

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

و البحث العلمي وزارة التعليم العالي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

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  
(LPQ3M)

## THESE de DOCTORAT

Spécialité : Physique

Option : Matériaux Magnétique

Intitulée

*Etude ab initio des propriétés physiques des alliages de type Heusler pour  
des applications technologiques actuelles*

Présentée par : Zouaneb Chahrazed

Le 17/06/2023

Devant le jury :

<i>Président</i>	<i>Mr. BALTACH Hadj</i>	<i>Professeur</i>	<i>Université de Mascara</i>
<i>Examineur</i>	<i>Mr. BOUDJLAL Mokhtar</i>	<i>MCA</i>	<i>Université de Mascara</i>
<i>Examineur</i>	<i>Mr. MOKHTARI Mohamed</i>	<i>MCA</i>	<i>Université de Tissemsilt</i>
<i>Co- Encadreur</i>	<i>Mr. DAHMANE Fethallah</i>	<i>Professeur</i>	<i>Université de Tissemsilt</i>
<i>Encadreur</i>	<i>Mr. KHENATA Rabah</i>	<i>Professeur</i>	<i>Université de Mascara</i>

Année Universitaire : 2022-2023

## *Résumé*

Dans ce travail, nous avons effectué une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code WIEN2k pour déterminer les propriétés physique de Full-Heusler  $Y_2MnZ$  ( $Z=Al, Ga, In$ ) et demi-Heusler  $ZrRh_{1-x}Cr_xSb$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ ).

En premier temps, nous nous sommes intéressés à étudier le comportement structural, électronique, magnétique, mécanique et demi-métallique de  $Y_2MnZ$  ( $Z=Al, Ga, In$ ) dans le cadre de l'approximation de gradient généralisé de spin. Ces composés peuvent être synthétisés expérimentalement en raison des valeurs négatives des énergies de formation calculées. Nos calculs indiquent qu'ils sont plus stables dans la structure de type  $Cu_2MnAl$ . La structure de type  $Hg_2CuTi$  présente une caractéristique demi-métallique avec une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi. La valeur du moment magnétique calculé a une valeur entière de  $2\mu_B$  pour  $Y_2MnZ$  ( $Z=Al, Ga, In$ ) dans la structure de type  $Hg_2CuTi$  qui correspond bien aux moments magnétiques prédits par la règle de Slater-Pauling. Par conséquent, alliage  $Y_2MnZ$  ( $Z=Al, Ga, In$ ) dans la structure de type  $Hg_2CuTi$  est prédit pour être un candidat pour des applications possibles de l'électronique de spin.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons déterminé la stabilité structurale, les propriétés électroniques et magnétiques des alliages quaternaires-Heusler  $ZrRh_{1-x}Cr_xSb$  ( $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$  et  $1$ ). Les constantes de réseau d'équilibre optimisées se sont avérées être égales à  $6,33\text{Å}$  et  $6,37\text{Å}$  pour  $ZrRhSb$  et  $ZrCrSb$  respectivement. Les résultats ont montré que pour les composés  $ZrRh_{1-x}Cr_xSb$  ( $x = 0,25, 0,50, 0,75$  et  $1$ ), les états ferromagnétiques (FM) sont énergétiquement plus stables que les états non magnétiques (NM) au volume d'équilibre. Les structures de bandes électroniques et la densité d'états de nos composés montrent un caractère demi-métallique (avec une polarisation de spin de 100 % au niveau de Fermi), avec une bande interdite indirecte, de  $1,22\text{ eV}$ ,  $1,25\text{ eV}$  et  $1,27\text{ eV}$  pour  $ZrRh_{0,75}Cr_{0,25}Sb$ ,  $ZrRh_{0,5}Cr_{0,5}Sb$  et  $ZrRh_{0,25}Cr_{0,75}Sb$ , respectivement. Sur la base de ces résultats, ces alliages sont considérés comme de bons candidats pour de futures applications spintronique.

**Mots-clés :** Alliages Full-Heusler, demi-Heusler, propriétés structurales, propriétés électroniques, propriétés magnétiques, demi-métallicité.

## *Abstract*

In this work, we performed a theoretical study using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method based on the density functional theory (DFT) implemented in the WIEN2k code to determine the physical properties of Full-Heusler  $Y_2MnZ$  ( $Z=Al, Ga, In$ ) and half-Heusler  $ZrRh_{1-x}Cr_xSb$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$  and  $1$ ).

At first, we were interested to studying the structural, electronic, magnetic, mechanic, and half-metallic behavior of  $Y_2MnZ$  ( $Z=Al, Ga, In$ ) within the spin generalized gradient approximation. These compounds can be experimentally synthesized due to their negative values of the calculated formation energies. Our calculations indicate that they are more stable in  $Cu_2MnAl$ -type structure. The  $Hg_2CuTi$ -type structure displays half-metallic characteristic with 100% spin polarization at the Fermi level. The value of calculated magnetic moment has an integer value of  $2\mu_B$  for  $Y_2MnZ$  ( $Z=Al, Ga, In$ ) in the  $Hg_2CuTi$ -type structure which well matches with magnetic moments predicted from Slater–Pauling rule. Therefore, the  $Y_2MnZ$  ( $Z=Al, Ga, In$ ) in the  $Hg_2CuTi$ -type structure is predicted to be a candidate for possible spintronic applications.

In the second part of this work, we determined the structural stability, electronic, and magnetic properties of quaternary Heusler alloys  $ZrRh_{1-x}Cr_xSb$  ( $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$  and  $1$ ). The optimized equilibrium lattice constants were found to be equal to  $6.33\text{\AA}$  and  $6.37\text{\AA}$  for  $ZrRhSb$  and  $ZrCrSb$  respectively. The results showed that for  $ZrRh_{1-x}Cr_xSb$  ( $x = 0.25, 0.50, 0.75$  and  $1$ ) compounds, the FM ferromagnetic (FM) states is energetically more stable than non-magnetic (NM) states at the equilibrium volume. The electronic band structures and density of states of our compounds show a half metallic character (with 100 % spin polarization at the Fermi level), with indirect band gap,  $1.22\text{ eV}$ ,  $1.25\text{ eV}$  and  $1.27\text{ eV}$  for  $ZrRh_{0.75}Cr_{0.25}Sb$ ,  $ZrRh_{0.5}Cr_{0.5}Sb$  and  $ZrRh_{0.25}Cr_{0.75}Sb$ , respectively. On the basis of these results, these alloys are predicted to be good candidates for future spintronic applications.

**Keywords:** Full Heusler, Half-Heusler alloys, Structural properties, Electronic properties, Magnetic properties, Half-metallicity

## **Remerciements**

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

*Ce travail a été élaboré au sein du Laboratoire de Physique Quantique de la Matière et Modélisation Mathématique (**LPQ3M**), à l'université Mustapha Stambouli de Mascara sous la direction de Monsieur le professeur **KHENATA Rabah**, que je tiens à remercier doublement. Tout d'abord pour m'avoir accueilli dans le laboratoire et aussi d'avoir mis à ma disposition tout l'outil nécessaire afin de réaliser les calculs de mon travail. Deuxièmement, de m'avoir encadré et proposer un sujet aussi passionnant et intéressant, son accueil, ses conseils, sa patience durant ces années.*

*Je tiens à remercier en deuxième lieu Monsieur **DAHMANE Fethallah** pour avoir assuré l'encadrement de mon doctorat comme Co-encadreur, son accueil, ses conseils.*

*Je tiens aussi à remercier sincèrement Monsieur **SEDDIK Taieb** et Monsieur **BATOUCHE Mohammed**, qui n'ont cessé de m'encourager et de me guider tout au long de la réalisation de ce travail, merci du fond du mon cœur.*

*Je tiens à remercier Monsieur, **BALTACH Hadj**, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury.*

*Je tiens à remercier aussi les membres du jury, Monsieur **BOUDJLAL Mokhtar** et Monsieur **MOKHTARI Mohamed**, d'avoir accepté d'examiner ce travail et me faire l'honneur de participer au jury.*

*Je tiens à remercier aussi mes amis et collègues doctorants, en vous souhaitant à tous bonne chance et bonne continuation.*

*Je remercie **mes parents** Pour leurs encouragements et leur assistance aussi bien matérielle que morale qui m'ont permis de faire cette thèse dans de bonnes conditions, et toute la famille.*

## Sommaire

*Introduction générale* 1

*Références* 4

---

### *Chapitre I : Alliages Heusler et leurs applications dans la spintronique*

---

*I.1 Introduction* 8

*I.2 Généralités sur les alliages Heusler* 8

*I.2.1 Alliages Full-Heusler ( $X_2YZ$ )* 9

*I.2.2 Alliages Half-Heusler (demi-Heusler)* 10

*I.2.3 Alliages Heusler quaternaires* 11

*I.3. Comportement magnétique des alliages Heusler* 12

*I.3.1 Ferromagnétisme demi-métallique* 12

*I.3.2 Règle Slater-Pauling* 13

*I.4 Applications* 15

*I.5 Matériaux magnétique pour la spintronique* 16

*I.5.1 Magnétorésistance géante (GMR)* 16

*I.5.2 Magnétorésistance à effet tunnel (TMR)* 18

*I.6 Perspectives de la spintronique* 19

*Références du chapitre I* 20

---

### *Chapitre II: Généralités sur la théorie de la fonctionnelle de la densité*

---

*II.1 Introduction* 27

*II.2 Equation de Schrödinger* 27

*II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité* 30

*II.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn* 30

II.3.2 Approche de Kohn et Sham	33
II.4 Résolution de l'échange et de corrélation	35
II.4.1 Approximation de la densité locale	35
II.4.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)	36
II.4.3. Approximation du potentiel modifié mBJ-GGA	33
II.4.4 Modèle d'Hubbard: DFT+U	38
II.5 La résolution des équations de Kohn et Sham	40
Références du chapitre	42

---

### *Chapitre III : Méthode ab-initio utilisée (FP-LAPW)*

---

III.1 Introduction	45
III.2 Méthode APW	45
III.3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	48
III.4 Rôles des énergies de linéarisation ( $U_l$ )	50
III.5 Construction des fonctions radiales	50
III.5.1 Fonctions radiales non relativistes	51
III.5.2 Fonctions radiales relativistes	52
III.6 Développement en orbitales locales	53
III.7 Code Wien2k	54
II.7.1 L'initialisation	54
III.7.2 Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant)	55
III.7.3 Détermination des propriétés	55
Références du chapitre III	57

---

**Chapitre IV : Etude des propriétés Structurales, mécaniques électroniques et magnétiques des alliages Full-Heusler  $Y_2MnZ$  ( $Z=Al, Ga, In$ )**

---

<i>IV.1 Introduction</i>	61
<i>IV.2 Détails de calcul</i>	61
<i>IV.3 Propriétés structurales</i>	62
<i>IV.4 Propriétés élastiques</i>	68
<i>IV.5 Propriétés mécaniques</i>	69
<i>IV.5.1 Module de cisaillement</i>	69
<i>IV.5.2 Module de Young</i>	70
<i>IV.5.3 Comportement ductile/fragile des matériaux</i>	70
<i>IV.5.4 Anisotropie des matériaux</i>	71
<i>IV.6. Propriétés électroniques</i>	75
<i>IV.6.1 Structure de bandes</i>	75
<i>IV.6.2 Densité d'état</i>	78
<i>IV.6.3 Origine du gap</i>	80
<i>IV.7 Propriétés magnétiques</i>	81
<i>IV.8 Conclusion</i>	83
<i>Références du chapitre IV</i>	84

---

**Chapitre V : Demi-métalicité de l'alliage Heusler  $ZrRh_{1-x}Cr_xSb$**

---

<i>V.1. Introduction</i>	88
<i>V.2 Détails de calcul</i>	89
<i>V.3 Stabilité structurale de l'alliage semi-Heusler <math>ZrXSb</math> (<math>X= Rh, Cr</math>)</i>	89

<i>V.4 Etude des propriétés structurales de l'alliage <math>ZrRh_{1-x}Cr_xSb</math></i>	<i>92</i>
<i>V.5 Propriétés électroniques</i>	<i>96</i>
<i>V.5.1 Structure de bandes</i>	<i>97</i>
<i>V.5.2 Densités d'états électroniques</i>	<i>100</i>
<i>V. 6 Propriétés magnétiques</i>	<i>102</i>
<i>V.7 Conclusion</i>	<i>103</i>
<i>Références du chapitre V</i>	<i>104</i>
<b><i>Conclusion générale</i></b>	<b><i>107</i></b>

## Liste des figures

<b>Figure I.1</b>	<i>Représentation de diverses structures des alliages Full-Heusler</i>	<b>9</b>
<b>Figure I.2</b>	<i>Représentation schématique de structure Semi-Heusler.</i>	<b>10</b>
<b>Figure I.3</b>	<i>Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles de composés Heusler quaternaires (a) type 1, (b) type 2 et (c) type 3.</i>	<b>11</b>
<b>Figure I.4</b>	<i>Structure de bande pour un demi-métal.</i>	<b>13</b>
<b>Figure I.5</b>	<i>Principe de la GMR dans une configuration parallèle et antiparallèle.</i>	<b>17</b>
<b>Figure I.6</b>	<i>Principe de la TMR dans une configuration parallèle et antiparallèle. Les flèches rouges et bleues indiquent respectivement le passage de la barrière tunnel des spins « up » et « down ».</i>	<b>19</b>
<b>Figure II.1</b>	<i>Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).</i>	<b>41</b>
<b>Figure III.2</b>	<i>L'organigramme des programmes du code wien2k.</i>	<b>56</b>
<b>Figure IV.1</b>	<i>Représentation schématique des composés <math>Y_2MnZ</math> dans la phase (a,c)ferromagnétique, et (b,d) antiferromagnétique pour les deux structures <math>Cu_2MnAl</math> et <math>Hg_2CuTi</math>.</i>	<b>63</b>
<b>Figure IV.2</b>	<i>Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les alliages <math>Y_2MnZ</math> (<math>Z=Al, Ga</math> et <math>In</math>) pour <math>L2_1</math> et <math>XA</math> structure à les états ferromagnétique (FM), non-magnétique (NM) et anti-ferromagnétique (AFM).</i>	<b>66</b>
<b>Figure IV.3</b>	<i>Représentations de surface courbes tridimensionnelles (3D) du module de Young et leurs projections dans le plans <math>xy/xz/yz</math> et <math>x=y</math> pour les alliages <math>Y_2MnAl, Y_2MnGa</math> et <math>Y_2MnIn</math>.</i>	<b>72</b>
<b>Figure IV.4</b>	<i>Courbes de dispersion phononique calculées d'<math>Y_2MnAl, Y_2MnGa</math> et <math>Y_2MnIn</math>.</i>	<b>74</b>
<b>Figure IV.5(a)</b>	<i>Structure de bande pour les composés <math>Y_2MnZ</math> (<math>Z=Al, Ga</math> et <math>In</math>) par l'approximation GGA-PBE.</i>	<b>76</b>
<b>Figure IV.5(b)</b>	<i>Structure de bande pour les composés <math>Y_2MnZ</math> (<math>Z=Al, Ga</math> et <math>In</math>) par</i>	<b>77</b>

*l'approximation GGA-PBE.*

- Figure IV.6**      *Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) des composés.*      **79**
- Figure V.1**      *Energies totales calculées de ZrRhSb et ZrCrSb en fonction des*      **90**  
*paramètres de maille pour différents types  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .*
- Figure V.2**      *Structures cristallines des composés (a) ZrRh<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>Sb, (b)*      **92**  
*ZrRh<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>Sb et (c) ZrRh<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.75</sub>Sb*
- Figure V.3**      *Variation de l'énergie totale du composé composés ZrRh<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Sb*      **94**  
*pour les états non-magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) en*  
*fonction du volume.*
- Figure V.4**      *Variation du paramètre de maille en fonction de la concentration.*      **95**
- Figure V.5**      *Variation du module de compressibilité en fonction de la*      **96**  
*concentration.*
- Figure V.6**      *Structures de bandes, densités d'états totales et partielles des*      **98**  
*composés ZrRh<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>Sb, ZrRh<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>Sb et ZrRh<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.75</sub>Sb pour*  
*les deux directions d'orientation des spins obtenues par*  
*l'approximation PBE-GGA (ligne noir) et l'approximation mBJ-*  
*GGA. (ligne rouge).*
- Figure V.7**      *Densités d'états totales et partielles des composés ZrRh<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>Sb,*      **101**  
*ZrRh<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>Sb et ZrRh<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.75</sub>Sb pour les deux directions*  
*d'orientation des spins obtenues par l'approximation PBE-GGA.*

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b>	<i>Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure C1b.</i>	<b>10</b>
<b>Tableau I.2</b>	<i>Différents type d'occupations des sites non équivalents des alliages quaternaire-Heusler.</i>	<b>11</b>
<b>Tableau IV.1</b>	<i>Paramètre de maille <math>a_0</math>, le module de compressibilité <math>B</math>, sa première dérivée <math>B'</math>, l'énergie cohésive <math>E_c</math> et l'énergie de formation <math>E_f</math> dans les états ferromagnétique, non-magnétique et antiferromagnétique avec l'approximation PBE-GGA.</i>	<b>65</b>
<b>Table IV.2</b>	<i>Les constantes élastiques <math>C_{11}</math>, <math>C_{12}</math> et <math>C_{44}</math>, le module de compressibilité <math>B</math>.</i>	<b>68</b>
<b>Tableau IV.3</b>	<i>Module de cisaillement <math>G</math> (GPa), module de Young <math>E</math> (GPa), coefficient de Poisson <math>\nu</math>, pression de Cauchy (<math>C_{12}-C_{44}</math>) en GPa, et rapport <math>B/G</math> des composés <math>Y_2MnZ</math> (<math>Z=Al, Ga</math> et <math>In</math>).</i>	<b>71</b>
<b>Tableau IV.4</b>	<i>Les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels et interstitiels pour les alliages <math>Y_2MnZ</math> (<math>Z = Al, Ga</math> et <math>In</math>) par l'approximation GGA et GGA+U.</i>	<b>81</b>
<b>Tableau V.1</b>	<i>Valeurs calculées du paramètre de réseau (<math>a</math>), du module de compressibilité (<math>B</math>) et l'énergie totale minimale (<math>E_0</math>) des composés <math>ZrRhSb</math>, <math>ZCrSb</math> défient type <math>\alpha</math>, <math>\beta</math> et <math>\gamma</math>.</i>	<b>91</b>
<b>Tableau V.2</b>	<i>Valeurs calculées du paramètre de réseau (<math>a</math>), du module de compressibilité (<math>B</math>), l'énergie totale minimale (<math>E_0</math>) et <math>\Delta E</math> représente la différence entre FM et NM des composés <math>ZrRh_{0.75}Cr_{0.25}Sb</math>, <math>ZrRh_{0.5}Cr_{0.5}Sb</math> et <math>ZrRh_{0.25}Cr_{0.75}Sb</math> dans l'état ferromagnétique et non-magnétique.</i>	<b>95</b>
<b>Tableau V.3</b>	<i>Valeurs calculées du gap (<math>E_g</math>) dans la configuration spin up et du gap demi-métallique (GHM) pour les composés <math>ZrRh_{1-x}Fe_xSb</math>, <math>ZrRh_{1-x}Mn_xSb</math> et <math>ZrRh_{1-x}Cr_xSb</math>.</i>	<b>99</b>
<b>Tableau V.4</b>	<i>Les moments magnétiques totaux et locaux des composés <math>ZrRh_{1-x}Cr_xSb</math> (<math>x=0.25, 0.5</math> et <math>0.75</math>).</i>	<b>102</b>



### *Introduction générale*

En 2020, le nombre d'objets connectés a été estimé à 30 milliards, représentant un marché total de 7,1 trillions de dollars [1]. À l'ère du Big Data et de l'Internet des objets (IoT), le besoin de supports de stockage d'informations toujours plus denses, plus rapides et moins énergivores ne cesse de croître, sont de plus en plus miniaturisés. Ils s'appuient sur des sources d'énergie généralement non rechargeables et génèrent des flux massifs de données à stocker, traiter et analyser. A l'échelle nationale et internationale, la recherche de nouvelles technologies de stockage de l'information à haute capacité et à faible consommation d'énergie représente une part toujours plus importante des efforts alloués par les industriels de la microélectronique, et pourrait bien représenter la révolution numérique de demain.

Ces dernières années les scientifiques se sont intéressés par l'électronique de spin (Spintronique) en raison de l'utilisation de propriété fondamentale des particules, le spin, pour le traitement de l'information. La spintronique est un domaine émergent basé sur la combinaison de trois supports d'information classiques : les charges électroniques, les spins électroniques et les photons. Ces porteurs représentent trois domaines majeurs des technologies de l'information et des communications (TIC) : le traitement des données avec le transport d'électrons, le stockage des données avec un assemblage de spins et le transfert des données via des connexions optiques. Les développements récents des TIC exigent une capacité de stockage des données plus importante et un traitement des données plus rapide [2].

Le développement de la spintronique a été déclenché par la découverte de la magnétorésistance géante (en anglais giant magnetoresistance, GMR) indépendamment par A. Fert [3] et P. Grünberg [4] (prix Nobel de physique en 2007). Par la suite, le domaine de la spintronique a montré une expansion continue où plusieurs autres effets, tels que la magnétorésistance tunnel (en anglais tunnel magnetoresistance, TMR) [5] et le couple de transfert de spin ont été découverts et utilisés dans des appareils. Les dispositifs spintroniques combinent les avantages des matériaux magnétiques et des semi-conducteurs pour être multilatéraux, rapides, et non volatiles. Actuellement les progrès technologiques et industriels dans différents domaines dépendent fortement de l'avancement de la recherche dans le domaine des matériaux magnétiques (de nouvelles caractéristiques des matériaux doivent être prises en compte : la polarisation de spin, la bande de conduction, la symétrie des porteurs polarisés, le magnétisme des interfaces...).

La découverte de nouveaux matériaux aux propriétés exceptionnelles représente un défi commun à tous les domaines de la physique de la matière condensée. Parmi ces domaines, certains objectifs cruciaux de la spintronique, qui vise à manipuler les courants de spin et de charge ainsi que la magnétisation de structures à l'échelle nanométrique, sont d'augmenter la densité de stockage des mémoires magnétiques et de réduire leur consommation d'énergie. Pour ce faire, des matériaux présentant des propriétés très spécifiques telles qu'une polarisation de spin complète à l'énergie de Fermi (EF) sont nécessaires pour réduire le courant de commutation critique en utilisant des couples de transfert de spin.

Les ferromagnétiques semi-métalliques [6-9] sont des candidats potentiels pour les applications spintronique en raison de leurs structures de bande complètement polarisées en spin [10-13]. En 1983, de Groot et al. [14] ont découvert, à l'aide de calculs ab initio, un nouveau type de ferromagnétique, appelé demi-métal magnétique (HMM), dans lequel les électrons de spin majoritaire sont métalliques tandis que ceux de spin minoritaire sont isolants. En d'autres termes, la densité d'états électroniques contient une lacune près de l'énergie de Fermi EF dans le canal du spin minoritaire, ce qui entraîne un SP complet à EF. Ce nouveau type de ferromagnétique répond en théorie aux exigences d'une nouvelle ère en spintronique. Depuis les prédictions de de Groot et al, d'énormes efforts théoriques ont été faits pour identifier les matériaux ayant la propriété HMM qui sont faciles à élaborer.

Parmi tous les matériaux connus présentant une demi-métallicité, les alliages Heusler ont suscité un intérêt considérable en raison de leurs moments magnétiques de spin élevés et de leurs températures de Curie élevées [15-17]. Dans le prolongement de sa découverte par Heusler [18,19], les structures appelées alliages Heusler dans la famille des composés intermétalliques ternaires ont été au centre de nombreuses études scientifiques. Ces alliages ont suscité une attention considérable de la part de nombreux scientifiques car ils peuvent être utilisés dans une large gamme d'applications technologiques et industrielles, à savoir les générateurs thermoélectriques à haut coefficient Seebeck [20], les ferromagnétiques semi-métalliques et la stabilité thermique pour les cellules solaires et les applications spintronique [14, 21].

Les composés ternaires de Heusler sont classés en trois familles : composés de Heusler complets, demi-Heusler et quaternaires (stœchiométrie  $X_2YZ$ ,  $XYZ$  et  $XX'YZ$ , respectivement) en fonction du nombre et de la position des atomes, dans lesquels X et Y sont

respectivement des métaux de transition de valence élevée et faible et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique [22].

Une grande partie de cette découverte et de la compréhension des propriétés physiques de ce type de matériau provient de calculs ab initio basés sur la théorie de la fonction de densité (DFT). Avec cet outil, le temps, les risques et les coûts sont minimisés par rapport aux études expérimentales. De plus, les résultats prédits dans les études menées par le calcul ab initio sont dans la plupart des cas en accord avec ceux trouvés expérimentalement. Au minimum, les calculs ab initio permettent de prédire les propriétés et donc de guider le travail expérimental. Par exemple, dans le domaine de la spintronique, la propriété la plus intéressante est la demi-métallicité a été découverte par le calcul ab initio [14], et elle a été confirmée expérimentalement [23]. Récemment, le calcul ab initio a connu un développement remarquable, principalement dû à l'évolution spectaculaire des techniques de calcul et des ordinateurs.

Dans cette thèse, nous avons étudié les propriétés structurales, mécaniques, électroniques et magnétiques des composés Full-Heusler  $Y_2MnZ$  ( $Z = Al, Ga$  et  $In$ ) et l'étude Demi-métallicité de l'alliage  $ZrRh_{1-x}Cr_xSb$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ ) en utilisant les méthodes du premier principe. Nos calculs ont confirmé le caractère semi-métallique de nos alliages qu'est bons candidats pour les applications dans le domaine de la spintronique.

Ce manuscrit de thèse est organisé en cinq chapitres :

- Le premier chapitre nous présentons une recherche bibliographique sur les alliages Heusler et quelques dispositifs spintronique.
- Dans le deuxième chapitre nous présenterons un aperçu de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui nous a servi pour étudier les propriétés des matériaux choisie.
- Le troisième chapitre sera dédié à la description de La méthode des ondes planes augmentées alinéatisées (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2k avec un aperçu sur ce dernier
- Le quatrième chapitre est consacré pour Etude des propriétés Structurales, mécaniques électroniques et magnétiques des alliages Full-Heusler  $Y_2MnZ$  ( $Z=Al, Ga, In$ ).
- Dans le cinquième chapitre nous étudions les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés  $ZrRh_{1-x}Cr_xSb$  ( $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$  et  $1$ ).

A la fin, nous donnons une conclusion générale dans laquelle nous mettons l'accent sur l'importance de notre travail, et sur la valorisation des résultats obtenus concernant alliages Full et demi-Heusler

***Références de l'introduction générale***

- [1] Hsu, C. L., & Lin, J. C. C. (2016). An empirical examination of consumer adoption of Internet of Things services: Network externalities and concern for information privacy perspectives. *Computers in Human Behavior*, 62, 516-527.
- [2] Hirohata, A., Sagar, J., Fleet, L.R., Parkin, S.S.P. (2016). Heusler Alloy Films for Spintronic Devices. In: Felser, C., Hirohata, A. (eds) *Heusler Alloys*. Springer Series in Materials Science, vol 222. Springer, Cham.
- [3] Baibich, M. N., Broto, J. M., Fert, A., & Dau, F. (1988). Nguyen Van, Petroff F., Etienne P., Friederich A. and Chazelas J. *Phys. Rev. Lett*, 61, 2472.
- [4] Grünberg, P. E. T. E. R., Schreiber, R., Pang, Y., Brodsky, M. B., & Sowers, H. (1986). Layered magnetic structures: evidence for antiferromagnetic coupling of Fe layers across Cr interlayers. *Physical review letters*, 57(19), 2442.
- [5] Julliere, M. (1975). Tunneling between ferromagnetic films. *Physics letters A*, 54(3), 225-226.
- [6] Ohnuma, Y., Matsuo, M., & Maekawa, S. (2016). Spin transport in half-metallic ferromagnets. *Physical Review B*, 94(18), 184405.
- [7] Griffin, S. M., & Neaton, J. B. (2017). Prediction of a new class of half-metallic ferromagnets from first principles. *Physical Review Materials*, 1(4), 044401.
- [8] Kourov, N. I., Marchenkov, V. V., Belozerova, K. A., & Weber, H. W. (2014). Specific features of the electrical resistivity of half-metallic ferromagnets  $\text{Fe}_2\text{MeAl}$  (Me= Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni). *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 118(3), 426-431.
- [9] Sun, M., Ren, Q., Zhao, Y., Wang, S., Yu, J., & Tang, W. (2016). Magnetism in transition metal-substituted germanane: A search for room temperature spintronic devices. *Journal of Applied Physics*, 119(14), 143904.
- [10] Li, S., Takahashi, Y. K., Sakuraba, Y., Chen, J., Furubayashi, T., Mryasov, O., ... & Hono, K. (2016). Current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistive properties in  $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ge}_{0.75}\text{Ga}_{0.25})/\text{Cu}_2\text{TiAl}/\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ge}_{0.75}\text{Ga}_{0.25})$  all-Heusler alloy pseudo spin valve. *Journal of Applied Physics*, 119(9), 093911.

- [11] Galanakis, I., Özdoğan, K., & Şaşıoğlu, E. AIP Adv. 6, 055606 (2016).
- [12] Wang, Y., Ramaswamy, R., & Yang, H. (2018). FMR-related phenomena in spintronic devices. Journal of Physics D: Applied Physics, 51(27), 273002.
- [13] Feng, Y., Cui, Z., Wei, M. S., & Wu, B. (2019). Spin-polarized quantum transport in Fe<sub>4</sub>N based current-perpendicular-to-plane spin valve. Applied Surface Science, 466, 78-83.
- [14] De Groot, R. A., Mueller, F. M., Van Engen, P. G., & Buschow, K. H. J. (1983). New class of materials: half-metallic ferromagnets. Physical Review Letters, 50(25), 2024.
- [15] Wang, X., Cheng, Z., & Wang, W. (2017). L21 and XA ordering competition in hafnium-based full-Heusler alloys Hf<sub>2</sub>VZ (Z= Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb). Materials, 10(10), 1200.
- [16] Fiedler, G., & Kratzer, P. (2016). Ternary semiconductors NiZrSn and CoZrBi with half-Heusler structure: A first-principles study. Physical Review B, 94(7), 075203.
- [17] Barman, C. K., & Alam, A. (2018). Topological phase transition in the ternary half-Heusler alloy ZrIrBi. Physical Review B, 97(7), 075302.
- [18] Heusler, F., Starck, W., & Haupt, E. (1903). Magnetisch-chemische studien. Verh. Dtsch. Phys. Ges, 5, 219-232.
- [19] Heusler, F. (1903). Über magnetische manganlegierungen. Verh. Dtsch. Phys. Ges, 5(12), 219.
- [20] Zou, M., Li, J. F., & Kita, T. (2013). Thermoelectric properties of fine-grained FeVSb half-Heusler alloys tuned to p-type by substituting vanadium with titanium. Journal of Solid State Chemistry, 198, 125-130.
- [21] Erkişi, A. (2018). An ab initio study on the structural, electronic and mechanical properties of quaternary full-Heusler alloys FeMnCrSn and FeMnCrSb. Philosophical Magazine, 98(18), 1656-1673.
- [22] Ahmad, R., Mehmood, N., Bukhari, S., Nafees, W., & Arif, M. (2018). Ab initio study of half-Heusler compounds MnVZ (Z= P, As, Sb). Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 31(8), 2617-2627.

[23] Borca, C. N., Komesu, T., Jeong, H. K., Dowben, P. A., Ristoiu, D., Hordequin, C., ... & Idzerda, Y. U. (2001). Evidence for temperature dependent moments ordering in ferromagnetic NiMnSb (100). *Physical Review B*, 64(5), 052409.

# *Chapitre I*

*Alliages Heusler et leurs applications dans la  
spintronique*

## ***1.1 Introduction***

Les composés Heusler ont suscité l'intérêt des scientifiques depuis 1903, date à laquelle Friedrich Heusler a signalé que l'ajout d'éléments sp à certains alliages de cuivre-manganèse transformait le composé en un ferromagnétique puissant, bien que les constituants élémentaires ne soient pas ferromagnétiques [1]. Après cette découverte, l'accent a été mis sur les alliages contenant du Cu et du Mn et il a fallu plus de trois décennies avant que leur structure ne soit déchiffrée [2].

Aujourd'hui, les alliages Heusler comprennent une variété de membres qui présentent une large gamme de propriétés physiques [3]. Ces composés semi-conducteurs ou métalliques peuvent présenter trois stœchiométries différentes : nous appelons "Half Heusler" les composés de formule générale XYZ, "Full Heusler" ceux de formule générale  $X_2YZ$  et les alliages Heusler quaternaire de formule  $XX'YZ$ .

