé en cinq parties: le moment magnétique partiel de l'atome de Co ( $1.03\mu_B$ ), de l'atome de Fe ( $0.904\mu_B$ ), de l'atome Cr ( $1.97\mu_B$ ), de l'atome P ( $0.01\mu_B$ ), et de la zone interstitielle ( $0.06\mu_B$ ); on observe une très faible contribution pour l'atome de phosphore (P) alors que la contribution du chrome (Cr) est dominante. En revanche, nous remarquons que le moment magnétique de l'atome Z est négligeable et le moment magnétique total dans l'ensemble de ces composés est dû principalement à la participation de l'atome Cr.



Le Tableau III.6 montre que les moments magnétiques totaux à l'équilibre pour les composés CoFeScP, CoFeScAs, et CoFeScSb sont respectivement égal à  $1.00 \mu_B$ . On outre, les composés CoFeScZ (Z = P, As et Sb) comportent 25 électrons de valence, donc le moment magnétique total des ces matériaux obéit absolument au comportement de Slater et Pauling.

La contribution de l'atome Sc et de l'atome Z est négligeable dans le moment magnétique total, par contre les atomes Fe et Co ont des valeurs importantes du moment magnétique local avec le même signe d'orientation, alors les interactions magnétiques sont ferromagnétiques entre les atomes de Co et Fe au sein des composés CoFeScP, CoFeScAs, et CoFeScSb.

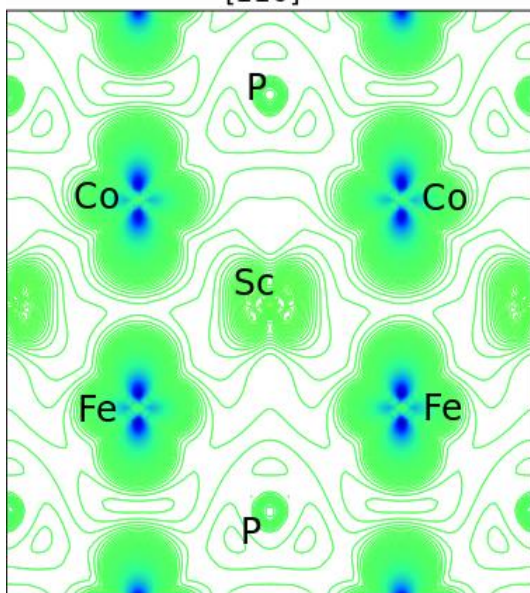
### III.5.2.1. Densité de spin

Nous avons calculé la distribution de spin pour les alliages Heuslers quaternaires CoFeYZ (Y = Sc et Cr, et Z = P, As, et Sb) en utilisant l'approximation GGA dans le plan (110), les résultats obtenues sont illustrés dans la Figure III.11 suivant une seule direction de spin car la distribution est isotrope dans tous les directions.

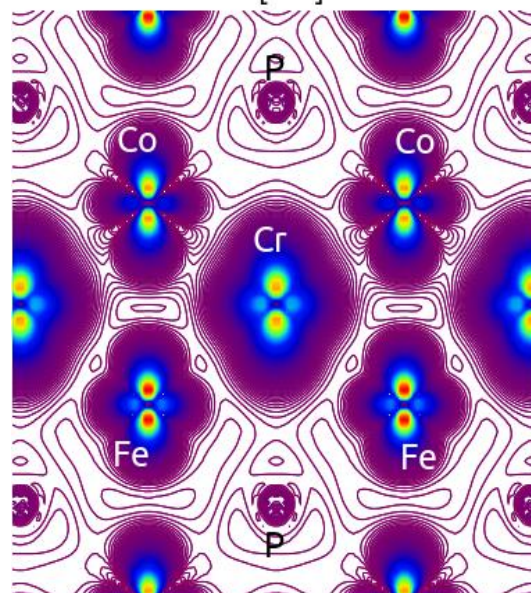
1. Le Cr est l'atome responsable de la production du moment magnétique total dans la structure avec une contribution qui vaut  $1.971 \mu_B$ ,  $2.05 \mu_B$  et  $2.17 \mu_B$  pour les composés CoFeCrP, CoFeCrAs et CoFeCrSb, respectivement. On remarque notamment une forte contribution des atomes Co et Fe, cela est expliqué par l'hybridation entre les métaux de transition. En outre, aucune densité de spin est trouvé pour l'atome Z car leurs couches externes sont totalement remplies, où cela est clairement présenté dans l'étude des propriétés magnétiques (voir les valeurs énumérés dans le tableau (III.6)).

2. Pour le cas des composés CoFeScZ (Z = P, As, et Sb), on remarque dans la Figure III.11 que les deux éléments de transition (Fe et Co) sont responsables de la création du moment magnétique total avec une contribution équivalente à  $0.64 \mu_B$ ,  $0.69 \mu_B$  et  $0.76 \mu_B$  pour l'atome Fe et à  $0.565 \mu_B$ ,  $0.562 \mu_B$  et  $0.563 \mu_B$  pour l'atome Co au sein de la structure CoFeScZ (Z = P, As, et Sb), respectivement. En addition, les atomes Sc et Z n'ont pas d'influence sur le moment magnétique total, ce qui confirme les résultats obtenues précisément (Voir le Tableau III.6).

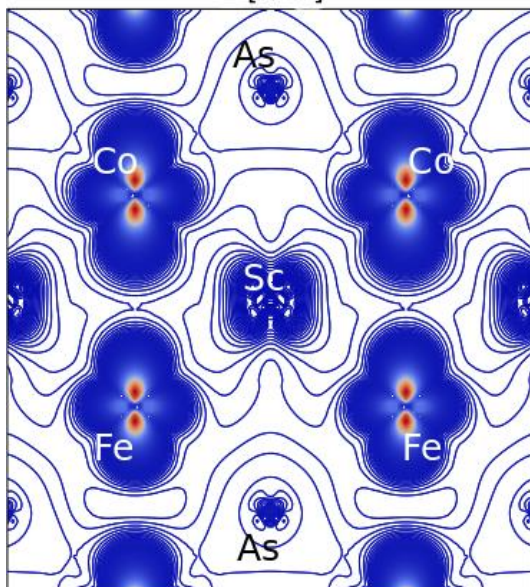
CoFeScP  
[110]



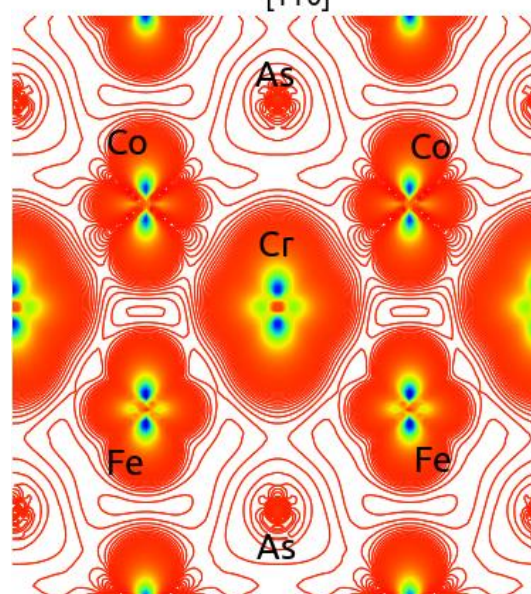
CoFeCrP  
[110]

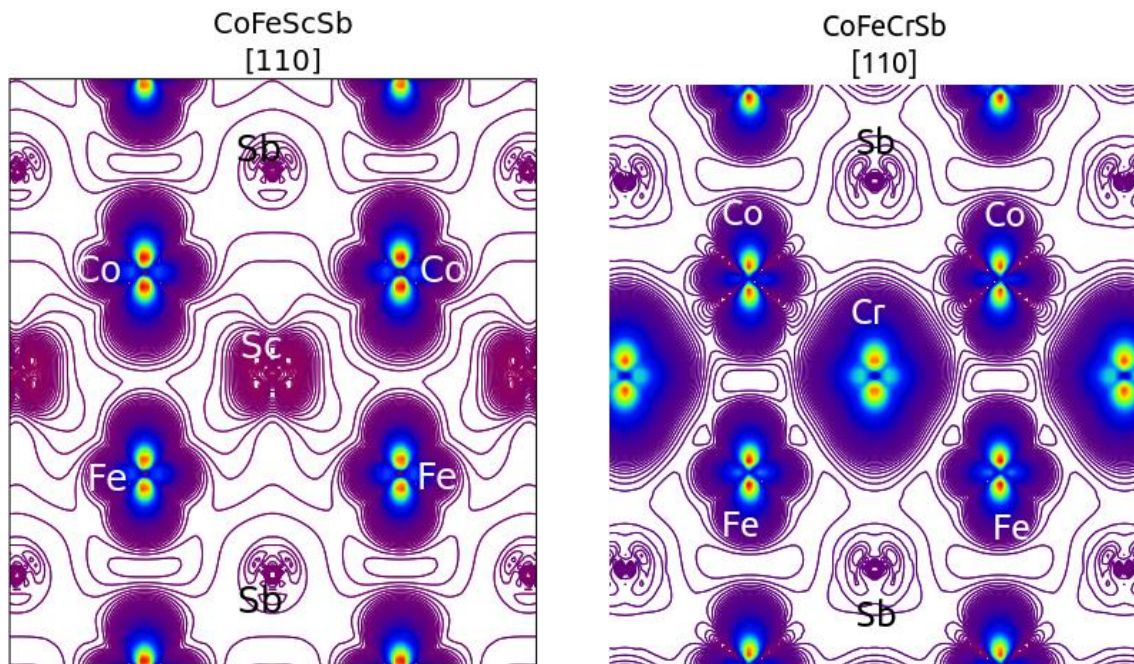


CoFeScAs  
[110]



CoFeCrAs  
[110]





**Figure III.11** La densité de spin pour les composés CoFeYZ (Y = Sc et Cr, et Z = P, As, et Sb).

### III.5.2.2. Température de Curie

Dans un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique, la température de Curie ou point de Curie est la température à laquelle le matériau perd son aimantation spontanée. Au-dessus de cette température, le matériau est dans un état désordonné dit paramagnétique (non-magnétique).

