

Université MUSTAPHA Stambouli
Mascara



جامعة مصطفى اسطمبولي
معسكر

Faculté des sciences exactes

Département de physique

Laboratoire de physique quantique de la matière et modélisation mathématique

THESE de DOCTORAT

Spécialité : matériaux magnétiques

Intitulée :

La découverte de la demi-métallicité au sein de
nouveaux matériaux magnétiques

Présentée par : Mlle. NASRI Djazia

Le 18/04/2024

Devant le jury :

Président	F. Z. DAHOU	Professeur	Université de Mascara
Examineur	Y. MOUCHAAL	MCA	Université de Mascara
Examineur	D. RACHED	Professeur	Université de SIDI BEL ABBES
Examineur	B. BEKHTI	MCA	Université de Mascara
Rapporteur	M. A. MONIR	MCA	Université de Mascara
Corapporteur	H. BALTACH	Professeur	Université de Mascara

Année Universitaire : 2023 - 2024

Dédicace

*Avec un énorme plaisir, un cœur ouvert et immense joie, que je dédie mon
travail*

A mes très chers parents

A mes très chers frères et ma sœur (Kada, Daho et Nafissa)

A toute ma famille

A tous mes enseignants du primaire à l'université

A tous mes amis, mes collègues et à tous ceux qui m'aiment



Remerciements

Je remercie avant tout **ALLAH** le tout-puissant qui m'a offert santé, volonté et patience, me permettant de mener à terme ce présent travail

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à notre cher professeur et directeur de cette thèse Monsieur **MONIR Mohammed El Amine**, Professeur à l'Université de Mascara, pour son suivi, ses critiques constructives, son guide, et son énorme soutien, qu'il n'a cessé de nous prodiguer tout au long de la période du travail.

Je tiens vivement à remercier mon co-encadrant Monsieur **BALTACH Hadj**, Professeur à l'Université de Mascara, pour son aide, ces conseils et de son orientation de ce travail vers le bon sens.

Les résultats de ce travail ont été réalisés et élaborés au sein du Laboratoire de Physique Quantique, de la Matière et de la Modélisation Mathématique (**LPQ3M**) à l'Université de Mascara, j'exprime mes reconnaissances d'être adhéré dans ce laboratoire en manipulant son matériel afin d'obtenir des bons résultats pour cette thèse.

Je tiens également à remercier sincèrement les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ma thèse :

-Madame **DAHOU Fatima Zohra**, professeur à l'université Mustapha Stambouli de Mascara, pour m'avoir m'a fait l'honneur de faire partie du jury et de le présider.

-Monsieur **MOUCHAAL Younes** Maître de Conférences classe A à l'université Mustapha Stambouli de Mascara d'avoir accepté à examiner cette thèse ainsi pour leur honorable participation au jury de cette soutenance.

-Monsieur **RACHED Djamel** professeur à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès pour avoir accepté de faire partie du jury et de consacrer du temps pour la lecture de la thèse et son enrichissement.

-Monsieur **BEKHTI Benaoumeur** Maître de Conférences classe A pour m'avoir fait l'honneur de faire partie du jury en qualité d'examineur.

Je tiens à remercier très sincèrement mes enseignants pour leurs conseils et leur guidance.

Je tiens à remercier tous les travailleurs de la bibliothèque universitaire, dirigés par l'estimé directeur, pour tous les efforts déployés au service des étudiants.

Je tiens à remercier chaleureusement les doctorants et mes collègues de promotion pour leurs énormes aides et leur cordiale serviabilité.

Enfin, je souhaite adresser mes derniers remerciements, mais non les moindres, à ma famille au grand complet, qui m'a toujours soutenu et à qui je dois tant.

Table de matière

Introduction générale	2
Chapitre I Présentation des matériaux	
I.1. Spintronique	7
I.1.1 Début et concepts fondamentaux de la spintronique	7
I.1.1.1 Historique	7
I.1.1.2. Fondement de la spintronique	8
I.1.1.2.1 L'asymétrie de spin des porteurs du courant	8
I.1.1.2.2 L'approximation de Mott	8
I.1.1.2.3 La diffusion dépendante du spin	8
I.1.1.2.4 L'effet d'accumulation de spin	9
I.1.1.3 La polarisation en spin	9
I.1.1.4 La définition de la spintronique	10
I.2. Les applications actuelles de la spintronique	11
I.2.1 La magnétorésistance géante (GMR)	11
I.2.2 La magnétorésistance Tunnel	12
I.3 La demi-métallicité	13
I.3.1 Définition d'un demi-métal selon Groot	14
I.3.2 Le gap demi-métal	15
I.3.3 Le moment magnétique	15
I.3.4 Température de Curie	16
I.3.5 Quelques exemples de demi-métaux	16
I.3.6. Classification des demi-métaux selon Coey (2002)	17

I.4. Mémoire magnétique à accès aléatoire (MRAM)	18
---	-----------

Bibliographie	20
----------------------------	-----------

Chapitre II La théorie fonctionnelle de la densité

II.1. Introduction	23
---------------------------------	-----------

II.2. Résolution de l'équation de Schrödinger	24
--	-----------

II.2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer	25
---	----

II.2.2. Approximation de Hartree	26
--	----

II.2.3. L'approximation de Hartree-Fock	27
---	----

II.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	27
---	-----------

II.3.1. Approche de Thomas et Fermi (1928)	28
--	----

II.3.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	29
---	----

II.3.2.1 Premier théorème	29
---------------------------------	----

II.3.2.2 Deuxième théorème	29
----------------------------------	----

II.3.3 Les équations de kohn-Sham	30
---	----

II.3.4 Résolution numérique des équations de Kohn-Sham	32
--	----

II.4. Fonctionnelle d'échange et de corrélation	33
--	-----------

II.4.1 L'approximation de la densité locale (LDA)	34
---	----

II.4.2 L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)	34
---	----

II.4.3 Approximations de la densité avec la correction d'Hubbard (DFT+U) ..	35
---	----

II.4.4 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ	35
--	----

Bibliographie	37
----------------------------	-----------

Chapitre III La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

III.1. Introduction	39
III.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)	39
III.3. Inconvénients de la méthode APW	41
III.4. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) ..	41
III.5. Développement en orbitales locales	42
III.5.1. La Méthode LAPW+LO (Singh en 1991)	43
III.5.2. La méthode APW+lo	43
III.6. Les rôles des énergies de linéarisation E_l	44
III.7. Constructions des fonctions radiales	44
III.8. Les fenêtres d'énergies multiples	45
III.9. Le code WIEN2k	45
III.9.1. Supercellule	48
Bibliographie	49

Chapitre IV Résultats et Discussions

IV.1. Introduction	51
IV.2. Détails des calculs	52
IV.3. Structure cristalline	54
IV.4. Propriétés structurales	55
IV.4.1. L'énergie de formation	58
IV.5. Propriétés électroniques	59
IV.5.1. Structures de bandes d'énergie	59

IV.5.2. Densités d'états électroniques	67
IV.6. Propriétés magnétiques	83
IV.6.1. Moments magnétiques	83
IV.6.2. Température de Curie (T_C)	84
IV.7. Propriétés thermodynamiques	85
IV.7.1. Model quasi-harmonique de Debye	85
Bibliographies	94

Liste des figures

Figure I.1 : Quelques applications de la spintronique	1
Figure I.2 : Concept d'applications des composants spintroniques	2
Figure I.3 : (a) Représentation schématique d'une multicouche semblable à celle de la découverte de la (GMR). (b) les données expérimentales d'Albert Fert (1988) montrant une magnétorésistance qui s'élève à 80%	11
Figure I.4 : Le principe de fonctionnement de la GMR. Selon que les deux couches magnétiques sont polarisées dans le même sens ou dans des sens opposés, la résistance totale de l'empilement est différente. Ce phénomène est exploité pour réaliser des vannes de spin utilisées dans les disques durs modernes	12
Figure I.5 : les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique. Une jonction tunnel magnétique est composée de deux couches ferromagnétiques séparées par un isolant ou un semi-conducteur. Les deux couches ferromagnétiques peuvent avoir leurs aimantations soit parallèles, la résistance entre ces deux couches est alors faible, soit antiparallèles et la résistance est alors élevée	13
Figure I.6 : Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C). On observe que pour un matériau demi-métallique le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour une direction de spin et par une bande d'énergie.....	15
Figure I.7 : Les différents types de demi-métaux	18
Figure I.8: Illustration d'un exemple d'application dans le domaine de la spintronique: la mémoire MRAM (Magnetic Random Access Memory) basée sur l'utilisation du principe de la magnéto-résistance géante ou GMR (Giant Magneto-Resistance). Les bits d'information "0" et "1" dépendent des orientations relatives des deux matériaux ferromagnétiques qui constituent chaque cellule. La lecture d'une cellule mémoire est faite grâce à un courant électrique qui la traverse	19
Figure II.1: Passage d'un problème a (M noyaux et N électrons) à N électrons	26
Figure II.2 : Définition de la densité électronique	28
Figure II.3 : Premier théorème de Hohenberg et kohn	29
Figure II.4 : Deuxième théorème de Hohenberg et kohn	30

Figure II.5 : (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	30
Figure II.6 : Passage d'un problème a N électrons en interaction à un problème a N électrons indépendants	32
Figure II.7 : Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham	33
Figure III.1 : Représentation de potentiel Muffin-Tin	40
Figure III.2 : Forme de la fonction d'onde dans les deux régions	41
Figure III. 3 : (a) Potentiel muffin-tin, (b) Potentiel complet	42
Figure III. 4 : Exemples d'une fenêtre d'énergie multiple	45
Figure III. 5 : L'organigramme des programmes du code WIEN2k	47
Figure IV.1: Structure cristalline du composé WGe.....	51
Figure IV.2 : Test de la stabilité de la convergence de l'énergie totale du composé WGe en fonction de (a) le paramètre $R_{MT}^{min} * K_{max}$ et (b) le nombre de k -points	53
Figure IV.3 : L'optimisation du terme de la corrélation de Hubbard (U) en fonction du moment magnétique total pour les alliages $W_{1-x}Ag_xGe$ ($x = 0.125$ et 0.25)	53
Figure IV.4 : L'optimisation du terme de la corrélation de Hubbard (U) en fonction du moment magnétique total pour les alliages $W_{1-x}Cd_xGe$ ($x = 0.125$ et 0.25)	54
Figure IV.5.a: Structures cristallines des alliages $W_{0.75}B_{0.25}Ge$ ($B=Ag, Cd$) ...	54
Figure IV.5.b: Structure cristalline du composé $W_{0.875}B_{0.125}Ge$ ($B =Ag, Cd$)....	55
Figure IV.6 : Variation de l'énergie totale du composé WGe pris dans la structure zincblende en fonction de sa constante de réseau	56
Figure IV.7 : Variation de l'énergie totale des alliages $W_{0.75}B_{0.25}Ge$ ($B = Ag$ et Cd) pris dans la structure zincblende en fonction de leur constante de réseau.....	57
Figure IV.8 : Variation de l'énergie totale des alliages $W_{0.875}B_{0.125}Ge$ ($B = Ag$ et Cd) pris dans la structure tétragonale en fonction de leur volume.....	57
Figure IV.9 : Première zone de Brillouin avec les types de k -vecteurs du groupe spatial (Diagramme pour la classe des cristaux arithmétiques)	60

Figure IV.10 : Structure de bandes électronique du composé zincblende WGe calculée par l'approximation GGA-PBE	61
Figure IV.11 : Structures de bandes électroniques des alliages zincblende $W_{0.875}Ag_{0.125}Ge$, calculées par l'approximation GGA, GGA+U et TB-mBJ+U..62	
Figure IV.12 : Structures de bandes électroniques des alliages zincblende $W_{0.75}Ag_{0.25}Ge$, calculées par l'approximation GGA, GGA+U et TB-mBJ+U....63	
Figure IV.13 : Structures de bandes électroniques des alliages zincblende $W_{0.875}Cd_{0.125}Ge$, calculées par l'approximation GGA, GGA+U et TB-mBJ+U..64	
Figure IV.14 : Structures de bandes électroniques des alliages zincblende $W_{0.75}Cd_{0.25}Ge$, calculées par l'approximation GGA, GGA+U et TB-mBJ+U.....65	
Figure IV.15 : Densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de l'alliage zincblende $W_{0.825}Ag_{0.125}Ge$ calculées par l'approximation GGA	69
Figure IV.16 : Densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de l'alliage zincblende $W_{0.825}Ag_{0.125}Ge$ calculées par l'approximation GGA+U	70
Figure IV.17 : Densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de l'alliage zincblende $W_{0.825}Ag_{0.125}Ge$ calculées par l'approximation TB-mBJ+U	71
Figure IV.18 : Densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de l'alliage zincblende $W_{0.75}Ag_{0.25}Ge$ calculées par l'approximation GGA	72
Figure IV.19 : Densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de l'alliage zincblende $W_{0.75}Ag_{0.25}Ge$ calculées par l'approximation GGA+U	73
Figure IV.20 : Densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de l'alliage zincblende $W_{0.75}Ag_{0.25}Ge$ calculées par l'approximation TB-mBJ-GGA+U	74
Figure IV.21 : Densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de l'alliage zincblende $W_{0.875}Cd_{0.125}Ge$ calculées par l'approximation GGA	75
Figure IV.22 : Densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de l'alliage zincblende $W_{0.875}Cd_{0.125}Ge$ calculées par l'approximation GGA+U	76
Figure IV.23 : Densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de l'alliage zincblende $W_{0.875}Cd_{0.125}Ge$ calculées par l'approximation TB-mBJ+U	77
Figure IV.24 : Densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de l'alliage zincblende $W_{0.75}Cd_{0.25}Ge$ calculées par l'approximation GGA	78
Figure IV.25 : Densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de l'alliage zincblende $W_{0.75}Cd_{0.25}Ge$ calculées par l'approximation GGA+U	79
Figure IV.26 : Densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de l'alliage zincblende $W_{0.75}Cd_{0.25}Ge$ calculées par l'approximation Tb-mBJ-GGA+U	80

Figure IV.27 : La variation du volume des alliages $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.25) en fonction de la température et à différentes pressions.....89

Figure IV.28 : La variation du module de compressibilité des alliages $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.25) en fonction de la température et à différentes pressions 90

Figure IV.29 : La variation de la capacité thermique à volume constant (C_v) pour les alliages $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.25) en fonction de la température et à différentes pressions 91

Figure IV.30 : La variation de de la température de Debye (θ_D) pour les alliages $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.25) en fonction de la température et à différentes pressions 92

Figure IV.31 : La variation du coefficient de la dilatation thermique (α) pour les alliages $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.25) en fonction de la température et à différentes pressions 93

Liste des tableaux

Tableau I.1: quelques exemples de demi-métaux avec leur structure, leur polarisation en spin mesurée, leur aimantation à saturation et leur température de Curie. La polarisation en spin est proche de 100 % à basse température et l'on espère obtenir une forte polarisation en spin à température ambiante lorsque la température de Curie est très élevée.....	16
Tableau IV.1 : Les propriétés structurales des alliages $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0, 0.125$ et 0.25)	58
Tableau IV. 2 : L'énergie totale calculée (E_0) des alliages $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0, 0.125$ et 0.25) pris dans la phase ferromagnétique (FM), les énergies individuelles des atomes W , Ag , et Ge prises dans leurs stables structures et énergie de formation (E_f) de ces alliages en unité eV.....	59
Tableau IV. 3 : Les valeurs calculées du gap (E_g) de la direction spin-down et celles du gap demi-métallique (GHM) pour les alliages zincblende $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.125)	67
Tableau IV. 4 : Calculs des densités d'états totales pour spin-up et spin-down au niveau de Fermi $\rho \uparrow (E_F)$ et $\rho \downarrow (E_F)$, du pourcentage de la polarisation en spin P (%) dans les alliages zincblende $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.25), en utilisant les approximations PBE-GGA, PBE-GGA+ U et TB-mBJ-GGA+ U	81
Tableau IV.6 : Calcul du moment magnétique total de chaque alliage (M_{Tot} en μ_B), du moment magnétique interstitiel (en μ_B) et des moments magnétiques atomiques (en μ_B) de chaque site des composés $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.25), en utilisant les approximations PBE-GGA, PBE-GGA+ U et TB-mBJ-GGA+ U	83
Table IV.7 : Calcul de la température de Curie des alliages $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.25)	84
Tableau IV.8 : Calcul de volume et du module de compressibilité pour les alliages $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.25) à la température et pression ambiantes, en exploitant le code Gibbs	88

Introduction générale

Aujourd'hui, la Physique des Matériaux est une science primordiale, dont l'objectif est de fournir une compréhension éclairée des principales propriétés qui distinguent les matériaux de l'échelle atomique vers l'échelle microscopique. Elle joue un rôle essentiel dans le développement de notre société moderne en permettant l'avènement de nombreuses améliorations technologiques : l'électronique, les semi-conducteurs, les capteurs, le stockage de données, les supraconducteurs, les communications, etc...

Cependant, au cours des deux récentes décennies, des progrès considérables ont été réalisés, combinés à l'avènement de l'informatique, qui permet aujourd'hui de réaliser des matériaux dotés de nouvelles propriétés qui n'existent pas dans la nature. L'objectif est de décrire les matériaux à l'aide de modèles théoriques permettant d'expliquer les observations expérimentales, et surtout de réaliser des modélisations ou des « expériences virtuelles » permettant de prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou est très coûteuse et parfois difficile à réaliser. [1]

Les méthodes de simulation ont joué un rôle très important dans la détermination de diverses propriétés ; en effet, elles ont donné une nouvelle dimension à l'étude scientifique de nombreux mécanismes physiques et chimiques. Parmi ces méthodes, les méthodes ab-initio qui sont devenues un outil de base très important pour calculer des diverses propriétés des systèmes les plus compliqués, remplaçant parfois des expériences très coûteuses et impossibles à réaliser en laboratoire, voire très dangereuses. Ces nouvelles méthodes de calcul assistées par ordinateur sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La DFT s'est avérée très efficace pour prédire les propriétés des matériaux telles que les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, optiques, élastiques, et thermoélectriques [2].

L'une des principales orientations de la physique magnétique moderne et de la physique de l'état condensé consiste à détecter et à étudier les propriétés physiques de nouveaux matériaux pour la spintronique. Il s'agit d'une nouvelle technologie résultant de la combinaison de deux disciplines ; l'électronique et

le magnétisme. Le fondement de ce nouveau domaine était une évidence de base, à savoir qu'un électron possède un spin en plus de sa charge.

La spintronique est devenue un outil indispensable dans le domaine du stockage de l'information, elle est née en 1988, année de la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) par les équipes d'Albert Fert en France et de Peter Grunberg en Allemagne [3,4]. Et pour laquelle le prix Nobel de physique 2007 a été attribué. Il est nécessaire de revenir sur cette invention qui constitue la première exploitation de la polarisation en spin des électrons en l'électronique, c'est-à-dire le transport de charge. Elle permet d'exploiter la propriété quantique de spin des électrons, en manipulant l'orientation de l'aimantation dans des dispositifs par une excitation externe telle qu'un champ magnétique. Cette idée, proposée pour la première fois par Motte en 1936 [5], ensuite a été prouvée expérimentalement et expliquée théoriquement à la fin des années 60. Par la suite, le domaine de la spintronique a connu une évolution continue et plusieurs autres effets, tels que la magnétorésistance tunnel (TMR) [6], et le couple de transfert de spin ont été découverts et utilisés dans des appareils commerciaux. Les deux phénomènes principaux de la spintronique sont la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel (TMR). Cette nouvelle technologie a déjà un impact très important, puisque toutes les têtes de lecteurs des disques durs actuels sont fondées sur (TMR). L'application la plus répandue de la spintronique est ce que l'on nomme « la vanne de spin ». Voici les principales applications : Les disques durs actuels, des capteurs très sensibles, MRAM (Magnetic Random Access Memory), les composants radiofréquence. En effet, la spintronique permet de créer des circuits résonnants qui agissent comme une antenne [7].

Les demi-métaux sont les matériaux de l'avenir pour tous les types de dispositifs spintroniques, et de nombreux chercheurs dans ce domaine en sont convaincus. Deuxièmement, les demi-métaux ferromagnétiques sont maintenant l'une des classes de matériaux les plus étudiées. L'existence d'une lacune dans la structure de bande de spin de la minorité entraîne à une polarisation de spin à 100% des états d'électrons au niveau de Fermi et rend ces

systèmes intéressants pour les applications dans le monde émergent de la spintronique. Dans les demi-métaux, la production d'un courant entièrement polarisé en spin devrait être réalisable afin de maximiser le rendement des dispositifs magnéto-électroniques [8].

Cette thèse sera développée en quatre chapitres principaux :

- ♣ Le premier chapitre présente un aperçu général sur le domaine de la spintronique avec ces principes et quelques généralités sur les matériaux demi-métalliques et ses applications.
- ♣ Le deuxième chapitre donne les bases du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les équations de Kohn-Sham et les différentes approximations utilisées pour la détermination de ce travail.
- ♣ Le troisième chapitre expose la méthode FP-LAPW et la description du code de calcul WIEN2k employé pour simuler les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamique des matériaux étudiés dans cette approche.
- ♣ Le quatrième chapitre regroupe l'essentiel du travail, les principaux résultats obtenus et leurs interprétations.
- ♣ Enfin, une conclusion générale résume l'essentiel des résultats obtenus durant cette étude.

Bibliographie

- [1] A. Labdelli, Etude ab-initio des propriétés optoélectroniques et magnétiques de l'alliage $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$, Thèse de Doctorat, Université de Mostaganem, (2019).
- [2] A. Bahnes, Les propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des alliages de type Heuslers : Étude de premiers principes, Thèse de Doctorat, Université de Mostaganem, (2018).
- [3] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, Phys. Rev. Lett 61, 2472, (1988).
- [4] G. Binash, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, Phys. Rev. B 39, 4828, (1989).
- [5] K. Larbi, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, (2011).
- [6] M. Jullière, Phys. Lett. A 54, 225, (1975).
- [7] S. Noui, Les alliages d'Heusler demi-métallique : étude théoriques des propriétés magnétiques et électroniques, Thèse de Doctorat, Université de Batna 1, (2019).
- [8] M. Guezlane, Contribution à l'étude théorique des propriétés électroniques et magnétiques des matériaux demi-métalliques, Université de BATNA 1, (2017).

Chapitre I

Présentation des matériaux

I.1. Spintronique

I.1.1. Début et concepts fondamentaux de la spintronique

I.1.1.1. Historique

Le sujet de la spintronique est typique, cela est dû à la prospérité et aux progrès dans le domaine du développement des matériaux, en instrumentation avancée et en simulation ab-initio, tous ont relancé la physique du magnétisme et ses applications nombreuses (têtes de lecture d'enregistrement magnétique, capteurs, stockage de l'information...).

La spintronique est une technologie émergente qui exploite la propriété quantique du spin de l'électron et plus précisément le phénomène de courant polarisé en spin. Ils ont été développés après la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988 [1, 2]. L'idée générale de la spintronique est de mettre des matériaux ferromagnétiques sur le chemin des électrons et d'utiliser l'effet du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Cette influence, d'abord suggérée par Mott [3] en 1936, a été ensuite vérifiée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60 [4, 5]. La découverte de la GMR a dirigé aux premières utilisations pratiques de cet effet. De nombreux autres phénomènes exploitant aussi le spin des électrons se sont ensuite révélés et aujourd'hui, la spintronique se développe dans de très nombreuses directions : magnétorésistance tunnel, phénomènes de transfert de spin, spintronique avec semi-conducteurs, spintronique moléculaire, spintronique avec multiferroïques, etc.



Figure I.1: Quelques applications de la spintronique

I.1.1.2. Fondement de la spintronique

L'électronique se base sur l'utilisation des charges électriques pour transmettre, capter et exploiter de l'information. Dans les semi-conducteurs, ces charges sont les trous et les électrons. Or ils tiennent, en plus de leur charge et leur masse, un moment magnétique intrinsèque, le spin qui peut être orientée dans un sens ou dans un autre. Cette propriété n'est pas utilisée en électronique classique puisque les porteurs de charge ont un spin quelconque, ce qui donne une moyenne nulle sur les courants. L'électronique de spin se propose d'utiliser cette propriété additionnelle afin de faire interagir le champ électrique, le champ magnétique, le courant et la polarisation, par exemple en contrôlant le courant non plus avec un champ électrique, mais avec un champ magnétique. Cela permet d'imaginer des dispositifs plus utilisables et performants, que ce soit au niveau des fonctions, de stockage, de la consommation ou de la rapidité [6]. La spintronique est basée essentiellement sur quatre principes, qui sont les suivants [7] :

I.1.1.2.1 L'asymétrie de spin des porteurs du courant

Dans un matériau non magnétique (métallique, semi-conducteur ou isolant), le nombre d'électrons de spin down et de spin up est le même, par contre dans le cas d'un matériau magnétique, il existe une différence entre le nombre des électrons, par conséquent il existe un moment magnétique macroscopique non nul.

I.1.1.2.2 L'approximation de Mott

Dans les métaux, le mouvement des électrons est freiné par la diffusion due aux impuretés du réseau, aux excitations collectives (magnons, phonons) et aux défauts (joints de grains, dislocations...) : c'est la source de la résistance électrique. En première approximation, le spin des électrons est gardé. Par conséquent les électrons de spin majoritaire et de spin minoritaire conduisent le courant parallèlement c'est l'approximation de Mott [8]

I.1.1.2.3 La diffusion dépendante du spin

Dans les métaux magnétiques, puisque le nombre d'électrons de spin up et de spin down n'est pas le même, la probabilité de diffusion (qui a une relation avec la

densité d'états) va être différente selon que le spin des électrons conducteurs du courant est parallèle ou antiparallèle par rapport à l'aimantation macroscopique locale. Cette caractéristique appelée la diffusion dépendante du spin.

I.1.1.2.4 L'effet d'accumulation de spin

Finalement, au moment de l'injection du courant d'un matériau magnétique vers un matériau non magnétique, une mésentente se présente sur l'interface car le nombre d'électrons de spin up et de spin down n'est pas identique dans le cas d'un métal magnétique alors qu'il est le même dans un métal non magnétique. Il se révèle alors une zone de transition dans laquelle l'asymétrie de spin diminue progressivement. Cependant puisque la probabilité de diffusion avec renversement du spin est faible, la longueur de transition, appelée longueur de diffusion de spin, est importante [9].

I.1.1.3 La polarisation en spin

La polarisation en spin est définie comme le degré d'asymétrie des densités d'états au niveau de Fermi pour le spin majoritaire et le spin minoritaire [10]. Des essais ont permis de vérifier que la polarisation en spin d'une électrode dépend de l'interface ferromagnétique/isolant [11]. La valeur ou le signe de la polarisation en spin d'une même électrode peut modifier en fonction du caractère de la barrière. Par exemple, la polarisation en spin du cobalt dans des jonctions tunnel est négative avec une barrière de titanate de strontium, mais positive avec une barrière d'alumine [12]. Comme, parler de polarisation en spin d'un matériau n'a de signification que si l'on détermine exactement la nature de la barrière, voire aussi la nature de la deuxième électrode. Pour compliquer encore les choses, la valeur de la polarisation dépend du procédé de mesure, et aussi de la température. La détermination expérimentale de la polarisation en spin d'un matériau n'est pas alors aisée. Pour faire une comparaison du degré de la polarisation en spin de quelques matériaux il s'agit donc d'utiliser absolument les mêmes dispositifs et la même méthode de mesure. La polarisation en spin peut être mesurée sur le matériau par réflexion d'Andreev à l'aide d'une pointe supraconductrice, ou encore par mesure de magnétorésistance sur des jonctions ou de conductance. Notons qu'il se trouve également une autre méthode : la photoémission

résolue en spin. Cette méthode est très sensible à l'état de surface. Park et al. ont démontré avec cette méthode la demi-métallicité de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ [13].

I.1.1.4 La définition de la spintronique

La spintronique est une nouvelle catégorie dans le travail scientifique en nanotechnologie, pour améliorer la technologie traditionnelle à base de semi-conducteurs, elle désigne à la fois la combinaison de trois supports d'information : la charge de l'électron, le spin de l'électron et le photon (Figure I.2) [14, 15]. Ces trois supports expriment trois portes différentes de la technologie d'information et de communication (TIC), traitement des données avec le transport des électrons, stockage d'information avec l'assemblage des spins et finalement le transfert des données avec les connections d'optique [16].

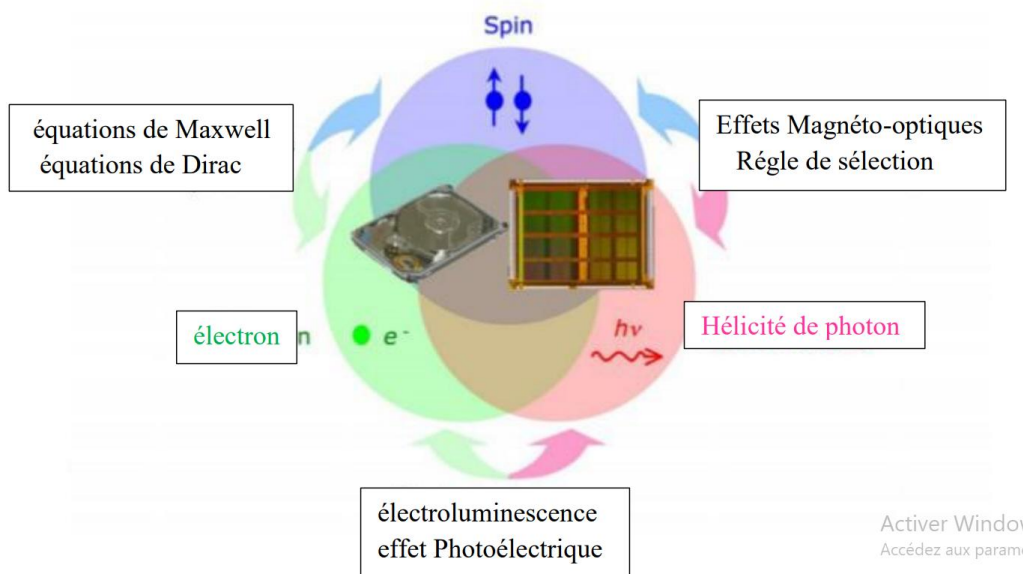


Figure I.2 : Concept d'applications des composants spintroniques [17]

Les débuts de la spintronique remontent à la découverte du couplage d'échange entre deux couches ferromagnétiques séparées par une couche non magnétique [18], et ainsi la découverte de la magnétorésistance géante dans des multicouches Fe/Cr en 1988 par deux équipes différents, celle de Peter Grünberg du Centre de Recherche de Jülich en Allemagne, et celle d'Albert Fert de l'Université de Paris Sud – Orsay [19, 20]. En 1989, Stuart Parkin avec son équipe de recherche d'IBM a réalisé le même pratique sur des couches polycristallines, ouvrant la voie à des applications

suffisamment. L'une de ces applications a été la fabrication d'un détecteur de champ magnétique, conduisant à un nouvel modèle de tête de lecture dans les disques durs d'ordinateurs. En 1997, IBM a commercialisé le premier dispositif utilisant la magnétorésistance géante. Dans nos jours, 90 % des récents disques durs ont des têtes de lecture qui marchent sur le principe de la magnétorésistance géante [10]. De plus, la spintronique se développe dans des très nombreuses lignes. Elle a des applications expressives, par exemple la magnétorésistance tunnel (TMR : Tunnel Magnétorésistance) [17, 21] et l'écriture des mémoires magnétiques (MRAM : Magnétorésistance Random Access Mémoire) dans nos ordinateurs.

I.2. Les applications actuelles de la spintronique

I.2.1 La magnétorésistance géante (GMR)

En 1856, William Thomson a découvert le phénomène magnétorésistance [22], elle définit comme la variation de la résistance électrique en présence d'un champ magnétique à la fin des années 1980 [23], elle était existée dans tous les métaux mais à des grandeurs différentes et faibles qui ne dépassent pas quelques pourcents à la température de la pièce. La GMR a été découverte en 1988 par Albert Fert de l'Université de Paris Sud – Orsay [20], et de Peter Grünberg du Centre de recherche de Jülich en Allemagne [19], cette découverte a conduit à un bouleversement technologique considérable dans le domaine de la microélectronique. Ces deux chercheurs ont mis en évidence l'effet caractéristique du degré de liberté de spin remarqué dans des échantillons constitués d'une multitude (30 à 60 bicouches) de bicouches Fe (3 nm) /Cr (1 nm). Ils ont remarqué que lorsque le champ magnétique externe est absent, les aimantations des couches ferromagnétiques ne sont pas parallèles et la résistance au courant électrique est très grande (d'où vient le terme Géant), sous l'effet du champ magnétique externe, les aimantations des couches ferromagnétiques deviennent parallèles et la résistance au courant électrique devient très faible [24]. Le rapport GMR est calculé par la relation ci-dessous, où les résistivités électriques relatives aux configurations parallèle et antiparallèle sont notées par $R_{\uparrow\uparrow}$ et $R_{\uparrow\downarrow}$, respectivement :

$$GMR = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} \quad (\text{I.1})$$

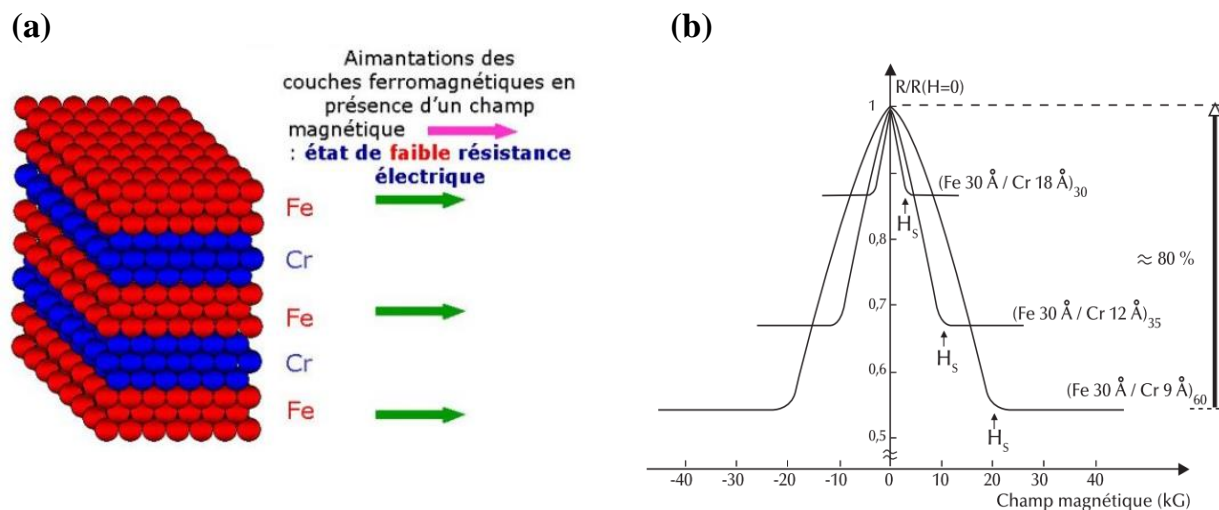


Figure I.3 : (a) Représentation schématique d’une multicouche semblable à celle de la découverte de la (GMR). (b) les données expérimentales d’Albert Fert (1988) montrant une magnétorésistance qui s’élève à 80% [25].