Avec trois éléments chimiques différents X, Y et Z, des milliers de composés de Heusler peuvent être élaborés. Le grand intérêt porté à cette famille est dû à la grande stabilité de la structure de Heusler pour de nombreux éléments. Ils constituent donc un excellent terrain de jeu pour étudier et développer divers sujets tels que la thermoélectricité [4], les supraconducteurs [5], les isolants topologiques [6], les fermions lourds [7], etc. Dans le cadre des nouveaux matériaux nous nous intéressons aux applications de la spintronique.

## ***1.2 Généralités sur les alliages Heusler***

Alliage Heusler est l'un des premiers alliages magnétiques composés de métaux qui à l'état pur ne sont pas magnétiques. Les alliages portent le nom de Fritz Heusler, un ingénieur et chimiste allemand du début du XXe siècle, en 1903 [1]. Aujourd'hui, les composés Heusler constituent un vaste groupe de ~ 1500 membres qui possèdent un large éventail de propriétés matérielles [8].

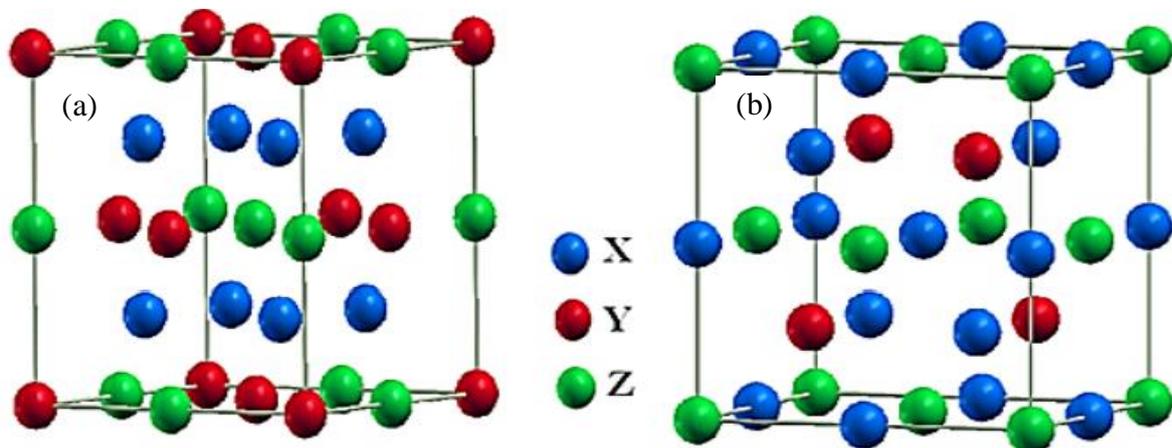
Le nom des alliages Heusler a été généralisé pour désigner trois classes de matériaux : les demi-Heusler de formule générale XYZ (Half-Heusler) et les alliages de Heusler complets de formule  $X_2YZ$  (Full-Heusler) et les alliages Heusler quaternaire de formule  $XX'YZ$ . Les X et Y sont des éléments du groupe des métaux de transition, tandis que le composant Z provient d'éléments du groupe III-V.

### I.2.1 Alliages Full-Heusler ( $X_2YZ$ )

Les alliages Heusler complets sont des composés intermétalliques ternaires qui peuvent être définis par la formule  $X_2YZ$ , où X et Y sont des éléments de transition et Z est un élément de groupe III, IV ou V. Par la suite, un grand nombre des alliages Heusler ont été découverts avec une large gamme de propriétés physiques

Les alliages Heusler complets  $X_2YZ$  sont généralement cristallisés en deux structures cubiques :

- ❖ Structure cubique régulière de Heusler avec groupe spatial Fm-3m (groupe d'espace n° 225), [9]. Si le nombre atomique de X est supérieur à Y ( $Z(X) > Z(Y)$ ), Les atomes de type Z occupent les sommets et les centres des faces, les atomes de type Y occupent les milieux des arêtes, alors que les atomes de type X occupent les positions tétraédriques, la structure cristalline est donc  $L2_1$ , et le prototype est  $Cu_2MnAl$  (comme montre la figure I.1a).
- ❖ La structure cubique inverse de Heusler avec le groupe spatial F43m (groupe d'espace n° 216) [10]. Si  $Z(Y) > Z(X)$ . Les composés inverses Heusler cristallisent dans la structure dit  $XA$  où la séquence des atomes est X-X-Y-Z et le prototype est  $Hg_2CuTi$  [2] (comme illustre la figure I.1b).



**Figure I. 1** Représentation de diverses structures d'alliages Full-Heusler.

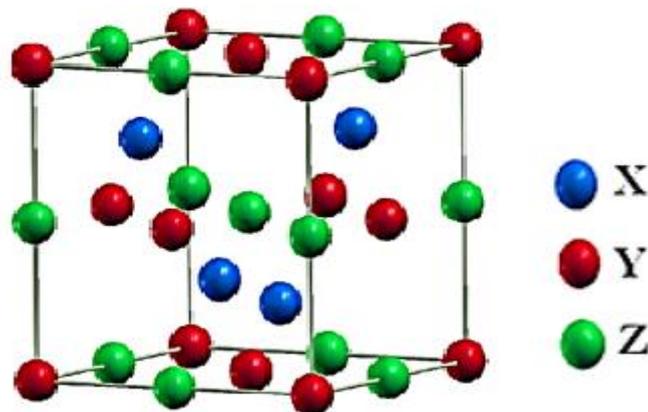
### I.2.2 Alliages Half-Heusler (demi-Heusler):

La famille des alliages demi-Heusler a été largement étudiée ces dernières années et sont connus pour la richesse de leurs propriétés physiques qui comprennent ferromagnétisme demi-métallique, les propriétés de la mémoire de forme, les propriétés semi-conductrices et thermoélectriques [11]

Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ se cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe d'espace n°216, F-43m) connue sous la structure  $C1_b$ . Ce type de structure demi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [12]. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure telle que résumés dans le **Tableau (I.1)** et comme montre la **figure (I.2)**.

**Tableau I.1** Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure  $C1_b$ .

	4a	4b	4c
I	X	Y	Z
II	Z	X	Y
III	Y	Z	X



**Figure I.2** Représentation schématique de structure demi-Heusler.

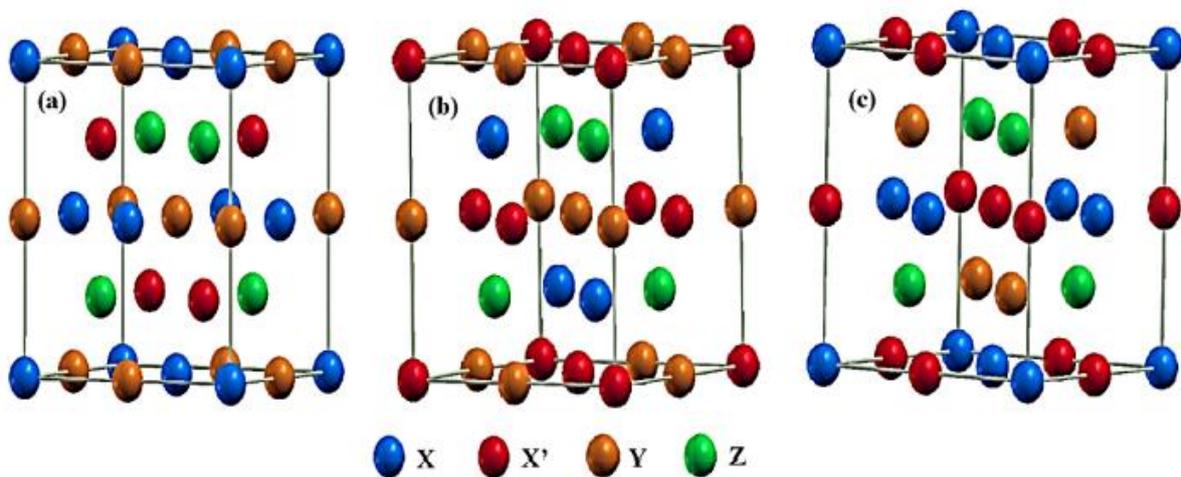
### I.2.3 Alliages Heusler quaternaires

Une nouvelle série des alliages Heusler quaternaires qui sont composés de 4 atomes différents. Lorsque les alliages Heusler ternaires de composition  $02 : 01 : 01$  où leurs éléments X seront partiellement substitués par X', génèrent d'autres alliages quaternaire-Heusler de formule chimique  $XX'YZ$ , qui cristallisent dans la phase cubique type-LiMgPdSn [13] avec une composition  $01:01:01:01$  (groupe d'espace F-43m, n°216) [14].

Les éléments X, X', Y, Z sont respectivement occupent les positions atomiques 4c ( $1/4, 1/4, 1/4$ ), 4d ( $3/4, 3/4, 3/4$ ), 4b ( $1/2, 1/2, 1/2$ ), 4a ( $0, 0, 0$ ), Trois variantes de la structure LiMgPdSn sont possibles : à savoir le type Y-(I), le type Y-(II) et le type Y-(III) comme indiqué dans le **tableau (I.3)**. La responsabilité de cette profession portant sur les alliages Heusler-quaternaires a été prouvée par des études théoriques et expérimentales [15-18].

**Tableau I.2** Différents type d'occupations des sites non équivalentes des alliages Heusler-quaternaire

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



**Figure I.3** Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles de composés Heusler-quaternaires (a) type I, (b) type II et (c) type III.

### ***1.3 Comportement magnétique des alliages Heusler***

En 1903, F. Heusler a découvert que le composé  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  devient ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne le soient pas [1]. Cependant, il a dû attendre trois décennies pour que la structure cristalline soit déterminée comme étant cubique à faces centrées [19, 2]. Malheureusement, ils sont oubliés au cours des décennies suivantes, et seuls quelques rapports sur la synthèse de nouveaux composés de Heusler ont été publiés dans les années 1970 [20, 21]. Ce n'est qu'après la prédiction du ferromagnétisme semi-métallique dans  $\text{MnNiSb}$  par de Groot et al [9] et dans  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  par Kübler et al [22] en 1983, que les matériaux de Heusler ont retrouvé un intérêt scientifique.

Le magnétisme résulte d'un ensemble des moments magnétiques de spins couplés entre eux par des interactions d'échange, lorsque l'énergie d'échange est supérieure à l'activation thermique et selon son signe. Les alliages Heusler possèdent des propriétés magnétiques très intéressantes. On peut étudier dans la même famille d'alliages divers phénomènes magnétiques comme le ferromagnétique, antiferromagnétique ou ferrimagnétique. La majorité des composées full Heusler présentent un caractère ferromagnétique, tandis que certains d'autres présentent un caractère antiferromagnétique ou métallique.

#### ***1.3.1 Ferromagnétisme demi-métallique***

Ferromagnétisme demi-métallique ont été observées pour la première fois dans les oxydes magnétiques ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{LaSrMnO}_3$ ), mais elles étaient difficiles à mettre en œuvre dans les dispositifs de spintronique en raison des faibles magnétisations à la rémanence où des températures de Curie trop basses [23]. Comme le travail théorique de Groot a été effectué sur le composé  $\text{NiMnSb}$  de demi-Heusler [9], beaucoup d'autres composés de Heusler ont été explorés en utilisant des calculs *ab initio* [24-25] et un spin gap a été calculé dans certains d'entre eux ( $\text{Co}_2\text{MnSi}$  [24],  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  [25],  $\text{Fe}_2\text{MnGa}$  [26],  $\text{Mn}_2\text{ScGe}$  [27], etc.) Mais au-delà du spin gap, ces composés sont également très intéressants car certains ont des températures de Curie élevées, bien au-dessus de la température ambiante [20,28], ce qui est important pour la stabilité des dispositifs.

Un demi-métal est un matériau qui se comporte comme un métal dans une des directions de spin (« Spin-Up » ou bien « Spin-Down ») et comme un semiconducteur dans la direction opposée [29]. Cette fonctionnalité est appelée le ferromagnétisme demi-métallique [30, 31]. Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'états électronique ( $N(E_F)$ ) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (up :  $N\uparrow(E_F)$ ) et de spin

minoritaires (down :  $N_{\downarrow}(E_F)$ ). Nous pouvons alors définir la polarisation  $P$  de spin qui mesure l'asymétrie du spin par l'expression [32] :

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

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

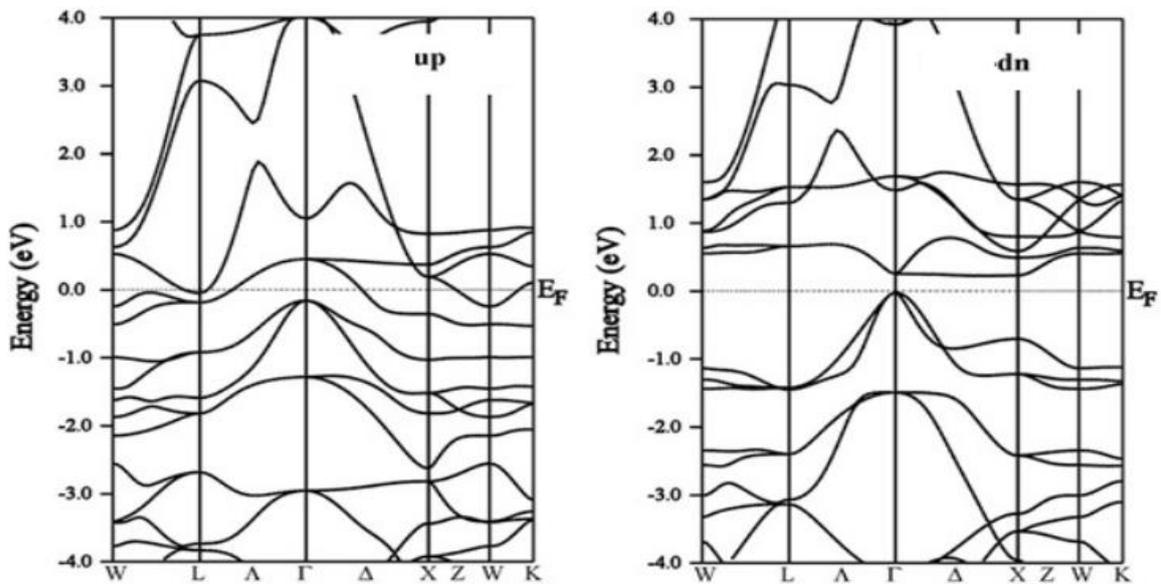


Figure I.4 Structure de bande pour un demi-métal [33].

### I.3.2 Règle Slater-Pauling

Les alliages Heusler ont été découverts en 1903 et ont suscité l'intérêt en raison du ferromagnétisme observé sans la présence d'éléments magnétiques [34]. Peu après, l'observation d'un comportement demi-métallique a commencé à susciter d'importantes recherches pour développer et comprendre la nature du comportement semi-conducteur et magnétique combiné, ce qui a donné naissance à de nombreux nouveaux alliages Heusler. La grande variété de propriétés et le potentiel d'adaptation des propriétés magnétiques au besoin souhaité ont conduit à plus de 1000 publications sur les alliages Heusler depuis 2015.

Quatre catégories structurelles principales des alliages Heusler peuvent être définies. Les alliages de Heusler complets ( $X_2YZ$ ) tels que  $Ni_2TiAl$  présentent la structure  $L2_1$  avec une symétrie  $Fm-3m$ , qui peut être représentée par quatre réseaux FCC interpénétrés [34, 35]. Les atomes X et Y sont généralement des éléments de transition ou des lanthanides, tandis que l'atome Z appartient au groupe III ou IV. Les alliages Heusler présentent un comportement de Slater-Pauling où le moment magnétique total est égal au nombre de spins électroniques non compensés [36]. Les alliages Heusler complets présentent un tel comportement où le moment magnétique total peut être approximé par l'équation (I.2).

$$M^t = Z^t - 24 \quad (I.2)$$

Où  $M_t$  est le moment magnétique total,  $Z_t$  est le nombre total d'électrons de valence, et 24 est deux fois le nombre d'électrons de la bande minoritaire.

Les alliages Heusler complets présentent généralement un fort ferromagnétisme et des températures de Curie élevées [34].

Les alliages Half-Heusler ( $XYZ$ ) tels que le  $TiNiSn$  ont la même structure que les alliages Full-Heusler, sauf que le deuxième sous-réseau occupé par l'atome X est vacant, ce qui donne une structure  $C1_b$  et une symétrie  $F-43m$  [35, 37]. Les alliages Half-Heusler présentent également un comportement de Slater-Pauling, mais avec un plus petit nombre de bandes minoritaires entièrement occupées, généralement neuf (équation (I.3)). Les alliages Half-Heusler présentent généralement des moments magnétiques et des températures de Curie plus basse que les alliages de Full-Heusler [34].

$$M^t = Z^t - 18 \quad (I.3)$$

Les alliages Heusler inverses suivent la formule ( $X_2YZ$ ), comme le  $Mn_2CoAl$ , le deuxième atome X se déplaçant vers le troisième réseau et se conformant à la structure  $XA$  avec une symétrie  $F-43m$  [35]. Cette structure est observée lorsque l'élément Y a une valence supérieure à celle de l'élément X. Ces matériaux présentent toujours le comportement de Slater-Pauling, mais n'ont pas un nombre cohérent de bandes minoritaires entièrement occupées, ce qui conduit à une variété d'équations de potentiel, dont certaines sont présentées dans l'équation (I.4).

$$M^t = \begin{cases} Z^t - 18 & \text{pour } X = V, Sc, Ti \\ Z^t - 24 & \text{pour } X = V, Cr, Mn \\ Z^t - 28 & \text{pour } X = Cr, Mn \text{ et } Y = Cu, Zn \end{cases} \quad (I.4)$$

En raison de l'inversion de la position du deuxième atome X dans le réseau, l'atome Y joue un rôle dans le comportement Slater-Pauling observé. Les alliages Heusler inversés présentent un intérêt particulier en raison de leurs températures de Curie élevées et de leur croissance cohérente sur les semi-conducteurs [34].

Enfin, les alliages de Heusler quaternaires (XX'YZ) tels que CoFeMnSi remplissent les quatre sous-réseaux avec X et X', qui sont des éléments de groupes de transition différents, et qui adhèrent aux mêmes positions que les atomes X dans la structure Heusler complète et ont une symétrie F-43m [35]. Dans ces systèmes, la valence de X est supérieure à la valence de X' qui est supérieure à la valence de Y. Les alliages Heusler quaternaires suivent la même relation de Slater-Pauling que les alliages Heusler complets (équation (I.4)) [34].

## I.4 Applications

Récemment, les scientifiques ont accordé une grande attention aux alliages Heusler et c'est en raison de ses nombreuses propriétés et de nombreuses utilisations dans divers domaines, qui présentent des phénomènes magnétiques intéressants et différents, ce qui a attiré les chercheurs ces dernières années [38-50].

Les composés Heusler présentent une pléthore de phénomènes physiques, par exemple, la mise en ordre des ondes de densité de spin (Mn<sub>3</sub>Si [41]), le comportement des fermions lourds (Cu<sub>2</sub>CeIn [42]), la supraconductivité (Pd<sub>2</sub>RSn [43]), la thermoélectricité (Fe<sub>2</sub>VAl [44]), les propriétés d'isolation topologique (par exemple l'alliage GdPtBi [31]), des transitions de phase du premier ordre (par exemple Ni<sub>2</sub>MnGa [45]), des transitions métamagnétiques (Ni-Mn-Co-In [46]), une anisotropie magnétique élevée (Mn-Ga [47, 48]), des moments magnétiques et une température de Curie élevés (Co<sub>2</sub>FeSi [49, 50]), ainsi qu'une polarisation de spin élevée (par exemple NiMnSb [9] et Co<sub>2</sub>MnSi [51]).

Cette diversité fait de la classe des composés Heusler des matériaux attrayants pour l'exploration des aspects fondamentaux de la matière, mais elle suscite également l'intérêt pour l'exploitation technologique de leurs fonctionnalités, par exemple, dans ces applications de spintronique [52], d'optoélectronique [53], de supraconductivité [54], de mémoire de forme [55], de vanne de spin à magnétorésistance géante [GMR] [56], des applications thermoélectriques [57] et d'injection de spin dans les semi-conducteurs [58-60].

## ***1.5 Matériaux magnétiques pour la spintronique***

Les alliages magnétiques Heusler offrent une grande variété de propriétés électroniques très prometteuses pour la spintronique. Les spins sont connus grâce à la mécanique quantique et mis en évidence par l'expérience de Stern et Gerlach, ont toujours été délicats à manipuler. La situation a pris un tournant majeur en 1988, lors de la découverte de la magnétorésistance géante (GMR), ouvrant ainsi la voie à un contrôle efficace du transport de charges par champ magnétique et par la même occasion officialisant le mariage de l'électronique et du spin de l'électron sous le nom d'électronique de spin. Découverte indépendamment par A. Fert [61] et P. Grünberg [62], celle-ci fut l'objet du prix Nobel de Physique en 2007 récompensant les deux contributeurs.

La spintronique est un domaine émergent basé sur la combinaison de trois supports d'information classiques : les charges électroniques, les spins électroniques et les photons. Ces supports représentent trois domaines majeurs des technologies de l'information et de la communication (TIC) : le traitement des données par transport d'électrons, le stockage des données par assemblage de spins et le transfert des données par connexions optiques. Les développements récents des TIC exigent une capacité de stockage des données plus importante et un traitement des données plus rapide. La performance des dispositifs de stockage et de traitement des données s'est améliorée à un rythme très élevé, mais ces progrès ne peuvent se poursuivre en utilisant les technologies conventionnelles de miniaturisation.

La spintronique, basée sur le transport d'électrons polarisés en spin, est censée répondre aux exigences des technologies futures, à savoir une faible consommation d'énergie due à la non-volatilité des données enregistrées et un fonctionnement normalement hors tension sans rafraîchissement des données. En outre, le spin des électrons peut être relié à l'optique via l'hélicité des photons, ce qui devrait permettre un transfert de données beaucoup plus rapide.

### ***1.5.1 Magnétorésistance géante (GMR)***

La première manifestation d'un effet caractéristique de spintronique a été la magnétorésistance géante (Giant Magneto-Resistance, ou GMR) découverte en 1988 par deux équipes indépendantes, celle d'Albert Fert de l'Université de Paris Sud - Orsay, et celle de Peter Grünberg du Centre de recherche de Jülich en Allemagne [61, 62].

La GMR fut le précurseur de l'avènement des couches minces magnétiques complexes. Cet effet apparaît dans des systèmes d'empilement de couches minces appelés vanne de spin se composant de deux couches ferromagnétiques (FM) séparées par un métal conducteur non-

magnétique (NM) également décrits par la notation Ferro/NM/Ferro. Elle se manifeste comme une différence de résistance électrique entre une configuration où les aimantations des couches ferromagnétiques sont parallèles, et une configuration où les aimantations sont antiparallèles. Le rapport de magnétorésistance MR est donné par la relation suivante :

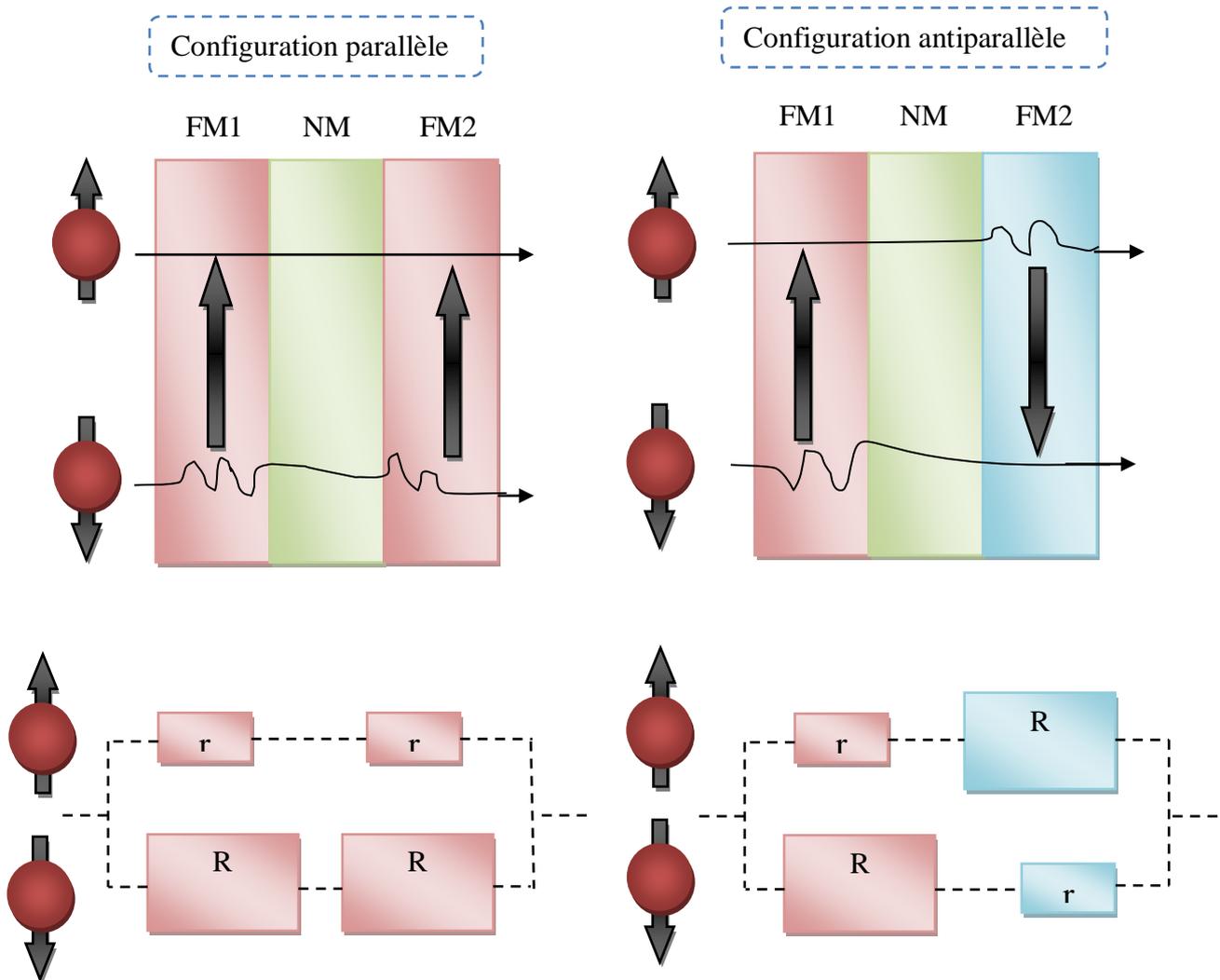


Figure 1.5 Principe de la GMR dans une configuration parallèle et antiparallèle

$$M_R = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} \tag{I.5}$$

Où  $R_{\uparrow\downarrow}$   $R_{\uparrow\uparrow}$  et sont respectivement la résistivité pour la configuration antiparallèle et la configuration parallèle.

Les vannes de spin GMR ont conduit à une augmentation spectaculaire de la densité de stockage, mais le développement des nouvelles technologies avec des vitesses incroyablement

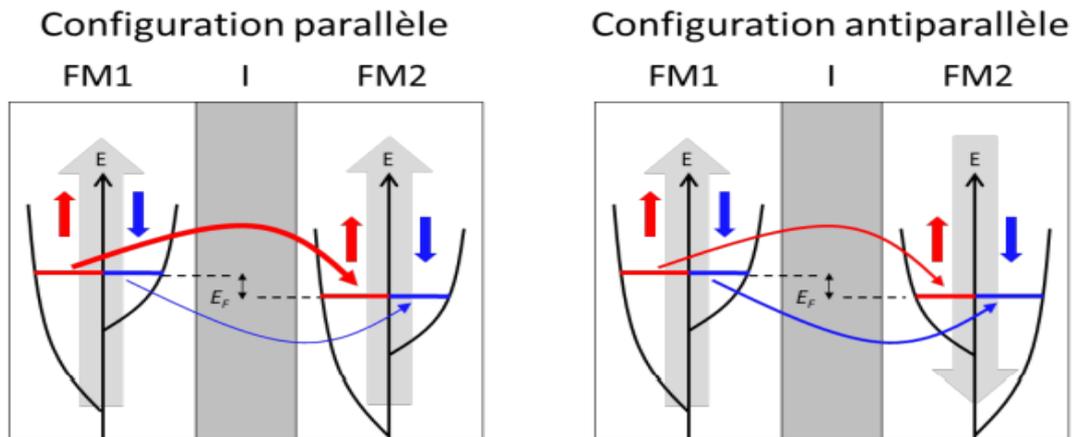
élevées, l'ère de la GMR est remplacée par des dispositifs à effet tunnel dépendant du spin. Le remplacement de l'entretoise métallique par un cordon de matériau isolant résulte en une augmentation de la magnétorésistance par un facteur de 10 par rapport aux vanes de spin GMR. Comme l'effet GMR est basé sur l'effet tunnel des électrons à travers une barrière isolante de faible épaisseur, ces nouveaux appareils sont connus comme des jonctions tunnel magnétiques (MTJs) ou appareils à magnétorésistance tunnel (TMR) [63].

### 1.5.2 Magnétorésistance à effet tunnel (TMR)

Un autre phénomène est associé à l'électronique de spin et à la démocratisation des couches minces sous le nom de magnétorésistance à effet tunnel (TMR). Née du concept issu de la mécanique quantique, la TMR est une propriété, à l'instar de la GMR, qui apparaît dans les jonctions tunnels magnétiques (MTJ : magnetic tunnel junction). Les MTJ sont similaires aux vanes de spin à l'exception d'un matériau isolant (I) venant remplacer le métal non-magnétique tel que FM1/I/FM2 où un courant de spin vient traverser le système par effet tunnel.

L'effet TMR découverte par M. Jullière en 1975 [64], comme illustré sur la figure (I.5), fut expliqué à travers deux hypothèses : l'orientation du spin est conservée lors de l'effet tunnel et la probabilité de transmission à travers l'isolant est proportionnelle à la densité d'état au niveau de Fermi de la seconde couche ferromagnétique. Par ailleurs, le nombre d'électrons issus du courant de spin se présentant à traverser le système est, dans ce cas, également proportionnel à la densité d'état au niveau de Fermi de la première couche FM. Par conséquent, le courant total devrait être proportionnel aux densités d'états au niveau de Fermi des deux matériaux FM. Par analogie à la GMR, puisque les populations en spin « up » et « down » ne sont pas égales dans les différentes couches FM, les configurations parallèle et antiparallèle ne donnent pas la même valeur de résistance tunnel. L'amplitude de la TMR est alors définie de la même manière par l'équation suivante :

$$\text{TMR} = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} \quad (\text{I.6})$$



**Figure I.6** Principe de la TMR dans une configuration parallèle et antiparallèle. Les flèches rouges et bleues indiquent respectivement le passage de la barrière tunnel des spins « up » et « down »

Depuis quelques années, les dispositifs utilisant la TMR ont remplacé ceux basés sur le principe de la GMR, notamment dans les têtes de lectures modernes ainsi que les mémoires magnétiques telles que MRAM (magnetic random access memory). La commercialisation de ces nouveaux dispositifs, pouvant être jusqu'à 10 fois plus efficaces que les dispositifs GMR, a été possible grâce au développement des procédés de fabrication permettant d'affiner au maximum la barrière tunnel tout en gardant une efficacité optimale [65].

### ***1.6 Perspectives de la spintronique***

Fait intéressant, le but ultime de la spintronique repose sur quelques points, c'est-à-dire un dispositif tunnel avec un effet de magnétorésistance de plusieurs milliers de pour cent, peut être atteint par deux techniques différentes. La première consiste à concevoir la barrière d'isolation, et l'autre à développer de nouveaux matériaux d'électrodes avec 100% de polarisation de spin. Les candidats potentiels sont les oxydes ferromagnétiques semi-métalliques ainsi que des métaux ferromagnétiques demi-métalliques, tels que les composés Heusler. En particulier, les matériaux Heusler à base de  $\text{Co}_2$  ont été intensément étudiés en raison de leur fort potentiel de nouveaux matériaux d'électrodes dans des dispositifs spintronique, tels que les jonctions tunnel magnétiques (MTJs) [66, 67-72], les appareils à magnétorésistance géante (GMR) [73-77], et pour l'injection de spin des électrodes ferromagnétiques dans les semi-conducteurs [78].