Nous avons obtenu les températures de Curie  $T_C$  pour chacun des composés étudié en adoptant le modèle présenté précédemment [36, 37] où  $T_C$  est estimée par la relation linéaire suivante  $T_C = 23 + 181 \times M_{Tot}$  ( $M_{Tot}$  est le moment magnétique total). Les valeurs de  $T_C$  trouvées sont au voisinage de 759 K pour l'ensemble des composés CoFeCrZ (Z = P, As, et Sb), tandis que celles de CoFeScZ (Z = P, As, et Sb) es égale à 204 K, 205 K.08, 206.89 K, respectivement

### III.6. Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques d'un matériau sont étroitement liées aux vibrations du réseau et la propagation des phonons, la détermination de ces propriétés est basée sur la connaissance de l'équation d'état (EOS).

Le calcul des propriétés thermodynamiques des matériaux est très important dans le domaine de la physique des solides et les applications industriels. En outre, d'enquêter sur ces propriétés est d'un grand intérêt d'étendre nos connaissances sur leur comportement spécifique lorsque les matériaux sont soumis à l'effet de la haute pression et de la haute température d'environnement.

### III.6.1. Model quasi-harmonique de Debye

Le modèle quasi-harmonique de Debye nous permet d'obtenir toutes les quantités thermodynamiques des points (volume-énergie) calculés, dans lequel la fonction Gibbs non équilibrée  $G^*(V;P;T)$  est exprimée comme suit :

$$G^*(V;P;T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta_D(V);T] \quad (\text{III.28})$$

Où  $E(V)$  est l'énergie totale par cellule unitaire,  $PV$  correspond à la condition de pression hydrostatique constante,  $\theta_D(V)$  est la température de Debye, et  $A_{vib}$  est l'énergie libre de Helmholtz vibratoire. Conformément au modèle quasi-harmonique de Debye, la densité des états de phonons  $A_{vib}$  est donnée par [38] :

$$A_{vib}(\theta_D;T) = nK_B T \left[ \frac{9\theta_D}{8T} + 3\ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad (\text{III.29})$$

Où  $n$  est le nombre d'atomes par unité formulaire,  $K_B$  est la constante de Boltzmann, et  $D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$  représente l'intégrale de Debye. Pour un solide isotrope, la température de Debye  $\theta_D$  est exprimée par la formule suivante [38, 39] :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K_B} (6\pi^2 V^{1/2} n)^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (\text{III.30})$$

Où  $M$  est la masse moléculaire par motif élémentaire,  $B_s$  est le module de compressibilité adiabatique qui est approché par la compressibilité statique [40] :

$$BS \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{III.31})$$

$f(\sigma)$  et  $B_s$  sont mentionnées dans les références [41, 42], respectivement. Par conséquent, la fonction Gibbs non équilibrée  $G^*(V;P;T)$  en tant qu'une fonction de  $(V;P;T)$  peut être minimisée par rapport au volume  $V$ .

$$\left[ \frac{\partial G^*(V;P;T)}{\partial V} \right]_{P,T} = 0 \quad (\text{III.32})$$

En résolvant l'équation (III.32), nous obtenons l'équation thermique (EOS) , la capacité thermique à volume constant de  $C_V$  et les coefficients de dilatation thermique  $\alpha$  sont donnés par [44] :

$$C_V = 3nk \left[ 4D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_D / T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad (\text{III.33})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{III.34})$$

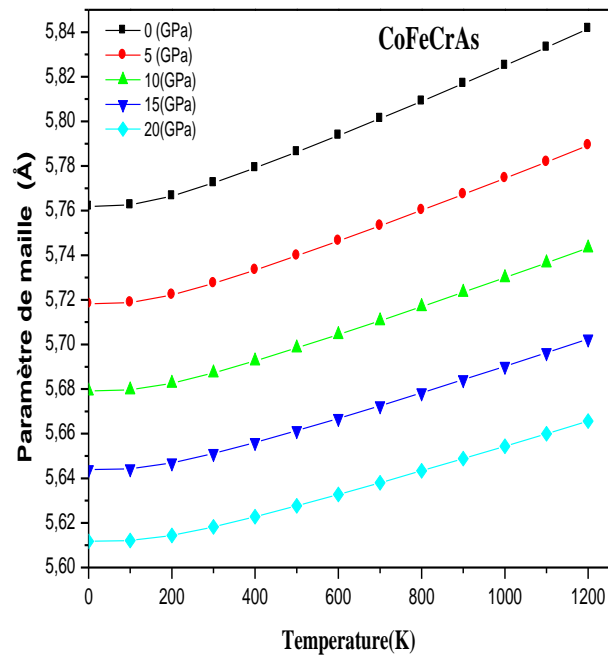
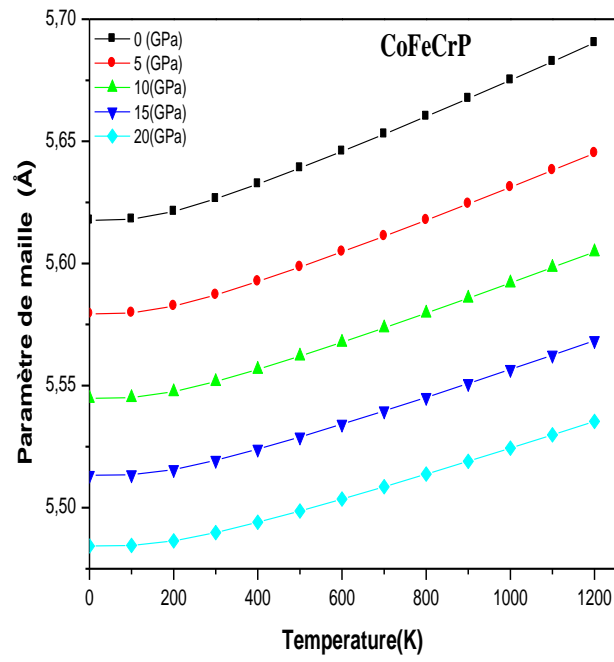
Où  $\gamma$  est le paramètre de Grüneisen qui est définie comme suit :

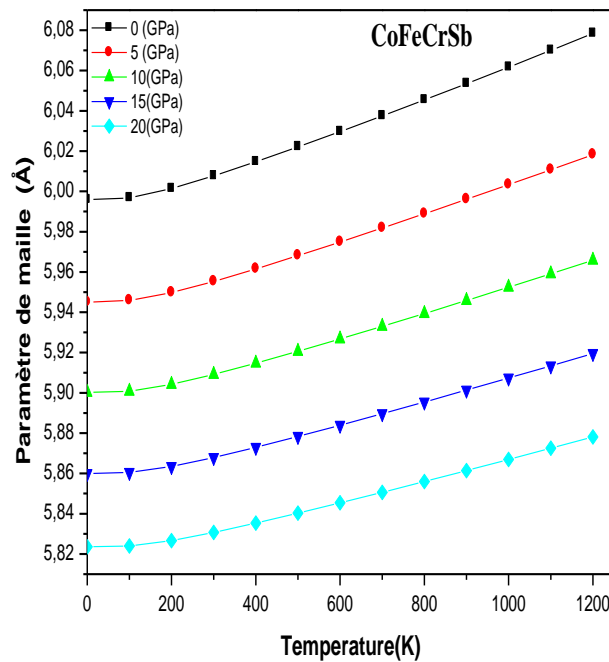
$$\gamma = \frac{-d \ln \theta_D (V)}{d \ln V} \quad (\text{III.35})$$

Le modèle quasi-harmonique de Debye est employé dans cette prédiction pour calculer les propriétés thermiques des composés CoFeCrZ ( $Z = \text{P, As, et Sb}$ ) dans la phase ferromagnétique. Pour cela, nous avons déterminé premièrement les propriétés structurales à la température théorique et à la pression ambiante ( $T = 0 \text{ K}$  et  $P = 0 \text{ GPa}$ ), ensuite nous avons déduit les propriétés thermodynamiques en fonction de la température et de la pression à l'aide des relations standards de la thermodynamique.

Pour étudier les propriétés thermodynamiques des alliages CoFeCrZ ( $Z = \text{P, As, et Sb}$ ), nous appliquons notamment le modèle quasi-harmonique de Debye qui est implémenté dans le programme Gibbs [9]. Le but de cette analyse est de déterminer l'évolution des propriétés macroscopiques en fonction de la température comme, le paramètre de maille ( $a_0$ ), le module de compressibilité ( $B_0$ ), et la capacité calorifique à volume constant ( $C_V$ ). Les propriétés thermiques sont déterminées dans la gamme de température entre 0 et 1200 K, ainsi que l'effet de pression est imposé dans l'intervalle 0 à 20 GPa, où les points de pression sont pris avec un pas de 5 GPa.

La relation entre le paramètre de maille et la température à différentes pressions est clairement illustrée dans la Figure III.12, on observe que le paramètre de maille augmente de manière quasi-linéaire en fonction de la température, mais le taux d'augmentation est très modéré en faisant augmenter la pression. D'une autre façon, le paramètre de maille est inversement proportionnel à la croissance de la pression pour une température donnée.