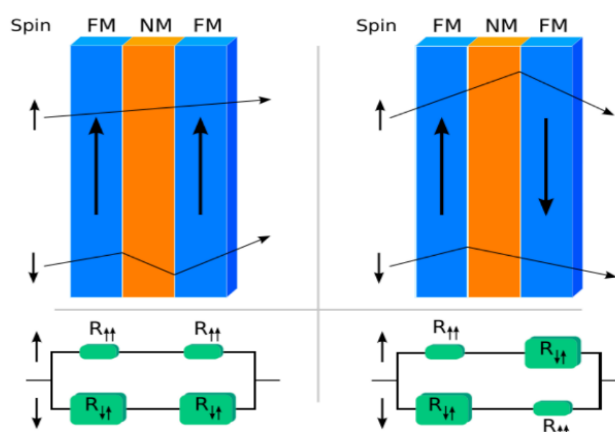


Figure. I.4: Le principe de fonctionnement de la GMR. Selon que les deux couches magnétiques sont polarisées dans le même sens ou dans des sens opposés, la résistance totale de l’empilement est différente. Ce phénomène est exploité pour réaliser des vannes de spin utilisées dans les disques durs modernes [6].

I.2.2 La magnétorésistance Tunnel :

La magnétorésistance tunnel (TMR) est un autre exemple de l’effet magnéto-résistif, la TMR est une caractéristique dérivant strictement de la mécanique quantique et elle est identique à la magnétorésistance géante. Les premières expérimentations de la magnétorésistance tunnel ont été faites par Jullière en 1975, elle a trouvé une magnétorésistance de 14 % dans les jonctions de Fe/GeO/Fe à 4.2 K [26]. Cet effet qui est identique « macroscopiquement » à la magnétorésistance géante peut-être remarqué dans les systèmes Ferro/Isolant/Ferro et se manifeste comme une variation de

résistance électrique, d'un courant traversant l'isolant par effet tunnel, en fonction de la configuration de matériaux ferromagnétiques [9] (Figure I.5).

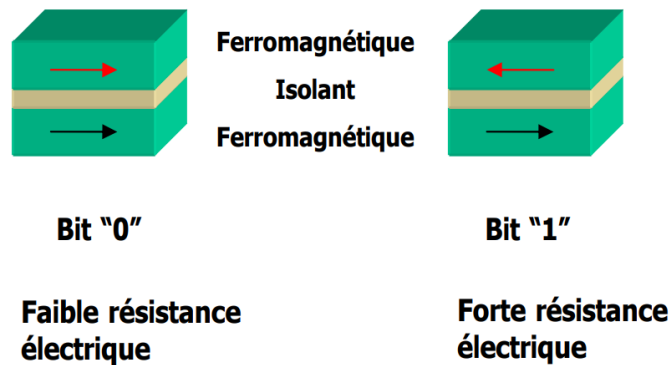


Figure I.5: les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique. Une jonction tunnel magnétique est composée de deux couches ferromagnétiques séparées par un isolant ou un semi-conducteur. Les deux couches ferromagnétiques peuvent avoir leurs aimantations soit parallèles, la résistance entre ces deux couches est alors faible, soit antiparallèles et la résistance est alors élevée [27].

L'enregistrement magnétique est l'une des applications de la magnétorésistance tunnel, ainsi la mise au point des jonctions tunnel magnétiques, proposant des effets nécessaires de magnétorésistance à température ambiante, a ouvert de nouvelles perspectives d'applications très nécessaires dans divers éléments intégrant technologies CMOS (CMOS : Complementary Metal Oxide Semiconductor) et magnétisme. Les jonctions tunnel de taille submicronique adoptent, pour coder l'information, une série de « 0 » et de « 1 » équivalent à la configuration parallèle et antiparallèle, respectivement. La non volatilité, la rapidité de la lecture et l'économie d'énergie de ces MTJ les a rendues d'une grande fiabilité dans le monde des mémoires magnétiques non volatiles des systèmes MRAM (MRAM : Magnetic Random Access Memories) [28-30].

I.3 La demi-métallicité

La recherche de nouveaux matériaux magnétiques demi-métalliques à des températures utiles est un enjeu important pour répondre aux besoins de l'industrie. Les progrès dans ce domaine pourraient ouvrir de nouvelles possibilités

technologiques et contribuer à l'amélioration des dispositifs magnétiques utilisés dans de nombreuses applications industrielles.

I.3.1 Définition d'un demi-métal selon Groot

Un matériau magnétique est un matériau qui présente une densité d'états électroniques (N) différente au niveau de Fermi (E_F) autant pour les électrons de spin majoritaires que les électrons de spin minoritaires [31]. Pour évaluer cette asymétrie en spin, on introduit un facteur défini comme la polarisation en spin (P) du matériau par la relation :

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \quad (\text{I.2})$$

Où N_{\uparrow} et N_{\downarrow} sont le nombre des états de spin-up et spin-down respectivement au niveau de Fermi E_F .

La première approche du terme « demi-métal » date du début des années 1980 [32]. Selon Groot et *al*, les matériaux demi-métalliques sont métalliques pour une direction de spin (up ou dn), tandis que les électrons de l'autre direction de spin ont un comportement isolant. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % autour de la surface de Fermi puisque ne contribuent à la conduction que soit des électrons de spin « up » soit des électrons de spin « down » (Figure I.6) [10]. D'une façon plus éclairante, ils trouvent aussi que les matériaux demi-métalliques présentent un comportement métallique pour une direction du spin et un comportement semi-conducteur pour l'autre direction du spin. Ils ont découvert cette propriété en faisant des calculs de la structure de bandes sur les composés de la famille demi-Heusler et spécifiquement sur l'alliage NiMnSb, faisant de cet alliage le premier demi-métal prédit par un calcul de structure de bandes [33]. Parmi les matériaux demi-métalliques, les manganites du type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [34] ont permis d'obtenir des amplitudes de magnétorésistance tunnel, équivalent à une polarisation en spin de l'émission tunnel de 95%. Cependant, la température maximale utile de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ est trop basse (250 K) pour des applications dans l'électronique. De meilleurs candidats pour des applications à température ambiante pourraient être la magnétite (Fe_3O_4) et d'autres oxydes à structure double pérovskite tel que $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [35]. La

demi-métallicité ferromagnétique a été aussi trouvée dans des matériaux semi-conducteurs dopés avec des impuretés magnétiques. Parmi ces matériaux on trouve : $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ [36], $\text{Al}_{1-x}\text{X}_x\text{N}$ ($\text{X}=\text{Cr}, \text{Mn}$) [37], $\text{Ge}_{1-x}\text{X}_x\text{Te}$ ($\text{X}=\text{V}, \text{Cr}$) [38] et $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ [39].

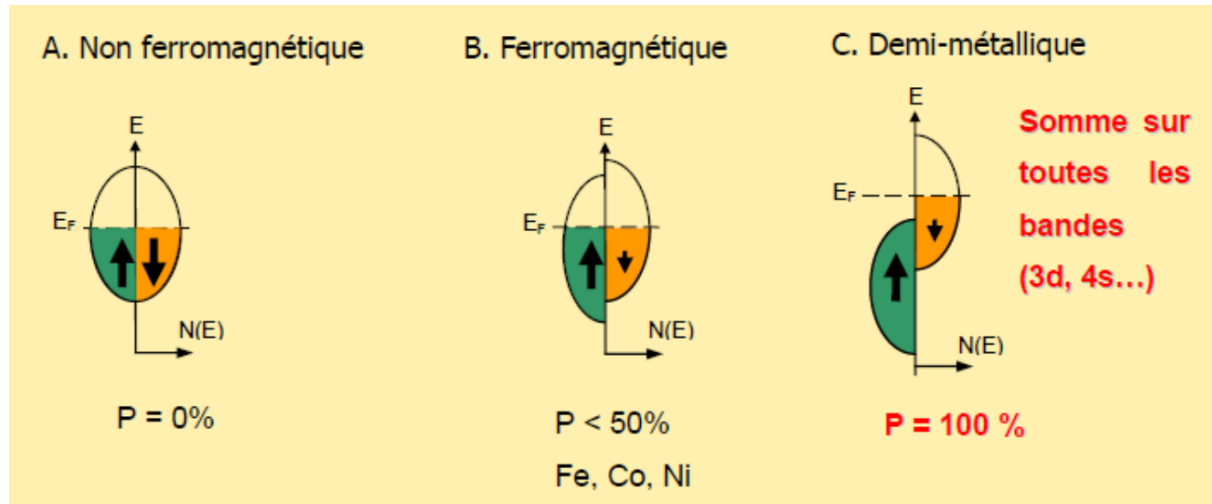


Figure I.6: Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C). On observe que pour un matériau demi-métallique le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour une direction de spin et par une bande d'énergie.

I.3.2 Le gap demi-métal

Selon la littérature [40, 41], le gap demi-métal, noté G_{HM} ou E_{HM} , est la différence entre l'énergie la plus basse des minimums des bandes de conduction de spin majoritaire et de spin minoritaire vis-à-vis du niveau de Fermi, et l'énergie la plus grande des valeurs absolues des maximums des bandes de valence de spin majoritaires et de spin minoritaires.

I.3.3 Le moment magnétique

L'origine du moment magnétique dans un atome est l'état quantique de spin des électrons et le mouvement orbital des électrons autour du noyau. Donc, chaque électron possède deux moments différents : le moment cinétique orbital et le moment cinétique de spin auxquels sont associés respectivement des moments magnétiques :

- Le moment magnétique orbital : $\vec{\mu}_l = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{l}$ où $\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24}$ A.m² est le magnéton de Bohr et \hbar la constante de Planck réduite.
- Le moment magnétique de spin : $\vec{\mu}_s = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S}$ où g est le facteur de Landé qui vaut environ 2 dans le cas de l'électron.

I.3.4 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.

I.3.5 Quelques exemples de demi-métaux

Tableau I.1 : quelques exemples de demi-métaux avec leur structure, leur polarisation en spin mesurée, leur aimantation à saturation et leur température de Curie. La polarisation en spin est proche de 100 % à basse température et l'on espère obtenir une forte polarisation en spin à température ambiante lorsque la température de Curie est très élevée.

Structure	Matériau	P à 5 K	M_S (μ_B /u.f.)	T_C (K)	Références pour la polarisation
Rutile AO ₂	CrO ₂	96%	2	390	(Ji, Strijkers et al. 2001)
Spinnelle AB ₂ O ₄	Fe ₃ O ₄	*	4	840	(Hu et Suzuki 2002)
Heuslers A ₂ MnB	Co ₂ MnSi	89%	5	985	(Sakuraba, Nakata et al. 2005)
Demi-Heuslers AMnB	NiMnSb	*	4	730	(Soulen, Byers et al. 1998)
Manganites ABMnO ₃	La _{1-x} Sr _x MnO ₃	95%		340	(Bowen, Bibes et al. 2003)
SC magnétiques dilués	(Ga,Mn)As	85%		110	(Braden, Parker et al. 2003)
Double pérovskite	Sr ₂ FeMoO ₆	85%	4	415	(Bibes, Bouzouane et al. 2003)

On peut remarquer tout d'abord que les matériaux du Tableau I.1 n'ont pas la même structure cristallographique, alors qu'ils sont tous demi-métalliques. Donc on peut conclure que les mécanismes à l'origine de leur demi-métallicité sont multiples. De plus, les demi-métaux dont on a pu mesurer une polarisation proche de 100 % sont peu nombreux. Cela est dû, d'une part à des difficultés expérimentales de synthèse des matériaux, et d'autre part à des difficultés de mesure de la polarisation. Beaucoup de demi-métaux ont la particularité d'avoir une aimantation égale à un nombre entier de magnétons de Bohr. Enfin, on observe que certains demi-métaux ont des températures de Curie plus élevées que d'autres. Les demi-métaux dont la température de Curie est

supérieure à la température ambiante sont plus utilisable pour les applications industrielles.

I.3.6. Classification des demi-métaux selon Coey (2002)

Nous présentons ici la classification des demi-métaux proposée par Coey et Venkatesan [42]. Ils existent cinq catégories de demi-métaux, et pour chaque type, ils définissent une condition correspondant à une conduction par les électrons « up » et une autre correspondant à une conduction par les électrons « down ».

Catégorie I_A: En ce cas, soit l'hybridation des niveaux $4s$ avec les états $2p$ de l'oxygène fait se déplacer les niveaux $4s$ au-dessus du niveau de Fermi, soit l'hybridation $p-d$ fait descendre le niveau de Fermi dans la bande d bien en-dessous de la bande $4s$. Les semi-métaux de type I n'a que des électrons « up » au niveau de Fermi, ce qui fait que la conduction est assumée par les électrons « up ». (Figure I.7 (a) où $N(E)$ représente la densité d'état électronique et E_F le niveau de Fermi).

Catégorie I_B: Cette catégorie est la même que la catégorie I_A mais ici la conduction ce fait par les électrons « down » (Figure I.7(b)).

Catégorie II: Les électrons «down » au niveau de Fermi sont localisés et les «up» délocalisés ou vice-versa. Les électrons d'une seule orientation de spin contribuent de manière substantielle à la conduction, du fait d'une grande différence de masses effectives entre les électrons « up » et « down » (Figure I.7(c)).

Catégorie III: Ça concerne les semi-métaux magnétiques avec une grande différence de masse effective entre par exemple les électrons de spin « down » et les trous de spin « up ». Les électrons de spin « up » sont ici itinérants tandis que ceux de spin « down » sont localisés (Figure I.7(d)).

Catégorie IV: Se référant aux semi-conducteurs magnétiques, pour lequel les bandes de conduction pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre, ce qui engendre par exemple des trous de spin « down ». Un semi-conducteur magnétique peut être un semi-métal si l'une de ces trois conditions est accomplie : les bandes de valence pour les deux 14 orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre de telle sorte que le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin, où alors les bandes de conduction pour les deux

orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre de telle sorte que le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin, où enfin le dopant crée une bande pour laquelle le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin (Figure I.7(e)).

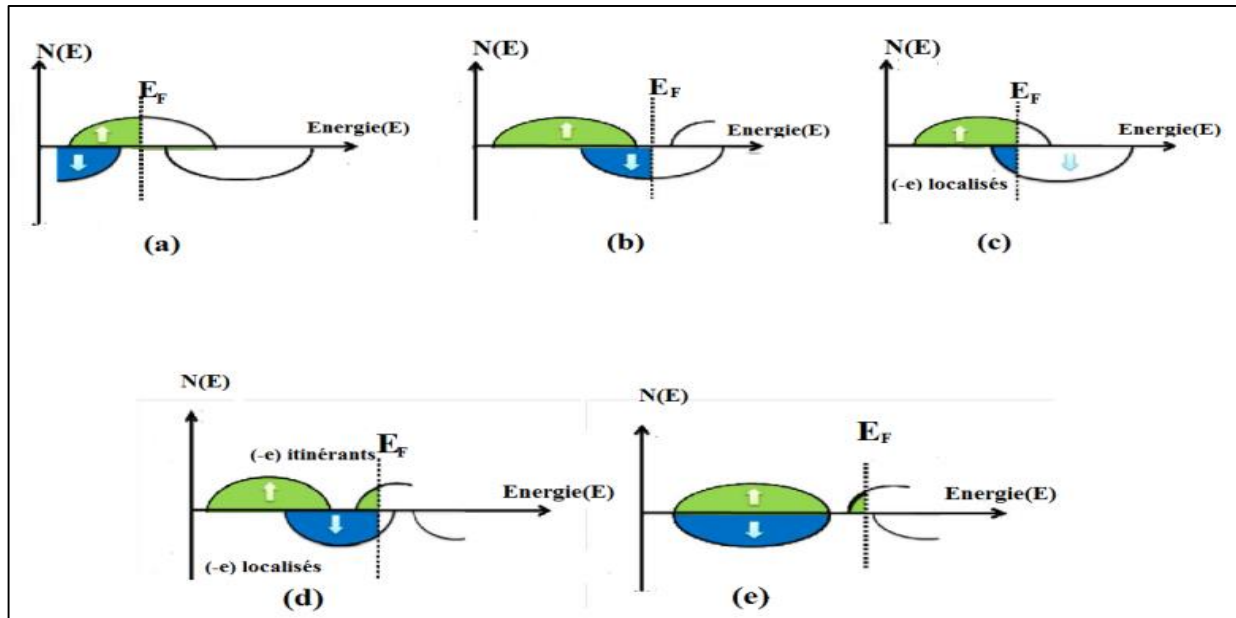


Figure I.7 : Les différents types de demi-métaux [31]

I.4. Mémoire magnétique à accès aléatoire (MRAM)

La MRAM est une technologie nouvelle. Cette nouvelle façon du stockage de l'information a fourni beaucoup plus d'avantages dans un seul dispositif, puisque la MRAM regroupe tous les avantages des RAMs conventionnelles comme la haute capacité, la rapidité, la non-volatilité de l'information et la faible consommation de l'énergie par rapport aux autres RAM dont la consommation de l'énergie est considérable à cause de la nécessité de réécrire la même information en permanence pour ne pas la perdre. Avec une RAM non-volatile l'ordinateur pourrait retrouver, à l'allumage, sa configuration avant extinction instantanément, sans période de démarrage et de chargement du système en mémoire, ce qui minimise le temps d'inactivité [24]. La MRAM est basé sur l'intégration de la jonction tunnel magnétique (MJT). La jonction tunnel magnétique est un dispositif à trois couches ayant une mince couche isolante entre deux ferromagnétiques métalliques. Le courant circule à travers

le dispositif par le processus de tunnel quantique ; un petit nombre d'électrons parviennent à sauter à travers la barrière même s'ils sont interdits d'être dans l'isolant. Le courant de tunnel est obstrué lorsque les deux couches ferromagnétiques ont des orientations opposées et sont autorisées lorsque leurs orientations sont identiques. MRAM stocke les bits sous forme de polarités magnétiques plutôt que des charges électriques. Quand une grande polarité pointe dans une direction, elle tient 1, quand sa polarité est orientée dans une autre direction, elle tient 0. Ces bits ont besoin d'électricité pour changer de direction mais pas pour les maintenir. MRAM est non volatile donc, lorsque vous éteignez votre ordinateur, tous les bits conservent leurs 1 et 0 [43].

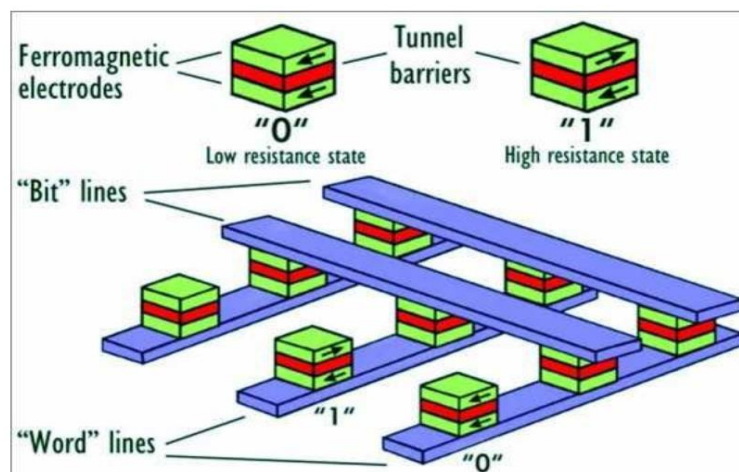


Figure I.8: Illustration d'un exemple d'application dans le domaine de la spintronique: la mémoire MRAM (Magnetic Random Access Memory) basée sur l'utilisation du principe de la magnéto-résistance géante ou GMR (Giant Magneto-Resistance). Les bits d'information "0" et "1" dépendent des orientations relatives des deux matériaux ferromagnétiques qui constituent chaque cellule. La lecture d'une cellule mémoire est faite grâce à un courant électrique qui la traverse [44].

Bibliographie

- [1] M.N. Baibich et al., Phys. Rev. Lett. 61, 2472, (1988).
- [2] G. Binash et al., Phys. Rev. B 39, 4828, (1989).
- [3] N.F. Mott, Proc. Roy. Soc. A 153, 699, (1936).
- [4] A. Fert et I. A. Campbell, Phys. Rev. Lett. 21, 1190, (1968).
- [5] B. Loegel et F. Gautier, J. Phys. Chem. Sol. 32, 2723, (1971).
- [6] Arras Emmanuel. Étude théorique de la structure et de la stabilité des alliages GeMn dans le cadre de la spintronique. Un prototype de semiconducteur magnétique confronté aux résultats expérimentaux. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, Français, (2010).
- [7] J.P. Nozières, spintec, ura cea-dsm/ cnrs-spm/stic n°2512 cea grenoble, 17 Rue des Martyrs, 38042 Grenoble Cedex, (2006).
- [8] N. Mott, Proc. Roy. Soc. 156, 368, (1936).
- [9] A. Souidi, Etude des Propriétés Spintroniques du Double Pérovskite Type ABCO₆, Thèse du Doctorat, Université de Mostaganem, (2017).
- [10] A. Abada, Calcul ab-initio des Propriétés Physiques des Matériaux Demi-Métalliques, Thèse du Doctorat, Université d'Oran, (2016).
- [11] J.M. Teresa, A. Barthelemy et al, "Inverse tunnel magnetoresistance in Co/SrTiO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃: New ideas on spin-polarized tunneling." Physical Review Letters 82(21): 4288-4291, (1999).
- [12] J.M. Teresa, A. Barthelemy et al, "Role of metal-oxide interface in determining the spin polarization of magnetic tunnel junctions." Science 286(5439): 507-509, (1999).
- [13] J.H. Park, E. Vescovo, et al, "Direct evidence for a half-metallic ferromagnet." Nature 392, 6678, 794-796, (1998).
- [14] M. Ziese and M. J. Thornton (ed) Spin Electronics (Berlin: Springer), (2007).
- [15] G. A. Prinz, Science 282, 1660, (2001).
- [16] D. Mokhtari, Contribution à l'étude théorique des propriétés structurales, électroniques, thermoélectriques et optiques des composés d'Heusler. Thèse du Doctorat. Université de M'sila, (2019).
- [17] R.J. Jr. Soulen, J.M. Byers, M.S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, A. Barry, J.M. D. Coey, Science 282, 85 (1998).
- [18] P. Grünberg, R. Schreiber, et al. Phys. Rev. Lett. 57, 2442, (1986).
- [19] G. Binash, P. Grünberg, et al, Phys. Rev. B 39, 4828, (1989).
- [20] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitienne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. 61, 2472-2475, (1988).
- [21] T. Miyazaki and N. Tezuka, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 139, 94, (1995).

- [22] W. Thomson. Proceedings of the Royal Society of London 8, 546, (1856).
- [23] S. Idrissi. Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des nouveaux alliages Heusler quaternaires : CoFeCrP, NiMnCuSb, LuCoVGe et NbRhCrAl par la méthode Ab-initio et les simulations Monte Carlo, Thèse de Doctorat, Université de Rabat, (2019).
- [24] M. H. Gous. Calcul des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués à base de MgS et des alliages demi-heuslerdemi-métalliquesCoVTe et RuVTe. Thèse du Doctorat, Université de Guelma, (2018).
- [25] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. V. Molnar, M. L. Roukes, A.Y.Chtchelkanova, D. M. Treger, *Sci.* 294, 1488, (2001).
- [26] M. Jullière, *Phys. Lett. A* 54, 225, (1975).
- [27] T. Fix, Couches minces de Sr₂FeMoO₆ élaborées par ablation laser pour des jonctions tunnel magnétiques, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg I, (2006).
- [28] S. Parkin et al. (invited), *J. Appl. Phys* 85, 5828, (1999).
- [29] J. Anesky, J. Calder, *IEEE Transactions on Magnetics* 36, 2752, (2000).
- [30] J.D. Boeck, W. Van Roy, J. Das, V. Motsnyi, Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Dessen, G. Borghs, *Semicond. Sci. Tech.* 17, 342, (2002).
- [31] M. Matougui, Etude ab-initio des propriétés physiques des matériaux Heusler (X₂YZ) et demi Heusler (XYZ), Thèse de Doctorat, Université de Mostaganem, (2019).
- [32] R.A. Groot, et al., *Phys.Rev. Lett.* 50, 2024, (1983).
- [33] E. Faver-Nicolin, thèse de Doctorat, Université Grenoble I - Joseph Fourier (2003).
- [34] M. Bowen, M. Bibes, A. Barthélémy, J.-P. Contour, A. Anane, Y. Lemaître, A. Fert, *Appl. Phys. Lett.* 82, 233, (2003).
- [35] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura, *Nature* 395, 6703, 677, (1998).
- [36] M.B. Kanoun, S. Goumri, A.E. Merad, J. Cibert, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 38, 1853, (2005).
- [37] L.-J. Shi, B.-G. Liu, *Phys. Rev. B* 76, 115201, (2007).
- [38] Y.-H. Zhao, W.-H. Xie, L.-F. Zhu, B.-G. Liu, *J. Phys. Cond. Matt.* 18, 10259, (2006).
- [39] Ch. Bourouis, A. Meddour, *J. Magn. Magn. Mater.* 324, 1040, (2012).
- [40] K.L.Yao, G.Y.Gao, Z.L. Liu, and L. Zhu, *Solid state communications*, 133(5), 301, 304, (2005).
- [41] G.Y. Gao, K.L. Yao, E. Şaşıoğlu, L.M. Sandratskii, Z.L. Liu, and J.L. Jiang, *Physical Review B*, 75 (17), 174442, (2007).
- [42] J. M. D. Coey and M. Venkatesan, *journal of applied physics* 91, 15, (2002).
- [43] M. Guezlane. Contribution à l'étude théorique des propriétés électroniques et magnétiques des matériaux demi-métalliques. Thèse du Doctorat. Université de Batna, (2017).
- [44] G. Bouzerar, Habilitationa diriger les recherches, Magnétisme et transport dans les semi-conducteurs magnétiques dilués : approches ab-initio et modèle. Université Joseph Fourier, Grenoble, (2011).

Chapitre II

La théorie fonctionnelle de la densité

II.1. Introduction

La physique du solide et la science des matériaux sont concernées essentiellement par l'exploitation et la compréhension des propriétés des systèmes (propriétés structurales, électroniques, élastiques, optiques, magnétiques, etc.) d'électrons et de noyaux atomiques en interaction et cela en se fondant sur la mécanique quantique.

En théorie, la mécanique quantique peut résoudre exactement toutes les propriétés d'un atome individuel qui comporte un seul électron. Malheureusement, un matériau réel est un système complexe constitué d'une association de N particule élémentaire interagissant fortement comme les ions et les électrons, pour cela les théoriciens trouvent une difficulté pour traiter ce système numériquement à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger et pour cela on utilise la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), autrement dite calcul de premier principe.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode quantique la plus utilisable dans la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination des différentes propriétés d'un système, telles que les propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques, magnétiques, mécaniques, ... etc. C'est une méthode dite de premier principe. En effet, elle se base sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées. Pour un système donné à N corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience. Les méthodes ab-initio qui reposent sur la DFT permettent de modéliser les matériaux d'une façon fiable et quantitative et de traiter des systèmes de taille importante. Elles permettent de ce fait la comparaison avec les résultats expérimentaux.

II.2. Résolution de l'équation de Schrödinger

Tout corps cristallin peut être pensé comme un système unique composé de particules légères chargées négativement (électrons) et lourdes chargées positivement (noyaux) en interaction. En 1925, le physicien autrichien Erwin Schrödinger conçoit l'équation fondamentale en mécanique quantique, cette équation qui est indépendante du temps décrit les mouvements des électrons et également ceux des noyaux, elle définit par la relation suivante [1].

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

Cette équation, permet de déterminer les valeurs propres et les vecteurs propres associés, les différents termes de l'équation sont définis comme suit :

Où :

E est l'énergie totale du système.

ψ est la fonction d'onde.

H est l'opérateur Hamiltonien du système.

L'Hamiltonien total du système comme le montre l'équation (II.2), contient plusieurs termes : les énergies cinétiques des électrons T_e , des noyaux T_n , et les énergies potentielles représentant les interactions coulombiennes répulsives entre les électrons V_{ee} , entre les noyaux V_{nn} et attractives entre les électrons et les noyaux V_{en} .

$$H = T_e + T_n + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (\text{II.2})$$

Les termes apparaissant dans l'Hamiltonien prennent les significations suivantes :

$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^{N_n} \frac{\Delta \vec{R}_k}{M_n}$: est l'opérateur énergie cinétique des noyaux.

$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{\Delta \vec{r}_j}{m_e}$: est l'opérateur énergie cinétique des électrons.

$V_{ne} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^{N_n} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{Z_k e^2}{|\vec{R}_k - \vec{r}_j|}$: est l'opérateur énergie d'interaction entre les électrons et les noyaux (interaction coulombienne attractive électron-noyau).

$V_{nn} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^{N_n} \sum_{k'=k+1}^{N_n} \frac{Z_k Z_{k'} e^2}{|\vec{R}_k - \vec{R}_{k'}|}$ est l'opérateur énergie potentielle des noyaux (interaction coulombienne répulsive noyau-noyau).

$V_{ee} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^{N_e} \sum_{j'=j+1}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_{j'}|}$ est l'opérateur d'énergie potentielle des électrons (interaction coulombienne répulsive électron-électron). Où Z_k représente le nombre atomique de l'atome k , e le module de la charge de l'électron, m_e et M_n la masse des électrons et noyaux respectivement. $\vec{r}_j, \vec{r}_{j'}$: définissent les positions des électrons. \vec{R}_k et $\vec{R}_{k'}$: définissent les positions des noyaux.

On ne peut arriver à des solutions exactes de l'équation de Schrödinger que dans le cas des systèmes à deux corps (atome d'hydrogène). Pour un système à plusieurs corps l'équation de Schrödinger n'a pas de solutions exactes et définies, les difficultés du calcul augmentent de façon exponentielle. Donc on applique quelques approximations universellement adoptées dans l'approche ab initio pour la résoudre de façon approchée. On commence par la première approximation, celle de Born-Oppenheimer ensuite de Hartree et finalement on termine par l'approximation de Hartree-Fock.

II.2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation faite dans la théorie de la structure électronique est celle de Born-Oppenheimer [2] ou une approximation adiabatique, c'est une simplification à la résolution de l'équation de Schrödinger, cette approximation est basée sur le fait que l'électron se déplace rapidement que les noyaux puisque la masse des électrons est plus petit que celle des noyaux ($\frac{m_e}{M_n} = \frac{1}{1830}$). Dans ce cas-là on néglige l'énergie cinétique des noyaux ($T_{nn}=0$) et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante

($V_{nn} \sim \text{cst}$), la fonction d'onde décrit comme suite

$$\psi(r, R) = \psi_e(r) \cdot \psi_n(R) \quad (\text{II.3})$$

Où $\psi_n(R)$ est la fonction d'onde associée aux noyaux et $\psi_e(r)$ est la fonction d'onde associée aux électrons avec noyaux fixés dans la position R .