**Références du chapitre I**

- [1] Heusler, F. (1903). Über magnetische manganlegierungen. *Verh. Dtsch. Phys. Ges*, 5(12), 219.
- [2] Bradley, A. J., & Rodgers, J. W. (1934). The crystal structure of the Heusler alloys. *Proceedings of the royal society of london. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 144(852), 340-359
- [3] Webster, P., & Ziebeck, K. (1986). Landolt-Börnstein New Series 1, III, Vol. 19c.
- [4] Joshi, G., Dahal, T., Chen, S., Wang, H., Shiomi, J., Chen, G., & Ren, Z. (2013). Enhancement of thermoelectric figure-of-merit at low temperatures by titanium substitution for hafnium in n-type half-Heuslers  $\text{Hf}_{0.75-x}\text{Ti}_x\text{Zr}_{0.25}\text{NiSn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$ . *Nano Energy*, 2(1), 82-87.
- [5] Oner, Y., Kamer, O., Alveroglu, E., Acet, M., & Krenke, T. (2007). Superconductivity in the Heusler alloy  $\text{Pd}_2\text{YbPb}$ . *Journal of alloys and compounds*, 429(1-2), 64-71.
- [6] Shekhar, C., Ouardi, S., Nayak, A. K., Fecher, G. H., Schnelle, W., & Felser, C. (2012). Ultrahigh mobility and nonsaturating magnetoresistance in Heusler topological insulators. *Physical Review B*, 86(15), 155314
- [7] Fisk, Z., Canfield, P. C., Beyermann, W. P., Thompson, J. D., Hundley, M. F., Ott, H. R., ... & Seaman, C. L. (1991). Massive electron state in  $\text{YbBiPt}$ . *Physical review letters*, 67(23), 3310.
- [8] Palmstrøm, C. J. (2016). Heusler compounds and spintronics. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 62(2), 371-397.
- [9] De Groot, R. A., Mueller, F. M., Van Engen, P. G., & Buschow, K. H. J. (1983). New class of materials: half-metallic ferromagnets. *Physical Review Letters*, 50(25), 2024.
- [10] Pušelj, M., & Ban, Z. (1969). The crystal structure of  $\text{TiCuHg}_2$ . *Croatica Chemica Acta*, 41(2), 79-83.
- [11] Graf, T., Felser, C., & Parkin, S. S. (2011). Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in solid state chemistry*, 39(1), 1-50
- [12] Webster, P. J., & Ziebeck, K. R. A. (1988). Landolt-Börnstein—Group III Condensed Matter vol 19C.
- [13] Drews, J., Eberz, U., & Schuster, H. U. (1986). Optische Untersuchungen an farbigen Intermetallischen Phasen. *Journal of the Less Common Metals*, 116(1), 271-278.
- [14] Dai, X., Liu, G., Fecher, G. H., Felser, C., Li, Y., & Liu, H. (2009). New quaternary half metallic material  $\text{CoFeMnSi}$ . *Journal of Applied Physics*, 105(7), 07E901.

- [15] Halder, M., Mukadam, M. D., Suresh, K. G., & Yusuf, S. M. (2015). Electronic, structural, and magnetic properties of the quaternary Heusler alloy NiCoMnZ (Z= Al, Ge, and Sn). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 377, 220-225.
- [16] Xiong, L., Yi, L., & Gao, G. Y. (2014). Search for half-metallic magnets with large half-metallic gaps in the quaternary Heusler alloys CoFeTiZ and CoFeVZ (Z= Al, Ga, Si, Ge, As, Sb). *Journal of magnetism and magnetic materials*, 360, 98-103.
- [17] Gao, Q., Li, L., Lei, G., Deng, J. B., & Hu, X. R. (2015). A first-principle study on the properties of a new series of quaternary Heusler alloys CoFeScZ (Z= P, As, Sb). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 379, 288-293.
- [18] Singh, M., Saini, H. S., Thakur, J., Reshak, A. H., & Kashyap, M. K. (2013). Electronic structure, magnetism and robust half-metallicity of new quaternary Heusler alloy FeCrMnSb. *Journal of alloys and compounds*, 580, 201-204.
- [19] Heusler, O. (1934). Crystal structure and the iron magnetism of manganese-aluminium-copper alloys. *Ann. Phys*, 19, 155-201.
- [20] Webster, P. J. (1971). Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32(6), 1221-1231.
- [21] Brooks, J. S., & Williams, J. M. (1975). Magnetic Hyperfine Interactions in the Ferromagnetic Heusler-Type Alloy Co<sub>2</sub>TiSn Studied by Means of the Mössbauer Effect in <sup>119</sup>Sn. *physica status solidi (a)*, 32(2), 413-417.
- [22] Kübler, J., William, A. R., & Sommers, C. B. (1983). Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys. *Physical Review B*, 28(4), 1745.
- [23] Andrieu, S., Neggache, A., Hauet, T., Devolder, T., Hallal, A., Chshiev, M., ... & Bertran, F. (2016). Direct evidence for minority spin gap in the Co<sub>2</sub>MnSi Heusler compound. *Physical Review B*, 93(9), 094417.
- [24] Ishida, S., Fujii, S., Kashiwagi, S., & Asano, S. (1995). Search for half-metallic compounds in Co<sub>2</sub>MnZ (Z= IIIb, IVb, Vb element). *Journal of the Physical Society of Japan*, 64(6), 2152-2157.
- [25] Kandpal, H. C., Fecher, G. H., & Felser, C. (2007). Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based Heusler compounds. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(6), 1507.
- [26] Kudryavtsev, Y. V., Uvarov, N. V., Iermolenko, V. N., Glavatsky, I. N., & Dubowik, J. (2012). Electronic structure, magnetic and optical properties of Fe<sub>2</sub>MnGa Heusler alloy. *Acta materialia*, 60(12), 4780-4786.

- [27] Ram, M., Saxena, A., Aly, A. E., & Shankar, A. (2020). Half-metallicity in new Heusler alloys  $Mn_2ScZ$  ( $Z=Si, Ge, Sn$ ). *RSC advances*, *10*(13), 7661-7670.
- [28] Kübler, J., Fecher, G. H., & Felser, C. (2007). Understanding the trend in the Curie temperatures of Co 2-based Heusler compounds: Ab initio calculations. *Physical Review B*, *76*(2), 024414.
- [29] Fang, C. M., De Wijs, G. A., & De Groot, R. A. (2002). Spin-polarization in half-metals. *Journal of Applied Physics*, *91*(10), 8340-8344.
- [30] Miura, Y., Nagao, K., & Shirai, M. (2004). Atomic disorder effects on half-metallicity of the full-Heusler alloys  $Co_2(Cr_{1-x}Fe_x)Al$ : A first-principles study. *Physical Review B*, *69*(14), 144413.
- [31] Chadov, S., Qi, X., Kübler, J., Fecher, G. H., Felser, C., & Zhang, S. C. (2010). Tunable multifunctional topological insulators in ternary Heusler compounds. *Nature materials*, *9*(7), 541-545.
- [32] HEHN, M., MONTAIGNE, F., & SCHUHL, A. (2002). Magnétorésistance géante et électronique de spin. *Techniques de l'ingénieur. Electronique*, *3*(E2135), 1-15.
- [33] Guermit, Y., Drief, M., Benkhattou, N., Lantri, T., & Rached, D. (2018, September). Electronic and elastic properties of  $Ba_2HgSn$  and  $Ca_2HgSn$  Rattling Heusler. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1081, No. 1, p. 012009). IOP Publishing.
- [34] Hirohata, A., Sagar, J., Fleet, L.R., Parkin, S.S.P. (2016). Heusler Alloy Films for Spintronic Devices. In: Felser, C., Hirohata, A. (eds) Heusler Alloys. Springer Series in Materials Science, vol 222. Springer, Cham.
- [35] Alijani, V., Winterlik, J., Fecher, G. H., Naghavi, S. S., & Felser, C. (2011). Quaternary half-metallic Heusler ferromagnets for spintronics applications. *Physical Review B*, *83*(18), 184428.
- [36] Abada, A., Amara, K., Hiadsi, S., & Amrani, B. (2015). First principles study of a new half-metallic ferrimagnets Mn<sub>2</sub>-based full Heusler compounds:  $Mn_2ZrSi$  and  $Mn_2ZrGe$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *388*, 59-67.
- [37] Roy, T., & Chakrabarti, A. (2017). Ab initio studies on electronic and magnetic properties of  $X_2PtGa$  ( $X=Cr, Mn, Fe, Co$ ) Heusler alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *423*, 395-404.
- [38] Addadi, Z., Doumi, B., Mokaddem, A., Elkeurti, M., Sayede, A., Tadjer, A., & Dahmane, F. (2017). Electronic and ferromagnetic properties of 3d (V)-doped (BaS) barium sulfide. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, *30*(4), 917-923.

- [39] Dahmane, F., Tadjer, A., Doumi, B., Mesri, D., Aourag, H., & Sayede, A. (2014). First principles study of the electronic structures and magnetic properties of transition metal-doped cubic indium nitride. *Materials science in semiconductor processing*, 21, 66-73.
- [40] Dahmane, F., Mesri, D., Tadjer, A., Khenata, R., Benalia, S., Djoudi, L., ... & Aourag, H. (2016). Electronic structure, magnetism and stability of  $\text{Co}_2\text{CrX}$  ( $X = \text{Al, Ga, In}$ ) ab initio study. *Modern Physics Letters B*, 30(01), 1550265.
- [41] Pfleiderer, C., Boeuf, J., & Löhneysen, H. V. (2002). Stability of antiferromagnetism at high magnetic fields in  $\text{Mn}_3\text{Si}$ . *Physical Review B*, 65(17), 172404.
- [42] Nakamura, H., Kitaoka, Y., Asayama, K., & Komatsubara, T. (1988). Successive magnetic transitions in the Heusler heavy-fermion system  $\text{CeInCu}_2$ . *Journal of the Physical Society of Japan*, 57(7), 2276-2279.
- [43] Ishikawa, M., Jorda, J. L., & Junod, A. (1982). Superconductivity in d- and f-Band Metals. *Buckel and W. Weber, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Germany*.
- [44] Nishino, Y., Kato, M., Asano, S., Soda, K., Hayasaki, M., & Mizutani, U. (1997). Semiconductorlike behavior of electrical resistivity in Heusler-type  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  compound. *Physical review letters*, 79(10), 1909.
- [45] Webster, P. J., Ziebeck, K. R. A., Town, S. L., & Peak, M. S. (1984). Magnetic order and phase transformation in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ . *Philosophical Magazine B*, 49(3), 295-310.
- [46] Kainuma, R., Imano, Y., Ito, W., Morito, H., Sutou, Y., Oikawa, K., ... & Kanomata, T. (2006). Metamagnetic shape memory effect in a Heusler-type  $\text{Ni}_{43}\text{Co}_7\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  polycrystalline alloy. *Applied Physics Letters*, 88(19), 192513.
- [47] Balke, B., Fecher, G. H., Winterlik, J., & Felser, C. (2007).  $\text{Mn}_3\text{Ga}$ , a compensated ferrimagnet with high Curie temperature and low magnetic moment for spin torque transfer applications. *Applied physics letters*, 90(15), 152504.
- [48] Winterlik, J., Balke, B., Fecher, G. H., Felser, C., Alves, M. C., Bernardi, F., & Morais, J. (2008). Structural, electronic, and magnetic properties of tetragonal  $\text{Mn}_{3-x}\text{Ga}$ : Experiments and first-principles calculations. *Physical Review B*, 77(5), 054406.
- [49] Wurmehl, S., Fecher, G. H., Kandpal, H. C., Ksenofontov, V., Felser, C., Lin, H. J., & Morais, J. (2005). Geometric, electronic, and magnetic structure of  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ : Curie temperature and magnetic moment measurements and calculations. *Physical Review B*, 72(18), 184434.
- [50] Wurmehl, S., Fecher, G. H., Kandpal, H. C., Ksenofontov, V., Felser, C., & Lin, H. J. (2006). Investigation of  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ : The Heusler compound with highest Curie temperature and magnetic moment. *Applied physics letters*, 88(3), 032503.

- [51] Ravel, B., Raphael, M. P., Harris, V. G., & Huang, Q. (2002). EXAFS and neutron diffraction study of the Heusler alloy Co<sub>2</sub>MnSi. *Physical Review B*, 65(18), 184431.
- [52] Felser, C., Fecher, G. H., & Balke, B. (2007). Spintronics: a challenge for materials science and solid-state chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(5), 668-699.
- [53] Kieven, D., Klenk, R., Naghavi, S., Felser, C., & Gruhn, T. (2010). I-II-V half-Heusler compounds for optoelectronics: Ab initio calculations. *Physical Review B*, 81(7), 075208.
- [54] Winterlik, J., Fecher, G. H., & Felser, C. (2008). Electronic and structural properties of palladium-based Heusler superconductors. *Solid state communications*, 145(9-10), 475-478.
- [55] Blum, C. G., Ouardi, S., Fecher, G. H., Balke, B., Kozina, X., Stryganyuk, G., ... & Büchner, B. (2011). Exploring the details of the martensite–austenite phase transition of the shape memory Heusler compound Mn<sub>2</sub>NiGa by hard x-ray photoelectron spectroscopy, magnetic and transport measurements. *Applied Physics Letters*, 98(25), 252501.
- [56] Dieny, B., Speriosu, V. S., Parkin, S. S., Gurney, B. A., Wilhoit, D. R., & Mauri, D. (1991). Giant magnetoresistive in soft ferromagnetic multilayers. *Physical Review B*, 43(1), 1297.
- [57] Heusler, F. (1927). Magnetismus und Kristallstruktur bei Manganaluminiumkupfer. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 161(1), 159-160.
- [58] Ohno, Y., Young, D. K., Beschoten, B. A., Matsukura, F., Ohno, H., & Awschalom, D. D. (1999). Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure. *Nature*, 402(6763), 790-792.
- [59] Schmidt, G., Ferrand, D., Molenkamp, L. W., Filip, A. T., & Van Wees, B. J. (2000). Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor. *Physical Review B*, 62(8), R4790.
- [60] Fiederling, R., Keim, M., Reuscher, G. A., Ossau, W., Schmidt, G., Waag, A., & Molenkamp, L. W. (1999). Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode. *Nature*, 402(6763), 787-790.
- [61] Baibich, M. N., Broto, J. M., Fert, A., Van Dau, F. N., Petroff, F., Etienne, P., ... & Chazelas, J. (1988). Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices. *Physical review letters*, 61(21), 2472
- [62] Binasch, G., Grünberg, P., Saurenbach, F., & Zinn, W. (1989). Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Physical review B*, 39(7), 4828.
- [63] Moodera, J. S., Nassar, J., & Mathon, G. (1999). Spin-tunneling in ferromagnetic junctions. *Annual Review of Materials Science*, 29(1), 381-432.

- [64] Julliere, M. (1975). Tunneling between ferromagnetic films. *Physics letters A*, 54(3), 225-226.
- [65] Ikeda, S., Hayakawa, J., Ashizawa, Y., Lee, Y. M., Miura, K., Hasegawa, H., ... & Ohno, H. (2008). Tunnel magnetoresistance of 604% at 300 K by suppression of Ta diffusion in Co Fe B/ Mg O/ Co Fe B pseudo-spin-valves annealed at high temperature. *Applied Physics Letters*, 93(8), 082508.
- [66] Inomata, K., Okamura, S., Goto, R., & Tezuka, N. (2003). Large tunneling magnetoresistance at room temperature using a Heusler alloy with the B2 structure. *Japanese journal of applied physics*, 42(4B), L419.
- [67] Kämmerer, S., Thomas, A., Hütten, A., & Reiss, G. (2004). Co<sub>2</sub>MnSi Heusler alloy as magnetic electrodes in magnetic tunnel junctions. *Applied Physics Letters*, 85(1), 79-81.
- [68] Kubota, H., Nakata, J., Oogane, M., Ando, Y., Sakuma, A., & Miyazaki, T. (2004). Large magnetoresistance in magnetic tunnel junctions using Co-Mn-Al full Heusler alloy. *Japanese journal of applied physics*, 43(7B), L984.
- [69] Ishikawa, T., Marukame, T., Kijima, H., Matsuda, K. I., Uemura, T., Arita, M., & Yamamoto, M. (2006). Spin-dependent tunneling characteristics of fully epitaxial magnetic tunneling junctions with a full-heusler alloy Co<sub>2</sub>MnSi thin film and a MgO tunnel barrier. *Applied physics letters*, 89(19), 192505.
- [70] Tsunegi, S., Sakuraba, Y., Oogane, M., Telling, N. D., Shelford, L. R., Arenholz, E., ... & Ando, Y. (2009). Tunnel magnetoresistance in epitaxially grown magnetic tunnel junctions using Heusler alloy electrode and MgO barrier. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(19), 195004.
- [71] Taira, T., Ishikawa, T., Itabashi, N., Matsuda, K. I., Uemura, T., & Yamamoto, M. (2009). Spin-dependent tunnelling characteristics of fully epitaxial magnetic tunnel junctions with a Heusler alloy Co<sub>2</sub>MnGe thin film and a MgO barrier. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(8), 084015.
- [72] Herbort, C., Jorge, E. A., & Jourdan, M. (2009). Morphology induced magnetoresistance enhancement of tunneling junctions with the Heusler electrode Co<sub>2</sub>Cr<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>Al. *Applied Physics Letters*, 94(14), 142504.
- [73] Yakushiji, K., Saito, K., Mitani, S., Takanashi, K., Takahashi, Y. K., & Hono, K. (2006). Current-perpendicular-to-plane magnetoresistance in epitaxial Co<sub>2</sub>MnSi/Cr/Co<sub>2</sub>MnSi trilayers. *Applied physics letters*, 88(22), 222504.
- [74] Furubayashi, T., Kodama, K., Sukegawa, H., Takahashi, Y. K., Inomata, K., & Hono, K. (2008). Current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance in spin-valve structures using

epitaxial Co<sub>2</sub>FeAl<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub>/Ag/Co<sub>2</sub>FeAl<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub> trilayers. *Applied Physics Letters*, 93(12), 122507.

[75] Sakuraba, Y., Iwase, T., Saito, K., Mitani, S., & Takanashi, K. (2009). Enhancement of spin-asymmetry by L<sub>2</sub> 1-ordering in Co<sub>2</sub>MnSi/Cr/Co<sub>2</sub>MnSi current-perpendicular-to-plane magnetoresistance devices. *Applied Physics Letters*, 94(1), 012511.

[76] Kodama, K., Furubayashi, T., Sukegawa, H., Nakatani, T. M., Inomata, K., & Hono, K. (2009). Current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance of a spin valve using Co<sub>2</sub>MnSi Heusler alloy electrodes. *Journal of Applied Physics*, 105(7), 07E905

[77] Nikolaev, K., Kolbo, P., Pokhil, T., Peng, X., Chen, Y., Ambrose, T., & Mryasov, O. (2009). "All-Heusler alloy" current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance. *Applied Physics Letters*, 94(22), 222501.

[78] Dong, X. Y., Adelman, C., Xie, J. Q., & Palmstrøm, C. J. (2005). X. Lou, J. Strand. *PA Crowell, J.-P. Barnes, and AK Petford-Long, Appl. Phys. Lett*, 86, 102107.

## *Chapitre II*

*Généralités sur la théorie de la fonctionnelle de la  
densité*

## II.1 Introduction

La description des systèmes comportant plusieurs électrons est d'une grande importance car ce type de problème concerne aussi bien des atomes, des molécules ou des solides. En particulier, la répulsion électronique ne permet pas une résolution exacte des équations de la mécanique quantique, ainsi les énergies du système ne peuvent pas être déterminées exactement. Un grand nombre de méthodes ont été développées afin d'approcher les énergies exactes.

Dans un système à plusieurs particules (corps) où siègent de fortes interactions entre électrons, la résolution de l'équation de Schrödinger n'est accessible qu'au prix de certaines approximations. Ces dernières doivent refléter une certaine réalité physique.

Les méthodes qui ont le plus de succès sont les méthodes dites de premiers principes où deux approches se rencontrent :

- 1) les méthodes de Hartree-Fock (HF), communes aux chimistes
- 2) les méthodes de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT, ou Density Functionnal Theory), plus utilisées par les physiciens.

Ces méthodes ont pour objectif de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduire de paramètre ajusté à l'expérience, c'est-à-dire de déterminer la fonction d'onde ( $\psi$ ) et l'énergie d'un système quantique décrit par l'équation de Schrödinger  $\psi E = \psi H$ , où  $H$  est l'opérateur Hamiltonien décrivant l'énergie totale du système.

## II.2 Equation de Schrödinger

En 1925 Erwin Schrödinger établit une formalisation mathématique d'une équation d'onde [1], qui est le point de départ pour étudier les propriétés d'un matériau solide composé de particules lourdes chargées positivement (noyaux) et plus légères chargées négativement (électrons), l'état stationnaire des particules est décrite par l'équation de Schrödinger comporte trois termes fondamentaux propres au système : l'opérateur Hamiltonien  $H$ , l'énergie  $E$ , et la fonction d'onde  $\psi$  :

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

Avec

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (\text{II.2})$$

Où

L'énergie cinétique des noyaux :  $\hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_a \nabla_a^2$

L'énergie cinétique des électrons :  $\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2$

L'énergie potentielle de répulsion noyau-noyau :  $\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{a < b} \frac{Z_a Z_b e^2}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|}$

L'énergie d'attraction électrons-noyaux :  $\hat{V}_{ne} = -\sum_{ia} \frac{e^2 Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|}$

L'énergie potentielle de répulsion électron-électron :  $\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$

où  $\vec{R}$  et  $\vec{r}$  désigne respectivement les coordonnées ( $\vec{R}_a, \vec{R}_b, \dots, \vec{R}_{N_a}$ ) des noyaux et ( $\vec{r}_i, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}$ ) ceux des électrons, l'équation de Schrödinger s'écrit donc sous la forme suivante :

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_a \nabla_a^2 - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{ia} \frac{e^2 Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} + \frac{1}{2} \sum_{a < b} \frac{Z_a Z_b e^2}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \Psi = E \Psi \quad (\text{II.3})$$

Le calcul analytique de l'énergie de l'état fondamental du système à N corps est plus difficile. Il est donc nécessaire de mettre en œuvre des procédures simplificatrices associées à quelques astuces mathématiques afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée [2].

Born-Oppenheimer (1927) propose une première approximation qui simplifié la résolution de l'équation de Schrödinger [3], Cette approximation est fondée sur l'approximation adiabatique [4] qui base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques. On commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires [5], leur énergie cinétique peut donc être négligée et le terme d'interaction entre noyaux considéré comme une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$[\hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II.4})$$

Avec :  $\Psi_e$  et  $E_e$  : l'état propre et l'énergie propre du système de  $N_e$  électrons.

La résolution exacte de l'équation (II.4) est toujours impossible car le problème à  $N_e$  électrons insoluble directement par résolution de l'équation de Schrödinger dès qu'on dépasse un certain nombre d'électrons, donc pour donner une solution à cette équation on passe à d'autres approximations.

D'autres types d'approximations basées sur les théories de champ moyen donnent par Hartree (L'approximation de Hartree) [6]. Il simplifie le problème à  $N$  corps en interaction à celui d'un problème d'électrons indépendants, où chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons. La fonction d'onde globale peut être écrite comme un produit de fonctions mono-électroniques :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) = \prod_{i=1}^{N_e} \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.5})$$

L'approximation de Hartree [6] est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et les états de spin. Ceci a des conséquences importantes :

- la répulsion coulombienne totale  $V_{ee}$  du système électronique est surestimée.
- le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.
- simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats

Pour simplifier les problèmes de l'approximation de Hartree ont vu L'approximation de Hartree-Fock [7], cette généralisation est assurée en remplaçant les fonctions d'onde totale de Hartree par un déterminant de Slater [8] pour tenir compte du principe d'exclusion de Pauli. Dans ce cas les fonctions mono-électroniques sont antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons.

$$\Psi_{el}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \psi_n(\vec{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_n) & \dots & \psi_n(\vec{r}_n) \end{bmatrix} \quad (\text{II.6})$$

Où  $\frac{1}{\sqrt{n!}}$  est le facteur de normalisation et  $\Psi_i(\mathbf{r}_i)$  est la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons.

La fonction d'onde électronique devient antisymétrique. Les équations de Hartree-Fock

$$H_i = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_n + V_H + V_x \quad (\text{II.7})$$

Où : le premier terme est l'énergie cinétique, le second terme ( $V_n$ ) représente le potentiel généré par les noyaux, le troisième terme ( $V_H$ ) est le potentiel de Hartree, potentiel généré par tous les autres électrons, tandis que le quatrième terme ( $V_x$ ) est le potentiel d'échange.

L'approximation de Hartree – Fock devient rapidement très coûteuse numériquement lorsque le nombre des électrons augmente. Une autre approche permettant de réduire la taille du problème tout en tenant compte de la corrélation est donc la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), numériquement moins coûteuse.

### II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Son histoire revient à la première trentaine du 20<sup>ème</sup> siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [9]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  au lieu de sa fonction d'onde.

#### II.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  est déterminé de façon unique, à un constant près, par la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$ . Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique à l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$

L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique,  $E = E[\rho]$ , et l'énergie de l'état fondamental est égale au minimum global de cette fonctionnelle pour lequel  $\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$

- **Premier théorème de Hohenberg et Kohn**

Les deux théorèmes de la théorie de Hohenberg et Kohn [9] consistent à donner une justification théorique à l'idée que l'énergie de l'état fondamentale du système d'électrons. Soumis à un potentiel extérieur champ appliqué  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ , est une fonctionnelle qui dépend uniquement de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$

Puisque  $\rho(\vec{r})$  fixe le nombre d'électrons, Il s'ensuit que la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système. Ainsi pour un système défini par un nombre d'électrons  $N_e$ , des positions  $R_\alpha$  et des charges nucléaires  $Z_\alpha$ , par ajout de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ , nous pouvons construire l'Hamiltonien correspondant et de ce fait accéder à la fonction d'onde  $\Psi_{\text{fond}}$  et à l'énergie fondamentale propre de ce système :

$$E[\rho(\vec{r})] \Rightarrow \{N_e, R_\alpha, Z_\alpha\} \Rightarrow H \Rightarrow \Psi_{\text{fond}} \Rightarrow E_{\text{fond}} \text{ et autre propriétés.}$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité  $\rho(r)$ ,

$E = E[\rho(\vec{r})]$  que nous pouvons écrire en séparant distinctement les parties qui sont dépendantes du système ( $N_e, V_{\text{ext}}$ ) de celles qui ne le sont pas.

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{\text{ext}}(\rho(\vec{r}))dr$$

$$E[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{Ne}[\rho(\vec{r})] \tag{II.8}$$

$$F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})]$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn  $F_{\text{HK}}$ . Cette nouvelle fonctionnelle contient l'énergie cinétique électronique  $T_e(\rho)$  et l'énergie potentielle  $V_{ee}(\rho)$  due a l'interaction entre électrons.

L'expression explicite de ces deux fonctionnelles n'est pas connue, par contre nous pouvons extraire  $V_{ee}$  de la partie classique, l'énergie de Hartree

$$V_{ee}^{\text{cla}} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} drdr' \tag{II.9}$$

- **Deuxième théorème de Hohenberg – Kohn**

Nous venons d'établir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, comment pouvons-nous être sûre qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ?

Hohenberg et Kohn ont répondu à cette question à travers un second postulat [9] que nous pouvons énoncer de la façon suivante : L'énergie  $E[\rho_{\text{test}}]$ , associée à toute densité d'essai satisfaisant les conditions limites nécessaires  $\rho_{\text{test}}(\vec{r}) \geq 0$  avec  $\int \rho_{\text{test}}(\vec{r}) d\vec{r} = N_e$  et associée à un potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ , est supérieure ou égal à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental  $E[\rho_{\text{fond}}]$

Ce théorème n'est pas rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité,  $E[\rho]$  et non d'une fonction d'onde,  $E[\Psi]$  [10-15]

A partir de la, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \Psi_{\text{test}} | H | \Psi_{\text{test}} \rangle = E[\rho_{\text{test}}] \geq E_{\text{fond}} = \langle \Psi_{\text{fond}} | H | \Psi_{\text{fond}} \rangle \quad (\text{II.10})$$

En, résumé: toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système  $E[\rho]$  atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental (le minimum de la fonctionnelle  $E[\rho(\vec{r})]$  correspond à la densité  $\rho_0(\vec{r})$  à l'équilibre).

Ce deuxième postulat assure l'unicité d'une densité électronique pour n'importe quel système à l'état fondamental. L'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental.

Le théorème de Hohenberg-Kohn représente une très grande simplification conceptuelle du problème de mécanique quantique pour trouver les propriétés Physiques de l'état fondamental d'un système d'électron interagissant. En effet, il remplace la traditionnelle description basée sur des fonctions d'ondes (qui dépendent de  $3N_e$  variable, par une description plus maniable en termes de densité électronique, densité qui dépend uniquement des trois coordonnées spatiales. Ce théorème présente un grand inconvénient pour son application directe en pratique car la forme de cette fonctionnelle  $F_{\text{HK}}(\rho)$  est inconnue. Ce problème peut être contourné par des approximations, dont la plus répandue et sans aucun doute celle de Kohn et Sham

### II.3.2 Approche de Kohn et Sham

Cette approche proposée par Kohn et Sham (KS) [16] en 1965 a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes. Elle remplace le système à particules interagissantes entre elles qui obéit à l'Hamiltonien, par un système moins complexe facilement résolu. En regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation

$$E_{KS} = T_S[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(r) \quad (\text{II.11})$$

$T_S$ : l'énergie cinétique d'un système de particules noyées dans un potentiel effectif du système réel.

$E_H$ : l'énergie de Hartree associée à l'auto interaction de la densité électronique.

$E_{XC}$  : l'énergie d'échange-corrélation.

$$T_S[\rho] = \langle \Psi_{NI} | \hat{T}_e | \Psi_{NI} \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_i \right\rangle \quad (\text{II.12})$$

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (\text{II.13})$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II.14})$$

A l'exception de  $T_S$  qui est fonctionnelle des orbitales, tous les autres termes dépendent de la densité.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des particules libres ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans la fonctionnelle de l'énergie  $E_{xc}[\rho]$ .

L'approche de Kohn et Sham remplace le système de  $N$  électrons en interaction par un système de  $N$  électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe. La densité électronique de l'état fondamental d'un système de particules en interaction peut être calculée comme la densité électronique de l'état fondamental d'un système auxiliaire sans interaction.

L'hypothèse centrale du schéma de Kohn et Sham est que, pour chaque système de  $N$  électrons en interaction avec un potentiel externe  $V_{ext}(r)$ , il existe un potentiel effectif de  $V_{eff}(r)$  qui est le potentiel de Kohn et Sham, de façon à ce que la densité du système sans interaction  $\rho_s(r)$  soit égale à la densité du système en interaction  $\rho(r)$ .

L'intérêt de la reformulation introduite par Kohn et Sham est que l'on peut maintenant définir un Hamiltonien mono-électronique et les équations de Kohn-Sham mono-électroniques peuvent être résolues analytiquement, sa fonction d'onde de l'état fondamental  $\psi^{KS}$  se décrit exactement par une fonction d'onde donnée par un déterminant de Slater des orbitales mono-électroniques  $\varphi_i(\vec{r})$  qui sont appelées orbitales de Kohn-Sham :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle, i = 1, \dots, N \quad (\text{II.15})$$

Où,  $i$  représente le niveau de l'état d'énergie du système,  $\varepsilon_i$  est l'énergie correspondant à l'orbitale de Kohn-Sham  $\varphi_i(\vec{r})$ . Le potentiel de KS est donné par :

$$V_{eff} = V_{ext}(r) + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.16})$$

Où  $V_{ext}(r)$  est le potentiel externe créé par les noyaux,

$V_H(r)$  exprime l'interaction coulombienne classique entre paire d'électrons (potentiel de Hartree) qui définit par :

$$V_H = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (\text{II.17})$$

et  $V_{xc}(r)$  est le potentiel d'échange-corrélation.

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.18})$$

Où  $E_{xc}$  est l'énergie d'échange-corrélation

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

## II.4 Résolution de l'échange et de corrélation

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation Pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour lequel Nous ne connaissons pas d'expression en fonction de la densité ou des orbitales. La recherche d'approximation précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité et nous nous présentons ici que les fonctionnels standards, qui ont déjà été largement utilisées.