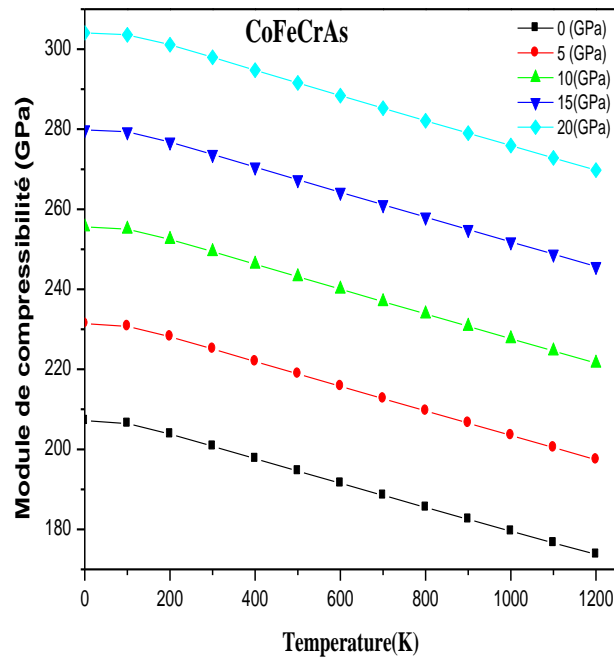
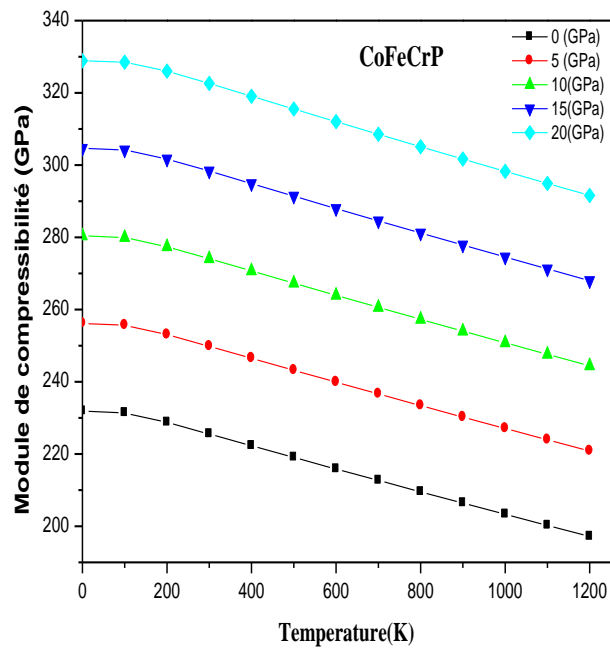




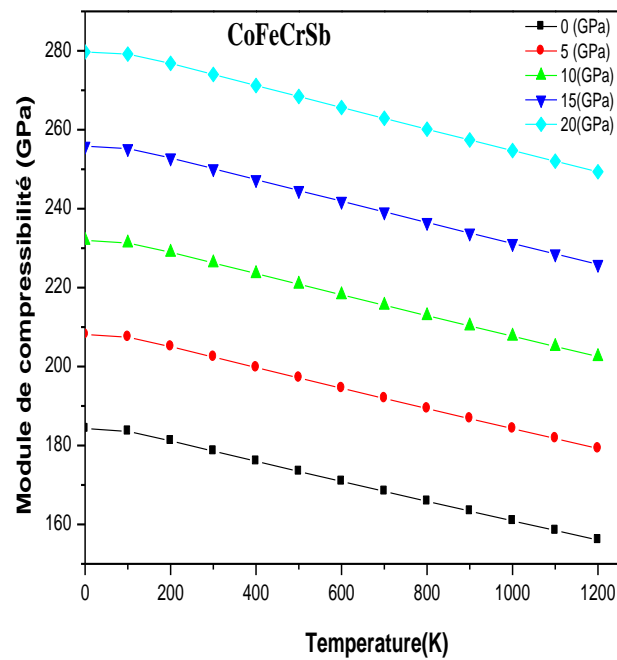
**Figure III.12** La variation de paramètre de maille (en Å) en fonction de la température, et à des différentes pressions pour les composés CoFeCrZ ( $Z = P, As,$  et Sb).

La Figure III.13 montre l'évolution du module de compressibilité en fonction de température dans la gamme de 0 à 1200 K prise à des différentes pressions (0 GPa, 5 GPa, 10 GPa, 15 GPa, et 20 GPa). Nous pouvons voir très clairement que le module de compressibilité est presque constant dans l'intervalle de 0 à 100 K, tandis qu'à partir d'une température supérieure à 100 K, le module de la compressibilité diminue avec l'augmentation de la température pour chaque pression donnée.

Les résultats obtenus sont dus au l'effet de la pression croissante sur la matière semblablement à la diminution de la température ( $P = 0$ ), ces résultats du module de compressibilité signifient l'augmentation de la température au sein d'un matériel provoque une réduction de sa dureté.



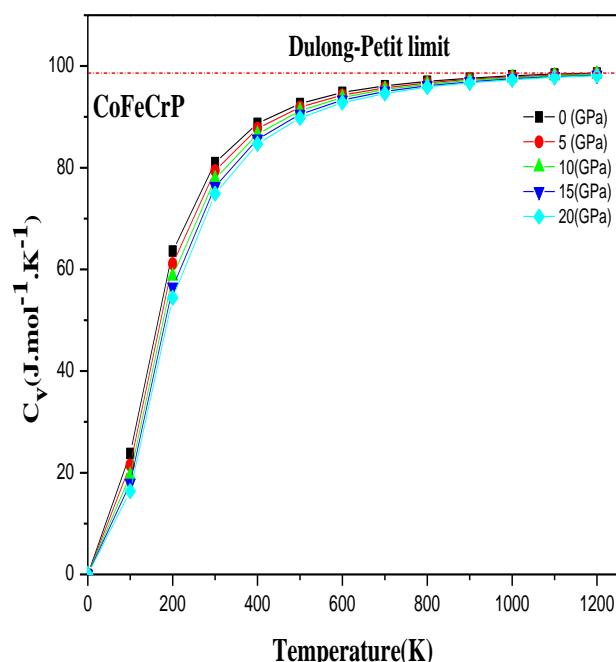


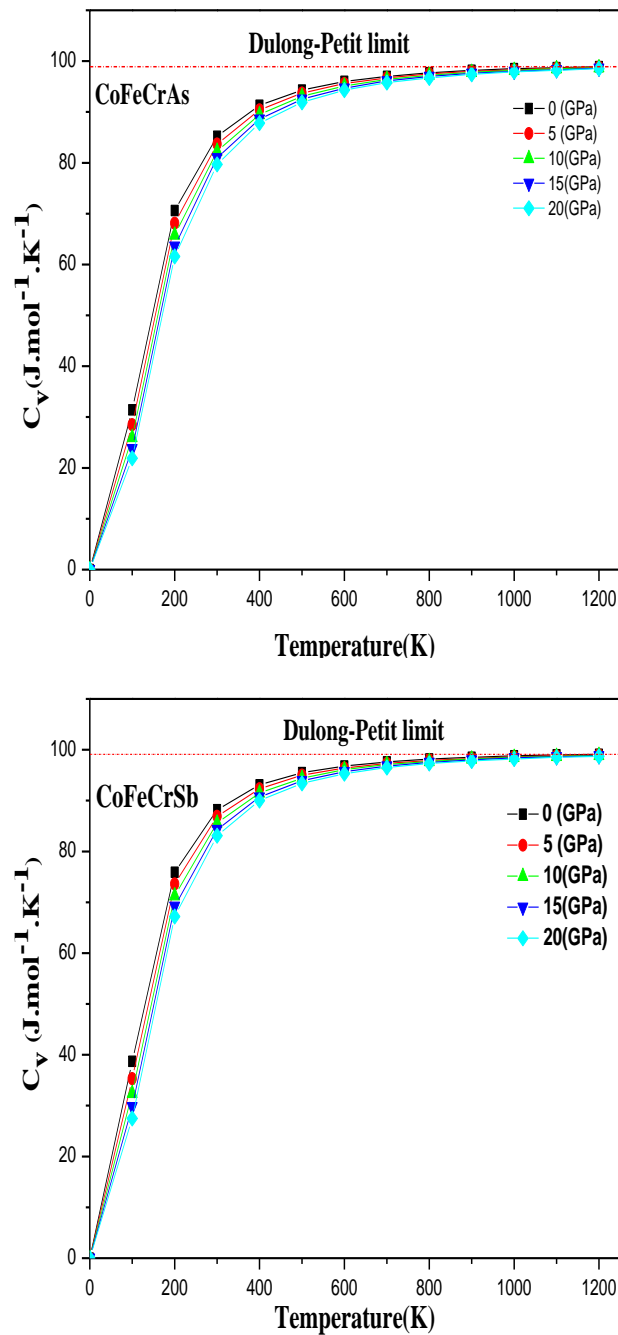


**Figure III.13** La variation du module de compressibilité (en GPa) en fonction de la température, et à des différentes pressions pour les composés CoFeCrZ (Z = P, As, et Sb).

La chaleur spécifique d'un matériau est une autre propriété thermique importante qui est essentiellement due au mouvement de vibration des ions. Le mouvement des électrons libres correspond à une petite partie de la chaleur qui devient importante à haute température, en particulier dans les métaux de transition qui ont des couches électroniques incomplètes.

La capacité thermique d'une substance est une mesure dans laquelle se stocke la chaleur. A chaque fois que nous fournissons de la chaleur à un matériau, il va nécessairement entraîner une augmentation de la température, d'où sa capacité calorifique nous donne un aperçu pour prédire les propriétés vibrationnelles qui sont nécessaires pour de nombreuses applications.





**Figure III.14** La variation de capacité thermique  $C_V$  en fonction de la température, et à des différentes pressions pour les composés  $\text{CoFeCrZ}$  ( $Z = \text{P, As, et Sb}$ ).

Nous présentons dans la Figure III.14 la relation entre la capacité de chaleur à volume constant  $C_V$  et la température pour les composés  $\text{CoFeCrZ}$  ( $Z = \text{P, As, et Sb}$ ) prise à des points de pression de 0, 5, 10, 15, et 20 GPa.

D'après la Figure III.14, on remarque que la chaleur spécifique ( $C_V$ ) augmente considérablement avec la température dans le domaine des basses températures, puis l'augmentation devient lente dans le domaine des hautes températures jusqu'à ou elle atteint la limite de Dulong et Petit, ce comportement a été déjà prévu dans la théorie.

La chaleur spécifique ( $C_V$ ) garde le même comportement en fonction de la température pour les trois composés étudiés; à des hautes températures, le modèle de Debye joint la limite classique de Dulong et Petit avec  $C_V$  égale à  $3R$  [45], où cette limite est apparue au delà de 900 K pour l'ensemble des composés. En addition,  $C_V$  au voisinage de la limite classique de Dulong et Petit vaut 98.6, 98.9, et 99.1 J/mol K pour CoFeCrP, CoFeCrAs, et CoFeCrSb, respectivement. En dehors de cette limite de Dulong et Petit ( $< 900$  K) et dans la région des basses températures, la variation de la capacité thermique à volume constant ( $C_V$ ) est proportionnelle à  $T^3$ .