En écrivant l'Hamiltonien H sous la forme :

$$H = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (V_{nn} = cst, T_{nn} = 0) \quad (II.4)$$

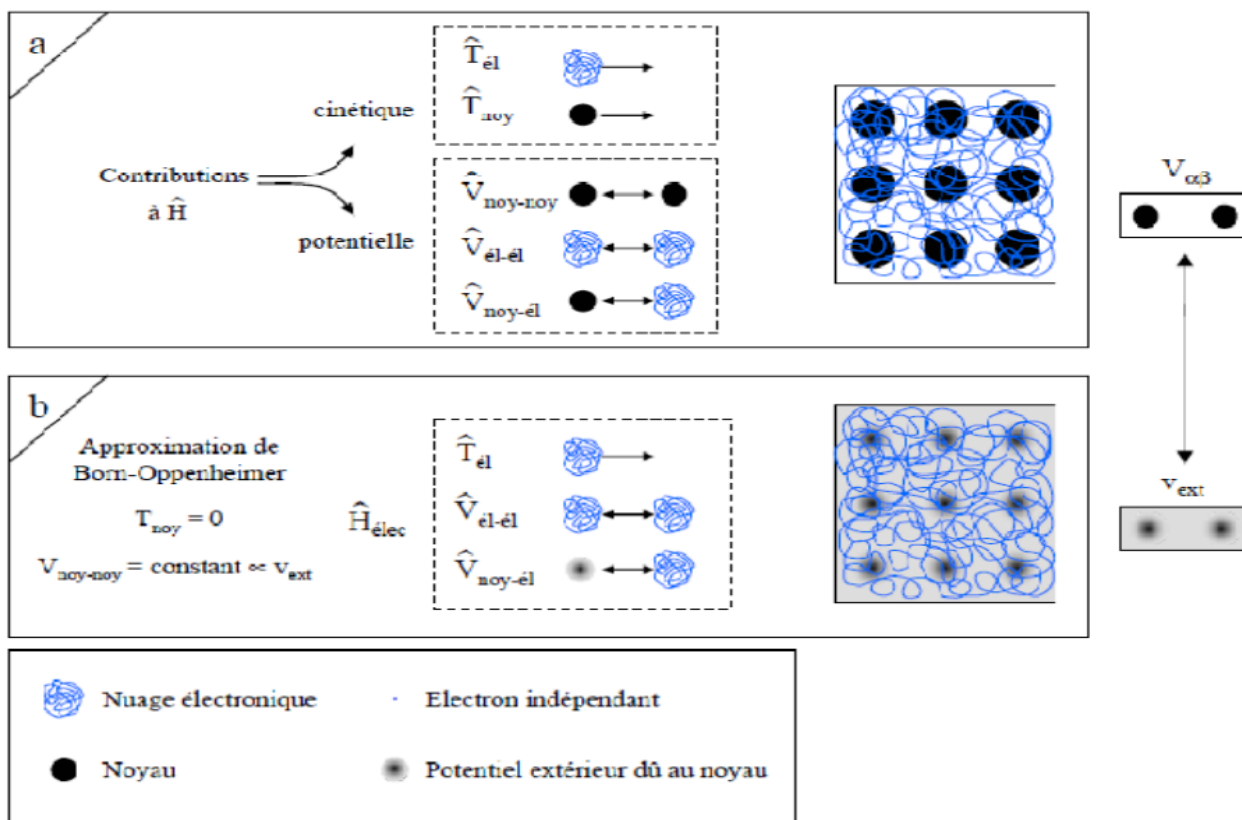


Figure II.1: Passage d'un problème a (M noyaux et N électrons) à N électrons [3]

II.2.2. Approximation de Hartree

En 1928, Douglas Hartree [4] proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes. Cette méthode base sur l'hypothèse d'électrons libres autrement dite les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, l'hamiltonien du système devient :

$$H_e = \sum_{j=1}^{N_e} H_j \quad (II.5)$$

La fonction décrit sous la forme suivante :

$$\psi_e(r_1, r_2 \dots r_{N_e}) = \prod_{j=1}^{N_e} \psi_{e_j}(r_j) \quad (II.6)$$

L'Energie du système est :

$$E_e = \sum_{j=1}^{N_e} E_j \quad (II.7)$$

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

$$H_j \psi_j(r) = E_j \psi_j(r) \quad (\text{II.8})$$

Cette approximation ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli, ensuite les électrons étant considérés sans spin, donc on arrive à des solutions sont symétriques au lieu d'être antisymétriques.

II.2.3. L'approximation de Hartree-Fock

Pour corriger l'approche de Hartree, Vladimir Fock fait une correction à ce défaut en 1930 [5], dont il a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli et la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\psi_{e_j}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2 \dots \vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_{e_1}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \psi_{e_1}(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \dots & \psi_{e_1}(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \psi_{e_2}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \psi_{e_2}(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \dots & \psi_{e_2}(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{e_{N_e}}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \psi_{e_{N_e}}(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \dots & \psi_{e_{N_e}}(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{II.9})$$

Où r et σ désignent la position et le spin respectivement.

Le terme $\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$ est constant de normalisation.

L'anti-symétrisation de la fonction d'onde électronique est donné, en commutant deux électrons par l'égalité suivante :

$$\psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) = -\psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (\text{II.10})$$

II.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le concept principal de la théorie fonctionnelle de densité est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité $\rho(r)$ (en considérant la densité comme la grandeur de base) au lieu de la fonction d'onde.

$$E = E_{min}[\rho(r)] \quad (\text{II.11})$$

L'origine de cette théorie remonte aux travaux de Thomas [6] et de Fermi [7] en 1928. Ces deux chercheurs ont postulé que les propriétés électroniques d'un système d'électrons en interaction peuvent être décrites en termes d'un fonctionnelle de la densité électronique. Mais ce n'est qu'en 1964, que Hohenberg et Kohn [8] ont donné

la première véritable formulation rigoureuse de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.3.1. Approche de Thomas et Fermi (1928)

Thomas et Fermi ont montré que pour des électrons en interactions qui se déplacent dans un potentiel externe V_{ext} , la relation entre ce potentiel et la distribution de densité $\rho(r)$ peut être écrite selon la relation suivante

$$\rho(r) = \alpha[\mu - V_e(r)]^{3/2} \tag{II.12}$$

Où $\alpha = \left(\frac{1}{3\pi^2}\right) \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}$ et μ est le potentiel chimique indépendant de la position r .

Et v_e est le potentiel électrostatique classique généré par la densité électronique $\rho(r)$, donné par la formule suivante :

$$V_e(r) = V_e(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d' \tag{II.13}$$

L'Énergie du système s'écrit sous la forme :

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{5} (3\pi^2)^{\frac{3}{2}} + \int d\vec{r} \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \tag{II.14}$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction de densité $\rho(r)$. La deuxième partie décrit l'énergie d'une densité électrique (r) dans un potentiel électrostatique externe V_{ext} . Finalement, le dernier terme représente l'énergie d'interaction coulombienne électron-électron.

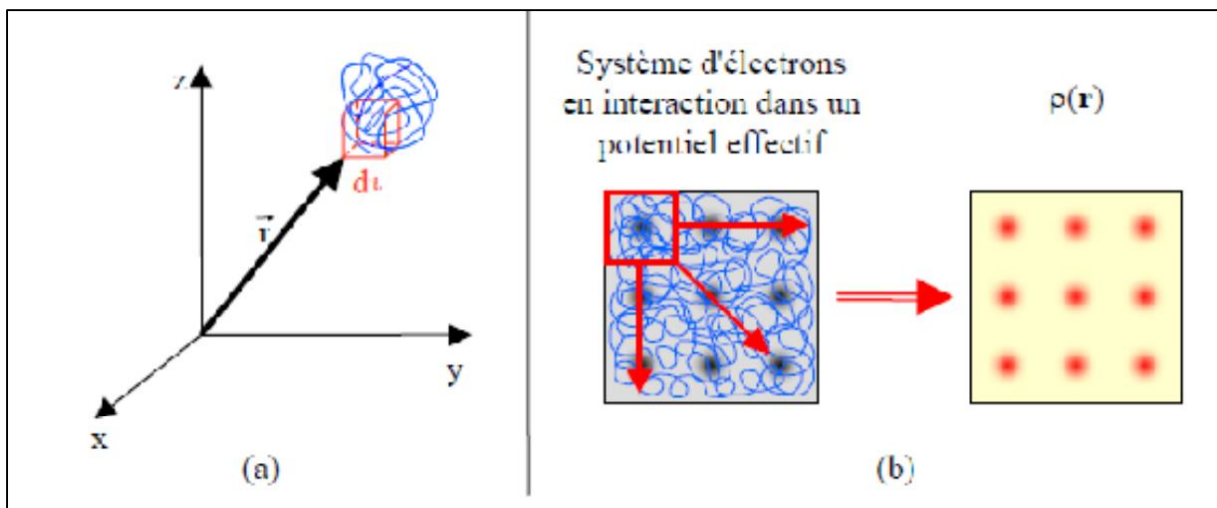


Figure II.2 : Définition de la densité électronique [3]

II.3.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Dans les années 1964 et 1965, les travaux de Hohenberg et Kohn [8] ont donné un développement de la théorie de la fonctionnelle de densité. Les bases de ses travaux se présentent en deux théorèmes comme suit :

II.3.2.1 Premier théorème

Dans un système où les électrons sont en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est uniquement déterminé par la distribution de la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$. En conséquence, la densité électronique permet de déterminer les différentes propriétés physiques du composé étudié.

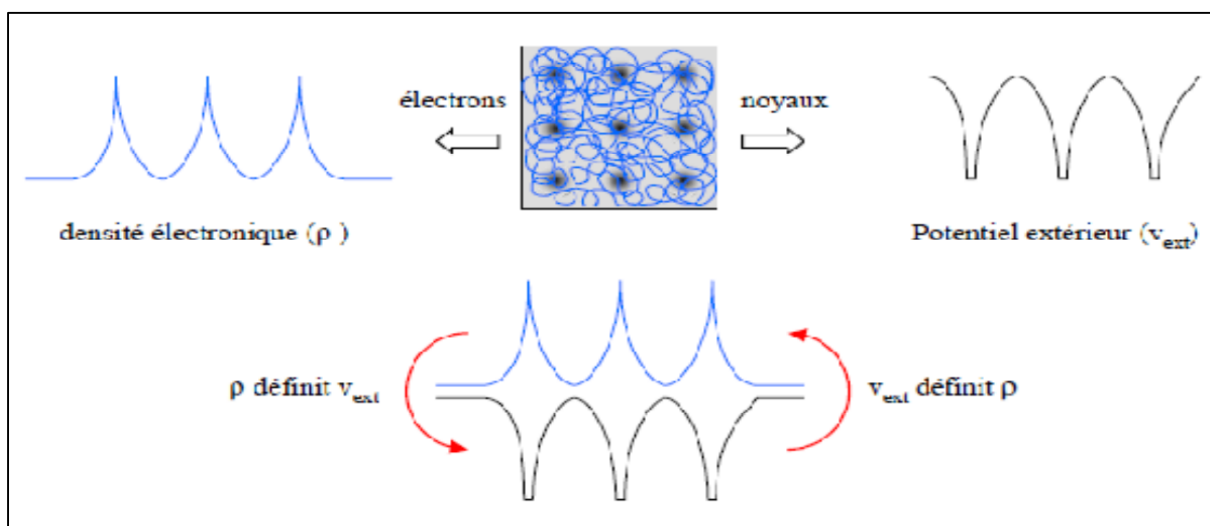


Figure II.3 : Premier théorème de Hohenberg et Kohn [3]

II.3.2.2 Deuxième théorème

Ce théorème résulte le fait que la fonctionnelle de l'énergie totale de tout système étudié qui contient plusieurs constituants, possède un minimum qui correspond à l'état fondamental, mais ça n'existe pas si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.15})$$

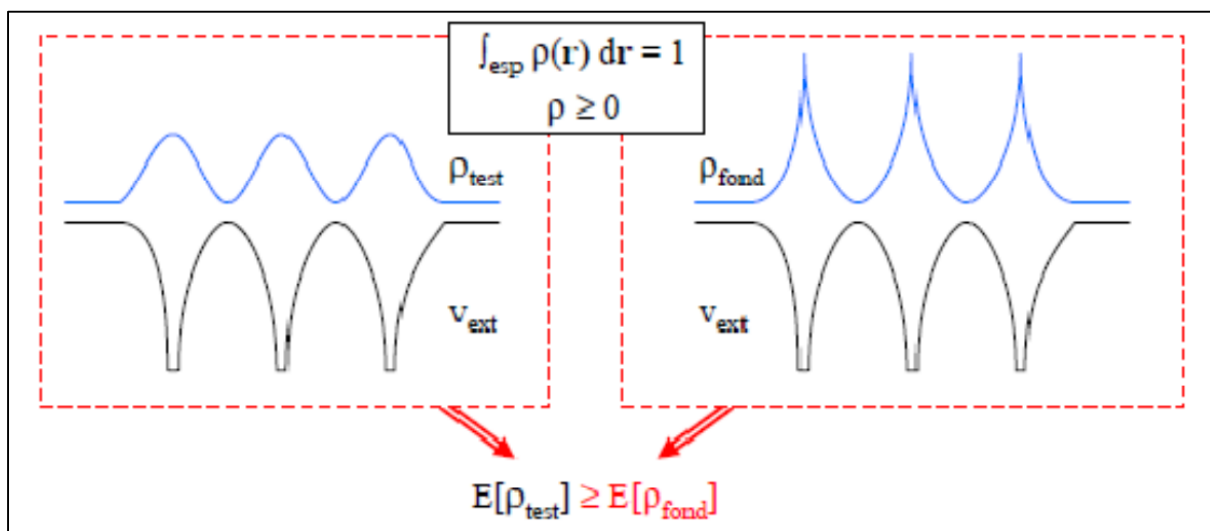


Figure II.4 : Deuxième théorème de Hohenberg et kohn [3]

II.3.3 Les équations de kohn-Sham

C'était en 1965, lorsque ces deux chercheurs "Walter Kohn" et "LuSham" (KS) [9] ont pu montrer comment il était possible de remplacer un système réel interagissant à un système fictif non interactif dans un potentiel effectif, dont les deux systèmes ont la même densité $\rho(r)$ et tout ça pour but qui est la détermination des propriétés exactes d'un système à plusieurs constituants.

D'autre part, l'énergie et la densité électronique du système réel sont conservées dans le système fictif.

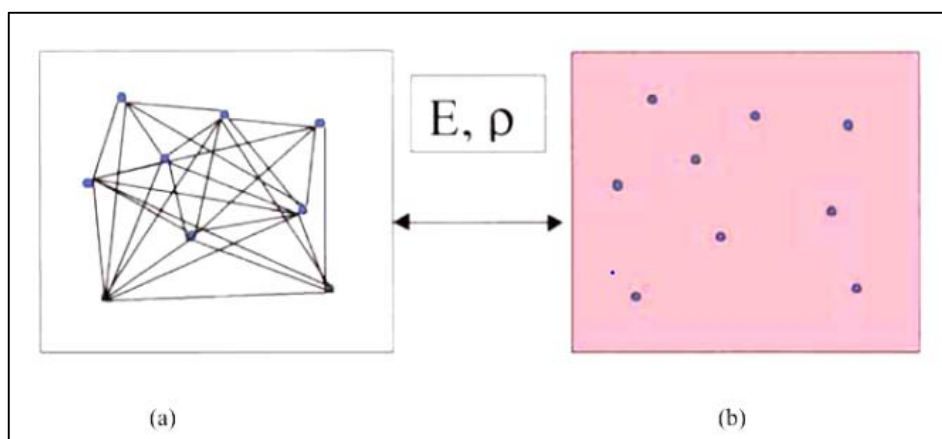


Figure II.5 : (a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle, (b) Système fictif de fermions indépendants caractérisé par les mêmes paramètres de l'énergie et de la densité électronique ceux du système réel [10].

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

$$F[\rho(r)] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.16})$$

$T_0[\rho(\vec{r})]$: désigne 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.

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

L'équation de Schrödinger dans l'approche de (KS) s'écrit comme suit :

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + V_{eff}\right)\psi_{e_j} = \varepsilon_j \psi_{e_j} \quad (\text{II.17})$$

Avec

$$V_{eff} = V_H + V_{ext} + V_{xc} \quad (\text{II.18})$$

V_{eff} : Le potentiel effectif

$$V_H = e^2 \int d^3r' \frac{\rho(r)}{|r-r'|} \quad (\text{II.19})$$

V_H : Potentiel de Hartree

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II.20})$$

V_{xc} : Le potentiel d'échange et de corrélation

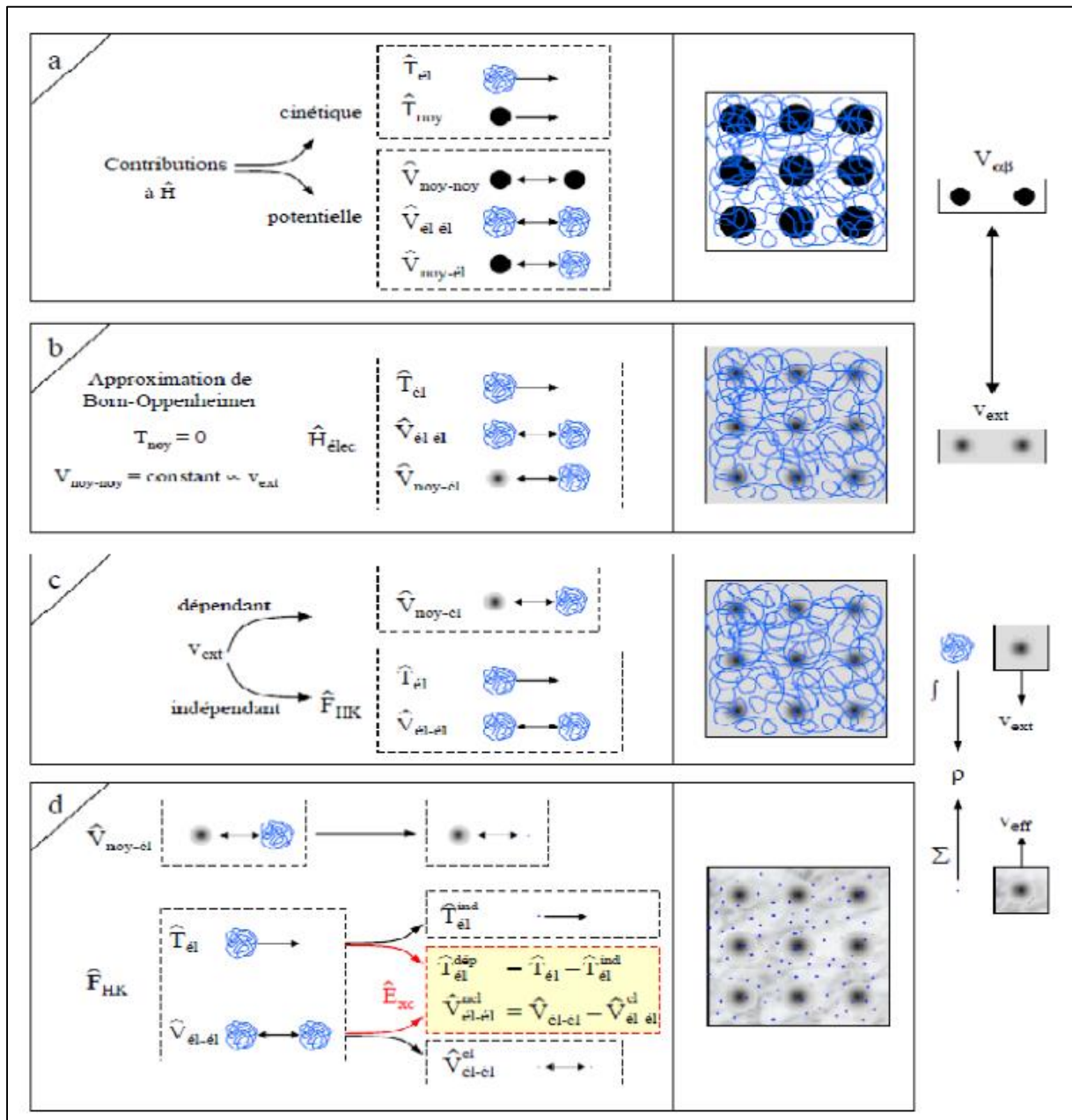


Figure II.6 : Passage d'un problème a N électrons en interaction à un problème a N électrons indépendants [3]

II.3.4 Résolution numérique des équations de Kohn-Sham

Elles doivent être résolues numériquement selon un processus itératif comme le schéma illustré dans la Figure II.7.

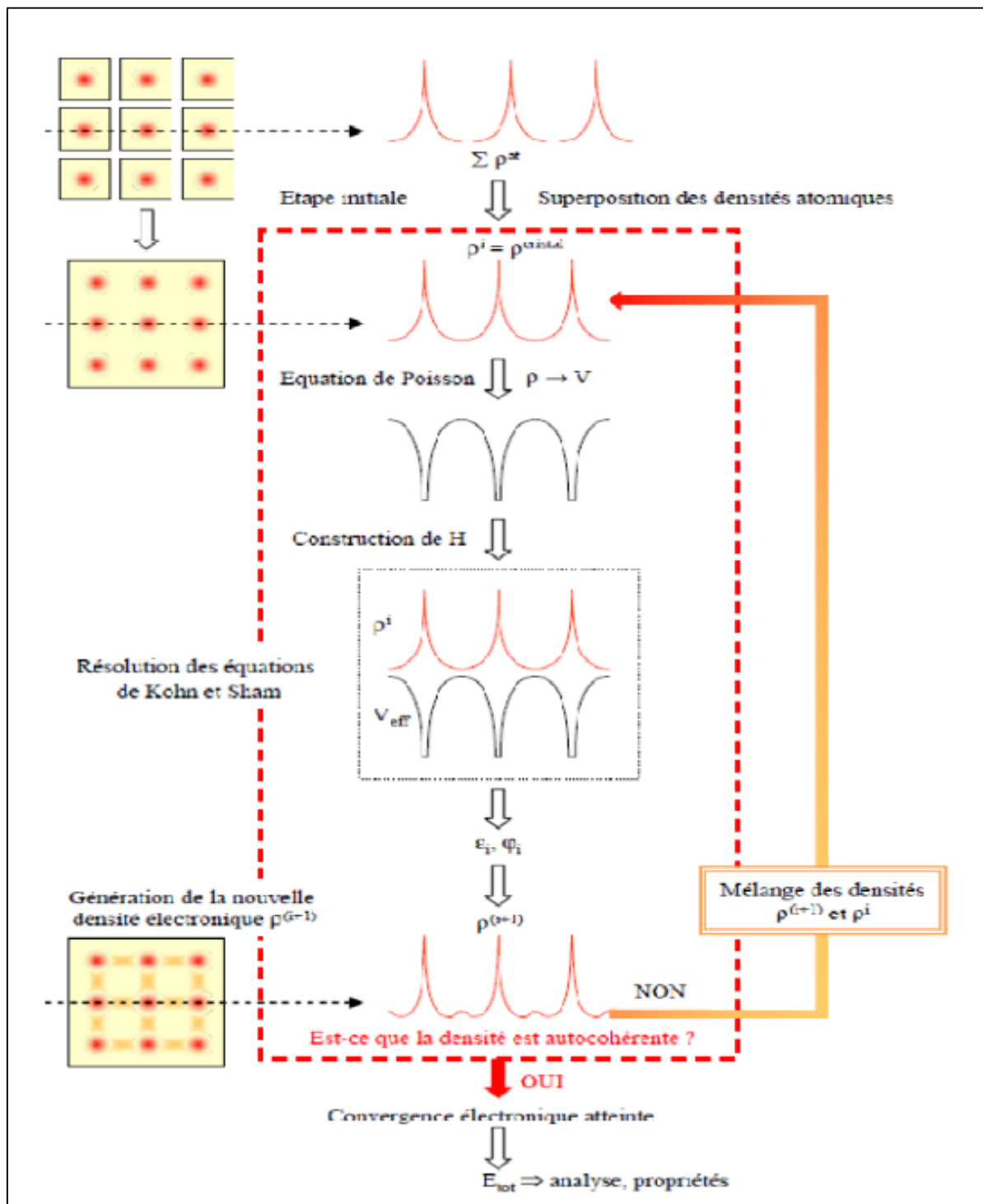


Figure II.7 : Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham [3]

II.4. Fonctionnelle d'échange et de corrélation

La DFT est une méthode la plus exacte pour déterminer les propriétés d'un système, mais elle reste inapplicable parce que le terme d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ reste inconnu, donc on a besoin de proposer une formule pour ce terme qui

est le plus nécessaire et le plus compliqué. Pour cela, on est obligé de passer par des approximations approchées.

II.4.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) fonde sur la considération que la densité électronique varie lentement dans l'espace et donc les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$; (autrement dit qu'elle traite un système inhomogène comme étant localement homogène [9-11]).

L'énergie d'échange-corrélation se manifeste donc sous la formule suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.21})$$

ε_{xc}^{LDA} : Est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système d'électrons homogène.

Les phénomènes de la polarisation en spin peuvent être pris en compte dans l'approche LDA pour donner LSDA (Local Spin Density Approximation), Ceci pour l'étude des composants magnétiques qui nous intéressent.

L'énergie d'échange-corrélation devient :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (\text{II.22})$$

II.4.2 L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Les méthodes dites GGA, connus aussi les méthodes non locales, c'est une amélioration de LDA dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla\rho(r)|$ [12].

L'énergie d'échange-corrélation se présente sous la formule suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (\text{II.23})$$

Et si on prend en considération les effets de spin, l'équation (II.23) s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r), |\nabla\rho_{\uparrow}(r)|, |\nabla\rho_{\downarrow}(r)|] d^3r \quad (\text{II.24})$$

Il existe plusieurs versions de la GGA les plus connus sont celles de Perdew et Wang [13], Perdew, Burke et Enzerhoft (la plus populaire) [14], et GGA-WC introduite par Wu-Cohen [15].

II.4.3 Approximations de la densité avec la correction d'Hubbard (DFT+U)

Pour les systèmes à orbitales d ou f fortement localisées et partialement remplis, La DFT conventionnelle ne donne pas des résultats exacts, cette répulsion Coulombienne effective entre les électrons localisés, représentée par le terme d'Hubbard U (LDA+U ou GGA+U (Anisimov, et al 1991 [16])). Ces méthodes donnent des bons résultats pour l'énergie de cohésion, le gap et le moment magnétique.

DFT+U introduit une correction d'énergie a la fonctionnelle standard DFT donnée par

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + E_{Hub} - E_{dc} \quad (\text{II.25})$$

Avec

E^{DFT} : est la contribution en énergie de la DFT standard (LDA ou GGA).

E_{Hub} : est une correction de l'énergie d'interaction électron-électron.

E_{dc} : est un terme de double comptage qui corrige les contributions à l'énergie totale incluses à la fois dans E^{DFT} et E_{Hub} .

II.4.4 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Une nouvelle version du potentiel d'échange, utilisée pour la première fois par Becke et Johnson [17] (modified Becke Johnson Potentiel), après Tran et Blaha [18] sont développés cette version en 2009 (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha). Cette approximation donne une amélioration expressive des énergies de bande interdite (les gaps d'énergie) des solides avec une précision meilleure et présente son importante efficacité rapidement par rapport aux autres approches d'approximation les plus utilisées.

Leur formule est comme suite :

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II.26})$$

$V_{x,\sigma}^{BR}$: Désigne le potentiel de Becker-Roussel (BR) [19] ce qui représente la modélisation du potentiel coulombien créé par les trous d'échange.

$t_{\sigma}(r)$: La densité de l'énergie cinétique

$\rho_{\sigma}(r)$: La densité électronique dépendante de spin.

$$c = \alpha + \left(\beta \frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)} d^3r \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.27})$$

Avec

$\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$ (par défaut),

V_{cell} : Le volume de la cellule unitaire.

Bibliographie

- [1] E. Schrödinger, Annalen der Physik 79, 361-376(1926).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann .Phys, 87, 457 (1927).
- [3] X. Rocquefelte, Thèse de DEA, (1998).
- [4] D.R. Hartree, « The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field : parts I, II, III », Proc. Cambridge Phil. Soc., 24, 89, 111-426, (1928).
- [5] V. Fock, Näherungsmethode zur losung des quantenmechanischen mehrkörperproblems, Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 61(1):126 148, (1930).
- [6] L. H. Thomas, Proc. Cambridge. Phlis. Soc, Rev. Lett, 23, pp. 542, (1928).
- [7] E. Z. Fermi, Phys. Rev. Lett, 48, pp.73, (1928).
- [8] P. Hohenberg W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," Phys. Rev. Lett, B.136, pp. 864, (1964).
- [9] W. Kohn and L.J. Sham, Physical review 140, 1133 (1965).
- [10] A. Bahnes, Les propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des alliages de type Heuslers : Étude de premiers principes, Thèse de Doctorat, Université deMostaganem, (2018).
- [11] K. Schwarz, P. Blaha : Lecture Notes in Chemistry 67, 139, (1996).
- [12] A. Labelli, Etude ab-initio des propriétés optoélectroniques et magnétiques de l'alliage $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$, Thèse de Doctorat, Université de Mostaganem, (2019).
- [13] Y. Wang and J. P. Perdew, Phys. Rev. B. 45, p 13298 (1992).
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhoft, Phys. Rev. Lett. 77, p 3865 (1996).
- [15] W. Zhigang and R. E. Cohen. Phys. Rev. B 73, 235116 (2006).
- [16] V.I. Anisimov, J. Zaanen and O.K. Andersen, Phys. Rev, B44, pp. 943-954 (1991).
- [17] A.D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124,221101, (2006).
- [18] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett, 102, 226401 (2009).
- [19] A.D. Becke, M. R. Roussel, Physical Review A 39, 3761(1989).

Chapitre III

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

III.1. Introduction

Il existe plusieurs méthodes de calcul de structure électronique basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), tel que la méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW), cette dernière se fonde sur la résolution des équations de Kohn-Sham de manière auto-cohérente en utilise seulement les constantes atomiques comme paramètre d'entrée, pour déterminer avec précision les propriétés physiques du système. Cette méthode développée par Anderson [1] en 1975.

III.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)

Le développement de la méthode des ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) est en 1937 par Slater [2], il a supposé que l'espace atomique est divisé principalement en deux types de régions (voir la figure III.1).

Région du cœur

Cette région est occupée par des sphères atomiques de rayon R_{MT} centrées sur chaque atome et ne se chevauchent pas, noté sur le nom des sphères Muffin-Tin (sphères MT), dans cette région le potentiel à la surface de la sphère (MT) est continu ($V = V(r)$) et la solution de l'équation de Schrödinger est sous forme des fonctions radiales.

Région interstitielle restante

Cette région se trouve entre les atomes (non occupé par les sphères Muffin-Tin) dans cette région le potentiel est supposé constant et la solution de l'équation de Schrödinger est sous forme des ondes planes.

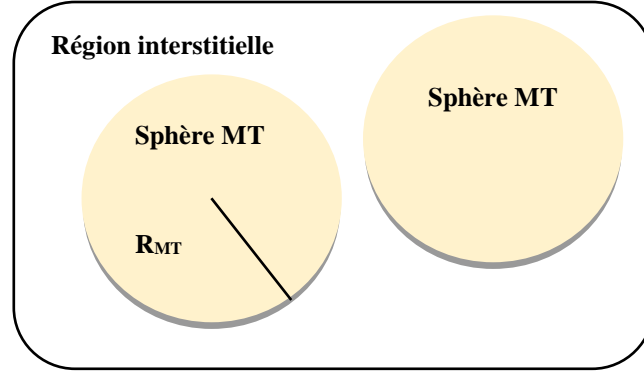


Figure. III.1: Représentation de potentiel Muffin-Tin

La fonction d'onde est donnée par la formule suivante :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & r > R_{MT} \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha\vec{k}+\vec{K}} U_l^\alpha(r', E) Y_m^l(\Omega') & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

Où

R_{MT} : Le rayon de la sphère (MT).

Ω : Volume de la cellule.

Y_m^l : Correspondent aux harmoniques sphériques.

$A_{lm}^{\alpha\vec{k}+\vec{K}}$: Sont des paramètres.

U_l^α : Sont les solutions de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour un atome libre, qui s'écrit sous la forme :

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

($V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation).

\vec{k} : Est un vecteur de l'espace réciproque décrivant un point dans la zone de Brillouin.

\vec{K} : Est un vecteur du réseau réciproque et V le volume d'une cellule unitaire.

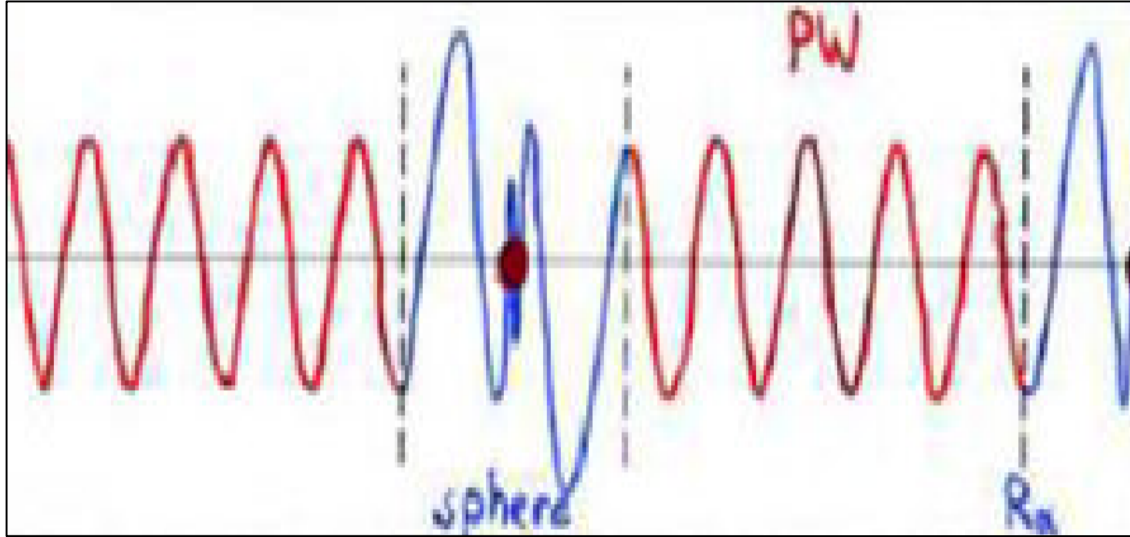


Figure III.2 : Forme de la fonction d'onde dans les deux régions [3].