### II.4.1 Approximation de la densité locale

L'approximation de la densité locale LDA est l'approximation la plus importante et certainement là plus utilisée pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Elle considère que le gaz de densité électronique non uniforme peut être découpé en portions de gaz de densité uniforme et que donc, localement, l'énergie d'échange-corrélation

$\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$  d'un électron à une position  $r$  dans un gaz d'électrons inhomogène est la même que celle dans un gaz homogène de densité électronique identique à celle du point  $r$ . Cette approximation qui consiste à supposer que la densité fluctue assez Lentement ; proposée originellement par Kohn et Sham dans leur article en 1965 [16] est de la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.19})$$

Où  $\varepsilon_{xc}^{LDA}$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système d'électrons homogène (c.-à-d. un gaz uniforme d'électrons interagissant) de densité  $\rho(r)$ .

La LDA suppose que la fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}$  est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :  $\varepsilon_{xc}$  représente l'énergie d'échange - corrélation d'un gaz d'électron uniforme. Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (\text{II.20})$$

Trouver la fonction  $\varepsilon_{xc}^{LDA}$  n'est pas trivial. Ce travail fait l'objet de nombreuses études qui déterminent les valeurs de cette fonctionnelle. La première évaluation précise a été faite en 1980 par Ceperley et Alder [16].

D'autres travaux tels de Perdew-Zunger [17] et Ortiz-Ballone [18] modifient ou corrigent légèrement ces valeurs. Mais les résultats obtenus en utilisant l'une ou l'autre fonctionnelle sont sensiblement équivalentes.

L'approximation de la densité locale LDA ignore complètement les corrections d'échange-corrélation à effectuer lorsque la densité électronique n'est plus localement homogène [19]. Cependant, la LDA est notamment efficace et son application aux atomes molécules se justifie par le succès de ses applications numériques.

### II.4.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale.

Une autre approximation très intéressante en LDA est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [20] parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première) :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(r), \nabla_{\rho(r)}] d^3r \quad (\text{II.21})$$

Où encore :

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

La logique voudrait que l'on utilise une meilleure description de l'énergie  $E_{xc}$ , ce qui a été réalisé par différents auteurs (J. P. Perdew et Smrcka [21], J. P. Perdew et al [22], J. P. Perdew et Wang [23], J. P. Perdew [24] et les références incluses).

La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées, elle aurait dû améliorer les résultats obtenus par la LDA.

### II.4.3 Approximation du potentiel modifié mBJ-GGA

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson. Il s'agit du potentiel mBJ « modified becke johnson potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans les dernières versions du code ab initio Wien2k.

Tran et Blaha ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c-a-d .le potentiel effectif optimisé (PEO) « the optimized effective potentiel (OEP) ». Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides et la méthode GW. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha a la forme suivante [25,26].

$$v_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cv_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II.23})$$

L'indice  $\sigma$  est la notation de spin.  $\rho_{\sigma}(r)$  est la densité d'électrons :  $\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\psi_{i,n}(r)|^2$ , et le terme  $t_{\sigma}(r)$  est la densité d'énergie cinétique :  $t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla \psi_{i,\sigma}^*$ , et le potentiel de Becke-Roussel (BR) qui a été proposé pour modéliser le potentiel créé par le trou d'échange [27].

$$v_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)}(1 - e^{-x_\sigma(r)}x_\sigma(r)e^{x_\sigma(r)}) \quad (\text{II.24})$$

Le terme  $x_\sigma$  dans l'équation(12) a été déterminé à partir de  $\rho_\sigma(r), \nabla\rho_\sigma(r), \nabla^2\rho_\sigma(r)$  et  $t_\sigma(r)$  ; tandis que le terme  $b_\sigma(r)$  a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_\sigma(r) = \left[ \frac{x_\sigma^3 e^{-x_\sigma}}{8\pi\rho_\sigma} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.25})$$

Le facteur c dans l'équation (II.12) représente la principale modification qui se trouve la formule de la fonctionnelle.

$$C = \alpha + \beta \left( \frac{1}{v_{cell}} \int \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.26})$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres ajustables ( $\alpha = -0.012$ (sans dimension)) et ( $\beta = 1.023 \text{bohr}^{\frac{1}{2}}$ ) et  $v_{cell}$  est le volume de la maille unitaire. Pour  $c = 1$  , nous avons la reproduction du potentiel Beck et Johnson original.

$$v_{x,\sigma}^{BJ}(r) = v_{x,\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II.27})$$

En variant c pour un matériau donné , il a été constaté que pour plusieurs solides, l'énergie de gap augmente d'une façon monotone par rapport à c. Spécifiquement , pour les solides ayant des petits , gaps,  $c_{opt}$  ( la valeur de c qui mène à un accord parfait par rapport à l'expérience s'étends de 1.1 à 1.3, alors que pour les solides d'un gap plus large ,  $c_{opt}$  est plus grand (sa valeur varie de 1.4 à 1.7) . En s'inspirant du principe des fonctionnelles hybrides écrantées (Screen Hybrid Functional , HSE) , Tran et Blaha ont utilisé l'équation (23) pour ajuster la valeur de c par rapport à la valeur de  $c_{opt}$ , donc l'équation(23) est considérée comme étant une sorte du potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange « exacte » est donnée par [28-29].

#### II.4.4 Modèle d'Hubbard : DFT+U

Dans l'approche de kohn et Sham, le problème le plus durable est le fait qu'il y a des méthodes non symétriques développées pour améliorer les fonctionnelles d'échange et de corrélation. Les problèmes sont plus durs dans les matériaux où les électrons ont tendances d'être localisé et fortement en interactions, tel que les oxydes de métaux de transition. Ces systèmes expliquent le phénomène associé à la corrélation tel que les transitions métal isolant.

Une tentative pour améliorer les résultats a été proposée dans le cadre de la corrélation dite LDA+U (Anisimov, al 1991) [30], en combinant les calculs de l'approximation (GGA ou LDA)

avec le terme de répulsion d'Hubbard  $U$ . Les modèles de type Hamiltonien (modèle de Mott Hubbard ou d'impureté d'Anderson par exemple) semblent être une voix plus naturelle pour traiter des systèmes présentant de fortes corrélations.

Les fortes interactions coulombiennes intra-site écrantées entre électrons  $d$  ont été introduites selon l'approche désignée sous le nom de méthode DFT+U qui combine la méthode DFT (LSDA ou GGA avec polarisation du spin) avec un Hamiltonien de Hubbard,  $\hat{H}_{\text{Hubbard}}$  [33,32]. Ainsi, nous avons utilisé une version de DFT+U simple, proposée par Dudarev et al. [33], basée sur un Hamiltonien de la forme :

$$\hat{H}_{\text{Hubbard}} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma} \quad (\text{II.28})$$

Où  $\hat{n}_{m,\sigma}$  est l'opérateur qui donne le nombre d'électrons occupant une orbitale de nombre quantique magnétique  $m$  et de spin  $\sigma$  à un site particulier.  $U$  est le paramètre d'Hubbard moyenné sphériquement, qui décrit le coût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur un site particulier,  $U = E(F^{n+1}) + E(F^{n-1}) - 2E(F^n)$ . où  $J$  représente l'énergie d'échange écrantée.  $U$  dépend de l'extension spatiale des fonctions d'onde et de l'écrantage,  $J$  est une approximation du paramètre d'échange de Stoner. Les paramètres  $U$  et  $J$  caractérisent la répulsion coulombienne intrasite.

L'Hamiltonien de Mott-Hubbard contient les contributions de l'énergie déjà comptabilisées par la fonctionnelle DFT. Après soustraction des termes comptés deux fois à l'énergie donnée par la méthode DFT classique, l'énergie de la fonctionnelle DFT + $U$  en polarisation de spin de Dudarev et al. [33-34] est obtenue :

$$E_{\text{DFT}+U} = E_{\text{DFT}} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m,\sigma} (\hat{n}_{m,\sigma} - \hat{n}_{m,\sigma}^2) \quad (\text{II.29})$$

Dans cette approche  $U$  et  $J$  n'interviennent pas séparément mais par leur différence ( $U_{\text{eff}} = U - J$ ).

### ***II.5 Résolution des équations de Kohn et Sham***

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

$$\varphi_i(r) = \sum C_{ij} \phi(r) \tag{II.30}$$

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

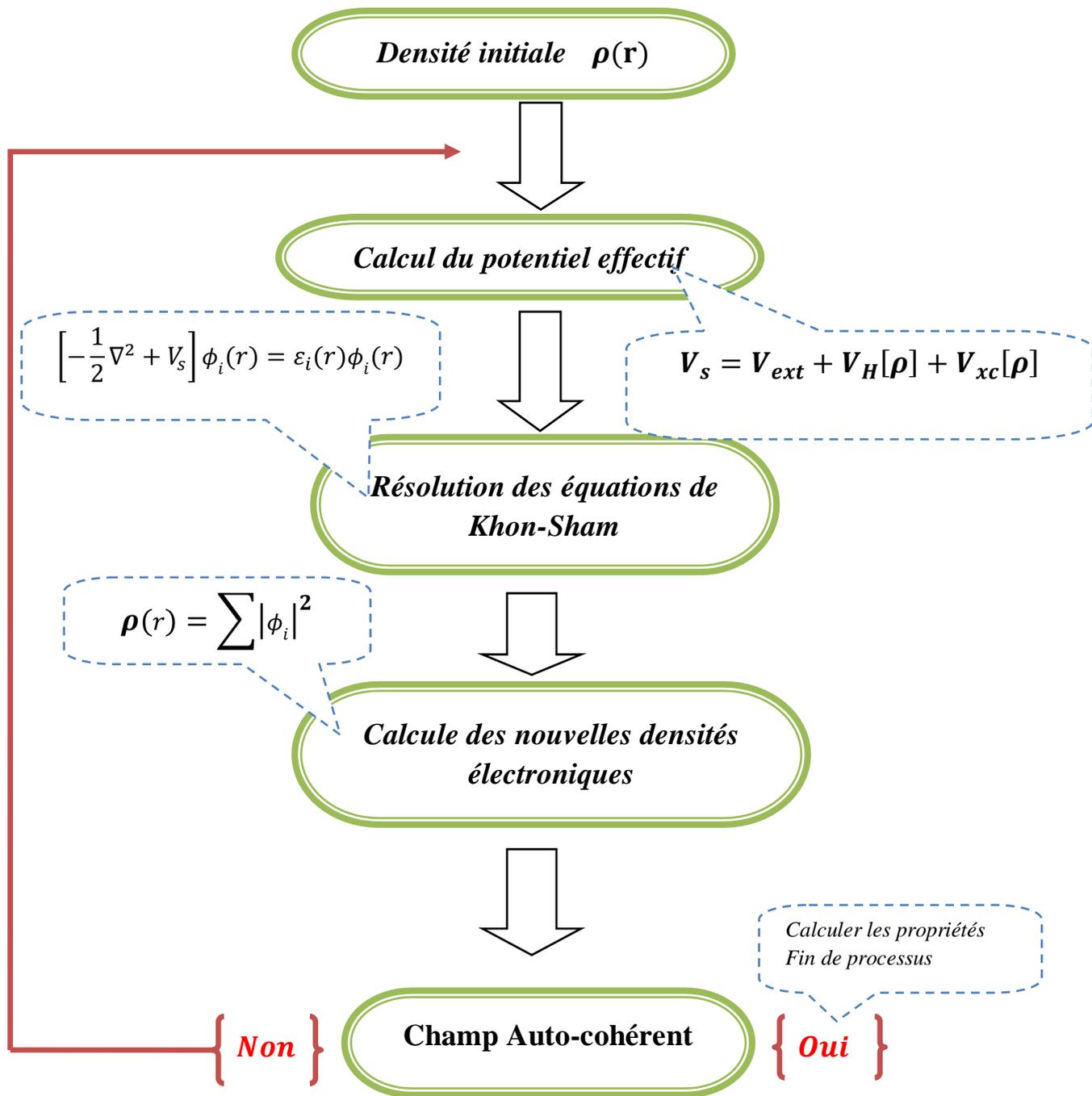


Figure II.1 Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

**Références du chapitre II**

- [1] Schrödinger, E. (1926). An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical review*, 28(6), 1049.
- [2] Thijssen, J. (2007). *Computational physics*. Cambridge university press, pp. 1-638.
- [3] M. Born, M. and Oppenheimer , R. (1927). On the quantum theory of molecules  
Ann. Phys. (Leiprig), 84, 457.
- [4] Parr, R. G., & Yang, W. (1989). Density-functional theory of atoms and molecules Oxford Univ. Press. *ed: Oxford*.
- [5] Jensen, F. (2017). *Introduction to computational chemistry*. John wiley & sons. (Third ed), pp. 1-620.
- [6] Hartree, D. R. (1928). The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 24, No. 1, pp. 89-110). Cambridge university press.
- [7] Fock, V. (1930). Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1), 126-148.
- [8] Slater, J. C. (1937). Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, 51(10), 846.
- [9] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- [10] Levy, M. (1979). Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 76(12), 6062-6065.
- [11] Thomas, L. H. (1927). The calculation of atomic fields. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society* (Vol. 23, No. 5, pp. 542-548). Cambridge University Press.
- [12] Slater, J. C. (1951). Phys Rev 81: 385 <https://doi.org/10.1103>.

- [13] Fermi, E. (1927). Application of statistical gas methods to electronic systems. *Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei*, 6, 602.
- [14] Dirac, P. A. (1930). Note on exchange phenomena in the Thomas atom. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society* (Vol. 26, No. 3, pp. 376-385). Cambridge University Press.
- [15] Levy, M. (1982). Electron densities in search of Hamiltonians. *Physical Review A*, 26(3), 1200.
- [16] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- [17] Perdew, J. P., & Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10), 5048.
- [18] Ortiz, G., & Ballone, P. (1994). Correlation energy, structure factor, radial distribution function, and momentum distribution of the spin-polarized uniform electron gas. *Physical Review B*, 50(3), 1391.
- [19] Aouadi, S. (2009) calcul ab initio des propriétés structurales, électronique, élastique et thermodynamique des semiconducteurs III-V à base de phosphore (Doctoral dissertation, Université Badji Mokhtar de Annaba).
- [20] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- [21] Petrů, J., & Smrčka, L. (1985). Quadratic augmented plane wave method for self-consistent band structure calculations. *Czechoslovak Journal of Physics B*, 35(1), 62-71.
- [22] Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., & Fiolhais, C. (1992). Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical review B*, 46(11), 6671.
- [23] Perdew, J. P., & Yue, W. (1986). Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical review B*, 33(12), 8800.

- [24] Perdew, J. P. (1991). Electronic Structure of Solids' 91, edited by P. Ziesche and H. Eschrig (*Academic, Berlin, 1991*), 21.
- [25] Faleev, S. V., Van Schilfgaarde, M., & Kotani, T. (2004). All-Electron Self-Consistent G W Approximation: Application to Si, MnO, and NiO. *Physical review letters*, 93(12), 126406.
- [26] Shishkin, M., Marsman, M., & Kresse, G. (2007). Accurate quasiparticle spectra from self-consistent GW calculations with vertex corrections. *Physical review letters*, 99(24), 246403.
- [27] Krukau, A. V., Scuseria, G. E., Perdew, J. P., & Savin, A. (2008). Hybrid functionals with local range separation. *The Journal of chemical physics*, 129(12), 124103.
- [28] Slater, J. C. (1937). Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, 51(10), 846.
- [29] Loucks, T. L. (1967). *Augmented plane wave method: a guide to performing electronic structure calculations* (No. 28). WA Benjamin.
- [30] Anisimov, V. I., Solovyev, I. V., Korotin, M. A., Czyżyk, M. T., & Sawatzky, G. A. (1993). Density-functional theory and NiO photoemission spectra. *Physical Review B*, 48(23), 16929.
- [31] Anisimov, V. I., Zaanen, J., & Andersen, O. K. (1991). Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. *Physical Review B*, 44(3), 943.
- [32] Liechtenstein, A. I., Anisimov, V. I., & Zaanen, J. (1995). Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. *Physical Review B*, 52(8), R5467.
- [33] Dudarev, S. L., Botton, G. A., Savrasov, S. Y., Humphreys, C. J., & Sutton, A. P. (1998). Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study. *Physical Review B*, 57(3), 1505.
- [34] Dudarev, S. L., Liechtenstein, A. I., Castell, M. R., Briggs, G. A. D., & Sutton, A. P. (1997). Surface states on NiO (100) and the origin of the contrast reversal in atomically resolved scanning tunneling microscope images. *Physical Review B*, 56(8), 4900.

## *Chapitre III*

*Méthode ab-initio utilisée (FP-LAPW)*

### III.1 Introduction

Afin de mieux comprendre les propriétés électroniques, optiques, thermiques, mécaniques ou magnétiques des matériaux, plusieurs et différentes méthodes de calcul des structures électroniques ont été élaborées et mises à la disponibilité de tout chercheur physicien, chimiste ou biologiste. Sont :

- Les méthodes empiriques qui utilisent l'expérience pour trouver les valeurs des paramètres, et qui peuvent être appliquées à des processus de formation des matériaux (écoulements, pulvérisation, cristallisation).
- Les méthodes semi-empiriques qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement et qui permettent d'étudier également des systèmes complexes et parfois, quelques propriétés moléculaires.
- Les méthodes ab-initio (ou du premier-principes) utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger et qui sont plus limitées par la taille du système à étudier, mais permettent de déterminer avec précision les propriétés spectroscopiques, structurales et énergétiques.

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises.

Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: linearized augmented plane wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater, donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

### III.2 Méthode APW

Pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron Slater [2-3] a développé une nouvelle méthode en 1937, il introduisit des ondes planes augmentées (APW) [1-4] comme des fonctions de base pour résoudre les équations de Kohn et Sham à un électron. La

méthode APW est basée sur l'approximation Muffin-Tin (MT) pour décrire le potentiel cristallin.

L'idée de cette méthode (APW) est que la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- ❖ la première région est prise près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est à dire ils varient fortement, donc, dans cette région qui est définie par des sphères atomiques (S) de rayon  $r_s$ , le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales « solution de l'équation de Schrödinger ».
- ❖ la deuxième région c'est la région interstitielle (I), où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes:

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

Où  $\varphi(r)$  est la fonction d'onde

$\Omega$  est le volume de la maille unité.

$Y_{lm}(r)$  sont des harmoniques sphériques.

$C_G$  et  $A_{lm}$  sont des coefficients de développement

$U_l(r)$  est la solution régulière de l'équation de Schrödinger donnée par :

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

$V(r)$  représente le potentiel *Muffin-Tin* et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [5] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II.3})$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont les solutions radiales à différentes énergies  $E_1$  et  $E_2$ , respectivement. Le chevauchement est construit en utilisant la relation (III-3) et en intégrant par parties. Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes [3-6], il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans le cas d'un potentiel constant, tandis que les

fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, donc il prouve que  $E_l$  est égale à la valeur propre. Par conséquent, l'approximation du potentiel la plus raisonnable est en effet, l'approximation muffin-tin (MT). En effet, cette approximation est souvent utilisée dans les codes APW [7]. Cette approximation (MT) donne des résultats très satisfaisants surtout pour les structures compacts (fcc et hcp). Pour les structures bcc, cette approximation donne des résultats pas totalement mauvais mais plus ou moins raisonnables [8], alors que, dans le cas où les sites de symétries et les coordinations sont faibles, cette méthode est déconseillée.

Le problème de cette méthode se trouve dans l'expression (III-1), qui n'assure pas la continuité de l'énergie cinétique à la limite de la sphère, par conséquent, il est essentiel d'éliminer cette contrainte dans la méthode, en définissant les coefficients  $A_{lm}$  en termes de  $C_G$  à travers le développement des harmoniques sphériques des ondes planes.

Le coefficient de chaque composant ( $lm$ ) est lié à la limite de la sphère par :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(R)} \sum C_G j_l(|k+g|R) Y_{lm}^*(k+G) \quad (\text{III.4})$$

où l'origine est pris au centre de la sphère.

$R$  représente est le rayon de la sphère.

A partir de l'équation (III.4), les  $A_{lm}$  sont déterminés par les coefficients  $C_G$  des ondes planes et les paramètres de l'énergie  $E_l$ . Ces deux termes sont des coefficients variationnels dans la méthode APW. Les fonctions d'ondes qui sont représentées par l'indice  $G$  et qui possèdent les deux formes, une onde plane dans la région interstitielle et une fonction radiale dans la région sphérique, sont appelées les ondes planes augmentées (APW's). La méthode APW ainsi construite représente quelques difficultés :

1- Dans le cas où  $E_l$  est pris comme un paramètre fixe plutôt qu'un paramètre variationnel, les APW's sont utilisées seulement comme des bases, Mais les APW's ne sont pas orthogonales, par conséquent, ceci entraîne un chevauchement non-trivial ( $S$ ), en plus ce manque de liberté variationnelle dû à la fixation de l'énergie  $E_l$  conduit à un sérieux problème, où les bandes d'énergies ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation.

2- Un autre problème rencontré dans la méthode APW est celui de l'asymptote, dans l'expression (III-4),  $U_l(r)$  apparaît dans le dénominateur, donc il est possible de trouver des

valeurs pour les paramètres d'énergie  $E_l$ , pour lesquelles  $U_l(r)$  s'annulent sur les limites de la sphère. En plus, les ondes planes et les fonctions radiales deviennent découplées au niveau de ces énergies. D'autre part, quand les bandes apparaissent près des asymptotes, ceci entraînera des calculs numériques très compliqués.

Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, par Bross (1964), et Bross et al (1970), dans lesquelles les fonctions radiales multiples sont choisies pour avoir la même dérivée logarithmique. Ces derniers sont adaptés aux ondes planes avec la condition que la valeur de la fonction d'onde et sa dérivée doivent être continues. Cette approche qui a une grande ressemblance avec la méthode (LAPW), permet la détermination de toutes les bandes d'énergie avec une unique diagonalisation. Koelling [9] a proposé une alternative dans laquelle deux fonctions radiales qui sont utilisées ont une valeur nulle sur la limite de la sphère. Ces fonctions, qui sont obtenues à l'aide de la résolution de l'équation radiale sujette à ces conditions aux limites sont adaptées aux ondes planes pour obtenir la continuité des fonctions de base et leurs dérivées premières.

Andersen [5] en 1975 a étendu le travail de Koelling et Arbram [10], il proposa une méthode dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivés sont continués en les égalisant pour  $E_l$  fixe. Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW en donnant ainsi naissance à une méthode de structure de bandes flexible, cette méthode est appelée la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW).

La puissance et l'exactitude de cette méthode ont été largement démontré à travers des série de calculs de surface adsorbées, et de structures électroniques, par plusieurs auteurs tels que (Jepsen et al (1978) [11], Krakaver et al (1979) [12], Hamman et al (1979) [13], Wimmer et al (1981) [14], Japsen et al (1984), Mattheiss et al (1986) [15], Blaha et al (1990) [16]. Ils ont prouvé que c'est la méthode la plus adaptée pour les calculs des structures de bandes électroniques.

### ***III.3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)***

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) est développée par Andersen [1]; fondamentalement, c'est une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) élaborée par Slater [17, 18] (cette méthode est détaillée encore plus dans le livre de Loucks [19]).

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. Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW (III.2) et la fonction  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{III.5})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FPLAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{u(G+K)r} & r > R_a \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{III.6})$$

Où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{III.7})$$

Où  $O((E - E_l)^2)$  représente l'erreur quadratique énergétique. La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_l)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$  sera différente de zéro.

Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FL-LAPW.

Takeda et Kubler [20] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N - 1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{fi}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour  $N = 2$  et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$ , tandis que pour  $N > 2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [21] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

### III.4 Rôles des énergies de linéarisation ( $U_l$ )

« Les fonctions  $U_l$ , et  $\dot{U}_l$ , sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même  $l$ , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même  $l$ . » [22]

### III.5 Construction des fonctions radiales :

Dans la méthode (FP-LAPW) les fonctions de base  $U_l(r)$  sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition qu'elles soient ainsi que leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$

continué à la limite de cette sphère, et des ondes planes dans la région interstitielle. Ainsi, la construction des fonctions de base consiste à déterminer :

- 1- les fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$ .
- 2- les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  qui satisfont aux conditions aux limites. La condition aux limites permet de déterminer les moments angulaires de coupure  $l_{max}$  de la représentation des sphères dans les termes du coefficient des ondes planes  $G_{max}$ .

### III.5.1 Fonctions radiales non relativistes

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

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E(r) \right] rU_l(r) = 0 \quad (\text{III.8})$$

Où  $V(r)$  est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT. La dérivée par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(r)$  d'après [23] est:

$$\left( -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r\dot{U}_l = rU_l(r) \quad (\text{III.9})$$

L'orthogonalité de  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$  donné :

$$\int_0^{R_\infty} r^2 U_l^2 dr = 1 \quad (\text{III.10})$$

Avec le choix de la norme  $\|U_l\|$  permet l'indication de rang pour lequel la linéarisation de l'énergie sera une bonne approximation. En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson.

$$\| \dot{U} \| \cdot |E_l - E| \leq 1 \quad (\text{III.11})$$

Où  $E_l$  est le paramètre d'énergie et E l'énergie des bandes.

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- a) on divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.
- b) On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).

c) On réduit la taille de la sphère. Donc, on réduit la norme de la dérivée. Dans la suite, on va exposer les deux premières méthodes, la troisième option a été appliquée par Goedecker [24].

### III.5.2 Fonctions radiales relativistes

Les effets relativistes concernent seulement les fonctions radiales dans les sphères MT. Pour introduire cet effet, il faut remplacer les équations (III.8) et (III.9) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Dans le but de résoudre ces équations, Koelling et Harman [25] trouvaient une technique qui néglige l'effet spin-orbite. Les solutions de l'équation de Dirac sont :

$$\psi_{kv} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{kv} \\ -i f_k \sigma_r \chi_{kv} \end{bmatrix} \quad (\text{III.12})$$

Où  $k$  est le nombre quantique relativiste donné par  $l$  et  $j$

$\chi_{kv}$  représente l'opérateur de spin  $n$  (la coordonnée radiale a été supprimée). Koelling et Harmon [25] utilisent une nouvelle fonction :

$$\phi_k = \frac{1}{2Mc} g'_k \quad (\text{III.13})$$

$$M = m + \frac{1}{2c^2} (E - V) \quad (\text{III.14})$$

$g'_k$  est la dérivée de  $g_k$ . Et  $m$  est la masse.

$c$  est la vitesse de la lumière dans le vide.

On réécrit la solution au niveau de l'énergie  $E$ , avec les nombres quantiques habituels  $lm$  [7] tout en négligeant le terme spin-orbite :

$$\phi_k = \begin{bmatrix} g_k Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left( -g' + \frac{1}{r} g_l \sigma \right) Y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad (\text{III.15})$$

Où  $\chi_s$  est la composante spin-orbite non relativiste (spin haut, spin bas).

Définissant  $P_l = r g_l$  et  $Q_l = r C \phi_l$  l'équation séculaire relativiste devient :

$$\begin{aligned}
P_l' &= 2MQ + \frac{1}{r}P_l \\
Q_l' &= -\frac{1}{r}Q + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l
\end{aligned} \tag{III.16}$$

Cette dernière équation peut être résolue numériquement comme dans le cas de l'équation de Schrödinger non relativiste en utilisant la méthode prédicteur-correcteur par exemple, en donnant les conditions aux limites :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = C \frac{[l(l+1)+1-(2Z/C)^2]^{\frac{1}{2}}-1}{(2Z/C)} \tag{III.17}$$

Le terme de spin-orbite est alors ajouté à l'équation (III.16). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations similaires à celles du cas non relativiste, soit

$$P_l' = 2 \left( M Q_l + M Q_l' \right) + \frac{1}{r} P_l' \tag{III.18}$$

Et les composantes  $g_l$  et  $f_l$  peuvent être déterminées en utilisant les définitions de  $P_l$ ,  $Q_l$  et  $\phi_l$ .

$$Q_l^* = -\frac{1}{r} Q_l \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l - \left[ \frac{l(l+1)M}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \tag{III.19}$$

Les deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou l'évaluation des éléments de matrice (pour les composantes non sphériques de l'Hamiltonien, par exemple). Ainsi la quantité  $U^2$  est remplacée dans l'équation (III.10) de normalisation par le terme  $g^2 + f^2$ .

### III.6 Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [26]. 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 [27, 28] et les métaux de transition [29, 30]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda [31], Smrcka [32], Petru [33] Shaughnessy [34] et Singh [35] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes. La fonction propre a la forme suivante :

$$\phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (\text{III.20})$$

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

### III.7 Code Wien2k

Le code Wien2k est Un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [36] qui utilise théorie de la densité fonctionnelle par la méthode FP-LAPW. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [37], les minéraux [38], les surfaces des métaux de transition [39], les oxydes non ferromagnétiques [40], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [41]. Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants (voir la figure (III.2)) qui sont liés par un script C. Shell ; Dans le code Wien2k le calcul se fait en trois étapes :

#### II.7.1 Initialisation

Cette étape est faite pour la préparation du cycle SCF ; au cour de cette étape on exécute une série des programmes :

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

**LSTART** : il permet de générer les densités atomiques, aussi il définit comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

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

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

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

### ***III.7.2 Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent)***

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

**LAPW0** : génère le potentiel à partir de la densité

**LAPW1** : calcule les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres)

**LAPW2** : calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

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

**MIXER** : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur)

### ***III.7.3 Détermination des propriétés***

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

**OPTIMISE** : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

**TETRA** : calcule la densité d'état totale et partielle.

**SPAGHETTI** : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

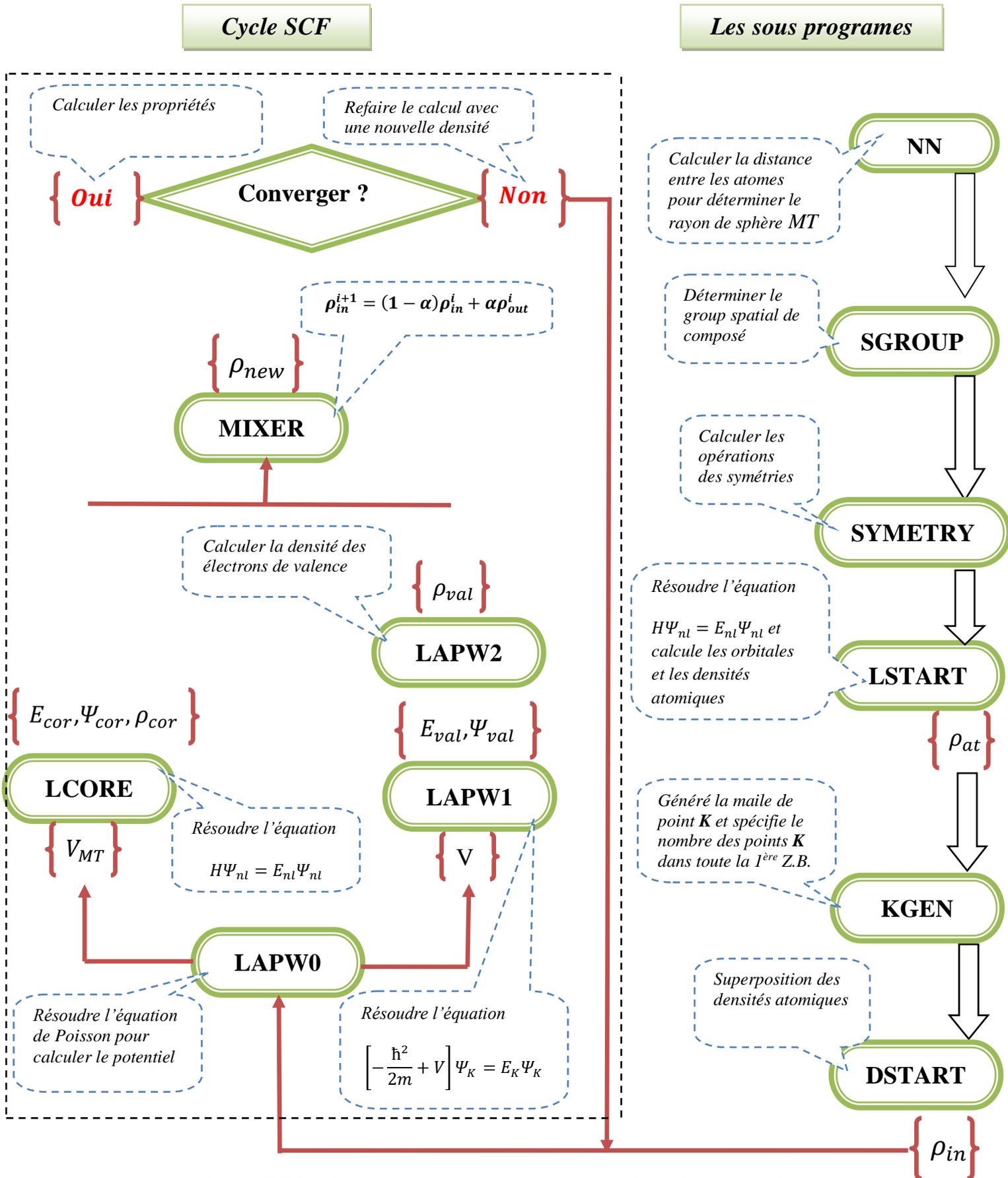


Figure (III.2) : L'organigramme des programmes du code wien2k [27].