### III.7. Propriétés optiques

Pour avoir un grand intérêt technologique, un développement de nouveaux dispositifs pour l'optoélectronique et magnéto-optique il est nécessaire d'étudier les propriétés optiques des matériaux. Ces propriétés sont dues à l'interaction d'un solide avec une onde électromagnétique de fréquence variable, où le calcul de ces propriétés est fait à partir de la fonction diélectrique complexe.

Les paramètres optiques sont importants pour découvrir les performances de nouvelles diapositives, en particulier pour les applications en optoélectroniques, en magnéto-optiques, dans les énergies renouvelables et dans les cellules solaires. Pour cette raison nous avons calculé les différentes grandeurs optiques pour les alliages quaternaires CoFeCrZ (Z = P, As, et Sb) et CoFeScP telles que la fonction diélectrique (partie réelle et partie imaginaire), l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption, la réflectivité et la conductivité optique.

#### III.7.1. Fonction diélectrique

L'interaction rayonnement-matière provoquera des transitions électroniques, les propriétés optiques d'un solide peuvent être décrites en termes de sa fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  qui caractérise la réponse linéaire du matériau soumis à un champ électromagnétique externe, et par conséquent elle régit le comportement de propagation d'un rayonnement dans un milieu. Dans le cas d'un champ statique, la fonction diélectrique dépendant de la fréquence est une grandeur réelle, par contre le cas d'un champ dynamique, la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  est une fonction complexe [46] donnée par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III.36})$$

Où  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$  sont la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique, respectivement.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique représente l'absorption optique dans le milieu, qui peut être calculée à partir des éléments matriciels du moment entre les états électroniques occupés et inoccupés dans la première zone de Brillouin. La partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique est décrite par la relation suivante [47] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \left\{ \int_{BZ} d^3k |M_{cv}(k)|^2 \delta[E_c(k) - E_v(k) - \hbar\omega] \right\} \quad (\text{III.37})$$

La partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  est déduite à partir de la partie imaginaire de la fonction diélectrique à travers la relation de Kramers-Kronig [48, 49]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{III.38})$$

Où  $\omega$  est la fréquence et  $P$  est la partie principale de l'intégrale de Cauchy.

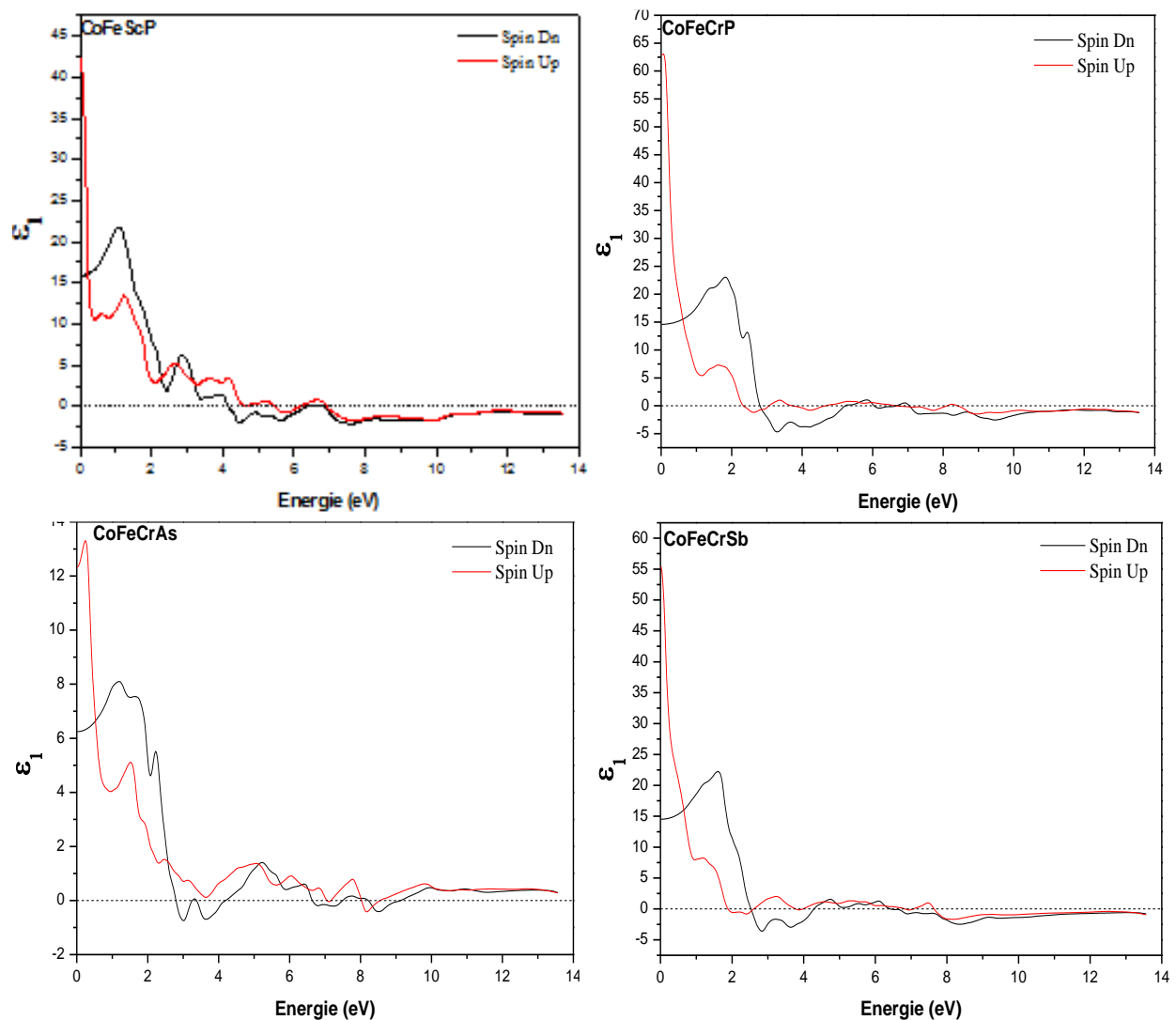
La Figure III.15 présente la partie réelle de la fonction diélectrique, la première chose qu'on peut extraire de cette figure c'est la valeur statique  $\varepsilon_1(0)$  qui correspond à la valeur de la partie réelle prise à une énergie de valeur zéro. Les composés CoFeCrZ (Z = P, As, et Sb) et CoFeScP ont une nature semi-conductrice dans les spins minoritaires (caractère métallique pour les spins majoritaires), où les valeurs de  $\varepsilon_1(0)$  pour ces composé sont listées dans le tableau III.7.

**Tableau III.7** Les valeurs de la constante diélectrique statique  $\varepsilon_1(0)$  pour les composés Heuslers quaternaires de CoFeCrZ (Z = P, As et, Sb) et CoFeScP, prises dans le cas des spins minoritaires.

Composé	CoFeCrP	CoFeCrAs	CoFeCrSb	CoFeScP
$\varepsilon_1(0)$	14.59	6.24	14.51	15.88

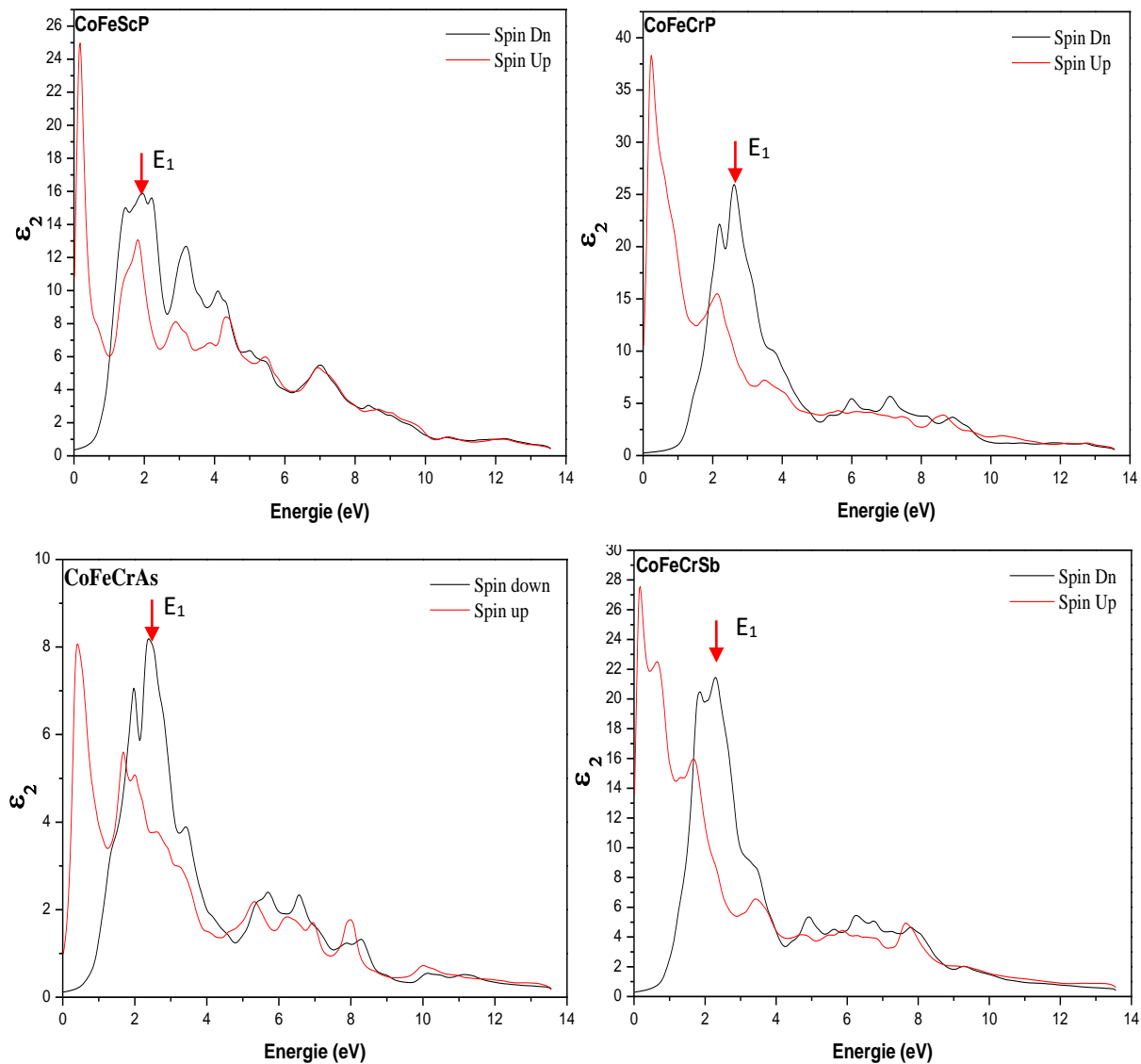
On remarque un pic important au point énergétique d'environ 1 eV pour le composé CoFeScP, suivie par une forte décroissance jusqu'à ce que  $\varepsilon_1(\omega)$  devienne négative dans la partie qui commence à partir de la valeur d'énergie 4eV, où cette décroissance est interprétée par le fait que les photons sont amortis (amortissement des ondes électromagnétiques).