Slater a utilisé l'approche muffin-tin, dans laquelle le potentiel est uniforme dans la zone interstitielle et a une forme sphérique à l'intérieur des sphères. Cette méthode est très utile pour les composants compacts (hcp et cfc). En revanche, il se trouve des valeurs du paramètre d'énergie, E_l , pour lesquelles $U_l(r)$ disparaît à la frontière de la sphère, conduisant un découplage des ondes planes et des fonctions radiales : c'est ce que l'on nomme l'asymptote.

III.3. Inconvénients de la méthode APW

La méthode APW ne peut pas obtenir les valeurs propres d'une seule diagonalisation en raison du paramètre E_l , inconnu dans l'équation de $\varphi(r)$. Une séparation des fonctions radiales et des fonctions d'ondes planes est produite à la surface de la sphère MT. Si la fonction $U_l(r, E_l)$ devient nulle, ceci est souvent appelé le problème d'asymptote et il représente l'inconvénient majeur de la méthode APW.

III.4. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total [4] est une approche qui détermine les fonctions d'ondes à l'intérieur de chaque sphère

atomique sous forme des harmoniques sphériques du réseau et en des séries de Fourier dans les parties interstitielles, cette approche se ne base pas sur aucune approximation sur la forme du potentiel ni de la densité de charge d'où le nom de « Full-Potential ». Cette approche garantit donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère muffin-tin. Ces approches dites à potentiel total sont très fiables et précises lorsqu'il s'agit de calculer l'énergie totale. Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. La fonction $U_l Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{III.3})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin

E_l l'énergie de linéarisation

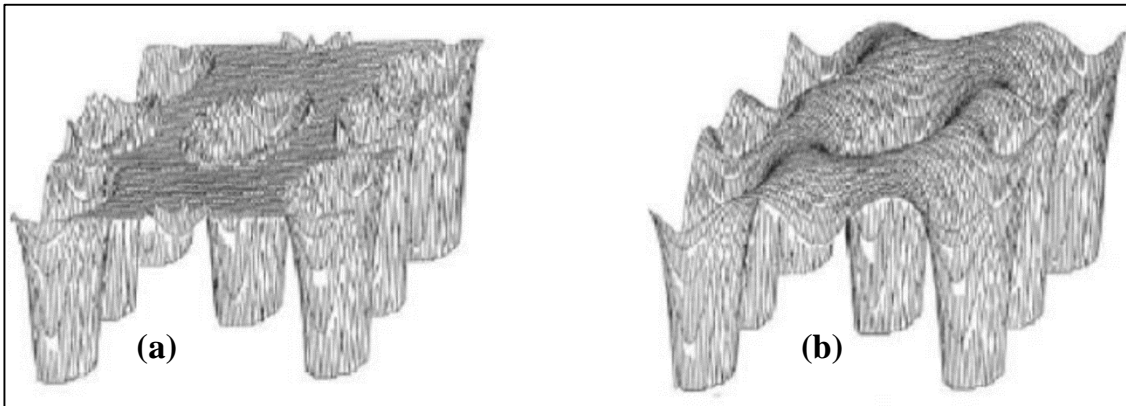


Figure III.3 : (a) Potentiel muffin-tin, (b) Potentiel complet [5]

III.5. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [6]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [7, 8] et les métaux de transition [9,

10] C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

III.5.1. La Méthode LAPW+LO (Singh en 1991)

Singh [11] a suggéré ces orbitales, nommées « LO », comme une combinaison linéaire de deux fonctions radiales, appartenant à deux énergies de nature différente et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions. Les facteurs C_{lm} sont de la même nature que les facteurs A_{lm} et B_{lm} . Par ailleurs, cette adaptation permet également de réduire l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

$$\psi(r) = r \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) + C_{lm}(r, E_{LO})] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{III.4})$$

III.5.2. La méthode APW+lo

Le problème posé dans la méthode APW étant la dépendance en énergie de la série des fonctions de base. Cette dépendance a pu être supprimée dans l'approche LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, ce qui limite de façon significative les méthodes APW et LAPW+LO. Sjösted, Nordström et Singh [12] ont amélioré cette approche en créant une base de données qui combine les avantages de la méthode APW avec ceux de la méthode LAPW+LO. Cette approximation est nommée « APW+lo ». Une base « APW+lo » est donc signifiée par l'association des fonctions suivantes

Des fonctions APWs pour un jeu d'énergies fixées, E_l

$$\psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+k) \cdot r} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{III.5})$$

Des orbitales locales :

$$\psi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)]Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{III.6})$$

III.6. Les rôles des énergies de linéarisation E_l

Les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ ont une forme orthogonale à chaque état du cœur, strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est jamais satisfaite exactement pour le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l et par conséquent, on prend le danger de remplir les états de semi-cœur avec les états de valence. Cette difficulté n'est pas déterminée par l'approche APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW impose un choix délicat de E_l . Donc, on ne peut pas déterminer le calcul sans changer E_l .

La solution parfaite dans de tels cas, est d'utiliser un développement en orbitales locales. Néanmoins, cette option n'est pas fonctionnaire dans tous les logiciels et dans ce cas, il faut choisir un rayon de la sphère le plus grand faisable.

Enfin, il faut voir que les diverses E_l devraient être présentées indépendamment les unes des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales diverses. Pour un calcul bien fait de la structure électronique, E_l faut être choisie la plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

III.7. Constructions des fonctions radiales

Les fonctions principales de l'approche FP-LAPW sont développées numériquement sous la norme de fonctions radiales à l'intérieur des sphères MT avec la condition que les fonctions radiales et leurs dérivées doivent être continués à la limite de la sphère et dans la région interstitielle sont des ondes planes. En plus, la construction des fonctions principales de l'approche FP-LAPW consiste à définir :

- Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$.
- Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites et aux conditions de normalisation.

III.8. Les fenêtres d'énergies multiples

La méthode la plus communément utilisée pour régler le problème du semi-cœur est celle qui consiste à séparer le spectre énergétique en fenêtres dont chacune se rapporte à une énergie E_l [6]. Ce procédé de traitement est montré dans la figure III.4. Dans cette technique, l'état de valence et celui de semi-cœur se séparent où pour chaque fenêtre, un ensemble de E_l est choisi pour traiter les états correspondants. Ceci revient de faire deux calculs par la méthode FP-LAPW, indépendants, mais en même temps avec le même potentiel.

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ sont une forme orthogonale à chaque état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Toutefois, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a des fantômes entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

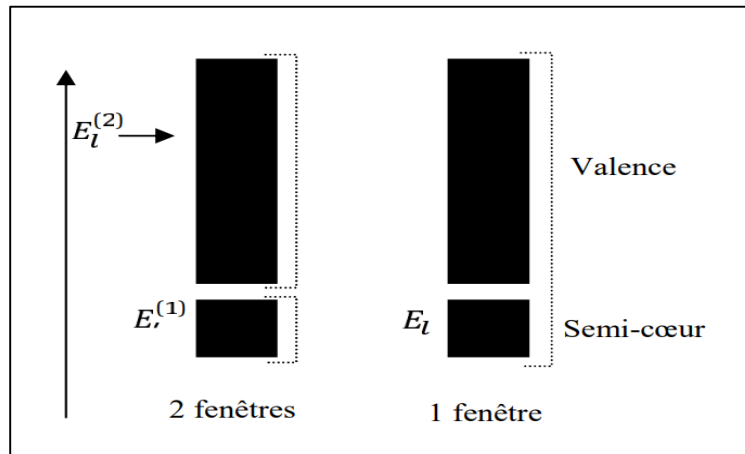


Figure III.4 : Exemples d'une fenêtre d'énergie multiple

III.9. Le code WIEN2k

Pendant plus de vingt ans, un code de simulation a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwartz [13] de l'institut de chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche). La première version de ce code a été nommée WIEN, il a été distribué pour la première fois en 1990. Après des nouvelles versions plus améliorées ont été WIEN93, WIEN95, WIEN97 et

WIEN2k. Le code WIEN2k [13] est fondé sur la méthode FP-LAPW, il est essentiellement utilisé pour les calculs des matériaux cristallins (systèmes périodiques).

Le code WIEN2k constitue en deux parties principales qui sont représentées schématiquement dans la Figure III.5.

Nous commençons par la première partie : l'initialisation (partie gauche de la Figure III.5), qui sert à contrôler si les sphères MT se chevauchent, crée un nouveau fichier de structure en fonction de son groupe d'espace, détermine ses opérations de symétrie, crée un k-point dans la zone de Brillouin BZ, et récupère la densité de test d'entrée. Les divers programmes exploités par Wien2K sont des programmes indépendants et sont écrits en FORTRAN 90 et ils sont liés par le C-SHEL SCRIPT. Les programmes de l'initialisation sont présentés ci-dessous :

NN : Il permet de connaître les distances entre les plus proches voisins, ce qui facilite la détermination du rayon atomique de la sphère.

SGROUP : Il permet de déterminer le groupe d'espace ainsi que tous les groupes ponctuels des sites non équivalents et de produire un nouveau fichier structural avec le type de réseau approprié.

LSTART : Permet de générer des densités atomiques et détermine comment les diverses orbitales sont gérées dans le calcul de la structure de bande, comme les états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : Il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial, de connaître le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, de créer l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et de déterminer les matrices de rotation locale.

KGEN : Il permet de générer une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : Il produit une densité de début pour le cycle SCF en superposant les densités atomiques obtenues dans LSTART.

Ensuite, pour la deuxième partie (partie droite) : le cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le seuil de convergence soit validé. Ce cycle se compose dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Crée le potentiel pour la densité.

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

LAPW2 : Détermine les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Analyse les états du cœur et les densités.

MIXER : Associe les densités d'entrée et de sortie.

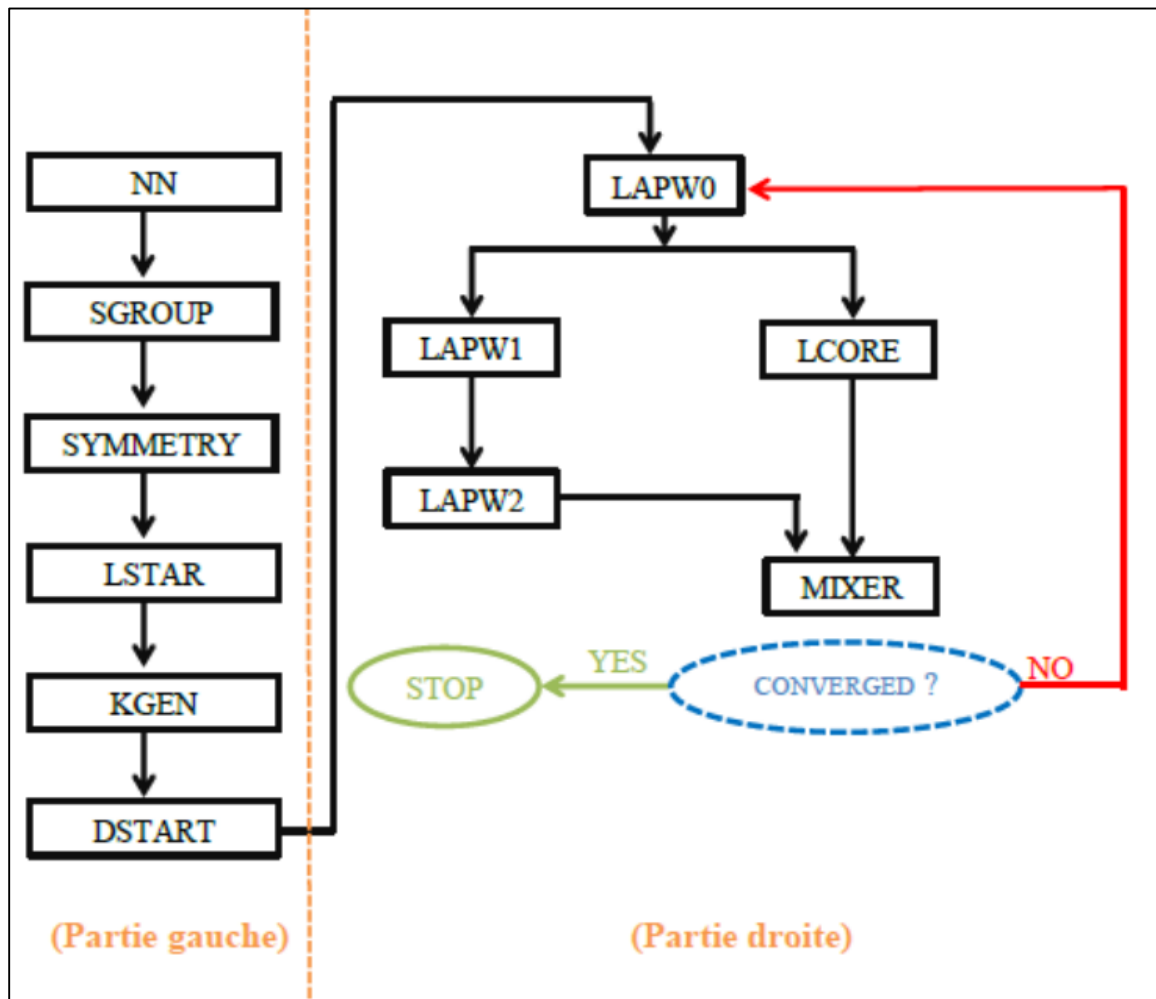


Figure III.5 : L'organigramme des programmes du code WIEN2k [14].

III.9.1. Supercellule

Le concept de la supercellule est de réaliser un modèle périodique fictif ayant la même structure électronique que le modèle réel. Ce principe permet de rétablir la périodicité afin de pouvoir appliquer le formalisme précédemment décrit. Le traitement d'un défaut ponctuel de substitution revient alors à construire une supercellule en répétant la cellule élémentaire du cristal parfait selon les trois directions de l'espace, puis en remplaçant un des atomes par le défaut. La supercellule doit être suffisamment grande pour que les interactions entre les répliques du défaut de substitution soient évitées. On peut ainsi continuer à travailler en conditions périodiques et aborder des systèmes de tailles macroscopiques. En revanche, plus la supercellule est grande plus la zone de Brillouin qui lui est associée est petite. Par conséquent, la grille de points k de l'espace réciproque peut être diminuée de même que le temps de calcul.

Bibliographie

- [1] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [2] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [3] B. Khatir, Étude ab-initio des propriétés électroniques, magnétiques et optiques des matériaux Heusler quaternaires, Thèse de Doctorat, Université de Sidi Bel Abbes, (2019).
- [4] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [5] W. Hasni, Thèse de doctorat en Science des Matériaux, UDL, (2016).
- [6] O.K. Andersen, Phys. Rev, B. 12, 3060, (1975).
- [7] D.J. Singh, Phys. Rev, B. 43, 6388, (1991).
- [8] S. Goedecker, K. Maschke, Phys. Rev, B. 42, 8858, (1990).
- [9] D. J. Singh, H. Krakauer, Phys. Rev, B. 43, 141, (1991).
- [10] D.J. Singh, K. Schwarz, P. Blaha, Phys. Rev, B. 46, 5849, (1992).
- [11] D. Singh, Phys. B 43, 6388(1991).
- [12] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, G. K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, “An Augmented Plan Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties”, (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität at Wien, Austria). ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [14] D. Mokhtari, Contribution à l'étude théorique des propriétés structurales, électroniques, thermoélectriques et optiques des composés d'Heusler, Thèse do Doctorat, Université de M'sila, (2019).

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1. Introduction

Dans la DFT, des méthodes *ab-initio* sont utilisées pour prédire les différentes propriétés physico-chimiques des matériaux solides. De plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le cadre de l'interprétation des mesures expérimentales, de la prédiction de nouveaux effets et de la fabrication de nouveaux matériaux.

Notre étude a pour but de déterminer des diverses propriétés physiques des alliages $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.25), en utilisant le code WIEN2k comme un mode de simulation. Cette recherche est débutée par le calcul du minimum de l'énergie total de ces alliages dans les trois phases : la phase paramagnétique (PM), la phase ferromagnétique (FM) et la phase antiferromagnétique (AFM) afin de trouver l'état magnétique le plus stable. Nos calculs ont été effectués en utilisant l'approximation GGA-PBE afin de traiter les propriétés structurales, néanmoins les propriétés électroniques et magnétiques ont été simulées par les approximations GGA+ U et TB-mBG-GGA+ U . La première partie de ce chapitre consiste à déterminer les structures et les configurations magnétiques les plus stables des alliages $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0, 0.125$ et 0.25), tandis que la deuxième partie comprend l'étude des propriétés électroniques, magnétiques et thermodynamiques de ces composés étudiés.

Afin d'examiner les propriétés physiques du composé WGe dopé à Ag et à Cd, nous avons proposé que le composé WGe cristallise dans la structure zinc-blende (B3) du groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (n° 216). Le cristal de cette structure est composé des atomes de W et de Ge qui occupent respectivement les positions suivantes $(0, 0, 0)$ et $(1/4, 1/4, 1/4)$ (Figure IV.1).

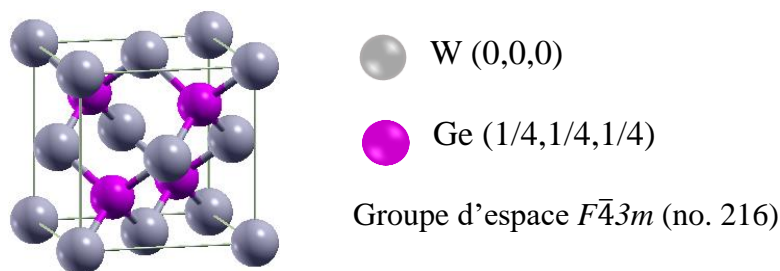


Figure IV.1: Structure cristalline du composé WGe

IV.2. Détails des calculs

Les calculs pour les alliages $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0, 0.125$ et 0.25) ont été effectués en utilisant la méthode des ondes plane augmentée linéarisée avec le potentiel total (FP-LAPW) [1-2] fondée sur la théorie de la fonctionnel de la densité (DFT) [3] et implémentée dans le code WIEN2k [4]. Les propriétés structurales ont été calculées en utilisant l'approximation du gradient généralisé de Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE) [5], tandis que les propriétés électroniques et magnétiques de ces nouveaux alliages ont été déterminées par les approximations GGA+ U [6] et la modified Becke-Johnson de la GGA (TB-mBJ-GGA) [7]. En outre, le modèle quasi-harmonique de Debye implémenté dans le programme de Gibbs [8] est mis en œuvre pour le traitement des propriétés thermodynamiques des alliages $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0, 0.125$ et 0.25).

Dans la méthode FP-LAPW ; le potentiel, la fonction d'onde et la densité de charge ont été étendus par des fonctions harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées et par des ondes planes dans la zone interstitielle. Le paramètre de coupure correspondant à l'onde plane est choisi pour l'expansion des fonctions d'onde ; il est égale à $R_{MT}^{min} * K_{Max} = 8$, où le R_{MT}^{min} est le plus petit rayon Muffin-Tin dans la cellule unitaire et K_{Max} est le module maximal du vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin.

Les intégrations de la zone irréductible de Brillouin sont effectuées sur le maillage de $10 \times 10 \times 10$ avec 47 k -points. Les R_{MT} utilisés dans nos calculs sont les suivants : $R_{MT}(W) = R_{MT}(Ag) = R_{MT}(Cd) = 2,27$ u.a. et $R_{MT}(Ge) = 2.15$ u.a. Le paramètre G_{Max} est choisi égal à 12, où G_{Max} est défini comme le module maximum du vecteur de l'expansion de Fourier qui décrit la densité de charge. Les valeurs optimisées du k -points et du $R_{MT}^{min} * K_{Max}$ ont été déterminées par un test de convergence afin de garantir la convergence de l'énergie totale (Figure IV.2).

Dans cette approche, les états W ($5d^46s^2$), Ag ($5s^1$), Cd ($5s^2$) et Ge ($4s^24p^2$) ont été choisis comme des électrons de valence. Les itérations self-

consistantes sont répétées jusqu'à ce que la convergence de l'énergie totale sera supérieur à 10^{-4} Ry.

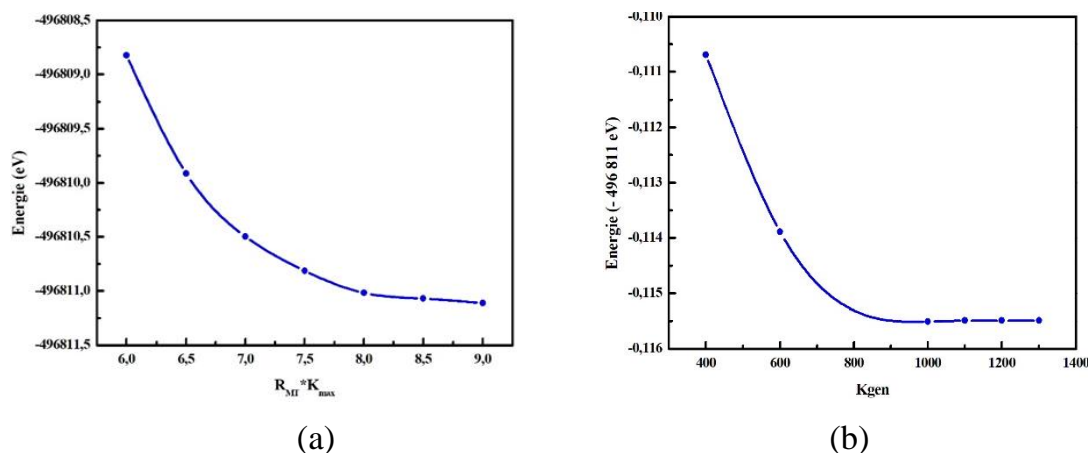


Figure IV.2 : Test de la stabilité de la convergence de l'énergie totale du composé WGe en fonction de (a) le paramètre $R_{MT}^{min} * K_{max}$ et (b) le nombre de k -points.

Enfin, le terme de la corrélation de Hubbard a été optimisé à partir du moment magnétique totale (Figures IV.3 et IV.4) ; les valeurs optimisées du terme U obtenues sont 5, 4.5, 3.5 et 5 eV pour les alliages $W_{0.875}Ag_{0.125}Ge$, $W_{0.75}Ag_{0.25}Ge$, $W_{0.875}Cd_{0.125}Ge$ et $W_{0.75}Cd_{0.25}Ge$, respectivement.

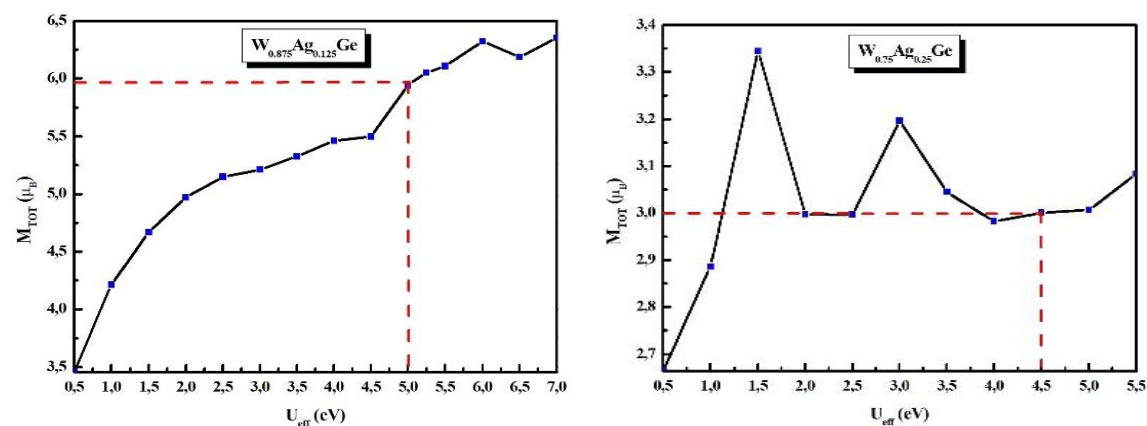


Figure IV.3 : L'optimisation du terme de la corrélation de Hubbard (U) en fonction du moment magnétique total pour les alliages $W_{1-x}Ag_xGe$ ($x = 0.125$ et 0.25).

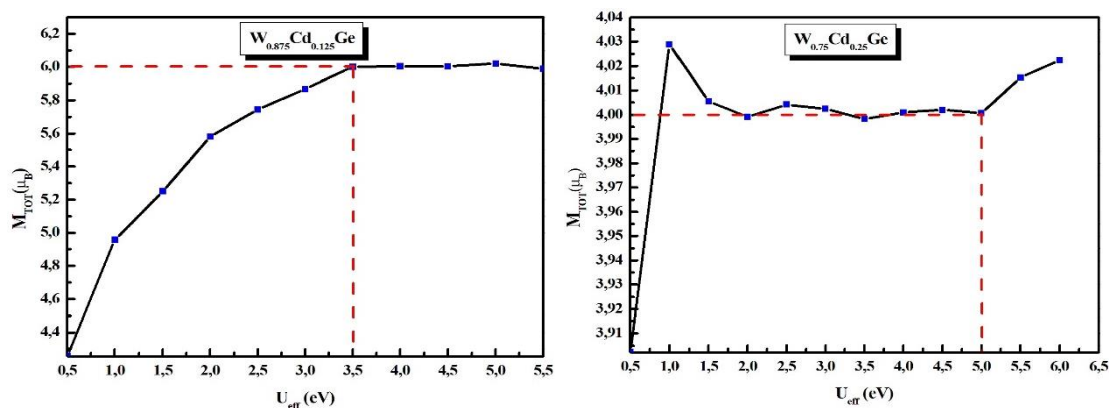


Figure IV.4 : L'optimisation du terme de la corrélation de Hubbard (U) en fonction du moment magnétique total pour les alliages $W_{1-x}Cd_xGe$ ($x = 0.125$ et 0.25).

IV.3. Structure cristalline

Pour les alliages $W_{0.875}B_{0.125}Ge$ ($B = Ag$ et Cd), une super-cellule de structure tétragonale et de dimension $1 \times 1 \times 2$ contenant 16 atomes est construite sous le groupe d'espace $P\bar{4}2m$ (n° 111) ; le dopage a été effectué en remplaçant l'un des atomes de W par un atome de Ag pour la formation de l'alliage $W_{0.875}Ag_{0.125}Ge$ et de Cd pour la formation de l'alliage $W_{0.875}Cd_{0.125}Ge$.

Le cristal du système $W_{0.75}B_{0.25}Ge$ ($B = Ag$ et Cd) est défini sous la structure zinc-blende (B3) qui correspond au groupe d'espace $P\bar{4}3m$ (n° 215), où les atomes W , B et Ge sont localisés aux positions de Wyckoff suivantes $(1/2, 1/2, 0)$, $(0, 0, 0)$ et $(1/4, 1/4, 1/4)$, respectivement.

Les structures cristallines des alliages étudiés sont représentées dans la Figure IV.5.

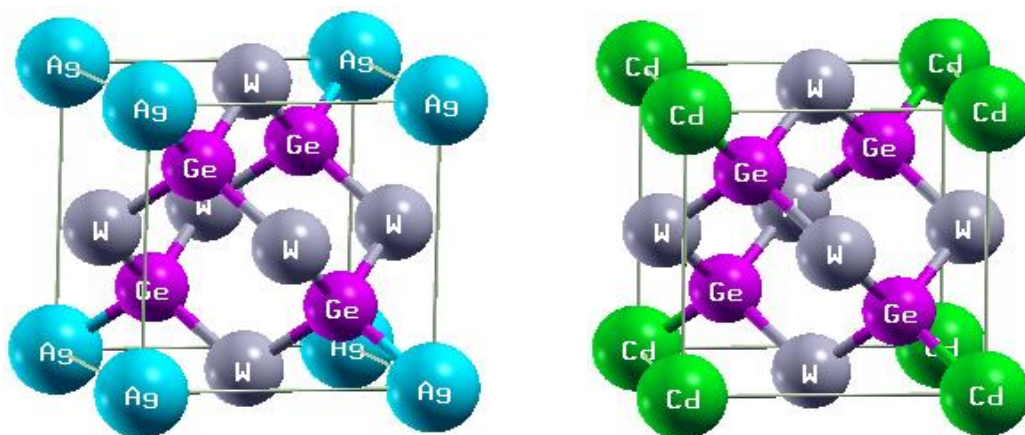


Figure IV.5.a: Structures cristallines des alliages $W_{0.75}B_{0.25}Ge$ ($B=Ag, Cd$)

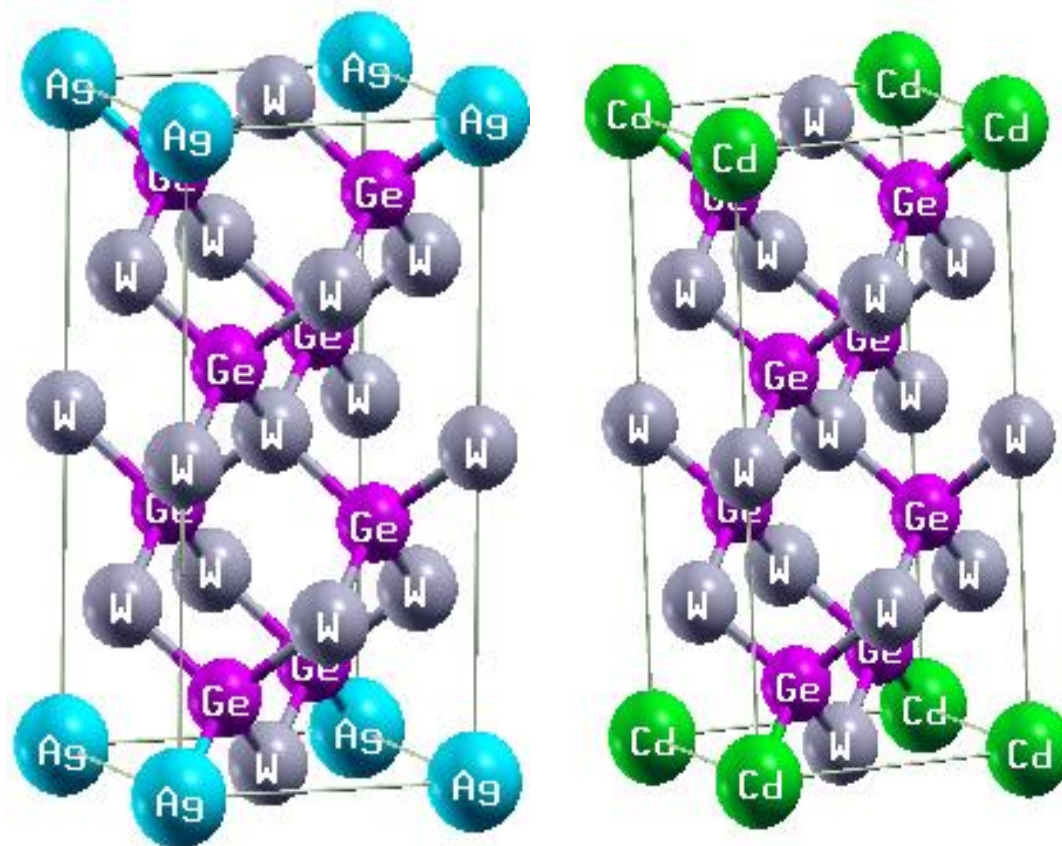


Figure IV.5 : Structure cristalline des alliages $W_{0.875}B_{0.125}Ge$ (B =Ag et Cd).

IV.4. Propriétés structurales

Le calcul des courbes énergie-volume est effectué en utilisant l'approximation GGA-PBE afin de déterminer les paramètres du réseau à l'équilibre (le volume de la maille élémentaire à l'équilibre V_0 , le module de compressibilité B_0 , sa première dérivée par rapport à la pression B' et le minimum de l'énergie totale E_0) qui caractérisent les matériaux étudiés tels que : $W_{1-x}B_xGe$ (B = Ag et Cd et $x = 0, 0.125$ et 0.25). L'équation d'état empirique de Birch-Murnaghan [9, 10] a été adoptée pour déterminer les courbes de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire. L'équation d'état de Birch-Murnaghan est donnée sous la forme suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (\text{IV.1})$$

Où, $E(V)$ représente l'énergie de l'état fondamental prise dans le volume V de la cellule unitaire, V_0 est le volume de la cellule unitaire correspond à la

pression nulle et B_0 et B_0' présentent le module de compressibilité et sa première dérivée par rapport à la pression, respectivement.

Dans notre étude, nous avons effectué la minimisation de l'énergie totale pour chaque alliage dans les trois phases magnétiques : paramagnétiques (PM), ferromagnétiques (FM) et antiferromagnétique (AFM). Les courbes de $E-V$ obtenues pour tous les alliages $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0, 0.125$ et 0.25) sont présentées dans les Figures IV.6, IV.7 et IV.8.

