

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique des matériaux

Par

ATBA Nassrine

Sur le thème

*Propriétés structurales, mécaniques, électroniques et
magnétique du demi-Heusler CoMnSi*

Soutenu le 20/06/2022 devant le jury composé de :

BENKHALED Nouria	Président	M.C.B	U . Saida	Président
KHELFAOUI Friha	Rapporteur	M.C.A	U. Saida	Encadreur
LABANI Fatima	Examineur	Dr.	U. Saida	Examineur
HOCINE Hayat	Examineur	M.A.A	U. Saida	Examineur

Année Universitaire 2021 – 2022

Remerciements

*Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidés durant cette période pour effectuer ce projet dans les meilleures conditions, et je tiens également à remercier vivement tous ceux qui m'ont fait preuve d'un grand esprit de collaboration et d'initiative tous les personnes qui m'apportent une aide précieuse par leurs suggestions et leurs conseils, ainsi que tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail trouvent ici l'expression de mes sincères gratitude. Je tiens à exprimer mes respects, mes connaissances et mes sincères remerciements à Dr **Khelfaoui Friha**, maître de conférences à l'université de Saida, qui m'a encadrée et qui m'a guidée pendant l'élaboration de ce travail, ainsi qu'à mon Co-encadreur Dr. **Labani Fatima** pour ses précieux conseils et son aide durant toute cette période.*

*Enfin, je tiens également à remercier les membres **du jury** pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.*

Dédicaces

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui. Quels que soient les termes embrassés. Je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

- *A l'homme, mon précieux Offre du dieu. Qui doit ma vie, ma Réussite et tout mon respect : **mon cher père***
- *A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : **mon adorable mère***
- *A mon frère **anis** et ma chère sœur **Nermine**, qui n'ont pas cessée de me conseiller, m'encourager et me soutenir tout au long de mes études. Que Dieu les protèges et leurs Offre la chance et le bonheur.*
- *A tous mes amis que j'ai connus jusqu'à maintenant. Merci pour leurs amours et leurs encouragements. Sans oublier mes professeurs pour leurs soutiens moraux, leurs Patiences et leurs compréhensions durant tout le long de ces années.*
- *A tous ceux qui me sont chers, à tous ceux qui m'aiment, A tous ceux que j'aime, Je dédie ce travail.*

Sommaire :

DEDICACE	i
REMERCIEMENTS :.....	ii
SOMMAIRE :	iii
LISTE DES FIGURES :.....	VI
LISTE DES TABLEAUX :	VIII
INTRODUCTION GENERALE	1
METHODE FP-LAPW ET CODE WIEN2K	4
MAGNETISME ET ALLIAGES HEUSLER	27
RESULTATS ET DISCUSSIONS	45
CONCLUSION GENERALE	60
RESUME	67
<i>INTRODUCTION GENERALE</i> -----	1
CHAPITRE I: METHODE FP-LAPW ET CODE WIEN2K -----	4
I.1. Introduction : -----	5
I.2. Matériau comme un système quantique :-----	6
I.3. Approximation de Born Oppenheimer :-----	7
I.4. Approximation de Hartree : -----	8
I.5. Approximation de Hartree-Fock : -----	9
I.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT : -----	10
I.6.1. Densité électronique : -----	11
I.6.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn : -----	11
I.6.3. Équations de Kohn-Sham : -----	12
I.6.4. Fonctionnelle d'échange et de corrélation :-----	13
I.7. Approximation de la densité locale (LDA) :-----	13
I.8. Approximation de la densité de spin locale LSDA :-----	14
I.9. Approximation du gradient généralisé (GGA) :-----	14
I.10. Résolution auto cohérente des équations de Kohn et Sham : -----	15
I.11. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW :-----	16
I.11.1. Introduction : -----	16
I.11.2. Méthode APW : -----	17

I.11.3. Méthode LAPW : -----	19
I.11.4. Rôle des énergies de linéarisation <i>El</i> : -----	21
I.11.5. Développement de la LAPW en orbitales locales : -----	21
I.11.6. Méthode LAPW+LO :-----	22
I.11.7. Méthode APW+LO : -----	22
I.11.8. Concept de la méthode FP-LAPW : -----	23
I.12. Code WIEN2k :-----	24
I.12.1. Initialisation : -----	24
I.12.2. Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant) :-----	24
I.12.3. La détermination des propriétés : -----	25
CHAPITRE II: MAGNETISME ET ALLIAGES HEUSLER -----	.27
II.1. Introduction : -----	28
II.2. Origines des moments magnétiques : -----	28
II.3. Comportement magnétiques des matériaux : -----	30
II.3.1. Matériaux Diamagnétiques (DM) : -----	30
II.3.2. Matériaux Paramagnétiques (PM) :-----	31
II.3.3. Matériaux Ferromagnétiques (FM) :-----	31
II.3.4. Matériaux Ferrimagnétiques (FIM) : -----	31
II.3.5. Matériaux Antiferromagnétiques (AFM) :-----	32
II.4. Généralités sur les alliages Heusler :-----	32
II.4.1. Introduction : -----	32
II.4.2. Alliages Heusler :-----	33
II.4.3. Alliages demi-Heusler (XYZ) :-----	33
II.4.4. Alliages Heusler complets (X ₂ YZ) : -----	34
II.4.5. Composés Heusler quaternaires :-----	35
II.4.6. Heusler désordonné -----	36
II.5. Comportement magnétique des alliages Heusler : -----	36
II.6. Ferromagnétisme demi-métallique : -----	37
II.7. Comportement de Slater-Pauling : -----	40
II.8. Applications des alliages Heusler :-----	42
II.9. Conclusion : -----	43

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	45
III.1. Introduction :	45
III.2. Détail de calcul :	46
III.3. Propriétés structurales :	47
III.3.1. Energie totale et paramètres de maille :	48
III.4. Propriétés élastiques :	50
III.4.1. Vitesses d'ondes acoustiques isotropes et température de Debye :	52
III.4.2. Energie de formation	53
III.5. Propriétés électroniques :	54
III.5.1. Structure de bande :	54
III.5.2. Densité d'états électroniques :	57
III.6. Propriétés magnétiques :	57
III.7. Polarisation de spin :	58
CONCLUSION GENERALE :	59
Références bibliographiques :	61
RESUME :	66

Liste des figures :

Figure I.1 : Mise en œuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.....	8
Figure I.2 : (a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle ; (b) : système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.	13
Figure I.3 : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	16
Figure I.4 : Division de la cellule unitaire en sphères atomiques et régions interstitielles.	18
Figure I.5 : Organigramme des programmes du code WIEN2K.	26
Figure II.1 : Moment magnétique.	28
Figure II.2 : Comportement magnétique des matériaux (a) effet de l'orientation du moment, (b) effet de l'aimantation, (c) effet de la susceptibilité magnétique.	30
Figure II.3 : Tableau périodique montre les éléments X, Y et Z typiques dans les composés de Heusler.	33
Figure II.4 : Une représentation schématique du sel de roche, de la structure du type Zinc-blende et demi-Heusler.	34
Figure II.5 : Représentation de diverses structures d'alliages Heusler complets.....	35
Figure II.6 : Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles des composés Heusler quaternaires (a) type 1, (b) type 2 et (c) type 3	36
Figure II.7 : (a) composé demi-Heusler de la formule XYZ (b) composé Heusler complet de formule X ₂ YZ.....	37
Figure II.8 : Illustration schématique de la densité d'états pour : (a) un métal, (b) un semi-métal, (c) un métal (spin polarisé), (d) un composé ferromagnétique, (e) un composé ferromagnétique demi-métallique, et (f) un composé ferrimagnétique demi-métallique. (↑) Spin majoritaire, (↓) spin minoritaire.	38
Figure II.9 : Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un matériau (a) non ferromagnétique, (b) ferromagnétique et (c) demi-métallique ferromagnétique.	39
Figure II.10 : Structure de bande pour un demi-métal.	39
Figure II.11 : Courbe de Slater-Pauling pour les métaux de transition, de certains de leurs alliages binaires et des alliages Heusler à base de Co.....	40
Figure II.12 : Variation du moment magnétique en fonction du nombre d'électrons de valence par unité de formule pour les alliages Heusler (à droite) et demi-Heusler (à gauche).	41
Figure III.1 : Structures cristallines de composé Demi-Heusler CoMnSi: (a) type I, (b) type II, (c) type III.....	48

Figure III.2 : <i>Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA.</i>	49
Figure III.3 : <i>Structure de bande électronique des spins majoritaires (a) et minoritaires (b) de l'alliage demi-Heusler CoMnSi avec le paramètre de maille d'équilibre.</i>	55
Figure III.4 : <i>Densités d'état totales et partielles des spins majoritaires (up) et minoritaires (dn) de l'alliage demi-Heusler CoMnSi avec le paramètre de maille d'équilibre</i>	57
Figure III.5 : <i>Diagramme schématique montre l'hybridation des orbitales d-d avec l'ouverture de la bande interdite. Comme nous le savons, les orbitales d sont dégénérées en 5 états 3 états $d-t_{2g}$ et 2 états $d-e_g$.</i>	56

Liste des tableaux :

Tableau II.1 : <i>Comportement magnétique des matériaux (a) effet de l'orientation du moment, (b) effet de l'aimantation, (c) effet de la susceptibilité magnétique des matériaux (a) effet de l'orientation du moment, (b) effet de l'aimantation, (c) effet de la susceptibilité</i> -----	32
Tableau II.2 : <i>Positions des atomes pour les trois configurations possibles pour les alliages Heusler quaternaires $XX'YZ$.</i>	36
Tableau III.1 : <i>Valeurs des RMT en u.a pour les différents atomes Co, Mn, et Si.</i>	46
Tableau III.2 : <i>Généralité des éléments du composé CoMnSi</i> -----	48
Tableau III.3 : <i>Différents types de la structure pour le composé CoMnSi.</i>	47
Tableau III.4 : <i>Paramètre de maille a (Bohr), le volume de la maille, le module de compressibilité B (GPa), sa dérivée B' et L'énergie totale (eV) de l'alliage CoMnSi.</i>	49
Tableau III.5 : <i>Constants élastiques (C11, C12, C44) et Module de compressibilité B pour le composé CoMnSi.</i>	53
Tableau III.6 : <i>Module de cisaillement G, Module d'Young E, Paramètre anisotrope A, rapport B / G et coefficient de Poissonv pour le demi-Heusler CoMnSi</i> -----	52
Tableau III.7 : <i>Vitesses de propagation du son moyenne, longitudinal et transversal (v_m, v_l et v_t), respectivement en m/s, et température de Debye θ_D(en K), la température de fusion θ_f(en K)</i> -----	54
Tableau III.8 : <i>Energies totales calculées des atomes Mn ,Co et Si, et de composé MnCoSi et son enthalpie de formation (ΔH_{form}) en (Ry)</i> -----	55
Tableau III.9 : <i>Valeurs des gaps énergétiques E_g et G_{HM} et valeurs des énergies E_{VBM} et E_{CBM} pour le composé CoMnSi en employant l'approximation GGA</i> -----	58
Tableau III.10 : <i>Moments magnétiques total et partiels en (μ_B) du composé demi-Heusler CoMnS</i> -----	58

Introduction générale

Introduction générale :

Le développement technologique et industriel dépend beaucoup de la recherche des nouveaux matériaux et alliages à partir du tableau périodique des éléments en se basant sur la loi naturelle qui affirme que la combinaison de deux matériaux différents ne présente pas une combinaison de leurs propriétés mais donne plutôt naissance à des caractéristiques nouvelles propres à l'alliage[1].

La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans l'amélioration des applications technologiques. Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques...etc.

Les alliages Heusler ont été découverts par Friedrich Heusler au début du XXème siècle. Leur principale caractéristique était alors d'être un alliage ferromagnétique sans qu'aucun de leurs constituants ne le soit (le premier matériau était composé de Cu, Mn et Al ; le Cu_2MnAl). Cet état magnétique est dû à un arrangement et une distribution particulière de certains atomes qui joue un rôle majeur sur leurs propriétés physiques.

Depuis la prédiction de la demi-métallicité de l'alliage Heusler NiMnSb par De Groot et *al.* en 1983[2], l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à avoir des intérêts à la fois théoriques et expérimentaux et surtout en spintronique. En passant de l'électronique basée sur le contrôle de courants de charges, électrons de charge négative et trous de charge positive, vers un nouveau concept appelé l'électronique de spin, ou spintronique, domaine émergent qui projette d'utiliser le spin des électrons comme un degré de liberté supplémentaire pour générer des fonctionnalités nouvelles et modernes. Plusieurs alliages Heusler ont été ensuite prédits par des calculs *ab-initio*.

Les méthodes *ab-initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés physiques des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses où même irréalisables en laboratoire. Parmi ces méthodes *ab-initio*, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) qui est l'une des méthodes les plus précises actuellement pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), élaborée par Hohenberg et Kohn dans les années soixante[3, 4], Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode FP-LAPW est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe.

Introduction générale

Notre objectif est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques du composé demi-Heusler *CoMnSi*.

Ce mémoire est développé en trois chapitres principaux. Le premier chapitre (I) décrira une présentation détaillée de l'ensemble des fondements de la DFT, les théorèmes de Hohenberg et Kohn, les équations de Kohn et Sham, le calcul de l'énergie d'échange corrélation ces différentes approximations telles que la GGA ainsi que la méthode FP-LAPW et le code Wien2k[5]. Le second chapitre (II) est consacré à des rappels concernant les différents types de comportement des matériaux vis-à-vis du champ magnétique interne : diamagnétique, paramagnétique, antiferromagnétique, ferromagnétique ainsi que des généralités sur les alliages Heusler. Le troisième chapitre (III) résume nos résultats et leurs interprétations et nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale.

Chapitre I
Méthode FP-LAPW et
code Wien2k

I.1. Introduction :

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique.

Le problème qui se pose dans cette étude est la résolution de l'équation de Schrödinger qui définit le système de chaque matériau ce qu'on appelle le système à plusieurs corps ou N corps qui est impossible à résoudre analytiquement, l'équation de Schrödinger peut ensuite être simplifiée grâce à l'approximation de *Born Oppenheimer*(BO) qui découple le mouvement des électrons et des noyaux.

Une deuxième approche en ce sens a été développée en 1928 par Douglas Hartree. Il proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes. La méthode de champ auto-cohérent (self consistent Field) était née par la suite.

En 1930 John Slater et Vladimir Fock introduiraient le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde (développé par Wolfgang Pauli) dans la méthode Hartree. La méthode **Hartree-Fock** n'est devenue réellement utilisée qu'à partir des années cinquante, avec l'invention de l'ordinateur, qui a permis d'élargir largement les possibilités d'applications. Malheureusement, l'approximation Hartree-Fock est insuffisante pour permettre un calcul précis des Propriétés.[6]

Ensuite une nouvelle théorie a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par **Hohenberg, Kohn et Sham** qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (*DFT*). Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono corps (ou, à la rigueur, bicorps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme par exemple l'énergie.

Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul de l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons.

Actuellement le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'avancement des matériaux.

I.2. Matériau comme un système quantique :

Le point de départ pour étudier les propriétés électroniques des matériaux d'un point de vue théorique est la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t) \quad \text{I-1}$$

Ici, $\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)$ est la fonction d'onde de toutes les particules et \hat{H} est l'Hamiltonien du système.

En principe, tous les matériaux solides et ces propriétés peuvent être étudiés théoriquement par la résolution l'équation de Schrödinger indépendante du temps dans le cas non relativiste :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad \text{I-2}$$

$$\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad \text{I-3}$$

Les particules pour les systèmes d'intérêt sont les électrons et les noyaux, pour un matériau donné avec M noyaux et N électrons, ψ est une fonction de 3N coordonnées de position et N coordonnées de spin pour les N électrons, 3M coordonnées de position et M coordonnées de spin pour les M noyaux. Au total, ψ correspond donc à 3(M + N) variables continues et (M+N) coordonnées discrets [7].

L'Hamiltonien du système s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{N-e} + \hat{V}_{e-e} \quad \text{I-4}$$

$$\hat{T}_N = - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 : \text{l'énergie cinétique totale des noyaux}$$

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 : \text{l'énergie cinétique totale des électrons}$$

$$\hat{V}_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} : \text{l'énergie potentielle d'attraction entre les noyaux}$$

$$\hat{V}_{N-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_J|} : \text{l'énergie potentielle d'attraction noyaux - électrons}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{l'énergie potentielle d'attraction entre les électrons}$$

e : Est la charge de l'électron

M_I : Est la masse du noyau

m_e : Est la masse de l'électron

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$: Est étant la constante de Planck

∇_i^2 : Est l'opérateur de Laplace pour le $i^{\text{ème}}$ électron : $\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$

∇_I^2 : Est l'opérateur de Laplace pour le $i^{\text{ème}}$ noyau : $\nabla_I^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_I^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_I^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_I^2}$

$|\vec{R}_I - \vec{R}_J|$: Est la distance noyau-noyau

$|\vec{r}_i - \vec{R}_J|$: Est la distance noyau-électron

$|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$: Est la distance électron-électron

La résolution de l'équation de Schrödinger nous permet d'obtenir toutes les informations sur le système qui sont compris dans sa fonction d'onde[8]. La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (I-1) n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes. Vu le grand nombre de variables, ce problème est connu en physique théorique sous le nom problème à plusieurs corps, et c'est impossible à résoudre cette équation et nous devons donc passer par des approximations.

I.3. Approximation de Born Oppenheimer :

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde ψ c'est pour cela elle est dite adiabatique[9].

Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû au rapport de masses (la masse du proton est 1836 supérieure à celle de l'électron)[10]. L'énergie cinétique des noyaux est ainsi négligée, et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante. Cette dernière peut être choisie comme une nouvelle origine des énergies [10]. L'Hamiltonien électronique s'écrit :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{N-e} + \hat{V}_{e-e} \quad \text{I-5}$$

La fonction d'onde sous forme d'un produit de deux fonctions d'onde :

$$\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = \varphi_N(\vec{R}_I) \psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad \text{I-6}$$

Où φ_N est la fonction d'onde des noyaux figés de positions \vec{R}_I . ψ_e est la fonction d'onde électronique dépend des coordonnées électroniques \vec{r}_i et paramétriquement des coordonnées nucléaires \vec{R}_I [11]. L'équation de Schrödinger pour les électrons s'écrit :

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad \text{I-7}$$

Cette approximation a réduit le degré de complexité du problème, mais la résolution de cette équation reste encore difficile à résoudre car pour un système à N électrons elle dépend de

3N coordonnées d'espace et de N coordonnées de spin. Toutes ces équations constituent le problème électronique. Si on résout ce problème, il devient ensuite possible de résoudre le mouvement des noyaux.