Les composés CoFeCrP et CoFeCrSb dévoilent un pic à 2 eV qui est suivi par des petites oscillations autour de 0eV sauf pour le composé CoFeCrAs où le pic décale vers les basses énergies dans les environs de 1.5 eV. La valeur positive de la fonction diélectrique explique que les photons propagent à travers le composé et quand la fonction diélectrique devient négative, c'est-à-dire l'onde électromagnétique est amortie.



**Figure III.15** La partie réelle de la fonction diélectrique  $\epsilon_1(\omega)$  des composés Heuslers quaternaires  $\text{CoFeCrZ}$  ( $Z = \text{P, As, et Sb}$ ) et  $\text{CoFeScP}$  pour le cas des spins majoritaires et les spins minoritaires.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique est reportée dans la Figure III.16 ; on observe dans le graphe l'apparition du gap énergétique obtenu dans la structure de bande pour les spins minoritaires, suivie par plusieurs pics distingués dans la gamme d'énergie entre 0 et 8 eV. À l'aide de la structure de bandes et la densité d'état entamées dans les paragraphes précédents nous avons identifié ces différents pics comme des transitions d'inter-bandes, d'où on remarque des pics de hauteur importante de  $E_1$  qui sont situés à 2.60 eV, 2.20 eV, 2.40 eV, et 2.30 eV pour les composés  $\text{CoFeCrP}$ ,  $\text{CoFeScP}$ ,  $\text{CoFeCrAs}$ , et  $\text{CoFeCrSb}$ , respectivement. Ces pics proviennent généralement de la transition directe des électrons de valence qui occupent les états  $3d\text{-Co}$ ,  $3d\text{-Fe}$ , et  $3d\text{-Cr}$  vers les états  $3d\text{-Co}$ ,  $3d\text{-Fe}$  et  $3d\text{-Cr}$  de la partie inférieure de la bande de conduction pour les composés  $\text{CoFeCrZ}$  ( $Z = \text{P, As, Sb}$ ), tandis que dans le composé  $\text{CoFeScP}$  la transition directe qui traduit ce pic entre les états  $3d\text{-Co}$  et  $3d\text{-Fe}$  de la bande de valence et ceux de la bande de conduction.



**Figure III.16** La partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\epsilon_2(\omega)$  des composés Heuslers quaternaires CoFeCrZ (Z = P, As, et Sb) et CoFeScP pour le cas des spins majoritaires et les spins minoritaires.

Après que la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  et la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction complexe diélectrique sont déterminées, on peut déterminer d'autres constantes diélectriques telles que la réflectivité ( $R$ ), l'indice de réfraction ( $n$ ), et le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ).

### III.7.2. Indice de réfraction

L'indice de réfraction d'un matériau est habituellement rencontré sous sa forme réelle. Néanmoins, on peut le rencontrer sous sa forme complexe.

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{III.39})$$

Avec  $N$  l'indice de réfraction complexe,  $n$  l'indice de réfraction réel,  $k$  le coefficient d'extinction du matériau.

L'indice de réfraction caractérise la vitesse de propagation d'une radiation monochromatique dans le matériau et est directement relié à la fonction diélectrique du matériau qui est défini par la relation suivante :

L'indice de réfraction  $n(\omega)$  est obtenu directement par :

$$n(\omega) = \left[ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.40})$$

Pour les faibles fréquences ( $\varepsilon \approx 0$ ) la relation (III.40) devient :

$$n(0) = \sqrt{\varepsilon(0)} \quad (\text{III.41})$$

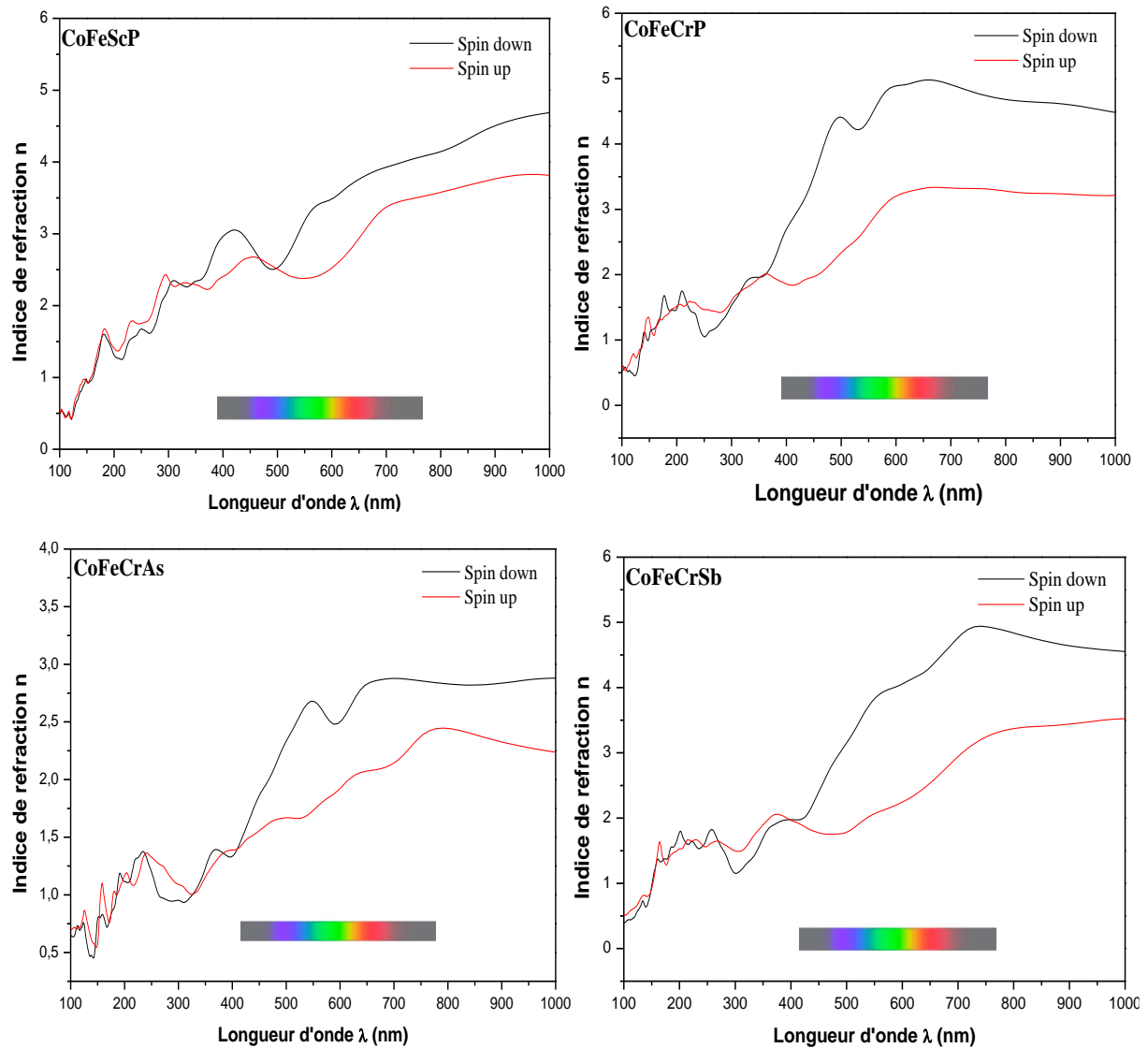
**Tableau III.8** Les valeurs de l'indice de réfraction statique  $n(0)$  pour les composés Heuslers quaternaires de CoFeCrZ (Z = P, As et, Sb) et CoFeScP, prises dans le cas des spins minoritaires.

Composé	CoFeCrP	CoFeCrAs	CoFeCrSb	CoFeScP
$n(0)$	3.82	2.49	3.80	3.98

L'indice de réfraction est une propriété optique très importante puisque cette valeur détermine la quantité de lumière qui sera réfléchiée en atteignant l'interface, ainsi que l'angle critique pour la réflexion interne totale dans les dispositifs optiques tels que Photonic cristaux, guides d'ondes et cellules solaires.

Le tracé de l'indice de réfraction de ces composés CoFeCrZ (Z = P, As et Sb) et CoFeScP est montré dans la Figure III.17, l'indice de réfraction de fréquence zéro  $n(0)$  des alliages sont énumérés dans le Tableau (III.8).

On peut voir que l'indice de réfraction augmente en fonction de la longueur d'onde, on remarque des pics dans la région UV avec un pic important  $n = 4.41, 2.68$  et  $3.05$  qui correspond à la longueur d'onde  $498 \text{ nm}$ ,  $547 \text{ nm}$  et  $421 \text{ nm}$  pour les composés CoFeCrP, CoFeCrAs et CoFeScP, respectivement dans la région visible par contre ce pic disparu pour le composé CoFeCrSb.



**Figure III.17** L'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde des composés Heuslers quaternaires CoFeCrZ ( $Z = P, As, et Sb$ ) et CoFeScP pour le cas des spins majoritaires et les spins minoritaires.