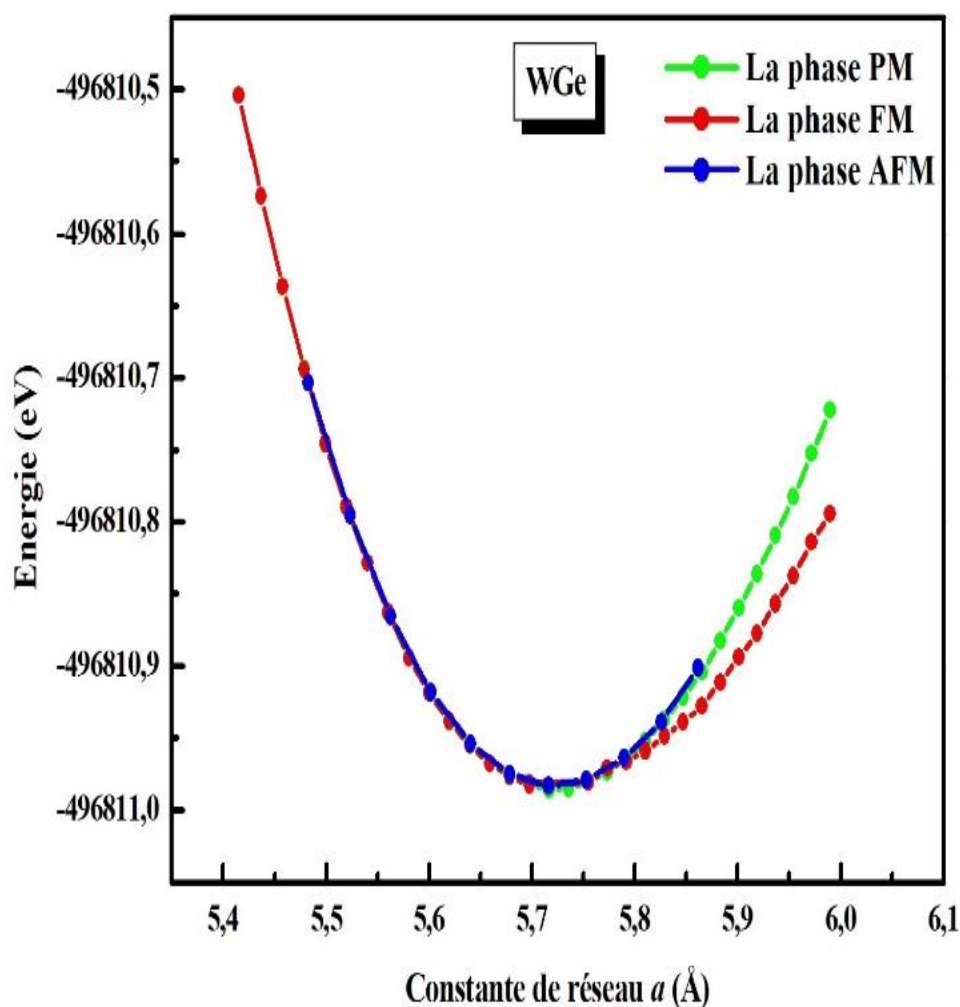


Figure IV.6 : Variation de l'énergie totale du composé WGe pris dans la structure zincblende en fonction de sa constante de réseau.

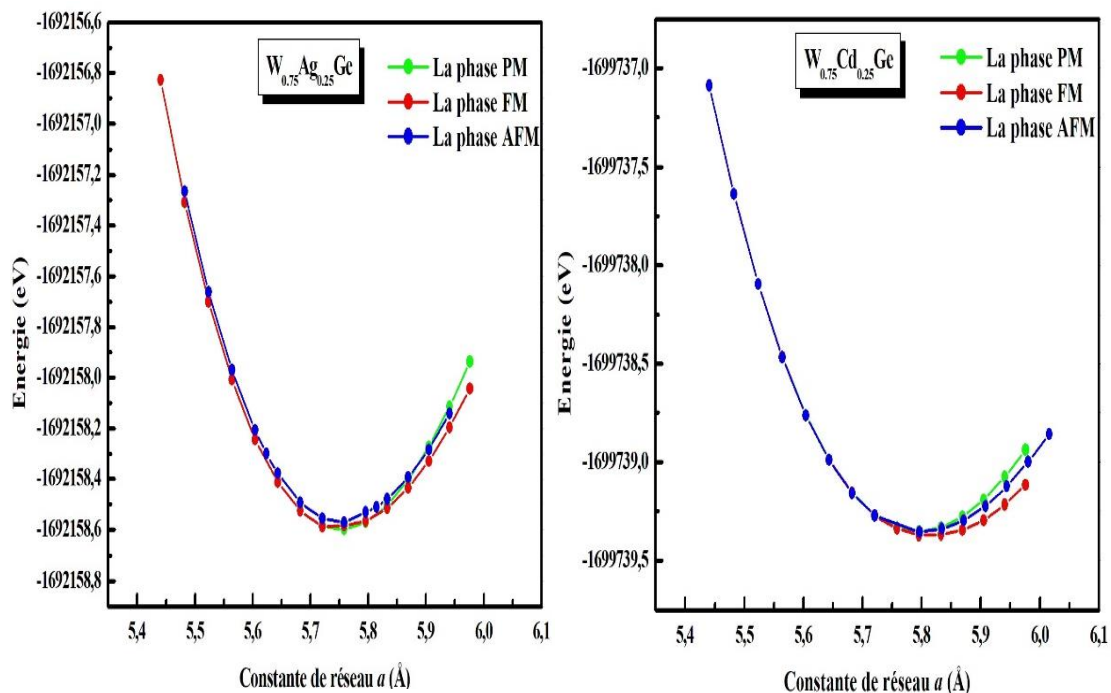


Figure IV.7 : Variation de l'énergie totale des alliages $W_{0.75}B_{0.25}Ge$ ($B = Ag$ et Cd) pris dans la structure zincblende en fonction de leur constante de réseau.

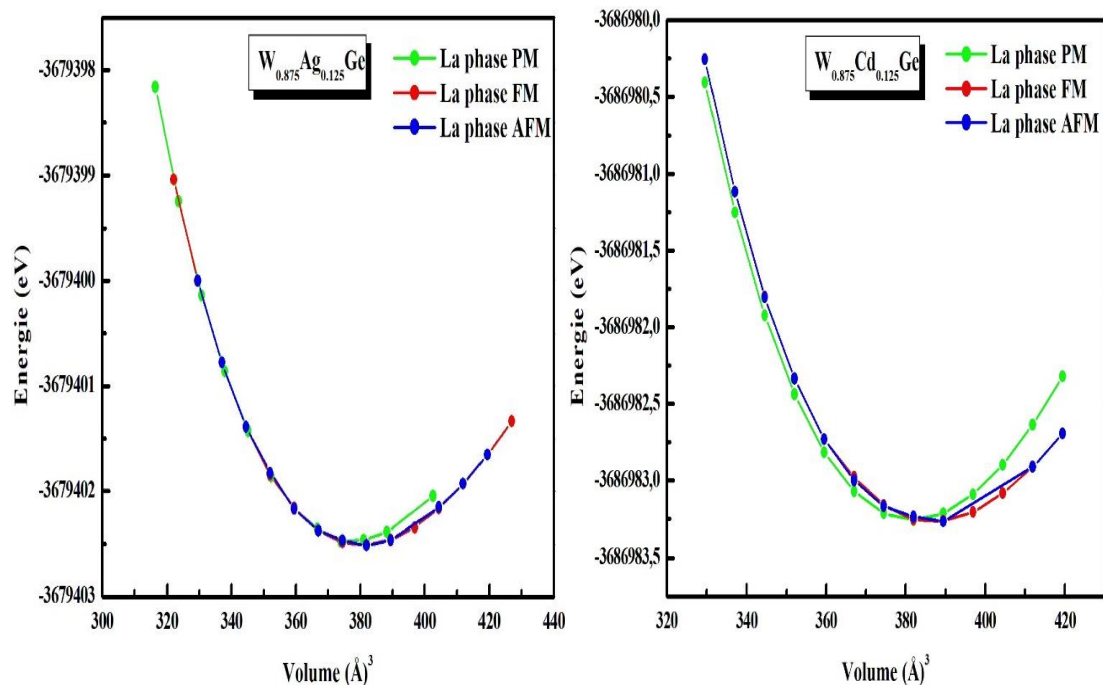


Figure IV.8 : Variation de l'énergie totale des alliages $W_{0.875}B_{0.125}Ge$ ($B = Ag$ et Cd) pris dans la structure tétragonale en fonction de leur volume.

Le calcul GGA-PBE affirme que le minimum de l'énergie totale pour matériau WGe est trouvé dans la phase PM, cela signifie que le matériau WGe a un aspect non-magnétique et sa phase PM est considérée comme la phase la plus stable. $W_{1-x}B_xGe$ (B = Ag et Cd et $x = 0.125$ et 0.25) sont énergétiquement plus stable dans la phase FM; ceci confirme que la phase FM est l'état fondamental convenable pour l'ensemble de ces alliages étudiés.

Les valeurs optimisées de leurs paramètres de réseau à l'équilibre, tels que : le volume de la maille élémentaire (V_0), les constantes du réseau (a_0, c_0), le module compressibilité (B_0) et sa première dérivée par rapport à la pression (B') sont regroupées dans le Tableau IV.1.

Composé	Volume V_0 (Å) ³	Constante de réseau c_0 (Å)	Constante de réseau a_0 (Å)	Module de compressibilité B_0 (GPa)	B'	Energie E_0 (eV)
WGe	187.2267	5.7208	5.7208	106.0360	4.4733	-496 810.985
W _{0.75} Ag _{0.25} Ge	190.6055	5.7550	5.7550	83.7044	5.9500	-1692158.594
W _{0.75} Cd _{0.25} Ge	196,5564	5.8143	5.8143	70.5022	6.3544	-1699739.379
W _{0.875} Ag _{0.125} Ge	380,3493	11.5012	5.7506	85.7369	5.7665	-3679402.514
W _{0.875} Cd _{0.125} Ge	386,3467	11.5614	5.7807	78.6582	6.2364	-3686983.266

Tableau IV.1 : Les propriétés structurales des alliages $W_{1-x}B_xGe$ (B = Ag et Cd et $x = 0, 0.125$ et 0.25).

IV.4.1. L'énergie de formation

L'énergie de formation (E_f) est l'énergie nécessaire pour conserver la stabilité du matériau à la température théorique (T = 0 K), cela indique que la liaison forte est insignifiante entre les sites atomiques dans leur cristal favorable en raison du signe négatif de E_f [11]. En outre, les valeurs E_f pour les alliages $W_{1-x}B_xGe$ (B = Ag et Cd et $x = 0, 0.125$ et 0.25) sont calculées en exploitant les relations suivantes [12, 13].

$$\begin{cases} E_f(WGe) = E_0 - (E_W + E_{Ge}) \\ E_f(W_{0.875}Ag_{0.125}Ge) = E_0 - (7E_W + E_{Ag} + 8E_{Ge}) \\ E_f(W_{0.875}Cd_{0.125}Ge) = E_0 - (7E_W + E_{Cd} + 8E_{Ge}) \\ E_f(W_{0.75}Ag_{0.25}Ge) = E_0 - (3E_W + E_{Ag} + 4E_{Ge}) \\ E_f(W_{0.75}Cd_{0.25}Ge) = E_0 - (3E_W + E_{Cd} + 4E_{Ge}) \end{cases} \quad (IV.2)$$

Où E_0 est l'énergie totale associée à chaque composé, tandis que E_W , E_{Ag} , E_{Cd} et E_{Ge} sont respectivement les énergies individuelles des atomes W, Ag, Cd et Ge prises dans leur phase favorable celle de l'état fondamental. Le signe négatif des valeurs E_f calculées pour les alliages $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0, 0.125$ et 0.25) montre plus en plus leurs stabilités vis-à-vis de leur structure cristalline (voir Tableau IV.2).

Tableau IV. 2 : L'énergie totale calculée (E_0) des alliages $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0, 0.125$ et 0.25) pris dans la phase ferromagnétique (FM), les énergies individuelles des atomes W, Ag, et Ge prises dans leurs stables structures et l'énergie de formation (E_f) de ces alliages en unité eV.

Alliage	E_0	E_W	E_B	E_{Ge}	E_f
WGe	-496 810.985	-439713.3591	--	-57091.77539	-5.85061
$W_{0.875}Ag_{0.125}Ge$	-3679402.514	-439713.3591	-144629.135	-57091.77539	-45.79718
$W_{0.75}Ag_{0.25}Ge$	-1692158.594	-439713.3591	-144629.135	-57091.77539	-25.38210
$W_{0.875}Cd_{0.125}Ge$	-3686983.266	-439713.3598	-152212.158	-57091.77557	-43.38484
$W_{0.75}Cd_{0.25}Ge$	-1699739.379	-439713.3591	-152212.158	-57091.77539	-20.04234

IV.5. Propriétés électroniques

Le rôle important des propriétés électroniques d'un matériau consiste dans le fait qu'elles nous permettent de distinguer et de comprendre la nature des liaisons formées entre les divers éléments qui composent ce matériau. De ce fait, il est obligé d'étudier les structures de bandes ainsi que les densités d'états électroniques pour une bonne interprétation des propriétés physiques qui en découlent.

IV.5.1. Structures de bandes d'énergie

La théorie des bandes est un modèle quantique en physique des solides; elle détermine les énergies possibles des électrons dans un solide et consiste à comprendre les diverses propriétés physiques. Les niveaux d'énergie autorisés sont confinés dans une bande dont la largeur, de l'ordre d'un électron-volt, dépend du cristal et du chevauchement des orbitales atomiques. Aussi, les

solides ont une structure de bandes entraînée de bandes d'énergie permises et de bandes d'énergie interdites. Les bandes d'énergie se remplissent selon la loi statistique de Fermi où, à 0 K, les électrons remplissent tous les niveaux d'énergie situés en dessous de l'énergie de Fermi E_F , dont la valeur est une caractéristique du cristal considéré. La description la plus importante des bandes d'énergie s'effectue dans l'espace réciproque ou espace des vecteurs d'onde \vec{k} . On facilite généralement cette description en considérant les variations de l'énergie E en fonction de \vec{k} selon les directions de plus haute symétrie de cet espace et en se limitant à la première zone de Brillouin.

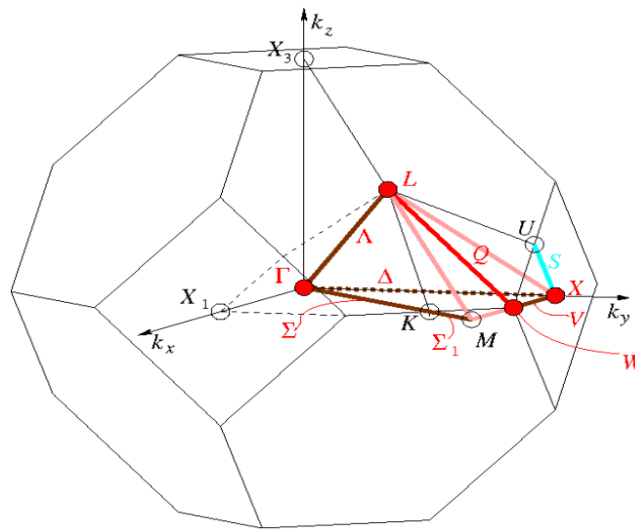


Figure IV.9 : Première zone de Brillouin avec les types de k-vecteurs du groupe spatial (Diagramme pour la classe des cristaux arithmétiques) [14].

Pour déterminer la nature des matériaux étudiés (métallique ou demi métallique) et incidemment la valeur du gap pour les alliages, nous avons effectué un calcul auto-cohérent (SCF) en utilisant les trois approximations GGA, GGA+ U , TB-mBJ-GGA+ U .

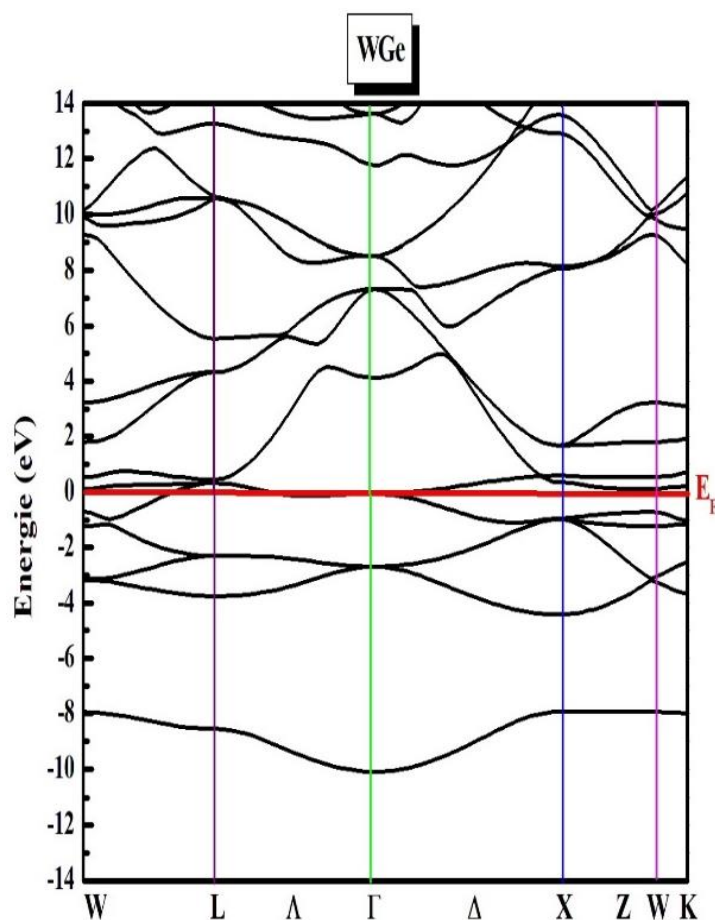


Figure IV.10 : Structure de bandes électronique du composé zincblende WGe calculée par l'approximation GGA-PBE.

La Figure IV.10 montre la structure de bande électronique du composé WGe pris dans la structure zinc blende, il est clair que le matériau a un comportement métallique dans les directions du spin (spin-up et spin-down), le même caractère métallique se trouve dans les deux cas de spin majoritaire et minoritaire. Le calcul GGA montre le même comportement métallique pour les alliages $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.25).

Les Figures IV.11, IV.12, IV.13 et IV.14 présentent les structures de bandes d'énergie des alliages ternaires $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.25) développées par les approximations GGA, GGA+ U et TB-mBJ-GGA+ U suivant les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin.

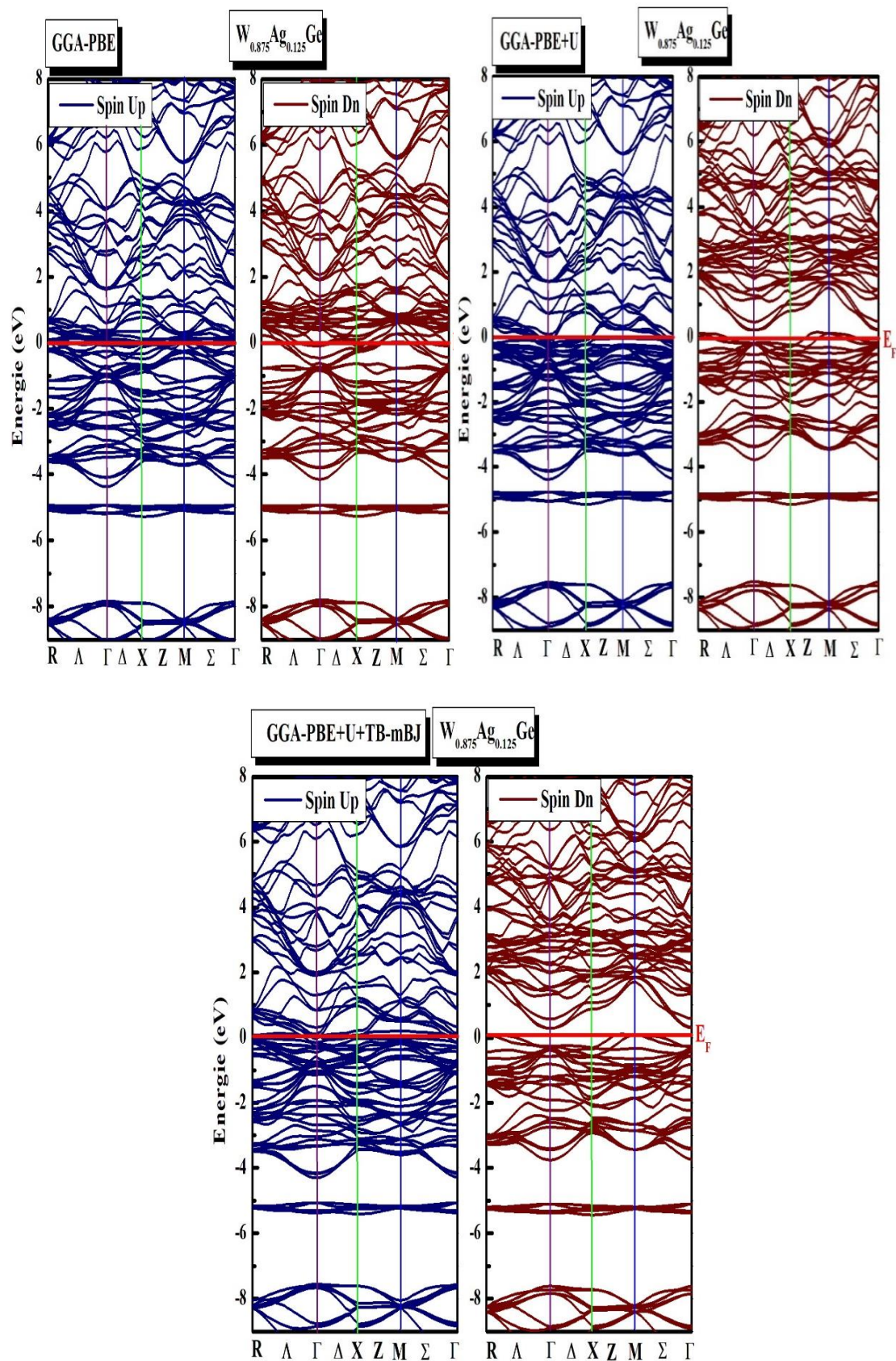


Figure IV.11 : Structures de bandes électroniques des alliages zincblende $W_{0.875}Ag_{0.125}Ge$, calculées par l'approximation GGA, GGA+ U et TB-mBJ-GGA+ U .

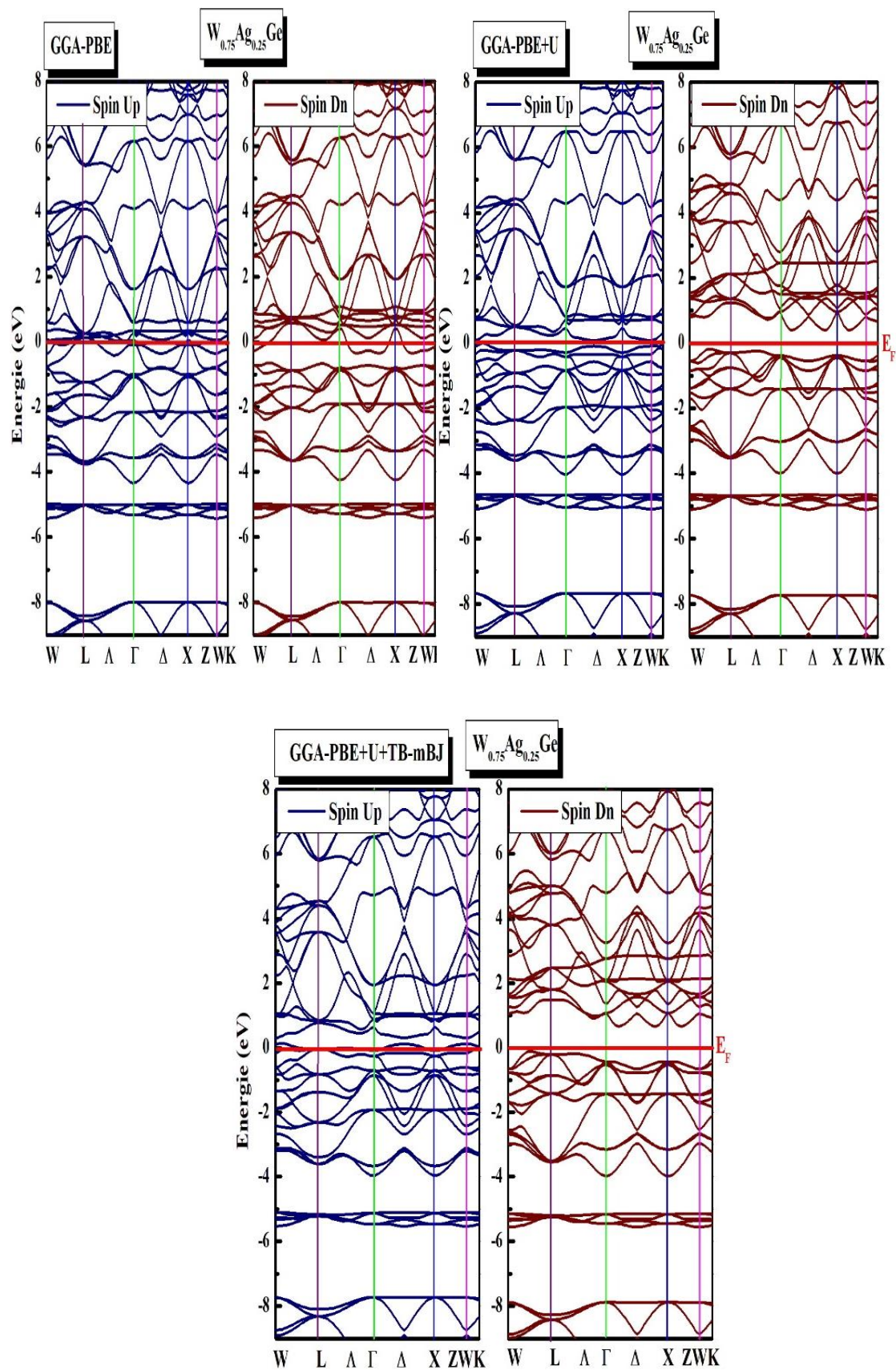


Figure IV.12 : Structures de bandes électroniques des alliages zincblende $W_{0.75}Ag_{0.25}Ge$, calculées par l'approximation GGA, GGA+ U et TB-mBJ-GGA+ U .

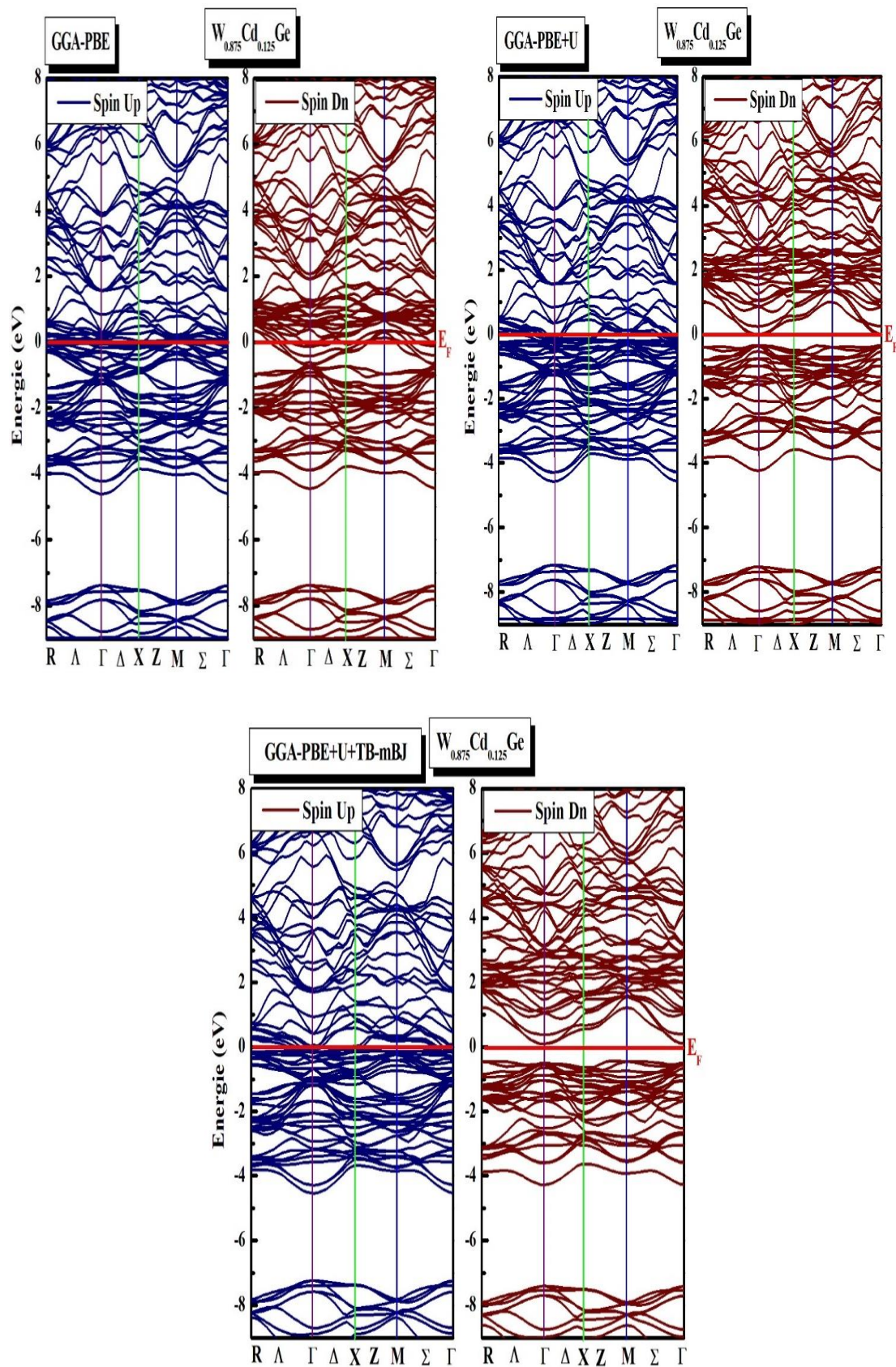


Figure IV.13 : Structures de bandes électroniques des alliages zincblende $W_{0.875}Cd_{0.125}Ge$, calculées par l'approximation GGA, GGA+U et TB-mBJ-GGA+U.

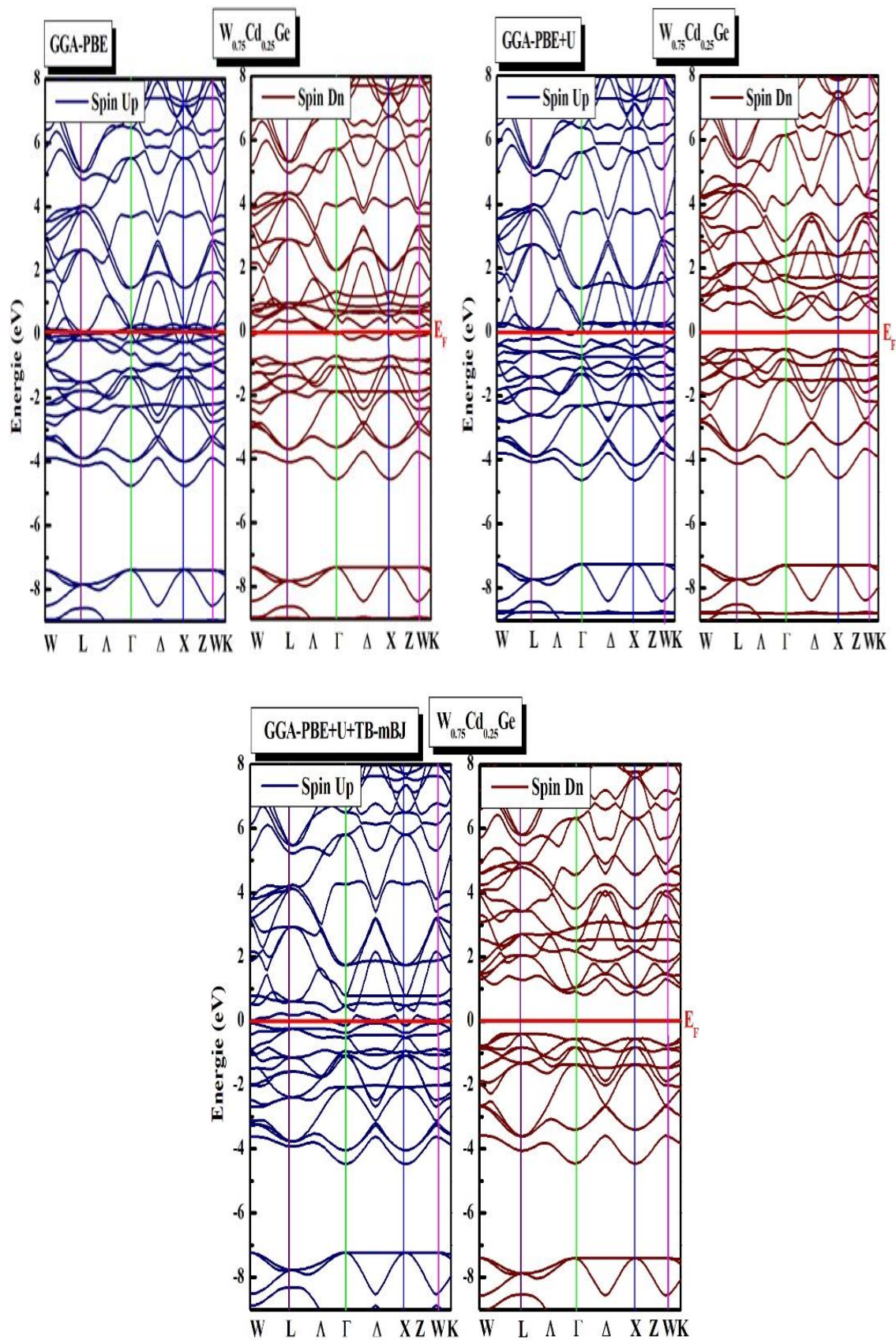


Figure IV.14 : Structures de bandes électroniques des alliages zincblende $W_{0.75}Cd_{0.25}Ge$, calculées par l'approximation GGA, GGA+U et TB-mBJ-GGA+U.

