

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

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



# MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

## MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique des Matériaux

Par

OMEIRI FATMA

Sur le thème

*Investigation théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage Full-Heusler  $CsCrO_2$*

Soutenu le : 23/06/2022 devant le jury composé de :

Mr. KOUIDRI Smail	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
Mr. ABADA Ahmed	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Encadreur
Mr. ZEMOULI Mostefa	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examinateur
Mr. SAHABI Toufik	MCB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examinateur

Année Universitaire 2021 - 2022

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

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



# MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

## MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique des Matériaux

Par

OMEIRI FATMA

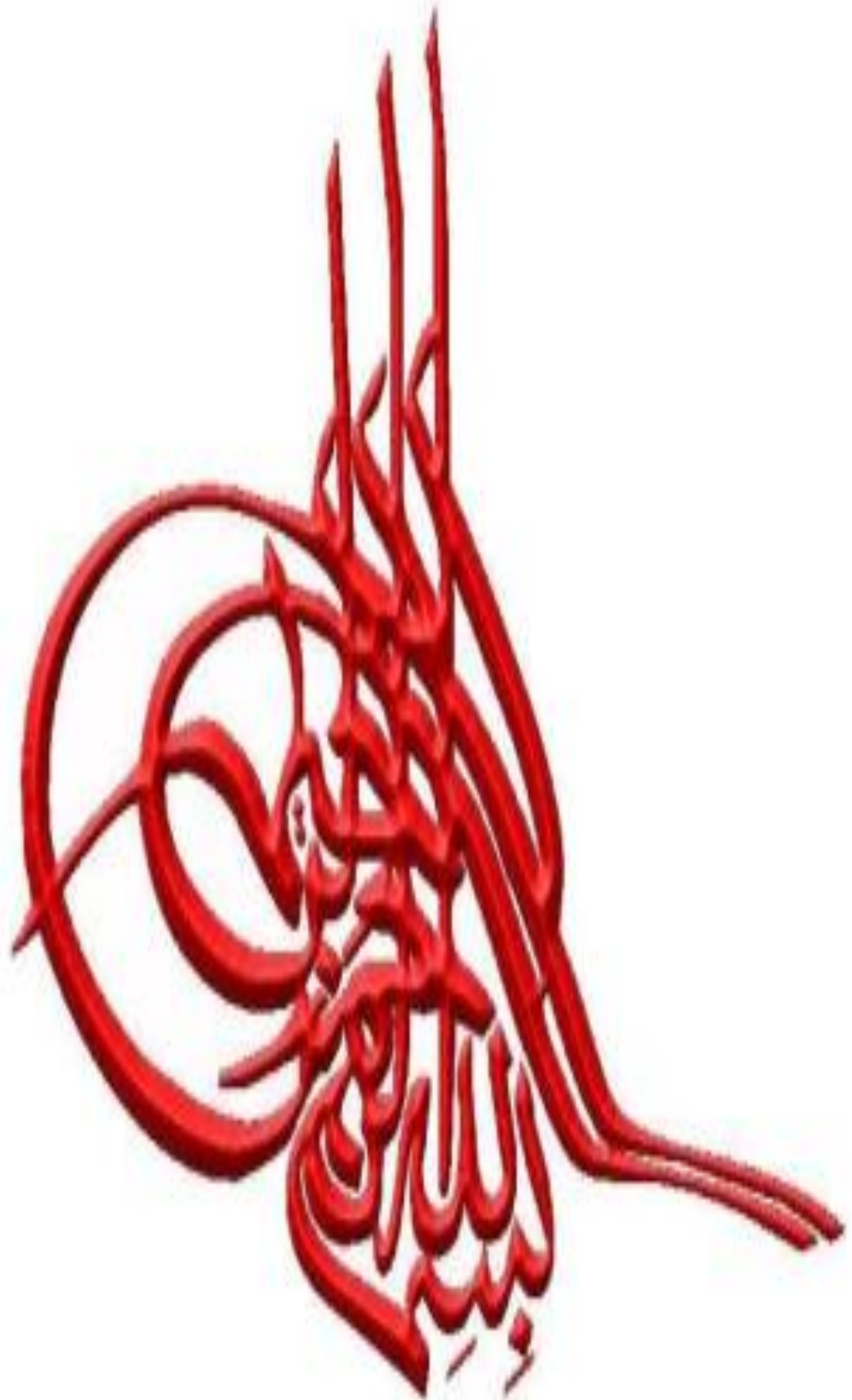
Sur le thème

*Investigation théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage Full-Heusler  $CsCrO_2$*

Soutenu le : 23/06/2022 devant le jury composé de :

Mr. KOUIDRI Smail	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
Mr. ABADA Ahmed	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Encadreur
Mr. ZEMOULI Mostefa	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examinateur
Mr. SAHABI Toufik	MCB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examinateur

Année Universitaire 2021 - 2022



## REMERCIEMENT

*J'aimerais bien exprimer mon profond respect et ma reconnaissance à Dr ABADA AHMED, maître de conférences A à l'université de Saida, qui m'a encadré et de me guider pendant l'élaboration de ce travail, je le remercie chaleureusement pour ses précieux conseils, sa disponibilité et ses qualités humaines. De même volonté, J'adresse mes remerciements à Monsieur Kouidri Smail maître de conférences A à l'université de Saida, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury du mémoire. à Monsieur SAHABI Toufik maître de conférences A à l'université de Saida d'avoir passé leur temps précieux à examiner mon travail, Monsieur Zemouli Mostefa, maître de conférences A à l'université de Saida, qui fait part du jury et d'avoir passé leur temps précieux à examiner mon travail. Je tiens à remercier vivement Monsieur Djaafri Tayeb, maître de conférences à l'université de Saida, Je suis très reconnaissant à toute ma famille pour le soutien qu'elle m'a apporté Pendant toutes ces années, surtout mes chers parents*



## **DEDICACE**

*J'ai le grand honneur de Didier ce  
travail*

*A mes très chers parents, pour leur  
soutien inconditionnel, leur sacrifice,  
modeste travail le témoignage de ma  
reconnaissance et tous mes affections*

*J'espère rester toujours digne de votre  
estime*

*Que dieu tout puissant vous préserve  
du mal, vous comble de la santé.*

*A mes frères et mes sœurs*

*A toute ma famille Omeiri, A mes amis  
Benouda et Hanin, Saida que dieu les  
protège.*

**FATMA**

# Sommaire

REMERCIEMENT -----	4
--------------------	---

DEDICACE-----	5
---------------	---

INTRODUCTION GENERALE :-----	2
------------------------------	---

CHAPITRE I : L'INTERET DES DEMI-METAUX -----	
--	--

L'INTERET DES DEMI-METAUX :-----	5
----------------------------------	---

I.1. INTRODUCTION :-----	5
--------------------------	---

I.2. LES ALLIAGES D'HEUSLER :-----	6
------------------------------------	---

I.2.1. DEFINITION :-----	6
--------------------------	---

I.2.2-LES COMPOSEES D'HEUSLER :-----	7
--------------------------------------	---

I.2.3. LES ALLIAGES FULL-HEUSLER :-----	9
---	---

I.2.4. LES ALLIAGES HALF-HEUSLER :-----	9
---	---

I.2.5-LE FERROMAGNETISME SEMI-METALLIQUE :-----	12
---	----

I.3. MATERIAUX MAGNETIQUES POUR LA SPINTRONIQUE :-----	13
--	----

I.3.1- DEFINITION DE SPINTRONIQUE :-----	13
--	----

I.3.2. L'ETAT D'AVANCEMENT DANS LES SPINTRONIQUES :-----	14
--	----

III.3.2.2. MAGNETORESISTANCE TUNNEL (TMR) :-----	16
--	----

I.3.3. LES APPLICATIONS :-----	17
--------------------------------	----

REFERENCE:-----	18
-----------------	----

CHAPITRE II : THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)-----	
--	--

II-1 INTRODUCTION :-----	21
--------------------------	----

II. 2. EQUATION DE SCHRÖDINGER :-----	22
---------------------------------------	----

II. 3. L'APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER -----	23
--	----

II.4 L'APPROXIMATION DE HARTREE ET DE HARTREE-FOCK:-----	24
--	----

II .5. APPROXIMATIONS PHYSIQUES POUR LE CALCUL DE $V_{XC}$ :-----	26
---	----

II .5.1. APPROXIMATION DE LA DENSITE LOCALE (LDA) :-----	26
--	----

II . 5.2APPROXIMATION DU GRADIENT GENERALISE (GGA) :-----	27
---	----

II. 5.3. LES APPROXIMATIONS DE LA DENSITE LOCALE (LSDA) ET DU GRADIENT GENERALISE (GGA) AVEC POLARISATION DU SPIN:-----	27
--	----

II. 5.4. L'APPROXIMATION MBJ :-----	28
-------------------------------------	----

II.6. LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE :-----	29
---	----

II.6.1. INTRODUCTION :-----	29
-----------------------------	----

II.6.2. DENSITE ELECTRONIQUE :-----	29
-------------------------------------	----

II. 6.3. L'APPROXIMATION DE THOMAS-FERMI :-----	29
---	----

II.6.4. LES THEOREMES DE HOHENBERG ET KOHN :	30
II .6.5. LES EQUATIONS DE KOHN-SHAM :	32
II. 7. LA SELF CONSISTANCE DANS LES CALCULS DE LA DFT :	34
II. 8. CONCLUSION :	35

REFERENCES	36
------------	----

## CHAPITRE III : METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES -----

III. 1. INTRODUCTION	39
III.2 LA METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES (FP-LAPW) :	39
III.2.1. LES BASES DE LA METHODE (FP-LAPW) :	39
III. 2.2 LES ROLES DES ENERGIES DE LINEARISATION (E <sub>I</sub> ) :	40
III. 2.3 DETERMINATION DES FONCTIONS DE BASE :	40
III.3. LA METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES (APW) :	41
III. 4. AMELIORATION DE LA METHODE FP-LAPW :	44
III. 4.1. LES FENETRES D'ENERGIE MULTIPLE :	44
III. 4.2. LE DEVELOPPEMENT EN ORBITALES LOCALES :	45
III. 5. LE CODE WIEN2K	46
III. .5.1. INITIALISATION	47
III. . 5.2. CALCUL DES PROPRIETES :	47

REFERENCES	50
------------	----

## CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS -----

IV-1 INTRODUCTION	52
IV-2 LES DETAILS DE CALCUL	53
IV-3 PROPRIETES STRUCTURALES	53
IV-4 PROPRIETES ELECTRONIQUES	58
IV-4-1 STRUCTURES DE BANDES	58
IV-4-2 DENSITES D'ETATS ELECTRONIQUES (DOS)	60
IV-5 PROPRIETES MAGNETIQUES	63
IV-6 L'EFFET DU PARAMETRE DE MAILLE SUR LA DEMI-METAL LICITE :	64
RÉFÉRENCES	68

CONCLUSION GENERALE	71
---------------------	----

## Table des figures

<b>Figure I-1</b> Représentation schématique de la densité d'états pour un semi-métal, métal et semi-conducteur [10].....	07
<b>FigureI-2</b> (a) La structure Rock Salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d) [14].....	08
<b>FigureI-3</b> Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler.....	09
<b>Figure I-4</b> Structure cristalline de l'alliage Half Heusler XYZ (a) et de l'alliage full Heusler X <sub>2</sub> YZ (b).....	10
<b>Figure I-5</b> La structure Zinc Blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler.....	11
<b>Figure I-6</b> (a) Alliages semi-Heusler de type XYZ (b) Les alliages Heusler de X <sub>2</sub> YZ.....	12
<b>Figure I-7</b> Classification des matériaux magnétiques [13].....	12
<b>Figure I-8</b> une illustration schématique de la densité d'états (DOS).....	13
<b>Figure I-9</b> Concept d'applications des composants spintroniques [26].....	14
<b>FigureI-10</b> Détail d'un bras avec sa tête reposant sur un plateau de disque dur.....	16
<b>Figure II-1</b> Interdépendance des équations de Kohn-Sham.....	32
<b>Figure II-2</b> L'organigramme d'un calcul auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	34
<b>Figure III-1</b> Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II). la fonction d'onde $\varnothing(r)$ est de la forme suivante.....	41
<b>Figure III-2</b> Les fenêtres d'énergie multiple.....	45
<b>Figure III-3</b> L'organigramme du programme de wien2k.....	49
<b>Figure IV-1</b> Représentation des structures (a) Cu <sub>2</sub> MnAl et (b) Hg <sub>2</sub> CuTi pour l'alliage Full Heusler CsCrO <sub>2</sub> .....	52
<b>Figure IV-2</b> Energie totale calculée en fonction du volume pour l'alliage CsCrO <sub>2</sub> dans la structure AlCu <sub>2</sub> Mn (225) pour les états non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM).....	54-55



<b>Figure IV-3</b> Energie totale calculée en fonction du volume pour l'alliage CsCrO <sub>2</sub> dans la structure CuHg <sub>2</sub> Ti (216) pour les états non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM).....	55
<b>Figure IV-4</b> Energie totale calculée en fonction du volume pour l'alliage CsCrO <sub>2</sub> dans les deux structures AlCu <sub>2</sub> Mn et CuHg <sub>2</sub> Ti pour l'état ferromagnétique (FM).....	56
<b>Figure IV-5</b> Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre de l'alliage CsCrO <sub>2</sub> pour des spins majoritaires et minoritaires dans la structure de type AlCu <sub>2</sub> Mn.....	60
<b>Figure IV-6</b> Densités des états totales de l'alliage CsCrO <sub>2</sub> et des atomes Cs, Cr et O dans la structure de type AlCu <sub>2</sub> Mn à l'équilibre.....	61
<b>Figure IV-7</b> Densités partielles des états <i>s</i> et <i>p</i> de l'atome Cs à l'équilibre.....	62
<b>Figure IV-8</b> Densité partielle des états <i>d</i> de l'atome Cr à l'équilibre.....	62
<b>Figure IV-9</b> Densités partielles des états <i>s</i> et <i>p</i> de l'atome O à l'équilibre...	63
<b>Figure IV-10</b> Les variations des moments magnétiques total, interstitiel et partiels des atomes Cs, Cr et O en fonction du paramètre de maille de l'alliage Heusler CsCrO <sub>2</sub> dans la structure de type AlCu <sub>2</sub> Mn.....	66

## Liste des tableaux

<b>Tableau I-1</b> Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.....	05
<b>Tableau I-2</b> Différents types d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type $C1b$ .....	10
<b>Tableau I-3</b> Liste des quatre principaux spins polarisés trois terminaux périphériques après [26].....	15
<b>Tableau IV-1</b> Rayons muffin-tin $R_{MT}$ des éléments constituant le composé $CsCrO_2$ .....	53
<b>Tableau IV-2</b> Les paramètres de maille d'équilibre $a$ , les volumes $V_0$ , les valeurs d'énergie d'équilibre $E_0$ , le module de compression $B$ , sa dérivée $B'$ et l'énergie de cohésion $E_{coh}$ des deux structures $AlCu_2Mn$ et $CuHg_2Ti$ dans les phases FM et NM de l'alliage $CsCrO_2$ .....	58
<b>Tableau IV-3</b> Les valeurs des gaps $G_{Min}$ (eV) et $G_{HM}$ (eV) calculées au paramètre d'équilibre pour la bande des spins minoritaires de l'alliage $CsCrO_2$ dans la structure de type $AlCu_2Mn$ .....	59
<b>Tableau IV-4</b> Les valeurs du moment magnétique total, des moments magnétiques partiels et interstitiel du composé $CsCrO_2$ dans la structure $AlCu_2Mn$ calculées au paramètre de maille d'équilibre. Toutes les valeurs sont en magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ).....	64
<b>Tableau IV-5</b> Les moments magnétiques total, interstitiel et partiels des atomes Cs, Cr et O calculés, en unité $\mu_B$ , pour le composé $CsCrO_2$ dans la structure de type $AlCu_2Mn$ en fonction du paramètre de maille.....	65

## Liste des abréviations

Abréviations fréquemment utilisées :

**APW** : Augmented Plane Waves.

**APW+lo** : Augmented Plane Waves + local orbitals.

**DFT** : Density Functional Theory.

**DMF** : Demi-Métal Ferromagnétique.

**DOS** : Density Of States.

$E_F$  : Fermi level. FM: Ferromagnetic.