### III.7.3. Coefficient d'Absorption

Le coefficient d'absorption dépendant de la fréquence est défini comme une partie d'énergie du rayon incident qui est absorbée dans une longueur unitaire du cristal, il peut également être calculé par la formule suivante [50]:

$$\alpha(\omega) = 2\omega k(\omega) \quad (\text{III.42})$$

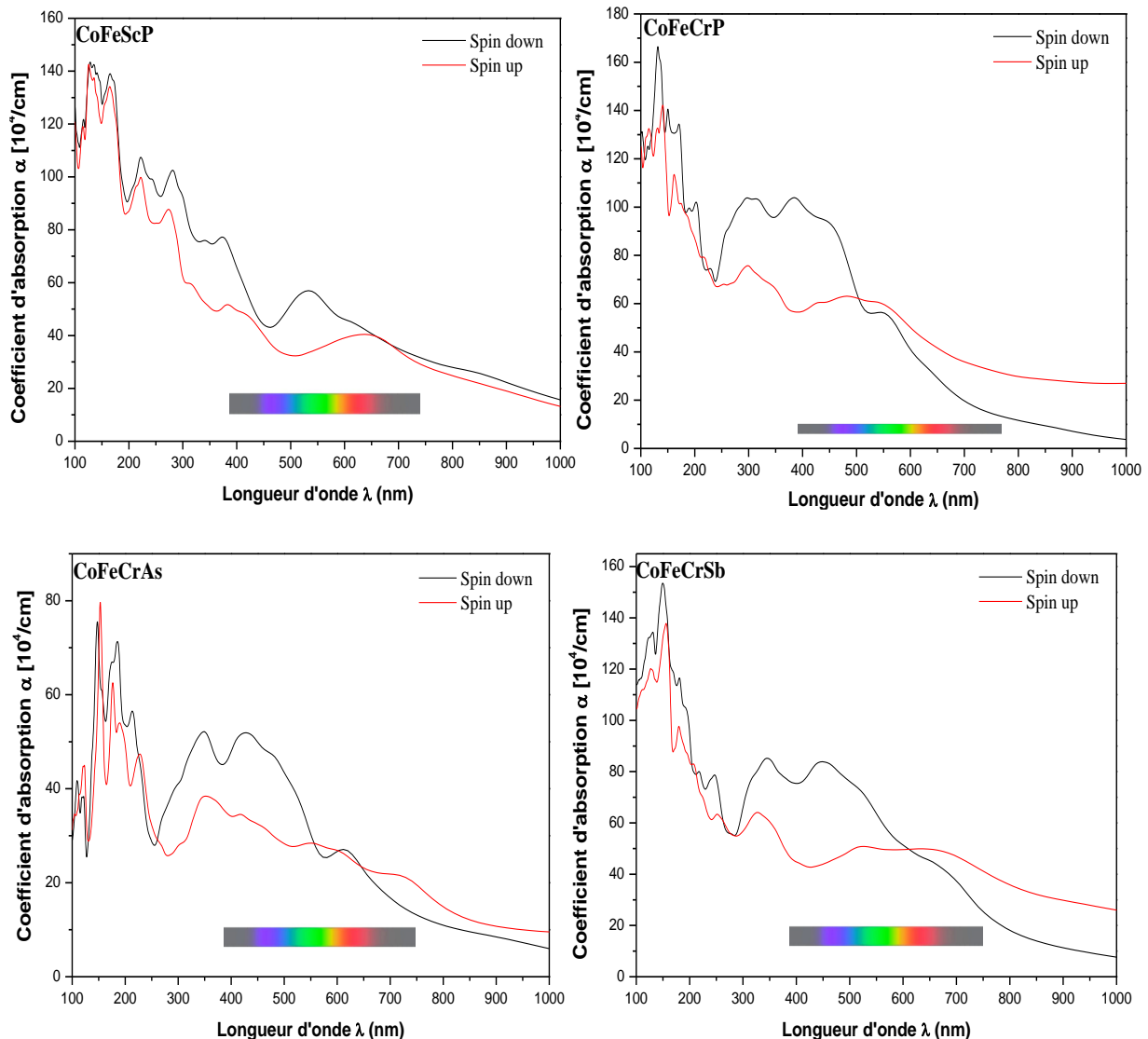
Le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  dépend de la partie imaginaire, de l'indice de réfraction complexe  $k(\omega)$ .

D'après la figure III.18, on remarque une forte absorption dans la région UV pour tous les composés présentés ci-dessous. Dans la région visible, on observe une légère absorption avec



l'apparition des pics à 381 nm et 551 nm pour le composé CoFeCrP, 426 nm et 615 nm pour le composé CoFeCrAs et 446 nm et 650 nm pour le composé CoFeCrSb, puis l'absorption est diminuée à partir du dernier pic pour ces composés.

Le composé CoFeScP a une faible absorption dans la région du visible avec un seul pic à 530 nm (Couleur vert) suivi par une diminution de coefficient d'absorption dans l'infrarouge.



**Figure III.18** Le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde des composés Heuslers quaternaires CoFeCrZ (Z = P, As, et Sb) et CoFeScP pour le cas des spins majoritaires et les spins minoritaires.

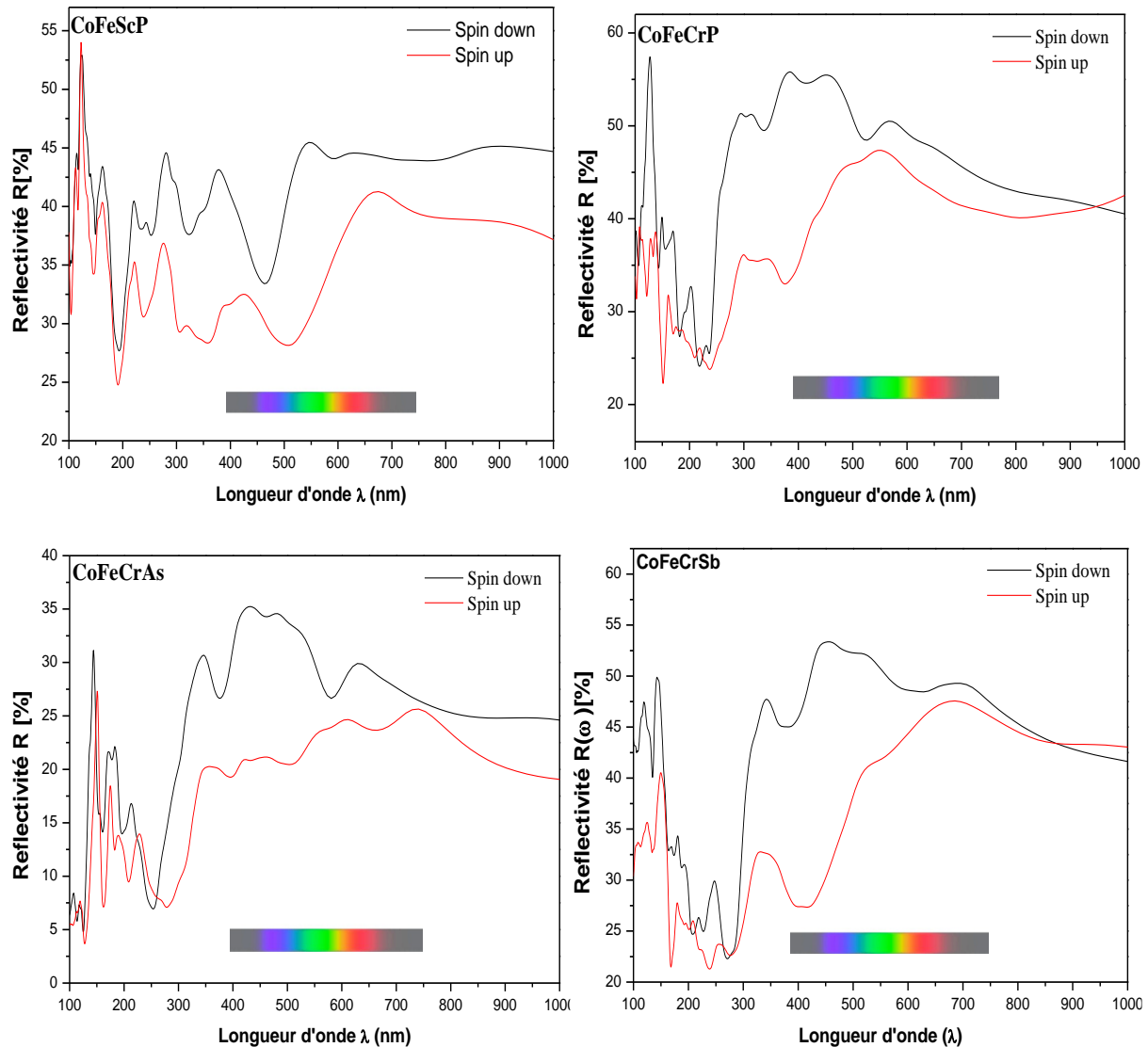
### III.7.4. Réflectivité

La réflectivité est l'un des facteurs importants qui décrivent la réponse optique des solides, il est défini comme un rapport de l'intensité du rayon réfléchi sur l'intensité du rayon incident à l'incidence normale de l'onde électromagnétique sur le système, il est en fonction de l'indice de réfraction et est donné par la relation suivante :

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{III.43})$$

Où,  $n(\omega)$  et  $k(\omega)$  sont les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction complexe, respectivement [51, 52].

La Figure III.19 présente la réflectivité en fonction de longueur d'onde pour les composés Heuslers quaternaires  $\text{CoFeCrZ}$  ( $Z = \text{P, As et Sb}$ ) et  $\text{CoFeScP}$ .



**Figure III.19** La réflectivité en fonction de la longueur d'onde des composés Heuslers quaternaires  $\text{CoFeCrZ}$  ( $Z = \text{P, As, et Sb}$ ) et  $\text{CoFeScP}$  pour le cas des spins majoritaires et les spins minoritaires.

On remarque dans la région Ultra-Violette (UV) des fortes oscillations avec une réflectivité très importante qui égal à 57 % pour le composé  $\text{CoFeCrP}$ , 31 % pour le composé  $\text{CoFeCrAs}$ , 49% pour le composé  $\text{CoFeCrSb}$  et 52 % pour le composé  $\text{CoFeScP}$ .