Les résultats obtenus par la GGA+ U et la TB-mBJ-GGA+ U sont plus améliorés par rapport à ceux de la GGA, cela est dû essentiellement à la répulsion de coulomb U qui influe sur les états $5d$ de l'atome W. Pour le cas des alliages $W_{0.75}Ag_{0.25}Ge$ et $W_{0.75}Cd_{0.25}Ge$ obtenus par la GGA+ U et la TB-mBJ-GGA+ U , on remarque que leurs spins-up (spins majoritaires) ont un comportement métallique qui est défini par le chevauchement entre les bandes d'énergie de la bande de valence et de la bande de conduction, tandis que, le cas de leurs spins-down (spins minoritaires) possède une nature semi-conductrice confirmée par l'apparition d'un gap d'énergie indirect (le maximum de la bande de valence ne coïncide pas avec le minimum de la bande de conduction), d'où ces descriptions confirment nettement le caractère demi-métallique de ces alliages. En outre, la structure électronique des alliages $W_{0.875}Ag_{0.125}Ge$ et $W_{0.875}Cd_{0.125}Ge$ dévoile un caractère quasi demi-métal par l'approximation GGA+ U , cependant elle est approuvée par l'approximation TB-mBJ-GGA+ U en donnant un caractère demi-métallique parfait. En addition, les résultats de l'énergie du gap trouvés par l'approximation TB-mBJ-GGA+ U sont plus en plus améliorés par rapport à ceux de l'approximation GGA+ U , ceci est confirmé par l'ensemble des alliages étudiés.

[Le gap demi-métallique (G_{HM}) est défini comme le minimum entre l'énergie basse des spins majoritaires et minoritaires de la bande de conduction vis-à-vis du niveau de Fermi et la valeur absolue de l'énergie hausse des spins majoritaires et minoritaires de la bande de valence] [15, 16]. Les valeurs obtenues du gap (E_g) pour les spin-down et du gap demi-métallique (G_{HM}) sont listées dans le Tableau VI. 3.

Tableau IV. 3 : Les valeurs calculées du gap (E_g) de la direction spin-down et celles du gap demi-métallique (G_{HM}) pour les alliages zinblende $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.25).

Composé	Approximation	E_g (eV)	G_{HM} (eV)
$W_{0.875}Ag_{0.125}Ge$	GGA+U+TB-mBJ	0.3028	0.3028
$W_{0.75}Ag_{0.25}Ge$	GGA+U	0.5435	0.1368
	GGA+U+TB-mBJ	0.7852	0.1198
$W_{0.875}Cd_{0.125}Ge$	GGA+U+TB-mBJ	0.5239	0.0937
$W_{0.75}Cd_{0.25}Ge$	GGA+U	0.9061	0.3761
	GGA+U+TB-mBJ	1.2283	0.4122

Selon les valeurs importantes de G_{HM} pour ces alliages demi-métalliques, il est clair qu'ils se caractérisent par une haute température de Curie [17]. Ces propriétés importantes font de ces alliages ternaires ($W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.25)) de bons candidats pour la fabrication des dispositifs spintroniques.

IV.5.2. Densités d'états électroniques

La densité d'états DOS (Density Of States) apparaît dans de plusieurs limites de la physique, comme dans l'analyse des fonctions diélectriques, les propriétés de transport ou encore dans la description du spectre de photoémission des solides qui imposent en particulier la connaissance des courbes de la DOS. Du point de vue théorique, la densité d'états contribue à l'explication d'un certain nombre de phénomènes de la mécanique quantique comme l'énergie électronique totale du solide, la position du niveau de Fermi, etc., où ces phénomènes réclament des calculs détaillés de la densité d'états électronique [18].

La densité d'états est utilisée globalement pour comprendre la structure électronique d'un composé en détail. En tenant compte de la polarisation en spin (les spins up et down).

Dans cette étude, nous avons calculé les densités d'états de chaque alliage en exploitant les approximations GGA, GGA+U et TB-mBJ-GGA+U. Les Figures IV.15 à IV.26 illustrent les densités d'états totales (TDOS) et

partielles (PDOS) des alliages zincblende $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0, 0.125$ et 0.25) projetées entre -10 et 14 eV. Le niveau d'énergie à 0 eV dans ces figures indique le niveau de Fermi (E_F).

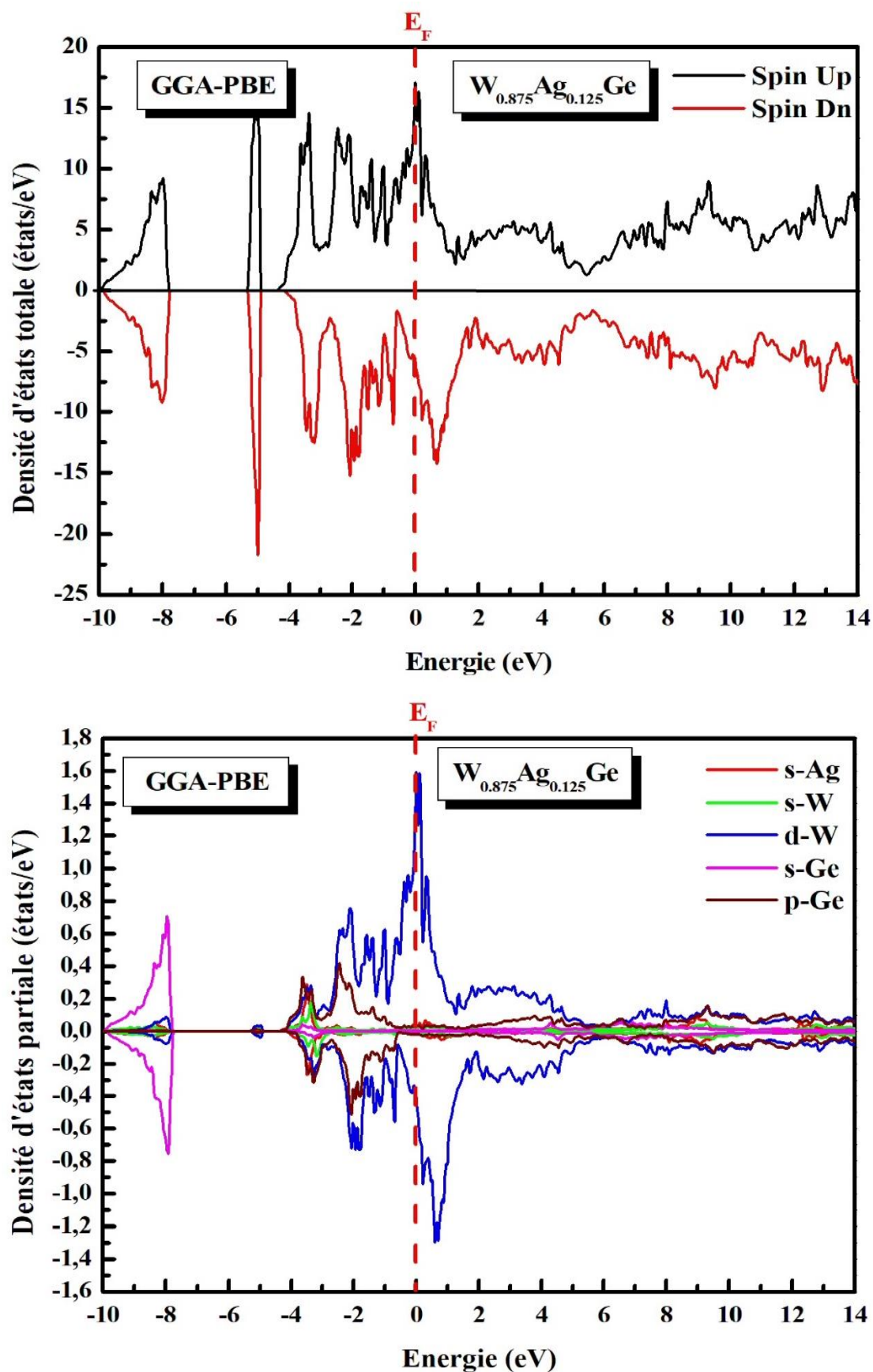


Figure IV.15 : Densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de l'alliage zincblende

$W_{0.825}Ag_{0.125}Ge$ calculées par l'approximation GGA

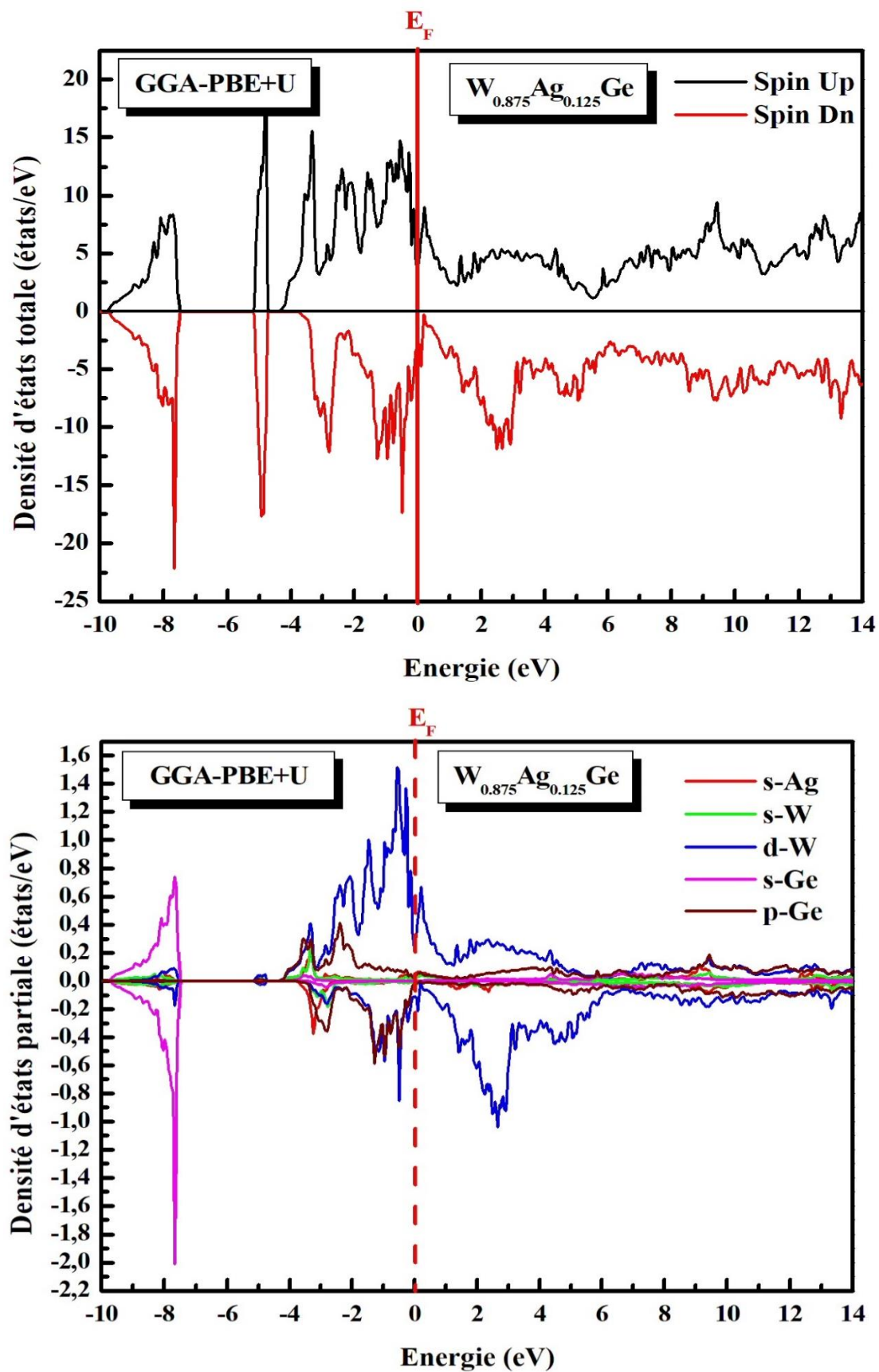


Figure IV.16 : Densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de l'alliage zincblende $W_{0.825}Ag_{0.125}Ge$ calculées par l'approximation GGA+U

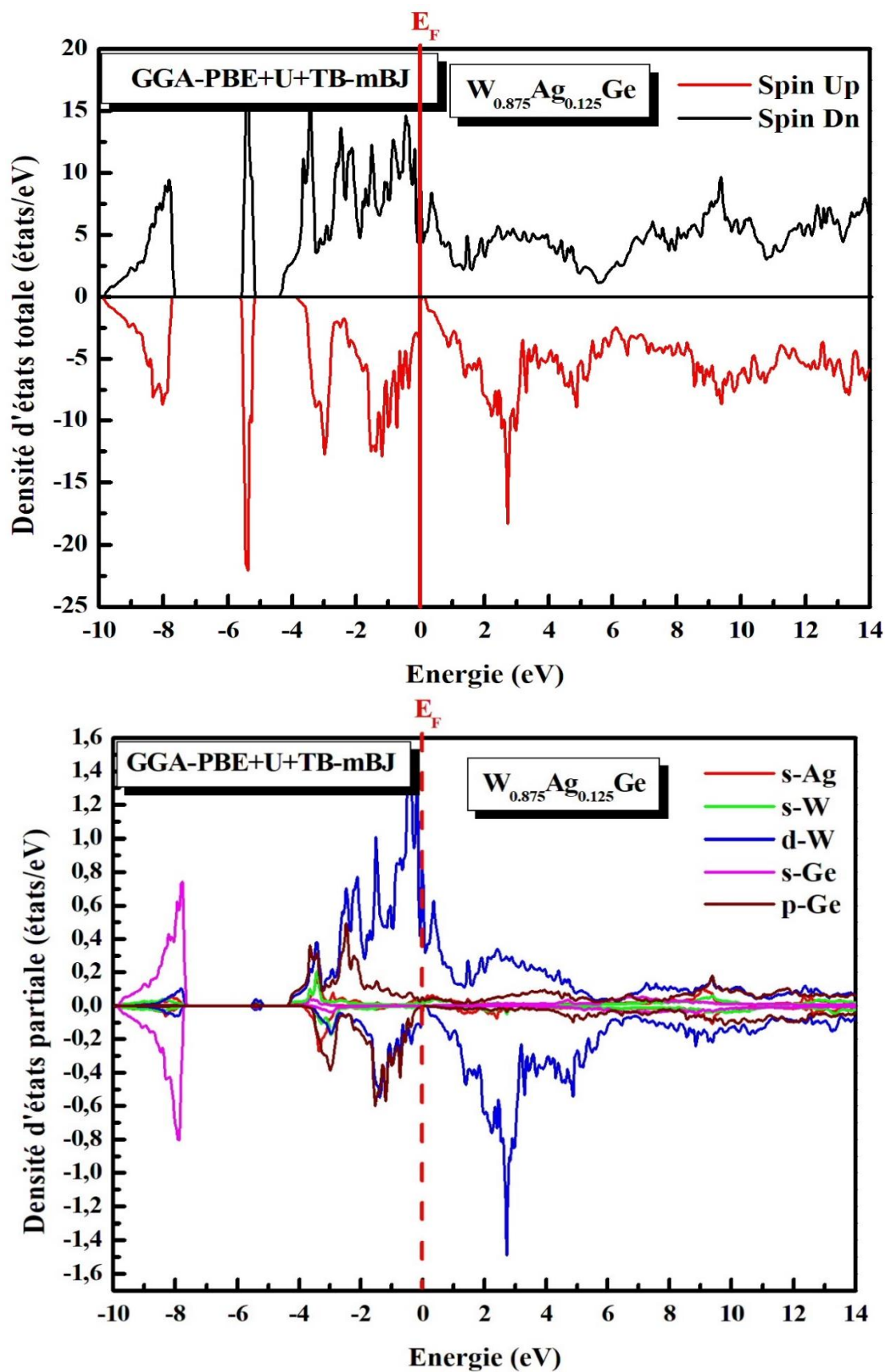


Figure IV.17 : Densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de l'alliage zincblende

$W_{0.825}Ag_{0.125}Ge$ calculées par l'approximation TB-mBJ+U

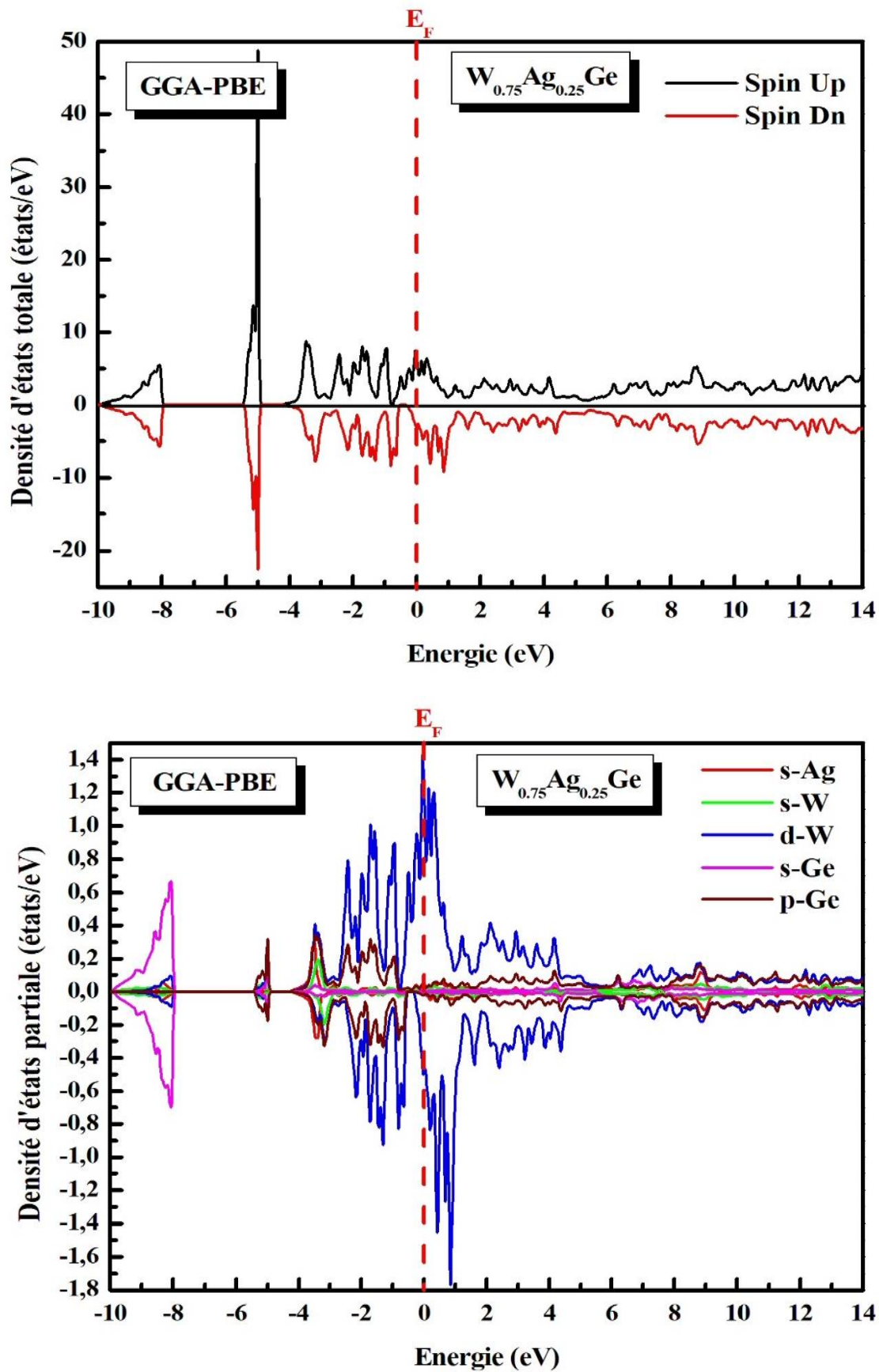


Figure IV.18 : Densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de l'alliage zincblende $W_{0.75}Ag_{0.25}Ge$ calculées par l'approximation GGA

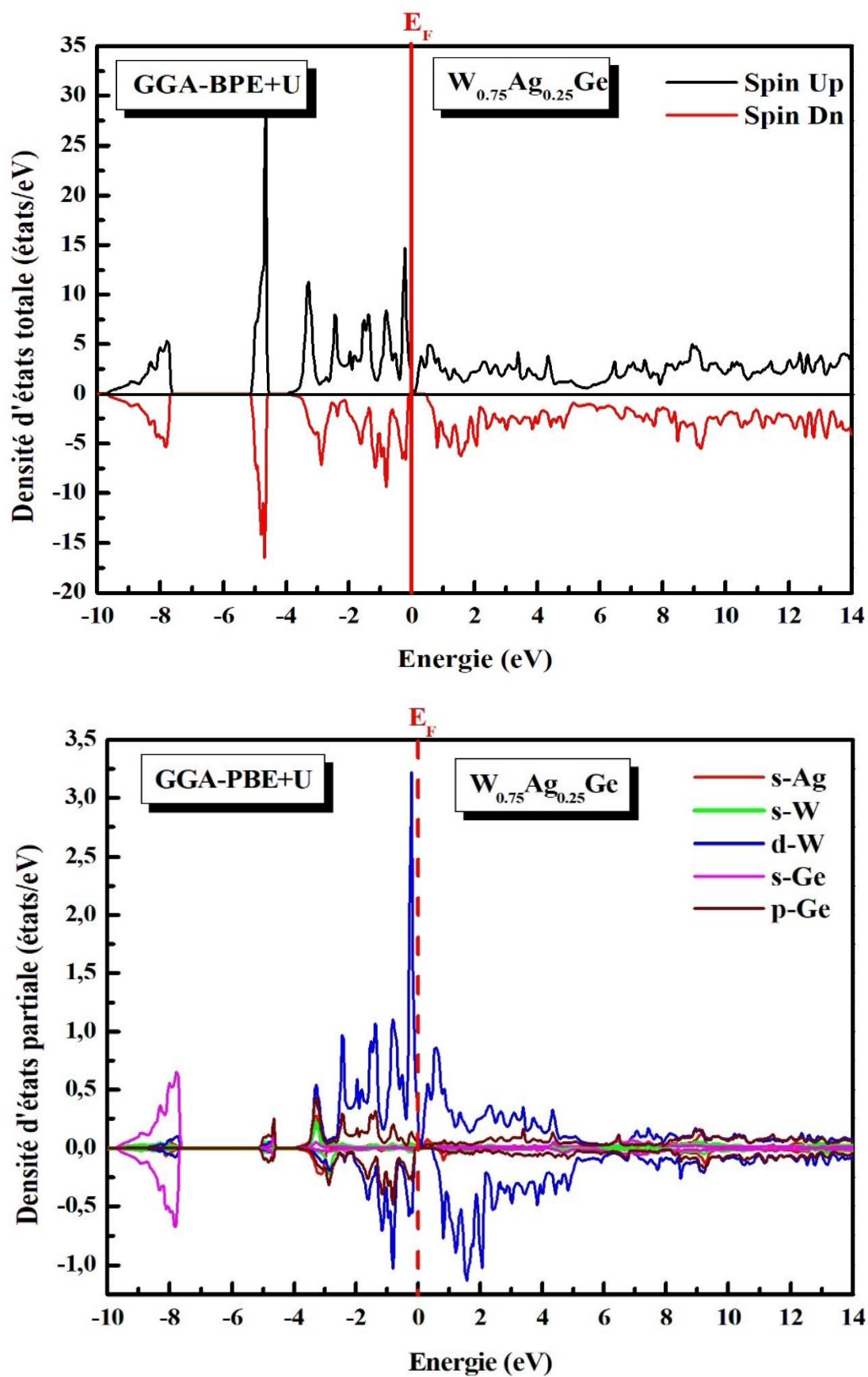


Figure IV.19 : Densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de l'alliage zincblende $W_{0.75}Ag_{0.25}Ge$ calculées par l'approximation GGA+U

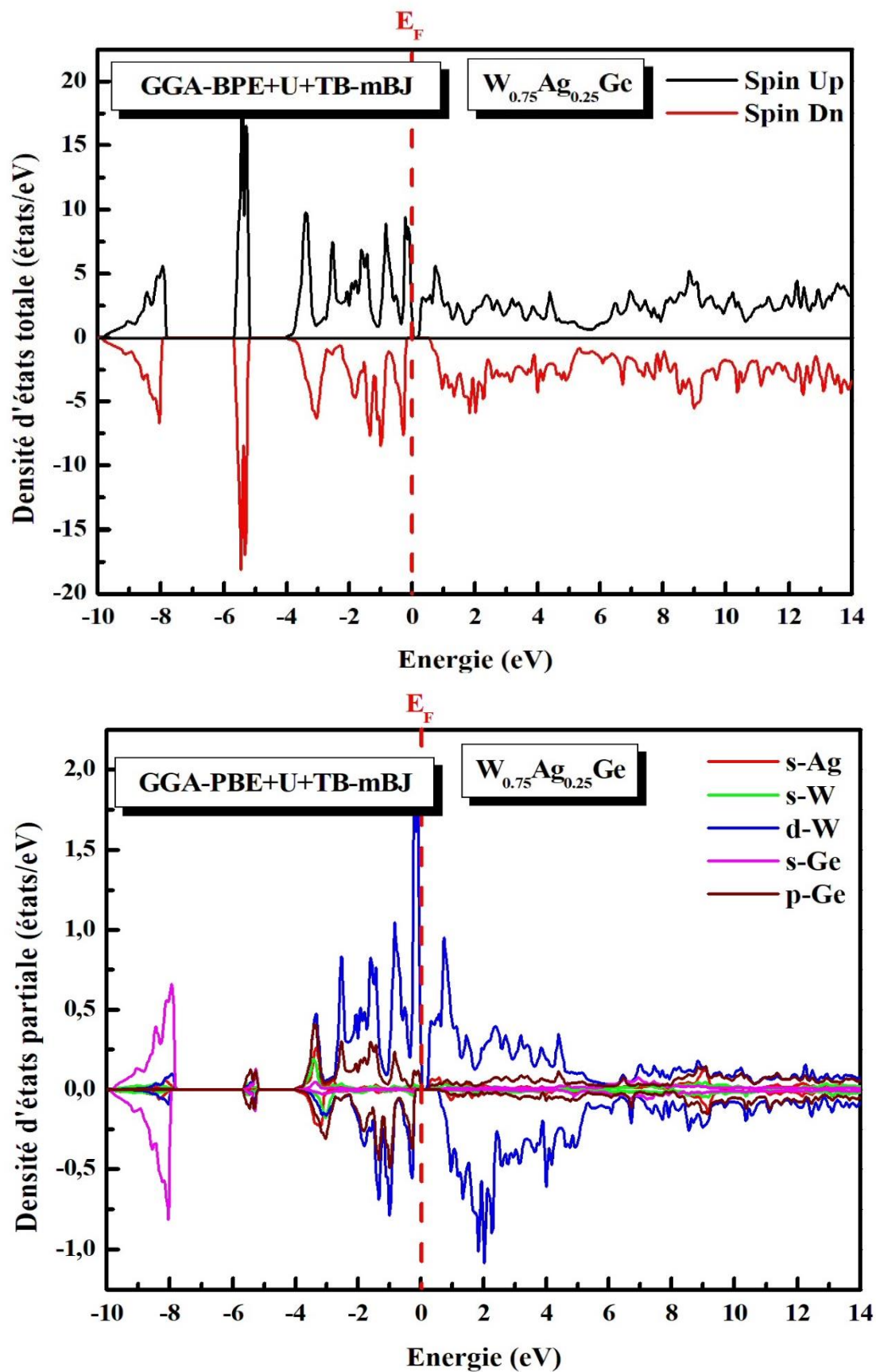


Figure IV.20 : Densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de l'alliage zincblende $W_{0.75}Ag_{0.25}Ge$ calculées par l'approximation TB-mBJ-GGA+U

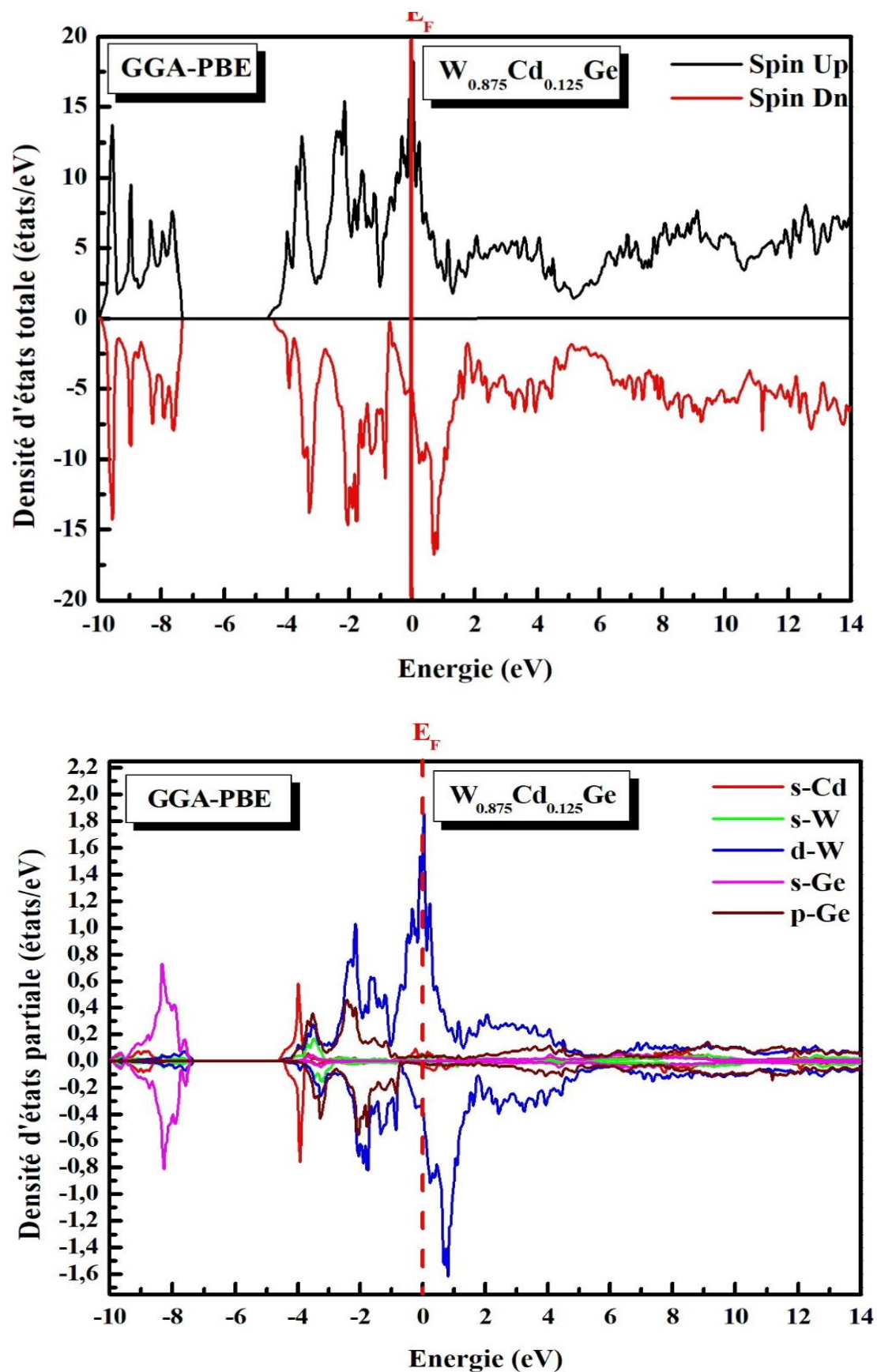


Figure IV.21 : Densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de l'alliage zincblende $W_{0.875}Cd_{0.125}Ge$ calculées par l'approximation GGA