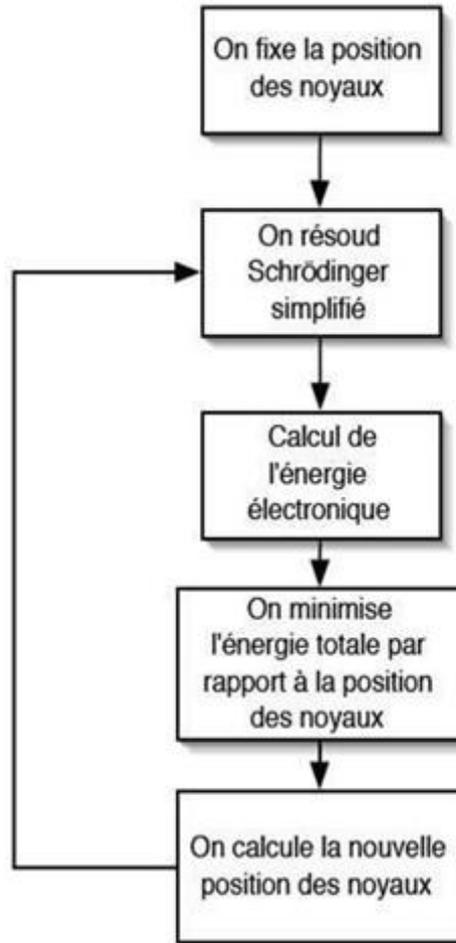


Figure I.1 : Mise en œuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.

I.4. Approximation de Hartree :

L'approximation de Hartree en 1928, consiste à considérer que les électrons sont indépendants, chacun d'eux se déplace dans un champ moyen créé par les autres électrons et par les noyaux:

L'Hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H}_e = \sum_i h_i \quad \text{I-8}$$

h_i : L'Hamiltonien à un électron qui s'écrit :

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_i(\vec{r}) \quad \text{I-9}$$

$$\hat{V}_i(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad \text{I-10}$$

$\hat{V}_{ext}(\vec{r})$: Est le potentiel pour le $i^{ème}$ électronreprésente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux dans le système. $\hat{V}_i(\vec{r})$: est le potentiel de Hartree, il remplace l'interaction électrostatique électrons-électrons avec tous les autres électrons.

La densité d'électrons $\rho(\vec{r})$ dans l'équation est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N |\phi_j(\vec{r})|^2 \quad \text{I-11}$$

Où : la somme est faite sur les N états mono-électroniques occupés. La fonction d'onde comme le produit de fonctions d'ondes mono-électroniques

$$\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1) \dots \phi_N(\vec{r}_N) \quad \text{I-12}$$

Dans ce cas, chacune de ces fonctions d'onde mono-électroniques est alors une solution de l'équation de Schrödinger à une particule qui s'écrit sous la forme :

$$h_i(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad \text{I-13}$$

La résolution de l'équation doit se faire de manière auto-cohérente.

La fonction d'onde représentée par l'équation n'est pas encore complète, car elle ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli qui stipule que, comme les électrons sont des «fermions», la fonction d'onde doit changer de signe si nous échangeons les variables de deux électrons, Ce principe est équivalent à la déclaration que deux électrons ne peuvent pas occuper le même état électronique [12].

La fonction d'onde antisymétrique doit vérifier :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_i, \vec{r}_j \dots \vec{r}_N) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_j, \vec{r}_i \dots \vec{r}_N) \quad \text{I-14}$$

I.5. Approximation de Hartree-Fock :

Contrairement à l'approche précédente, dans cette approche, appliquée pour la première fois aux atomes en 1930, on ne fait aucune approximation sur l' Hamiltonien. En revanche, on suppose que la fonction d'onde peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater qui s'écrit : [13, 14].

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2) & \dots & \phi_1(\vec{r}_N) \\ \phi_2(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \phi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\vec{r}_1) & \phi_N(\vec{r}_2) & \dots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad \text{I-15}$$

Ce qui est la façon la plus simple de respecter le principe d'exclusion de Pauli. Les équations mono-électroniques de Fock s'écrivent :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_i(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) + \int d\vec{r}' V_X(\vec{r}, \vec{r}') \phi_i(\vec{r}') = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad \text{I-16}$$

En simplifiant l'équation :

$$h_i \phi_i(\vec{r}) + \int d\vec{r}' V_X(\vec{r}, \vec{r}') \phi_i(\vec{r}') = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad \text{I-17}$$

$$V_X(\vec{r}, \vec{r}') = - \sum_j \frac{\phi_j^*(\vec{r}') \phi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad \text{I-18}$$

$\hat{V}_i(\vec{r})$: est le potentiel de Hartree

V_X : Dans l'équation est appelé le potentiel d'échange de Fock

Physiquement, le potentiel V_X découle précisément du principe d'exclusion de Pauli, et empêche deux électrons d'occuper le même état quantique. Cet ensemble d'équations est auto-cohérent (via le terme de Hartree et le terme non local de Fock). L'évaluation du potentiel V_X implique une intégration sur la variable supplémentaire r' Ce qui complique énormément la solution pratique des équations de Hartree – Fock [15]. Le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

I.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT :

Le concept de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Les électrons dépendants de $3N$ coordonnées d'espace sont remplacés par leur densité $\rho(\vec{r})$ qui ne dépend plus que de 3 variables ; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul de l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. C'est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides [16].

Avant d'aborder les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la densité, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

I.6.1. Densité électronique :

La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N (nombre total d'électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace [16].

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad \text{I-19}$$

$$\rho(r = \infty) = 0 \quad \text{I-20}$$

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire $d\vec{r}$.

I.6.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn

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

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad \text{I-21}$$

Théorème 2 : La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de l'état fondamental [17].

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})] \quad \text{I-22}$$

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

$$\left. \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{\rho_0} = 0 \quad \text{I-23}$$

L'énergie totale E d'un système à N électrons dans son état fondamental en présence d'un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ peut être déterminée uniquement par sa densité électronique $\rho(\vec{r})$ et peut être écrite sous la forme :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{I-24}$$

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

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad \text{I-25}$$

$F[\rho(\vec{r})]$: Est la fonctionnelle de la densité pour n'importe quel système à plusieurs électrons. En fait, il n'y a pas une formule explicite pour la fonctionnelle et notamment ce sont les fonctionnelles de l'énergie cinétique des électrons $T[\rho(\vec{r})]$ et $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ du potentiel d'interaction électron-électron qui sont inconnues.

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent donc un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale cependant, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho(\vec{r})]$. Il est alors nécessaire de trouver des approximations suffisamment « exactes » permettant de traiter $E[\rho(\vec{r})]$ [18].

I.6.3. Équations de Kohn-Sham :

En 1965 Kohn et Sham (KS) [4] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ils ont considéré l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif V_{eff} . Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie **Hohenberg et Kohn** peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad \text{I-26}$$

Où : $T_0[\rho(\vec{r})]$: Est l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction,

$E_H[\rho(\vec{r})]$: Désigne le terme de Hartree des électrons,

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$: Dst l'énergie d'échange-corrélation

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons sans interaction ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange-corrélation

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = [T[\rho(\vec{r})] - T_0[\rho(\vec{r})]] + [V_{ee}[\rho(\vec{r})] - E_H[\rho(\vec{r})]] \quad \text{I-27}$$

Donc l'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham de façon cohérente est de la forme :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})\right)\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}) \quad \text{I-28}$$

Où le potentiel effectif est défini par :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad \text{I-29}$$

$V_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}'$: est le potentiel de Hartree des électrons

$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$: est le potentiel d'échange et de corrélation

$\varphi_i(\vec{r})$: sont les états d'une seule particule et la densité électronique est donnée par la somme des orbitales occupées

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{occ} |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad \text{I-30}$$

Les équations correspondant aux équations de Kohn-Sham peuvent se résumer comme suit :

$$\begin{cases} \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \\ V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \\ \rho(\vec{r}) = \sum_{occ} |\phi_i(\vec{r})|^2 \end{cases} \quad \text{I-31}$$

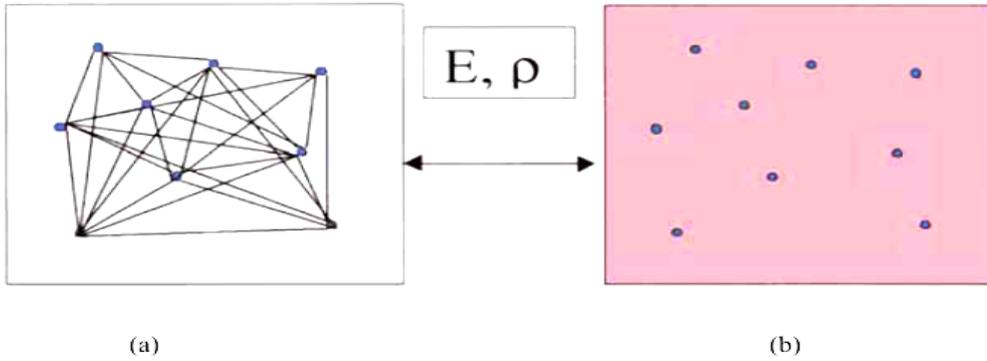


Figure I.2 : (a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle ; (b) : système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.

I.6.4. Fonctionnelle d'échange et de corrélation :

La seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans le formalisme de **Kohn** et **Sham** est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. La résolution des équations de Kohn et Sham n'est possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation. Les approximations les plus utilisées sont : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

I.7. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA) consiste à traiter un système inhomogène, comme localement homogène [19, 20](gaz uniforme d'électrons en interaction où ρ est constante) ; par suite l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un point r , négligeant toute influence de l'inhomogénéité du système (on considère que la densité varie très lentement).

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r}))d\vec{r} \quad \text{I-32}$$

Où $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron appartenant à un gaz d'électrons de densité uniforme ρ . Il existe également une version de la LDA qui permet de prendre en compte le spin électronique : c'est l'approximation de la densité de spin locale.

Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r})))}{\delta\rho(\vec{r})} \quad \text{I-33}$$

I.8. Approximation de la densité de spin locale LSDA :

Afin de rendre compte des effets de polarisation de spin, le principe de la LDA a été par la suite généralisé pour donner la LSDA 'Local Spin Density Approximation', en modifiant la fonctionnelle de la densité pour prendre en compte les deux états de spin

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow)d\vec{r} \quad \text{I-34}$$

Bien qu'elle soit très performante, le problème de l'approximation de la densité locale est qu'elle ne convient pas pour décrire des systèmes contenant de fortes délocalisations électroniques. De plus, certaines erreurs du fait que les densités électroniques ne sont généralement pas uniformes localement, sont systématiques. Par exemple, dans le cas des cristaux, la LDA a tendance à sous-estimer les longueurs de liaison et à conduire à des énergies de cohésion trop importantes.

I.9. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA [21, 22]. Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ mais aussi de son gradient $|\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|$ pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons. Elle s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA} = \int f[\rho(\vec{r}), |\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|]d\vec{r} \quad \text{I-35}$$

Les différentes GGA qui existent, diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle $f[\rho(\vec{r}), |\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|]$. La forme de GGA la plus souvent employée est celle proposée par Perdew-Burke et Ernzerhof en 1996 [23-25].

L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas et elle est connue pour donner de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques. Les systèmes avec de fortes variations de densité électronique sont ainsi décrits plus correctement.

I.10. Résolution auto cohérente des équations de Kohn et Sham :

Pour simplifier les calculs, on résout les équations de Kohn-Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure (I-3), on commence par une densité d'essai ρ_{in} pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcul les équations de Kohn-Sham, et en résolvant les équations pour obtenir les orbitales de Kohn-Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité ρ_{out} . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités de charge ρ_{in} et de ρ_{out} la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad \text{I-36}$$

i : représente la $i^{ème}$ itération.

α : un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à la convergence soit réalisée. On peut représenter cette procédure par un schéma. Après la résolution des équations de Kohn et Sham, l'énergie totale du système dans un état fondamental est donnée par :

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^{N_e} \varepsilon_i - \iint \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' d^3\vec{r} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] - \int \rho(\vec{r}) \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} d^3\vec{r} \quad \text{I-37}$$

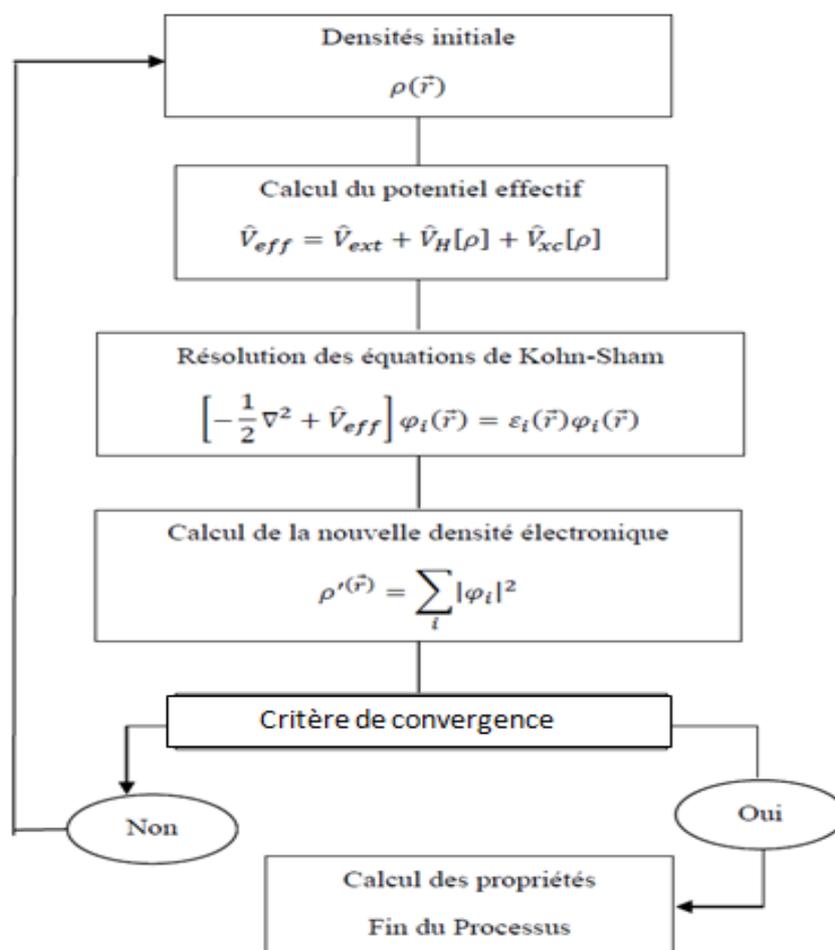


Figure I.3 : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

I.11. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW :

I.11.1. Introduction :

Une fois les fonctionnelles d'échange et de corrélation sont connues, il est théoriquement possible de résoudre les équations de Kohn et Sham. Cependant la résolution d'un système constitué d'un nombre infini d'électrons qui circulent dans un potentiel effectif généré par un nombre infini de noyaux ou d'ions, est loin d'être évident. Il est donc indispensable de faire appel à des méthodes numériques complexes.

La résolution des équations de Kohn et Sham se fait par plusieurs méthodes numériques. Nous basons notre étude, dans ce chapitre, sur les concepts fondamentaux de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées [26]. Cette dernière est une technique utilisée pour résoudre les équations Kohn et Sham de la DFT. En effet, diverses méthodes sont utilisées pour déterminer la structure électronique des solides : les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement des données fondamentales, les méthodes semi-empiriques où on doit utiliser dans les calculs plus des données fondamentales, des résultats expérimentaux, et

finalement, les méthodes empiriques dont les calculs ne peuvent être effectués que par des résultats expérimentaux.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes ab-initio basées sur des concepts théoriques, c'est-à-dire sans paramètres ajustés sur l'expérience. Ces méthodes sont dites de premiers principes car leurs calculs sont faits à partir des premières informations qu'on a sur les interactions entre les électrons et les noyaux des atomes qui constituent le solide. Parmi ces méthodes on trouve la LCAO [27, 28], OPW [28, 29], APW [15]...etc.

Les méthodes qui ont permis de gagner beaucoup de temps de calcul, sont les méthodes linéarisées de Andersen [26] : Ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) et orbitales « Muffin-Tin » linéarisées (LMTO).

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [26], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite : méthode des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [3-8]. Pour bien comprendre la méthode LAPW, il faut savoir d'abord les principes sur lesquels repose la méthode APW qu'elle en dérive.

I.11.2. Méthode APW :

En 1937, Slater [15] a présenté la méthode des ondes planes augmentées qui base sur l'idée principale suivante : « le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaires à ceux d'un atome isolé ». D'où on peut tirer les deux conclusions suivantes :

-Le potentiel et les fonctions d'ondes présentent une symétrie sphérique et ils varient fortement au voisinage du noyau.

-Entre les atomes, c'est-à-dire loin du noyau, le potentiel et les fonctions d'ondes peuvent être considérés comme étant lisses (approximation muffin tin).

En conséquence, l'espace est divisé en deux régions distinctes : des sphères centrées sur les sites atomiques de rayons RMT et une région interstitielle (figure I.4). De ce fait, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : des solutions radiales de l'équation de Schrödinger dans la sphère de rayon RMT et des ondes planes dans la région interstitielle.

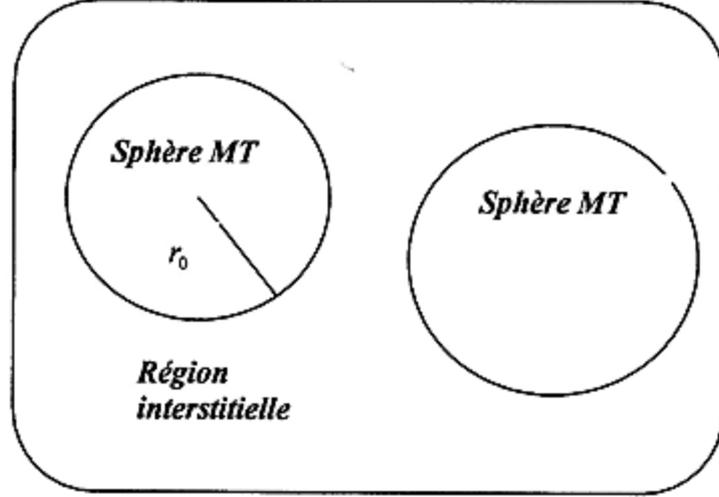


Figure I.4 : Division de la cellule unitaire en sphères atomiques et régions interstitielles.