**Référence de chapitre III**

- [1] Troullier, N., & Martins, J. L. (1991). Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical review B*, 43(3), 1993.
- [2] Nielsen, O. H., & Martin, R. M. (1983). First-principles calculation of stress. *Physical Review Letters*, 50(9), 697.
- [3] Topp, W. C., & Hopfield, J. J. (1973). Chemically motivated pseudopotential for sodium. *Physical Review B*, 7(4), 1295.
- [4] Kresse, G., Hafner, J., & Needs, R. J. (1992). Optimized norm-conserving pseudopotentials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 4(36), 7451.
- [5] Heine, V., & Lee, M. J. (1971). Resolution of Ambiguity in Derivation of Pseudopotentials from Phase Shifts. *Physical Review Letters*, 27(12), 811.
- [6] Starkloff, T., & Joannopoulos, J. D. (1977). Local pseudopotential theory for transition metals. *Physical Review B*, 16(12), 5212.
- [7] Andersen, O. K. (1975). Linear methods in band theory. *Physical Review B*, 12(8), 3060
- [8] Dederichs, P. H., Drittler, B., & Zeller, R. (1992). Application of Multiple Scattering Theory to Materials Science (MRS Symposia Proceedings No 253) ed WH Butler. *PH Dederichs, A Gonis and RL Weaver (Pittsburgh, PA: Materials Research Society) p, 185.*
- [9] Bendt, P., & Zunger, A. (1982). New approach for solving the density-functional self-consistent-field problem. *Physical Review B*, 26(6), 3114.
- [10] Bachelet, G. B., Hamann, D. R., & Schlüter, M. (1982). Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Physical Review B*, 26(8), 4199.
- [11] Phillips, J. C., & Kleinman, L. (1959). New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Physical Review*, 116(2), 287 ; Phillips, J. C. (1958). Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential. *Physical Review*, 112(3), 685
- [12] Koelling, D. D., & Arberman, G. O. (1975). Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 5(11), 2041.

- [13] Kerker, G. P. (1980). Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 13(9), L189.
- [14]Rappe, A. M., Rabe, K. M., Kaxiras, E., & Joannopoulos, J. D. (1990). Optimized pseudopotentials. *Physical Review B*, 41(2), 1227.
- [15] Shirley, E. L., Allan, D. C., Martin, R. M., & Joannopoulos, J. D. (1989). Extended norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review B*, 40(6), 3652 .
- [16] Vanderbilt, D. (1985). Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review B*, 32(12), 8412
- [17] Liu, A. Y., Wentzcovitch, R. M., & Cohen, M. L. (1989). Atomic arrangement and electronic structure of BC<sub>2</sub>N. *Physical Review B*, 39(3), 1760.
- [18] Wentzcovitch, R. M., Chang, K. J., & Cohen, M. L. (1986). Electronic and structural properties of BN and BP. *Physical Review B*, 34(2), 1071.
- [19] Wentzcovitch, R. M., Cohen, M. L., & Lam, P. K. (1987). Theoretical study of BN, BP, and BAs at high pressures. *Physical Review B*, 36(11), 6058.
- [20] Takeda, T., & Kubler, J. (1979). Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 9(4), 661.
- [21] Singh, D. (1991). Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states. *Physical Review B*, 43(8), 6388.
- [22] El Haj Hassan, F. (2000). *Contribution à l'étude des propriétés électroniques et structurales des composés à base de bore et de cuivre* (Doctoral dissertation, Metz).
- [23] Pack, J. D., & Monkhorst, H. J. (1977). " Special points for Brillouin-zone integrations"—a reply. *Physical Review B*, 16(4), 1748.
- [24] Goedecker, S. (1993). Treatment of semicore states in the linearized augmented-plane-wave method and other linearized electronic-structure methods. *Physical Review B*, 47(15), 9881.
- [25] Koelling, D. D., & Harmon, B. N. (1977). A technique for relativistic spin-polarised calculations. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 10(16), 3107.

- [26] Blaha, P., Schwarz, K., Sorantin, P., & Trickey, S. B. (1990). Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. *Computer physics communications*, 59(2), 399-415
- [27] Singh, D. J. (1991). Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd. *Physical Review B*, 44(14), 7451.
- [28] Goedecker, S., & Maschke, K. (1990). Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials. *Physical Review B*, 42(14), 8858.
- [29] Singh, D., & Krakauer, H. (1991). H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43(2), 1441.
- [30] Singh, D. J., Schwarz, K., & Blaha, P. (1992). Electric-field gradients in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: Discrepancy between experimental and local-density-approximation charge distributions. *Physical Review B*, 46(9), 5849.
- [31] Takeda, T., & Kubler, J. (1979). Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 9(4), 661.
- [32] Smrčka, L. (1984). Linearized augmented plane wave method utilizing the quadratic energy expansion of radial wave functions. *Czechoslovak Journal of Physics B*, 34(7), 694-704.
- [33] Petrů, J., & Smrčka, L. (1985). Quadratic augmented plane wave method for self-consistent band structure calculations. *Czechoslovak Journal of Physics B*, 35(1), 62-71.
- [34] Shaughnessy, D. J., Evans, G. R., & Darby, M. I. (1987). An improved LAPW method for the calculation of self-consistent electronic band structures. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 17(8), 1671.
- [35] Singh, D. (1994). *Planes Waves, Pseudopotentials and the LAPW* Kluwer Academic, Washinton.
- [36] Blaha, P. (1990). WIEN97, Vienna University of Technology 1997. *Comput. Phys. Commun.*, 59, 399.
- [37] Schwarz, K., Ambrosch-Draxl, C., & Blaha, P. (1990). Charge distribution and electric-field gradients in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>. *Physical Review B*, 42(4), 2051.

- [38] Winkler, B., Blaha, P., & Schwarz, K. (1996). Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite. *American Mineralogist*, 81(5-6), 545-549.
- [39] Kohler, B., Ruggerone, P., Wilke, S., & Scheffler, M. (1995). Frustrated H-induced instability of Mo (110). *Physical review letters*, 74(8), 1387.
- [40] Wang, X. G., Weiss, W., Shaikhutdinov, S. K., Ritter, M., Petersen, M., Wagner, F., ... & Scheffler, M. (1998). The hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)(0001) surface: Evidence for domains of distinct chemistry. *Physical review letters*, 81(5), 1038.
- [41] Dufek, P., Blaha, P., & Schwarz, K. (1995). Determination of the nuclear quadrupole moment of <sup>57</sup>Fe. *Physical review letters*, 75(19), 3545.

# *Chapitre IV*

*Etude des propriétés structurales, mécaniques électroniques et magnétiques des alliages Full-Heusler  $Y_2MnZ$  ( $Z=Al, Ga, In$ )*

## IV.1 Introduction

Les méthodes ab-initio sont des dernières techniques qui sont largement utilisées par les scientifiques dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux, Parmi les approches ab-initio les plus connues et les plus utilisées. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) qui est utilisée pour le calcul des propriétés physiques des matériaux, telles que les propriétés structurales, les propriétés électroniques. De plus, son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes.

Les alliages Heusler sont des ternaires composés de deux métaux de transition et un élément non magnétique, Découverts au début du siècle dernier par F. Heusler [1, 2]. De nombreux composés de ce type ont été déjà synthétisés et caractérisés, comportant de nouveaux types de structure, avec une variété de propriétés physiques intéressantes. Aujourd'hui, les composés Heusler ont diverses applications, par exemple, ils sont étudiés en raison de leurs propriétés ferromagnétiques semi-métalliques dans le domaine de la spintronique [3, 4], de la thermoélectricité et des supraconducteurs [5, 6].

Dans ce cas, nous nous sommes concentrés sur les alliages  $Y_2MnZ$  ( $Z=Al, Ga, In$ ) dont l'objectif est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés élastiques, structurales, mécaniques, électroniques, magnétiques pour ces alliages.

## IV.2 Détails de calcul

Dans nos calculs, nous avons utilisé La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [7, 8]. Cette méthode de premiers principe basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [9, 10] est implémentée dans le code Wien2k [11]. Nous avons utilisé l'approximation GGA-PBE tel que développé par (Perdew, Burk et Ernzerhorf) [12] et PBE-GGA+U [13] pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation.

De plus, l'approximation PBE-GGA+U [14] (où U est le terme d'énergie de Hubbard Coulomb) est également appliqué pour le calcul des propriétés électroniques et magnétiques afin de traiter les électrons "d". La valeur du terme d'Hubbard U a généralement été estimée par la comparaison entre les propriétés physiques calculées et les propriétés expérimentales telles que les bandes interdites ou les moments magnétiques, si sa valeur expérimentale n'était pas disponible. En raison de l'absence des valeurs expérimentales des propriétés physiques

des composés étudiés, la valeur du terme de répulsion de Coulomb Mn a été prise comme 4.0 eV dans la référence [15].

Dans cette prédiction, nous avons choisi les rayons Muffin-Tin (MT) de 2.50 u.a pour les atomes Y, Mn et Z ( $Z=Al, Ga$  et In). Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques jusqu'à  $l_{max}=10$ . Après le teste de convergence nous avons choisi la valeur du paramètre  $R_{MT} \times K_{max}$  est égale à 9, où  $R_{MT}$  est le plus petit rayon muffin-tin et  $K_{max}$  le module maximal de vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin et  $G_{max}=14$  où  $G_{max}$  est définie comme la grandeur du vecteur le plus grand dans l'expansion de Fourier de densité de charge.

La zone de Brillouin a été échantillonnée suivant le schéma de Monkhorst et Pack [16, 17], et pour nos composés, on a utilisé 1000 k-points dans la zone de Brillouin totale (BZ) et le critère de convergence pour l'énergie totale est pris égal à  $10^{-4}Ry$

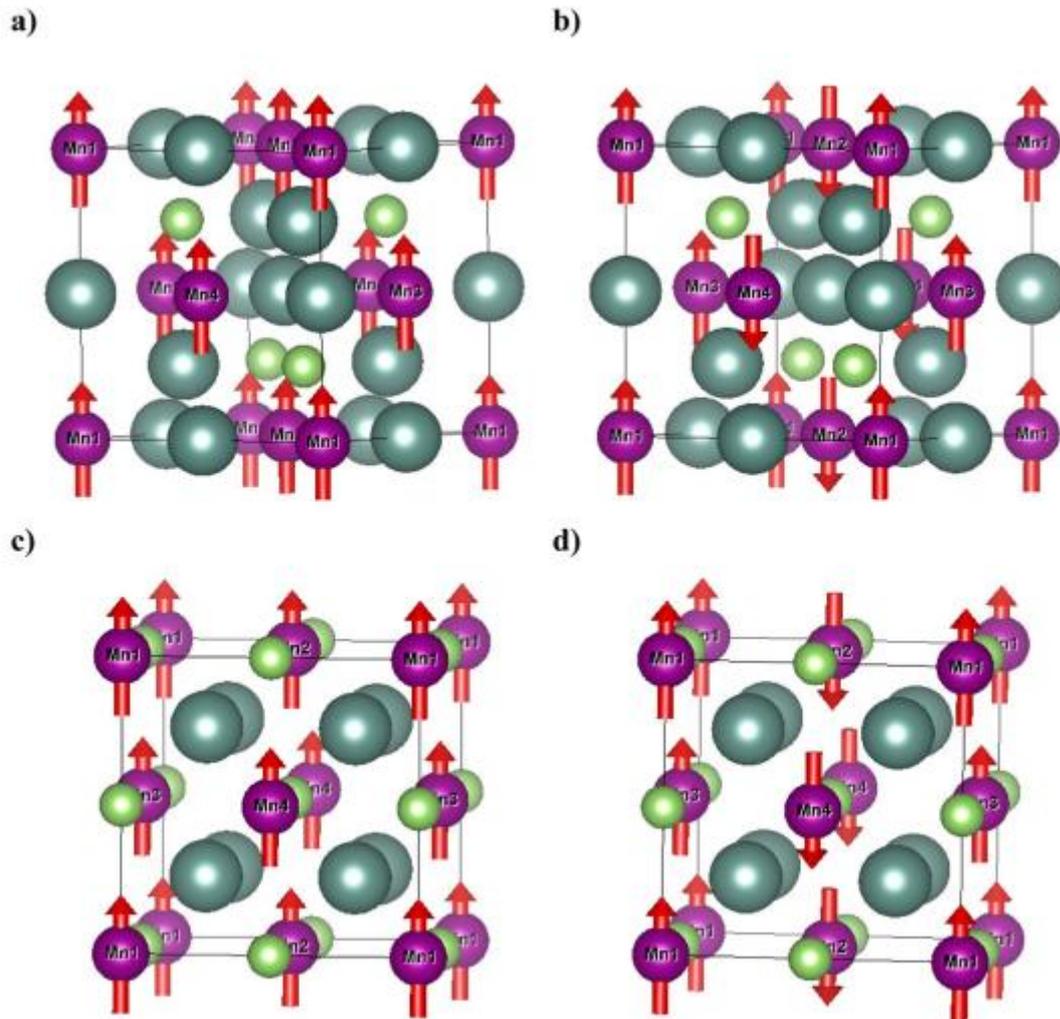
Configuration électronique des éléments : Yttrium, Manganèse, Aluminium, Gallium et Indium constituants les alliages Full-Heusler  $Y_2MnZ$  ( $Z=Al, Ga, In$ ) are Y:  $[Kr] 4d^1 5s^2$ , Mn:  $[Ar] 4s^2 3d^5$ , Ga:  $[Ar] 3d^{10}4s^2 4p^1$ , Al:  $[Ne] 3s^2 3p^1$ , and In:  $[Kr] 4d^{10}5s^2 5p^1$

### IV.3 Propriétés structurales

Les alliages Heusler cristallisent dans une structure cubique, dans laquelle existent quatre positions de Wyckof différentes, à savoir A (0, 0, 0), B (1/4, 1/4, 1/4), C (1/2, 1/2, 1/2) et D (3/4, 3/4, 3/4), respectivement. Les alliages Full Heusler ( $X_2YZ$ )  $Y_2MnZ$  cristallisent en deux phases cubiques  $L2_1$  et XA. La phase  $L2_1$  de Type  $Cu_2MnAl$  cristallisent dans le groupe d'espace cubique Fm-3m (groupe d'espace de nombre N° 225) Les atomes X occupent la position A et C, les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions B et D, respectivement. Et la phase XA de Type  $Hg_2CuTi$  cristallisent dans le groupe d'espace cubique F-43m (groupe d'espace de nombre N° 216) Les atomes X occupent les positions A et B, les atomes Y occupent C et les atomes Z sont situés à la position D.

Les propriétés physiques des alliages Heusler sont liées à l'énergie totale par rapport au volume. Par exemple le paramètre de maille d'équilibre d'un cristal est la constante de maille qui minimise l'énergie totale. Nous pouvons déterminer n'importe quelle propriété physique lorsque l'énergie totale par rapport au volume est calculée. Nous effectuons les calculs

d'énergie totale en fonction du volume, pour tous les composés dans la configuration ferromagnétique, non-magnétique et antiferromagnétique.



*Figure IV.1* Représentation schématique des composés  $Y_2MnZ$  dans la phase (a,c)ferromagnétique, et (b,d) antiferromagnétique pour les deux structures  $Cu_2MnAl$  et  $Hg_2CuTi$

Pour l'étude des propriétés structurales à l'équilibre, il est nécessaire dans un premier temps d'effectuer un calcul auto cohérent de l'énergie totale (calcul self-consistent) et ceci pour les différentes valeurs de volume de la maille élémentaire ( $a_0$ ).

La seconde étape consiste à déterminer les données structurales, à savoir la constante du réseau d'équilibre ( $a_0$ ), le module de compressibilité ( $B$ ) et sa première dérivée par rapport à la pression ( $B'$ ) et le minimum de l'énergie totale ( $E_0$ ) à  $T=0$  K sont évalués par

l'extrapolation de l'énergie totale obtenue  $E_{tot}$  en fonction du volume, puis on ajuste les valeurs  $E_{tot}$  (a) calculées à l'équation d'état de Murnaghan [18] donnée par :

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

$V_0$  : volume de la maille unitaire à l'équilibre

Le module de compressibilité est donné par :

$$B = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right) \quad (IV-2)$$

$$\text{Où : } P = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right) \quad (IV-3)$$

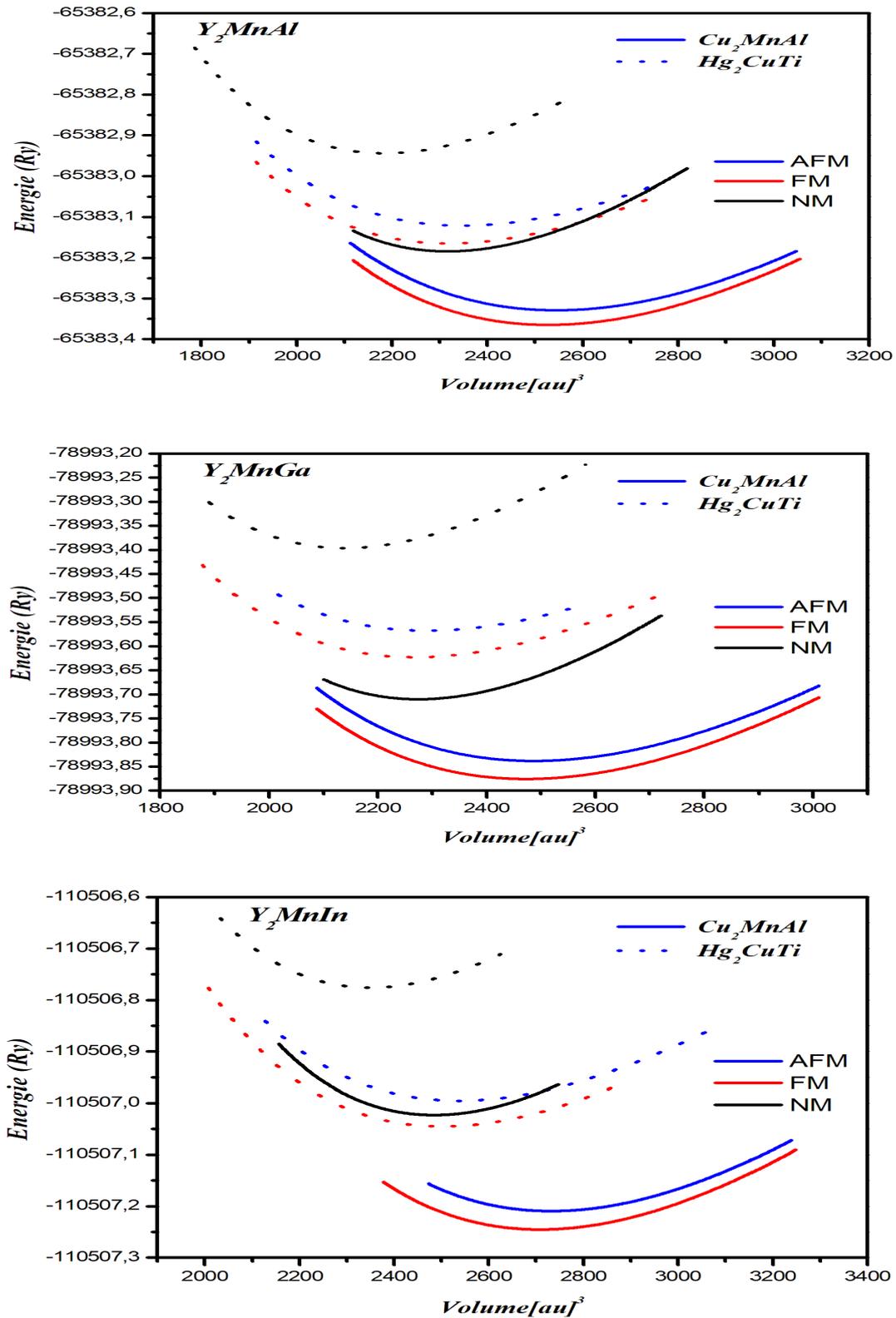
$$\text{Donc : } B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (IV-4)$$

**Le tableau (IV.1)** regroupe les résultats des valeurs obtenues pour le paramètre de maille à l'équilibre, (B) le module de compressibilité et sa première dérivée par rapport à la pression ( $B'$ ), l'énergie de cohésion ( $E_c$ ) et l'énergie de formation ( $E_f$ ).

Afin de déterminer la structure stable et les paramètres d'équilibre des composés  $Y_2MnZ$  ( $Z=Al, Ga$  et  $In$ ), nous avons optimisé ces alliages pour deux structures prototypes possibles de type  $Cu_2MnAl$  et de type  $Hg_2CuTi$  dans les états ferromagnétique (FM), non-magnétique (NM) et anti-ferromagnétique (AFM), les courbes énergies totale-volume obtenues en utilisant GGA-PBE sont présentées dans **la figure (IV.2)**. En conséquence, on peut voir sur ces courbes que tous les composés ont des énergies totales plus stables dans la structure de type  $Cu_2MnAl$  dans leur état ferromagnétique FM que dans la structure  $Hg_2CuTi$  à la constante de réseau d'équilibre. Ainsi, du point de vue de l'énergie totale, la structure de type  $Cu_2MnAl$  est énergétiquement plus favorable pour  $Y_2MnZ$ .

**Tableau IV.1** Paramètre de maille  $a_0$ , le module de compressibilité  $B$ , sa première dérivée  $B'$ , l'énergie cohésive  $E_c$  et l'énergie de formation  $E_f$  dans les états ferromagnétiques, non-magnétique et antiferromagnétique avec l'approximation PBE-GGA

Structure		a(Å)	B(GPa)	B'	$E_c$ (eV)	$E_f$ (eV)		
<b>Y<sub>2</sub>MnGa</b>	<b>Cu<sub>2</sub>MnAl</b>	AFM	7.16	54.09	5.00	-0.05	-1.12	
		FM	7.15	55.93	5.00	-0.06	-1.13	
		NM	6.95	78.88	4.38	-0.018	-1.09	
<b>Hg<sub>2</sub>CuTi</b>		AFM	6.97	53.45	4.21	0.016	-1.05	
		FM	6.95	58.24	4.58	0.003	-1.07	
		NM	6.81	76.75	4.34	0.05	-1.01	
<b>Y<sub>2</sub>MnIn</b>	<b>Cu<sub>2</sub>MnAl</b>	AFM	7.39	54.78	5.00	-0.035	-1.06	
		FM	7.37	55.054	5.00	-0.044	-1.07	
		NM	7.16	73.00	4.02	0.010	-1.022	
	<b>Hg<sub>2</sub>CuTi</b>		AFM	7.21	49.72	4.20	0.017	-1.01
			FM	7.18	53.85	4.38	0.005	-1.027
			NM	7.03	71.32	4.34	0.072	-0.96
<b>Y<sub>2</sub>MnAl</b>	<b>Cu<sub>2</sub>MnAl</b>	AFM	7.22	54.29	5.00	-0.025	-1.16	
		FM	7.20	55.40	5.00	-0.034	-1.17	
		NM	7.00	75.20	4.11	0.010	-1.13	
	<b>Hg<sub>2</sub>CuTi</b>		AFM	7.03	53.77	3.92	0.02	-1.11
			FM	7.00	57.05	4.70	0.015	-1.12
			NM	6.86	75.11	3.93	0.070	-1.07



**Figure IV.2** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les alliages  $Y_2MnZ$  ( $Z=Al, Ga$  et  $In$ ) pour  $L2_1$  et  $XA$  structure à les états ferromagnétique (FM), non-magnétique (NM) et antiferromagnétique (AFM)

L'énergie de formation ( $E_f$ ) du composé  $Y_2MnZ$  a été déterminée selon la fonction suivante

$$E_f^{Y_2MnZ} = E_{tot}^{Y_2MnZ} - (2E_Y^{bulk} + E_{Mn}^{bulk} + E_Z^{bulk}) \quad (IV.5)$$

Où  $E_f^{Y_2MnZ}$  est l'énergie totale pour les composés Heuslers  $Y_2MnZ$  à l'équilibre,  $E_Y^{bulk}$ ,  $E_{Mn}^{bulk}$  et  $E_Z^{bulk}$  sont les énergies totales des atomes libres pour Y, Mn et Z respectivement.

Pour examiner les stabilités structurales des alliages  $Y_2MnZ$  ( $Z=Al, Ga$  et  $In$ ), il faut déterminer l'énergie de formation. C'est l'énergie nécessaire pour séparer ses composantes en atomes libres. Selon les résultats présentés dans **le tableau (IV.1)**, on remarque que les énergies de formation calculées ont des valeurs négatives ; cela signifie que ces composés sont énergétiquement stables. Nous concluons donc que ces composés pourraient être synthétisés expérimentalement.

Nous avons également calculé l'énergie cohésive ( $E_c$ ) qui mesure la force qui lie les atomes entre eux à l'état solide et qui est corrélée à la stabilité structurale à l'état fondamental. L'énergie  $E_c$  est donnée par l'expression suivante,

$$E_c^{Y_2MnZ} = E_{tot}^{Y_2MnZ} - (2E_Y + E_{Mn} + E_Z) \quad (IV.6)$$

Où  $E_{tot}^{Y_2MnZ}$  e réfère à l'énergie totale des alliages.  $E_Y, E_{Mn}$  et  $E_Z$  Sont les énergies totales des atomes isolés.

Afin de calculer l'énergie des atomes isolés, chaque atome est considéré dans un réseau fcc avec une constante de réseau de 20 u.a. pour s'assurer que chaque atome se trouve dans une position isolée [19]

Les valeurs relativement plus faibles d'énergie  $E_c$  représentées dans **le tableau (IV.1)** confirment la stabilité structurale de la structure de type  $Cu_2MnAl$  par rapport à la structure de type  $Hg_2CuTi$ . Dans tous les composés. De plus, les valeurs négatives de  $E_f$  pour tous les composés impliquent que, par rapport aux atomes séparés les uns des autres par de grandes distances, les arrangements des atomes dans leur réseau cristallin sont énergétiquement favorables [20]

Jusqu'à présent, aucun rapport n'a été trouvé sur des investigations théoriques ou expérimentales concernant les constantes structurales des composés de Full Heusler  $Y_2MnZ$  ( $Z=Al, Ga$  et  $In$ ).

#### IV.4 Propriétés élastiques

Le comportement macroscopique d'un solide est décrit par la théorie de l'élasticité, qui décrit la façon dont un solide se déforme lorsque des contraintes externes sont appliquées [21]. Les paramètres élastiques,  $C_{ij}$ , donne des informations importantes sur la résistance, la stabilité, la dureté et la souplesse des matériaux soumis à des contraintes. En utilisant la méthode développée par Charpin, intégrée dans le code Wien2k [22]. Les matériaux cubiques possèdent trois constantes élastiques indépendantes à savoir  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . et les exigences de stabilité sont formulé par L'étude systématique de la stabilité du réseau a été faite par Born et Huang [23] (l'équation (IV.7)).

$$\begin{aligned}
 C_{11} - C_{12} &> 0, \\
 C_{11} > 0, \quad C_{44} > 0 & \quad (IV.7) \\
 C_{11} + 2C_{12} &> 0 \\
 C_{12} < B < C_{11}. &
 \end{aligned}$$

**Table IV.2** Les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , le module de compressibilité  $B$ , les valeurs sont en (GPa).

	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$B$	$C_{11}-C_{12}$
<b><math>Y_2MnGa</math></b>	80.04	46.31	37.37	57.55	33.73
<b><math>Y_2MnIn</math></b>	74.87	42.55	38.81	53.32	32.32
<b><math>Y_2MnAl</math></b>	84.34	44.68	42.68	57.9	39.66

Les modules élastiques calculés  $C_{ij}$  sont listés dans le **tableau (IV.2)**. On peut remarquer que les valeurs des constants élastiques calculées des composés qui nous intéressent ne sont pas très différentes. D'autre part, on peut observer que la constante élastique unidirectionnelle  $C_{11}$  est environ 54% plus élevée que  $C_{44}$ , donc ces composés présentent une résistance plus faible

à la déformation en cisaillement pur par rapport à la résistance à la compression unidirectionnelle.

Nous pouvons voir que toutes les conditions requises données dans l'équation (IV.7) sont simultanément satisfaites, ce qui indique clairement que les alliages de Heusler  $Y_2MnZ$  ( $Z=Al, Ga$  et  $In$ ) sont mécaniquement stables et la valeur calculée du module de compressibilité  $B$  de la relation  $B = (C_{11}+2C_{12})/3$  a presque la même valeur que celle obtenue à partir de l'équation d'état de Murnaghan, aucune étude comparable n'a été faite pour les constantes élastiques et par conséquent, nos résultats servent de première prédiction de ces propriétés pour référence future et attendent une confirmation expérimentale.

### IV.5 Propriétés mécaniques

Après avoir calculé les constants élastiques, on peut déduire plusieurs grandeurs mécaniques telles que le module de cisaillement, le module de Young, le coefficient de Poisson et le coefficient d'anisotropie.

L'ensemble des résultats concernant le module Young  $E$ , le module de cisaillement  $G$ , le coefficient de Poisson  $\nu$ , la pression de Cauchy ( $C_{12} - C_{44}$ ), et le rapport  $B/G$  sont énumérés dans le **tableau (IV.3)**.

#### IV.5.1 Module de cisaillement

Le module de cisaillement est défini comme la mesure de la rigidité de cisaillement élastique du matériau et il est également reconnu comme « module de rigidité ». Le module de cisaillement  $G$  peut être calculé pour une structure poly-cristalline en utilisant la méthode de Voigt-Reus-Hill (VRH) [24-26] en utilisant les relations suivantes :

$$G_V = 1/5(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})$$

$$G_R = 5C_{44}(C_{11} - C_{12})/4C_{44}(C_{11} - C_{12}) \quad (IV.8)$$

$$G_H = 1/2(G_V + G_R)$$

Les matériaux ayant un module élevé sont rigides et subissent des déformations faibles sous un effort de cisaillement et inversement pour ceux ayant un module faible.

### IV.5.2 Module de Young

Le module de Young ou module d'élasticité (longitudinale) ou encore module de traction est une grandeur intrinsèque d'un matériau, C'est une constante résultante du rapport entre la contrainte de traction ou de compression appliquée à un matériau et la déformation qui en résulte. Il est exprimé sous la forme suivante :

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

Les matériaux ayant un module faible sont flexibles et subissent des déformations importantes sous contraintes. A l'inverse, un module élevé est obtenu pour des matériaux dont les déformations sont faibles.

### IV.5.3 Comportement ductile/fragile des matériaux

Du point de vue de la ductilité et de la fragilité d'un matériau, il est nécessaire de présenter trois facteurs : l'indice de ductilité de Pugh  $B/G$ , le coefficient de Poisson  $\nu$ , et la pression de Cauchy, nous avons commencé par la pression de Cauchy ( $C_{12} - C_{44}$ ) qui est définie comme la différence entre les deux constantes élastiques  $C_{12}$  et  $C_{44}$  qui sont considérées comme une indication de ductilité : si cette pression est positive (négatif), le matériau est ductile (fragile) [27, 28]. Pour les matériaux full Heusler  $Y_2MnZ$  ( $Z=Al, Ga$  et  $In$ ) les valeurs de la pression de Cauchy sont positives. On résulte que ces composés sont classés comme des matériaux ductiles.

Le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) est défini selon la règle de Frantsevich [29], la valeur critique du matériau est de 0,26 si le coefficient de Poisson est inférieur à cette valeur, le matériau est fragile, en dehors de cet intervalle le matériau deviendra ductile. Le coefficient de poisson est donné sous la forme suivante :

$$\nu = \frac{3B-E}{6B} \quad (IV.10)$$

Dans le cas de ces composés, la valeur de Poisson calculée est supérieure à 0,26, donc ce résultat confirme encore la nature ductile de ces composés. De plus, le coefficient de Poisson  $\nu$  fournit des informations supplémentaires sur la nature des forces de liaison. Le coefficient de Poisson  $\nu$  d'un matériau covalent est inférieur à 0,1, alors que les valeurs typiques de  $\nu$  pour les matériaux ioniques et métalliques sont généralement de 0,25 et 0,33, respectivement

[30]. Le coefficient de Poisson calculé varie de 0,27 à 0,30, ce qui suggère le caractère métallique des liaisons interatomiques dans les composés étudiés.