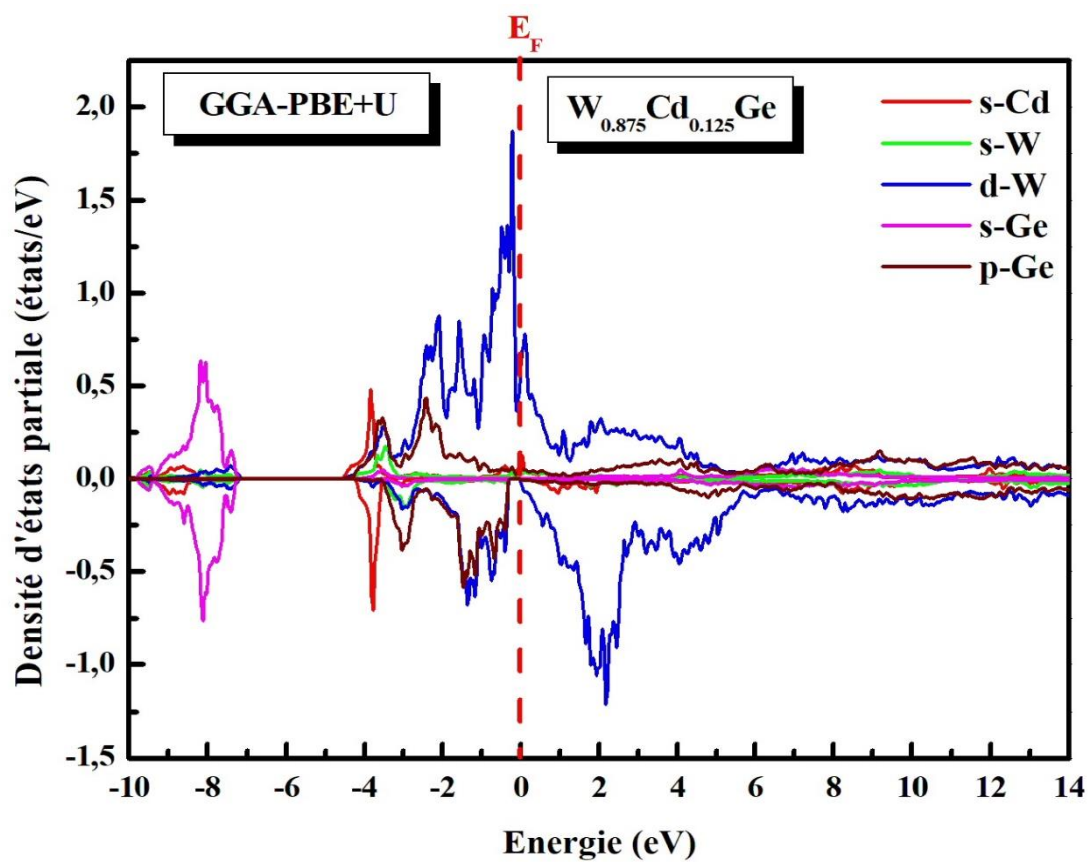
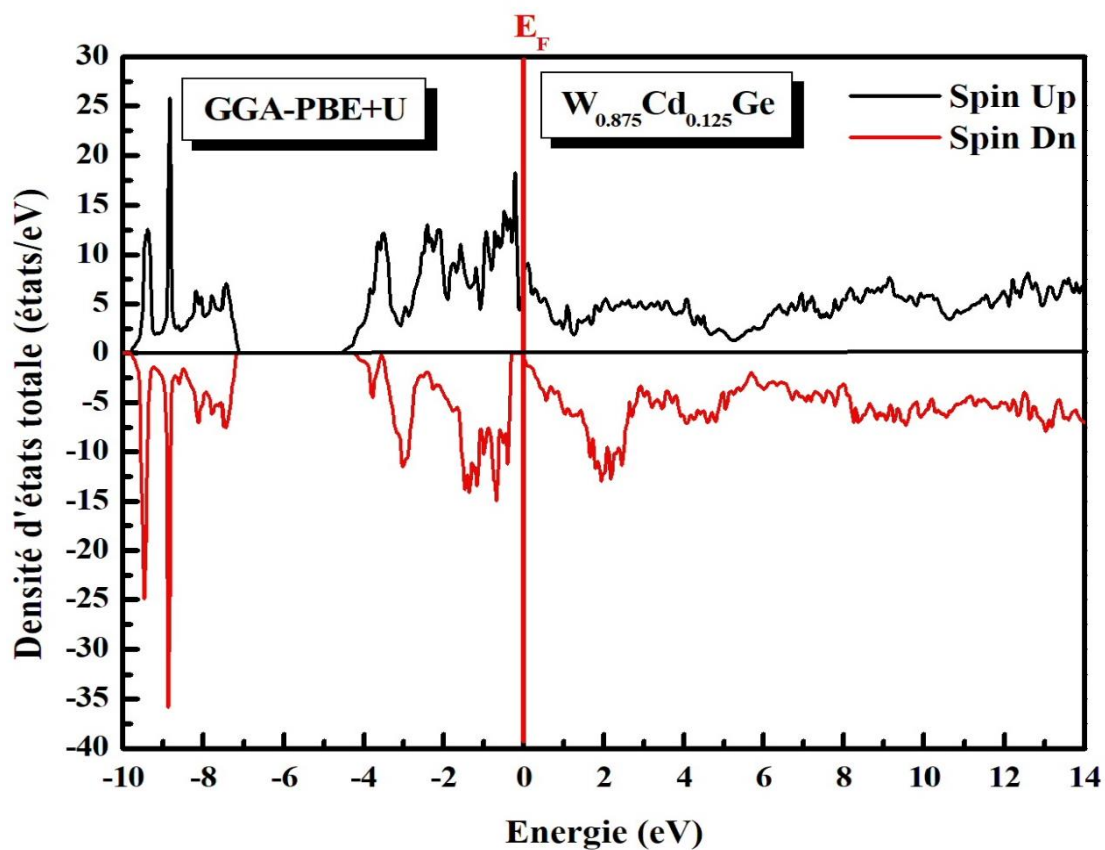


Figure IV.22 : Densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de l'alliage zincblende $W_{0.875}Cd_{0.125}Ge$ calculées par l'approximation GGA+U

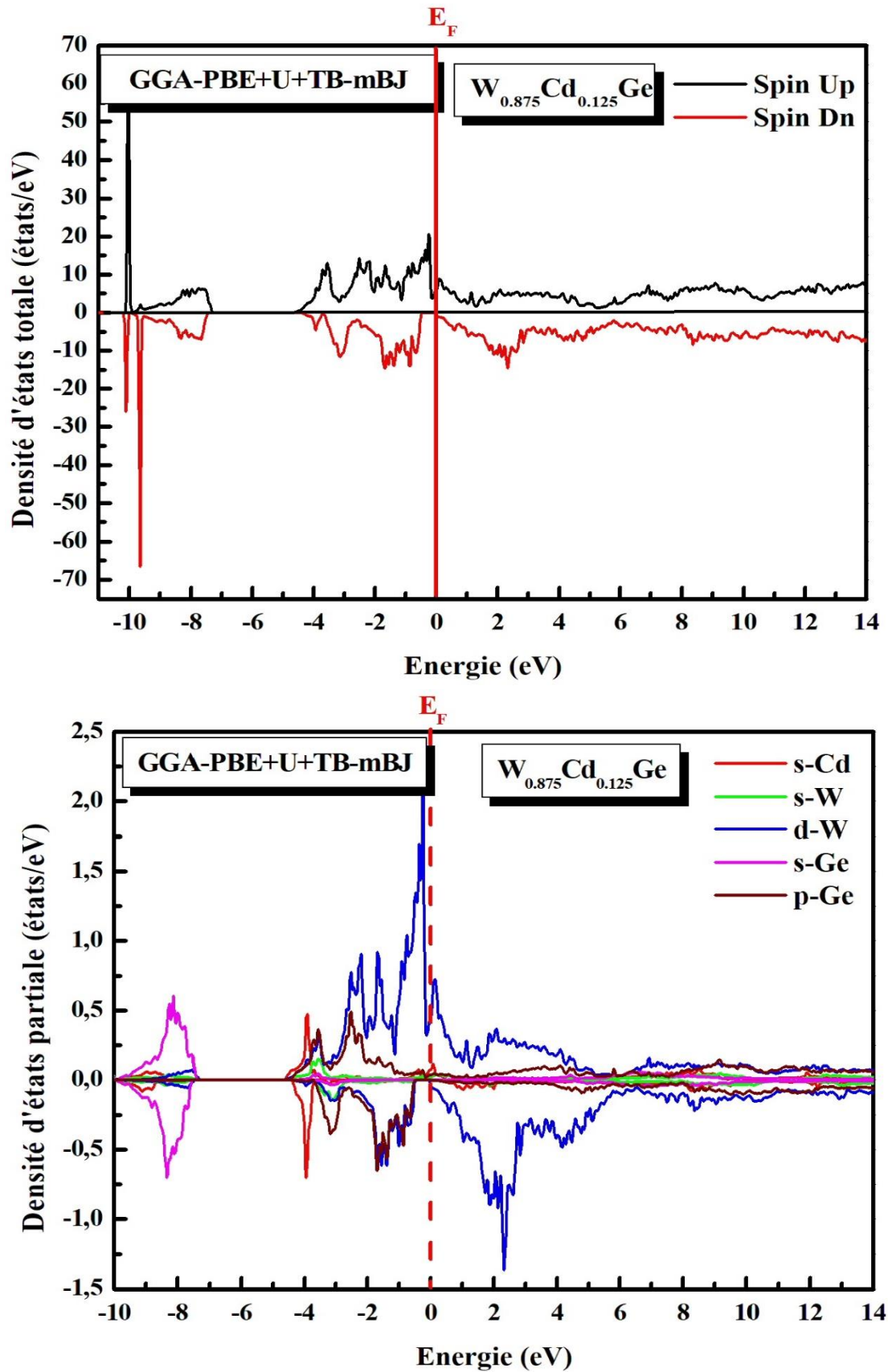


Figure IV.23 : Densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de l'alliage zincblende $W_{0.875}Cd_{0.125}Ge$ calculées par l'approximation TB-mBJ+U

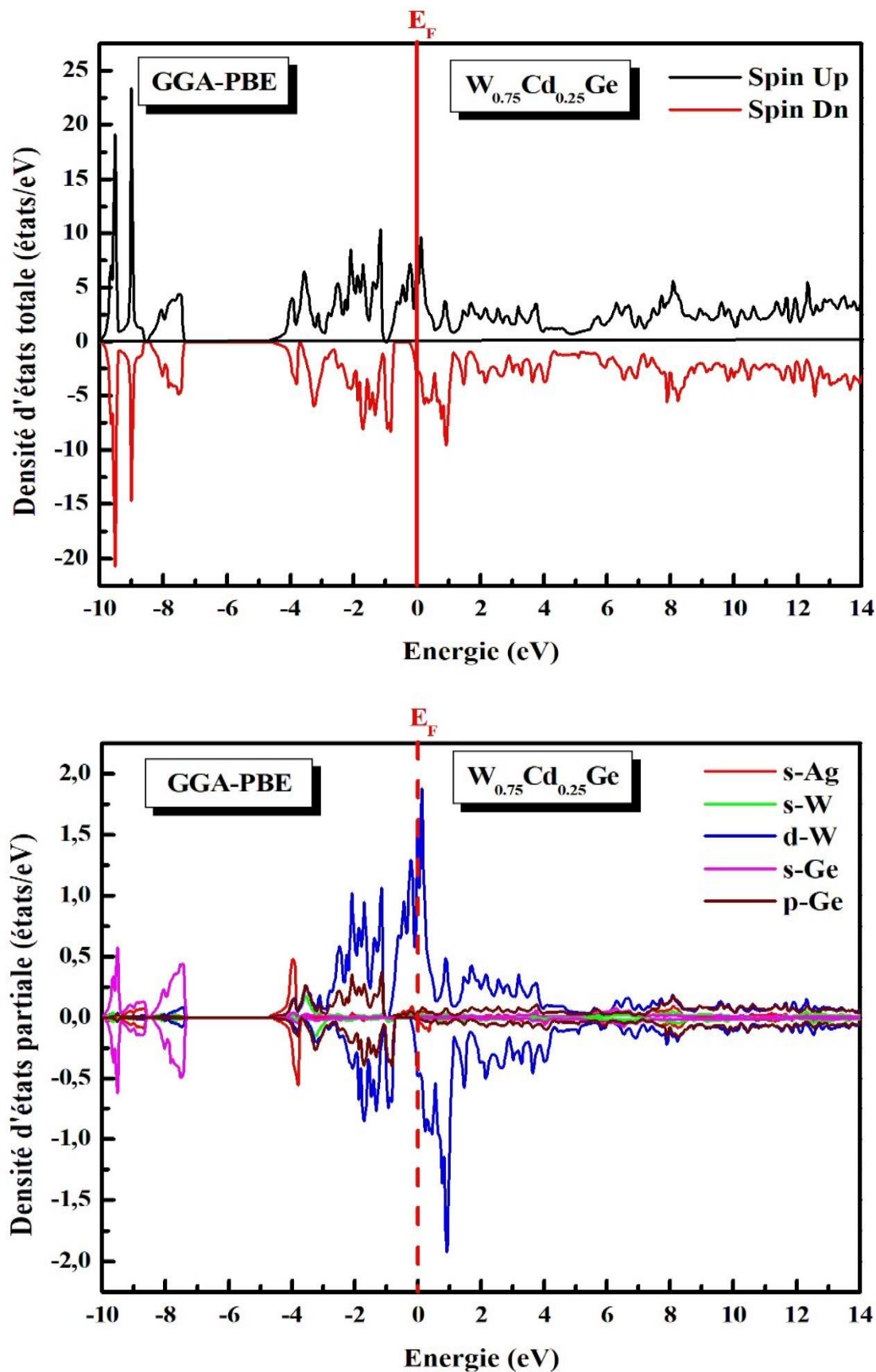


Figure IV.24 : Densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de l'alliage zincblende $W_{0.75}Cd_{0.25}Ge$ calculées par l'approximation GGA

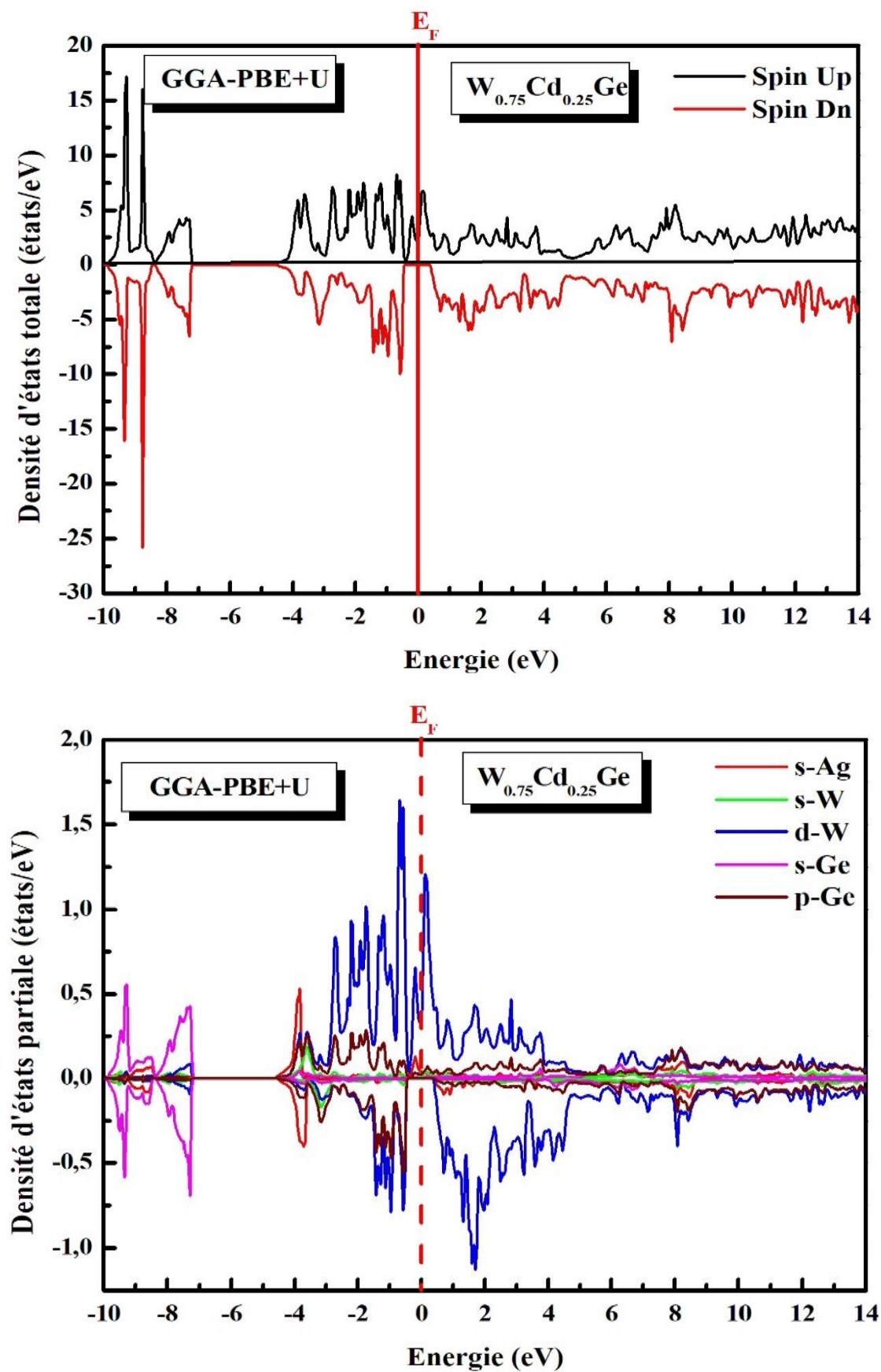


Figure IV.25 : Densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de l'alliage zincblende $W_{0.75}Cd_{0.25}Ge$ calculées par l'approximation GGA+U

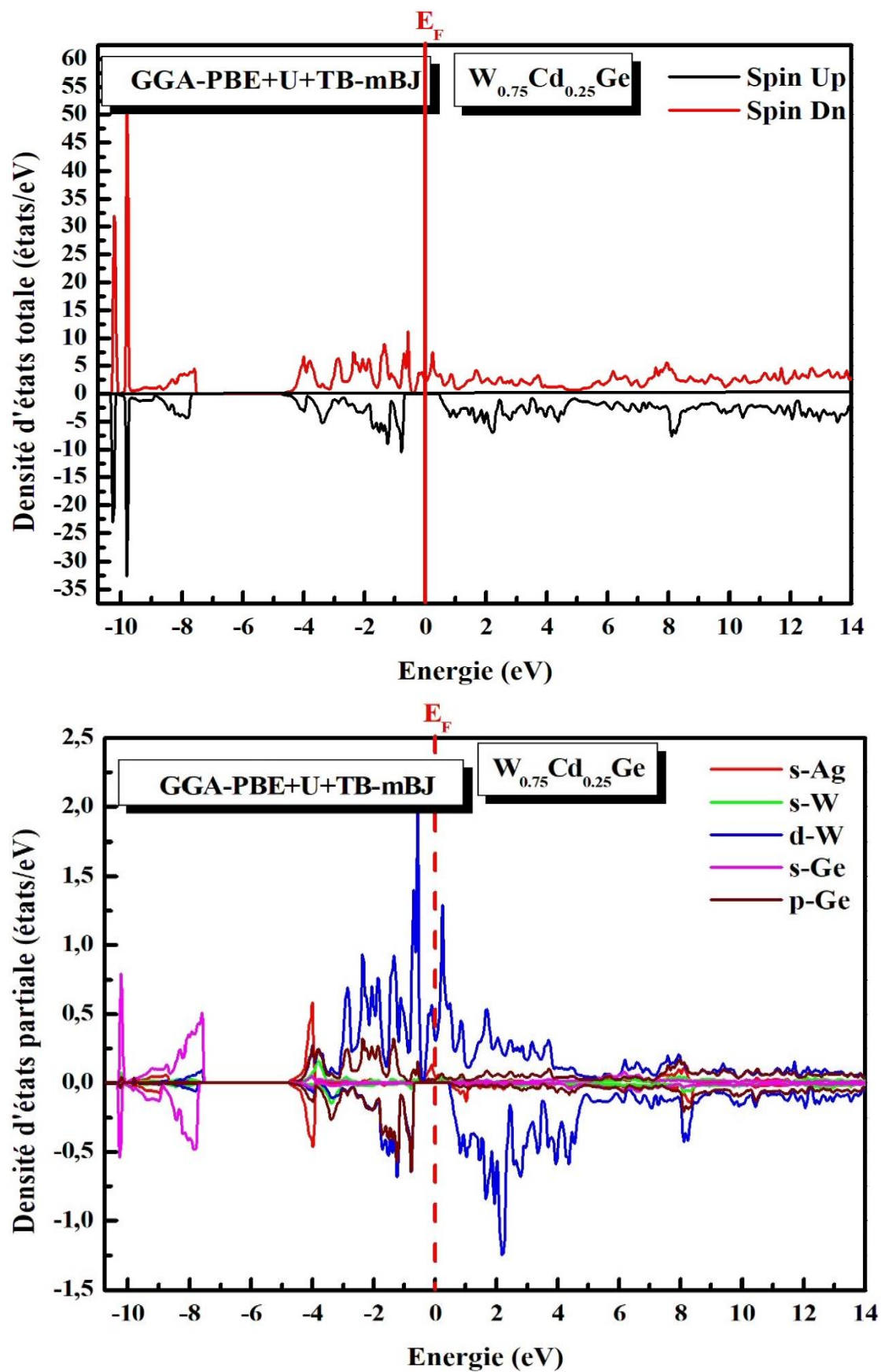


Figure IV.26 : Densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de l'alliage zincblende $W_{0.75}Cd_{0.25}Ge$ calculées par l'approximation Tb-mBJ-GGA+U

La polarisation de spin des électrons (P) est un facteur qui évalue la polarisation les états de la densité électronique au niveau de Fermi (E_F), il est déterminé selon la relation suivante [19].

$$P(\%) = \frac{\rho \uparrow(E_F) - \rho \downarrow(E_F)}{\rho \uparrow(E_F) + \rho \downarrow(E_F)} \times 100 \quad (\text{IV.3})$$

Où, $\rho \uparrow(E_F)$ et $\rho \downarrow(E_F)$ sont notées comme des densités de spin-up et de spin-down à E_F , respectivement. La caractéristique de polarisation en spin à 100% apparaît dans les matériaux lorsqu'une seule densité d'états ($\rho \uparrow(E_F)$ ou $\rho \downarrow(E_F)$) devrait être égale à zéro, ce qui conduit à une polarisation en spin complète à E_F . Les densités $\rho \uparrow(E_F)$ et $\rho \downarrow(E_F)$ calculées, ainsi que le paramètre de polarisation en spin P (%) sont listés dans le Tableau IV.4. On voit que la polarisation en spin complète à E_F ($P = 100$ %) est reportée pour les alliages zincblende $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.25) (voir Tableau IV.4), ce qui confirme leur comportement demi-métallique.

Tableau IV. 4 : Calculs des densités d'états totales pour spin-up et spin-down au niveau de Fermi $\rho \uparrow(E_F)$ et $\rho \downarrow(E_F)$, du pourcentage de la polarisation en spin P (%) dans les alliages zincblende $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.25), en utilisant les approximations PBE-GGA, PBE-GGA+ U et TB-mBJ-GGA+ U .

Alliage	Approximation	$\rho \uparrow(E_F)$	$\rho \downarrow(E_F)$	P (%)
W_{0.875}Ag_{0.125}Ge	GGA	17.0473	5.8687	48.78
	GGA+ U	3,48515	2,92343	8.76
	TB-mBJ-GGA+ U	8,61779	0,28805	93.53
W_{0.75}Ag_{0.25}Ge	GGA	5.9984	2.8076	36.23
	GGA+ U	1.3953	0	100
	TB-mBJ-GGA+ U	0.8646	0	100
W_{0.875}Cd_{0.125}Ge	GGA	14,97201	4,81864	51.30
	GGA+ U	7,92088	0,33474	91.89
	TB-mBJ-GGA+ U	6,00605	0	100
W_{0.75}Cd_{0.25}Ge	GGA	6.4748	3.0408	36.09
	GGA+ U	2.2008	0	100
	TB-mBJ-GGA+ U	2.2405	0	100

Le résultat des approximations employées montre qu'autour du niveau de Fermi, les électrons des spins majoritaires (spin-up) occupent les niveaux d'énergie de la partie inférieure de la bande de conduction et de la partie supérieure de la bande de valence, ce qui montre le caractère métallique pour tous les alliages $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.25), tandis que, les approximations $GGA+U$ et $TB-mBJ-GGA+U$ indique l'apparition d'un gap autour du niveau de Fermi pour l'orientation des spins down (spins minoritaires) pour l'ensemble des alliages $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.25).

On remarque pour chacun des alliages l'importante participation des états d - W dans la densité d'états totale. En outre, on remarque une hybridation entre les états p de l'atome Ge . On peut noter qu'une contribution assez négligeable des états s pour les atomes Ag et Cd afin de former la densité d'états totale correspondante à chaque alliage.

A partir des densités d'états partielles, on peut définir la propriété de ces alliages. Les figures ci-dessus montrent clairement que les matériaux ont un caractère magnétique très prononcé ; ceci est évident grâce à l'antisymétrie entre les états de spins majoritaires et minoritaires.

Les courbes de DOS correspondantes aux alliages étudiés sont décomposées de deux régions principales : la première région est la zone qui est entre -4 eV et 14 eV, cette région est dominée généralement par les états d - W et p - Ge avec des faibles contributions venant des états s du Ag et du Cd , alors que la deuxième région entre -10 et -8 eV est constituée principalement par les états p - Ge .

D'après les figures précédentes, on observe que les courbes de DOS partielles pour les orbitales d - W ont la même allure dans tous les composés étudiés. Les bandes d'énergie entre -4 et 14 eV sont attribués aux fortes hybridations entre les états d des métaux de transition. La demi-métallicité est généralement visible dans les tous alliages. L'origine de l'énergie du gap dans le cas des spins minoritaires peut être manifestée en termes de répulsions fortes entre les états d - d des métaux de transition.

IV.6. Propriétés magnétiques

IV.6.1. Moments magnétiques

Le calcul du moment magnétique total (M_{Tot}) pour les alliages $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.25), du moment magnétique local (atomique) de chaque atome dans chaque composé étudié et du moment magnétique interstitiel sont effectués à l'aide des approximations GGA, GGA+ U et TB-mBJ-GGA+ U , où les valeurs obtenues sont regroupées dans le Tableau IV.6.

Tableau IV.6 : Calcul du moment magnétique total de chaque alliage (M_{Tot} en μ_B), du moment magnétique interstitiel (en μ_B) et des moments magnétiques atomiques (en μ_B) de chaque site des composés $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.25), en utilisant les approximations GGA, GGA+ U et TB-mBJ-GGA+ U .

Composé	Approximation	M_{TOT}	M_W	M_{Ag}	M_{Cd}	M_{Ge}	$M_{Interstitiel}$
$W_{0.875}Ag_{0.125}Ge$	GGA	5.87500	0.63390	-0.00642	--	-0.02627	1.65402
	GGA+ U	5.944435	0.80359	-0.03737	--	-0.07829	0.98307
	TB-mBJ-GGA+ U	5.674945	0.74834	-0.03287	--	-0.07410	1.06221
$W_{0.75}Ag_{0.25}Ge$	GGA	1.87427	0.48663	-0.00352	--	-0.02551	0.51994
	GGA+ U	3.00027	0.95748	-0.04422	--	-0.09120	0.53685
	TB-mBJ-GGA+ U	3.00031	0.89016	-0.03076	--	-0.08266	0.69123
$W_{0.875}Cd_{0.125}Ge$	GGA	7.08959	0.81562	--	-0.00466	-0.03585	1.67163
	GGA+ U	6.00035	0.76902	--	-0.02921	-0.07008	1.20712
	TB-mBJ-GGA+ U	5.48232	0.67555	--	-0.01945	-0.05646	1.22459
$W_{0.75}Cd_{0.25}Ge$	GGA	3.37754	0.83815	--	0.00527	-0.04718	1.04652
	GGA+ U	4.00064	1.23402	--	-0.02434	-0.13276	0.85396
	TB-mBJ-GGA+ U	4.00041	1.13286	--	-0.01518	-0.11345	1.07082

Les valeurs obtenues montrent que le moment magnétique de chaque alliage ($W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.25)) est principalement contribué par celui de l'élément de transition W avec de faibles contributions venant des atomes Ag et Cd . Il est clair que le moment de chaque composé est déterminé sous la forme d'un nombre entier (voir les résultats développés par la GGA+ U), cela confirme plus en plus la propriété demi-métallique qui règne au sein de ces alliages). Le signe opposé entre les moments magnétiques atomiques des atomes W et Ge est expliqué par le fait que les bandes de valence correspondantes aux atomes W et Ge interagissent de manière

antiparallèle durant le processus de fractionnement d'échange. En outre, la forte hybridation entre les états d de l'élément de transition W et les états p de Ge engendre des petits moments magnétiques locaux sur les sites non-magnétiques de Ge et Ag.

IV.6.2. Température de Curie (T_C)

La température de Curie (T_C) pour les systèmes $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0,125$ et $0,25$) est estimée dans cette approche en appliquant une formule donnée dans les références [21, 22]. La température T_C est calculée dans cette méthode à l'aide de la relation suivante [21, 22].

$$T_C = 181M_{Tot} + 23 \quad (IV.4)$$

Où M_{Tot} est le moment magnétique total du composé. Les valeurs T_C calculées pour les alliages $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0,125$ et $0,25$) sont énumérées dans le Tableau IV.7. Il est important de mentionner que les effets U -Hubbard améliorent la largeur de la température de Curie des alliages étudiés, cela signifie que si la valeur de T_C est élevée pour le matériau magnétique, l'interaction entre les atomes magnétiques devient forte.

Table IV.7 : Calcul de la température de Curie des alliages $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.25).

Composé	Alliage	M_{Tot}	T_C
W_{0.875}Ag_{0.125}Ge	GGA	5.87500	1086.375
	GGA+U	5.944435	1098.942735
	GGA+U+TB-mBJ	5.674945	1050.1645
W_{0.75}Ag_{0.25}Ge	GGA	1.87427	362.24287
	GGA+U	3.00027	566.04887
	GGA+U+TB-mBJ	3.00031	566.05611
W_{0.875}Cd_{0.125}Ge	GGA	7.08959	1306.21579
	GGA+U	6.00035	1109.06335
	GGA+U+TB-mBJ	5.48232	1015.29992
W_{0.75}Cd_{0.25}Ge	GGA	3.37754	634.33474
	GGA+U	4.00064	747.11584
	GGA+U+TB-mBJ	4.00041	747.07421

IV.7. Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques sont d'une importance capitale et sont considérées comme l'un des concepts nécessaires et caractéristiques de la science des matériaux. L'étude des propriétés thermodynamiques des matériaux est d'une grande importance pour améliorer notre connaissance de leurs comportements spécifiques lorsqu'ils sont soumis à des contraintes sévères telles que les environnements à haute pression et à haute température., pour étudier les propriétés thermodynamiques à haute température et haute pression des alliages $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.25), nous avons appliqué le modèle quasi-harmonique Debye, mettre en œuvre le code Gibbs [8], associé à la méthode FP-LAPW+lo pour examiner les effets de ces paramètres sur nos matériaux.

IV.7.1. Model quasi-harmonique de Debye

En physique du solide et en physique statistique, le modèle quasi-harmonique de Debye est une explication, développée en 1912 par Peter Debye [23], du comportement de la capacité thermique des solides en fonction de la température. Il permet d'étudier les vibrations du réseau d'atomes constituant le solide, c'est-à-dire, les phonons. Ce modèle fournit une explication précise des résultats expérimentaux, alors que le modèle d'Einstein, fondé sur la notion d'oscillateur harmonique quantique, présentait une légère différence. Le modèle de Debye rejoint également la loi de Dulong et Petit à haute température (*Pierre Louis Dulong et Alexis Thérèse Petit, deux chimistes français, ont découvert cette loi pour la première fois en 1819 [24]. Elle affirme qu'à haute température, la capacité thermique molaire de tout solide tend vers une valeur constante de $3R$, où R est la constante des gaz idéaux ($8.314 J/mol. K$).*

Le modèle quasi-harmonique de Debye nous donne toutes les quantités thermodynamiques des points (volume-énergie) calculés, dans lequel la fonction Gibbs non équilibrée $G^*(V ; P ; T)$ est exprimée comme suit :

$$G * (V; P; T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta_D(V); T] \quad (IV.5)$$

Où,

$E(V)$ définie l'énergie totale par cellule unitaire, PV correspondant à la constante de la pression hydrostatique, θ_D (V) présente la température de Debye, A_{vib} est l'énergie vibratoire libre de Helmholtz qui peut être déterminée de façon rigoureuse, par un calcul statistique, ce qui demande la connaissance précise des niveaux vibratoires, c'est pourquoi, il est habituel d'introduire l'approximation quasi-harmonique pour décrire A_{vib} [25,26].

$$A_{\text{vib}}(\theta_D; T) = nk_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\theta_D/T} \right) - D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \right] \quad (\text{IV.6})$$

Avec n le nombre d'atomes par cellule unitaire, k_B la constante de Boltzmann et $D \left(\frac{\theta_D}{T} \right)$ représentant l'intégralité de Debye.

Les grandeurs thermodynamiques étudiées, en l'occurrence leur évaluation et leur évolution en fonction de la température (dans une plage de 0 K à 700 K) et à différentes pressions (0, 5, 10, 15 et 20 GPa) pour les alliages $W_{1-x}B_x\text{Ge}$ ($B = \text{Ag}$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.25) sont : le volume (V), le module de compressibilité (B), la capacité thermique à volume constant (C_v), la température de Debye (θ_D) et le coefficient de la dilatation thermique (α).

a) Les relations entre le volume et la température à différentes pressions sont présentées dans la Figure IV.27. Le volume augmente de façon monotone avec l'augmentation de la température, mais le taux d'augmentation est très modéré. De plus, à une température fixée, lorsque la pression augmente, le volume diminue pour tous les composés étudiés. Les volumes calculés pour les alliages $W_{1-x}B_x\text{Ge}$ ($B = \text{Ag}$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.25) à pression et température ambiantes (température ambiante 300 K et pression ambiante 0 GPa) sont représentés dans le Tableau IV.8.

b) L'effet de la température et de la pression sur le module de compressibilité B pour l'ensemble des alliages $W_{1-x}B_x\text{Ge}$ ($B = \text{Ag}$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.25) est illustré dans la Figure IV.28.