**FP-L/APW+lo** : Full Potential / Linearized Augmented Plane Waves + local orbitals.

**FP-LAPW** : Full Potential Linearized Augmented Plane Waves.

**GMR** : Giant Magneto Résistance.

$H_F$  : Hartree-Fock.

**HK** : Hohenberg–Kohn.

**HMF** : Half-Metal Ferromagnetic.

**KS** : Kohn–Sham.

**LAPW** : Linearized Augmented Plane Waves.

**LDA** : Local Density Approximation.

**LSDA** : Local Spin polarized Density Approximation.

**SCF**: Self-Consistent Field.

**TMR** : Tunnel Magneto Resistance.

**XC** : Exchange-Correlation potentiel.

# Introduction Générale

## **Introduction générale**

---

### **Introduction générale :**

Parmi les technologies les plus importantes sur lesquelles les scientifiques travaillent et qui connaissent constamment un grand développement, les appareils électroniques et les appareils magnétique, en raison de la connaissance approfondie des propriétés physiques d'une substance les propriétés physiques d'un solide sont étroitement liées au comportement les électrons qui le composent. En plus de l'attention portée aux propriétés structurales, mécaniques (élasticité, métallurgie physique), électroniques (diélectriques, semiconducteurs, conducteurs), magnétiques et même thermodynamiques. Le plus important est 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 XX<sup>ème</sup> 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  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ ). 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, l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé. Ils 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

## Introduction générale

---

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) appliquée dans le code Wien2k, élaborée par Hohenberg et Kohn dans les années soixante, Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode FP-LAPW est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe.

Le sujet de ce mémoire s'inscrit dans ce contexte : déterminer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé Full-Heusler  $\text{CsCrO}_2$  en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) où le traitement du potentiel d'échange et corrélation est fait par l'approximation GGA-WC (2006) avec la méthode FP-LAPW incorporée dans le code Wien2k.

Ce mémoire est structuré comme suit :

Le premier chapitre présente l'intérêt des demi-métaux.

Le deuxième chapitre est destiné au fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité, l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Le troisième chapitre présente la méthode FP-LAPW (Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave) dans le code Wien2k.

Enfin le quatrième chapitre résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec des travaux théoriques disponibles en littérature.

# Chapitre I

**Chapitre I : L'intérêt des demi-métaux**

## L'intérêt des demi-métaux :

### I.1. Introduction :

Les métaux semi-magnétiques des alliages Heusler sont devenus un domaine d'intérêt pour les applications de l'électronique de spin [1]. Le terme alliage d'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  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  [2]. Grâce à un large éventail de propriétés, ces composés peuvent avoir le comportement des demi-métaux, des semi-conducteurs, des supraconducteurs et bien d'autres, les principales combinaisons des alliages d'Heusler sont présentées dans la figure suivante.

*Tableau I-1* Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

**$X_2YZ$  Heusler compounds**

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



## Chapitre I : l'intérêt des demi-métaux

---

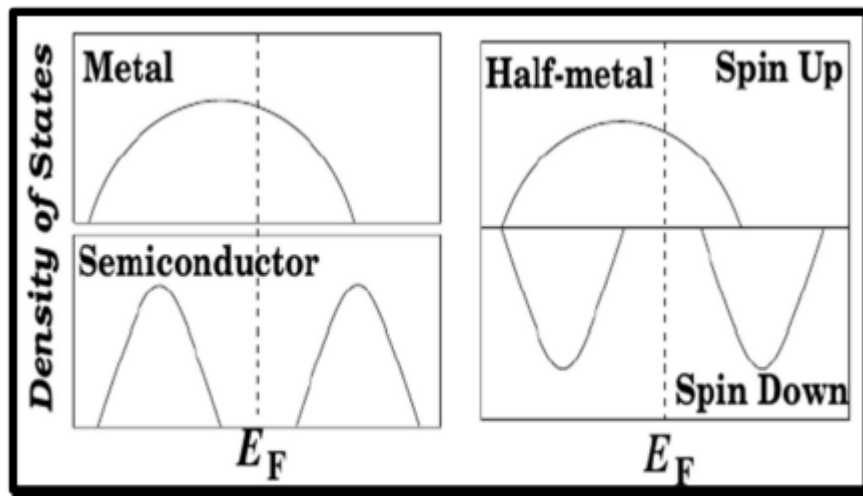
Les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent prédire simplement en comptant le nombre d'électrons de valence [3]. Par exemple, les alliages d'Heusler non magnétique composés à environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs, par contre les semiconducteurs affichent une autre catégorie importante avec plus de 250 composées et sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les énergies solaires. La largeur de gap pour ces semiconducteurs change de 0-4 eV en changeant leurs compositions chimiques. En effet, d'excellentes propriétés thermoélectriques ont été récemment mises en évidence pour les matériaux à base de TiNiSn [4], sur la base des calculs de leurs structures de bandes une nouvelle classe d'alliage d'Heusler a été prédite appelée isolants topologiques multifonctionnels. C'est un nouvel état de la matière, dans lequel les états de surface sont topologiquement protégés contre la diffusion d'impureté [5,6].

### **I.2. Les alliages d'Heusler :**

#### **I.2.1. Définition :**

Un alliage de Heusler est un alliage métallique ferromagnétique basé sur une phase de Heusler, une phase intermétallique de composition particulière, de structure cristallographique cubique à faces centrées. Ils sont ferromagnétiques, bien qu'aucun de leurs éléments constitutifs ne le soient, en raison du mécanisme de double échange entre les éléments magnétiques voisins. Ces derniers sont habituellement des ions manganèse, situés au centre de la maille cubique, et qui portent la plus grande partie du moment magnétique de l'alliage,  $X_2YZ$  est la formule générale des alliages d'Heusler, généralement les métaux de transition sont X et Y, et l'élément du groupe III, IV, V dans le tableau périodique représente Z. Rarement, l'élément Y est remplacé par un élément des terres rares ou par un métal alcalinoterreux [7]. L'emplacement de l'atome double X, se situe toujours en début de la formule, par contre l'atome Z des groupes III, IV, V, est placé à la fin de celle-ci par exemple  $Co_2MnSi$  [8].

Parfois, il y a des exceptions où l'ordre de classement est relatif à l'échelle de l'électronégativité par exemple LiCu<sub>2</sub>Sb et YPd<sub>2</sub>Sb [9], l'intérêt majeur de certains alliages d'Heusler que nous décrirons par la suite est qu'ils peuvent être magnétiques et présenter une structure électronique très différente selon le spin : ainsi la bande de valence de spin majoritaire peut être métallique, alors que la bande de valence de spin minoritaire peut être isolante ou semi-conductrice (Figure. I.1).



**Figure I-1** Représentation schématique de la densité d'états pour un semi-métal, métal et semi-conducteur [10].

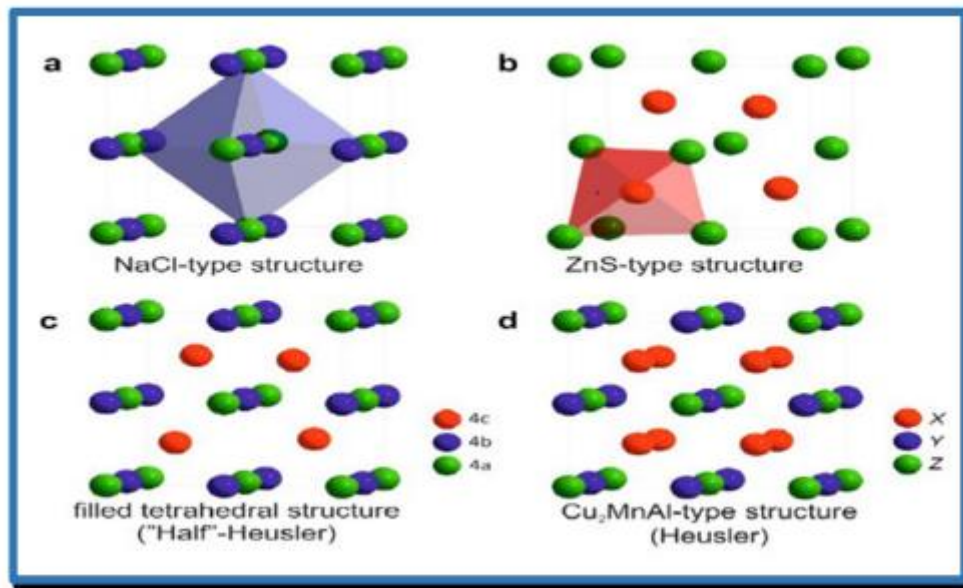
### I.2.2-Les composés d'Heusler :

Les composés de Heusler sont généralement considérés comme des alliages intermétalliques, bien qu'ils soient plus convenablement décrits comme des composés intermétalliques en raison de leur ordre atomique caractéristique, la formule générale du composé ternaire de Heusler est X<sub>2</sub>YZ, où X et Y sont des métaux de transition, et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé par des éléments de terres rares ou des métaux alcalino-terreux. Traditionnellement, les métaux qui existent deux fois sont placés au début de la recette, et les éléments du groupe principal sont placés à la fin, tels que Co<sub>2</sub>MnSi, Fe<sub>2</sub>VAl [11,12]. Les exceptions sont les composés où les éléments peuvent être définitivement définis comme des éléments chargés plus positivement, tels que LiCu<sub>2</sub>Sb et YPd<sub>2</sub>Sb [13].

### I.2.2.1 Structure cristalline :

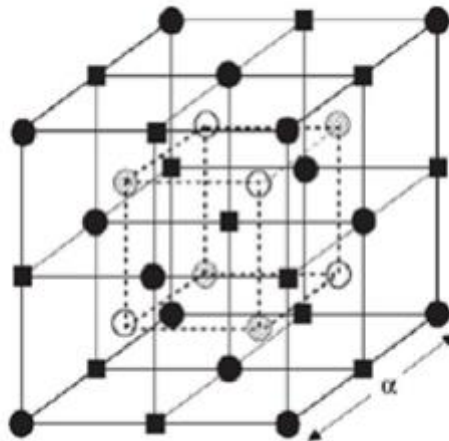
Nous expliquons deux familles distinctes des composés d'Heusler :

Une avec la composition 1 : 1 : 1, et l'autre avec une stœchiométrie 2 : 1 : 1, les composés de la première famille ont la formule générale XYZ et cristallisent selon une structure cubique non centre symétrique (groupe spatial no.  $F4\bar{3}m$  (216) ( $C1_b$ )) qui est un système ternaire de structure  $CaF_2$  et peut-être déduit de la structure tétraédrique du type ZnS en remplissant les sites du réseau octaédriques Figure. I.2.



**Figure I-2** (a) La structure Rock Salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d) [14]

La deuxième famille est celle des alliages Heusler ou full-Heusler du type  $X_2YZ$  selon le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  (groupe d'espace N° 225) les alliages d'Heusler de type  $X_2YZ$  se cristallisent avec  $Cu_2MnAl$  noté souvent (L2La) la structure électronique joue un rôle important dans la détermination des propriétés magnétiques et de demi-métallicité des alliages Heusler, par conséquent, les calculs de structure de bande prennent une place importante. Après les premières synthèses des alliages Heusler à base de cobalt, dans les années 70, les premières indications de demi-métallicité sont rapportées sur les couches de  $Co_2MnAl$  et de  $Co_2MnSn$  par Kübler [15] et de  $Co_2MnSi$ ,  $Co_2MnGe$  par Ishida [16]. Le composé  $Co_2FeSi$  [17,18] présente aussi, expérimentalement et théoriquement, un comportement demi-métallique.



**Figure I-3** Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler.

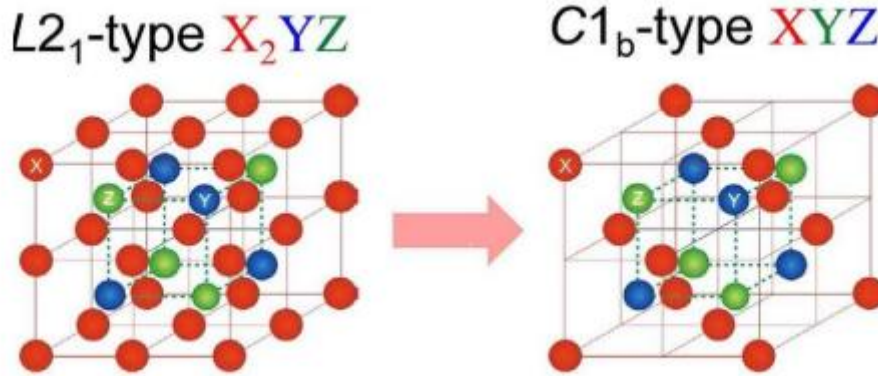
	●	○	■	⊗
<b>Half-Heusler (<math>C1_b</math>): XYZ</b>	X	Y		Z
<b>Full-Heusler (<math>L2_1</math>): X<sub>2</sub>YZ</b>	X	Y	X	Z

### I.2.3. Les alliages Full-Heusler :

La formule générale des alliages Heusler ou Full-Heusler est  $X_2YZ$  dont X et Y les métaux de transition et Z est un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux.  $X_2YZ$  cristallise dans le groupe d'espace cubique  $Fm\bar{3}$  groupe d'espace N° 225) avec  $Cu_2MnAl$  ( $L2_1$ ), comme prototype.