D'après l'approximation *muffin-tin*, la fonction d'onde $\varphi(r)$ est de la forme :

$$\begin{cases} \varphi(r) = \sum_{l,m} A_{l,m} U_l(r) Y_{l,m}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère } R_{MT} \\ \varphi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(K+G)r} & \text{hors de la sphère } R_{MT} \end{cases} \quad \text{I-38}$$

Où Ω est le volume de la cellule unitaire, $A_{l,m}$ et C_G sont des coefficients de développement $Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques et U_l la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui est donnée par :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad \text{I-39}$$

$V(r)$: Est la composante sphérique du potentiel dans la sphère (potentiel Muffin-Tin) et E_l est l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur de la sphère. L'orthogonalité de ces fonctions disparaît à la limite de la sphère [30] comme c'est montré dans l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad \text{I-40}$$

Telles que U_1 et U_2 des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement est construit par intégration par parties de cette équation.

Slater considère que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant, c'est-à-dire dans la région interstitielle, tandis que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très satisfaisante pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, mais non applicable pour les matériaux asymétriques. Pour assurer la continuité de la fonction à la surface de la sphère *MT*, les coefficients $A_{l,m}$ doivent être développés en fonction des

coefficients C_G des ondes planes de la région interstitielle. Ces coefficients sont ainsi exprimés de la façon suivante:

$$A_{l,m} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_1(R_{MT})} \sum_G C_G j_l(|K + G|R_{MT}) Y_{l,m}^*(\vec{K} + G) \quad \text{I-41}$$

L'origine est prise au centre de la sphère de rayon R_{MT} , et ainsi les coefficients sont exprimés en fonction des coefficients des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_1 sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions d'indice G deviennent ainsi compatibles aux fonctions radiales dans les sphères, et on obtient donc des ondes planes augmentées APW. Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger pour les énergies E_1 seulement. En conséquence, l'énergie E_1 doit être égale à celle de la bande d'indice G , ce qui signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

Le problème de la méthode APW est qu'on trouve dans le dénominateur de la fonction $U_l(R_{MT})$ le paramètre E_1 qui peut prendre la valeur zéro à la surface de la sphère MT, entraînant ainsi une séparation entre les fonctions radiales et les fonctions d'onde plane. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, les plus répandues sont celles de Koelling [31] et Andersen [26].

La modification d'Andersen consiste à représenter les fonctions d'ondes à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie E_1 , soit donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

I.11.3. Méthode LAPW :

Une fois les fonctions de base et leurs dérivés sont rendues continus selon qu'elles sont devenues des fonctions radiales à énergie E_1 fixe, on se retrouve devant un schéma plus flexible et plus précis de la structure de bande des solides qui est : la méthode LAPW. La LAPW a vécu donc un grand succès après l'amélioration de la linéarisation introduite par Andersen, on cite maintenant quelques principes de la LAPW dont les détails se trouvent dans l'ouvrage de D. Singh [32].

Dans la méthode LAPW, à l'intérieur de la sphère atomique MT, les fonctions d'ondes sont présentées sous forme de combinaison linéaire des solutions radiales $U_l(r)Y_{l,m}(r)$ et de leurs dérivées $U_l'(r)Y_{l,m}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U sont définies comme dans l'équation (I-40) de la méthode APW et les fonctions dérivées U' doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = U_l(r) \quad \text{I-42}$$

Les LAPWs sont des ondes planes dans la zone interstitielle de la cellule unitaire qui atteignent les fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères avec la condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la frontière. Dans cette méthode, aucune approximation de forme n'est faite, raison pour laquelle on désigne souvent ce procédé par le « tout potentiel LAPW » (Full Potential FP-LAPW). Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(K+G)r} & r > R_{MT} \\ \sum_{l,m} [A_{l,m} U_l(r) + B_{l,m} U_l'(r)] Y_{l,m}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad \text{I-43}$$

Où les coefficients $B_{l,m}$ correspondant à la fonction $U_l'(r)$ sont de même nature que les coefficients $A_{l,m}$.

Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans la région interstitielle comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. 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 APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée et de l'énergie E :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) U_l'(E, r) + 0((E - E_l)^2) \quad \text{I-44}$$

Telle que $0((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

Avec cette procédure, la méthode LAPW a assuré la continuité de la fonction d'onde à la frontière de la sphère MT, mais concernant les calculs, ces derniers perdent leur précision par rapport à la méthode APW. 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 bande de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré ces erreurs, les fonctions d'ondes augmentées linéairement LAPW forment une bonne base pour obtenir toutes les bandes de valence dans un intervalle d'énergie relativement large et cela pour une seule valeur de l'énergie E_l . Si ceci est impossible, on peut diviser la fenêtre énergétique en deux parties, ce qui présente une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l prend la valeur nulle à la surface de la sphère, sa dérivée U_l' sera différente de zéro, ce qui résout le problème de continuité à la surface de la sphère MT dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubler 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_{11} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N = 2$ et E_{11} proche de E_{12} , 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 [33] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base utilisée sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

I.11.4. Rôle des énergies de linéarisation E_l :

Les fonctions d'onde augmentées U_l et U_l' doivent satisfaire à la condition qu'elles soient orthogonales aux états de cœur dans 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 . En conséquence, on risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Le problème du non orthogonalité de quelques états de cœur n'est pas traité par la méthode APW, et l'utilisation de la méthode FP-LAPW nous oblige de choisir l'énergie E_l délicatement. Alors, pour effectuer le calcul, E_l doit subir une modification.

Dans ce cas, la solution idéale est d'utiliser un développement en orbitales locales. Néanmoins, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, alors, nous devons choisir un rayon de la sphère MT le plus grand possible.

Enfin, les diverses énergies E_l devraient être définies indépendamment les unes des autres. Les bandes d'énergies ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisie le plus proche possible de l'énergie de la bande si cette dernière a le même.

I.11.5. Développement de la LAPW 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]. Pour la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ce qui n'est pas toujours possible car il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [34, 35] et les métaux de transition [36, 37]. 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 résoudre ce problème, on a

recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

I.11.6. Méthode LAPW+LO :

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [33] a exprimé les orbitales locales sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ [A_{lm}U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm}U_l'(r, E_{l,1}) + C_{lm}U_l(r, E_{l,2})]Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad \text{I-45}$$

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

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et aussi pour un atome donné car dans la cellule unitaire, tous les atomes doivent être pris en considération et non seulement les atomes inéquivalents. Les orbitales locales peuvent également être utilisées, en plus du traitement des états de semi-cœur, pour améliorer la base des bandes de conduction. Cette amélioration qu'a subie la méthode LAPW est à l'origine du grand succès de la méthode de linéarisation dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode à une catégorie de composés beaucoup plus large.

I.11.7. Méthode APW+lo:

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. La méthode LAPW+LO a pu éliminer cette dépendance mais en laissant l'inconvénient de l'utilisation d'une base de taille plus importante, et de ce fait les deux méthodes APW et LAPW+LO acquièrent une limitation remarquable.

Sjösted, Nordström et Singh [38] ont apporté une amélioration en utilisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée APW+lo et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle qui est nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres,

on y ajoute des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base APW+lo est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants : Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(K+G)r} & r > R_{MT} \\ \sum_{l,m} [A_{l,m} U_l(r) + B_{l,m} U_l(r)] Y_{l,m}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad \text{I-46}$$

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

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ \sum_{l,m} [A_{l,m} U_l(r, E_1) + B_{l,m} U_l(r, E_1)] Y_{l,m}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad \text{I-47}$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes des nombres l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [39].

I.11.8. Concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à tout potentiel FP-LAPW[40], aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel, ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en série de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « full potentiel ». Cette méthode assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{l,m} V_{l,m}(r) Y_{l,m}(r) & r < R_{MT} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_{MT} \end{cases} \quad \text{I-48}$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{l,m} \rho_{l,m}(r) Y_{l,m}(r) & r < R_{MT} \\ \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_{MT} \end{cases} \quad \text{I-49}$$

I.12. Code WIEN2k :

Le code de simulation WIEN2K a été développé à l'institut de chimie des matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par Blaha P., Schwartz K., Sorintin P. et Trickey S. B. en 1990 [41, 42]. La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN2k.

Dans les années qui suivaient, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code WIEN original ont été développées (appelées selon l'année de leur apparition, WIEN93, WIEN95, WIEN97...). Nous avons utilisé la version WIEN2K (année 2011).

Le package WIEN2K est écrit en FORTRAN, il fonctionne sous le système d'exploitation LINUX. Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui sont liés par C-SHEL SCRIPT. Ces programmes exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

I.12.1. Initialisation :

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

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

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

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

KGEN : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

DSTART : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

I.12.2. Calcul auto-cohérent (ou self-consistant) :

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

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

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

LAPW2 : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

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

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

I.12.3. Détermination des propriétés :

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

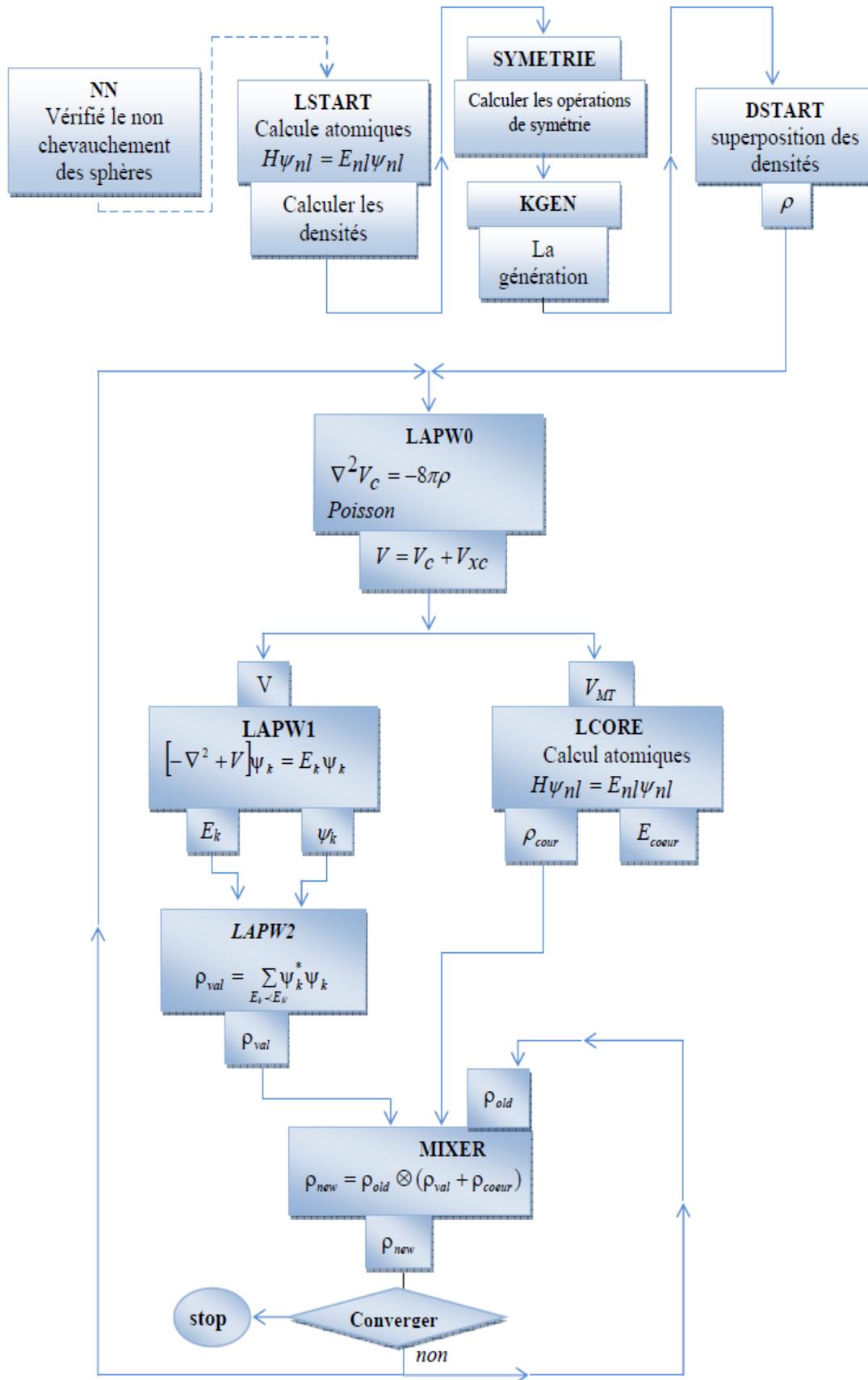


Figure I.5 : Organigramme des programmes du code WIEN2K.

Chapitre II
Magnétisme et alliages
Heusler

II.1. Introduction :

Le magnétisme, le phénomène par lequel les matériaux exercent une force ou une influence attractive ou répulsive sur d'autres matériaux, est connu depuis des milliers d'années. Cependant, les principes et mécanismes sous-jacents qui expliquent le phénomène magnétique sont complexes et subtils, et leur compréhension a échappé aux scientifiques jusqu'à des temps relativement récents. Le magnétisme est le domaine de la physique où on étudie les propriétés magnétiques, dues aux moments magnétiques des particules qui constituent la matière. Les propriétés magnétiques des solides sont variées et sont intéressantes à la fois des points de vue appliqués et fondamentaux. Pour la plupart des applications, une magnétisation spontanée telle que fournie par ferro-ou ferrimagnétisme est nécessaire. Plusieurs de nos dispositifs technologiques modernes s'appuient sur le magnétisme et les matériaux magnétiques, notamment au niveau industriel : alternateurs, transformateurs (indispensables à la production et au transport de l'électricité), machines de toutes sortes, capteurs,... au niveau du transport : tous les moteurs électriques automobile, trains, avions,... au niveau ménager : réfrigérateurs, tables chauffantes à induction,... au niveau de l'horlogerie : montres à aiguilles non mécaniques,... au niveau informatique : enregistrement magnétique des ordinateurs au niveau de la santé : imagerie par résonance magnétique, ...

II.2. Origines des moments magnétiques :

Les propriétés magnétiques macroscopiques des matériaux sont une conséquence des moments magnétiques associés aux électrons individuels. Chaque électron dans un atome a des moments magnétiques qui proviennent de deux sources [43] **Figure. II.1**

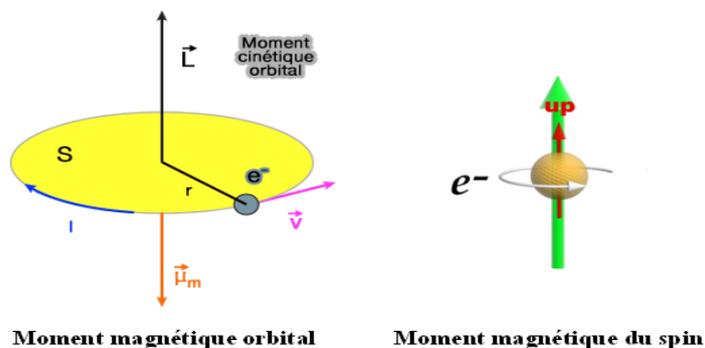


Figure II.1 : Moment magnétique.

- Le moment magnétique orbital $\vec{\mu}_l$:

$$\vec{\mu}_l = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{l} \quad \text{II-1}$$

Où $\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{A.m}^2$ est le magnéton de Bohr, cette équation signifie que l'électron est assimilé à une boucle de courant infinitésimale dont le moment cinétique orbital est quantifié.

- Le moment magnétique de spin $\vec{\mu}_s$:

$$\vec{\mu}_s = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{s} \quad \text{II-2}$$

Où $g \approx 2$ est le facteur de Lande.

Dans le cas du couplage spin-orbite, le moment cinétique total est déterminé comme :

$\vec{T} = \vec{L} + \vec{S}$, où \vec{T} est donc la somme des moments totaux orbitaux $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ et de spins et le $\vec{S} = \sum_i s_i$ moment magnétique total \vec{T} est alors relié à par l'expression :

$$\vec{\mu}_T = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{T} \quad \text{II-3}$$

$$\text{Où } g = \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - L(L+1)}{2T(T+1)} \quad \text{II-4}$$

Le moment magnétique total d'un atome est simplement la somme des moments magnétiques orbitaux et de spin de chaque électron. Suivant les orbitales des électrons et leur nombre, l'atome aura un moment magnétique plus ou moins important. Dans un cristal, les atomes sont disposés de manière régulière. L'aimantation du cristal, qu'on peut observer expérimentalement, est la somme des moments magnétiques de chaque atome. Elle est maximale lorsque tous les moments magnétiques des atomes sont orientés dans la même direction. L'aimantation \vec{M} est la grandeur macroscopique qui décrit le caractère magnétique d'un matériau. Elle est définie comme le moment magnétique total du volume de la maille élémentaire. Une autre caractéristique fondamentale des matériaux magnétiques est leur réponse face à un champ magnétique \vec{H} qui leur est appliqué. La susceptibilité magnétique $\bar{\chi}$ est la grandeur qui permet de décrire cette réponse. Elle est définie comme suit :

$$\chi = \lim_{\vec{H} \rightarrow 0} \frac{\delta \vec{M}}{\delta \vec{H}} \quad \text{II-5}$$

D'une manière générale, $\bar{\chi}$ est un tenseur, mais si le matériau isotrope (le matériau est isotrope et l'aimantation est colinéaire au champ magnétique), la susceptibilité devient un scalaire χ .

II.3. Comportement magnétiques des matériaux :

Le mouvement orbital et de rotation des électrons et l'interaction entre ces électrons est l'origine du magnétisme. « Différents types de matériaux magnétiques sont dus à la différence de leur réponse aux champs magnétiques externes ». Certains matériaux sont beaucoup plus magnétiques que d'autres. La raison en est que, dans certains matériaux, il existe une forte interaction entre les aimants atomiques, où, comme dans d'autres matériaux, il n'y a pas d'interaction entre les aimants atomiques. L'orientation de moment, M et χ dépendent du comportement magnétique des matériaux (Figure. II. 2).