La réflectivité ( $R$ ) montre une forte baisse dans l'intervalle 150-250 nm de longueur d'onde pour tous les composés, dans la région du visible la réflectivité présente plusieurs pic

important pour les quatre composés de 45%, 57%, 35 et 55% qui correspond au longueur d'onde 545 nm, 382 nm, 430 nm et 498 nm pour les composés CoFeScP, CoFeCrP, CoFeCrAs et CoFeCrSb, respectivement.

Donc le cas de composé CoFeScP la réflectivité garde un taux de 45 % dans la gamme de l'infrarouge, par contre elle diminue dans le reste des composés.

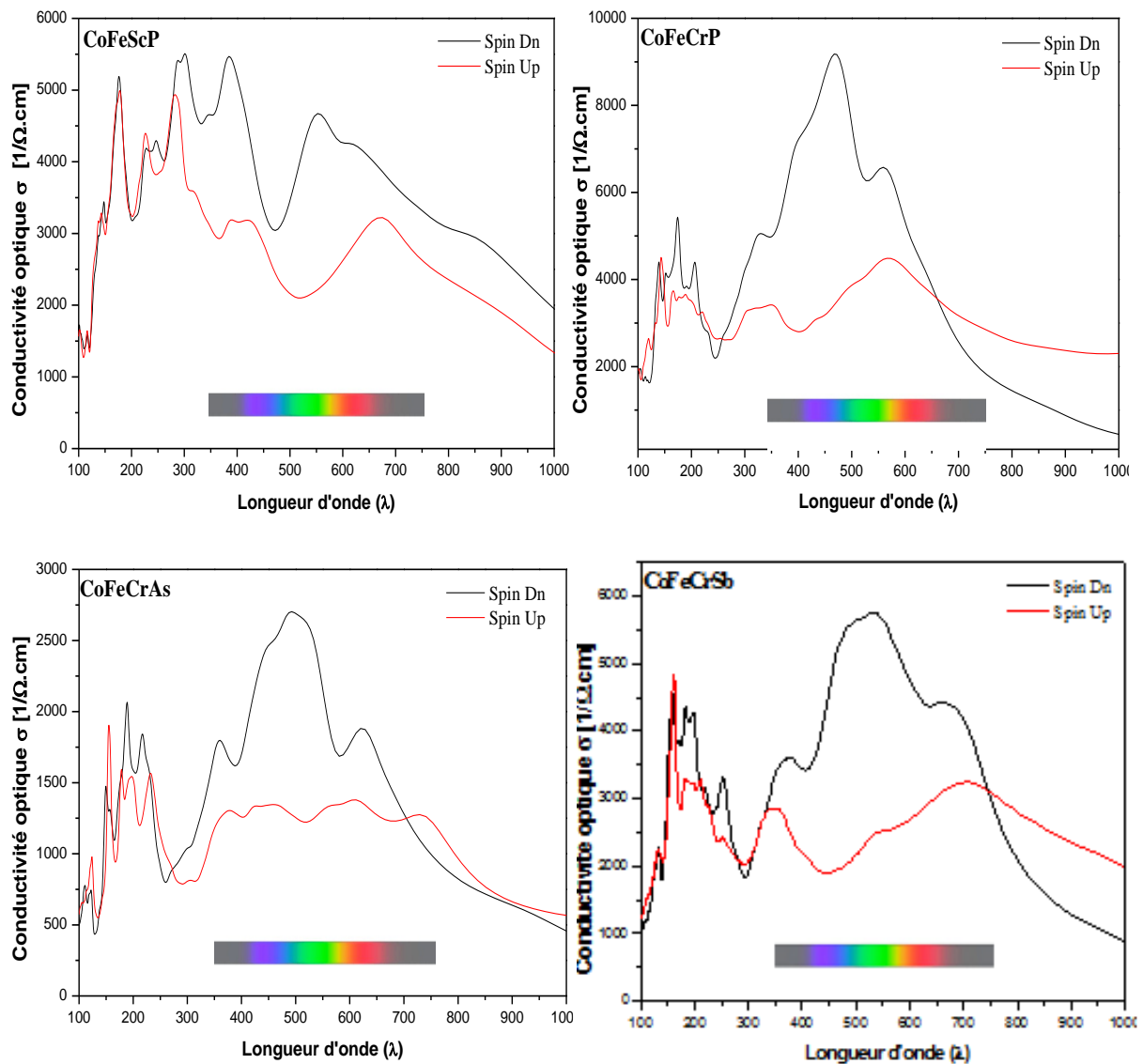
### III.7.5. Conductivité optique

La quantité mesurable de substance réfléchissante optique et le caractère de la fréquence dépendante sont estimés et décrits en conséquence par le facteur de la conductivité optique; ce facteur est une grandeur complexe qui est donné par l'expression suivante :

$$\sigma(\omega) = n(\omega)\alpha(\omega)\frac{\omega}{2\pi} \quad (\text{III.43})$$

Où,  $n(\omega)$  et  $\alpha(\omega)$  sont respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption.

Les conductivités optique calculées dans la gamme de longueur d'onde entre 100 et 1000 nm , on utilisant la formule précédente, ces variations présentent des pics importants qui sont les pics due à la fréquence de plasmon qui nous renseigne sur le nombre d'électron qui passe de la bande de valence vers la bande de conduction. Nous avons représenté les allures des conductivités optiques par les figures III.20, les spectres de la conductivité présentent des pics important avec des largeurs pour les différentes alliages sont représentés dans le spectre du visible.



**Figure III.20** La conductivité optique en fonction de la longueur d'onde des composés Heuslers quaternaires CoFeCrZ ( $Z = \text{P}, \text{As}, \text{et Sb}$ ) et CoFeScP pour le cas des spins majoritaires et les spins minoritaires.

## Bibliographie

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D.Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, Technical University, Vienna, (2008).
- [2] P.Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev, 136, pp. 864-871 (1964).
- [3] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev, A 140, pp. 1133-1138 (1965).
- [4] J.P. Perdew, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J and C. Fiolhais, Phys. Rev, B 46, pp. 6671-6687(1992).
- [5] J.C. Slater, Adv. Quant. Chem, 1, pp.55-64 (1964),
- [6] J.P.Perdew, K.Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett.77, pp. 3865-3868 (1996).
- [7] J.P. Perdew and Y.Wang, Phys. Rev, B45, pp. 13 244-13 249 (1992).
- [8] Otero-de-la Roza, A. and V. Luaña, Comput. Phys. Commun, 180, pp. 800-812(2009).
- [9] M. A. Blanco, E. Francisco and V. Luaña, Comput. Phys Commun, 158, pp. 57-72 (2004).
- [10] F.D. Murnaghan. Proc Natl Acad Sci USA, 30, pp. 244-247(1947).
- [11] L. Xiong, L. Yi and G. Y. Gao, J.Magn.Magn.Mater, 360, pp. 98-103 (2014).
- [12] M.Halder, M.D. Mukadam , K.G. Suresh , S.M. Yusuf , J.Magn.Magn.Mater, 377 , pp. 220-225(2015).
- [13] Q.Gao, L.Li, G.Lei, J.Deng, X.Hu, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 379,pp. 288–293 (2015) .
- [14] M. Singh, H.S. Saini, J. Thakur, A.H. Reshak, M.K. Kashyap, J. Alloys Compd, 580 pp. 201-204 (2013).
- [15] K.Ozdogan, E.Sasioglu and I.Galanakis, J.Appl.Phys.113, pp. 193903(1-6) (2013).
- [16] S. Ishida, S. Kashiwagi , S. Fujii and S. Asano, J. Phys. B 215,pp. 140-148(1995).
- [17] G.J.Ackland, Rep.Prog.Phys, 64, pp. 483-516 (2001).
- [18] L.D.Landau, E.M.Lifshitz, "Theory of Elasticity", 3rd English, ed. (Nauka, Moscow, 1987), pp. 1–195(1987).
- [19] M.J.Mehl, J.E.Osburn, D.A.Papaconstantopoulous, M.B.Klein, Phys. Rev, B 41, pp. (10 314-10323) (1990).
- [20] M. Gilleßen, these de doctorat sciences , de l'Université RWTH Aachen , (2009)
- [21] Wang, S. Yip, S. R. Phillpot, and D. Wolf, Phys. Rev. Lett, 71, pp. 4182-4185 (1993).
- [22] M. Born and K. Huang, " Dynamical Theory and Experiment I ", ed. Springer Verlag, Berlin, pp. 1–415(1982).
- [23] D.C. Wallace, " Thermodynamics of Crystals " , ed. (Dover Publications ,INC ,Wiley ),Mileona. New York, pp. 1–484(1972).
- [24] O.Beckstien, J.E.Klepeis,G.L.W.Hart,O.Pankratov, Phy.Rev, B63,pp. 134112(1-12) (2001).
- [25] J. F. Nye, Physical Properties of Crystals , Clarendon, Oxford, UK (1957).
- [26] J.F. Nye, Physical Properties of Crystals, Oxford University Press (1985)
- [27] J.P.Perdew, J.A.Chevary, S.H.Vosko, K.A.Jackson, M.R.Pederson,D.J.Singh and C. Fiolhais Phys. Rev, B46 , pp. 6671-6687(1992).
- [28] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bakuta, in: I.N. Frantsevich (Ed. Naukova Dumka, **Kiev**, 1983), Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook, NaukovaDumka, Kiev, pp. 60-180 (1982).
- [29] D.G. Pettifor, Mater. Sci. Technol, 8, .pp 345-349(1992).
- [30] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, R.S. Kumar, A.L. Cornelius, M.F. Nicol, A. Svane, A.Delin, B. Johansson, Phys. Rev, B76, .pp , 014107(1-6) (2007).
- [31] E. Schreiber and O. L. Anderson, N. Soga, Elastic Constants and Their Measurements(book) , .pp 82-125(1973).
- [32] P. Wachter, M. Filzmoser, and J. Rebizant, Physica B: Condensed Matter, B293,.pp 199-223 (2001).
- [33] A. Bouhemadou, Philosophical Magazine, **90**, pp. 1623-1638(2010).
- [34] Jérôm Faist, " Introduction à la Physique des Semi-Conducteurs, " Neuchâtel (2001).
- [35] V.Alijani, S.Ouardi, G.H.Fecher, J.Winterlik, S.S.Naghavi, X.Kozina, G.Stryganyuk and C.Felser, Phys.Rev, B84, .pp 224416(1-10) (2011).