### I.2.4. Les alliages Half-Heusler :

Alliages Half-Heusler ont une formule chimique  $XYZ$  et sont constitués de deux parties ; une partie covalente et une autre partie ionique, les atomes X et Y possèdent un caractère cationique différent, par contre Z est compris comme l'équivalent anionique [15], d'une façon aléatoire ou par ordre alphabétique on peut procéder à la trie des éléments selon leur électronégativité. Finalement, les trois permutations sont possibles à trouver, en début de la formule, on trouve l'élément le plus électropositif, provenant d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément de terre rares, alors qu'en fin de formule se trouve l'élément le plus électronégatif celui-ci provient également d'un groupe principal mais de la seule moitié de la classification périodique.



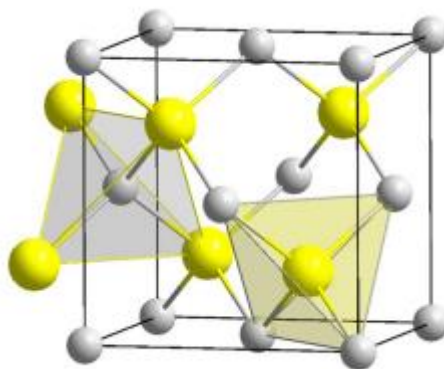
**Figure I-4** Structure cristalline de l'alliage Half Heusler XYZ (a) et de l'alliage full Heusler X<sub>2</sub>YZ (b).

**I.2.4.1. Structure cristalline :**

La formule générale XYZ des alliages demi-Heusler cristallise en une structure cubique noncentrosymétrique qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau (Figure.I.5), ce type de structure demi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (CFC), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [16]. Les positions occupées sont 4a (0,0,0), 4b (1/2,1/2,1/2), et 4c (1/4,1/4,1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structures telles que résumés dans le tableau. I.2.

**Tableau I-2** Différents types d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b.

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



**Figure I-5** La structure Zinc Blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler.

### **I.2.4. Le magnétisme et alliages Heusler :**

En 1903, F. Heusler a constaté que le composé  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  devient ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne sont pas ferromagnétiques [17,18]. Cependant, il a fallu trois décennies jusqu'à ce que la structure cristalline ait été déterminée à être cubique à faces centrées [19,20]. Malheureusement, ils sont tombés dans l'oubli dans les décennies suivantes et seulement peu de rapports sur la synthèse de nouveaux composés Heusler ont été édités dans les années 70 [4, 21], il a fallu attendre la prédiction du ferromagnétisme semi-métallique dans  $\text{MnNiSb}$  par de Groot et al. [22] et dans  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  par Kübler et al. [23] en 1983, pour que les matériaux Heusler retrouvent un intérêt scientifique.

Les matériaux XYZ présentent un sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent transporter un moment magnétique.

Dans les composés d'Heusler  $\text{X}_2\text{YZ}$  la situation est complètement différente à cause des deux atomes X qui occupent les sites tétraédriques, ce qui permet une interaction magnétique entre les atomes X et la formation d'un second sous-réseau magnétique plus délocalisé (Figure. I.6) en raison de ces deux sous-réseaux magnétiques différents, les composés Heusler  $\text{X}_2\text{YZ}$  peuvent montrer toutes sortes de phénomènes magnétiques, aujourd'hui plusieurs types sont connus tels que ferromagnétisme, ferrimagnétisme et ferromagnétisme semi-métallique.

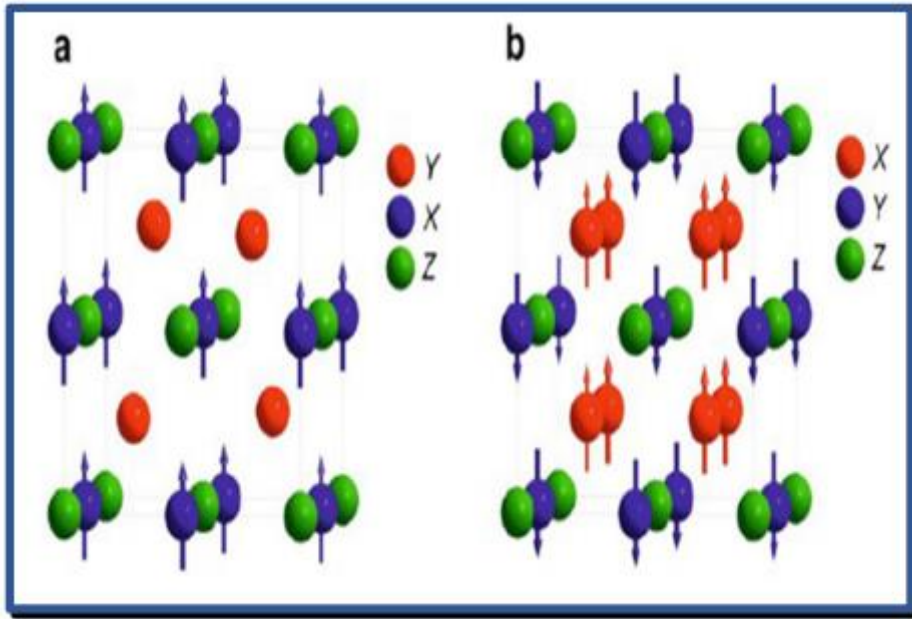


Figure I-6 (a) Alliages semi-Heusler de type XYZ (b) Les alliages Heusler de X2YZ.

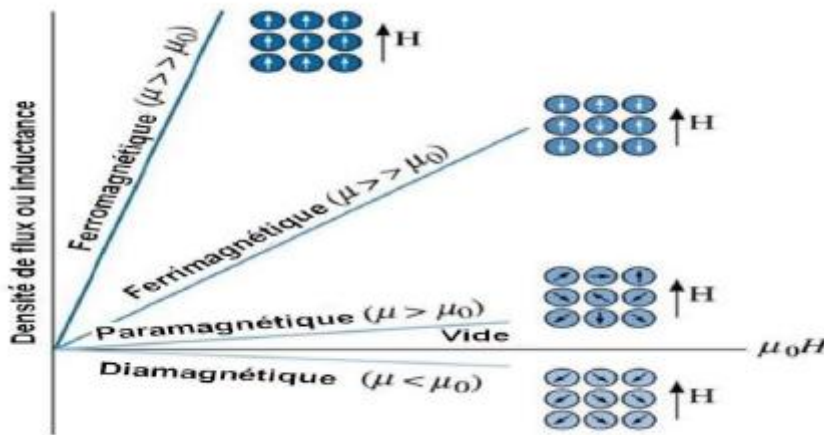
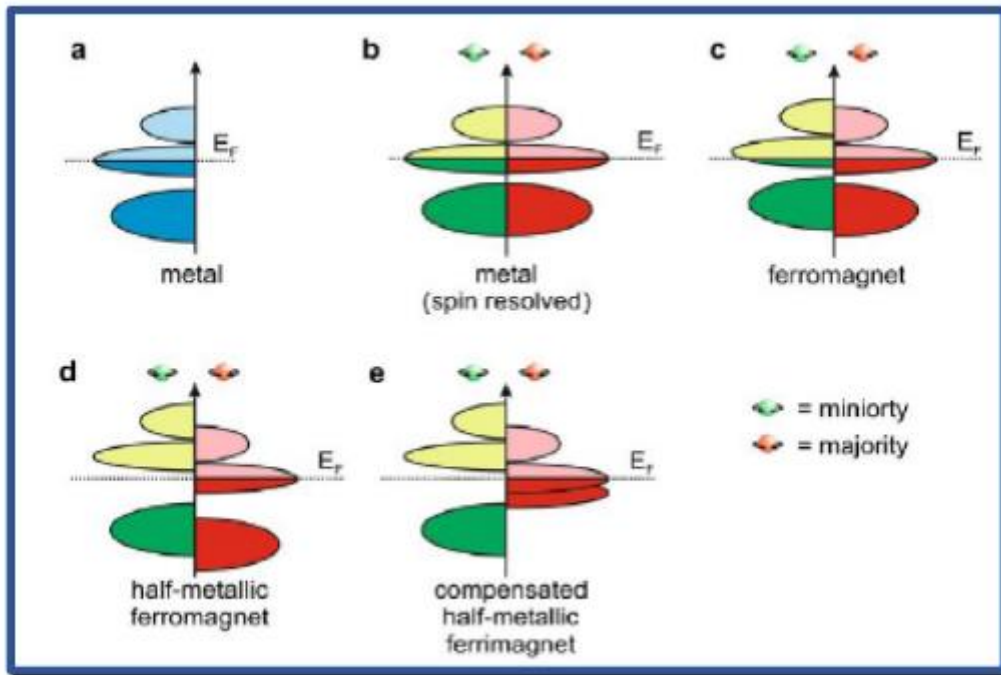


Figure I-7 Classification des matériaux magnétiques [13]

**I.2.5-Le ferromagnétisme semi-métallique :**

Au passé les propriétés magnéto-optiques inhabituelles de plusieurs composés d'Heusler motivés par leurs résultats inattendus sur leur structure électronique qui dépend de l'orientation du spin, certains matériaux d'Heusler sont métalliques ainsi que des propriétés isolant en même temps selon l'orientation du spin, une fonctionnalité appelée ferromagnétisme demi-métallique [22,23]. Il a été classé en trois groupes (Figure. I.8).



**Figure I-8** une illustration schématique de la densité d'états (DOS).

Un métal avec une densité d'états au niveau de Fermi.

(b) une représentation avec spin polarisé d'un métal : les deux états sont identiques dans les deux directions de spin et tout aussi occupés.

(c) montre la DOS d'un matériau ferromagnétique, dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, conduisant à une aimantation mesurable.

(d) un semi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un métal pour une orientation de spin et comme un isolant pour l'autre orientation de spin.

### I.3. Matériaux magnétiques pour la spintronique :

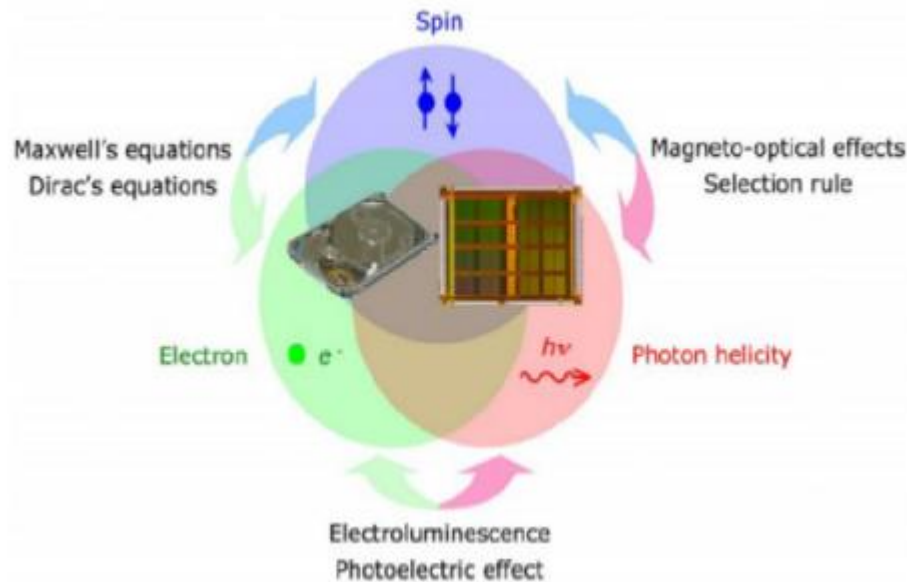
#### I.3.1- définition de spintronique :

La spintronique discipline nouvelle exploitant une propriété magnétique, et quantique, de l'électron appelée spin, désigne une technologie de stockage de l'information il est considéré comme une nouvelle branche dans la recherche en nanotechnologie.

La spintronique est la combinaison de trois supports d'information : la charge de l'électron, le spin de l'électron et le photon. Figure. III.9. [24-25]. Ces trois supports représentent trois branches différentes de la technologie d'information et communication (TIC), traitement des données avec le transport des électrons,



stockage d'information avec l'assemblage des spins et enfin le transfert des données avec les connexions d'optique.



**Figure I-9** Concept d'applications des composants spintroniques [26].

### I.3.2. L'état d'avancement dans les spintroniques :

Les deux effets principaux de la spintronique sont la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel (TMR). L'impact de cette nouvelle branche est déjà considérable, dans la mesure où toutes les têtes de lecteurs des disques durs actuels sont à base de TMR, pour étudier le mouvement de précession du spin pour des hautes fréquences GHz, la dynamique du spin a été étudiée pour la deuxième génération des spintroniques, la dynamique de spin est principalement induite par des transferts de spin couple (STT) à partir d'une conduction à spin polarisé des électrons sur un moment magnétique local, les futurs appareils sont censés être en trois dimensions (3D) et les spintroniques quantiques nécessiteront une miniaturisation plus poussée et précise nano-structuration.

**Tableau I-3** Liste des quatre principaux spins polarisés trois terminaux périphériques après [26].

	Structures Spin-valve	jonctions tunnel magnétiques	structures hybrides FM/SC	Structures organiques
Effets	GMR	TMR	Diodes	TMR/GMR
Interfaces	contacts ohmiques	barrières Tunnel	barrières ohmique / Schottky	Ohmique / tunnel
médias Spin	Les métaux non-magnétiques	barrières tunnel	Semi-conductor	Les matériaux organiques
	~ Quelques nm	100 μm	~ 200 μm	
Spin de cohérence	30 nm–1 μm	jonctions MOS	FM/2DEG	Latéral spin de valves
applications de l'appareil	Johson transistors Spin-valve transistors Latéral spin valves	structures de blocage de Coulomb MRAM Point supraconductrice contacts Spin RTD transistors tunnel magnétiques SP-STM	diodes Schottky Spin FET Spin LED Spin RTD	

### I.3.2.1. Magnétorésistance Géante (GMR) :

L'effet de magnétorésistance géante (GMR) a révolutionné le domaine de la technologie de l'information, la GMR peut être observée dans un empilement de type Ferro/Métal/Ferro, elle se manifeste comme une différence de résistance électrique entre une configuration où les aimantations des couches ferromagnétiques sont parallèles et une configuration où les aimantations sont antiparallèles. Le rapport de magnétorésistance MR est donné par la relation suivante :

$$M_R = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} \quad (III,1)$$

$R_{\uparrow\downarrow}$ : la résistivité pour la configuration antiparallèle.

$R_{\uparrow\uparrow}$ : la résistivité pour la configuration parallèle.

Aujourd'hui, nous sommes en contact avec la spintronique dans notre vie quotidienne, par les vanes de spin basées sur l'effet GMR qui sont utilisées dans les disques durs magnétiques, une telle vane de spin, (Figure.I.10) est la vane de spin. Une vane de spin est typiquement formée par un empilement Ferro/Métal/Ferro où les matériaux ferromagnétiques sont les électrodes, l'une

des couches ferromagnétiques doit être capable de s'orienter facilement avec un champ appliqué d'intensité faible. Cette couche est appelée douce. Généralement, des matériaux avec un coercitif faible sont utilisés comme par exemple, le NiFe ou le CoFeB, la deuxième couche ferromagnétique doit garder une aimantation indépendante de la couche douce et la direction de son aimantation doit rester fixe pour des champs magnétiques de faibles intensités, cette couche est appelée "dure".