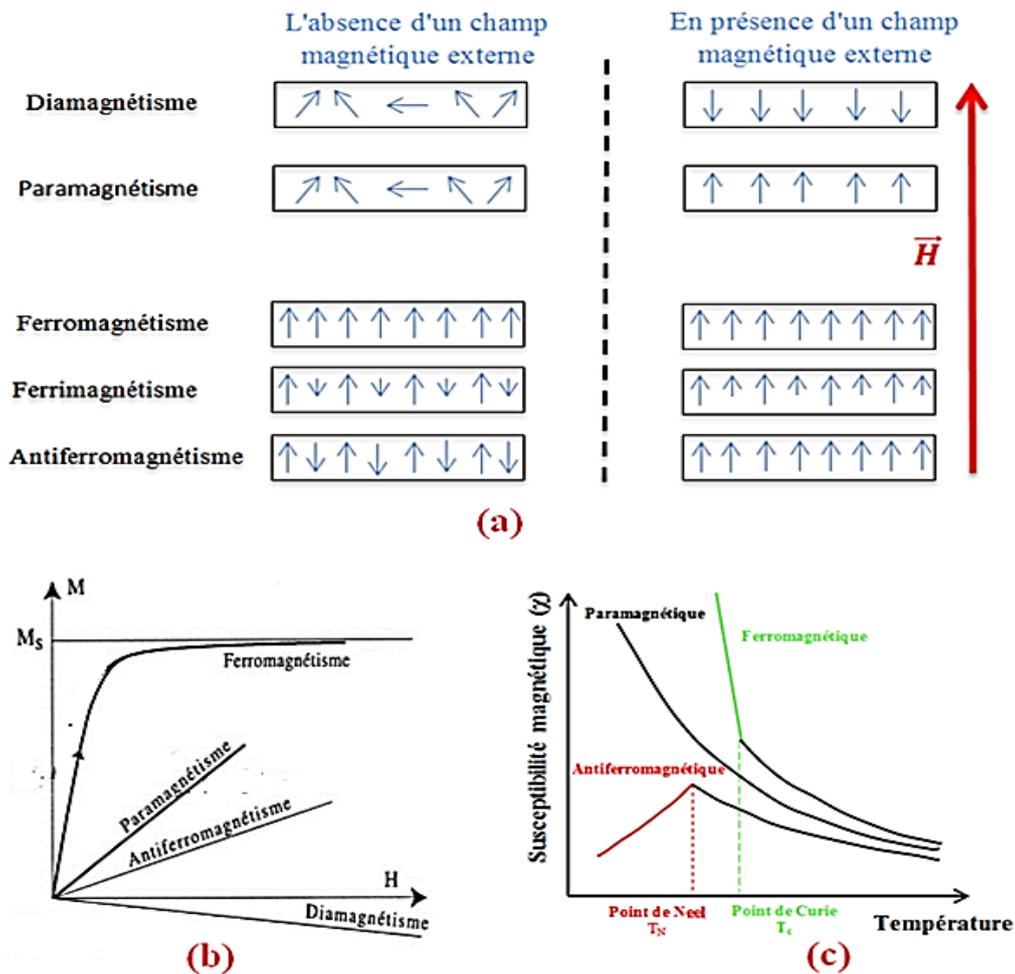


Figure II.2 : Comportement magnétique des matériaux (a) effet de l'orientation du moment, (b) effet de l'aimantation, (c) effet de la susceptibilité magnétique.

Selon ce comportement magnétique des matériaux, ils peuvent être classés dans les cinq principaux groupes suivants :

II.3.1. Matériaux Diamagnétiques (DM) :

Le diamagnétisme est un faible magnétisme, ne dépend pas de la température et est la propriété fondamentale de toute matière. Le diamagnétisme est principalement dû au

comportement non coopératif des électrons orbitaux sous l'application du champ magnétique externe. Dans les matériaux diamagnétiques, tous les atomes ont des électrons appariés et il n'y a pas d'électrons non appariés dans les coquilles. Ainsi, le moment magnétique net de l'atome d'une substance diamagnétique est nul. Cependant, lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué sur ces matériaux, ils sont magnétisés en face de la direction du champ. Ainsi, ils ont une aimantation négative. Cela signifie que pour les substances diamagnétiques, la susceptibilité est négative [44]. Le diamagnétisme touche tous les matériaux mais il est souvent masqué par d'autres manifestations du magnétisme (paramagnétisme ou ferromagnétisme). Il existe plusieurs matériaux diamagnétiques typiques.

II.3.2. Matériaux Paramagnétiques (PM) :

Le paramagnétisme résulte quand les spins s'alignent préférentiellement, par rotation, avec un champ externe tel qu'illustré à la figure II.2. Ces dipôles magnétiques sont actionnés individuellement sans interaction mutuelle entre les dipôles adjacents. En effet, les dipôles s'alignent avec le champ externe, ils l'améliorent, donnant lieu à une perméabilité relative supérieure à l'unité et à une susceptibilité magnétique relativement petite mais positive. Les matériaux diamagnétiques et paramagnétiques sont considérés comme non magnétiques car ils ne présentent une aimantation qu'en présence d'un champ externe.

II.3.3. Matériaux Ferromagnétiques (FM) :

Lorsque nous pensons aux matériaux magnétiques, les matériaux les plus courants qui nous apparaissent sont le fer, le nickel et la magnétite. Ceux-ci sont généralement appelés substances ferromagnétiques. Dans ce type de corps ferromagnétiques les moments magnétiques sont orientés parallèlement. Il existe alors une aimantation spontanée même en l'absence d'un champ magnétique appliqué. L'agitation thermique demeure impuissante à briser cet alignement tant que le matériau n'a pas atteint une certaine température dite température de Curie. Avec ce type de matériaux on peut observer une grande orientation des moments magnétique déjà avec des champs magnétiques extérieurs faibles. Les matériaux ferromagnétiques ont une susceptibilité magnétique χ positive et grande.

II.3.4. Matériaux Ferrimagnétiques (FIM) :

Dans un matériau ferrimagnétique, les directions des moments magnétiques sont parallèles et les sens des moments magnétiques voisins sont opposés **Figure. II. 2(a)** ce qui devrait mener à un magnétisme global n'est pas nulle car les différents moments magnétiques élémentaires ne présentent pas le même module. De quoi observer une aimantation spontanée

du matériau, même en l'absence de champ magnétique extérieur appliqué. Une aimantation toutefois généralement plus faible que dans le cas d'un matériau ferromagnétique.

II.3.5. Matériaux Antiferromagnétiques (AFM) :

Si les moments magnétiques des sous-réseaux représentés dans la **Figure. II. 2(a)** sont égaux en grandeur et en sens inverse, le moment magnétique net est nul. Ce type d'alignement magnétique s'appelle antiferromagnétisme.

L'antiferromagnétisme est le comportement de la susceptibilité au-dessus de certaines températures critiques, appelé la température Néel (**Figure. II. 2(c)**), désigné par (T_N). La susceptibilité des substances paramagnétiques obéit à la loi de Curie-Weiss, mais avec une interception négative indiquant la présence d'interactions d'échange négatives.

Tableau II.1 : Comportement magnétique des matériaux (a) effet de l'orientation du moment, (b) effet de l'aimantation, (c) effet de la susceptibilité magnétique des matériaux (a) effet de l'orientation du moment, (b) effet de l'aimantation, (c) effet de la susceptibilité.

Type matériau	Susceptibilité	χ en fonction de température	Exemples
Diamagnétique	$\cong -10^{-6}$	Indépendant	Cu, Ag, Au, molécule organique
Paramagnétique	$\cong +10^{-3}$	$\chi = C/T$ (loi de Curie)	Na, Cr ($T_N=35^\circ\text{C}$), Mn (-173°C), Al, Mo, Ti, Zr
Ferromagnétique	Très grande et positive	$\chi \rightarrow +\infty$	Fe ($T_C=770^\circ\text{C}$), Co ($T_C=1131^\circ\text{C}$), Ni ($T_C=358^\circ\text{C}$)
Ferrimagnétique	Grande et positive	$\chi \rightarrow +\infty$	Fe_2O_3
Antimagnétique	Petite et positive	$\chi \propto \frac{1}{T}$	NiO ($T_N=257^\circ\text{C}$), MnO ($T_N=-151^\circ\text{C}$)

II.4. Généralités sur les alliages Heusler :

II.4.1. Introduction :

Depuis la découverte de la demi-métallicité ferromagnétique des alliages Heusler, ces derniers sont devenus un domaine d'intérêt de la recherche pour les applications de l'électronique de spin[45]. Le terme alliages Heusler est attribué à un groupe de composés qui contient à peu près 3000 composés identifiés. Ces composés remarquables ont été découverts la première fois par Fritz Heusler en 1903 tandis qu'il travaillait sur le ferromagnétisme de l'alliage Cu_2MnAl [46]. Grâce à un large éventail de propriétés, ces composés peuvent avoir le

comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres. Les principales combinaisons des alliages Heusler sont présentées dans la **Figure II.3**.

X_2YZ Full-Heusler
 XYZ Half-Heusler

1	2											3	4	5	6	7	8	
H													B	C	N	O	F	Ne
Li	Be												Al	Si	P	S	Cl	Ar
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	2							
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra																	
												3						3
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Figure II.3 : Tableau périodique montrant les éléments X , Y et Z typiques dans les composés de Heusler.

II.4.2. Alliages Heusler :

Les alliages Heusler ont la formule générale X_2YZ où X et Y sont souvent des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique.

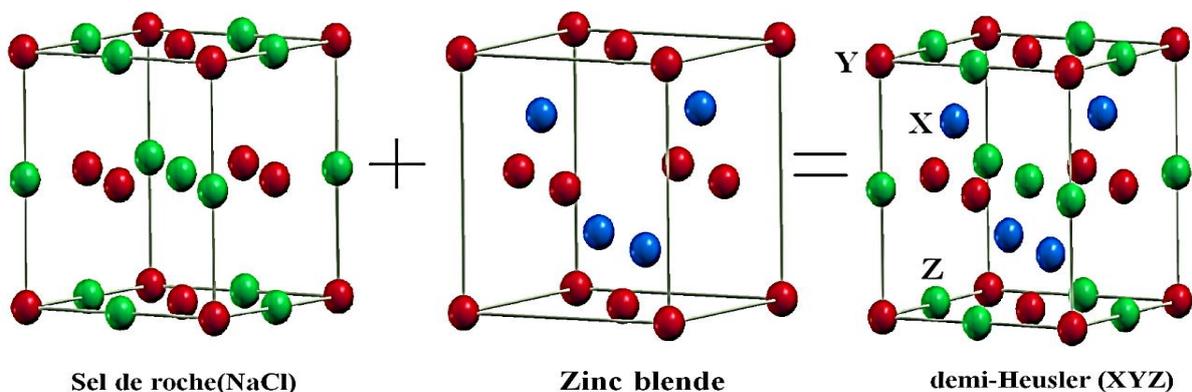
Dans des rares cas, l'élément Y peut être un élément des terres rares, ou un métal alcalinoterreux. Généralement, l'atome doublé X se situe au début de la formule, et l'atome Z du groupe III, IV ou V à la fin, comme par exemple le Co_2MnSi [47, 48]. On peut trouver des exceptions où l'ordre de classement suit l'échelle de l'électronégativité, soit par exemple l'élément $LiCu_2Sb$ [49].

II.4.3. Alliages demi-Heusler (XYZ) :

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 : le ferromagnétisme demi-métallique, les propriétés de la mémoire de forme, les propriétés semi-conductrices et thermoélectriques. Les alliages demi-Heusler XYZ sont intermétalliques ternaires impliquant deux TM différents X et Y , et Z est un élément à sp valence et cristallisé dans la structure cubique du type $MgAgAs$ cubique ou du type $C1b$ (groupe de l'espace $F4 / 3m (216)$). Cette structure

se compose de trois sous-réseaux *fcc* interpénétrant et remplis. La troisième structure *fcc* est décalée d'un quart de la cellule unitaire de la diagonale du corps de la structure du sel de roche (NaCl) [50]. En principe, les alliages demi-Heusler forment une variante de semi-conducteurs classiques à coquilles fermées d'électrons qui cristallisent dans un réseau de Zinc blende (type ZnS) tel que GaAs. Les huit électrons de valence sont répartis entre trois atomes au lieu de deux. Le troisième atome occupe les espaces vacants octaédriques dans le réseau de type ZnS. Ce fait conduit automatiquement à la formation d'un sous-réseau de type rocheux caractérisé par une interaction de liaison ionique [51]. La relation entre ces différents réseaux cristallins est affichée dans **la figure. II. 4**. La relation entre ces trois structures peut être comprise de la manière suivante : dans la structure stable conventionnelle, les atomes *Y* et *Z* sont situés aux positions 4a (0, 0,0) et 4b (1/2,1/2,1/2), formant le rock- arrangement de structure de sel. L'atome *X* est situé dans la poche coordonnée octaédrique, à l'une des positions centrales du cube 4c (1/4, 1/4, 1/4), laissant l'autre position 4d (3/4,3/4,3/4) vide. Lorsque les positions atomiques *Z* sont vides, la structure est analogue à la structure zinc-blende, ce qui est courant pour un grand nombre de semi-conducteurs [52].

FigureII.4 : Représentation schématique du sel de roche, de la structure du type Zinc-blende et demi-Heusler.



II.4.4. Alliages Heusler complets (X_2YZ) :

Les alliages Heusler complets sont des composés intermétalliques ternaires qui peuvent être définis par la formule stœchiométrique X_2YZ , où *X* et *Y* sont des éléments de transition et *Z* est un élément de groupe III, IV ou V. Cu_2MnSn a été le premier alliage Heusler découvert par Heusler[53]. Par la suite, un grand nombre d'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 (Type-Cu₂MnAl) avec groupe spatial Fm3m (N 225), [2]. Si le nombre atomique de X est supérieur à Y ($Z(X) > Z(Y)$), les deux atomes de X sont des sites tétraédriques, c'est-à-dire les emplacements (0, 0, 0) et (1/2,1/2,1/2), tandis que les atomes Y et Z se trouvent sur les sites octaédriques et les positions (1/4,1/4,1/4) pour les atomes Y et (3/4,3/4,3/4) pour les atomes Z , **Figure. II. 5(a)**.

- La structure cubique inverse de Heusler (Type-Hg₂CuTi) avec le groupe spatial F43m (N 216) [54]. Si $Z(Y) > Z(X)$ Les atomes X sont placés sur les positions 4a (0, 0,0) et 3d (3/4,3/4,3/4) alors que les atomes Y et Z sont situés à 4b (1/2,1/2,1/2) et 4c (1/4,1/4,1/4), respectivement. **Figure. II. 5(b)**

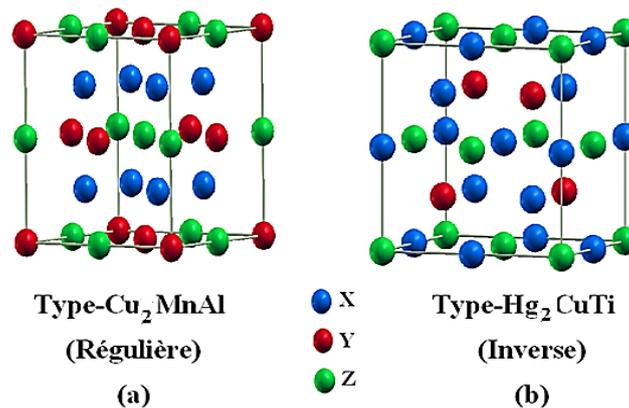


Figure II.5 : Représentation de diverses structures d'alliages Heusler complets.

II.4.5. Composés Heusler quaternaires :

De nos jours, une autre famille d'alliages Heusler, la classe des alliages quaternaires de Heusler, a attiré une attention considérable pour l'application dans des dispositifs spintroniques[55].

Lorsque l'un des deux atomes X dans les composés X_2YZ (composés Heusler complets) est remplacé par un métal de transition différent X' , un composé quaternaire avec la composition $XX'YZ$ peut désigner un Heusler quaternaire, où X, X' et Y représentent des métaux de transition et Z représente les éléments de groupe principal. $XX'YZ$ cristallise dans un LiMgPdSn (**Figure II.6**)

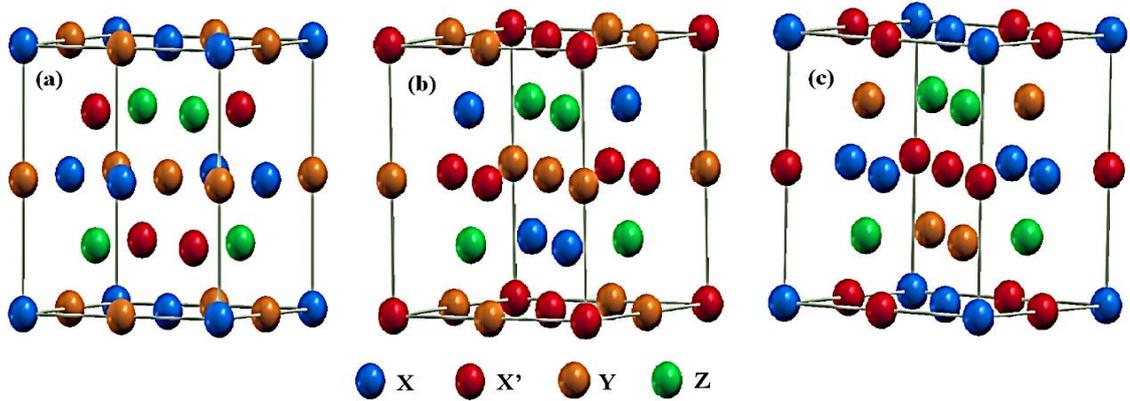


Figure II.6 : Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles des composés Heusler quaternaires (a) type 1, (b) type 2 et (c) type 3

Pour les composés de Heusler quaternaires de type $LiMgPbSb$, il existe trois arrangements d'atomes différents possibles [56] (comme indiqué dans le **tableau 0.1**). La demi-métallicité des alliages quaternaires de Heusler a été prouvée par des études théoriques et expérimentales [57].

Tableau II.2 : Les positions des atomes pour les trois configurations possibles pour les alliages Heusler quaternaires $XX'YZ$.

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

II.4.6. Heusler désordonné

De nombreux alliages Heusler cristallisent dans la structure L21 puis désordonnent dans les structures B2 ou A2 à des températures élevées. Lorsque la température augmente, le réseau gagne plus d'énergie thermique E.

II.5. Comportement magnétique des alliages Heusler :

Les alliages Heusler sont attirés par la communauté scientifique depuis leur découverte en 1903, lorsque Monsieur *F. Heusler* trouve le composé Cu_2MnAl comme un matériau ferromagnétique malgré que ses éléments constitutifs n'ont pas d'ordre ferromagnétique [58]. En revanche, la recherche pour ce type de composés a connu une rupture pendant les décennies suivantes, jusqu'à les années 1970, une minorité de rapports sur la synthèse de nouveaux composés Heusler ont été publiés [59, 60].