Un autre indice de la caractéristique ductile/fragile des matériaux est le rapport B/G, suivant les critères empiriques de Pugh [31]. Un matériau est ductile si le rapport B/G est supérieur à 1,75, sinon il est fragile ( $fragile < 1.75 < ductile$ ). Pour les matériaux  $Y_2MnZ$  ( $Z=Al, Ga$  et  $In$ ), le rapport B/G est égal à 1.8, 1.9 et 1.8, respectivement, les résultats accordent la confirmation du comportement ductile.

**Tableau IV. 3** Module de cisaillement  $G$  (GPa), module de Young  $E$  (GPa), coefficient de Poisson  $\nu$ , pression de Cauchy ( $C_{12}-C_{44}$ ) en GPa, et rapport B/G des composés  $Y_2MnZ$  ( $Z=Al, Ga$  et  $In$ )

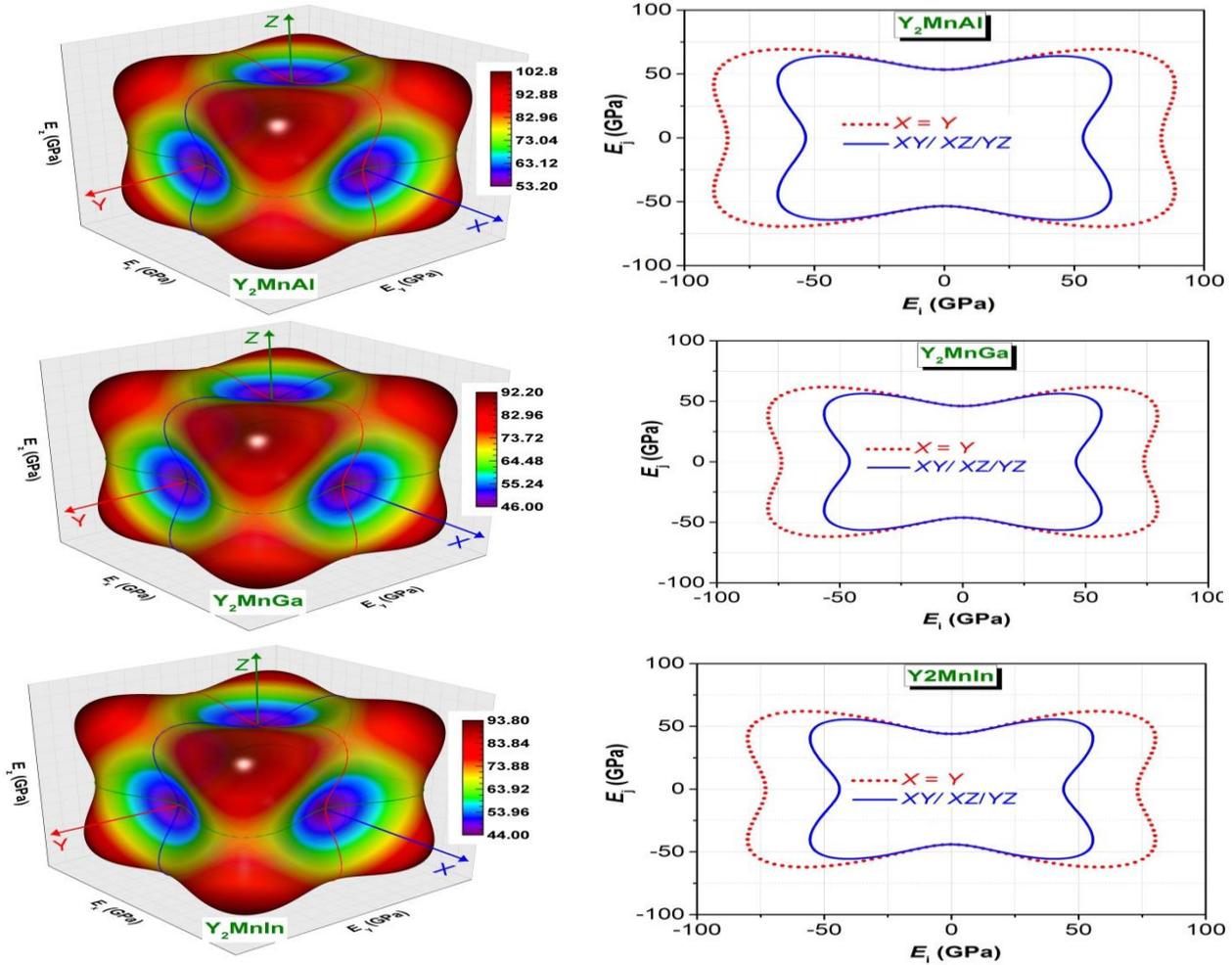
	$G_V$	$G_R$	$G_H$	$E$	$\nu$	B/G	$C_{12}-C_{44}$	A
<b><math>Y_2MnGa</math></b>	29.16	25.14	27.15	74.86	0.30	1.9	8.94	2.15
<b><math>Y_2MnIn</math></b>	29.75	24.86	27.30	75.25	0.29	1.8	2.00	2.40
<b><math>Y_2MnAl</math></b>	33.63	29.25	31.44	79.88	0.27	1.8	2.00	2.15

#### IV.5.4 Anisotropie des matériaux

Un milieu isotrope est un milieu dont les propriétés sont identiques quelle que soit la direction d'observation. Pour le cristal isotrope, le paramètre d'anisotropie A est égal à 1, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure de l'unité signifie qu'il s'agit d'un cristal élastiquement anisotrope. Son expression est donnée sous la forme :

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

D'après le **tableau (IV.3)**, on peut déduire que les valeurs calculées sont beaucoup plus grandes que 1, cela signifie que ces composés sont caractérisés par une anisotropie élastique profonde et qui possède une faible probabilité de développer des microfissures ou défauts structurelles au cours de son processus de croissance.



**Figure IV.3** Représentations de surface courbes tridimensionnelles (3D) du module de Young et leurs projections dans le plans  $xy/xz/yz$  et  $x=y$  pour les alliages  $Y_2MnAl$ ,  $Y_2MnGa$  et  $Y_2MnIn$ .

L'apparition de microfissures dans les cristaux est étroitement liée à l'importance de leur anisotropie élastique [32]. Il est donc très important de caractériser l'anisotropie élastique des cristaux. Un outil théorique largement utilisé pour caractériser le degré d'anisotropie élastique des cristaux consiste à représenter les dépendances de la direction cristalline de leur module

d'élasticité. Nous avons calculé le module de Young en trois dimensions comme le montre la **figure (IV.3)** à l'aide de l'application ELATE [33]

La représentation tridimensionnelle (3D) (ses coupes transversales dans les plans cristallographiques ; représentation 2D) de la dépendance de l'orientation d'un module élastique isotrope présentera une forme sphérique parfaite (une forme circulaire parfaite). Ainsi, le degré de déviation de la représentation 3D (représentation 2D) par rapport à la forme sphérique (forme circulaire) reflète le degré d'anisotropie du module élastique représenté. La dépendance directionnelle du module de Young  $E$  est décrite par l'équation suivante [34]

$$E(\theta, \varphi) = (S_{11} - 2SJ)^{-1},$$

$$\text{Où } S = S_{11} - S_{22} - 0.5S_{44} \quad (\text{IV.12})$$

$$\text{et } J = \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta + 0.125 \sin^4 \theta \cdot (1 - \cos 4\varphi)$$

Où  $S_{ij}$  sont les constantes élastiques de complaisance,  $\theta$  et  $\varphi$  sont les angles d'Euler

**La figure (IV.3)** montre les représentations 3D de la dépendance du module d'Young par rapport à l'orientation et leurs sections transversales dans les plans  $xy/xz/yz$  et  $x=y$  pour les trios cristaux considérés. Il est évident que les représentations 3D s'écartent fortement de la forme sphérique et que leurs sections transversales dans les plans  $xy/xz/yz$  et  $x=y$  s'écartent considérablement de la forme circulaire. Les différences considérables entre les valeurs maximale et minimale du module d'Young (voir la couleur de l'échelle dans la **figure (IV.3)**) sont une indication de la forte anisotropie élastique qui caractérise les cristaux étudiés.

Pour vérifier la stabilité dynamique de  $Y_2MnZ$  ( $Z=Al, Ga, In$ ), nous avons calculé leurs courbes de dispersion des phonons le long des lignes de haute symétrie de leur zone de Brillouin correspondante en utilisant l'approche de réponse linéaire conçue dans le cadre de la théorie de perturbation fonctionnelle de la densité [35] implémentée dans le code CASTEP [36]. La théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) sont avérés les plus fiables pour obtenir les fréquences de vibration des modes de phonon dans les solides [37]. C'est la raison pour laquelle nous avons décidé d'employer cette méthode. Comme le montre la **figure (IV.4)**, aucun mode phononique imaginaire n'est trouvé dans toute la zone de Brillouin (c'est-à-dire que toutes les fréquences sont positives) dans les diagrammes de

dispersion phononique, ce qui souligne la stabilité dynamique des composés étudiés. Ces résultats montrent que ces alliages peuvent donc être élaborés expérimentalement.

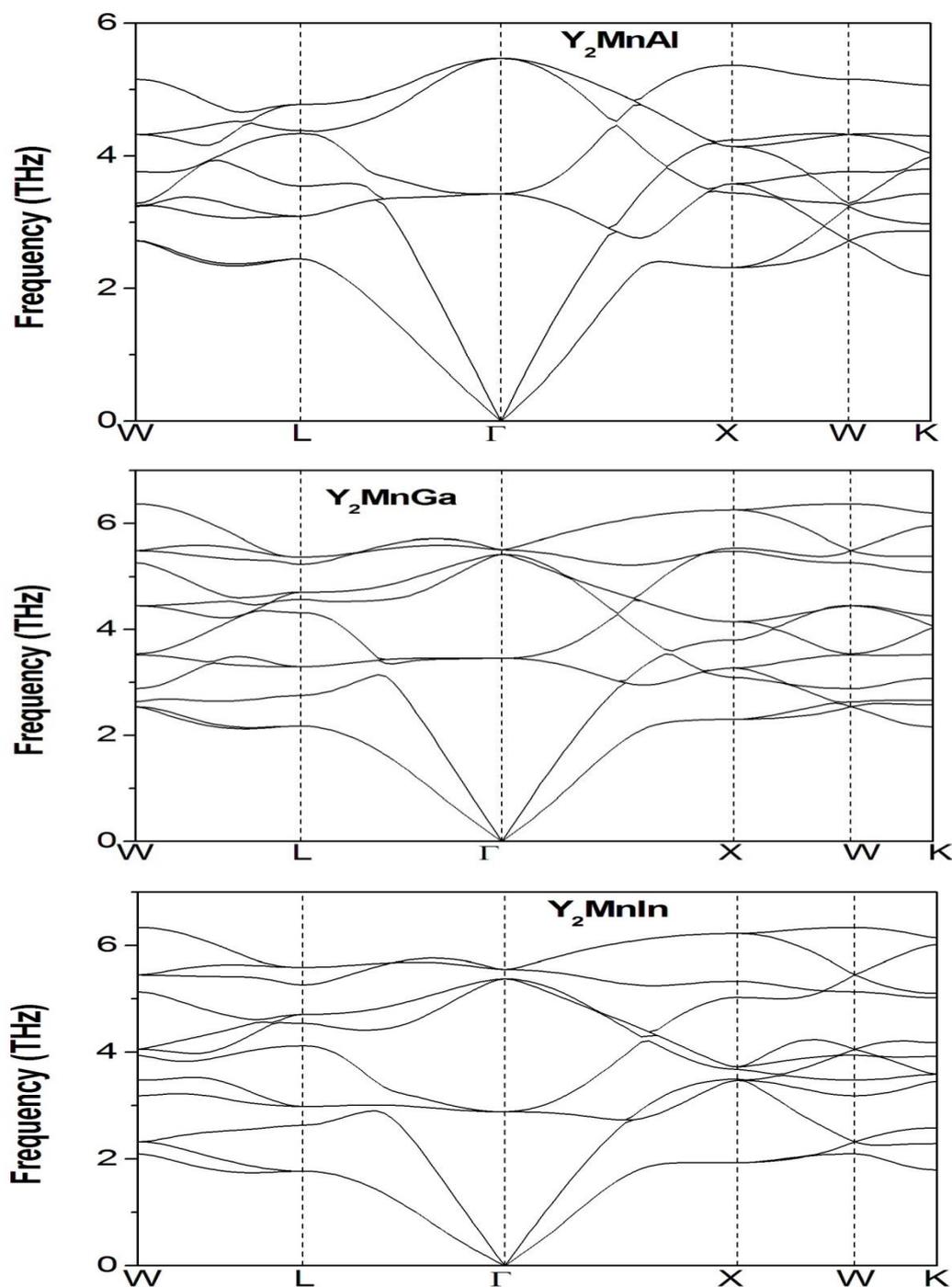


Figure IV.4 Courbes de dispersion phononique calculées d' $Y_2MnAl$ ,  $Y_2MnGa$  et  $Y_2MnIn$

## ***IV.6 Propriétés électroniques***

### ***IV.6.1 Structure de bandes***

la théorie des bandes est un modèle quantique en physique des solides qui détermine les énergies possibles des électrons dans un solide et permet de comprendre la classification de tous les cristaux en métaux, semi-conducteurs et isolants Selon la répartition des électrons dans les bandes de valence et de conduction, ainsi que de la valeur de l'énergie de gap.

Nous avons calculé les structures de bandes électroniques des alliages  $Y_2MnZ$  ( $Z= Al, Ga, In$ ) suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin, pour les deux structures différentes ( $Cu_2MnAl$  et  $Hg_2CuTi$ ) avec les électrons de spin-up et de spin-down, utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE.

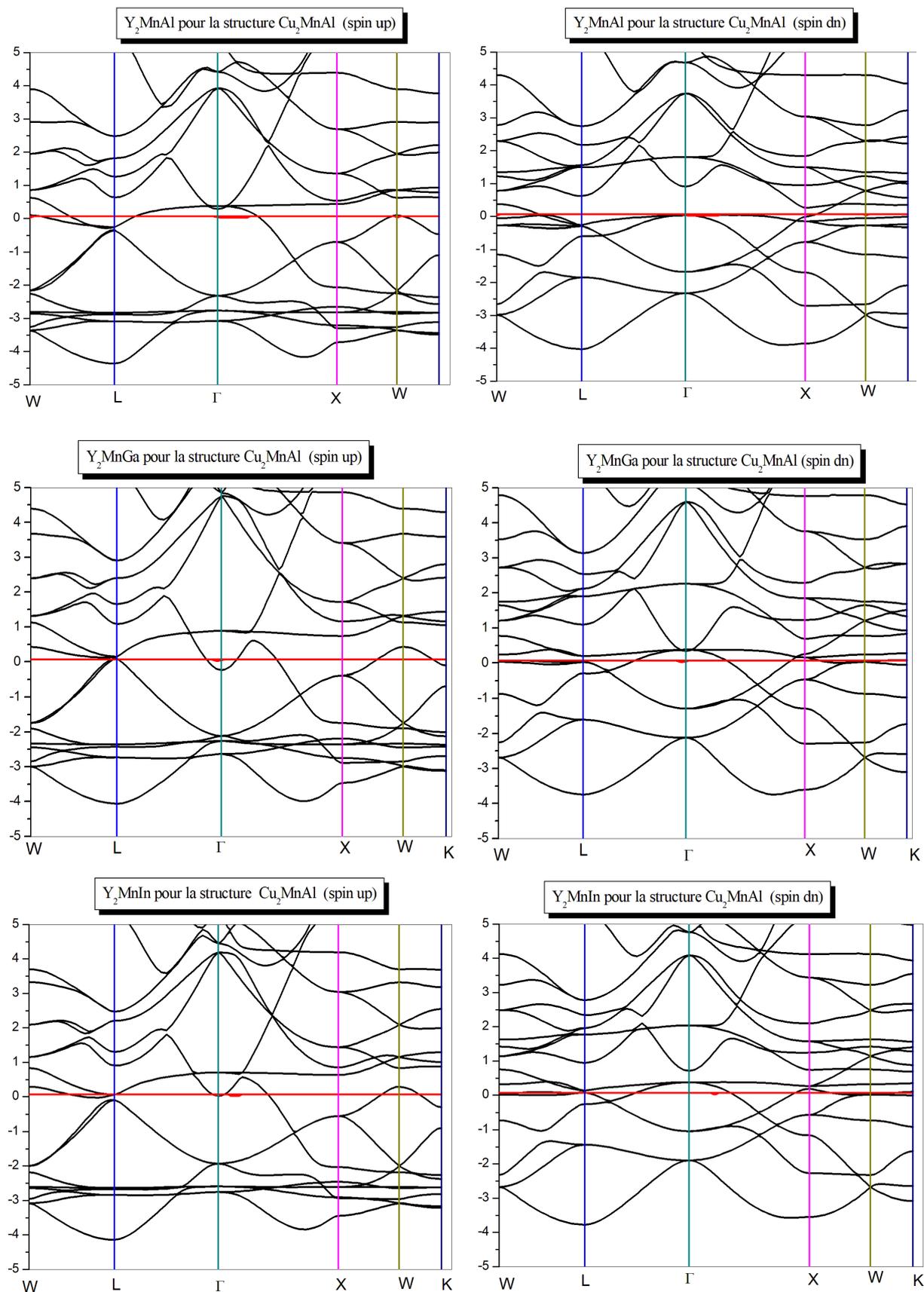
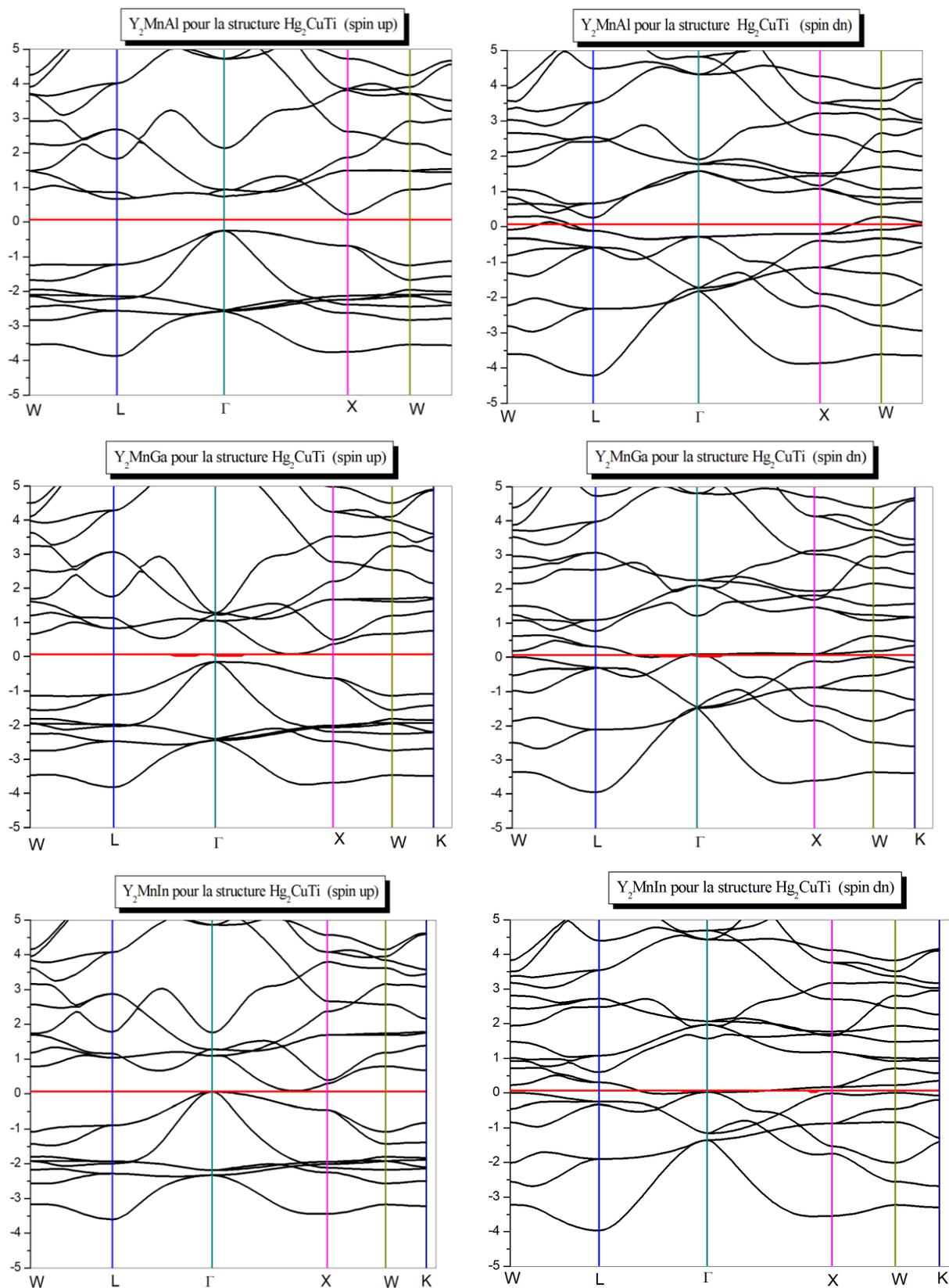


Figure IV.5(a) Structure de bande pour les composés  $Y_2MnZ$  ( $Z=Al, Ga$  et  $In$ ) par l'approximation GGA-PBE.



**Figure IV.5(b)** Structure de bande pour les composés  $Y_2MnZ$  ( $Z=Al, Ga$  et  $In$ ) par l'approximation GGA-PBE.

Tout d'abord pour la structure  $L2_1$  de type  $Cu_2MnAl$  (comme le montre la **figure (IV.5(a))**), nous pouvons voir un caractère métallique au niveau de Fermi  $E_F$  dans toutes les directions de haute symétrie pour le spin majoritaire (spin up) et le spin minoritaire (spin dn), cela est expliqué par l'absence de la bande interdite autour de celui-ci, et qui provient du chevauchement entre les bandes d'énergie, ce qui indique un caractère métallique (le matériau est un métal).

Mais la structure  $XA$  de type  $Hg_2CuTi$  (comme illustre la **Figure (IV.5(b))**) présente la caractéristique demi-métallique, il est bien clair que la structure de bande électronique dans la direction des spins majoritaire révèle que l'alliage  $Y_2MnAl$ ,  $Y_2MnGa$  et  $Y_2MnIn$  possède un gap indirect de valeur 0,725 eV, 0,526 eV, et 0,125 eV respectivement. Tandis que la direction du spin minoritaire est fortement métallique et cela peut être constaté dans l'intersection des états au niveau de Fermi, et la bande d'énergie dans la bande interdite du spin majoritaire conduit à une polarisation de spin de 100 % au niveau de Fermi.

On peut conclure que ces différents comportements électroniques entre les spins majoritaires et les spins minoritaires qui existent au sein des composés  $Y_2MnZ$  ( $Z= Al, Ga, In$ ) conduit à classifier ces composés Heusler comme des demi-métaux à l'état d'équilibre.

### IV.6.2 Densité d'état

Les densités d'états des composés  $Y_2MnAl$ ,  $Y_2MnGa$  et  $Y_2MnIn$  ont été calculées pour bien comprendre la nature physique de la structure électronique aux constantes du réseau d'équilibre. Elles sont présentées dans la **figure (IV.6)** suivant leurs deux orientations de spin. On choisit le domaine d'étude de ces densités dans le spectre d'énergie entre -10 et 10 eV afin d'étudier leur contribution à la densité d'états totale

Les densités d'états totales et partielles des spins majoritaires (spin-up) et des spins minoritaires (spin-down) pour nos matériaux sont représentées sur la **figure (IV.6)**. Elles montrent que ces alliages prédits comme des matériaux métalliques pour la structure  $L2_1$  ( $Cu_2MnAl$ -type structure). Par contre dans la deuxième structure  $XA$  ( $Hg_2CuTi$ -type structure) a un comportement demi-métallique ferromagnétique car les spins majoritaires (spin-up) sont des semi-conducteurs et leurs spins minoritaires (spin-down) sont métalliques. Ce qui confirme les résultats précédant.

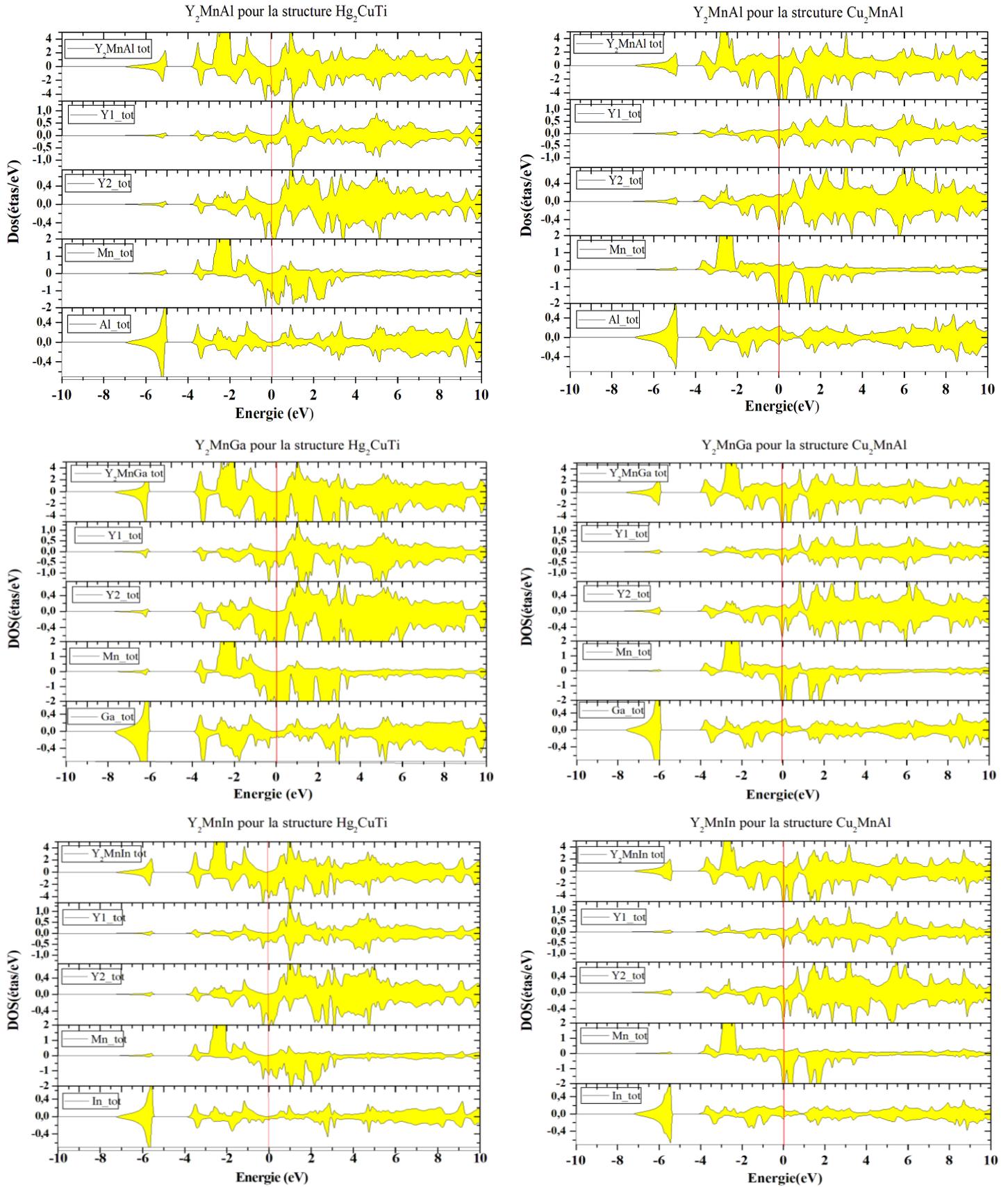


Figure IV.6 Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) des composés.

Pour la première structure  $Cu_2MnAl$  ( $L2_1$ ) nous pouvons remarquer la présence des états électroniques au niveau de Fermi dans les deux directions pour les électrons de spin majoritaires est principalement associée aux états 4d de Y avec une faible contribution des états 3p-Al, 4p-Ga et 5p-In, Tandis que les DOS partielles des orbitales 3d de Mn se trouvent principalement dans le cas électrons de spin down dans la gamme entre -4.0 eV et -1 eV

Concernant la deuxième structure  $Hg_2CuTi(XA)$  Dans l'état spin-up la région [-3 eV -2 eV] est composée des états 3d de l'atome de Mn et il est bien clair la présence de gap autour de niveau de Fermi  $E_F$  de largeur 0,725 eV, 0,526 eV, et 0,125 eV pour  $Y_2MnAl$ ,  $Y_2MnGa$  et  $Y_2MnIn$ , respectivement. Et pour l'état spin-down est construite par les états 3d de l'atome Mn et 4d des atomes Y1 et Y2 avec une faible contribution des états p de l'atome Z ( $Z=Al, Ga$  et  $In$ )

### IV.6.3 Origine du gap

Nous devons discuter l'origine de la bande interdite majoritaire pour le  $Y_2MnZ$  ( $Z= Al, Ga, In$ ) d'une possible hybridation d-d entre les éléments de métal de transition Y et l'atome de Mn. La liaison Y(1)-Mn fournit cinq hybrides d de liaison (3  $t_{2g}$   $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ , et 2  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ) et cinq hybrides d non liants ( $3 \times t_u$  et  $2 \times e_u$ ) plus bas et plus haut que le niveau de Fermi, respectivement. Les cinq hybrides d de liaison résultants ( $2 \times e_g$  et  $3 \times t_{2g}$ ) s'hybrident à leur tour avec l'orbitale  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ) de l'orbitale Y(2)-d, formant à nouveau cinq hybrides d de liaison ( $2 \times e_g$  et  $3 \times t_{2g}$ ) et cinq hybrides d non liants ( $3 \times e_g$  et  $2 \times t_{2g}$ ) au-dessous et au-dessus du niveau de Fermi, respectivement [38, 39].

### IV.7 Propriétés magnétiques

Le moment magnétique de spin défini par, le nombre total d'occupation des orbitales à spin majoritaire (spin up) diminué du nombre total d'occupation des orbitales à spin minoritaires (spin down), est un facteur très important dans l'étude des propriétés magnétiques d'un matériau et varie d'un matériau à l'autre, il peut aussi être différent dans les éléments d'un même matériau. En fait, il nous indique le taux du champ magnétique que possède le matériau ou les éléments qui le constituent.

La relation entre le moment magnétique total  $M^t$  et le nombre d'électrons de valence  $Z^t$  est donnée par la règle de Slater et Pauling à savoir :  $M^t=Z^t-18$  ou  $M^t=Z^t-24$  [40, 41]. La règle de Slater-Pauling est une loi permettant de prédire le moment magnétique total du spin [42]. Le

lien entre le moment magnétique total  $M^t$  par unité de formule en fonction du nombre total d'électrons de valence  $Z^t$  dans la cellule unitaire est établi.

**Tableau IV.4** Les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels et interstitiels pour les alliages  $Y_2MnZ$  ( $Z = Al, Ga$  et  $In$ ) par l'approximation GGA et GGA+U les valeurs sont en magnéton de bohr ( $\mu_B$ ).

		$M^{Y1}$	$M^{Y2}$	$M^{Mn}$	$M^Z$	$M^{interstitial}$	$M^{total}$
<b><math>Y_2MnAl</math></b>	Cu <sub>2</sub> MnAl-GGA	-0.11	-0.11	3.80	0.004	-0.10	3.47
	Cu <sub>2</sub> MnAl-GGA+U	-0.07	-0.07	4.75	0.018	0.03	4.47
	Hg <sub>2</sub> CuTi-GGA	-0.34	-0.29	3.32	-0.07	-0.60	2.00
	Hg <sub>2</sub> CuTi-GGA+U	-0.47	-0.49	4.24	-0.11	-0.96	2.15
<b><math>Y_2MnGa</math></b>	Cu <sub>2</sub> MnAl-GGA	-0.12	-0.12	3.72	0.01	-0.07	3.42
	Cu <sub>2</sub> MnAl-GGA+U	-0.01	-0.01	4.55	0.03	0.013	4.41
	Hg <sub>2</sub> CuTi-GGA	-0.35	-0.35	3.46	-0.05	-0.68	2.00
	Hg <sub>2</sub> CuTi-GGA+U	-0.47	-0.54	4.19	-0.08	-0.94	2.14
<b><math>Y_2MnIn</math></b>	Cu <sub>2</sub> MnAl-GGA	-0.12	-0.12	3.95	0.01	-0.09	3.63
	Cu <sub>2</sub> MnAl-GGA+U	-0.10	-0.10	4.59	0.01	-0.02	4.38
	Hg <sub>2</sub> CuTi-GGA	-0.37	-0.38	3.66	-0.03	-0.83	2.00
	Hg <sub>2</sub> CuTi-GGA+U	-0.46	-0.53	4.29	-0.05	-1.05	2.13

**Le tableau (IV.4)** regroupe les résultats obtenus pour le moment magnétique total, le moment magnétique interstitiel, et les moments magnétiques atomiques de chaque atome qui constitue les composés  $Y_2MnZ$  ( $Z = Al, Ga$  et  $In$ )

On remarque que l'atome de Mn joue un rôle essentiel dans le magnétisme, le manganèse étant celui qui contribue le plus au magnétisme de ces alliages. Par conséquent, les atomes Y1, Y2, Z et le moment interstitiel ont un moment magnétique négligeable, qui ne contribue pas beaucoup au moment magnétique total.