**Figure I-10** Détail d'un bras avec sa tête reposant sur un plateau de disque dur.

### **III.3.2.2. Magnétorésistance Tunnel (TMR) :**

Différents mécanismes de tunnel dépendants du spin sont analysés en ce qui concerne leur rôle dans la magnétorésistance du tunnel (TMR), le calcul microscopique dans un modèle réaliste montre que le tunnel direct dans les systèmes de groupe de fer conduit à une variation d'environ 30% de la résistance, ce qui est proche mais inférieur aux valeurs observées expérimentalement, les valeurs observées plus élevées de la TMR pourraient être le résultat d'un tunnel impliquant des états polarisés de surface. On constate que le tunneling via des états de défauts résonnants dans la barrière diminue radicalement le TMR par ordre de grandeur, il est démontré que l'émission d'un magnon réduit le TMR, tandis que les phonons augmentent l'effet. L'inclusion des magnons et des phonons explique raisonnablement une dépendance de biais inhabituelle du TMR. Le modèle présenté ici est appliqué qualitativement à des demimétaux avec une polarisation de spin à 100%, où les processus à un

magnon sont supprimés et le changement de résistance en l'absence de mélange de spin sur les impuretés peut être arbitrairement important même dans le cas de configurations magnétiques imparfaites, des exemples de systèmes semi-métalliques sont CrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> et CrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> [27] ou les alliages d'Heusler. Ces derniers ont suscité un grand intérêt ces dernières années, même si des TMR élevées ont été observées dans des MTJ avec des électrodes d'alliage d'Heusler (330% à température ambiante) [28] les performances restent, à l'heure actuelle, éloignées des prédictions théoriques.

### **I.3.3. Les applications :**

Au cours des dernières décennies, les alliages Heusler ont suscité un grand intérêt en raison de ses diverses caractéristiques, qui sont très adaptées aux applications dans les équipements. Certaines applications incluent son utilisation dans le domaine de l'ingénierie comme la construction antisismique Parce qu'il possède d'excellentes propriétés mécaniques en plus des utilisations des matériaux Heusler dans les ailes intelligentes des avions où la forme de l'aile doit être adaptée à l'environnement environnant et dans l'industrie spatiale grâce à sa résistance aux pressions. Au niveau de cristalline, une caractéristique qui mérite d'être mentionnée est la capacité de certains alliages d'Heusler modifie sa forme en appliquant des champs sous l'action du champ magnétique, le treillis est déformé et lorsque le champ électrique est supprimé l'alliage reprend sa forme originale, cette caractéristique appelée mémoire de forme magnétique a été étudié dans l'alliage Ni<sub>2</sub>MnGa.

### Référence:

- [1] R.A.de Groot and F.M. Mueller, "New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets," *Phys. Rev. Lett.*, vol.50, no. 25, pp.2024-2027 (1983).
- [2] F. Heusler, "Über magnetische Manganlegierungen," *Verhandlungen Dtsch. Phys. Ges.*, vol. 5, p. 219, 1903.
- [3]. M Johnson 2000 *IEEE Spectrum* 37 33.
- [4]. P.J Webster, *J PhysChem Solids* 32 (1971) 1221.
- [5]. U Hartmann (ed) 2000 *Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance* (Berlin: Springer).
- [6]. M Jullière 1975 *Phys. Lett. A* 54 225.
- [7] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, *Phys Rev B* 68 104330 (2003).
- [8] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, *Phys Rev Lett* 79 1909(1997).
- [9] M. Morcrettea, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstromb, J.T. Vaugheyc, M.M. Thackerayc, *Electrochim Acta* 52 5339(2007).
- [10]. I. Galanakis and P. H. Dederichs: *Half-Metallicity and Slater-Pauling Behavior in the Ferromagnetic Heusler Alloys*, *Lect. Notes Phys.* 676, 1–39 (2005).
- [11]. P Gronberg, R Schreiber, Y Pang, M D Brodsky and H Sowers 1986 *Phys. Rev. Lett.* 57 2442.
- [12]. S S P Parkin, N More and K P Roche 1990 *Phys. Rev. Lett.* 64 2304.
- [13]. N F Mott 1935 *Proc. Phys. Soc.* 47 571.
- [14]. N Mott 1964 *Adv. Phys.* 13 325.
- [15] H. ZENASNI, « Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler », Université de Abou Bake belkaid, Telemcen, (2013).
- [16] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, *Landolt-Börnstein - group III condensed matter*, vol. 19C. Berlin: Springer;75-184, (1988).
- [17] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verh DPG* 5 (1903) 220.

- [18] F. Heusler, Verh DPG 5(1903) 219.
- [19] O. Heusler, Ann Phys 19 (1934) 155.
- [20] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, Proc Roy Soc A 144 (1934) 340.
- [21]. R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, Phys Rev Lett 50 (1983) 2024.
- [22]. J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, Phys Rev B 28 (1983) 1745.
- [23]. C.M. Fang, G.A. de Wjjs, R.A. de Groot, J ApplPhys 91 (2002) 8340.
- [67]. C.M. Fang, G.A. de Wjjs, R.A. de Groot, J ApplPhys 91 (2002) 8340.
- [24]. M.Ziese and M. J. Thornton (ed) 2001 Spin Electronics (Berlin: Springer).
- [25]. G A Prinz 1998 Science 282 1660.
- [26]. R J Jr Soulen et al 1998 Science 282 85.
- [27] A.M. Bratkovsky Appl. Phys. Lett. 72, 2334 (1998); <https://doi.org/10.1063/1.121342>.
- [28] W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, S. Mitani, and K. Inomata. Applied Physics Letters, 95:182502, (2009).

# Chapitre II

**Chapitre II : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)**

### II-1 Introduction :

La physique de la matière condensée est la science qui étudie la structure et les étapes de la matière organisée en comprenant et en exploitant les propriétés des systèmes d'interaction électron-atome noyau, il couvre un domaine très large allant de la physique de la matière solide à la physique de la matière molle en passant par des phases étranges telles que les cristaux liquides ou le condensat de Bose-Einstein, presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique, la mécanique classique s'est avérée inadéquate, toute nécessité L'utilisation de la mécanique quantique, dont la base est la solution de l'équation Schrödinger. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile.

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.

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 [1]. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide.

Ces approximations communes pour les méthodes HF et DFT sont les suivantes :

La Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Fonctionnel Theory, DFT) est une méthode de calcul de la structure électronique dans laquelle la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps  $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)$ .



## Chapitre II : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

---

Alors qu'en Hartree-Fock qui se révèle à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spin orbitales mono électroniques.

L'objectif principale 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.

### II. 2. Equation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger, conçue par le physicien autrichien Erwin Schrödinger en 1925, est une équation fondamentale en mécanique quantique. Elle décrit l'évolution dans le temps d'une particule massive non relativiste, le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules qui est l'origine de leurs propriétés. Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système composé de N ions et n électrons, est contenue dans la fonction d'onde  $\Psi$  du système : Elle est une fonction de coordonnées des noyaux et des électrons, obtenue par la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. En mécanique quantique, cette équation joue un rôle équivalent à la relation fondamentale de la dynamique en mécanique classique. Pour un système donné, dans un état stationnaire, c'est-à-dire d'énergie est constante, l'équation de Schrödinger prend la forme de l'équation aux valeurs propres suivant :

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

H : opérateur Hamiltonien non relativiste associé à la somme de l'énergie cinétique et l'énergie potentielle du système.

E : est l'énergie totale de système.

$\Psi$  : est la fonction d'onde Independent de temps.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N\alpha}) \quad (\text{II-2}).$$

$r_i$   $i=1 \dots N$  se sont les coordonnées des électrons.

$R_{\rho \alpha}$   $\rho = 1 \dots N$  se sont les coordonnées des noyaux.

H est l'opérateur hamiltonien du système défini par :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{Ne} \quad (\text{II.3})$$

- $T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i$  Est l'énergie cinétique des électrons
- $T_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k$  est l'énergie cinétique des noyaux
- $V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$  Interaction répulsive (électron - électron)
- $V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{l,k} \frac{e^2 z_k z_l}{|\vec{R}_l - \vec{R}_k|}$  Interaction répulsive (noyaux – noyaux)
- $V_{e-N} = \frac{1}{2} \sum_{i,k} \frac{e^2 z_k}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|}$  Interaction attractive (noyaux – électron)

$e$  : la charge de l'électron.

$m$  : la masse de l'électron

$M$  : masse de noyau

$r_i, r_j$  : définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement.

$R_k, R_l$  : définissent les positions des noyaux (k) et (l), respectivement.

$Z_k, Z_l$  : sont les nombres atomiques des noyaux (k) et (l), respectivement.

### II. 3. L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born et Oppenheimer constitue la première étape dans la simplification de l'équation de Schrödinger elle consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux 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 supérieures à

## Chapitre II : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

celle de l'électron) [2]. 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 [3] et les énergies potentielles d'interaction entre les noyaux deviennent constantes.

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \quad (\text{II-4})$$

$$\left[ -\sum_i^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,\alpha}^{n,N} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha^0|} \right] \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha^0) = E_e \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha^0) \quad (\text{II-5})$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$H_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II-6})$$

$E_e$  : représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ créé par des noyaux fixes. Malgré ces simplifications, la résolution de cette équation reste extrêmement ardue car pour un système à  $n$  électrons elle dépend de  $3n$  coordonnées d'espace. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree

### II.4 L'approximation de Hartree et de Hartree-Fock:

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.[4] , Le produit de Hartree présente la fonction d'onde électronique permet de résoudre ce Hamilton en qui est constituée d'un produit mono-électronique où cette généralisation est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater qui fait apparaître le principe d'exclusion de Pauli , Cette approximation est basée sur la notion des électrons indépendants , Il est décrit selon l'expression suivant :

## Chapitre II : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

$$H_e = \sum_{i=1}^N H_i \quad (\text{II-7})$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde  $\Psi(r)$  doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne  $H$ , être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule :

$$H_e = \sum_{i=1}^N H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \Omega_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II-8})$$

$V_i(\mathbf{r}_i)$  : Le potentiel qui subit l'électron  $i$  dans le champ de tous les noyaux  $\alpha$ .  
L'énergie électronique totale est la somme des énergies de chaque électron

$$E_e = \sum_i E_i \quad (\text{II-9})$$

A chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonctions d'onde à une particule, orthogonales entre elles :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \Psi(r_1) \Psi(r_2) \dots \Psi(r_n) \quad (\text{II-10})$$

La méthode de Hartree-Fock permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à  $n$  électrons et  $N$  noyaux dans laquelle la fonction d'onde polyélectronique  $\Psi_{\text{HF}}$  est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin orbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi_{\text{HF}}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_N \vec{\sigma}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1, \vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2, \vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N, \vec{\sigma}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1, \vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2, \vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N, \vec{\sigma}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1, \vec{\sigma}_1) & \psi_N(\vec{r}_2, \vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N, \vec{\sigma}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II-11})$$

Ce détermine qui permet de calculer les fonctions d'ondes et minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes mono-électroniques, On se ramène ainsi à une équation d'onde mono-électronique qui est une généralisation de l'équation de Hartree :

$$\frac{-\nabla^2}{2m} \psi_i(\vec{r}) + V_i(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r})\psi(\vec{r}) - \sum_j \int \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi_j^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r}')\psi_j(\vec{r}) = E_i\psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-12})$$

$$V_x = - \sum_j \int \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi_j^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r}')\psi_j(\vec{r}) \quad (\text{II-13})$$

### II .5. Approximations physiques pour le calcul de $V_{xc}$ :

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

L'approximation de la densité locale (LDA) est la plus simple, elle est basée sur le modèle du gaz homogène d'électrons [11] a été introduite par Kohn et Sham, elle repose sur l'hypothèse que la densité électronique d'un système non homogène peut être considérée comme étant localement constante.

L'énergie d'échange et de corrélation s'écrit de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]d^3\vec{r} \quad (\text{II-14})$$

Avec :

$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ : est l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation comme suit :

$$\epsilon_{XC}^{LDA}[\rho] = \epsilon_X^{LDA}[\rho] + \epsilon_C^{LDA}[\rho] \quad (\text{II-15})$$

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

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\epsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II-16})$$

En général, les approximations LDA et GGA donnent des bons résultats pour décrire les propriétés structurales, aussi concernant le paramètre de maille pour la majorité des solides, le traitement de l'énergie d'échange-corrélation à partir de LDA fonctionne relativement bien dans le cas des métaux pour lesquels la densité est fortement uniforme mais ce modèle reste insuffisant dans les systèmes inhomogènes ou des métaux comportant des métaux de transition et autre problème la bande interdite, dans ce cas il est nécessaire de développer d'autre approximation telles que la GGA.

### II . 5.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision de résultats de la LDA. Il faut introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, c.-à-d. tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Cette amélioration est connue sous le nom de l'approximation du gradient généralisé GGA [12] dans le cadre de la GGA la contribution de chaque unité de volume à l'énergie d'échange-corrélation du système ne dépend pas seulement de la densité locale au sein de ce volume, mais également de la densité au sein des autres volumes voisins, l'énergie d'échange-corrélation sera donc exprimée en fonction de la densité électronique mais aussi du gradient de celle-ci :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})]d^3\vec{r} \quad (\text{II-17})$$

Où  $f$  est une fonctionnelle de la densité locale et son gradient dépendante de la densité électronique et de son gradient. La GGA donne une meilleure description du volume à l'équilibre bien qu'elle conduit à une augmentation significative des paramètres de maille de certains matériaux contenant des éléments lourds (métaux de transition), aussi fournissent des bons résultats pour les modules d'élasticité et des propriétés magnétiques des composés comparativement aux calculs menés dans la LDA.

### II. 5.3. Les approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin:

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 (spin up ( $\uparrow$ ) et down ( $\downarrow$ )). Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie par :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] = \int \rho(\vec{r}) f_{XC}^{GGA}[\rho^\sigma(\vec{r}), \rho^{-\sigma}(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho^\sigma(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho^{-\sigma}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II-18})$$

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{LSDA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}](\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II-19})$$

#### II. 5.4. L'approximation mBJ :

Trani et Blaha [13] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) et Ils ont tous deux récemment proposé une approximation alternative pour améliorer le calcul du gap énergétique en modifiant le potentiel de Becke-Johnson. La fonctionnelle de Tran et Blaha [14] notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson, cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA [15] ou PBE (la version du GGA pour les solides) [16].