Les alliages Heusler retrouvent un intérêt scientifique après la découverte du composé MnNiSb par de *Groot et al*[61].et dans Co₂MnSn par *Kubler et al.* en 1983, où ils ont montré au sein de ces matériaux la propriété demi-métallique ferromagnétique.

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

Dans les composés Heusler complets X₂YZ, la situation est complètement différente à cause de l'existence des deux atomes X qui occupent les sites tétraédriques et qui permettent une interaction magnétique entre ces deux derniers, ainsi la formation d'un second sous-réseau magnétique plus délocalisé (**Figure II.7**). En raison de ces deux sous-réseaux magnétiques différents, les composés Heusler de type X₂YZ montrent toutes sortes de phénomènes et ordres magnétiques, où plusieurs types de magnétisme sont connus, tel que : le ferrimagnétisme, le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme et ferromagnétisme demi-métallique.

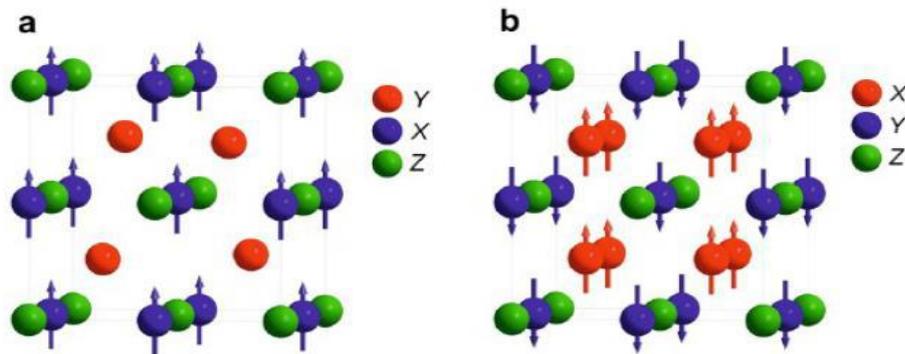


Figure II.7 : (a) composé demi-Heusler de la formule XYZ (b) composé Heusler complet de formule X₂YZ.

II.6. Ferromagnétisme demi-métallique :

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

Un demi-métal est un matériau qui se comporte comme un métal dans une des directions de spin (« Spin-Up » ou bien « Spin-Down ») et comme un isolant électrique ou un semi-conducteur dans la direction opposée [61]. Cette fonctionnalité est appelée le ferromagnétisme demi-métallique [62, 63]. Bien que les demi-métaux soient ferromagnétiques, par contre la plupart des substances ferromagnétiques ne sont pas des demi-métaux.

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par *Groot et al* [2] au début des années 1980 qui s'intéresse au calcul de la structure de bandes pour l'alliage demi-

Heusler NiMnSb[64], seuls les électrons d'une orientation de spin donnée («up » ou « down ») ont le caractère métallique, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant ou celui d'un semi-conducteur.

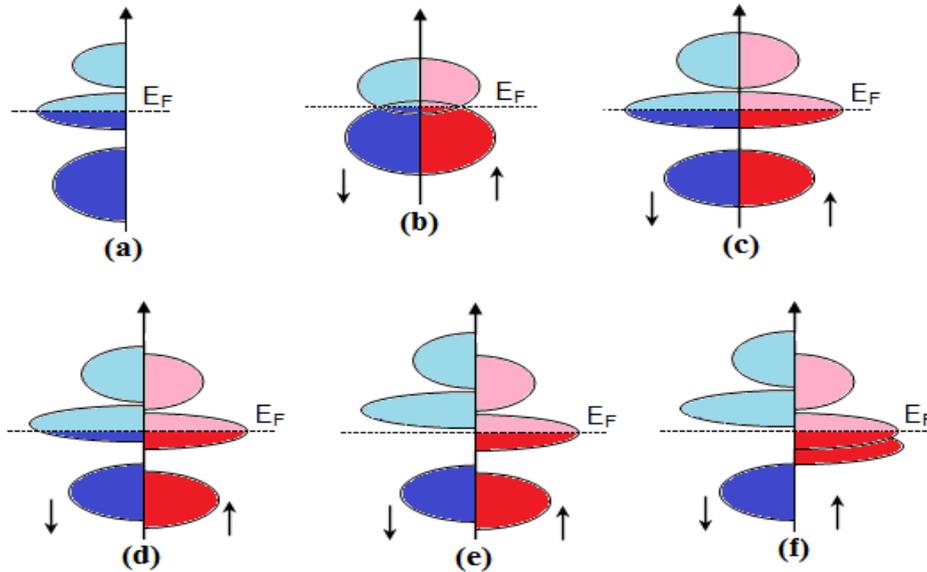


Figure II.8 : Illustration schématique de la densité d'états pour : (a) un métal, (b) un semi-métal, (c) un métal (spin polarisé), (d) un composé ferromagnétique, (e) un composé ferromagnétique demi-métallique, et (f) un composé ferrimagnétique demi-métallique. (↑) Spin majoritaire, (↓) spin minoritaire.

Figure II.8 représente la densité d'états (DOS) dans les cas suivants: (a) un métal avec une densité d'états localisée au niveau de Fermi, (b) un semi-métal avec un petit chevauchement des densités d'états autour du niveau de Fermi, (c) une représentation d'un métal tenant compte de la polarisation en spin de deux états sont identiques suivants les deux directions de spin, (d) montre la densité d'états d'un matériau ferromagnétique dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, cela est expliqué par la naissance d'une aimantation mesurable, et (e) le cas d'un demi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un isolant ou un semi-conducteur pour une direction privilégiée de spin et comme un métal pour la direction qui s'oppose; les matériaux HMF sont polarisés en spin à 100% , où ils ont un vaste potentiel d'application en spintronique et optoélectronique. Enfin la **Figure II.8 (f)** est le cas d'un demi-métal ferrimagnétique.

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

Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'états électronique ($N(E_F)$) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires ($N_{\uparrow}(E_F)$) et de spin minoritaires ($N_{\downarrow}(E_F)$), représentés dans la **figure II.9**.

La définition de la polarisation en spin (P), est la mesure de l'asymétrie en spin, elle est donnée par la relation suivante [65]:

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \times 100 \quad \text{II-6}$$

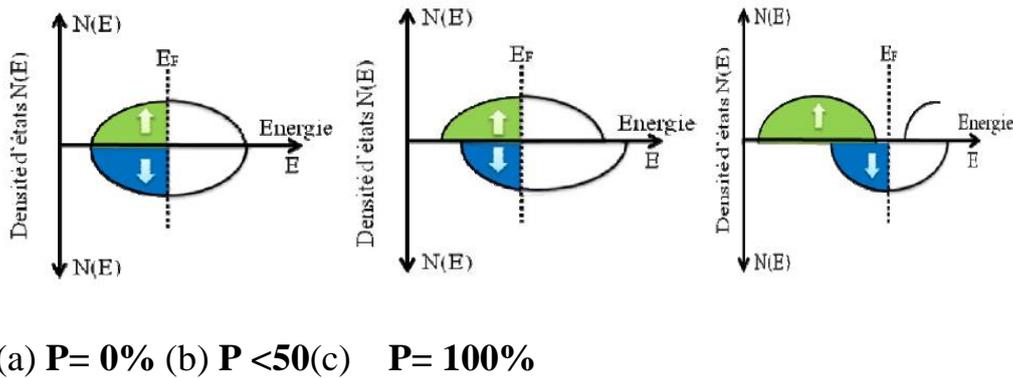


Figure II.9: Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un matériau (a) non ferromagnétique, (b) ferromagnétique et (c) demi-métallique ferromagnétique.

Figure. II. 10. montre la structure de bande pour un tel matériau. Les électrons spin-up, (à gauche), sont dans la bande de conduction. Electrons spin-down, (à droite), une bande interdite se forme entre les bandes de valence et de conduction au niveau de Fermi.

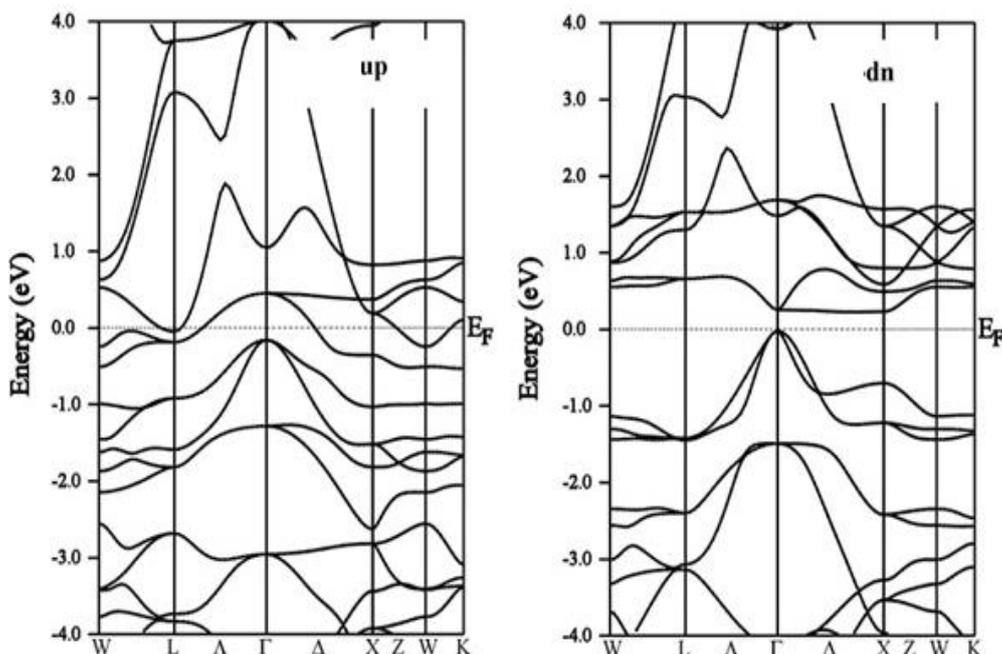


Figure II.10 : Structure de bande pour un demi-métal.

II.7. Comportement de Slater-Pauling :

Selon Slater et Pauling le moment magnétique total M_t des éléments 3d et leurs alliages binaires peut être estimé d'après le nombre total d'électrons de valence Z_t par atome [66, 67]. Ainsi, il existe une courbe, appelée courbe de Slater-Pauling, qui représente la variation du moment magnétique en fonction du nombre total d'électrons de valence Z_t pour les métaux de transition et certains de leurs alliages binaires, comme indiqué sur la Figure-II 11. La courbe est divisée en deux domaines : le premier, nommée domaine du magnétisme localisé, correspond aux matériaux au nombre total d'électrons de valence inférieur à 8 ($Z_t \leq 8$) tandis que, le second, il est appelé domaine du magnétisme itinérant, correspond aux matériaux au nombre total d'électrons de valence supérieur à 8 ($Z_t \geq 8$). Le fer (Fe) a 8 électrons de valence ($Z_t = 8$) (Figure-II 11) il se situe à la frontière, entre le magnétisme localisé et itinérant

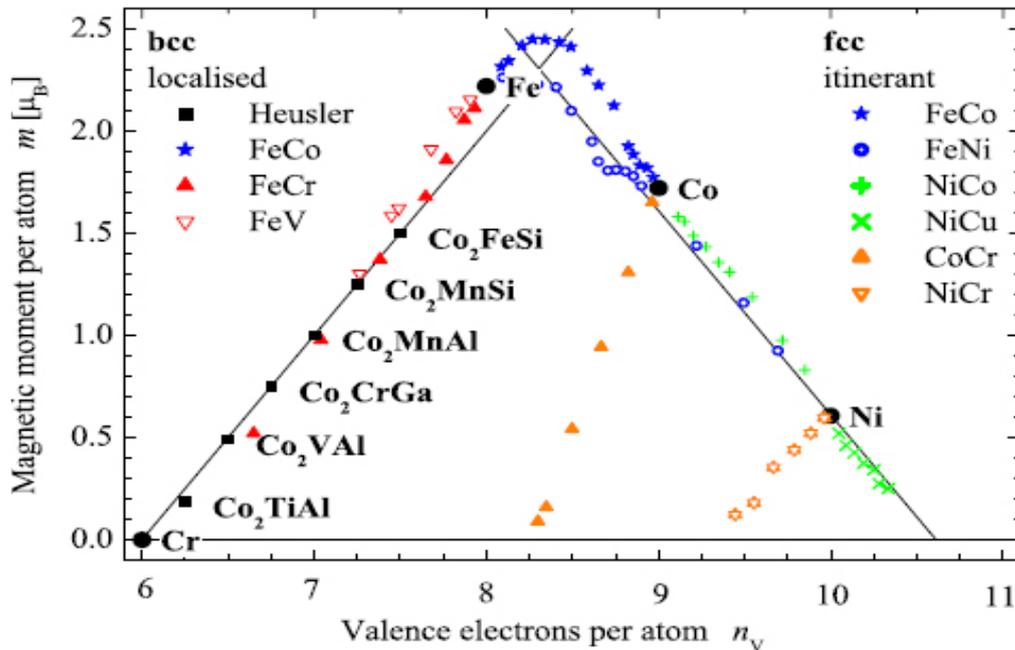


Figure II.11 : Courbe de Slater-Pauling pour les métaux de transition, de certains de leurs alliages binaires et des alliages Heusler à base de Co.

Le nombre total d'électrons de valence dans la cellule unitaire Z_t est donné par la somme d'électrons de spin up (N_\uparrow) et de spin down (N_\downarrow), tandis que le moment magnétique total M_t est donné par la différence entre eux. Ceci est résumé par les relations ci-dessous :

$$Z_t = N_\uparrow + N_\downarrow \quad \text{II-7}$$

$$M_t = N_\uparrow - N_\downarrow \quad \text{II-8}$$

$$M_t = Z_t - 2N_\downarrow \quad \text{II-9}$$

Jung et ses collaborateurs [68] et Galanakis et ses collaborateurs. [69] ont souligné l'analogie directe du comportement de Slater-Pauling, bien connu des alliages binaires des métaux de transition et les alliages demi-Heusler [70]. Pour les demi-Heusler de structure C1b, puisque 9

Magnétisme et alliages Heusler

bandes minoritaires sont entièrement occupées, le moment magnétique total M_t est donné par la règle dite de 18 tandis que pour les alliages Heusler de structure L21, on a la règle dite de 24 puisque la bande minoritaire contient 12 électrons :

$$M_t = Z_t - 18 \quad \text{II-10}$$

$$M_t = Z_t - 24 \quad \text{II-11}$$

Dans la **Figure-II 12**, nous avons rassemblé les moments magnétiques de spin totaux, calculés par Galanakis[71] des alliages demi-Heusler, en fonction du nombre total d'électrons de valence. La ligne pointillée représente la règle de 18 ou le moment total M_t est un nombre entier (0, 1, 2, 3, 4 et 5) si $Z_t \geq 18$. La valeur 0 correspond à la phase semiconductrice et la valeur 5 au moment maximal lorsque tous les 10 états majoritaires sont remplis. Galanakis substitua Mn par V, Cr et Fe dans les alliages NiMnSb et CoMnSb (notons ici qu'il a utilisé pour le calcul les valeurs expérimentales du paramètre de réseau des deux alliages contenant Mn). Il trouve que, pour tous les alliages étudiés, le moment magnétique total du spin augmente avec l'augmentation de Z_t , et tous les composés présentent la demi-métallicité.

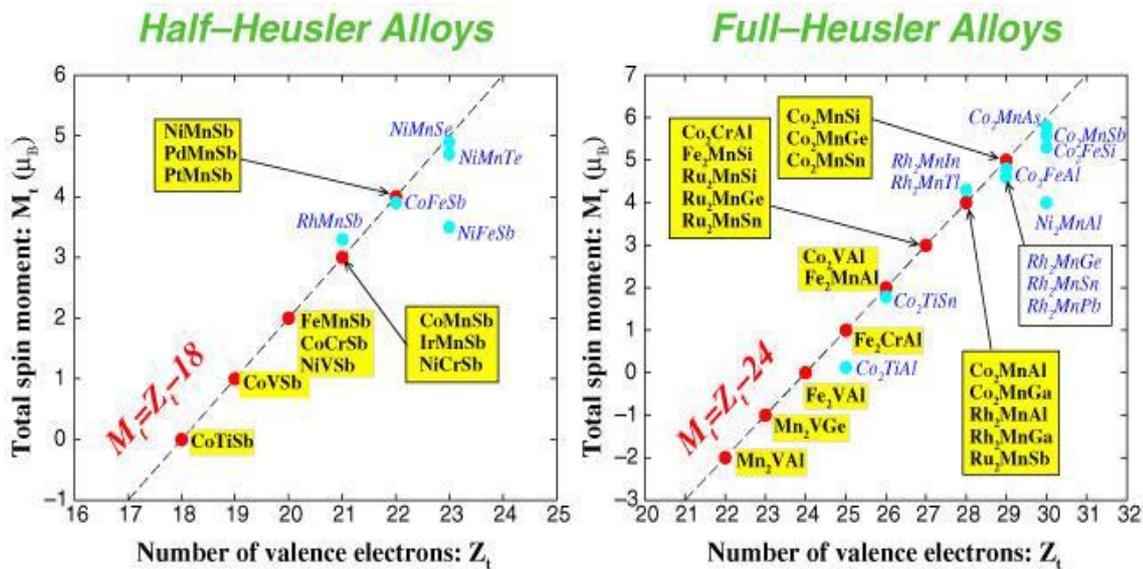


Figure II.12 : Variation du moment magnétique en fonction du nombre d'électrons de valence par unité de formule pour les alliages Heusler (à droite) et demi-Heusler (à gauche).