Nous pouvons voir très bien 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, nous pouvons voir une diminution linéaire du module de compressibilité en fonction de la température. En effet, l'augmentation de la température entraîne une diminution de la dureté du matériau. Dans l'état initial, température ambiante 300 K et pression ambiante 0 GPa, la valeur du module de compressibilité calculée pour la température ambiante ($T = 300$ K) et pression ambiante ($p = 0$ GPa) est mentionnée dans le Tableau IV.8.

c) La variation de la capacité calorifique à volume constant (C_V) en fonction de la température et la pression pour l'ensemble des alliages $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.25) est représentée dans la Figure IV.29, les courbes de C_V ont généralement une allure qui dépend de (T^3) [27] dans l'intervalle des basses températures, tandis qu'elles atteignent la limite de Dulong et Petit [23] dans la région des hautes températures.

d) La température de Debye (θ_D) est un paramètre nécessaire utilisé pour décrire les propriétés thermiques d'un cristal, c'est la température critique qui distingue le comportement classique du cristal soumis à des vibrations thermiques, parce que ces vibrations thermiques deviennent trop importantes par rapport aux effets quantiques. La Figure IV.30 montre la variation de θ_D en fonction de la température. Pratiquement pour tous les alliages, θ_D est presque constante dans la région entre 0 et 100 K, qu'à partir de $T \geq 100$ K, elle décroît lentement en fonction de la température.

e) La plupart des matériaux se dilatent lorsque leur température augmente. La Figure IV.31 montre la variation du coefficient de dilatation thermique (α) en fonction de la température à diverses pressions pour tous les alliages étudiés. On note que α augmente drastiquement dans la région de température comprise entre 0 et 100 K. Au-delà de cette région, α subit une croissance lente en fonction de température, où les courbes correspondantes ont la forme linéaire presque.

Tableau IV.8 : Calcul de volume et du module de compressibilité pour les alliages $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.25) à la température et pression ambiantes, en exploitant le code Gibbs.

Alliage	Volume(\AA^3)	B(GPa)
$W_{0.875}Ag_{0.125}Ge$	387,27139	80,1
$W_{0.75}Ag_{0.25}Ge$	194,19613	76,7831
$W_{0.875}Cd_{0.125}Ge$	395,15925	69,28
$W_{0.75}Cd_{0.25}Ge$	200,39327	64,7831

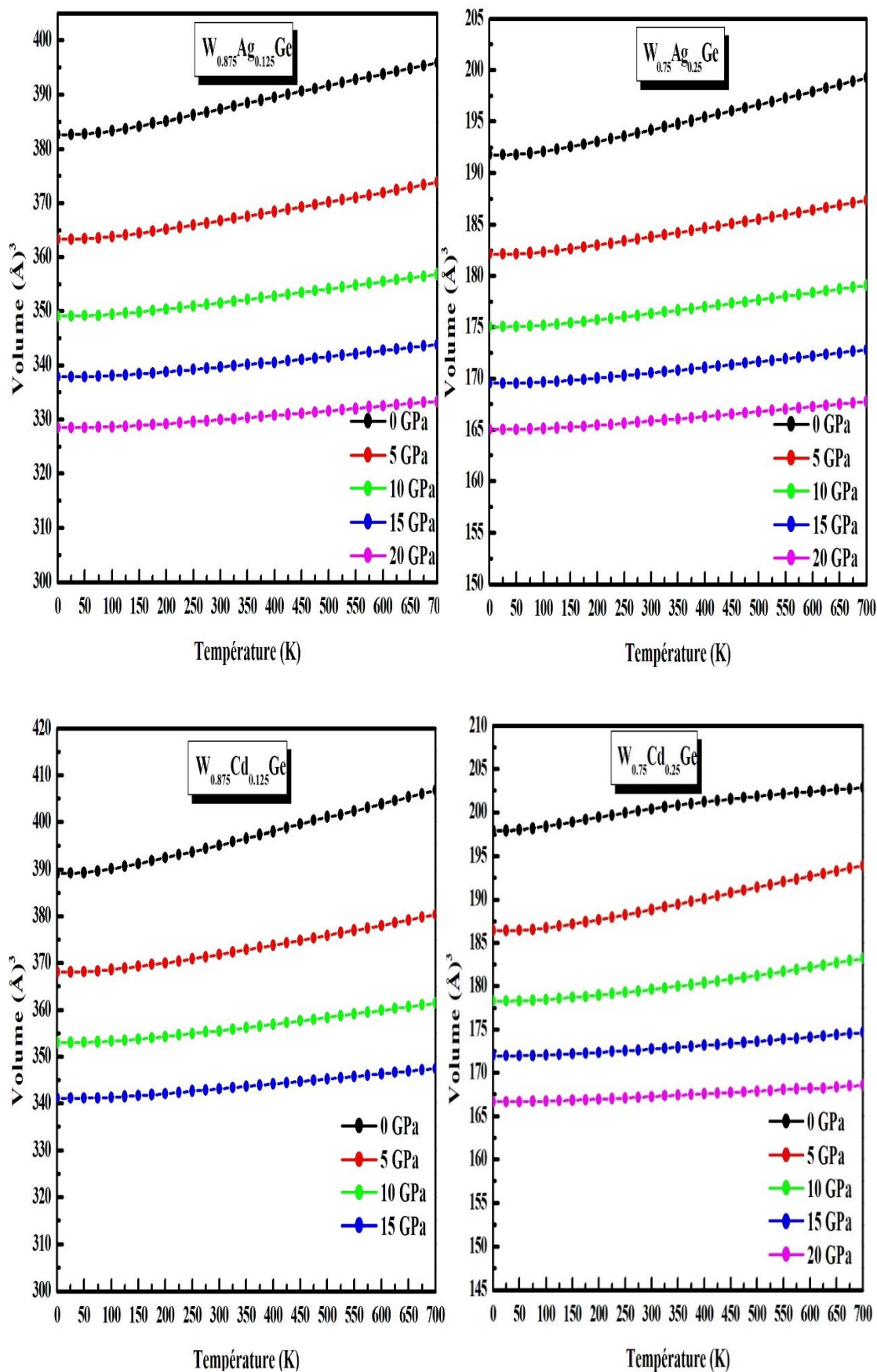


Figure IV.27 : La variation du volume des alliages $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.25) en fonction de la température et à différentes pressions.

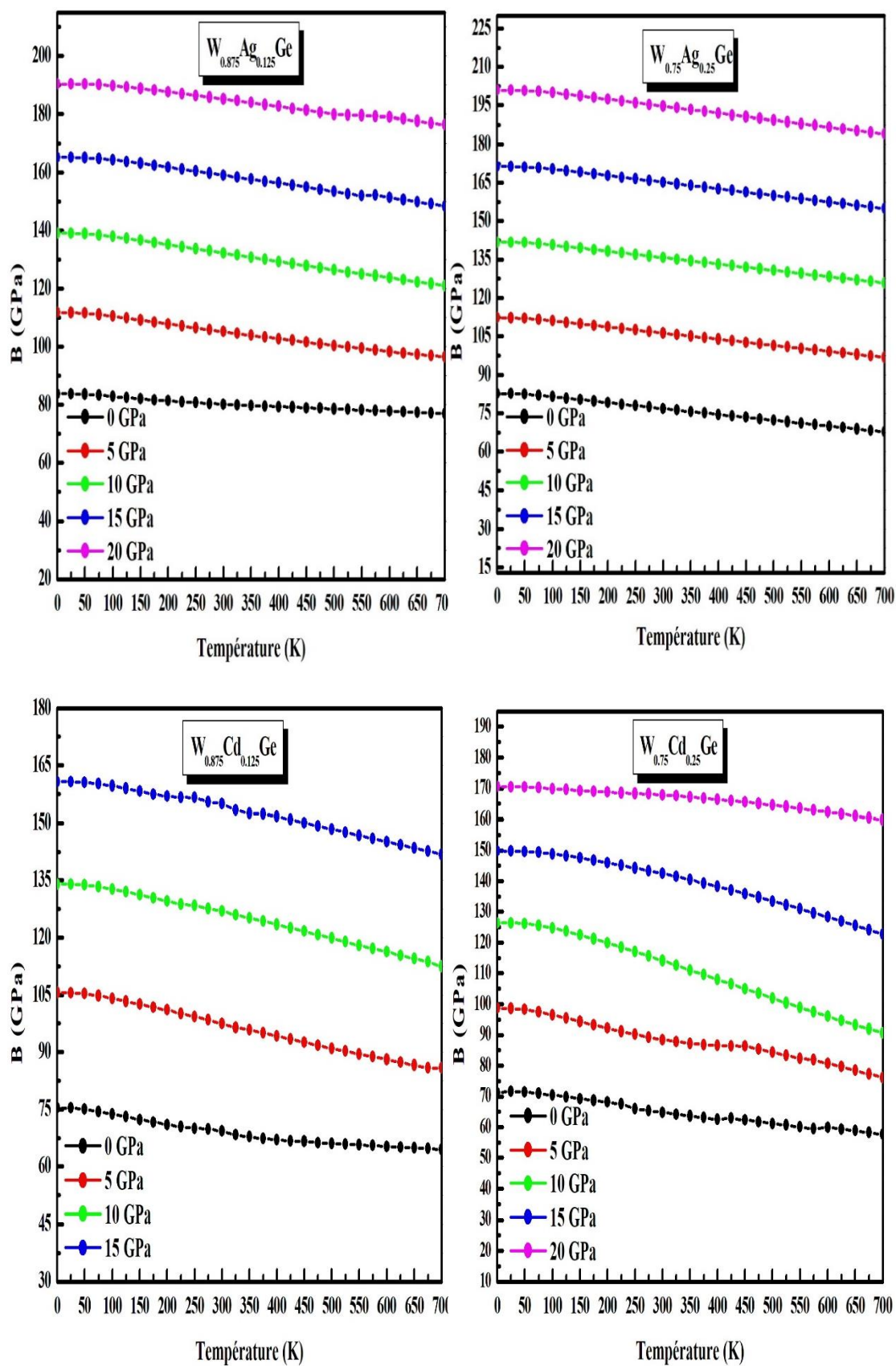


Figure IV.28 : La variation du module de compressibilité des alliages $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.25) en fonction de la température et à différentes pressions.

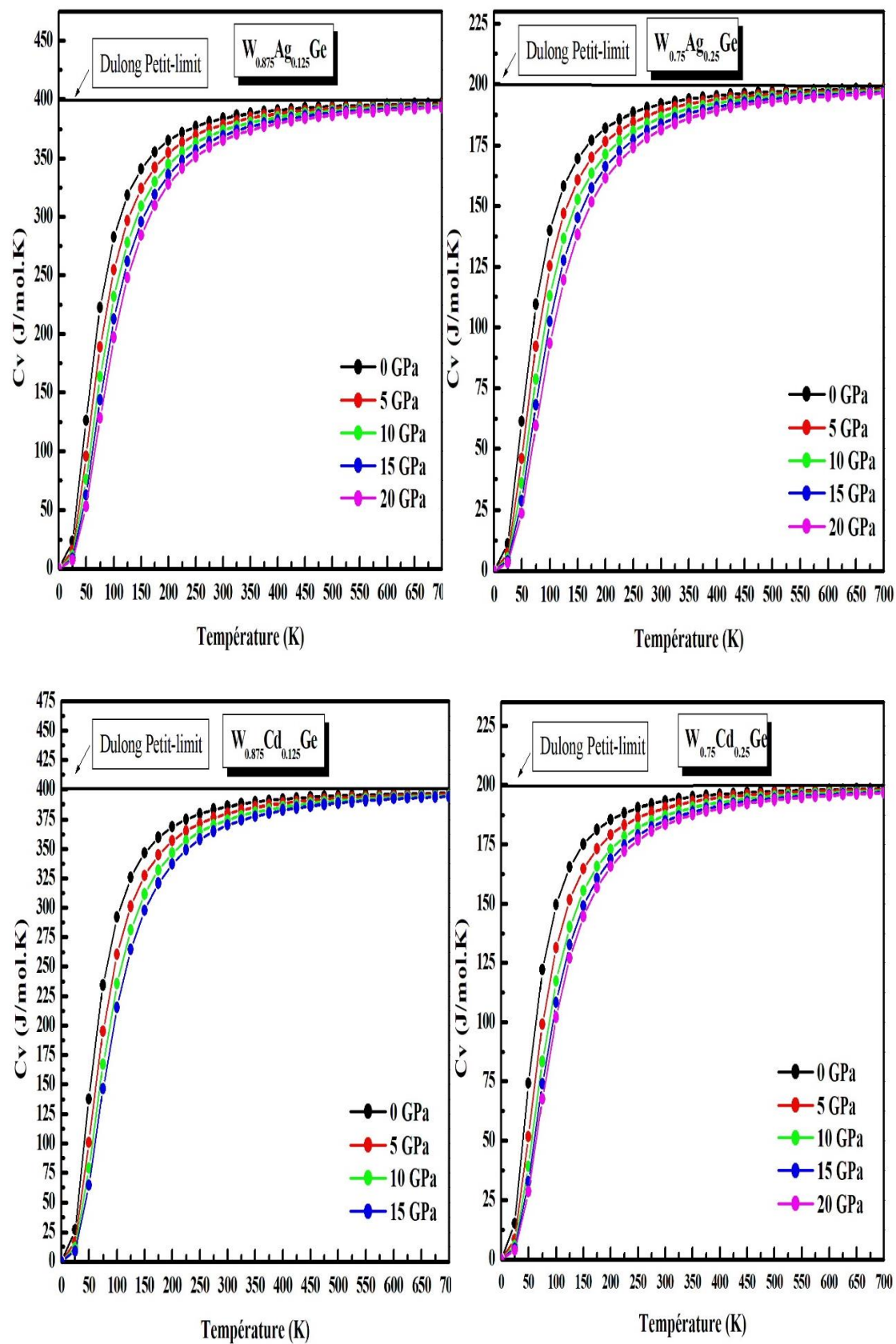


Figure IV.29 : La variation de la capacité thermique à volume constant (C_v) pour les alliages $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.25) en fonction de la température et à différentes pressions.

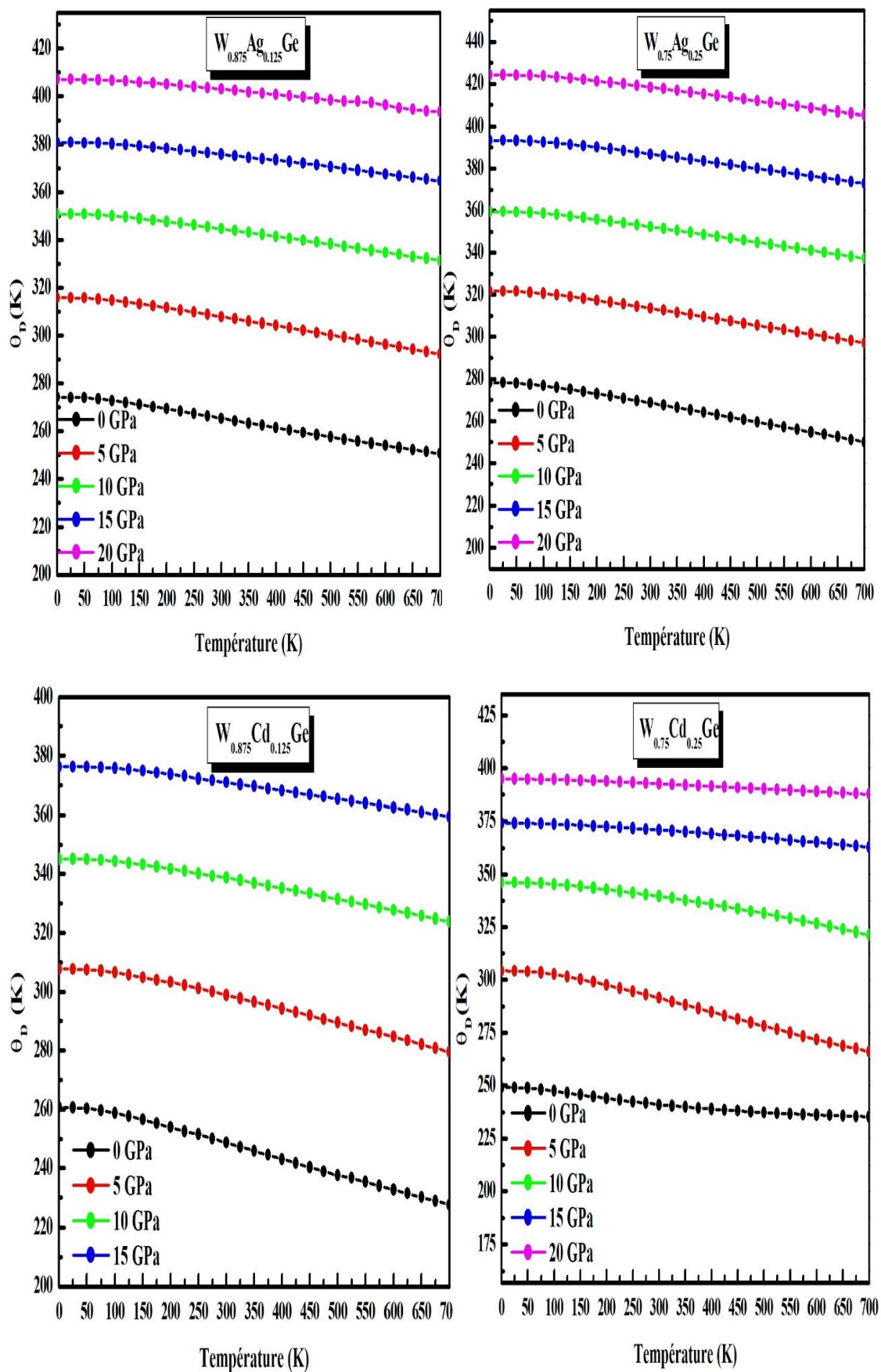


Figure IV.30 : La variation de de la température de Debye (θ_D) pour les alliages $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.25) en fonction de la température et à différentes pressions.

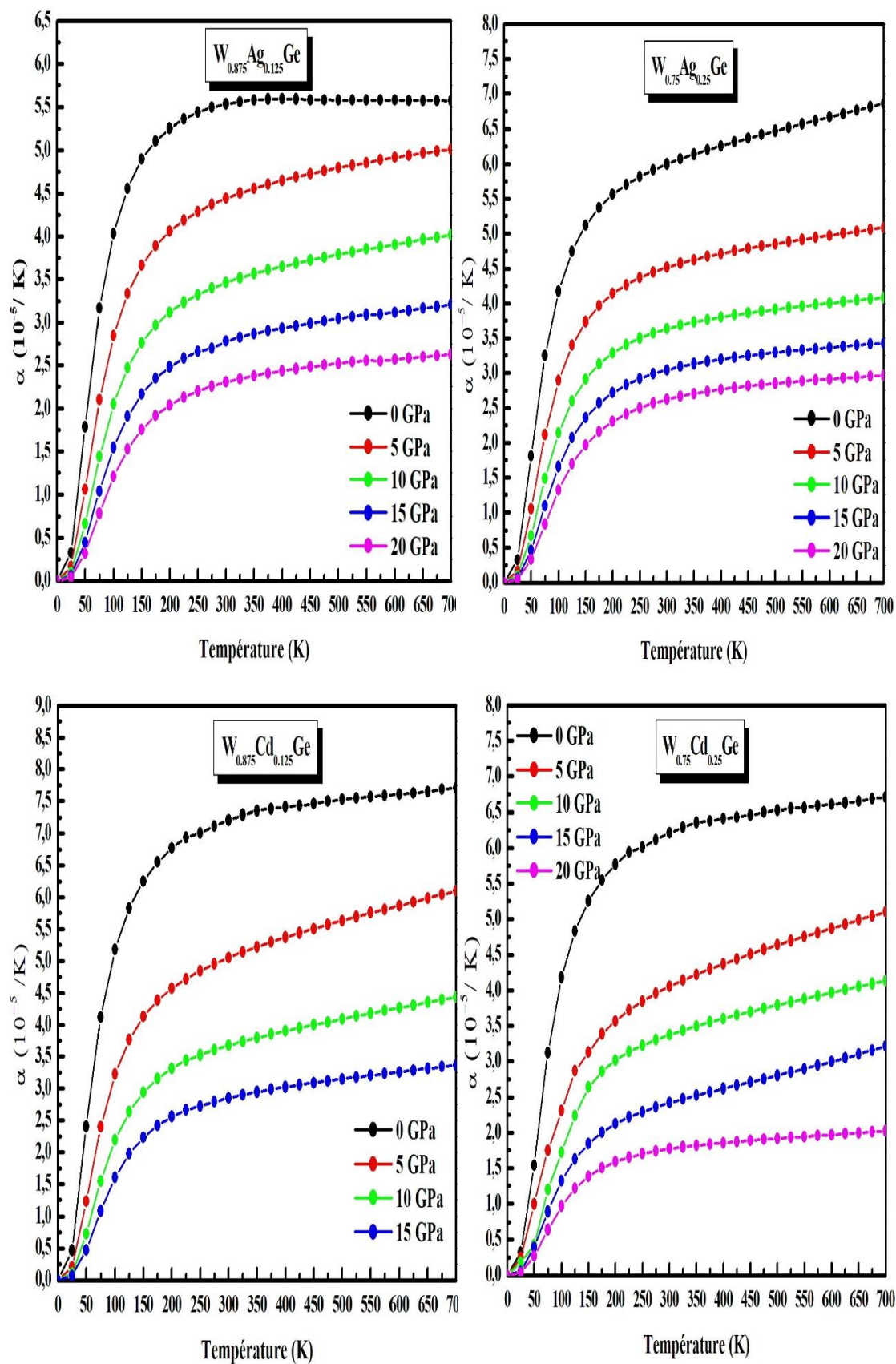


Figure IV.31 : La variation du coefficient de la dilatation thermique (α) pour les alliages $\text{W}_{1-x}\text{B}_x\text{Ge}$ ($\text{B} = \text{Ag}$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.25) en fonction de la température et à différentes pressions.

Bibliographie

- [1] D.D. Koelling, B.N. Harmon, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 10, 3107, (1977).
- [2] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147, 71, (2002).
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864, (1964); W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133, (1965).
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *An Augmented Plane Wave+ Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Techn, Universitat Wien, Austria, (2001).
- [5] J. P Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865, (1996).
- [6] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* 48, 16929, (1993).
- [7] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401, (2009).
- [8] M. Blanco, E. Francisco, and V. Luana, *GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model*, *Computer Physics Communications*, 158(1), 57-72, (2004).
- [9] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 30, 244–247, (1944).
- [10] S. L. Shang, Y. Wang, D. Kim and Z.-K. Liu, *Comput. Mater. Sci.*, 47, 1040–1048, (2010).
- [11] A. Yakoubi, O. Baraka and B. Bouhafs, *Results Phys.* 2, 58–65, (2012).
- [12] Z. H. Zeng, F. Calle-Vallejo, M. B. Mogensen and J. Rossmeisl, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 7526–7533, (2013).
- [13] D. P. Rai, A. Shankar, Sandeep, M. P. Ghimire, R. Khenata and R. K. Thapa, *RSC Adv.*, 5, 95353–95359, (2015).
- [14] M. I. Aroyo, D. Orobengoa, G. de la Flor, E. S. Tasci, J. M. Perez-Mato and H. Wondratschek, "Brillouin-zone database on the Bilbao Crystallographic Server" *Acta Cryst.* A70, doi:10.1107/S205327331303091X, (2014).
- [15] K.L. Yao, G.Y.Gao, Z.L.Liu, L.Zhu, *Solid State Commun.*133, 301, (2005).
- [16] G.Y.Gao, K.L.Yao, E.Sasioglu, L.M.Sandratskii, Z.L.Liu, J.L.Jiang, *Phys.Rev.B*75, 174442, (2007).
- [17] J.Kübler, Curie temperatures of zinc-blende half-metallic ferromagnets, *Physical Review B*, 67(22), 220403, (2003).
- [18] M. H. Elahmar, Une étude de premier principe des propriétés structurales, mécaniques, électroniques et magnétiques d'une nouvelle série des alliages quaternaires d'Heusler CoFeMnZ avec (Z = Si, As et Sb), Thèse de doctorat, Université de SBA, (2015).
- [19] Jr RJ. Soulen, JM. Byers , MS. Osofsky , B. Nadgorny , T. Ambrose , A. Barry, et al, *Science* 282:85, Polarisation, (1998).

- [20] J.A. Gaj, R. Planel, G. Fishman, *Solid State Commun*, 29, 861, (1984).
- [21] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Fesler, H. J. Lin and J. Morais, *Phys. Rev. B* 72, 184434, (2005).
- [22] A. Candan, G. Ugur, Z. Chari, H. Baaziz and M. R. El-lialtioglu, *J. Alloys Compd*, 560, 215, (2013).
- [23] P. Debye, *Ann. Phys*, 39, 789, (1912).
- [24] A. T. Petit, P. L. Dulong, *Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur, dans Annales de chimie et de physique*, vol. 10, 395-413, (1819).
- [25] M.A. Blanco, A.M. Pend´as, E. Francisco, J.M. Recio and R. Franco, *J. Mol. Struct, Theochem*, 368, 245, (1996).
- [26] M. Fl´orez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco and A.M. Pendas, *Phys. Rev. B*, 66, 144112, (2002).
- [27] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Ann. Chim. Phys*, 10, 395, (1819).

Conclusion générale

Dans cette approche, nous avons effectué une série de calcul de premier principe basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2k, dont le potentiel d'échange et de corrélation est défini par les approximations PBE-GGA, PBE-GGA+ U et TB-mBJ-GGA+ U . Le but de cette étude est de déterminer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques des composés $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0, 0.125$ et 0.25), les résultats trouvés durant ce travail sont résumés comme suit :

Les propriétés structurales : Elles sont étudiées pour déterminer les paramètres structuraux à l'équilibre de ces composés dans les trois phases magnétiques (La phase paramagnétique (PM), la phase ferromagnétique (FM) et la phase anti-ferromagnétique (AFM)). Les résultats obtenus montrent que la configuration ferromagnétique est la plus stable pour l'ensemble des alliages suivants $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.25).

Les propriétés électroniques : Elles ont montré que les composés étudiés sont des demi-métaux ferromagnétiques présentant une polarisation en spin complète (100 %) au niveau de Fermi, suivi d'un comportement métallique pour les spins up et un comportement semi-conducteur pour les spins down. Une forte hybridation de type $p-d$ entre les états d de W et p de Ge est observée, en expliquant l'origine du ferromagnétisme dans ces alliages avec une faible contribution des états s des deux atomes : Ag pour les alliages $W_{1-x}Ag_xGe$ ($x = 0.125$ et 0.25) et Cd pour les alliages $W_{1-x}Cd_xGe$ ($x = 0.125$ et 0.25).

Les propriétés magnétiques : Le moment magnétique total calculé pour l'ensemble des alliages est essentiellement contribué par celui de l'élément de transition W, où et le reste du moment magnétique provenant de la zone interstitielle. Le moment magnétique total pour l'ensemble des alliages est trouvé sous un nombre entier, ce qui confirme le caractère demi-métallique de ces alliages. Le signe opposé entre les moments magnétiques atomiques des atomes W et Ge est expliqué par le fait que les bandes de valence

correspondantes aux atomes W et Ge interagissent de manière antiparallèle durant le processus de fractionnement d'échange. En outre, la forte hybridation entre les états d de l'élément de transition W et les états p de Ge engendre des petits moments magnétiques locaux sur les sites non-magnétiques de Ge et Ag.

En outre, Les alliages $W_{1-x}B_xGe$ ($B = Ag$ et Cd et $x = 0.125$ et 0.25) devraient être des matériaux demi-métalliques ferromagnétiques avec des gaps demi-métalliques importants et une polarisation complète en spin, ce qui pourrait en faire des candidats prometteurs pour les applications dans le domaine de la spintronique. En fin, nos résultats électroniques et magnétiques sont améliorés par l'utilisation des approximations GGA+ U et TB-mBJ-GGA+ U .

Les propriétés thermodynamiques : Elles ont été étudiées à leur tour, en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye, cet atout nous a permis de présenter l'évolution du volume, du module de compressibilité, aussi des capacités thermiques (les capacités calorifiques à volume constant), de la température de Debye et du coefficient de la dilatation thermique en fonction de la température prise dans l'intervalle entre 0 et 700 °K et à différentes pressions. Les résultats obtenus montrent l'évolution des paramètres de ces composés en fonction de la température, où leurs certaines caractéristiques thermiques ont été données à la température et pression ambiantes.

Résumé :

Nous avons effectué des calculs de premier-principe afin d'étudier la structure électronique et les propriétés demi-métalliques ferromagnétiques des composés $W_{1-x}B_xGe$ ($B=Ag$ et Cd) dans la structure Zinc Blende à des concentrations ($x = 0.125$ et 0.25), en utilisant l'approche des ondes planes augmentées linéarisées avec des orbitales locales et à potentiel total (FP-LAPW+lo) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), où nous avons utilisé l'approximation l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) dans le traitement des propriétés structurales de ces alliages, tandis que les approximations (PBE-GGA + U) et (TB-mBJ-GGA+U) pour déterminer leurs propriétés électroniques et magnétiques.

Des caractéristiques telles que la constante de réseau, le module de compressibilité et sa première dérivée, les structures de bandes en spin polarisé, les densités d'états électroniques totales et partielles et les propriétés magnétiques ont été calculées.

La structure électronique des alliages : $W_{0.875}B_{0.125}Ge$ déterminée par GGA+U et $W_{0.75}B_{0.25}Ge$ déterminée par GGA+U et TB-mBJ-GGA+U, montre que ces composés sont demi-métalliques ferromagnétiques avec une polarisation de spin complète de 100% autour du niveau de Fermi.

Les moments magnétiques totaux calculés par l'approximation GGA+U pour l'ensemble des alliages $W_{1-x}B_xGe$ ($B=Ag$ et Cd ; $x = 0.125$ et 0.25) confirme le comportement demi-métallique ferromagnétique de ces alliages, ces résultats montrent l'aptitude de ces composés à être de très bons candidats pour servir des éventuels projets dans le domaine de la spintronique.

Sur la base du modèle quasi-harmonique de Debye implémenté dans le code Gibbs, nous avons déterminé les propriétés thermodynamiques.

Mots clés : Demi-métallique, Ferromagnétique, Spintronique, FP-LAPW+lo, GGA.

Abstract:

We have performed first-principles calculations to study the electronic structure and ferromagnetic half-metallic properties of the compounds $W_{1-x}B_xGe$ ($B=Ag$ and Cd) in the Zinc Blende structure at concentrations ($x = 0.125$ and 0.25), using the linearized augmented plane wave approach with local and total potential orbitals (FP-LAPW+lo) within the framework of density functional theory (DFT), where we used the generalized Perdew-Burke-Ernzerhof gradient approximation (GGA-PBE) in the treatment of the structural properties of these alloys, while the (PBE-GGA+U) and (TB-mBJ-GGA+U) approximations were used to determine their electronic and magnetic properties.

Characteristics such as lattice constant, compressibility modulus and its first derivative, polarized spin band structures, total and partial electronic densities of states and magnetic properties were calculated.

The electronic structures of the alloys: $W_{0.875}B_{0.125}Ge$ determined by GGA+U and $W_{0.75}B_{0.25}Ge$ determined by GGA+U and TB-mBJ-GGA+U, show that these compounds are ferromagnetic half-metals with 100% full spin polarization around the Fermi level.

The total magnetic moments calculated by the GGA+U approximation for all $W_{1-x}B_xGe$ alloys ($B=Ag$ and Cd ; $x = 0.125$ and 0.25) confirm the ferromagnetic half-metallic behavior of these alloys, and demonstrate the suitability of these compounds for potential spintronics projects.

On the basis of the quasi-harmonic Debye model implemented in the Gibbs code, we have determined the thermodynamic properties.

Keywords: Half-metal, Ferromagnetic, Spintronics, FP-LAPW+lo, GGA.

ملخص :

لقد أجرينا حسابات مبدئية لدراسة التركيب الإلكتروني والخواص نصف المعدنية المغناطيسية للمركبات $W_{1-x}B_xGe$ بحيث $B=Ag,Cd$ في بنية Zinc-Blende عند التركيزات $(x=0.125, 0.25)$ ، باستخدام نهج الموجة المستوية الخطية المعززة مع المدارات المحتملة المحلية والإجمالية (FP-LAPW+lo) في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، حيث استخدمنا تقريب التدرج المعمم GGA-PBE في معالجة الخواص التركيبية لهذه السبائك، بينما تم استخدام تقريبي GGA +U و TB-mBJ-GGA +U لتحديد خصائصها الإلكترونية و المغناطيسية.

تم حساب خصائص مثل ثابت الشبكة، ومعامل الانضغاطية ومشتقها الأول، وهياكل نطاق الدوران المستقطب، والكثافة الإلكترونية الكلية والجزئية للحالات والخواص المغناطيسية.

الهياكل الإلكترونية للسبائك: $W_{0.875}B_{0.125}Ge$ المحددة بواسطة TB-mBJ-GGA +U و $W_{0.75}B_{0.25}Ge$ المحددة بواسطة GGA +U و TB-mBJ-GGA +U، توضح أن هذه المركبات هي أنصاف معادن مغناطيسية حديدية ممتلئة بنسبة 100%. تدور الاستقطاب حول مستوى فيرمي. إجمالي اللحظات المغناطيسية المحسوبة بتقريب GGA +U لجميع السبائك المدروسة تؤكد السلوك الحديدي المغناطيسي النصف معدني لها، وتثبت مدى ملاءمة هذه المركبات لمشاريع الإلكترونيات السبينية.

على أساس نموذج ديباي شبه التوافقي المطبق في برنامج جيبس، قمنا بتحديد الخواص الديناميكية الحرارية لهذه السبائك.

الكلمات المفتاحية: نصف المعدن، المغناطيسية الحديدية، الإلكترونيات السبينية،

GGA,FP-LAPW+lo