La forme de la version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [17] est comme :

$$v_{x;\sigma}^{\text{mBJ}}(r) = cv_{x;\sigma}^{\text{BR}}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II-20})$$

Avec :

P la densité électrique.

$$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\psi_{i,\sigma}|^2 \quad (\text{II-21})$$

$$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}|^2 \quad (\text{II-22})$$

$$v_{x,\sigma}^{\text{BR}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{b_{\sigma}(\mathbf{r})} \left[ 1 - e^{X_{\sigma}(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} X_{\sigma}(\mathbf{r}) e^{-X_{\sigma}(\mathbf{r})} \right] \quad (\text{II-23})$$

## II.6. La théorie de la fonctionnelle de la densité :

### II.6.1. Introduction :

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, cette méthode est basée sur le postulat proposé par Thomas [5], et Fermi [6], qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Thomas et Fermi ont négligé les effets d'échange et de corrélation qui surgissent entre les électrons. Cependant, ce défaut fut corrigé par Dirac [7], qui a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle, le principe est basé sur le remplacement d'électrons Les électrons dépendants de  $3N$  coordonnées d'espace sont remplacés par leur densité  $\rho$  qui ne dépend plus que de 3 variables, il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter mathématiquement que conceptuellement.

### II.6.2. Densité électronique :

La densité électronique  $\rho$  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 [8].

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (\text{II-24})$$

$$\rho(\mathbf{r} = \infty) = 0 \quad (\text{II-25})$$

La densité électronique  $\rho$  représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire  $dr$ .

### II. 6.3. L'approximation de Thomas-Fermi ::

La théorie de la fonctionnelle de densité considère l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel dépendant de la distribution de



densité  $\rho$  de ces électrons, cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi. La théorie de Thomas-Fermi considère un système d'électrons en interaction dans un champ de coulomb  $V_e$  créé par l'ensemble des noyaux fixes l'énergie totale du système se constitue par :

L'énergie cinétique des électrons.

Leur interaction coulombienne

Leur interaction avec noyaux.

Pour simplifier l'écriture de cette énergie totale, la théorie a fait une approximation très draconienne et représente l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme. On sait que l'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité  $\rho$  des électrons donnés comme suit :

$$E_c = 3(3\pi^2)^{3/2} \hbar^2 \rho^{3/5} / 10m \quad (\text{II-26})$$

avec  $V_{Hartree}(r)$  le potentiel de Hartree qui définie par :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II-27})$$

L'avantage de ce modèle que la densité ne dépend pas des trois coordonnées spatiales des électrons de système étudié. Ce modèle comportait quelques points faibles, car quantitativement il décrivait mal les propriétés des molécules et des solides. Slater, Hohenberg et Kohn ont proposé une théorie exacte et plus élaborée [9], c'est la DFT qui est la méthode déterminant la densité de l'état fondamental. La DFT peut traiter de nombreux types de problèmes et d'être suffisamment précise.

### II.6.4. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

En 1964, Hohenberg et Kohn ont repris le modèle de Thomas et Fermi, selon lequel des propriétés électroniques d'un système en interaction sont déterminées par la densité électronique, et ils ont montré qu'il existe une unique fonctionnelle de l'énergie  $E[\rho(r)]$  associée au principe variationnel les deux théorèmes sont comme suit :

#### **Théorème 1 :**

## Chapitre II : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

---

Les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique non dégénéré en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  ne dépendent que de la densité électronique totale  $\rho$  en chaque point  $\mathbf{r}$  en conséquence l'énergie totale  $E$  d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme Une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0$  comme suit :

$$E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle = F[\rho] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{II-28})$$

Avec :  $F[\rho]$  est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn s'écrit comme suit :

$$F[\rho] = \langle \varphi | U + T | \varphi \rangle \quad (\text{II-29})$$

$T$  et  $U$  sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur.

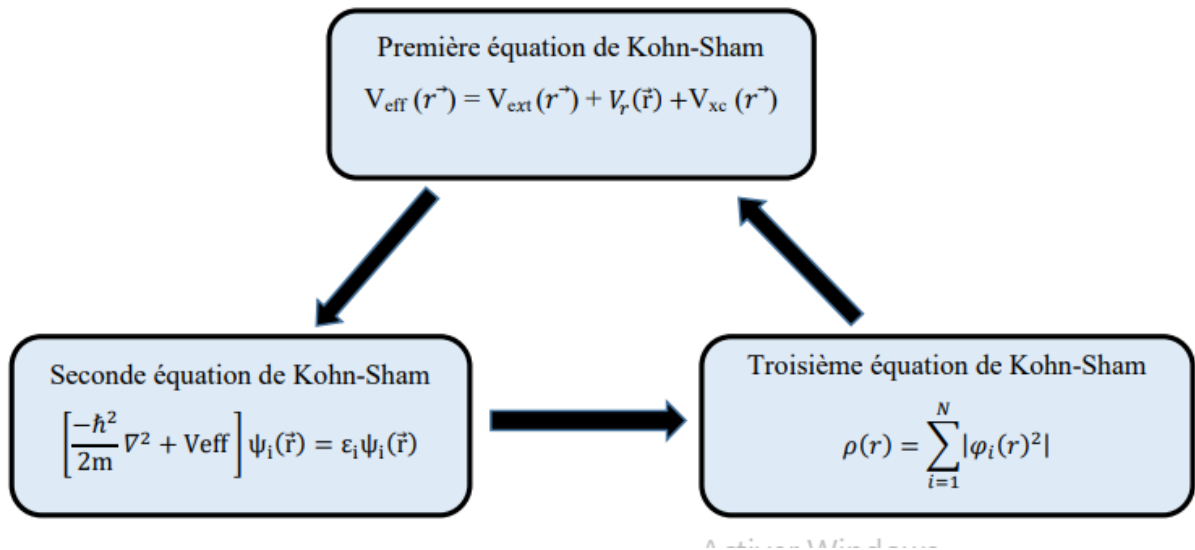
$T$  et  $U$  ne dépendent pas du potentiel extérieur

Théorème 2 :

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

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (\text{II-30})$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie E et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.



**Figure II-1** Interdépendance des équations de Kohn-Sham.

### II .6.5. Les équations de Kohn-Sham :

Afin de déterminer la fonctionnelle F [ρ] (Kohn et Sham [10] ont proposé de remplacer le terme d'énergie cinétique T [ρ] L'approche de Kohn et Sham (publiée en 1965) propose de remplacer un système (gaz d'électrons) en interaction qui est impossible de le résoudre par un autre équivalent fictif où les particules évoluent dans un potentiel effectif (ces particules n'interagissent pas), ce nouveau système a la même densité ρ que le système réel (en interaction). La densité de Kohn-Sham s'écrit en fonction des N fonctions d'ondes des particules libres :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II-31})$$

Les particules étant indépendantes, les fonctions d'ondes associées sont orthogonales et l'Hamiltonien est symétrique. La fonctionnelle de Kohn-Sham s'écrit :

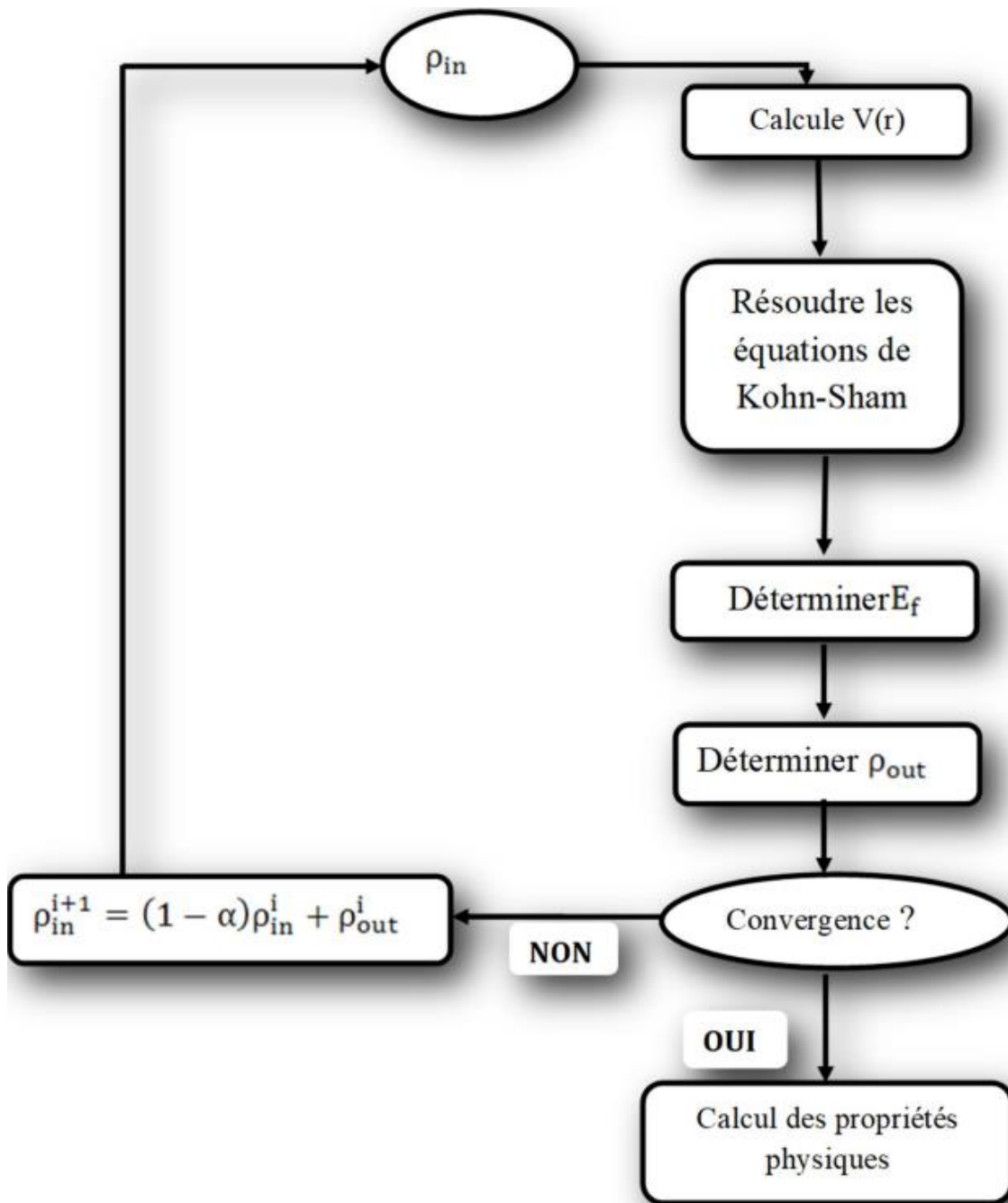
$$F_{KS}(\rho) = T_{KS} + E_H(\rho) + E_{xc}(\rho) + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (\text{II-32})$$

Les équations de Kohn et Sham sont des équations de Schrödinger d'un système fictif de N particules non interactives, soit :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-33})$$

Avec :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int 1/|\vec{r}_i - \vec{r}_j| \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{II-34})$$



**Figure II-2** L'organigramme d'un calcul auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

### II. 7. La self consistence dans les calculs de la DFT :

Pour simplifier les calculs, En résolvant les équations de (K-S) 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

## Chapitre II : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

---

par l'organigramme de la Figure I-1. On commence par une densité d'essai  $\rho_{in}$  pour la première itération. Typiquement, on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcule la matrice de (K-S), et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de (K-S), à cette étape, en calculant la nouvelle densité  $\rho_{out}$ . 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  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II-35})$$

$i$  : représente  $i$ ème itération.

$\alpha$  : est un paramètre de mélange (mixage).

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. Comme le montre la figure.II.2.

### II. 8. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté la DFT et nous avons discuté surtout les points essentiels et relatifs à notre travail, de nos jours la DFT est un outil puissant qui présente un grand succès dans des nombreuses applications. Dans le cadre de la DFT, il existe des techniques de calculs de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes et aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux par conséquent La théorie de la fonctionnelle de la densité est un moyen relativement fiable pour simuler les propriétés électroniques et structurales pour l'ensemble des éléments du tableau périodique allant de la molécule au cristal.

### Références

- [1] D. Yagoubi. Etude des propriétés structurels élastiques, électroniques et magnétiques du composé full heusler. Mémoire de master en physique. Université Dr. Tahar Moulay de Saida.2017
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457(1927).
- [3] BENYETTOU, S., Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages semi-conducteurs, 2016, Université Mohamed Khider-Biskra.
- [4] Bouabça, A., et al., Half-metallic completely compensated ferrimagnets in Cr doped BaP. Chinese Journal of Physics, 2016. 54(4): p. 489-494.
- [5] G.H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 195134 (2001)
- [6] Blaha P., Schwarz K., Sorintin P. et Trickey S. B. dans Comput. Phys. Commun. 59,399 (1990).
- [7] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).
- [8] Berarma, K., Nouveaux matériaux de type I2-II-IV-VI4 : investigation théorique des propriétés physico-chimiques, 2017, Université de m'sila.
- [9] O. Allal, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques de l'Oxyde de Magnésium (MgO), Thèse de doctorat, université Mohamed Boudiaf, Oran,2010.
- [10] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965).
- [11] Y. Bouzidi. Approche théorique DFT `a l`étude de systèmes moléculaires complexes et biomolécules comportant des métaux lourds chimiquement toxiques de lanthanides et d'actinides. Universities El-Hadj Lakhdar de Batna, 2017.
- [12] J. A. White and D. M. Bird. Pys. Rev. B. 50(70):4957(1994).
- [13] F. Tran andPandK.Schwars, J. Phys. Condens.Matter 19 (2007) 196208.
- [14] Marius Grundman: Graduate texts in physics. The physique of semi-conductor. An Introduction Including Nanophysics. second edition. springer.

## Chapitre II : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

---

- [15] F. Tran and P. Blaha, Phys Rev. let 102.226401 (2009).
- [16] J.P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, phys. Lett. 77,3865(1996).
- [17] A. D. Becke and E. R. Johson, J.Chem. phys. 124.221101(2006).



# Chapitre III

**Chapitre III : Méthode des Ondes Planes Augmentées  
Linéarisées**

### III. 1. Introduction

Il existe plusieurs méthodes de calcul des propriétés des solides et leurs points communs la résolution de l'équation de Kohn et Sham de façon auto cohérente dans le cadre de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises. Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel, la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) développée par Andersen [1], est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW) de Slater (1937-1964) pour bien comprendre la méthode LAPW, il faut savoir d'abord les principes sur lesquels repose la méthode APW qu'elle en dérive. Le programme utilisé dans ce travail est le programme WIEN2K développé par Blaha et Schwarz [2], basé sur la méthode FP-LAPW.

### III.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

#### III.2.1. Les bases de la méthode (FP-LAPW) :

Dans la méthode LAPW, à l'intérieur de la sphère atomique MT, la modification des fonctions de base, en 1957 Anderson [9] a utilisé des combinaisons linéaires des fonctions radiales et leurs dérivées  $\dot{U}$  par rapport à l'énergie à l'intérieur des sphères. Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode (APW), par contre la fonction  $U_l y_{lm}$  doit satisfaire l'équation suivante :

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

Où :

$A_{lm}$  : Sont des coefficients correspondant à la fonction

$$U_{lr}$$

$B_{lm}$  : : Sont des coefficients correspondant à la fonction

$$U_{lr}$$

A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW, en effet, si  $E$  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, les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de  $E_l$  [10] comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)U_l'(E_l, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{III-2})$$

Ou :  $(E - E_l)^2$  est l'erreur quadratique énergétique.