En second lieu, Galanakis substitua Mn par Fe dans les alliages NiMnSb et CoMnSb, mais les deux alliages CoFeSb et NiFeSb perdent leur caractère demi-métallique. Dans le cas de NiFeSb, les états d majoritaires sont déjà complètement occupés comme dans NiMnSb, donc l'électron supplémentaire est dans les états d minoritaires, de sorte que le niveau de Fermi E_F se situe dans les états minoritaires de Fe et la demi-métallicité est perdue. Pour la demi-métallicité, un moment magnétique total de $5 \mu_B$ serait nécessaire, ce qui n'est clairement pas possible. Pour le CoFeSb, la situation est plus délicate. Ce système à 22 électrons de valence ne peut être un demi-métal, que si

sont moment magnétique de spin total est de $4 \mu_B$ comme c'est le cas de NiMnSb. En réalité, les calculs indiquent que le niveau de Fermi est légèrement au-dessus du gap et que le moment magnétique total de spin est légèrement inférieur à $4 \mu_B$. L'atome de Fe possède un moment magnétique total de spin comparable dans les deux composés NiFeSb et CoFeSb, contrairement au comportement des atomes de V, Cr et Mn. A l'exception de NiFeSb, les propriétés magnétiques d'autres alliages avec 23 électrons de valence, tels que NiMnTe et NiMnSe, sont calculées avec la constante du réseau de NiMnSb. NiMnSe est presque demi-métallique, son moment magnétique total de spin est presque égal à $5 \mu_B$ (il est égal à $4.86 \mu_B$), alors que son iso-valent, NiMnTe, a un moment magnétique total de spin légèrement plus petit. NiMnSe et NiMnTe montrent des grands changements dans la bande majoritaire par rapport aux systèmes à 22 électrons de valence comme NiMnSb ou NiMnAs, puisque les états p-d anti liants, qui sont habituellement au-dessus de E_F , sont décalés en dessous du niveau de E_F , augmentant ainsi le moment total après de $5 \mu_B$.

II.8. Applications des alliages Heusler :

Depuis leurs découvertes en 1903, les composés Heusler ont suscité un intérêt considérable en raison de leurs propriétés multiples dans divers domaines de technologie. Parmi ces propriétés qui ont contribué à la multiplication des travaux sur ces alliages, on note le caractère demi-métallique. Ils présentent un ferromagnétisme demi-métallique (Demi-Metallic Ferromagnetism) et un gap énergétique dans une direction de spin au niveau de Fermi alors que l'autre direction est fortement métallique. Ceci résulte en une spin-polarisation des électrons de conduction. Ainsi, les HMFs ont un courant 100% spin-polarisé et peuvent être utilisés comme injecteurs de spin pour les mémoires magnétiques MRAM (Magnetic Random Access Memories) ainsi que d'autres dispositifs dont le fonctionnement dépend du spin comme les jonctions tunnel magnétiques [72]. Aussi, leurs bandes interdites peuvent être réglées entre 0 et 4 eV par la différence d'électronégativité des constituants, quant au magnétisme il peut être introduit dans ces composés en utilisant des éléments de terres rares, du manganèse ou un dopage électronique. Les problèmes actuels tels que la crise énergétique ou la pollution de l'environnement, accentuent l'activité de recherche dans le domaine de matériaux thermoélectriques nouveaux et de meilleure qualité [51]. Parmi les domaines d'utilisation des alliages Heusler autre que la spintronique on cite, la supraconductivité [73], la mémoire à forme magnétique [74].

II.9. Conclusion :

Ce chapitre, vise à rappeler les différentes notions des phénomènes magnétiques et à présenter les bases nécessaires pour la compréhension des mécanismes physiques d'aimantation des différents matériaux. L'électronique de spin est toujours un sujet d'actualité et d'innovation permanente, et son potentiel industriel est important. Les jonctions tunnel magnétiques en sont un exemple, car elles peuvent par exemple servir de capteur magnéto-résistif, d'actuateur, ou de mémoire non volatile. Nous nous intéressons aux alliages Heusler qui présentent nombreux avantages qui pourraient bien s'adapter aux technologies actuelles, comme une forte aimantation, une température de Curie élevée et un faible amortissement magnétique.

Chapitre III

Résultats et
discussions

III.1. Introduction :

Récemment, une nouvelle classe des matériaux a attiré beaucoup d'attention en raison de leurs applications en spintronique, qui s'appellent demi-métaux ferromagnétiques (HMF). Cette notion est dérivée de leur structure électronique, qui indique généralement un comportement métallique pour l'une des densités de spin tandis que l'autre est semi-conducteur. La polarisation de spin de 100 % au niveau de Fermi (E_F) est l'une des plus exceptionnelles propriétés pour ces classes de matériaux qui est supposée optimiser l'efficacité des dispositifs magnéto-électroniques, notamment le tunneling magnétorésistance (TMR) et magnétorésistance géante (GMR) [75-78].

En 1983, Groot et al [79] ont prédit la présence de HMF dans le demi-Heusler, NiMnSb. Après cette découverte, une série d'efforts théoriques a été lancée pour prédire un nouveau HMF dans d'autres systèmes en alliage Heusler. Plusieurs alliages Heusler ont été synthétisés avec succès. Des calculs ab initio et des observations expérimentales indiquent qu'il est possible d'obtenir un HMF dans ces alliages.

Les alliages Heusler sont généralement séparés en deux catégories : les alliages Heusler ternaires et quaternaires. La première est décrite par la formule X_2YZ . Quand un des deux X atomes est substitué par un métal de transition différent X' , un alliage de Heusler quaternaire avec la formule $XX'YZ$ est généré. Une variété de nouvelles recherches liées aux alliages Heusler quaternaires montre qu'ils présentent HMF [80-83].

Les propriétés physiques des solides tels que la structure électronique peuvent être déterminées par plusieurs méthodes. Parmi les méthodes ab-initio les plus connues et les plus utilisables, on cite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) utilisée pour le calcul des propriétés physiques des matériaux. Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. D'ailleurs, son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes.

L'objectif du travail est l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques du composé Heusler $CoMnSi$

III.2. Détail de calcul :

Les résultats des calculs donnés dans cette partie sont obtenus par le code WIEN2k basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Ce code est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)[82, 84, 85]. L'énergie d'échange et de corrélation est décrite par l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew, Burk et Ernzerhof[24, 86].

Les fonctions de base, les densités électroniques, ainsi que les potentiels sont développés en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans les sphères atomiques, et en série de Fourier dans les régions interstitielles. Le paramètre $R_{MT} \cdot K_{max}$ est choisi égale à 8, où R_{MT} est le plus petit rayon muffin-tin de la sphère MT et K_{max} le module maximal de vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin. **Tableau III.1** montre les rayons des sphères R_{MT} des différents atomes pris en considération durant les calculs par le code WIEN2k. L'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec 2000 k-points

Tableau III.1 : Valeurs des R_{MT} en u.a pour les différents atomes Co, Mn, et Si.

<i>atome</i>	<i>Co</i>	<i>Mn</i>	<i>Si</i>
R_{MT}	2,07	2,17	1.8

Le choix des rayons des sphères muffin-tin valeurs doit répondre aux critères suivants :

- Éviter le chevauchement des sphères muffin-tin,
- Éviter la fuite de la charge des électrons de cœur de la sphère,
- Etres plus larges possibles pour économiser le temps de calcul,
- Les R_{MT} des éléments s et p doivent être plus petits que ceux des éléments d .
- Le volume des sphères les plus larges ne doit pas dépasser 50% de celui des sphères les plus petites. **Tableau III.2** donne l'état de valence de chaque atome du composé $CoMnSi$.

Résultats et discussions

Tableau III.2 : Généralité des éléments du composé CoMnSi.

<u>L'éléments chimique</u>	<u>La famille</u>	<u>Numéro atomique</u>	<u>La masse atomique</u>	<u>Configuration électronique</u>	<u>Electronégativité</u>
Co : Cobalt	<i>Métal de transition</i>	27	58,933194 ± 0,000004 u ¹	[Ar] 3d⁷ 4s²	1,88
Mn : Manganèse	<i>Métal de transition</i>	25	54,938044 ± 0,000003 u	[Ar] 4s² 3d⁵	1,55
Si : Silicium	<i>Métalloïde</i>	22	47,867 ± 0, 001 u	[Ne] 3s²3p²	1,54

III.3. Propriétés structurales :

Dans un calcul de premiers principes (*ab-initio*), l'étape la plus importante est de déterminer les propriétés structurales d'un système donné dans son état fondamental, qui vers la suite vont nous permettre de connaître d'autres propriétés physiques importantes. Les alliages demi-Heusler ont une structure chimique XYZ avec la stœchiométrie de 1 :1:1:1, où X, Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe principal III, IV et V au métal de transition ou des éléments de terres rares. Ces composés cristallisent dans la structure cristalline de groupe d'espace $F\bar{4}3m$. L'alliage Heusler ternaire *CoMnSi* peut avoir trois types différents de structure comme les montrent dans la **Figure. III.1** et le **Tableau III.3**. Ces types sont les suivants :

Tableau III.3 : Différents types de la structure pour le composé CoMnSi.

	$(0, 0, 0)$	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
Type I	Si	Co	Mn
Type II	Si	Mn	Co
Type III	Mn	Co	Si

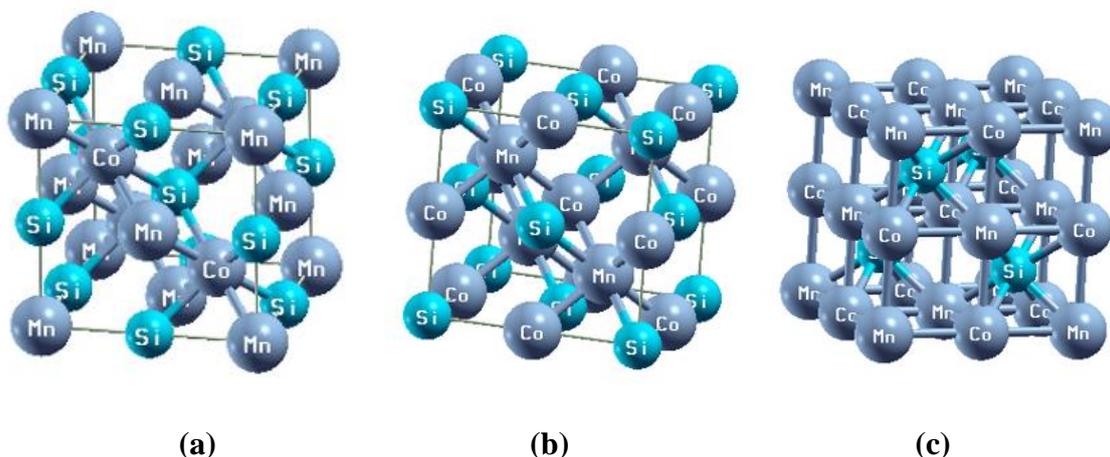


Figure III.1 : Structures cristallines de composé Demi-Heusler $CoMnSi$: (a) type I, (b) type II, (c) type III.

III.3.1. Energie totale et paramètres de maille :

La détermination des propriétés structurales est une première étape fondamentale dans tout calcul, qui permet ensuite de déterminer d'autres propriétés du matériau étudié. Afin d'obtenir la structure de l'état fondamental de notre alliage et l'état magnétique favorable, nous avons effectué des calculs d'énergie totale en fonction du volume pour les trois différents types de structures possibles pour les phases non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM). La structure de l'alliage ternaire a été optimisée en calculant l'énergie totale en fonction du volume, puis en ajustant les données à l'équation d'état de Birch-Murnaghan [20] :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad \text{III-1}$$

Où $E(V)$ représente l'énergie totale en fonction de volume de maille élémentaire V , et V_0 le volume de la maille primitive à une pression nulle, B_0 et B'_0 sont le module de compressibilité et sa dérivée, respectivement. Le module de compressibilité est déterminé par l'équation :

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

Les courbes $E(V)$ sont représentées dans la **figure III.2**.

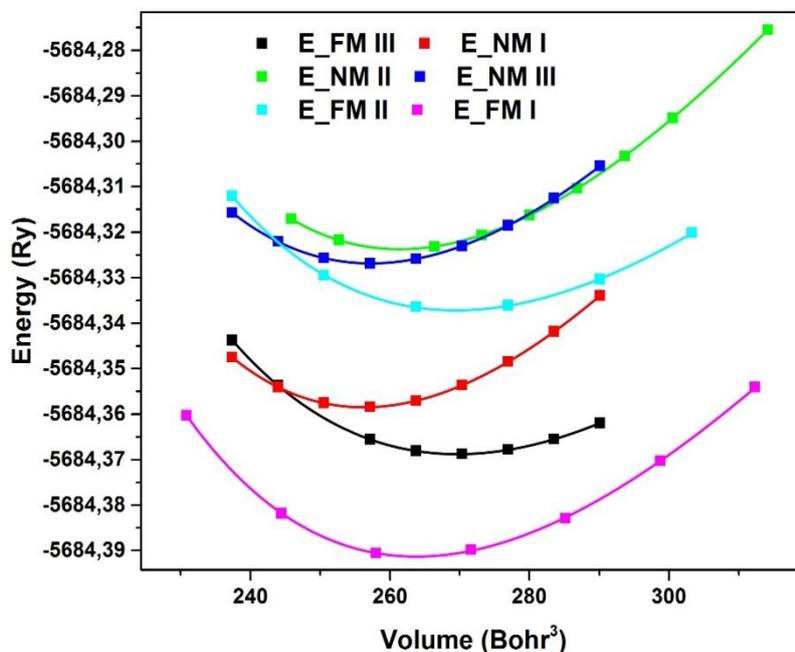


Figure III.2 : Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA.

D'après la **figure III.2** nous observons que notre composé est plus stable dans la phase ferromagnétique de type I parce que l'énergie correspondante est la plus basse. Les paramètres d'équilibre tels que la constante du réseau a , le volume V_0 , le module de compressibilité B et sa première dérivé B' qui correspond à l'état d'équilibre sont calculés en utilisant l'approche GGA sont groupés dans le tableau suivant :

Tableau III.4 : Paramètre de maille a (Bohr), Volume de la maille, Module de compressibilité B (GPa), sa dérivée B' et Energie totale (eV) de l'alliage CoMnSi.

Phase	V_0	B (GPa)	B'	E_0	a (Bohr)
Structure de type I					
FM	263.77695	170.55515	4.91875	-5684.39129	10.1798
NM	256.22625	202.52694	4.52685	-5684.35846	10.0824
Structure de type II					
FM	269.40791	149.28575	5.17992	-5684.33714	10.2524
NM	261.3872	188.5878	4.67465	-5684.32371	10.1488
Structure de type III					
FM	269.67709	149.37155	4.72411	-5684.36876	10.2556
NM	257.25836	185.60282	4.30515	-5684.32682	10.959

III.4. Propriétés élastiques :

Afin de confirmer la stabilité de notre matériau, nous avons étudié leurs propriétés élastiques qui nous fournissent des informations sur la rigidité, l'anisotropie des matériaux, la dilatation thermique, et la température de Debye. Le comportement élastique des matériaux est généralement décrit par les modèles basés sur une loi de comportement élastique linéaire, dite **loi de Hooke**. La méthode du calcul des constants élastiques pour notre alliage est élaborée récemment par la méthode de J. Morteza[87], implémentée dans le code WIEN2k [88].

Dans le cas d'un cristal cubique, le nombre de modules d'élasticité peut être réduit à trois constantes indépendantes non nulles C_{11} , C_{12} et C_{44} , suite à certaines considérations de symétrie, leur détermination nécessite la disposition des trois équations à résoudre, qui sont générées par l'application de trois types différents de déformation. Le calcul des constants élastiques à partir de l'énergie totale repose sur la méthode de **M. Mehl**, qui consiste à imposer la conservation du volume de l'échantillon sous l'effet de la pression [89].

En utilisant le modèle de Mehl[90], nous calculons le module ($C_{11} - C_{12}$) par le tenseur de déformation orthorhombique en volume conservé :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{1-\delta} \end{bmatrix} \quad \text{III-3}$$

Où δ est la déformation appliquée. L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale :

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

Avec $E(0)$ est l'énergie du système prise dans l'état initial (sans contrainte) et V est le volume conservé de la maille élémentaire. D'après la courbe, on obtiendra la formule suivante :

$$E(\delta) = b\delta^2 + E(0) \quad \text{III-5}$$

$$b \text{ est le coefficient de la pente du graphe } E(\delta) = f(\delta) \quad \text{III-6}$$

En combinant les relations III.3 et III.4, on obtient l'expression suivante :

$$C_{11} - C_{12} = \frac{b}{V_0} \quad \text{III-7}$$

Pour obtenir les valeurs de C_{11} et C_{12} , nous avons besoin d'une deuxième équation qui est donnée par le module de compressibilité pour un cristal cubique isotrope par :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad \text{III-8}$$

Résultats et discussions

Finalement, pour déterminer la troisième constante élastique C_{44} , on exerce une déformation monoclinique à volume conservé, donné par l'expression suivant :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{4 - \delta^2} \end{bmatrix} \text{ après diagonalisation } \vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{4 - \delta^2} \end{bmatrix} \quad \text{III-9}$$

L'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2} C_{44} V \delta^2 + o[\delta^4] \quad \text{III-10}$$

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

$$E(\delta) = b\delta^2 + E(0) \quad \text{III-11}$$

En remplaçant l'équation III.9 dans l'équation III.10, on peut déterminer par identification le constant élastique C_{44} par la relation suivante :

$$C_{44} = \frac{2b}{V_0} \quad \text{III-12}$$

Où b indique la pente. Les critères de stabilité sont définis comme suit

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > C_{12}, (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \text{ et } C_{12} < B < C_{11}$$

A partir des constantes élastiques on peut déterminer des propriétés mécaniques très importantes telles que :

-L'anisotropie A qui est égal à 1 pour un cristal isotrope, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope.

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad \text{III-13}$$

-Les modules de cisaillement G qui mesurent la résistance au mouvement du glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ce dernier [91] :

$$G = \frac{1}{5} (3C_{44} + C_{11} - C_{12}) \quad \text{III-14}$$

-Le module de Young E qui mesure la résistance du solide au changement de sa longueur.

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad \text{III-15}$$

Résultats et discussions

-Le coefficient de Poisson ν qui permet de caractériser la contraction du solide Perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué [92].

$$\nu = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{3B}\right) \quad \text{III-16}$$

Les valeurs obtenues des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} et les paramètres E , G , ν , A et le rapport B/G de notre composé sont listées dans les **Tableaux III.5-6**.

Tableau III 5 : *Constants élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44}) et Module de compressibilité B (en GPa) pour le demi-Heusler CoMnSi*

Phase	C11	C12	C44	B
FM	253.5979	137.9687	127.5026	176.5117

Tableau III.6 : *Module de cisaillement G , Module d'Young E , Paramètre anisotrope A , rapport B/G et coefficient de Poisson pour le demi-Heusler CoMnSi .*

Phase	G	E	A	B/G	ν
FM	99.6274	251.5544	2.2053	1.7717	0.2624

D'après les deux tableaux ci-dessus, Il est clair que les constantes élastiques sont positives et vérifient les critères de stabilité mécanique des cristaux cubiques :

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > C_{12}, (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \text{ et } C_{12} < B < C_{11}$$

Par conséquent notre composé est mécaniquement stable. On voit clairement que le coefficient A est supérieure à l'unité ce qui nous permet de dire que notre composé est un matériau anisotrope. Du point de vue ductilité et fragilité, le rapport B/G est supérieur à la valeur critique 1.75 qui sépare les comportements ductile / fragile ($\text{fragile} < 1.75 < \text{ductile}$), ce qui nous permet de classier notre composé comme un matériau ductile.