- [36] H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, J. Phys. D 40, pp.1507-1523 (2007).
- [37] X.Dai, G.Liu, G.H.Fecher, C.Felser, Y.Li and H. Liu, J.Appl.Phys, 105, pp. 07E90(1- 4) (2009).
- [38] M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, J. Molec. Struct. Theochem, 368, pp. 245-255(1996).
- [39] M. Florez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martin Pendas, Phys. Rev, B 66, .pp 144112(1-8) (2002) .
- [40] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Comput. Phys. Commun, 158, pp. 57-72 (2004).
- [41] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martin Pendas, J. Phys. Chem, 102, pp. 1595-1601(1998).
- [42] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, Phys. Rev, B 63, pp. 094107(1-9)(2001).
- [43] J.P. Poirier, "Introduction to the Physics of the Earth's Interior ",vol.39, ed. Cambridge University Press, Oxford,(2000) .
- [44] R. Hill, Proc. Phys. Soc. London , A65, pp. 349-354(1952).
- [45] A.T. Petit, P.L. Dulong, Ann. Chim. Phys, 10, pp. 395-413(1819).
- [46] N.V.Smith, Phys.Rev, B3, .pp 1862-1878(1971).
- [47] H.Ehrenreich,H.R.Philips,Phys.Rev,128, pp. 1622-1629(1962).
- [48] R. Pandey, S. Sivaraman, J. Phys. Chem. Solids 52 211 (1991).
- [49] S. Asano, N. Yamashita,Y.Nakao, Phys. Status.Solidi, 89, pp. 663-673 (1978).
- [50] D. Penn, Phys. Rev, 128 , pp. 2093-2097(1962).
- [51] M.G. Brika, C.N. Avramb,N.M.Avram, J.Phys.Chem.Solids, 69, pp. 1796-1801(2008).
- [52] M. Fox, " Optical Properties of Solids ", Oxford University Press, pp. 1-57 (2011).

## Conclusion générale

Au cours de cette approche, nous faisons des investigations sur les différentes propriétés physiques des matériaux étudiés à l'aide de la méthode FP-L/APW+lo. Pour ce fait, nous sommes intéressés à étudier les alliages Heusler grâce à leurs intérêts technologiques et industriels.

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés mécaniques (structurales et élastiques), électroniques, magnétiques, et thermodynamiques des composés Heuslers quaternaires CoFeYZ (Y = Cr, Sc, Z = P, As et Sb) ainsi leurs propriétés optiques.

Nous avons commencé à calculer les propriétés structurales dans les trois configurations possibles de la structure LiMgPdSn : à savoir le type Y-(I), le type Y-(II) et le type Y-(III) prises dans la phase ferromagnétique; les résultats obtenues montrent que ces matériaux sont stables dans la phase ferromagnétique de type Y- (I), où tous les paramètres structuraux à l'équilibre sont déterminés dans cette phase ( le paramètre du réseau ( $a_0$ ), le module de compressibilité ( $B_0$ ) et sa première dérivée par rapport à la pression ( $B'$ ). Pour le cas des composés CoFeScZ (Z = P, As, et Sb), les paramètres structuraux obtenus lors de cette étude sont en bon accord avec ceux déterminés par d'autres méthodes théoriques, en revanche la prédiction emportée pour les composés CoFeCrZ (Z = P, As et Sb) est uniquement disponible dans ce travail.

Pour examiner la stabilité structurale des alliages CoFeYZ (Y = Cr, Sc; Z = P, As, Sb), nous avons calculés l'énergie de formation ( $E_f$ ) de chaque composé, tandis que  $E_f$  est trouvée en signe négatif pour l'ensemble des composés; cela signifie que ces composés sont énergétiquement stables et pourraient être expérimentalement synthétisés.

Ensuite nous avons focalisé nos visions sur les propriétés élastiques de ces composés où une évaluation sur les constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ , et  $C_{44}$ ) est faite, d'après l'ensemble de ces résultats élastiques obtenus, d'autres paramètres élastiques sont déterminées. En résultent, les paramètres élastiques évalués (les constantes élastiques et leurs dérivées) ont montré que ces matériaux sont élastiquement stables, anisotropes et classifiés comme des matériaux ductiles.

La deuxième étape de ce modeste travail a été consacrée aux propriétés électroniques, magnétiques, thermodynamiques et optiques, où le bilan des résultats nous a permis de faire les conclusions suivantes:

- L'étude des structures de bandes électroniques montrent que les composés CoFeCrP, CoFeCrAs, CoFeCrSb et CoFeScP ont un caractère demi-métallique complet (HFM), par contre, les composés CoFeScAs et CoFeCrSb sont des quasi demi-métaux.
- La densité d'états donne une explication détaillée sur la contribution des atomes pour des différentes orbitales dans la structure électronique. On a fait une estimation de la polarisation en spin pour chaque composé ; les résultats donnent une polarisation complète (de 100%) pour le cas des composés CoFeCrP, CoFeCrAs, CoFeCrSb, et CoFeScP.
- La densité de charge est aussi calculée sur le plan (110), on a conclu également que les Full-Heuslers sont caractérisés par une mixité de liaison ionique et covalente.
- Les propriétés magnétiques sont estimées en raison de calcul des moments magnétiques locaux de chaque atome ainsi que le moment magnétique total pour chaque composé, ce dernier est observé obéir à la règle de Slater et Pauling pour les composés CoFeCrP, CoFeCrAs, CoFeCrSb et CoFeScP.
- Le moment magnétique est principalement originaire de l'atome Cr pour les alliages CoFeCrZ (Z = P, As, Sb), alors que le moment magnétique total des alliages CoFeScP, CoFeScAs et CoFeScSb vient principalement des éléments de transition Co et Fe. Cela est confirmé dans les contours des densités de spin portées sur le plan (110).
- Les propriétés thermodynamiques ont été à leurs tour étudiées, en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye, cet atout nous a permis de présenter l'évolution du volume, du module de compressibilité et aussi des capacités de chaleur (les capacités calorifiques à volume constant à pression constante) en fonction de la température prise dans la gamme entre 0 et 1200 K et à différentes pressions.
- La prédiction des propriétés optiques pour ces matériaux est vouée sur le calcul de la fonction diélectrique pour les deux parties (partie réelle et partie imaginaire), de l'indice de réfraction, la réflectivité, la conductivité optique et de coefficient d'absorption. Les différents résultats obtenus pour cette propriété montrent que nos composés sont des matériaux idéals pour les applications magnéto-optiques.

À partir de tous ces résultats, il est évident que les composés Heuslers quaternaires étudiés sont des très bons candidats pour les futures applications dans les domaines de la spintronique et de la magnéto-optique.



En perspective, nous proposons d'élargir cette étude dans trois voies :

- ✓ Effectuer un calcul des phonons afin de confirmer la stabilité de ces matériaux.
- ✓ Prédire l'évolution des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques en fonction de la température.
- ✓ Réaliser des travaux expérimentaux sur l'élaboration et la caractérisation de ces matériaux.

## Annexe

### Production scientifique durant ma formation doctorale :

#### Publications

**2017** Half-metallic ferromagnets behavior of a new quaternary Heusler alloys  $\text{CoFeCrZ}$  ( $Z = \text{P, As and Sb}$ ): Ab-initio study, **Journal of Alloys and Compounds**, Volume 731, October 2017.

**Auteurs:** **A.Bahnes**, A. Boukortt, H.Abbassa, D.E. Aimouch, R.Hayn and A.Zaoui

**2017** Effect of Potassium and Erbium co-doping on the structural, electronic, optical and magnetic properties of Zinc oxide , **International Journal for Light and Electron Optics**, Volume 144, September 2017.

**Auteurs:** D.E. Aimouch, Said Meskine, **Aicha Bahnes**, A. Boukortt and Ali Zaoui.:

### Communications nationales et internationales effectuées durant ma formation doctorale :

**2014** 11<sup>ème</sup> Congrès National de la Physique et de ses Applications Université Saad Dahlab-BLIDA 1 « CNPA'2014 » 21 .22 et 23 Decembre 2014.

**Communication Poster:** « Ab initio study of the electronic structure and magnetism in antiferromagnetic full Heusler compounds  $\text{Ru}_2\text{MnZ}$  ( $\text{Ge, Si}$ ) ».

**2015** Conférence International de matériaux à Mahdia TUNISIE « MATERIAUX 2015 » 22-26 Mars 2015.

**Communication Poster:** «Electronic and magnetic properties of new heusler alloy  $\text{Co}_2\text{TiAl}$ : A first-principle study»

2<sup>ème</sup> Journées « Journée Nationale Simulation et Nanomatériaux 10 Décembre Université 8 Mai 1945 Guelma

**Communication Poster:** «FP-LAPW THEORICAL INVERTIGATION OF FULL HEUSLER ALLOYS  $\text{Co}_2\text{FeGe}$ ».

**2016** 20èmes Journées Scientifiques et Pédagogiques (JSP20) de la Faculté de Physique 26-27 Avril Université des sciences et de la technologie Houari-Boumediène \_Alger.

**Communication Poster:** «Electronic structure, magnetic, elastic and thermal properties of new quaternary Heusler alloys CoFeScSb ».

First International Conference on Multifunctional. Materials and their Applications (2MAP-2016), Sousse, TUNISIA, May 6-8, 2016.

**Communication Poster:** « Electronic structure, magnetic, elastic and thermal properties of new quaternary Heusler alloys CoFeScP ».

**2017** International Workshop on Silica for Energetic « WISE'17 » March 28-29, 2017 El Aurassi Hotel, Algiers, Algeria.

**Communication Poster:** «Theoretical investigation of new Quaternary Heusler alloys CoFeTiSi».

First International Workshop on Multifunctional. Materials (IW2M-2017), Mostaganem, Algeria, October 10-12, 2017.

**Communication Oral:** « Electronic structure, magnetic, elastic and thermal properties of new quaternary Heusler alloys FeMnScAl ».