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de  $O(E - E_l)^2$  et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre  $O(E - E_l)^4$ . Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par un seul  $E_l$ . Dans le cas de l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique en deux parties.

Si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $U_l'$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

### III. 2.2 Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ) :

Les fonctions  $U_1$  et  $U_2$  sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT, mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même  $l$ , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même  $l$ .

### III. 2.3 Détermination des fonctions de base :

Les fonctions de bases dans la méthode (FP-LAPW) sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition que les fonctions  $U_l$  et leurs dérivées  $U_l'$  sont continuées à la limite de la sphère, et dans la région

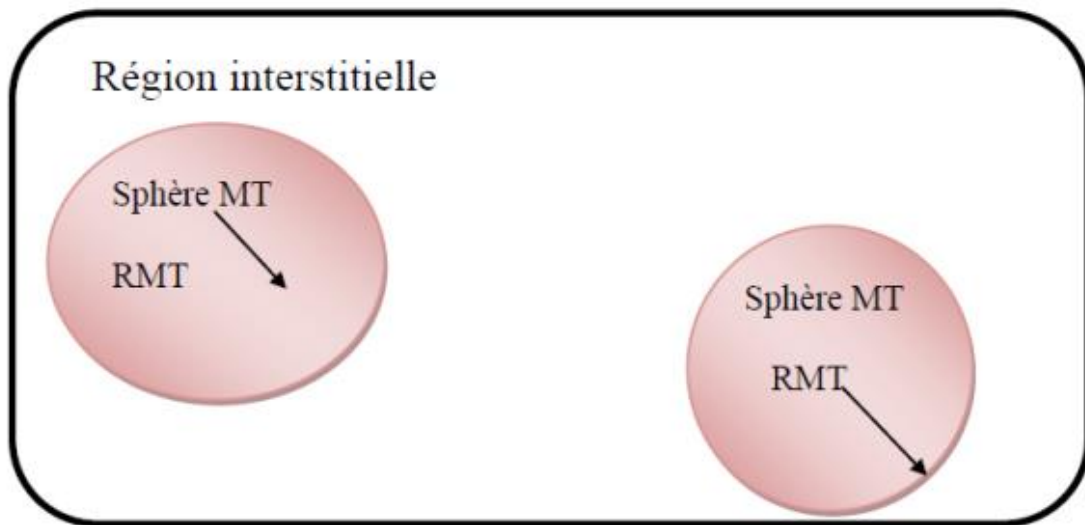
interstitielle sont des ondes planes, la construction des fonctions de base consiste à déterminer.

La détermination des fonctions radiales  $U_l(r)$  et  $V_l(r)$ , Il y a deux types de fonctions radiales, les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

La détermination des coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  qui satisfient aux conditions aux limites. La condition aux limites permet de déterminer les moments angulaires de coupure  $l_{max}$  de la représentation des sphères dans les termes du coefficient des ondes planes  $G_{max}$ . Ceci peut être réalisé en notant que  $l_{max}$  permet une représentation des fonctions avec un nœud maximum de  $2l_{max}$  le long du grand cercle autour de la sphère.

### III.3. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1937, Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [3]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « MufJinTin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon



**Figure III-1** Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II). la fonction d'onde  $\phi(r)$  est de la forme suivante

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\theta, \phi) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > r_0 \end{cases} \quad \text{(III-3)}$$

Avec :

$R_\alpha$ : Rayon de la sphère MT

$\Omega$ : Volume de la maille unitaire.

$Y_{lm}$ : Les harmoniques sphériques.

$C_G, A_{lm}$

: coefficients de développement.

$U$  la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale donnée par:

$$A_{lm} = \frac{4\pi l!}{\sqrt{\Omega} U_1(R_{MT})} \sum_G C_G (|K + G|_{R_{MT}}) Y_{lm}^*(\vec{K} + \vec{G}) \quad (\text{III-4})$$

$$\left( -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_1 \right) r U_1(r) = 0 \quad (\text{III-5})$$

$V_r$  représente le potentiel Muffin-Tin, c'est la composante sphérique du potentiel dans la sphère et  $E_1$  est l'énergie de linéarisation [4]

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 [5] comme c'est montré dans l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{d^2 r} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{d^2 r} \quad (\text{III-6})$$

$U_1, U_2$  sont les solutions radiales pour ces énergies  $E_1$  et  $E_2$  respectivement.

Dans cette méthode, Slater a utilisé l'approximation Muffin-Tin pour la description du potentiel cristallin. Il a présenté les fonctions de base selon un choix particulier lié au potentiel Muffin-Tin en montrant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.

Les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. L'approximation est très bonne pour les matériaux dont la structure est cubique à faces centrées, et de moins en moins bonne lorsque la symétrie du matériau diminue.

L'origine est prise au centre de la sphère, les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés une fois donnés les coefficients  $C_G$  des ondes planes et les paramètres d'énergie ces deux derniers étant des coefficients vibrationnels dans la méthode APW. On impose la continuité de la fonction d'onde à la limite de la sphère Muffin-Tin. Pour ce faire on développe l'onde plane en fonction des fonctions de Bessel sphériques, et on obtient [6] :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_1(r_1)} \sum_G C_G J_l(|K + G|r_0) Y_{lm}^*(K + G) r_1^l \quad (\text{III-7})$$

$J_1$  La fonction de Bessel d'ordre 1.

$C_G$  Sont les coefficients des ondes planes existantes dans la région interstitielle

Dans les  $A_{lm}$  sont déterminés par les coefficients des ondes planes  $C_G$  et les paramètres de l'énergie  $E$  sachant que ces derniers sont variationnelle dans la méthode APW, les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice  $G$  et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées (APW)

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction radiale du fait que les coefficients  $A_{lm}$  contiennent le terme au dénominateur, il est possible de trouver des valeurs de l'énergie  $E$  à la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction  $U_1$  s'annule,

à ce moment les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est le problème de l'asymptote  $E$ . Le manque de la liberté vibrationnelle dû à la fixation de  $E$  conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation.

Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, les plus répandues sont celles de Koelling [7] et Andersen [8],

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

### III. 4. Amélioration de la méthode FP-LAPW :

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$ . Pour la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Cependant, dans les matériaux caractérisés par des états semi-cœur, états intermédiaires entre un état de valence et un état de cœur, le choix d'une seule valeur d'énergie  $E_l$  peut s'avérer insuffisant.

C'est le problème fondamental de l'état semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état du cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

L'usage des fenêtres d'énergie multiple.

L'utilisation d'un développement en orbitales locales possible.

#### III. 4.1. Les fenêtres d'énergie multiple :

La technique la plus utilisée pour traiter le problème de l'état semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie  $E_i$ . Cette procédure de traitement est illustrée dans la figure (III.2).

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de  $E_i$  est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions  $U_l(r)$  et  $U_l'(r)$  sont orthogonaux à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

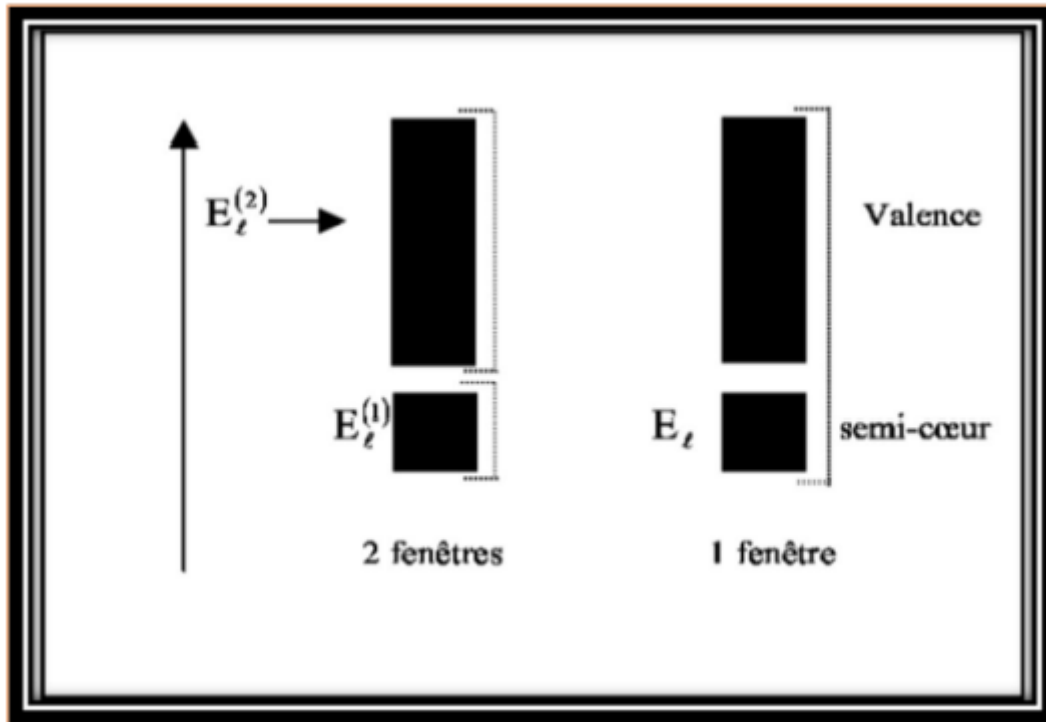


Figure III-2 Les fenêtres d'énergie multiple.

### III. 4.2. Le développement en orbitales locales :

#### III. 4.2.1. Méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode (LAPW) en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie Singh a donné ces orbitales 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 :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-8})$$

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

#### III. 4.2.2. 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 acquiert une limitation remarquable.

Nordström et Singh [12] 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 vibrationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

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

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l(r, E_l)] & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{(III-9)}$$

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 [13].

### III. 5. Le code Wien2k

Le code WIEN2k est un programme de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) basé sur la méthode FPLAPW était 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 [14, 15], à jour. Des versions du code WIEN original ont été développées (appelées selon l'année de leur apparition, WIEN93, WIEN95, WIEN97...). Le package WIEN2K est écrit en FORTRAN, il fonctionne sous le système d'exploitation LINUX, 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). Plusieurs propriétés des

matériaux peuvent être calculées avec ce code (les bandes d'énergie, la densité d'électrons, la densité de spins, l'énergie totale, les optimisations de structure .....)

### III. .5.1. Initialisation

Le code WIEN2k est formé de plusieurs programmes indépendants (figure (III-6)) qui sont liés par C. Shell Script :

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

**LSTART** : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du coeur avec ou sans orbitales locales.

**SYMMETRY** : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

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

**DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

### III.5.2. Le calcul SCF :

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** : Génère le potentiel pour la densité

**LAPW1** : Calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2** : Calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE** : Calcule les états du coeur et les densités.

**MIXER** : Mélange les densités d'entre et de sortie.

### III. . 5.3. Calcul des propriétés :

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

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

## Chapitre III : Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées

---

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

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

OPTIC : calcule les propriétés optiques.

XSPEC : calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

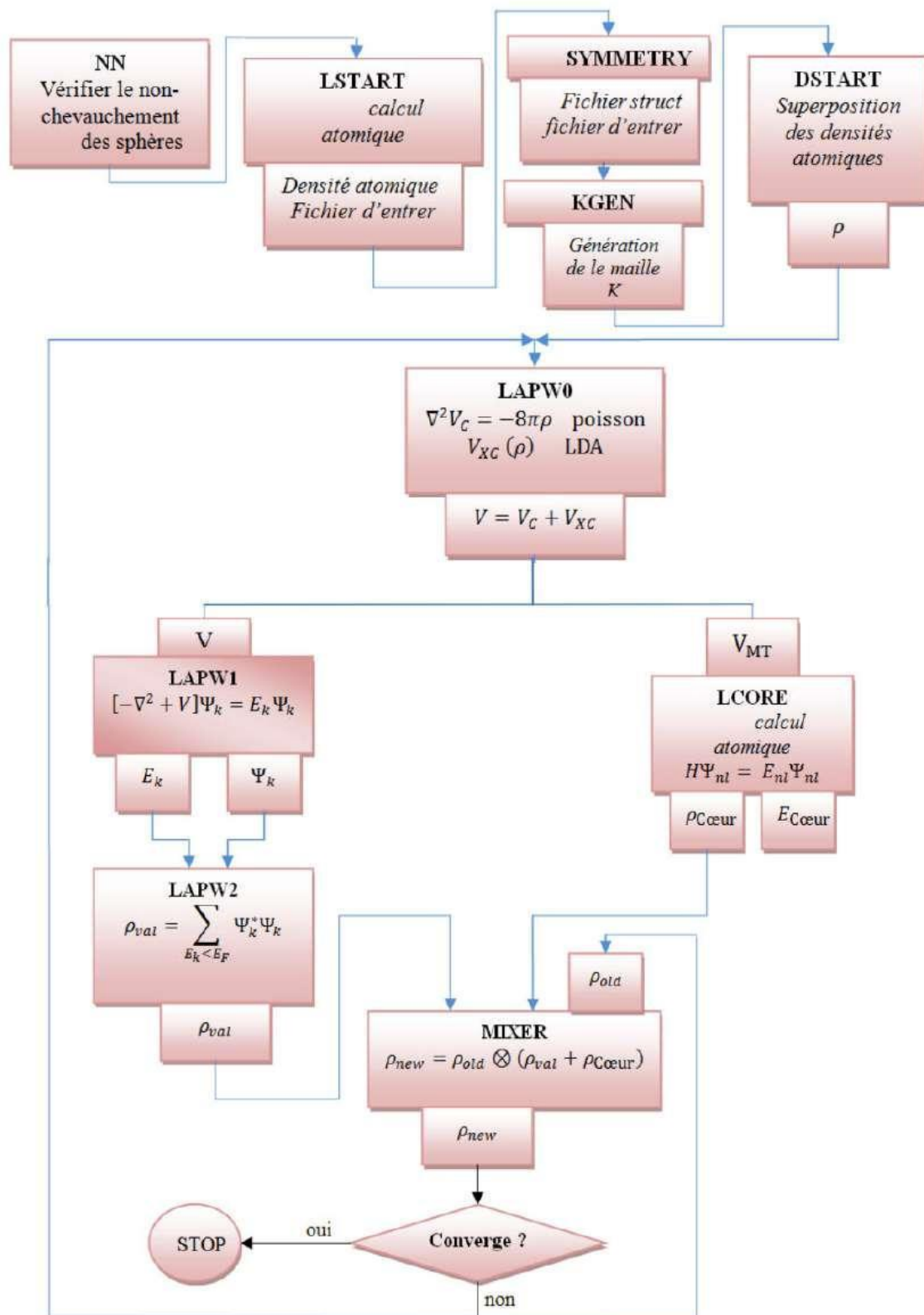


Figure III-3 L'organigramme du programme de wien2k.