III.4.1. Vitesses d'ondes acoustiques isotropes et température de Debye :

Pour mieux comprendre l'effet des vibrations d'atomes dans un solide, il est aussi intéressant de déterminer les caractéristiques thermiques des matériaux en utilisant l'un des paramètres les plus importants qui est la température de Debye θ_D . En tant que règle générale, une valeur élevée de θ_D implique une conductivité thermique et une température de fusion associée élevée et particulièrement un matériau dur. nous pouvons facilement calculer les vitesses de l'onde sonore longitudinale et transversale du son après avoir calculé le module de

Résultats et discussions

cisaillement G et le module de compressibilité B , ils sont donnés par les équations de Navier [93]:

$$v_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}} \text{ et } v_t = v \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad \text{III-17}$$

Où ρ est la densité du composé : $\rho = \frac{M}{V}$ III-18

La vitesse moyenne du son v_m est

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad \text{III-19}$$

La température de Debye (θ_D) est estimée à partir de la vitesse moyenne du son, en utilisant l'équation :

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad \text{III-20}$$

Où h est la constante de Planck, k est la constante de Boltzmann, ρ est le masse volumique et n est le nombre d'atomes par unité de volume. Le **tableau III.7** présente les résultats obtenus pour le matériau *CoMnSi*. Il paraît que notre matériau présente une température de Debye élevée, ce qui indique qu'il peut présenter une conductivité thermique importante.

Tableau III.7 : Vitesses de propagation du son moyenne, longitudinal et transversal (v_m , v_l et v_t), respectivement en m/s, et température de Debye θ_D (en K), la température de fusion θ (en K).

v_m	v_l	v_t	θ_D	T_m
4369.26	7056.26	3923.24	552.816	2051.763500

III.4.2. Energie de formation

L'énergie de formation (ou L'enthalpie de formation) d'un cristal ΔH_{form} est définie comme étant la différence entre l'énergie du cristal et la somme des énergies des éléments constituant ce système dans leurs états standards (un corps est dit à l'état standard lorsqu'il est pur, non mélangé et dans son état physique le plus stable). Le système qui possède une énergie de formation plus faible sera considéré plus stable, car il exige beaucoup plus d'énergie pour se former. Après le calcul de paramètre de maille et l'obtention d'énergie totale de système étudié ainsi que l'énergie des éléments constitutifs, nous avons calculé l'énergie de formation de système proposé Afin de déterminer la stabilité thermodynamique et estimer la possibilité de synthétiser cet alliage, l'enthalpie de formation pour cet alliage :

Résultats et discussions



Donc pour cette réaction, l'énergie de formation sera donnée par l'équation suivante :

$$E_f(\text{CoMnSi}) = E_{tot}(\text{CoMnSi}) - E_{tot}(\text{Co}) - E_{tot}(\text{Mn}) - E_{tot}(\text{Si}) \quad \text{III.22}$$

Où $E_{total}(\text{CoMnSi})$ est l'énergie totale du composé dans la phase FM-Type I, et $E(\text{Mn})$, $E(\text{Co})$ et $E(\text{Si})$ sont les énergies totales calculées (par atome) à $T=0\text{ K}$ des atomes Mn, Co, et Si, respectivement, dans leurs états standards. Les valeurs des énergies totales sont obtenues à partir des calculs effectués par le code WIEN2k [94].

La valeur d'enthalpie de formation pour l'alliage étudié est présentée dans le **Tableau III.8**. Nous pouvons constater que l'enthalpie de formation prend une valeur négative, pour le composé étudié, calculée à partir de l'équation (III.22), signifie l'existence, la stabilité et qu'il est possible de synthétiser cet alliage expérimentalement.

Tableau III.8: Energies totales calculées des atomes Mn, Co et Si, et de composé MnCoSi et son enthalpie de formation (ΔH_{form}) en (Ry).

E(Mn)	-2317.3134329
E(Co)	-2786.9529
E(Si)	-580.026709
$E_{tot}(\text{CoMnSi})$	-5684.39031428
$\Delta H_{form}(\text{CoMnSi})$	-0.09727238

III.5. Propriétés électroniques :

III.5.1. Structure de bande :

La relation de dispersion $E(k)$ présente une propriété très importante dans le cas des matériaux solides. Une des raisons les plus importantes pour calculer la structure de bandes électroniques est de déterminer la bande interdite (le gap d'énergie) qui représente la différence entre les valeurs des énergies de la bande de valence supérieure et le bande de conduction inférieure, car cela peut donner une idée sur les utilisations potentielles pour des applications de différents dispositifs. En utilisant la méthode FP-LAPW, nous avons calculé la structure des bandes électroniques **figure III.3** ainsi que la densité d'état **figure III.4** de notre composé suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

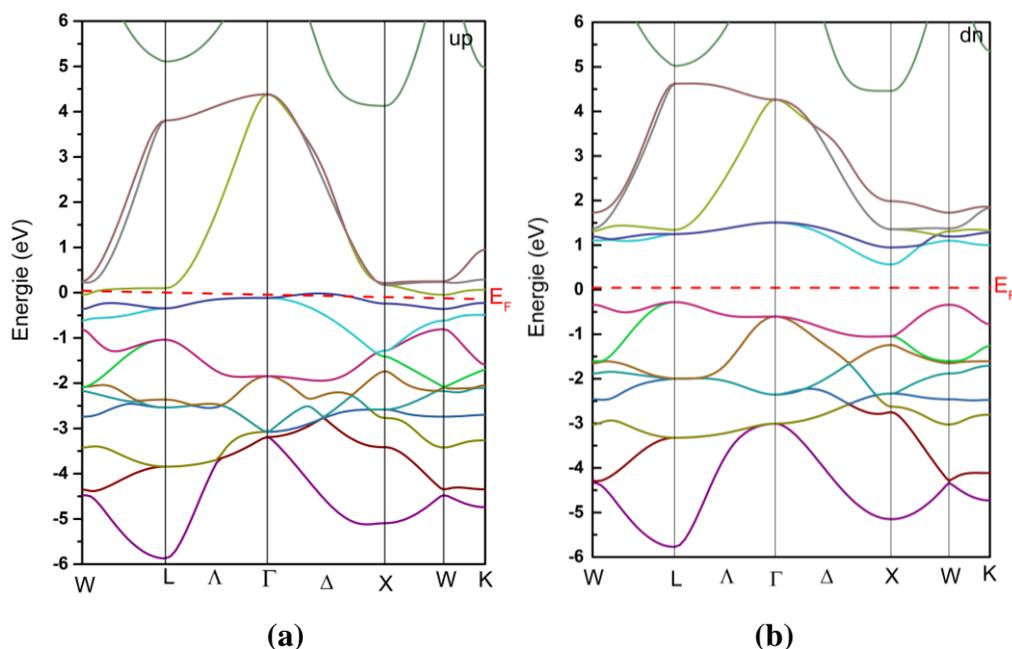


Figure III.3 : Structure de bande électronique des spins majoritaires (a) et minoritaires (b) de l'alliage demi Heusler $CoMnSi$ avec le paramètre de maille d'équilibre.

D'après la **Figure III.3(a)** nous constatons un chevauchement au niveau de Fermi (E_F) pour les spins majoritaires, qui présentent un comportement métallique (c-à-dire que le gap est nul). D'autre part, notre composé $CoMnSi$ possède un caractère semi-conducteur dans la direction des spins minoritaires **Figure III.3(b)** où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne coïncident pas en même point de symétrie, ce qui signifie qu'il a un gap indirect dans la direction des spins minoritaires autour du niveau de Fermi de valeur $E_{Gap} = 0,844$ eV.

L'atome Si joue un rôle essentiel pour l'existence du gap autour niveau de Fermi E_F , car son élément sp qui influence le degré de déviation électronique entre les éléments de transition Co et Mn , par leurs différentes configurations d'électrons de valence. Lorsque Si acquiert d électrons à partir de l'atome Mn , pour former une couche p fermée, les électrons restants, participant à l'hybridation d-d et affectant directement la largeur de la bande interdite, il va recevoir des différentes énergies en raison de leur distribution différente entre les atomes TM (Mn et Co).

Parmi les vingt électrons de valence, dans les deux directions de spins, dix-huit sont logés dans les basses bandes, provenant de Si (4s) (4p) (les bandes les plus basses dans les **figures III.3** et **III.4**). Ils remplissent également la liaison double dégénéré e_g et les états hybridés triple complètement t_{2g} dégénéré, comme les montre **Figure III.5**. Les deux électrons restants sont dans les états de majorité double dégénérescences non-liante e_g faisant la majorité e_g rempli de 1/2, donc le niveau de Fermi se situe dans la partie inférieure de cet état. Par

Résultats et discussions

conséquent, En raison de la séparation des échanges, les états minoritaires e_g ne sont pas occupés et les bandes de spin minoritaires sont formés par les états t_{2g} et e_g , ce qui fait le niveau de Fermi se situant à l'intérieur du gap, ce qui donne à ce composé le caractère HM.

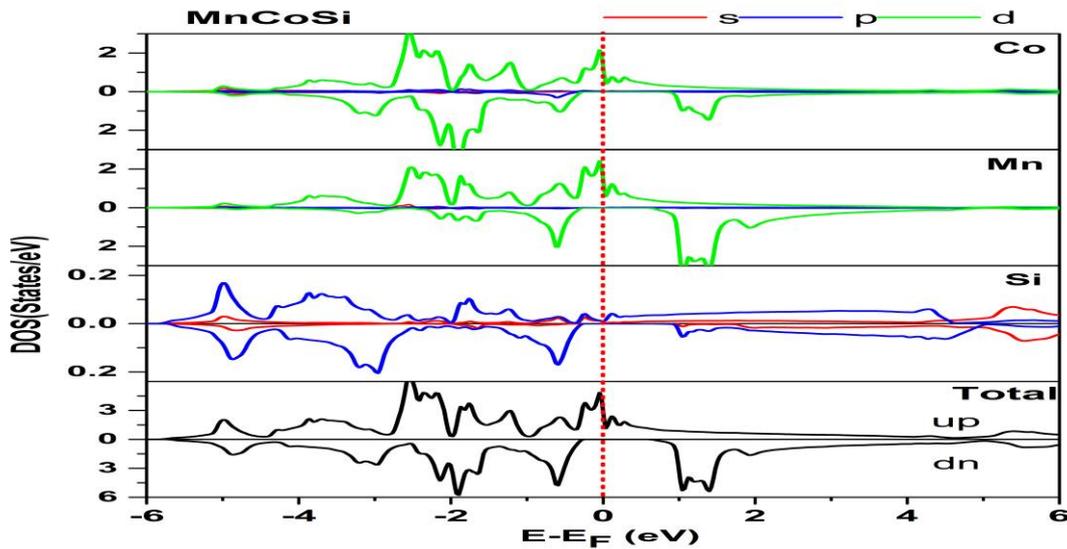


Figure III.4 : Densités d'état totales et partielles des spins majoritaires (up) et minoritaires (dn) de l'alliage demi-Heusler $CoMnSi$ avec le paramètre de maille d'équilibre

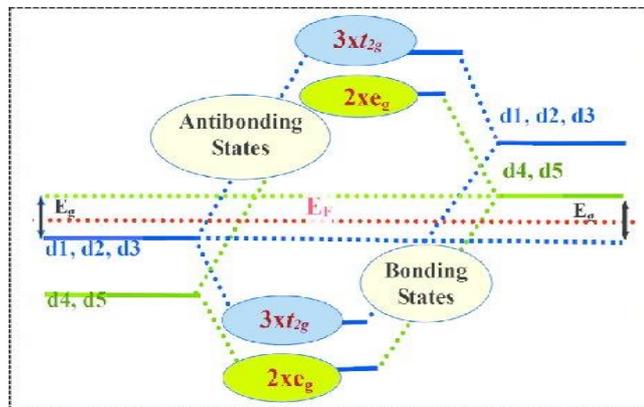


Figure III.5 : Diagramme schématique montre l'hybridation des orbitales $d-d$ avec l'ouverture de la bande interdite. Comme nous le savons, les orbitales d sont dégénérées en 5 états 3 états $d-t_{2g}$ et 2 états $d-e_g$.

Pour les spins minoritaires le gap demi-métallique (gap HM) est défini comme suit :

$$\text{Gap HM} = \min(|E_F - E_{VBM}|, |E_F - E_{CBM}|) \quad \text{III-23}$$

Où E_F , E_{VBM} et E_{CBM} sont les énergies du niveau de Fermi, du maximum de la bande de valence (VBM) et du minimum de la bande de conduction (CBM), respectivement et sont représentés dans le **tableau III.9**. La valeur énergétique du HMG indique que le composé demi-Heusler $CoMnSi$ a une faible capacité de résister à la destruction de la demi-métallicité par la température.

Résultats et discussions

Tableau III.9 : Valeurs des gaps énergétiques E_g et G_{HM} et valeurs des énergies E_{VBM} et E_{CBM} pour le composé $CoMnSi$ en employant l'approximation GGA.

E_{CBM}	E_{VBM}	E_{Gap}	G_{HM}
0.57	-0.28	0.85	0.28

III.5.2. Densité d'états électroniques :

La densité d'états électronique est un outil permettant de décrire en détail la structure électronique et la liaison des matériaux. **Figure III.5** représente les densités d'états totales et partielles pour notre Heusler dans l'état ferrimagnétique, en utilisant l'approximation GGA., où il s'agit d'une projection directe de la structure électronique.

D'après la **figure III.5**, il est clair que les électrons majoritaires (spin-up) ont un caractère métallique, tandis que l'apparition d'un gap au niveau de Fermi dans le cas des spins minoritaires, confirme la propriété de demi-métallicité. La contribution des états électroniques diffère d'un atome à un autre, Autour du niveau de Fermi la contribution vient essentiellement des états d de Mn , et ceux de Co . Ces graphes confirment une forte hybridation des orbitales $d-Mn$ et $d-Co$ décrites ci-dessus, dans la gamme d'énergie entre -2 et 4 eV.

Pour notre composé, il est clair que la densité des états totale est principalement dominée par les états d des atomes Co , et Mn et l'état p de l'atome Si dans la gamme d'énergie de -6 à 6 eV.

III.6. Propriétés magnétiques :

Les moments magnétiques total M_{Tot} , interstitiel M_{int} et atomiques du composé demi-Heusler $CoMnSi$ ont été calculés en utilisant l'approximation GGA ; les résultats obtenus sont rassemblés dans le **tableau III.10**.

Tableau III.10 : Moments magnétiques total et partiels en (μ_B) du composé demi-Heusler $CoMnSi$.

	M_{Mn}	M_{Co}	M_{Si}	M_{int}	M_{Tot}	$P \times 100$
CoMnSi	2.114	0,027	-0.06	-0.0797	2	100%

Le moment magnétique de notre composé est $2\mu_B$, satisfaisant la règle de **Slater-Pauling** [95, 96]:

$$M_t = Z_t - 18 \quad \text{III-24}$$

Z_t : est le nombre totale des électrons de valence :

$$Z_t = 20 \quad \text{III-25}$$

$$M_t = 20 - 18 = 2\mu_B$$

III-26

Par conséquent, ce composé est un matériau demi-métallique et obéit à la règle (Slater–Pauling). La contribution de chaque atome nous donne le phénomène magnétique. Nous observons que la contribution de l'élément *Mn* est très importante, une contribution faible pour l'élément *Co*, nous constatons aussi que l'élément *Si* possède un moment magnétique négligeable.

À partir des valeurs obtenues, le moment magnétique total dans ce composé est dû principalement de l'atome *Mn* due à la forte contribution des états d-*Mn* autour du niveau de Fermi E_F . En l'absence de résultats expérimentaux pour ces composés, les résultats obtenus sont préliminaires.

III.7. Polarisation de spin :

La polarisation de spin électronique du composé étudié est calculée en utilisant la relation suivante :

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \times 100 \quad \text{III-27}$$

Où $N_{\uparrow}(E_F)$ et $N_{\downarrow}(E_F)$ sont les densités d'états majoritaires (up) et minoritaires (down) dépendant du spin au niveau de Fermi E_F . On remarque à partir des résultats listés dans le Tableau III.10 que la polarisation de spin de notre composé égale à 100%. Ce résultat ainsi que celui du moment magnétique total, confirment le caractère demi-métallique de notre composé.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Nous avons appliqué la méthode FP-LAPW (Full Potential Linear Augmented Plane Wave) avec l'approche GGA pour étudier les propriétés physiques et plus particulièrement les propriétés structurales, élastiques, électroniques, et magnétiques du composé demi-Heusler *CoMnSi*. Dans le but d'identifier les qualités de ce matériaux qui peuvent nous informer sur la possibilité d'être un bon candidat pour les applications spintronique.

D'après notre calcul, les résultats obtenus sont comme suit :

✓ Les propriétés structurales :

L'étape la plus importante est de déterminer les propriétés structurales d'un système donné dans son état fondamental. L'alliage demi-Heusler *CoMnSi* peut avoir trois différents types différents de structures.

D'après les calculs , notre composé est stable dans la phase ferromagnétique type I ,ce qui permet de déterminer les paramètres d'équilibre correspondants tels que la constante du réseau a , le volume V_0 , le module de compressibilité B et sa première dérivé B' .

✓ Les propriétés élastiques :

Les constants élastiques obtenus à partir de calculs des propriétés élastiques indiquent la stabilité mécanique de notre composé. Le paramètre anisotrope A est différent de l'unité ce qui nous permet de dire qu'il est anisotrope. Du point de vue ductilité et fragilité, le rapport B/G est supérieur à la valeur critique 1.75 qui sépare les comportements ductile / fragile ($\text{fragile} < 1.75 < \text{ductile}$), ce qui nous permet de classifier notre composé comme un matériau ductile.

✓ Les propriétés électroniques et magnétiques :

D'après le calcul de la structure de bande électronique et de la densité d'états totale polarisée en spin (DOS), nous avons constaté la présence du gap indirect dans le spin minoritaire. De plus, d'après les propriétés magnétiques, nous avons calculé le moment magnétique total de *CoMnSi* ainsi que le moment magnétique de chaque atome. On peut dire que la présence de *Mn* fait augmenter le moment magnétique total, la polarisation de spin est 100% en plus la règle de Slater-Pauling $M_t = 20 - 18 = 2\mu_B$ est vérifiée .Toutes ces propriétés permet de dire que l'alliage a un caractère demi-métallique.