On peut noter que tous les composés (avec une structure de type Hg<sub>2</sub>CuTi) suivent la règle de Slater-Pauling  $M^t = Z^t - 18$ . Les moments magnétiques atomiques Z ( $Z = Al, Ga, In$ ) peuvent être ignorés en raison de l'absence d'électrons d localisés [43]. Les moments magnétiques négatifs sur les atomes Y1, Y2 et Z montrent qu'il existe un couplage antiferromagnétique avec l'atome de Mn.

Les moments magnétiques totaux prouvent que ces trois alliages de Full-Heusler de la forme  $Y_2MnZ$  ( $Z= Al, Ga, In$ ) sont des demi-métalliques. La différence entre les moments magnétiques sur les atomes Y1 et Y2 résulte d'environnements atomiques différents, l'atome Y1 a quatre atomes Y2 les plus proches et quatre atomes Z les plus proches ainsi que six atomes Mn les plus proches, tandis que l'atome Y2 a quatre atomes Y1 les plus proches et quatre atomes Mn les plus proches ainsi que six atomes Al les plus proches. Alors que tous les éléments Z ( $Z= Al, Ga, In$ ) appartiennent à la même colonne du tableau périodique,  $Z^1$  est le même et, par conséquent, tous ces alliages devraient avoir un moment magnétique de  $2\mu_B$ . Les valeurs du moment magnétique calculé ont une valeur entière de  $2\mu_B$ , ce qui correspond bien aux moments prédits par la règle de Slater-Pauling et prouve qu'ils ont un potentiel.

Le **tableau (IV.4)** représente les valeurs des moments magnétiques totaux et partiels calculés par l'approximation GGA+U des composés  $Y_2MnZ$  ( $Z= Al, Ga, In$ ) ne sont pas une valeur entière (pour les structures de type  $Hg_2CuTi$ - et  $Cu_2MnAl$ ), ce qui confirme le comportement métallique de ces composés.

### IV.8 Conclusion

En utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2k (avec les approximations GGA et GGA + U), pour étudiés les propriétés structurales, mécaniques, électroniques et magnétiques de  $Y_2MnZ$  ( $Z=Al, Ga, In$ ).

Nos résultats indiquent que tous les composés sont stables dans la structure de type  $Cu_2MnAl$ . Les énergies de formation calculées de ces alliages sont négatives ; par conséquent, ils peuvent être synthétisés expérimentalement. Les structures de bande calculées par GGA pour les composés  $Y_2MnZ$  ( $Z=Al, Ga, In$ ) montrent une caractéristique semi-métallique pour la structure de type  $Hg_2CuTi$  et un comportement métallique pour la structure de type  $Cu_2MnAl$ . Les résultats de GGA+U révèlent un comportement métallique pour les deux structures de type  $Hg_2CuTi$  et  $Cu_2MnAl$ . Les résultats de la demi-métallicité ont été confirmés par la valeur entière des moments magnétiques totaux.

D'autant plus, les constants élastiques indépendants, les modules d'élasticité, le coefficient de Poisson de  $Y_2MnZ$  ( $Z=Al, Ga, In$ ) ont été calculés. Les rapports B/G de  $Y_2MnAl$ ,  $Y_2MnGa$  et  $Y_2MnIn$  est égal à 1.8, 1.9 et 1.8, respectivement, indiquant que nos matériaux sont ductiles. Le degré d'anisotropie élastique d' $Y_2MnZ$  ( $Z=Al, Ga, In$ ) a été évalué par des représentations de surface incurvées en 3D du module de Young, montrant sa haute anisotropie dans ces cristaux. Les résultats obtenus peuvent être ajoutés dans la base de données sur les propriétés des composés  $Y_2MnZ$  ( $Z=Al, Ga, In$ ) pour étayer les études théoriques et expérimentales ultérieures.

**Références du chapitre IV**

- [1] Heusler, F., Starck, W., & Haupt, E. (1903). Magnetisch-chemische studien. *Verh. Dtsch. Phys. Ges*, 5, 219-232.
- [2] Heusler, F. (1903). Über magnetische manganlegierungen. *Verh. Dtsch. Phys. Ges*, 5(12), 219.
- [3] Marukame, T., Ishikawa, T., Hakamata, S., Matsuda, K. I., Uemura, T., & Yamamoto, M. (2007). Highly spin-polarized tunneling in fully epitaxial  $Co_{2-x}Cr_{0.6}Fe_{0.4}Al/MgO/Co_{50}Fe_{50}$  magnetic tunnel junctions with exchange biasing. *Applied physics letters*, 90(1), 012508.
- [4] Tezuka, N., Ikeda, N., Sugimoto, S., & Inomata, K. (2006). 175% tunnel magnetoresistance at room temperature and high thermal stability using  $Co_{2-x}Fe_{0.5}Si_{0.5}$  full-Heusler alloy electrodes. *Applied physics letters*, 89(25), 252508.
- [5] Shutoh, N., & Sakurada, S. (2005). Thermoelectric properties of the  $Ti_x(Zr_{0.5}Hf_{0.5})_{1-x}NiSn$  half-Heusler compounds. *Journal of alloys and compounds*, 389(1-2), 204-208.
- [6] Winterlik, J., Fecher, G. H., & Felser, C. (2008). Electronic and structural properties of palladium-based Heusler superconductors. *Solid state communications*, 145(9-10), 475-478
- [7] Mun Wong, K., Alay-e-Abbas, S. M., Shaukat, A., Fang, Y., & Lei, Y. (2013). First-principles investigation of the size-dependent structural stability and electronic properties of O-vacancies at the ZnO polar and non-polar surfaces. *Journal of Applied Physics*, 113(1), 014304
- [8] Mun Wong, K., Alay-e-Abbas, S. M., Fang, Y., Shaukat, A., & Lei, Y. (2013). Spatial distribution of neutral oxygen vacancies on ZnO nanowire surfaces: an investigation combining confocal microscopy and first principles calculations. *Journal of Applied Physics*, 114(3), 034901.
- [9] Hohenberg, P., & Kohn, W. J. P. R. (1964). Density functional theory (DFT). *Phys. Rev*, 136, B864.
- [10] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Softness and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis. *Phys. Rev. A*, 140, 1133-1138.

- [11] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K., Kvasnicka, D., & Luitz, J. (2001). wien2k. *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 60.
- [12] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- [13] Anisimov, V. I., Solovyev, I. V., Korotin, M. A., Czyżyk, M. T., & Sawatzky, G. A. (1993). Density-functional theory and NiO photoemission spectra. *Physical Review B*, 48(23), 16929.
- [14] Setyawan, W., Gaume, R. M., Lam, S., Feigelson, R. S., & Curtarolo, S. (2011). High-throughput combinatorial database of electronic band structures for inorganic scintillator materials. *ACS combinatorial science*, 13(4), 382-390.
- [15] Anisimov, V. I., Solovyev, I. V., Korotin, M. A., Czyżyk, M. T., & Sawatzky, G. A. (1993). Density-functional theory and NiO photoemission spectra. *Physical Review B*, 48(23), 16929.
- [16] Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12), 5188.
- [17] Pack, J. D., & Monkhorst, H. J. (1977). " Special points for Brillouin-zone integrations"—a reply. *Physical Review B*, 16(4), 1748.
- [18] Murnaghan, F. D. (1944). The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30(9), 244-247.
- [19] Benatmane, S., & Bouhafs, B. (2019). Investigation of new d0 half-metallic full-heusler alloys  $N_2BaX$  ( $X= Rb, Cs, Ca$  and  $Sr$ ) using first-principle calculations. *Computational Condensed Matter*, 19, e00371.
- [20] Eftekhari, A., & Ahmadian, F. (2018). Electronic Structure and Half-Metallicity in the  $Zr_2RuZ$  ( $Z= Ga, In, Tl, Ge, Sn,$  and  $Pb$ ) Heusler Alloys. *Journal of the Korean Physical Society*, 73(9), 1370-1376.
- [21] Landau, L. D., Lifšic, E. M., Lifshitz, E. M., Kosevich, A. M., & Pitaevskii, L. P. (1986). *Theory of elasticity: volume 7* (Vol. 7). Elsevier.

- [22] Charpin, T. (2001). A package for calculating elastic tensors of cubic phase using WIEN. *Laboratory of Geometrix, Paris.*
- [23] Wang, J., Yip, S., Phillpot, S. R., & Wolf, D. (1993). Crystal instabilities at finite strain. *Physical review letters*, 71(25), 4182
- [24] Voigt, W. (1928). Lehrbuch der Kristallphysik: Teubner-Leipzig
- [25] Reuss, A. J. Z. A. M. M. (1929). Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals. *Z. Angew. Math. Mech*, 9, 49-58.
- [26] Hill, R. (1952). The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(5), 349.
- [27] Kanchana, V., Vaitheeswaran, G., Ma, Y., Xie, Y., Svane, A., & Eriksson, O. (2009). Density functional study of elastic and vibrational properties of the Heusler-type alloys  $Fe_2VAl$  and  $Fe_2VGa$ . *Physical Review B*, 80(12), 125108.
- [28] Pettifor, D. G. (1992). Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics. *Materials science and technology*, 8(4), 345-349.
- [29] Frantsevich, I. N., Voronov, F. F., & Bokuta, S. A. (1983). Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators ed IN Frantsevich (Naukova **Dumka, Kiev.**)
- [30] Haines, J., Leger, J. M., & Bocquillon, G. (2001). Synthesis and design of superhard materials. *Annual Review of Materials Research*, 31, 1.
- [31] Pugh, S. F. (1954). XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45(367), 823-843.
- [32] Alnujaim, S., Bouhemadou, A., Bedjaoui, A., Bin-Omran, S., Al-Douri, Y., Khenata, R., & Maabed, S. (2020). Ab initio prediction of the elastic, electronic and optical properties of a new family of diamond-like semiconductors,  $Li_2HgMS_4$  ( $M= Si, Ge$  and  $Sn$ ). *Journal of Alloys and Compounds*, 843, 155991.
- [33] Gaillac, R., Pullumbi, P., & Coudert, F. X. (2016). ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(27), 275201.

- [34] Nye, J. F. (1985). *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*. Oxford university press
- [35] Refson, K., Tulip, P. R., & Clark, S. J. (2006). Variational density-functional perturbation theory for dielectrics and lattice dynamics. *Physical Review B*, 73(15), 155114.
- [36] Segall, M. D., Lindan, P. J., Probert, M. A., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Clark, S. J., & Payne, M. C. (2002). First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of physics: condensed matter*, 14(11), 2717.
- [37] Baroni, S., De Gironcoli, S., Dal Corso, A., & Giannozzi, P. (2001). Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Reviews of modern Physics*, 73(2), 515.
- [38] Zhang, L., & Gao, Y. C. (2017). Electronic structures, magnetic properties and half-metallicity in the heusler alloy  $Hf_2VAl$ . *Chinese journal of physics*, 55(4), 1466-1472.
- [39] Zhang, L., & Gao, Y. C. (2017). Electronic structures, magnetic properties and half-metallicity in the heusler alloy  $Hf_2VAl$ . *Chinese journal of physics*, 55(4), 1466-1472.
- [40] Slater, J. C. (1936). The ferromagnetism of nickel. II. Temperature effects. *Physical Review*, 49(12), 931.
- [41] Pauling, L. (1938). The nature of the interatomic forces in metals. *Physical Review*, 54(11), 899
- [42] Galanakis, I., Dederichs, P. H., & Papanikolaou, N. (2002). Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys. *Physical Review B*, 66(17), 174429.
- [43] Kang, X. H., & Zhang, J. M. (2018). The structural, electronic, elastic, thermodynamic, magnetic, and optical properties of the yttrium-based full-Heusler alloys  $Y_2CrZ$  ( $Z= Si, Ge, Sn$ ). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 119, 71-79.

# *Chapitre V*

*Demi-métallicité de l'alliage Heusler  $ZrRh_{1-x}Cr_xSb$*

## V.1 Introduction

Le développement récent de l'électronique, qui combine les matériaux magnétiques et semi-conducteurs (ce qu'on appelle la magnéto électronique ou spintronique), a ramené les ferromagnétiques demi-métalliques, initialement prédits par de Groot et ses collaborateurs en 1983 [1], au centre de la recherche scientifique. Ces métaux magnétiques présentent la particularité que la structure de bande du spin minoritaire (majoritaire) est semi-conductrice tandis que la structure de bande du spin majoritaire (minoritaire) est métallique. Ces demi-métaux présentent, idéalement, une polarisation de spin de 100 % au niveau de Fermi. Ces composés devraient donc avoir un courant entièrement polarisé en spin et être des injecteurs de spin idéaux dans un semi-conducteur, ce qui maximise l'efficacité des dispositifs spintronique.

Les propriétés des demi-métaux ont été observées dans de nombreux matériaux de structures cristallines différentes, tels que les alliages de Heusler [2, 3].

Les composés de Half-Heusler (HH) constituent un groupe diversifié de matériaux qui cristallisent sous forme de structures cubiques de formule chimique XYZ, où X et Y sont des métaux de transition, tels que Ti, Nb, Co, etc., et Z est un élément s-p, tel que Ge, Sn, Sb, etc. [4]. En raison du grand nombre de combinaisons élémentaires stables, les matériaux HH présentent un large éventail de phénomènes physiques, ce qui a suscité une recherche intense dans les domaines des matériaux topologiques [5], de la spintronique [6, 7] et des thermoélectriques (TE) [8, 9]

Dans ce chapitre on s'intéresse à l'influence du changement du dopant sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé ternaire  $ZrRhSb$ . Pour se faire, on a varié la concentration du dopant (25%, 50% et 75%) et on a choisi le dopant Cr, nous avons substitué l'atome de Rh par un atome de Cr. Dans un premier temps, on cherche la phase la plus stable parmi les phases ferromagnétiques et non-magnétique, on étudie les propriétés électroniques et magnétiques pour voir le comportement des différents composés.

## V.2 Détails de calcul

Dans cette partie de notre travail, Nous avons étudié les alliages Heusler à base du Zr-Rh en utilisant le calcul ab-initio, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [10, 11], pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés ( $ZrRh_xCr_{x-1}Sb$ ) à travers la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW) [12, 13] implémentée dans le code de calcul Wien2k [14]. Les calculs ont été réalisés en utilisant l'approximation (GGA) [15] et l'approximation *mBJ-GGA* (pour Tran Blaha modified Becke Johnson) [16].

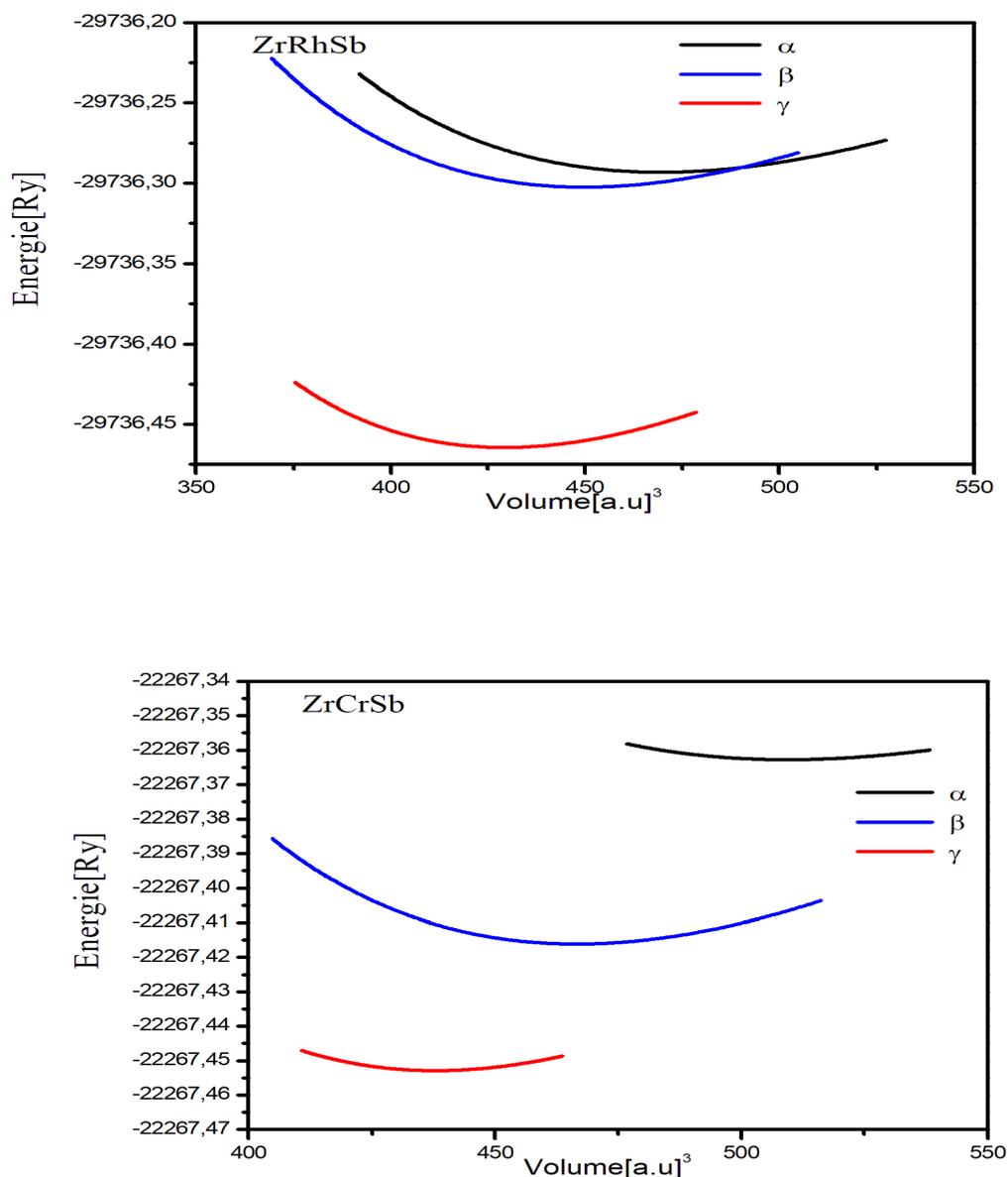
Le but initial était de trouver la structure et la phase la plus stable pour chaque composé, moyennant le calcul de l'énergie totale en fonction du volume. Une super-cellule cubique à douze atomes ( $1 \times 1 \times 1$ ) est construite, en remplaçant un, deux, trois et quatre atomes de Rh par l'atome Cr par des concentrations  $x= 0.25, 0.50$  et  $0.75$  comme indiqué sur la **figure (V.2)**.

Nous avons traité les états Zr : [Kr]  $4d^2 5s^2$ , Rh : [Kr]  $4d^8 5s^1$ , Cr : [Ar]  $3d^4 4s^2$  et Sb : [Kr]  $4d^{10}5s^2 5p^3$ . Les valeurs des rayons muffin-tin utilisées dans le calcul sont de 2.38 (a.u) pour Zr et 2.44 (a.u) pour les atomes Rh, Cr, et Sb respectivement. En plus, nous avons considéré le produit  $R_{mt} * K_{max}$  égale à 7 d'où  $R_{mt}$  représente le plus petit rayon muffin tin et  $K_{max}$  le cutt-off des ondes planes. Ce produit détermine les fonctions de base ou la taille de la matrice. L'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec 104 k-points basés sur un maillage de  $14 \times 14 \times 14$ . Le processus des itérations self-consistant est répété jusqu'à l'énergie de convergence inférieure ou égale à la valeur de  $10^{-4}$  Ry

## V.3 Stabilité structurale de l'alliage demi-Heusler $ZrXSb$ ( $X= Rh, Cr$ )

Le demi-Heusler  $ZrRhSb$  et  $ZrCrSb$  cristallisent dans la structure cubique à faces centrées (groupe d'espace : F-43m,  $C1_b$ ) qui peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [17]. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

Les paramètres structuraux d'équilibre (a, B et B') des alliages de Heusler  $ZrRhSb$  et  $ZrCrSb$  dans différents types  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont donnés dans le **tableau (V.1)**.



**Figure V.1** Energies totales calculées de  $ZrRhSb$  et  $ZrCrSb$  en fonction des paramètres de maille pour différents types  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

La **figure (V.1)** et les résultats de **tableau (V.1)** montrent que  $ZrRhSb$  et  $ZrCrSb$  sont stables à la phase structurale  $\gamma$  où les atomes de Zr sont positionnés à  $4a(0, 0, 0)$ , les atomes de Rh/Cr

à 4b (0.25, 0.25, 0.25) et les atomes de Sb à 4c (0.5, 0.5, 0.5) avec le paramètre ZrRhSb et ZrCrSb de maille égal à 6.33 Å et 6.37 Å, respectivement.

**Tableau V.1** Valeurs calculées du paramètre de réseau ( $a$ ), du module de compressibilité ( $B$ ) et l'énergie totale minimale ( $E_0$ ) des composés ZrRhSb, ZCrSb pour différents types  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$

	Type	a(Å)	B(GPa)	B'	E0 (Ry)
<b>ZrRhSb</b>	$\alpha$	6.52	100.86	4.31	-29736.293212
		6.51 <sup>c</sup>	99.04 <sup>c</sup>	4.39 <sup>c</sup>	
	$\beta$	6.43	114.30	4.36	-29736.302503
		6.42 <sup>c</sup>	113.53 <sup>c</sup>	4.62 <sup>c</sup>	-
	$\gamma$	6.33	137.77	4.46	-29736.466130
		6.23 <sup>a</sup>	-	-	-
		6.33 <sup>b</sup>	138.03 <sup>b</sup>	4.47 <sup>b</sup>	-
	6.32 <sup>c</sup>	137.63 <sup>c</sup>	6.64 <sup>c</sup>	-	
<b>ZrCrSb</b>	$\alpha$	6.70	56.10	5.00	-22267.362732
	$\beta$	6.51	83.45	4.61	-22267.416127
	$\gamma$	6.37	107.93	5.00	-22267.452879
		6.38 <sup>d</sup>	95.80	4.65	-

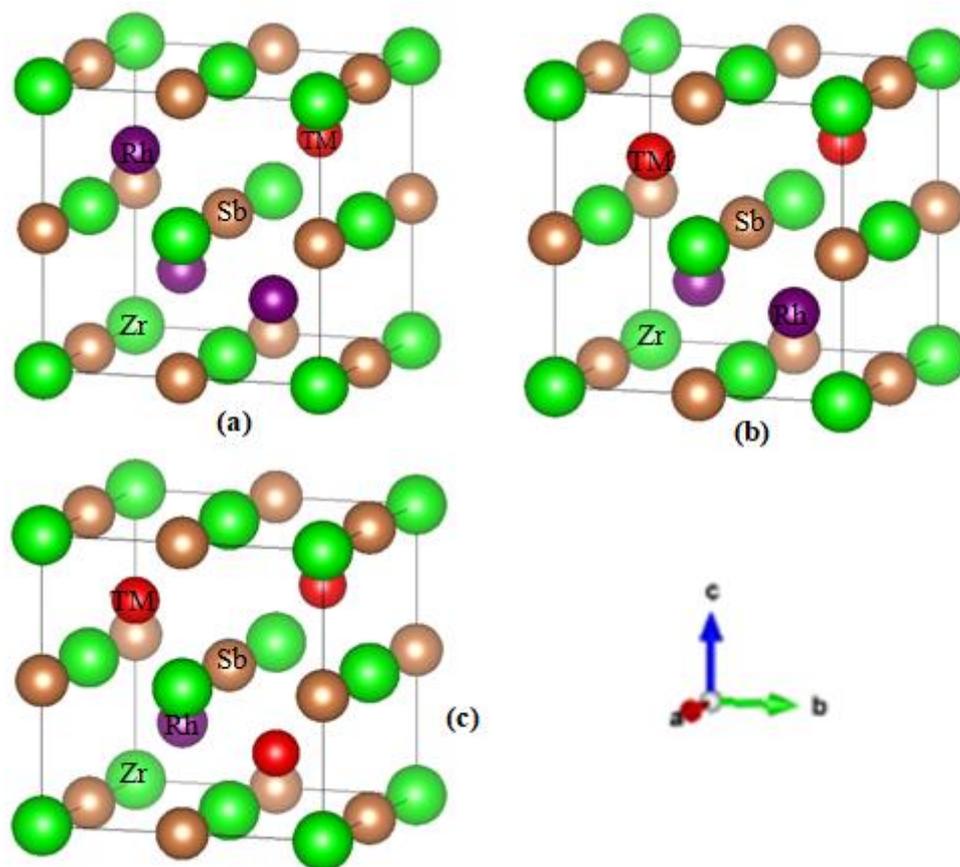
Expt <sup>a</sup> [23]

Autre calcul <sup>b</sup> [22] <sup>c</sup> [19] <sup>d</sup> [25]

- Les valeurs de paramètre de maille sont en accord avec les autres calculs pour les trois composés dans différents types.
- Lorsqu'on remplace l'atome Rh par l'atome Cr on observe une augmentation du paramètre de maille ( $a$ ) avec une diminution de module de compressibilité  $B$ , tandis que le paramètre de maille diminue de type  $\alpha$  vers type  $\gamma$  pour les deux composés avec une augmentation de module de compressibilité
- Les résultats obtenus notamment les valeurs du paramètre de maille sont en bon accord avec celles trouvées lors de précédentes investigations théoriques [18, 19] [23-25].

#### V.4 Etude des propriétés structurales de l'alliage $ZrRh_{1-x}Cr_xSb$

Afin de simuler les alliages  $ZrRh_{1-x}Cr_xSb$ , il est indispensable de faire usage de la technique de la super cellule constituée par douze atomes ( $1 \times 1 \times 1$ ). Il s'agit de construire une cellule de simulation avec un quatre d'atomes de Rhodium qui peuvent être remplacés progressivement par l'atome de Chrome afin de simuler la concentration  $x$  ( $x=0.25, 0.5$  et  $0.75$ ). La **figure (V.2)** représente la super cellule du  $ZrRh_{1-x}Cr_xSb$ .

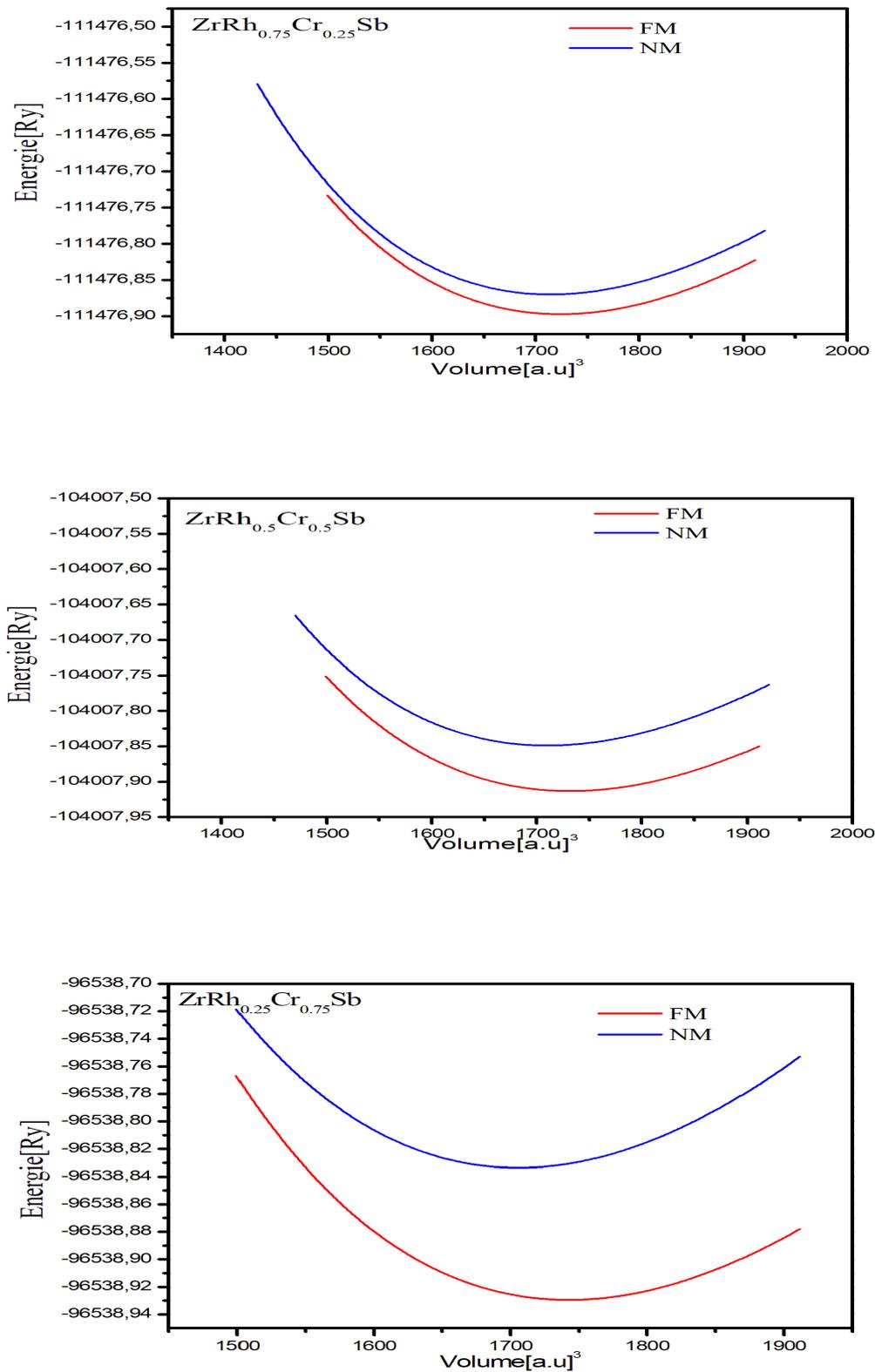


**Figure V.2** Structures cristallines des composés (a)  $ZrRh_{0.75}Cr_{0.25}Sb$ , (b)  $ZrRh_{0.5}Cr_{0.5}Sb$  et (c)  $ZrRh_{0.25}Cr_{0.75}Sb$

L'équation d'états empirique de Murnaghan [20,21] est utilisée pour les alliages  $ZrRh_{1-x}Cr_xSb$  ( $x = 0, 0.25$  et  $0.75$ ) à l'équilibre afin de déterminer les paramètres de réseau optimisés à l'équilibre, où ces entités sont : la constante de réseau à l'équilibre ( $a_0$ ), le module de compression à l'équilibre ( $B$ ) et sa dérivée par rapport à la pression ( $B'$ ) et l'énergie totale minimale ( $E_0$ ). L'équation de Murnaghan donne un bon fit de l'énergie en fonction du volume de la maille primitive. Le processus est réalisé en minimisant l'énergie totale du système en fonction de la constante de réseau pour les composés  $ZrRh_{1-x}Cr_xSb$  qui sont pris dans deux états de configurations non-magnétique (NM) et ferromagnétique (FM).

La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour nos composés est illustrée sur la **figure (V.3)**. Les résultats obtenus pour les propriétés structurales sont donnés dans le **tableau (V.1)**. Nous n'avons trouvé aucune donnée expérimentale ou théorique de ces deux composés.

Pour les propriétés structurales, on a calculé la variation de l'énergie totale par rapport au volume du  $ZrRh_{1-x}Cr_xSb$  ( $x=0.25, 0.5$  et  $0.75$ ) dans les phases ferromagnétiques et non-magnétique avec l'approximation PBE-GGA. D'après la **figure (V. 3)** relatives à composer respectifs  $ZrRh_{1-x}Cr_xSb$  à différente concentration la phase ferromagnétique est la plus stable car son énergie totale est plus basse par rapport à celle de la phase non-magnétique. Cela signifie que l'atome Chrome joue un rôle très important dans la stabilisation de l'état FM.