### Références

- [1] O.K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz. Comp. Phys. Commun. 59, 399(1990).
- [3] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [4] Ch. Sifi, Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés PbS, PbSe, PbTe et leurs alliages Pb(1-x) CaxS, Pb(1-x) CaxSe et Pb(1-x) CaxTe, Thèse de doctorat, université de BADJI MOKHTAR, Annaba, 2010.
- [5] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [6] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh et C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671(1992).
- [7]. Koelling, D., DD Koelling and GO Arberman, J. Phys. F 5, 2041 (1975). J. Phys. F, 1975. 5: p. 2041.
- [8]. Andersen, O.K., OK Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975). Phys. Rev. B, 1975. 12: p. 3060.
- [9] O. K. Andersen, Phys. Rev. B. 12. 3060 (1975).
- [10] B. E. Mellander, Phys. Rev. B 26, (1982) 5886.
- [11] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984).
- [12] 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.
- [13] Schwarz, K., DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k. Journal of Solid-State Chemistry, 2003. 176(2): p. 319-328.
- [14] Blaha P., Schwarz K., Sorintin P. et Trickey S. B. dans Comput. Phys. Commun. 59,399 (1990).
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).

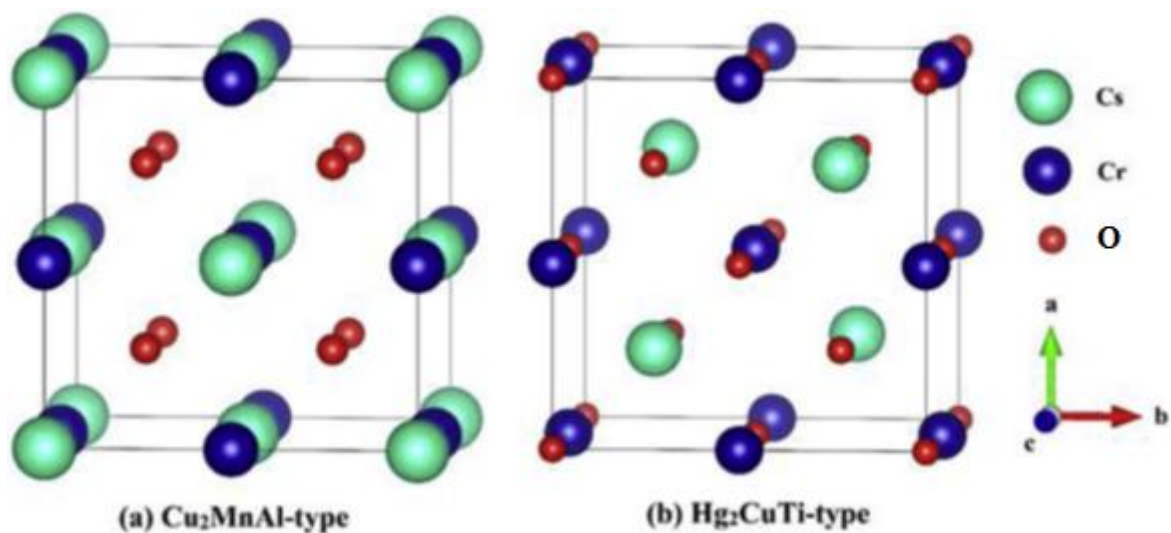
# Chapitre IV

**Chapitre IV : Résultats et discussions**

### IV-I Introduction

Les alliages Heusler se cristallisent dans le réseau de Bravais cubique à faces centrées. Les alliages dits Full Heusler ont une composition stœchiométrique de type  $X_2YZ$ , où X et Y sont des métaux de transition et Z représente les éléments non magnétiques du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Ils cristallisent soit dans la structure régulière  $L2_1$  (Fm-3m, groupe spatial n° 225) avec  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  comme prototype, soit dans la structure inverse Heusler (groupe spatial F-43m n° 216) avec  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  comme prototype.

Dans la structure  $L2_1$ , les atomes X occupent les sites A (0, 0, 0) et C ( $1/2, 1/2, 1/2$ ), l'atome Y occupe le site B ( $1/4, 1/4, 1/4$ ) et l'atome de Z occupe le site D ( $3/4, 3/4, 3/4$ ) comme le montre la figure IV-1. Dans la structure inverse, les atomes X(1) (ou X(A)) et X(2) (ou X(B)) occupent les sites non-équivalents A (0, 0,0) et B ( $1/4, 1/4, 1/4$ ), respectivement, tandis que les atomes Y et Z sont localisés sur les sites C ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) et D ( $3/4, 3/4, 3/4$ ), respectivement.



**Figure IV-1** Représentation des structures (a)  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  et (b)  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  pour l'alliage Full Heusler  $\text{CsCrO}_2$

Il existe une classe intéressante des alliages Heusler qui combine des métaux de transition avec des éléments *sp* et qui présentent le comportement demi métallique [1-7].

Récemment, des études théoriques ont montré que ces alliages peuvent avoir de hautes températures de Curie. Ceci donne un grand avantage dans les applications et conduit à la recherche de nouveaux matériaux demi-métalliques qui peuvent être intégrés dans la spintronique.

Notre objectif dans le présent travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage Full-Heusler CsCrO<sub>2</sub> par un calcul *ab-initio* basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité.

#### IV-2 Les détails de calcul

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage CsCrO<sub>2</sub>. Les résultats des calculs donnés dans cette partie sont obtenus par le code WIEN2k [8] basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) [9,10]. Ce code est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [11]. L'énergie d'échange et de corrélation est décrite par l'approximation du gradient généralisé GGA PBEsol (2008) [12].

Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés sous forme de combinaison d'harmoniques sphériques centrées autour des sites atomiques avec un cut-off égal à  $I_{max} = 10$  et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Nous avons pris le paramètre  $R_{MT}$ .  $K_{max}$  qui contrôle la taille des bases égale à 8 (où  $R_{MT}$  est le plus petit rayon de la sphère MT et  $K_{max}$  est le cut-off du vecteur d'onde pour les ondes planes). Dans ces calculs, nous avons utilisé les rayons  $R_{MT}$ , donnés en unités atomiques (u.a ou Bohr), regroupés dans le tableau IV-I. La valeur de  $G_{max}$  est 12, dont  $G_{max}$  est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes de la densité de charges. L'énergie de séparation entre les états de valence et du cœur est prise égale à -6.0 Ry. L'intégration k sur la zone de Brillouin a été effectuée, en utilisant le schéma de Monkhorst et Pack [13] avec 3000 points. Nous avons effectué des calculs SCF (champ self consistant) avec test de convergence tel que le procédé itératif est répété jusqu'à ce que l'erreur sur la densité de charge soit inférieure à  $10^{-5}$ .

**Tableau IV-1** Rayons muffin-tin  $R_{MT}$  des éléments constituant le composé CsCrO<sub>2</sub>.

Atome	Cs	Cr	O
$R_{MT}$ (u.a ou Bohr)	2.3	2.2	2.0

#### IV-3 Propriétés structurales

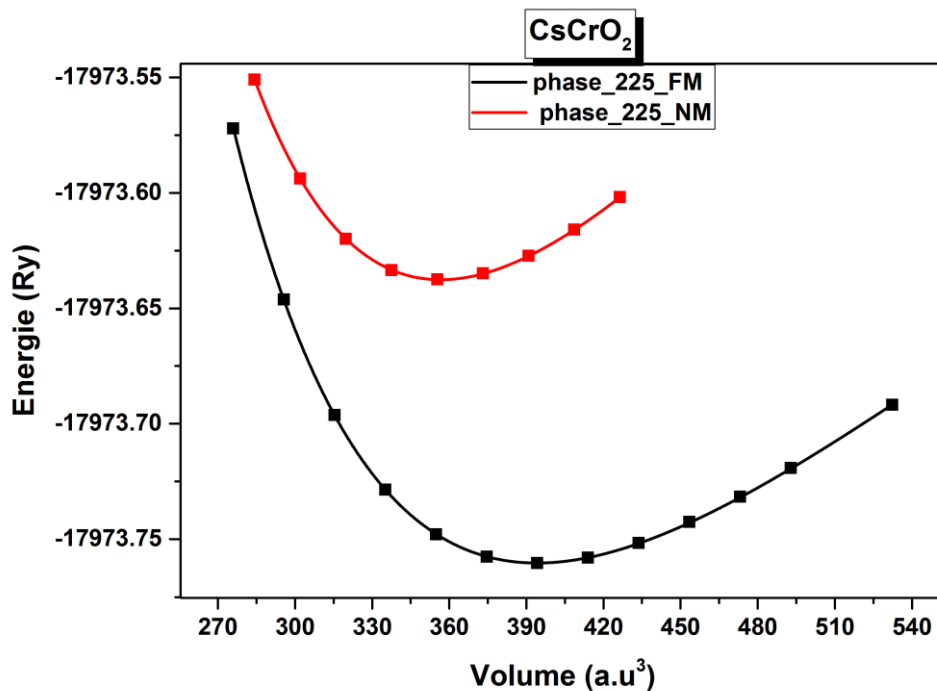
L'alliage full Heusler X<sub>2</sub>YZ comporte deux structures : la structure AlCu<sub>2</sub>Mn ou L2<sub>1</sub> de groupe d'espace n° 225 et la structure CuHg<sub>2</sub>Ti ou inverse de groupe d'espace n° 216. Pour notre alliage CsCrO<sub>2</sub> et dans la structure L2<sub>1</sub>, les atomes O occupent les sites A (0, 0, 0) et C (1/2, 1/2, 1/2), l'atome Cs occupe le site B



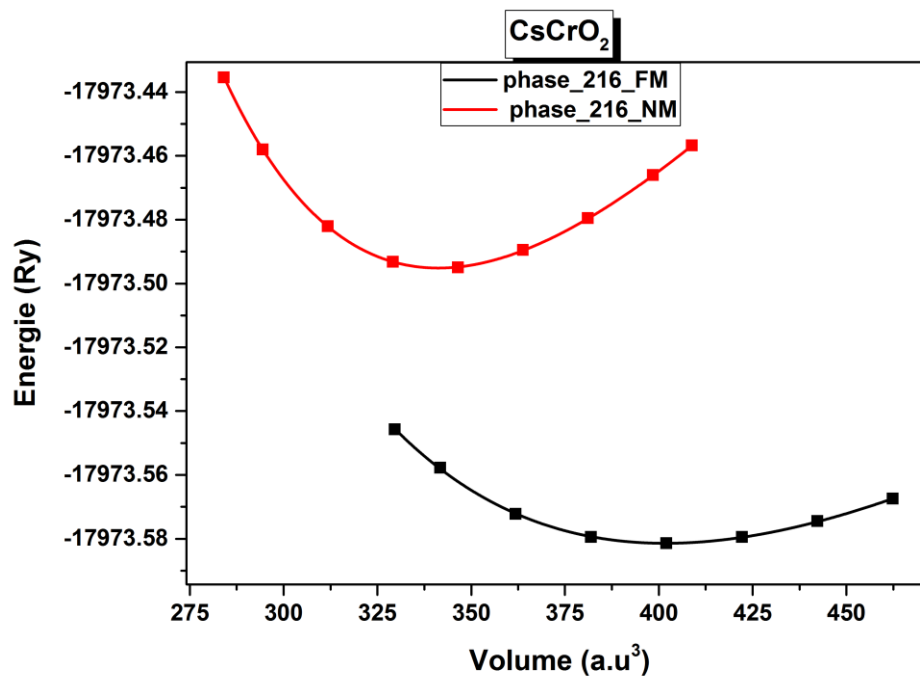
(1/4, 1/4, 1/4) et l'atome de Cr occupe le site D (3/4, 3/4, 3/4). Dans la structure inverse, les atomes O(1) et O(2) occupent les sites non-équivalents A (0, 0,0) et B (1/4,1/4,1/4), respectivement tandis que les atomes Cs et Cr sont localisés sur les sites C (1/2,1/2,1/2) et D (3/4,3/4,3/4), respectivement.

Nos calculs sont effectués par des optimisations structurales en minimisant l'énergie totale en fonction du volume  $V$  dans les deux structures de types  $\text{AlCu}_2\text{Mn}$  et  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$  de l'alliage Full Heusler  $\text{CsCrO}_2$ . Les figures IV-2 et IV-3 montrent les énergies totales pour les deux configurations ferromagnétiques (FM) et non magnétiques (NM) en fonction du volume pour l'alliage  $\text{CsCrO}_2$  dans les deux structures. On déduit que l'état FM est le plus stable puisqu'il présente une énergie plus basse dans les deux structures. On constate aussi que la différence d'énergie  $\Delta E$  entre les états (NM) et les états (FM) augmente en fonction du volume dans les deux structures de types  $\text{AlCu}_2\text{Mn}$  et  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$ , ce qui signifie que la configuration ferromagnétique se stabilise aux larges volumes.

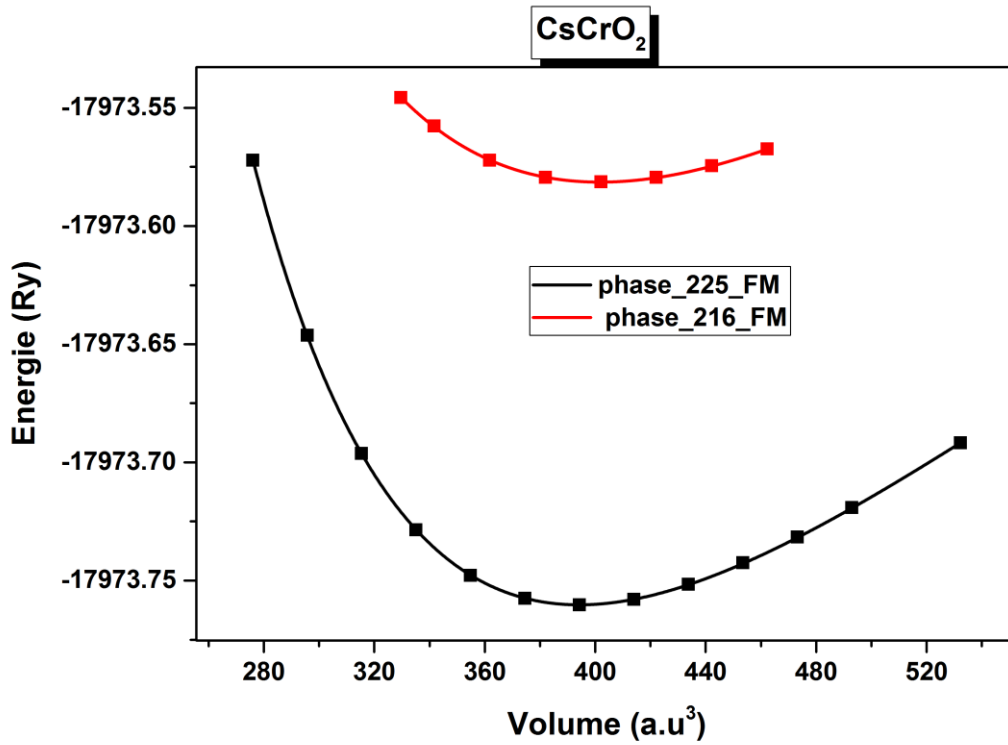
Pour déterminer la structure d'équilibre, nous avons tracé les énergies totales en fonction du volume pour les deux types de structure à l'état FM comme le montre la figure IV-4. On trouve que pour le composé  $\text{CsCrO}_2$ , l'énergie d'équilibre du type  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$  est supérieure à celle du type  $\text{AlCu}_2\text{Mn}$ , ce qui indique que cette dernière structure est énergiquement plus stable. Ainsi, la structure de type  $\text{AlCu}_2\text{Mn}$  est plus favorable que la structure de type  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$  pour le composé  $\text{CsCrO}_2$ .