Références bibliographiques :

1. BELKHOUANE, M., *Etude de premier principe des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux Heusler de type Fe₂MnZ (Z= Al, Si) Fe₂MnAl_{0.5}Si_{0.5}*, 2016.
2. De Groot, R., *RA de Groot, FM Mueller, PG van Engen, and KHJ Buschow, Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983). *Phys. Rev. Lett.*, 1983. **50**: p. 2024.
3. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. *Physical review*, 1964. **136**(3B): p. B864.
4. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. *Physical review*, 1965. **140**(4A): p. A1133.
5. Blaha, P., et al., *Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems*. *Computer Physics Communications*, 1990. **59**(2): p. 399-415.
6. Bouabça, A., et al., *Half-metallic completely compensated ferrimagnets in Cr doped BaP*. *Chinese Journal of Physics*, 2016. **54**(4): p. 489-494.
7. Springborg, M., *Methods of electronic-structure calculations: from molecules to solids*2000.
8. Schrödinger, E., *An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules*. *Physical review*, 1926. **28**(6): p. 1049.
9. Born, M. and R. Oppenheimer, *Zur quantentheorie der molekeln*. *Annalen der Physik*, 1927. **389**(20): p. 457-484.
10. BENYETTOU, S., *Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages semi-conducteurs*, 2016, Université Mohamed Khider-Biskra.
11. De Vito, D.A., *Modélisation de réactions chimiques par des méthodes de chimie quantique: adsorption du méthanol sur une surface de γ -alumine: échange de molécules d'eau dans des complexes hexaaquo de rhodium (III) et iridium (III)*, 2003, University of Geneva.
12. Giustino, F., *Materials modelling using density functional theory: properties and predictions*2014: Oxford University Press.
13. Kiréev, P., *La physique des semiconducteurs. 2e édition, édition Mir*, 1975, Moscou.
14. Fock, V., *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems*. *Zeitschrift für Physik*, 1930. **61**(1-2): p. 126-148.
15. Slater, J.C., *Wave functions in a periodic potential*. *Physical review*, 1937. **51**(10): p. 846.
16. Berarma, K., *Nouveaux matériaux de type I2-II-IV-VI4: investigation théorique des propriétés physico-chimiques*, 2017, Université de m'sila.
17. Fakhim Lamrani, A., *Modélisation et Simulation par la DFT des Propriétés Magnétiques et Structures Electroniques des Oxydes Magnétiques Dilués*. 2015.
18. ZENASNI, H., *ETUDE THEORIQUE DES PROPRIETES MAGNETIQUES, ELECTRONIQUES ET STRUCTURALES DES ALLIAGES HEUSLER*.
19. Hamann, D., *Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials*. *Physical review letters*, 1979. **42**(10): p. 662.
20. McLaren, A., *Optimal numerical integration on a sphere*. *Mathematics of Computation*, 1963. **17**(84): p. 361-383.
21. Burke, K., J.P. Perdew, and M. Ernzerhof, *Why semilocal functionals work: Accuracy of the on-top pair density and importance of system averaging*. *The Journal of chemical physics*, 1998. **109**(10): p. 3760-3771.
22. Perdew, J.P., *JP Perdew, K. Burke, and Y. Wang, Phys. Rev. B* **54**, 16533 (1996). *Phys. Rev. B*, 1996. **54**: p. 16533.
23. Perdew, J.P., *JP Perdew, JA Chevary, SH Vosko, KA Jackson, MR Pederson, DJ Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992). *Phys. Rev. B*, 1992. **46**: p. 6671.

Références bibliographiques

24. Perdew, J., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Perdew, burke, and ernzerhof reply*. Physical review letters, 1998. **80**(4): p. 891.
25. Perdew, J., *In Electronic Structure of Solids '91*; Ziesche, P.; Eschrig, H., Eds, 1991, Akademie Verlag: Berlin.
26. Andersen, O.K., *OK Andersen*, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975). *Phys. Rev. B*, 1975. **12**: p. 3060.
27. Bloch, F., *F. Bloch*, *Z. Phys.* **52**, 555 (1928). *Z. Phys.*, 1928. **52**: p. 555.
28. Slater, J.C., *The self-consistent field for molecules and solids*. Vol. 4. 1974: McGraw-Hill.
29. Herring, C., *A new method for calculating wave functions in crystals*. Physical review, 1940. **57**(12): p. 1169.
30. Slater, J., *Energy band calculations by the augmented plane wave method*, in *Advances in quantum chemistry* 1964, Elsevier. p. 35-58.
31. Koelling, D., *DD Koelling and GO Arbman*, *J. Phys. F* **5**, 2041 (1975). *J. Phys. F*, 1975. **5**: p. 2041.
32. Singh, D., *Planes Waves, Pseudopotentials and the LAPW*, 1994, Method, Kluwer Academic.
33. Singh, D., *D. Singh*, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991). *Phys. Rev. B*, 1991. **43**: p. 6388.
34. Singh, D., *DJ Singh*, *Phys. Rev. B* **44**, 7451 (1991). *Phys. Rev. B*, 1991. **44**: p. 7451.
35. Goedecker, S., *S. Goedecker and K. Maschke*, *Phys. Rev. B* **42**, 8858 (1990). *Phys. Rev. B*, 1990. **42**: p. 8858.
36. Singh, D. and H. Krakauer, *H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations*. Physical Review B, 1991. **43**(2): p. 1441.
37. Blaha, P., et al., *Electric-field-gradient calculations for systems with large extended-core-state contributions*. Physical Review B, 1992. **46**(3): p. 1321.
38. Sjöstedt, E., L. Nordström, and D. Singh, *An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method*. Solid state communications, 2000. **114**(1): p. 15-20.
39. Schwarz, K., *DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k*. Journal of Solid State Chemistry, 2003. **176**(2): p. 319-328.
40. Chabal, Y.J., *Surface infrared spectroscopy*. Surface Science Reports, 1988. **8**(5-7): p. 211-357.
41. BENDAIF, S., *Etude des propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et thermiques des alliages quaternaires*, 2015, UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR–ANNABA.
42. Blaha, P., et al., *An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties*, WIEN2 K, 2008, Austria Vienna.
43. Bavay, J.-C. and J. Verdun, *Les aciers électriques pour transformateurs et machines tournantes. Situation actuelle et perspectives*. Le Journal de Physique IV, 1992. **2**(C3): p. C3-37-C3-46.
44. Pauling, L.C., *The theoretical prediction of the physical properties of many electron atoms and ions. Mole refraction, diamagnetic susceptibility, and extension in space*. Proc. R. Soc. Lond. A, 1927. **114**(767): p. 181-211.
45. Rappe, A.M., et al., *Optimized pseudopotentials*. Physical Review B, 1990. **41**(2): p. 1227.
46. Shirley, E.L., et al., *Extended norm-conserving pseudopotentials*. Physical Review B, 1989. **40**(6): p. 3652.
47. Ritchie, L., et al., *Magnetic, structural, and transport properties of the Heusler alloys Co₂MnSi and NiMnSb*. Physical Review B, 2003. **68**(10): p. 104430.
48. Nishino, Y., et al., *Semiconductorlike behavior of electrical resistivity in Heusler-type Fe₂VAl compound*. Physical review letters, 1997. **79**(10): p. 1909.
49. Morcrette, M., et al., *Influence of electrode microstructure on the reactivity of Cu₂Sb with lithium*. Electrochimica acta, 2007. **52**(17): p. 5339-5345.

Références bibliographiques

50. Graf, T., C. Felser, and S.S. Parkin, *Simple rules for the understanding of Heusler compounds*. Progress in solid state chemistry, 2011. **39**(1): p. 1-50.
51. Casper, F., et al., *Half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications*. Semiconductor Science and Technology, 2012. **27**(6): p. 063001.
52. Nanda, B. and I. Dasgupta, *Electronic structure and magnetism in doped semiconducting half-Heusler compounds*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2005. **17**(33): p. 5037.
53. Heusler, F., *Über Manganbronze und über die Synthese magnetisierbarer Legierungen aus unmagnetischen Metallen*. Angewandte Chemie, 1904. **17**(9): p. 260-264.
54. Pušelj, M. and Z. Ban, *Ternäre Phasen des Typs MIVMIB (IIB) Hg₂*. Journal of the Less Common Metals, 1975. **42**(3): p. 279-283.
55. Yan, P.-L., et al., *The structural, electronic, magnetic and mechanical properties of quaternary Heusler alloys ZrTiCrZ (Z= Al, Ga, In, Si, Ge, Sn): a first-principles study*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2016. **49**(25): p. 255002.
56. Ma, J., et al., *New Half-Metallic Materials: FeRuCrP and FeRhCrP Quaternary Heusler Compounds*. Materials, 2017. **10**(12): p. 1367.
57. Gao, Y. and X. Gao, *The half-metallicity of LiMgPdSn-type quaternary Heusler alloys FeMnScZ (Z= Al, Ga, In): A first-principle study*. AIP Advances, 2015. **5**(5): p. 057157.
58. Heusler, O., *Kristallstruktur und Ferromagnetismus der Mangan-Aluminium-Kupferlegierungen*. Annalen der Physik, 1934. **411**(2): p. 155-201.
59. Webster, P., *Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1971. **32**(6): p. 1221-1231.
60. Brooks, J. and J. Williams, *Magnetic Hyperfine Interactions in the Ferromagnetic Heusler-Type Alloy Co₂TiSn Studied by Means of the Mössbauer Effect in ¹¹⁹Sn*. physica status solidi (a), 1975. **32**(2): p. 413-417.
61. Fang, C.M., G. De Wijs, and R. De Groot, *Spin-polarization in half-metals*. Journal of Applied Physics, 2002. **91**(10): p. 8340-8344.
62. Miura, Y., K. Nagao, and M. Shirai, *Atomic disorder effects on half-metallicity of the full-Heusler alloys Co₂(Cr_{1-x}Fe_x)Al: A first-principles study*. Physical Review B, 2004. **69**(14): p. 144413.
63. Chadov, S., et al., *Tunable multifunctional topological insulators in ternary Heusler compounds*. Nature materials, 2010. **9**(7): p. 541.
64. Watanabe, K., *Magnetic Properties of Clb-Type Mn Base Compounds*. Transactions of the Japan Institute of Metals, 1976. **17**(4): p. 220-226.
65. HEHN, M., F. MONTAIGNE, and A. SCHUHL, *Magnétorésistance géante et électronique de spin*. Techniques de l'ingénieur. Electronique, 2002. **3**(E2135): p. 1-15.
66. Slater, J.C., *The ferromagnetism of nickel. II. Temperature effects*. Physical review, 1936. **49**(12): p. 931.
67. Pauling, L., *The nature of the interatomic forces in metals*. Physical review, 1938. **54**(11): p. 899.
68. Jung, D., H.-J. Koo, and M.-H. Whangbo, *Study of the 18-electron band gap and ferromagnetism in semi-Heusler compounds by non-spin-polarized electronic band structure calculations*. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2000. **527**(1-3): p. 113-119.
69. Galanakis, I., P. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys*. Physical Review B, 2002. **66**(13): p. 134428.
70. Kübler, J., *First principle theory of metallic magnetism*. Physica B+ C, 1984. **127**(1-3): p. 257-263.
71. Galanakis, I., *Theory of Heusler and full-Heusler compounds*, in *Heusler Alloys* 2016, Springer. p. 3-36.

Références bibliographiques

72. Felser, C., C. Felser, B. Heitkamp, F. Kronast, D. Schmitz, S. Cramm, HA Dürr, H.-J. Elmers, GH Fecher, S. Wurmehl, T. Block, D. Valdaitsev, SA Nepijko, A. Gloskovskii, G. Jakob, G. Schönhense, and W. Eberhardt, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 7019 (2003). *J. Phys.: Condens. Matter*, 2003. **15**: p. 7019.
73. Winterlik, J., J. Winterlik, GH Fecher, C. Felser, M. Jourdan, K. Grube, F. Hardy, H. von Löhneysen, KL Holman, and RJ Cava, *Phys. Rev. B* **78**, 184506 (2008). *Phys. Rev. B*, 2008. **78**: p. 184506.
74. Blum, C.G., et al., *Exploring the details of the martensite–austenite phase transition of the shape memory Heusler compound Mn₂NiGa by hard x-ray photoelectron spectroscopy, magnetic and transport measurements*. *Applied Physics Letters*, 2011. **98**(25): p. 252501.
75. Žutić, I., I. Žutić, J. Fabian, and S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004). *Rev. Mod. Phys.*, 2004. **76**: p. 323.
76. De Boeck, J., W. Van Roy, and J. Das, J. de Boeck, W. van Roy, J. Das, V. Motsnyi, Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Dessen, and G. Borghs, *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 342 (2002). *Semicond. Sci. Technol.*, 2002. **17**: p. 342.
77. Galanakis, I., *Orbital magnetism in the half-metallic Heusler alloys*. *Physical Review B*, 2005. **71**(1): p. 012413.
78. Galanakis, I., P. Mavropoulos, and P.H. Dederichs, *Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006. **39**(5): p. 765.
79. De Groot, R., et al., *New class of materials: half-metallic ferromagnets*. *Physical review letters*, 1983. **50**(25): p. 2024.
80. Al-zyadi, J.M.K., G. Gao, and K.-L. Yao, *Theoretical investigation of the electronic structures and magnetic properties of the bulk and surface (001) of the quaternary Heusler alloy NiCoMnGa*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015. **378**: p. 1-6.
81. Feng, Y., et al., *The effect of disorder on electronic and magnetic properties of quaternary Heusler alloy CoFeMnSi with LiMgPbSb-type structure*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015. **378**: p. 7-15.
82. Berri, S., et al., *A first-principle study of half-metallic ferrimagnetism in the CoFeTiSb quaternary Heusler compound*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014. **354**: p. 65-69.
83. Halder, M., et al., *Electronic, structural, and magnetic properties of the quaternary Heusler alloy NiCoMnZ (Z= Al, Ge, and Sn)*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015. **377**: p. 220-225.
84. Blaha, P., et al., *wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 2001.
85. Blaha, P., *Improved and updated Unix version of the original copyrighted WIEN-code, which was published by P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and SB Trickey*. *Comput. Phys. Commun.*, 1990. **59**: p. 339.
86. Zhao, Y., N.E. Schultz, and D.G. Truhlar, *Exchange-correlation functional with broad accuracy for metallic and nonmetallic compounds, kinetics, and noncovalent interactions*, 2005, AIP.
87. Jamal, M. and G. City-Tehran-Iran, *IR ELAST*, 2014.
88. Khenata, R., et al., *Full-potential calculations of structural, elastic and electronic properties of MgAl₂O₄ and ZnAl₂O₄ compounds*. *Physics Letters A*, 2005. **344**(2-4): p. 271-279.
89. Nye, J.F., *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices* 1985: Oxford university press.
90. Hamza, A., *CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSICOCHIMIQUES DES ALLIAGES D'HEUSLER*, 2015.

Références bibliographiques

91. Reuss, A., *A. Reuss, Z. Angew. Math. Mech.* 9, 49 (1929). *Z. Angew. Math. Mech.*, 1929. **9**: p. 49.
92. Voigt, W., *Lehrbuch der Kristallphysik, édité par Taubner.* Leipzig (1929).
93. Anderson, O.L., *A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants.* *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1963. **24**(7): p. 909-917.
94. Zheng, N. and Y. Jin, *Band-gap and Slater–Pauling rule in half-metallic Ti₂-based Heusler alloys: A first-principles study.* *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2012. **324**(19): p. 3099-3104.
95. Slater, J., *JC Slater, Phys. Rev.* 49, 537 (1936). *Phys. Rev.*, 1936. **49**: p. 537.
96. Pauling, L., *L. Pauling, Phys. Rev.* 54, 899 (1938). *Phys. Rev.*, 1938. **54**: p. 899.

Résumé :

Les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques du composé demi-Heusler $CoMnSi$ ont été calculées par la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le code Wien2K. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé GGA pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation. D'après les propriétés élastiques il a été constaté que notre matériau est mécaniquement stable et ductile. Les propriétés électroniques et magnétiques sont également discutées, d'après le calcul de la structure de bande électronique et de la densité d'états totale polarisée en spin (DOS), nous avons constaté que ce composé présente un gap pour les états de spin minoritaires. Le moment magnétique calculé est $2\mu_B$, il est en bon accord avec la règle de Slater-Pauling, Le composé demi-Heusler $CoMnSi$ a montré un comportement demi-métallique avec de polarisation 100 % de spin. Ces caractères permis le composé d'être un bon candidat pour les applications spintronique.

Abstract :

Structural, elastic, electronic and magnetic properties of the half Heusler compound $CoMnSi$ have been calculated by the augmented plane waves (FP-LAPW) method based on the theory of the functional of the density (DFT) using the Wien2K code. We used the approximation of generalized gradient GGA for the term of the Exchange and correlation (XC) potential. From the elastic properties, it was mechanically stable and ductile. The electronic and magnetic properties are also discussed, according to the calculation of the structure of electronic band and the density of total States polarized spin, we found that this compound has a gap for minority spin states. The calculated magnetic moment is $2\mu_B$, it is in good agreement with the rule of Slater-Pauling, and $CoMnSi$ showed a Half-metallic behavior with 100% spin polarization. These characters allow the compound to be a good candidate for the spintronic applications.

ملخص

تم دراسة الخصائص البنيوية، الميكانيكية، الإلكترونية والمغناطيسية لمركب نصف هسلر $CoMnSi$ باستخدام طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطياً (FP-LAPW) في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) باستخدام برنامج WIEN2K لأجل حساب كمون التبادل-الارتباط تم استخدام تقريب التدرج المعمم GGA. من الخصائص، الميكانيكية وجدنا ان المركب مستقر ميكانيكياً، الخصائص الإلكترونية و المغناطيسية تم مناقشتها أيضاً تبعاً للدراسة هيكل الفرقة ومن كثافة الحالة هذه المركب يحمل فجوة في حالة الأقليات عزمه المغناطيسي في اتفاق مع قاعدة سلاتر بولينغ $2\mu_B$ ، أظهر مركب $CoMnSi$ سلوكاً نصف معدني مع استقطاب دوران 100%. هذه السمات تسمح للمركب أن يكون مرشحاً جيداً للتطبيقات *spintronic*