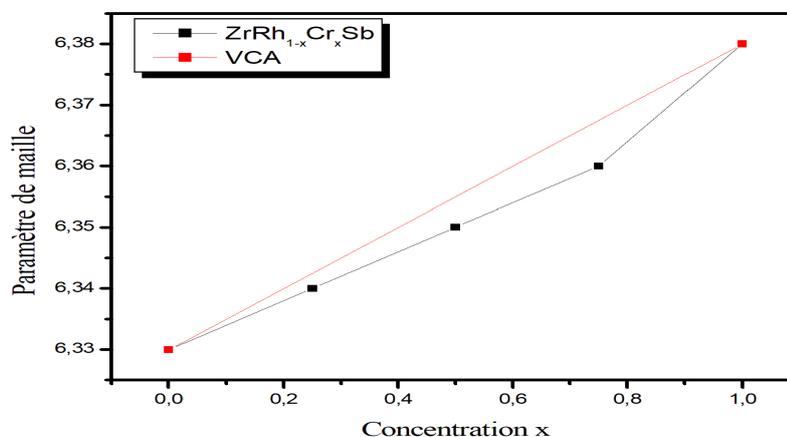
**Figure V.3** Variation de l'énergie totale du composé composés  $ZrRh_{1-x}Cr_xSb$  pour les états non-magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) en fonction du volume.

**Tableau V.2** Valeurs calculées du paramètre de réseau ( $a$ ), du module de compressibilité ( $B$ ) et l'énergie totale minimale ( $E_0$ ) des composés  $ZrRh_{0.75}Cr_{0.25}Sb$ ,  $ZrRh_{0.5}Cr_{0.5}Sb$  et  $ZrRh_{0.25}Cr_{0.75}Sb$  dans l'état ferromagnétique et non-magnétique

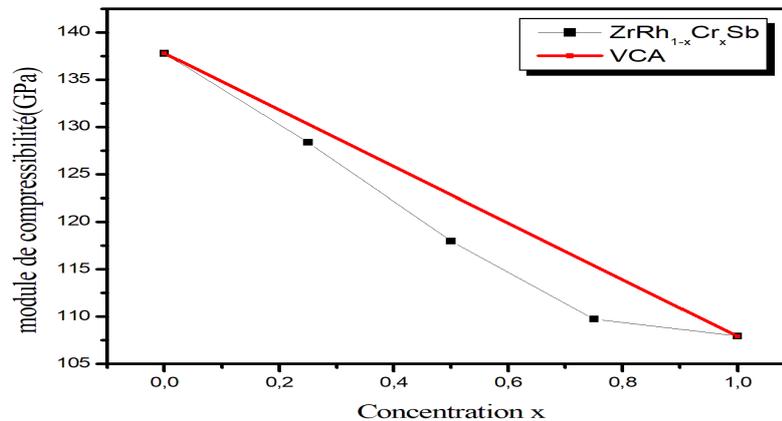
		$a(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	$B'$	$E_0 (\text{Ry})$
<b>ZrRh<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>Sb</b>	FM	6.34	128.38	4.28	-111476.89730
	NM	6.33	128.43	4.68	-111476.870025
<b>ZrRh<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>Sb</b>	FM	6.35	117.77	4.25	-104007.913196
	NM	6.32	119.77	4.57	-104007.848815
<b>ZrRh<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.75</sub>Sb</b>	FM	6.36	108.00	4.08	-96538.92946
	NM	6.32	112.07	3.36	-96538.83358

Conventionnellement, la constante de réseau  $a(x)$  de  $ZrRh_{1-x}Cr_xSb$  est décrite par l'équation de la loi de Vegard [27].

$a_0(\text{Å}) = 6.33 + 0.028x + 0.018x^2$ . La constante de réseau calculée de  $ZrRh_{1-x}Cr_xSb$  en fonction des concentrations ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) comparée à la loi de Vegard est montrée dans la **figure (V.3)**. Un léger écart par rapport à la loi de Vegard est clairement visible pour cet alliage avec s'inclinant vers le bas paramètre égal à  $0.018 \text{ Å}$ , obtenu en ajustant les valeurs calculées par une fonction polynomiale. L'origine physique de ce petit écart pourrait être principalement due à la faible disparité des constantes de réseau de  $ZrRhSb$  et l'autre composé ternaire  $ZrCrSb$ .



**Figure V.4** : Variation du paramètre de maille en fonction de la concentration



**Figure V.5** Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration.

La **figure (V.5)** représente la variation du module de compressibilité en fonction de la concentration en étain dans les alliages  $ZrRh_{1-x}Cr_xSb$ . Une déviation significative du module apparent est observée avec un paramètre de désordre égal à 19.76 GPa pour les alliages  $ZrRh_{1-x}Cr_xSb$ , montrant que le module apparent (module de compressibilité) diminue avec l'augmentation de la concentration de Cr.

$$b_0 = 138.49 - 51.084x + 19.76x^2$$

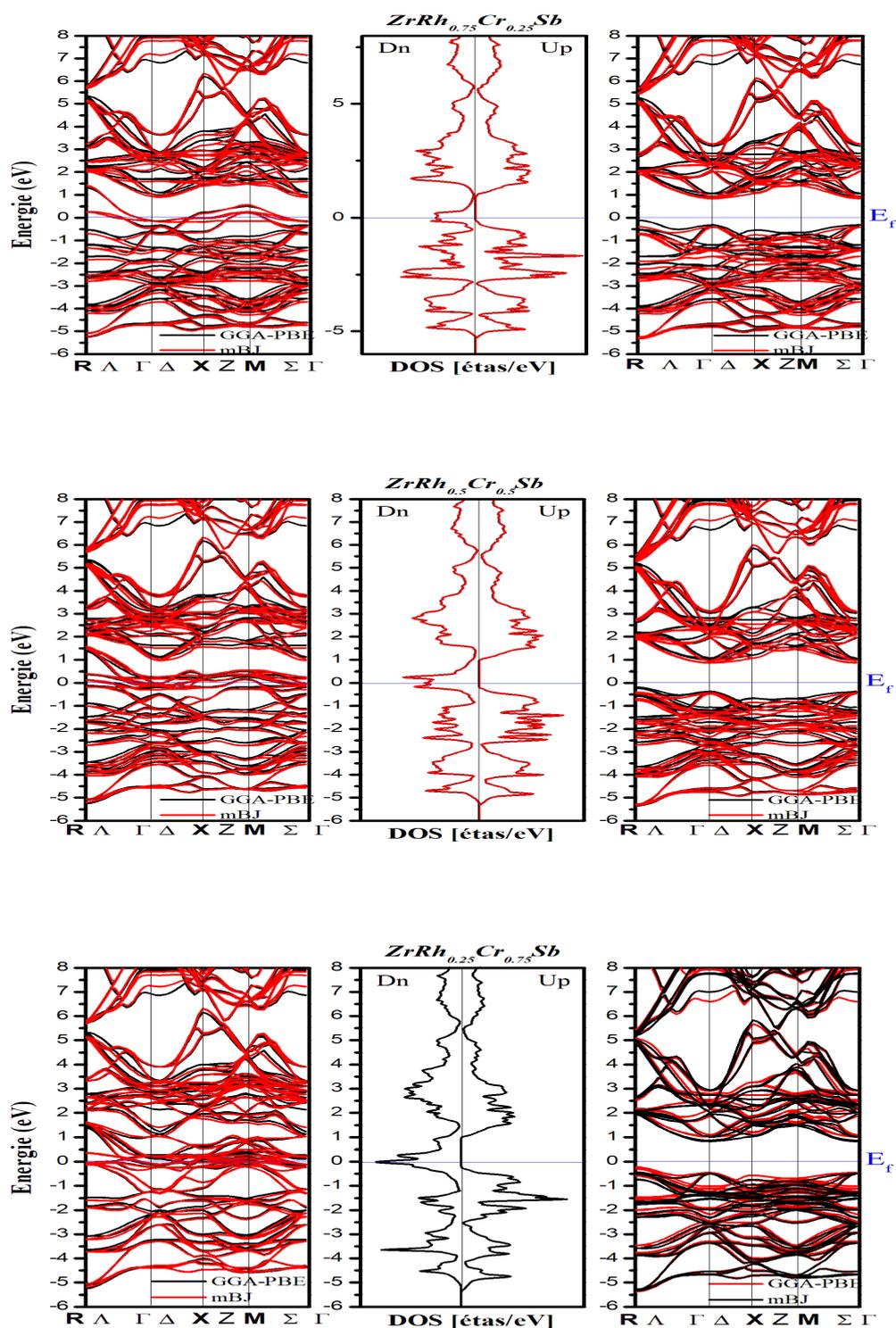
Dans ce qui suit, nous allons utiliser le paramètre d'équilibre structural que nous avons calculé pour établir les différentes propriétés électroniques et magnétiques

### V.5 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques du solide (structure de bande et densité d'état) dépendent essentiellement de la répartition des électrons dans les bandes de valence et de conduction, ainsi que de la valeur du gap. Ces derniers sont calculés pour alliages Heusler  $ZrRh_{1-x}Cr_xSb$  avec différents concentration ( $x=0.25, 0.5$  et  $0.75$ ) à leur état d'équilibre avec le paramètre de maille optimisé de la structure la plus stable de FM.

### ***V.5.1 Structure de bande***

En physique du solide, les bandes d'énergie ou la structure de bandes est l'un des concepts les plus importants qui nous aide à étudier les propriétés électroniques des structures périodiques ce qui permet la classification de tous les cristaux en matériaux, semi-conducteur et isolants suivant le degré de remplissage de bande d'énergie dans leur état fondamental. Généralement dans un cristal, les états électroniques des atomes sont regroupés en bande énergétiques, les électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des bandes d'énergie interdites "gap"



**Figure V.6** Structures de bandes, densités d'états totales et partielles des composés  $ZrRh_{0.75}Cr_{0.25}Sb$ ,  $ZrRh_{0.5}Cr_{0.5}Sb$  et  $ZrRh_{0.25}Cr_{0.75}Sb$  pour les deux directions d'orientation des spins obtenues par l'approximation PBE-GGA (ligne noir) et l'approximation mBJ-GGA (ligne rouge).

La **figure (V.6)** représente les structures des bandes des énergies des composés  $ZrRh_{1-x}Cr_xSb$ ,  $ZrRh_{1-x}Cr_xSb$  et  $ZrRh_{1-x}Cr_xSb$  ( $x=0.25, 0.5$  et  $0.75$ ) calculées le long des lignes de hautes symétries en utilisant l'approximation PBE-GGA (ligne noir) et l'approximation mBJ-GGA (ligne rouge). Il est évident que pour les trois alliages  $ZrRh_{0.75}Cr_{0.25}Sb$ ,  $ZrRh_{0.5}Cr_{0.5}Sb$  et  $ZrRh_{0.25}Cr_{0.75}Sb$  la structure de bande de spin minoritaire (spin-down) a des intersections métalliques autour du niveau de Fermi, cela indique que ces structures électroniques ont un caractère purement métallique, tandis que les spins majoritaires (spin-up) de ces composés présentent un comportement semi-conducteur, où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouve dans le point de symétrie R- $\Gamma$ . Donc ces alliages à un caractère demi-métallique parfait à bande interdite indirecte, selon l'approximation PBE-GGA des valeurs 1.06 eV, 1.17 eV et 1.26 eV respectivement. Par contre par l'approximation mBJ-GGA on observe un gap indirect à des valeurs de gap 1.22 eV pour  $ZrRh_{0.75}Cr_{0.25}Sb$ , 1.25 eV pour  $ZrRh_{0.5}Cr_{0.5}Sb$  et 1.27 eV pour  $ZrRh_{0.25}Cr_{0.75}Sb$ .

**Tableau V.3** Valeurs calculées du gap ( $E_g$ ) dans la configuration spin up et du gap demi-métallique (GHM) pour les composés  $ZrRh_{0.75}Cr_{0.25}Sb$ ,  $ZrRh_{0.5}Cr_{0.5}Sb$  et  $ZrRh_{0.25}Cr_{0.75}Sb$

	$E_g$ (eV)		GHM (eV)	
	GGA	Mbj	GGA	mBJ
<b><math>ZrRh_{0.75}Cr_{0.25}Sb</math></b>	1.06	1.22	0.11	0.04
<b><math>ZrRh_{0.5}Cr_{0.5}Sb</math></b>	1.17	1.25	0.19	0.42
<b><math>ZrRh_{0.25}Cr_{0.75}Sb</math></b>	1.26	1.27	0.22	0.45

Le gap demi-métallique (GHM) est le paramètre qui décrit la performance du caractère demi-métallique, qui est déterminé comme le minimum entre l'énergie la plus basse de la bande de conduction de spin majoritaire (minoritaire) par rapport au niveau de Fermi et les valeurs absolues de l'énergie la plus haute de la bande de valence de spin majoritaire (minoritaire), les valeurs de GHM sont rapportées dans **le tableau (V.3)** par les approximations GGA-PBE et

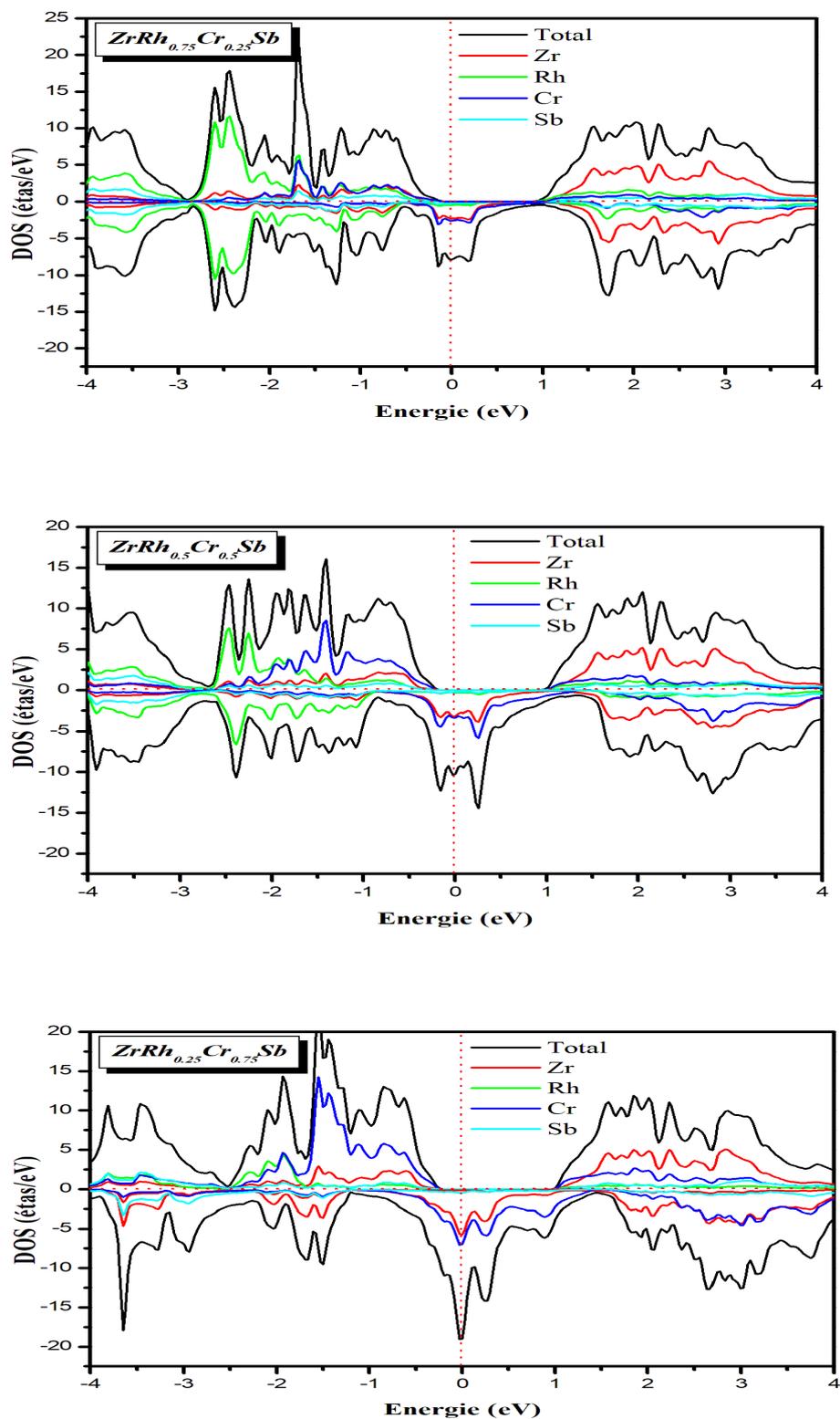
mBJ-GGA-PBE, ces valeurs sont très importantes, ce qui garantit son application prometteuse en spintronique.

### V.5.2 Densités d'états électroniques

Afin de parvenir à une compréhension plus profonde de la structure électronique, nous avons analysé la contribution de chaque orbitale atomique sur une série de bandes de la décomposition de la densité totale. Les densités des états atomiques totales et partielles (TDOS et PDOS) pour les composés  $ZrRh_{1-x}Cr_xSb$  ( $x=0.25, 0.5$  et  $0.75$ ) ont été calculées dans l'état ferromagnétique à la constante de réseau d'équilibre en utilisant les approximations GGA-PBE pour mieux révéler et comprendre l'origine du caractère semi-métallique.

Les **Figure (V.7)** montrent les graphes de TDOS et PDOS  $ZrRh_{0.75}Cr_{0.25}Sb$ ,  $ZrRh_{0.5}Cr_{0.5}Sb$  et  $ZrRh_{0.25}Cr_{0.75}Sb$

Les densités d'états totale et partielle (DOSs) calculées en spin polarisé sont présentées dans les figures **figure (V.4)** pour les trois alliages  $ZrRh_{0.75}Cr_{0.25}Sb$ ,  $ZrRh_{0.5}Cr_{0.5}Sb$  et  $ZrRh_{0.25}Cr_{0.75}Sb$ . Nous notons une largeur de bande interdite autour du niveau de Fermi dans une direction des spins majoritaires. Alors que pour la direction des spins minoritaires les trois composés ont un comportement métallique. Par conséquent, les alliages étudiés  $ZrRh_{1-x}Cr_xSb$  ( $x=0.25, 0.5$  et  $0.75$ ) ont un caractère demi-métallique. Selon la direction de spin majoritaire une forte hybridation sont observées entre les états d des atomes de zirconium et de rhodium à la fois dans la bande de valence qui est en dessous du niveau de Fermi pour le composé  $ZrRh_{1-x}Cr_xSb$  et lorsque la concentration de l'atome de Cr augmente, nous constatons que l'état 3d-Cr est dominant avec une contribution des états 4d-Zr, 4d-Rh et P-Sb, tandis que l'état 4d de l'atome de Zr est dominant dans la bande de conduction, pour le spin minoritaire sont dominés par les états 3d localisés des atome de zirconium et de Chrome avec une faible contribution des états 4d-Rh et 3p-Sb dans la région de la bande interdite.



**Figure V.7** Densités d'états totales et partielles des composés  $ZrRh_{0.75}Cr_{0.25}Sb$ ,  $ZrRh_{0.5}Cr_{0.5}Sb$  et  $ZrRh_{0.25}Cr_{0.75}Sb$  pour les deux directions d'orientation des spins obtenues par l'approximation PBE-GGA

### V.6 Propriétés magnétiques

Les alliages de Heusler sont des systèmes qui possèdent un large éventail de propriétés magnétiques, allant du magnétisme localisé ou itinérant à l'antiferromagnétisme et au paramagnétisme [22]. L'origine des interactions magnétiques dans les alliages de Heusler est un problème complexe. Pour cela il est primordial d'étudier le comportement des moments magnétiques des spins dans les alliages  $ZrRh_{1-x}Cr_xSb$  ( $x=0.25, 0.5$  et  $0.75$ ). Nous avons donc répertorié dans le **tableau (V.4)** les valeurs des moments magnétiques totaux et partiels calculés par la méthode FP-LAPW en utilisant l'approximation PBE-GGA avec spin polarisé dans les sphères muffin-tin et dans les sites interstitiels de notre matériau.

**Tableau V.4** Les moments magnétiques totaux et locaux des composés  $ZrRh_{1-x}Cr_xSb$  ( $x=0.25, 0.5$  et  $0.75$ ). Toutes les valeurs sont en magnéton de bohr ( $\mu_B$ ).

	$M^{\text{total}}$	$M^{\text{Zr}}$	$M^{\text{Rh}}$	$M^{\text{Cr}}$	$M^{\text{Sb}}$	$M^{\text{interstitial}}$
<b>ZrRh<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>Sb</b>	3.00	0.07	-0.02	2.31	0.00	0.48
<b>ZrRh<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>Sb</b>	6.00	0.09	-0.02	2.46	-0.01	0.81
<b>ZrRh<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.75</sub>Sb</b>	9.00	0.08	-0.01	2.59	-0.01	1.09

Le **tableau (V.4)** donne les moments magnétiques totaux et interstitiels, ainsi que les moments magnétiques partiels pour chaque atome dans les alliages de Heusler. On observe clairement que l'atome Cr contribue fortement au moment magnétique total de l'alliage  $ZrRh_{1-x}Cr_xSb$  ( $x=0.25, 0.5$  et  $0.75$ ). La contribution de la région interstitielle est faible et les atomes Zr, Rh et Sb portent des moments magnétiques très faibles et négatifs. Les alliages  $ZrRh_{0.75}Cr_{0.25}Sb$ ,  $ZrRh_{0.5}Cr_{0.5}Sb$  et  $ZrRh_{0.25}Cr_{0.75}Sb$  possèdent un moment magnétique total  $3.00 \mu_B$ ,  $6.00 \mu_B$  et  $9.00 \mu_B$  respectivement. On note que le moment magnétique augmente avec l'augmentation de concentration. Les moments magnétiques totaux calculés sont entiers. La valeur entière du moment magnétique confirme encore que ces matériaux sont demi-métalliques ferromagnétiques.

### **V.7 Conclusion**

Dans le cadre de cette thèse on a étudié les différentes propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés ZrRh<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Sb (x=0.25, 0.5 et 0.75) à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité DFT. Les effets d'échange-corrélation quant à eux étant traités dans le cadre des approximations suivantes : GGA et GGA-mBJ.

Pour les propriétés structurales, les valeurs du paramètre de maille de ZrRhSb et ZrCrSb sont en bon accord avec les autres calculs. Les composés ZrRh<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Sb (x=0.25, 0.5 et 0.75) sont stables dans la phase ferromagnétique

On a utilisé les approximations GGA et GGA-mBJ pour calculer les structures de bandes et les densités d'états totales ZrRh<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>Sb, ZrRh<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>Sb et ZrRh<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.75</sub>Sb présentent un caractère demi-métallique parfait avec une structure de bande semi-conducteur à spin majoritaire et une polarisation de 100 %.

Les moments magnétiques sont principalement dus à l'orbitale 3d du Cr. En l'absence de travaux expérimentaux et théoriques, les présents résultats pour les alliages étudiés fournissent une estimation de ces matériaux qui peut être utile pour des études ultérieures.

Par conséquent, ZrRh<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Sb (x= 0.25, 0.5 et 0.75) est prédit comme un bon candidat prometteur pour explorer le ferromagnétique demi-métallique pour les applications pratiques de dispositifs spintronique.

**Références du chapitre v :**

- [1] De Groot, R. A., Mueller, F. M., Van Engen, P. G., & Buschow, K. H. J. (1983). New class of materials: half-metallic ferromagnets. *Physical Review Letters*, 50(25), 2024.
- [2] De Groot, R. A., Mueller, F. M., Van Engen, P. G., & Buschow, K. H. J. (1983). New class of materials: half-metallic ferromagnets. *Physical Review Letters*, 50(25), 2024.
- [3] Brooks, J. S., & Williams, J. M. (1975). Magnetic Hyperfine Interactions in the Ferromagnetic Heusler-Type Alloy  $Co_2TiSn$  Studied by Means of the Mössbauer Effect in  $^{119}Sn$ . *physica status solidi (a)*, 32(2), 413-417.
- [4] Graf, T., Felser, C., & Parkin, S. S. (2011). Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in solid state chemistry*, 39(1), 1-50.
- [5] Wollmann, L., Nayak, A. K., Parkin, S. S., & Felser, C. (2017). Heusler 4.0: tunable materials. *Annual Review of Materials Research*, 47, 247-270.
- [6] Galanakis, I. (2016), in Heusler Alloys: Properties, Growth, Applications, Springer Series in Materials Science No. 222, edited by C. Felser and A. Hirohata (Springer International Publishing, Switzerland,) Chap. 1, pp. 3–36.
- [7] Palmstrøm, C. J. (2016). Heusler compounds and spintronics. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 62(2), 371-397.
- [8] Fecher, G. H., Rausch, E., Balke, B., Weidenkaff, A., & Felser, C. (2016). Half-Heusler materials as model systems for phase-separated thermoelectrics. *physica status solidi (a)*, 213(3), 716-731.
- [9] Yu, J., Xia, K., Zhao, X., & Zhu, T. (2018). High performance p-type half-Heusler thermoelectric materials. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(11), 113001.
- [10] Hohenberg, P., & Kohn, W. J. P. R. (1964). Density functional theory (DFT). *Phys. Rev.*, 136, B864.
- [11] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.

- [12] Mun Wong, K., Alay-e-Abbas, S. M., Shaukat, A., Fang, Y., & Lei, Y. (2013). First-principles investigation of the size-dependent structural stability and electronic properties of O-vacancies at the ZnO polar and non-polar surfaces. *Journal of Applied Physics*, 113(1), 014304.
- [13] Mun Wong, K., Alay-e-Abbas, S. M., Fang, Y., Shaukat, A., & Lei, Y. (2013). Spatial distribution of neutral oxygen vacancies on ZnO nanowire surfaces: an investigation combining confocal microscopy and first principles calculations. *Journal of Applied Physics*, 114(3), 034901.
- [14] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K., Kvasnicka, D., & Luitz, J. (2001). wien2k. *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 60.
- [15] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- [16] Tran, F., & Blaha, P. (2009). Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Physical review letters*, 102(22), 226401.
- [17] Webster, P. J., & Ziebeck, K. R. A. (1988). Landolt-Börnstein—Group III Condensed Matter vol 19C.
- [18] Offernes, L., Ravindran, P., & Kjekshus, A. (2007). Electronic structure and chemical bonding in half-Heusler phases. *Journal of alloys and compounds*, 439(1-2), 37-54.
- [19] Benzoudji, F., Abid, O. M., Seddik, T., Yakoubi, A., Khenata, R., Meradji, H., ... & Ocak, H. Y. (2019). Insight into the structural, elastic, electronic, thermoelectric, thermodynamic and optical properties of MRhSb (M= Ti, Zr, Hf) half-Heuslers from ab initio calculations. *Chinese Journal of Physics*, 59, 434-448.
- [20] Murnaghan, F. D. (1944). The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30(9), 244-247.
- [21] Tyuterev, V. G., & Vast, N. (2006). Murnaghan's equation of state for the electronic ground state energy. *Computational materials science*, 38(2), 350-353.
- [22] Webster, P., & Ziebeck, K. (1986). Landolt-Börnstein New Series 1, III, Vol. 19c.

- [23] Dwight, A. E. (1974). Alloying behavior of Zirconium, Hafnium and the Actinides in several Series of isostructural compounds. *Journal of the Less Common Metals*, 34(2), 279-284.
- [24] Kaur, K., Kumar, R., & Rai, D. P. (2018). A promising thermoelectric response of HfRhSb half Heusler compound at high temperature: a first principle study. *Journal of Alloys and Compounds*, 763, 1018-1023.
- [25] Iyozzor, B., & Babalola, M. (2022). Half-metallic Characteristics of the Novel Half Heusler Alloys XCrSb (X= Ti, Zr, Hf). *Journal of the Nigerian Society of Physical Sciences*, 138-145.
- [26] Evers, C. B., Richter, C. G., Hartjes, K., & Jeitschko, W. (1997). Ternary transition metal antimonides and bismuthides with MgAgAs-type and filled NiAs-type structure. *Journal of alloys and compounds*, 252(1-2), 93-97.
- [27] Dwight, A. E. (1974). Alloying behavior of Zirconium, Hafnium and the Actinides in several Series of isostructural compounds. *Journal of the Less Common Metals*, 34(2), 279-284.
- [28] Kaur, K., Kumar, R., & Rai, D. P. (2018). A promising thermoelectric response of HfRhSb half Heusler compound at high temperature: a first principle study. *Journal of Alloys and Compounds*, 763, 1018-1023.
- [29] Çoban, C., Çiftçi, Y. Ö., & Çolakoğlu, K. (2016). Structural, electronic, elastic, optical, and vibrational properties of HfXSb (X= Co, Rh, Ru) half-Heusler compounds: an ab initio study. *Indian Journal of Physics*, 90(11), 1233-1241.

## *Conclusion générale*

Cette thèse avait comme but l'étude des caractéristiques structurales, magnéto-électroniques et mécaniques de  $Y_2MnZ$  et l'étude Demi-métallicité de l'alliage  $ZrRh_{1-x}Cr_xSb$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ ) en utilisant la méthode de premier principe FP-LAPW, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA). Cette méthode s'est avérée efficace pour l'étude des solides.

Premièrement, nous sommes intéressés à étudier les propriétés structurales de  $Y_2MnZ$  ( $Z=Al, Ga$  et  $In$ ) pour deux structures prototypes possibles de type  $Cu_2MnAl$  et de type  $Hg_2CuTi$  dans trois états : ferromagnétique (FM), non-magnétique (NM) et antiferromagnétique (AFM), les résultats ont montré que la structure de type  $Cu_2MnAl$  à l'état FM est plus stable par rapport à celle la structure de type  $Hg_2CuTi$  à l'état FM. Les valeurs relativement plus faibles de l'énergie de formation ( $E_f$ ) et l'énergie cohésive ( $E_c$ ) confirment la stabilité structurale de la structure de type  $Cu_2MnAl$  par rapport à la structure de type  $Hg_2CuTi$  et pourraient être expérimentalement synthétisés. Un calcul systématique est ainsi réalisé, pour déterminer les paramètres de réseaux, le module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivé ( $B'$ )

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

L'étude des propriétés électronique et magnétique des composés  $Y_2MnZ$  ( $Z=Al, Ga$  et  $In$ ), a montrer que les trois composés,  $Y_2MnAl, Y_2MnGa$  et  $Y_2MnIn$  présentent un comportement métallique pour la structure  $L2_1$  de type  $Cu_2MnAl$  et un comportement demi-métallique pour la structure  $XA$  de type  $Hg_2CuTi$  à un gap indirect dans la direction des spins majoritaire. Le moment magnétique total par formule unité pour ces alliages est  $2.00 \mu_B$ , ce qui est en parfait accord avec la règle de Slater Pauling  $M^t = Z^t - 18$ . La polarisation de spin au niveau de Fermi est élevée, pouvant atteindre jusqu'à 100% pour les trois matériaux.

Dans la deuxième partie de ce travail ce qui concerne l'analyse des résultats obtenus nous amène à dire que les trois alliages  $ZrRh_{0.75}Cr_{0.25}Sb, ZrRh_{0.5}Cr_{0.5}Sb$  et  $ZrRh_{0.25}Cr_{0.75}Sb$

sont stables dans la phase ferromagnétique. Les structures de bandes et les densités d'états totales pour  $\text{ZrRh}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$ ,  $\text{ZrRh}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$  et  $\text{ZrRh}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$  présentent un caractère demi-métallique parfait sont semi-conducteurs dans le canal spin up et métallique dans le canal spin down et a une bande interdite indirecte à des valeurs de gap 1.22 eV, 1.25 eV et 1.27 eV, respectivement par l'approximation mBJ-GGA.

On a fait une estimation de la polarisation en spin pour chaque composé, les résultats donnent une polarisation complète de 100%, Alors ces résultats confirment la demi-métallicité des composés  $\text{ZrRh}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$  ( $x=0.25, 0.5$  et  $0.75$ ).

Le moment magnétique total obtenu pour  $\text{ZrRh}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$ ,  $\text{ZrRh}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$  et  $\text{ZrRh}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$  est égale à  $3 \mu_B$ ,  $6 \mu_B$  et  $9 \mu_B$ . Ce moment magnétique est localisé principalement au niveau de l'atome du Chrome avec une valeur  $2 \mu_B$  alors que les atomes proches voisins du Zr, Rh et Sb possèdent un moment magnétique négligeable. Cette valeur entière du moment magnétique confirme le caractère demi-métallique de cet alliage.

À partir de tous ces résultats, il est évident que les composés Heusler étudiés sont des très bons candidats pour les futures applications dans les domaines de la spintronique.

Enfin, nous espérons que les résultats obtenus soit des modestes contributions à la littérature concernant ce sujet.

Perspectives, un prolongement intéressant de ce travail sera de calculer d'autres propriétés telle que, thermodynamique, thermoélectrique et Température de Curie et chercher d'autres alliage pour l'utilisation du spintronique.