**Figure IV-2** Energie totale calculée en fonction du volume pour l'alliage CsCrO<sub>2</sub> dans la structure AlCu<sub>2</sub>Mn (225) pour les états non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM).



**Figure IV-3** Energie totale calculée en fonction du volume pour l'alliage CsCrO<sub>2</sub> dans la structure CuHg<sub>2</sub>Ti (216) pour les états non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM).



**Figure IV-4** Energie totale calculée en fonction du volume pour l'alliage  $\text{CsCrO}_2$  dans les deux structures  $\text{AlCu}_2\text{Mn}$  et  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$  pour l'état ferromagnétique (FM).

Pour déterminer les paramètres structuraux de l'alliage Full Heusler  $\text{CsCrO}_2$  pour les deux structures de types  $\text{AlCu}_2\text{Mn}$  et  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$ , nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale en fonction du volume. Le paramètre de maille du réseau à l'équilibre  $a$  (Å), le module de compressibilité  $B_0$  (GPa) et sa dérivée par rapport à la pression  $B'_0$  sont déterminés après ajustement de l'énergie totale  $E$  en fonction du volume  $V$  à l'équation d'état de Birch-Murnaghan [14] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B_0 + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (\text{IV-1})$$

Où :

$E$  : l'énergie totale,  $E_0$  l'énergie de l'état fondamental,  $B_0$  le module de compression.  $B'_0$  : la dérivée première du module de compression par rapport à la pression,  $V$  : le volume de la maille élémentaire et  $V_0$  : le volume initial de la maille. Le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée sont déterminés par :

$$B = V \left( \frac{d^2E}{dV^2} \right)_{V=V_0} \quad (\text{IV.2})$$

$$B'_0 = \left( \frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0} \quad (\text{IV.3})$$

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe  $E(V)$  :

$$V = V_0 \left[ 1 + \frac{B'P}{B_0} \right]^{1/B'} \quad (\text{IV.4})$$

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV-2 avec les résultats théoriques disponibles. On note que le paramètre de maille d'équilibre calculé est en accord avec ceux trouvés par des calculs théoriques précédents [6,7] dans les deux structures pour la phase FM de l'alliage CsCrO<sub>2</sub>. A partir du tableau IV-2, on remarque que notre paramètre de maille est inférieur à ceux trouvés dans les références [6,7]. Cette différence entre les valeurs est due aux approximations utilisées sachant que la GGA-PBE96, utilisée par les références [6,7], surestime le paramètre de maille par rapport au GGA PBEsol utilisée dans notre calcul, en plus les auteurs des références [6] et [7] ont employé les codes CASTEP [15] et VASP [16-19], respectivement, basés sur la méthode PAW (Projector Augmented Wave) [20] du pseudo potentiel. On remarque aussi que le module de compression  $B$  dans la structure AlCu<sub>2</sub>Mn est supérieur à celui de la structure CuHg<sub>2</sub>Ti dans la phase FM.

L'énergie de cohésion des solides est également calculée afin d'étudier la stabilité physique de la phase. C'est une mesure de la force qui lie l'ensemble des atomes à l'état solide. L'énergie de cohésion dans une phase donnée est définie comme la différence entre l'énergie totale de la phase particulière et la somme des énergies atomiques totales des atomes constituant le cristal.

$$E_{coh}(\text{CsCrO}_2) = E_{tot}(\text{CsCrO}_2) - [2E_{tot}(O) + E_{tot}(\text{Cs}) + E_{tot}(\text{Cr})] \quad (\text{IV-5})$$

où  $E_{tot}(\text{CsCrO}_2)$  se réfère à l'énergie totale de l'alliage CsCrO<sub>2</sub>,  $E_{tot}(\text{Cs})$ ,  $E_{tot}(\text{Cr})$  et  $E_{tot}(O)$  sont les énergies totales des constituants élémentaires purs.

Les valeurs de l'énergie de cohésion  $E_{coh}$  sont regroupées aussi dans le tableau IV-2. Nous pouvons constater aussi que les valeurs de l'énergie de cohésion sont négatives, pour le composé étudié, ce qui signifie l'existence et la stabilité physique de cet alliage dans les deux types de structure. On remarque que l'énergie de cohésion dans la structure  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$  est inférieure, en valeur absolue, à celle de la structure  $\text{AlCu}_2\text{Mn}$  puisque cette dernière est l'état fondamental de l'alliage  $\text{CsCrO}_2$  où il est énergétiquement plus stable.

**Tableau IV-2** Les paramètres de maille d'équilibre  $a$ , les volumes  $V_0$ , les valeurs d'énergie d'équilibre  $E_0$ , le module de compression  $B$ , sa dérivée  $B'$  et l'énergie de cohésion  $E_{coh}$  des deux structures  $\text{AlCu}_2\text{Mn}$  et  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$  dans les phases FM et NM de l'alliage  $\text{CsCrO}_2$

Type de structure	$a(\text{\AA})$	$V_0(u. a)^3$	$E_0(Ry)$	$B(\text{GPa})$	$B'$	$E_{coh}(eV)$
$\text{AlCu}_2\text{Mn}$ (FM)	6.1590	394.1479	-17973.760247	76.2389	5.0422	-16,90
	6.38 <sup>[6]</sup>			51.93 <sup>[6]</sup>	5.12 <sup>[6]</sup>	-3.14 <sup>[6]</sup>
	6.331 <sup>[7]</sup>			61.048 <sup>[7]</sup>	6.475 <sup>[7]</sup>	-11.082 <sup>[7]</sup>
$\text{AlCu}_2\text{Mn}$ (NM)	5.9570	356.6337	-17973.637616	110.0973	5.0194	-15.235
$\text{CuHg}_2\text{Ti}$ (FM)	6.1981	401.7118	-17973.581419	57.6823	4.2741	-14.470
	6.51 <sup>[6]</sup>			28.78 <sup>[6]</sup>	6.90 <sup>[6]</sup>	-2.55 <sup>[6]</sup>
$\text{CuHg}_2\text{Ti}$ (NM)	5.8699	341.2215	-17973.495159	124.1122	5.4428	-13.296

#### IV-4 Propriétés électroniques

##### IV-4-1 Structures de bandes

On a calculé les structures de bandes polarisées en spin du composé  $\text{CsCrO}_2$  dans la structure régulière, au paramètre de maille d'équilibre le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin (ZB). On présente, dans la figure IV-5, ces structures de bandes polarisées en spin.

Selon cette figure, on constate l'existence d'une bande d'énergie interdite telle que le maximum de la bande de valence se trouve au point X et le minimum de

la bande de conduction se coïncide avec le point  $\Gamma$ , ce qui signifie qu'il existe un gap indirect  $G_{Min}$  d'une valeur considérable de 2.273 eV dans la direction des spins minoritaires autour du niveau de Fermi.

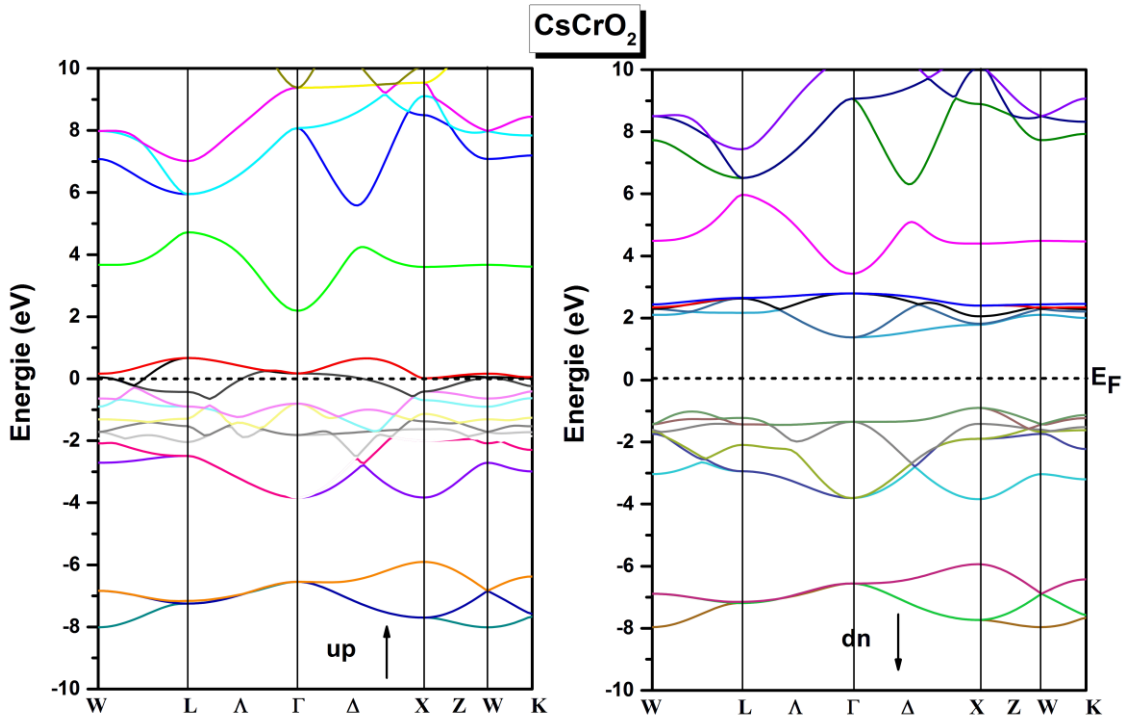
D'autre part et d'après la même figure, nous constatons des intersections entre les bandes de valence et le niveau de Fermi pour les spins majoritaires, ce qui indique un comportement métallique. Par conséquent, le composé  $CsCrO_2$  est un semiconducteur pour les spins minoritaires alors qu'il est métallique pour les spins majoritaires. Ceci confirme le caractère demi-métallique à l'état d'équilibre qui amène à une polarisation de spin de 100% au niveau  $E_F$ . Alors, le composé  $CsCrO_2$  est un vrai demi-métal ferromagnétique à l'équilibre.

On note que le gap  $G_{Min}$  est légèrement inférieur aux gaps calculés dans les références [6,7]. Cette différence est attribuée au fait que les auteurs de ces références ont utilisé la méthode des pseudopotentiels incorporée dans les codes CASTEP et VASP.

La valeur du gap demi-métallique  $G_{HM}$ , qui correspond à l'énergie minimale requise pour faire basculer un électron de spin down du maximum de la bande de valence au niveau de Fermi avec un spin up, est de 0.899 eV. Elle est comparable aux valeurs citées dans les références [6,7]. Les valeurs des gaps  $G_{Min}$  et  $G_{HM}$  sont rapportées dans le tableau IV-3.

**Tableau IV-3** Les valeurs des gaps  $G_{Min}$  (eV) et  $G_{HM}$  (eV) calculées au paramètre d'équilibre pour la bande des spins minoritaires de l'alliage  $CsCrO_2$  dans la structure de type  $AlCu_2Mn$ .

Le composé $CsCrO_2$	Energie du gap $G_{Min}$ (eV)		Energie du gap HM $G_{HM}$ (eV)	
	Notre calcul (GGA PBEsol)	Autres calculs (GGA-PBE)	Notre calcul (GGA PBEsol)	Autres calculs (GGA-PBE)
	2.273	3.05 <sup>[6]</sup> 2.529 <sup>[7]</sup>	0.899	1.07 <sup>[6]</sup> 0.826 <sup>[7]</sup>



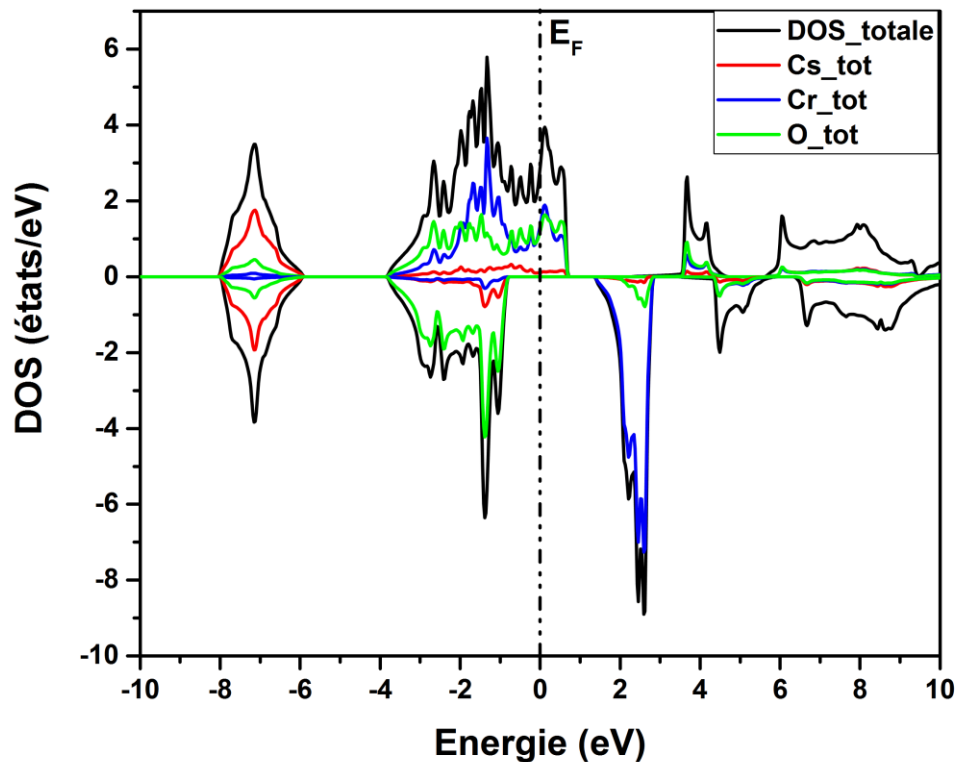
**Figure IV-5** Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre de l'alliage  $\text{CsCrO}_2$  pour des spins majoritaires et minoritaires dans la structure de type  $\text{AlCu}_2\text{Mn}$

#### IV-4-2 Densités d'états électroniques (DOS)

Pour mieux comprendre la nature de la structure des bandes et l'origine du magnétisme, on a aussi représenté les densités d'états électroniques totale et partielles polarisées en spin de l'alliage  $\text{CsCrO}_2$  dans la structure  $\text{AlCu}_2\text{Mn}$ . La Figure IV-6 montre les DOS totales du composé et des atomes, calculées à l'équilibre. D'après cette figure, on remarque que le composé  $\text{CsCrO}_2$  présente un gap énergétique situé exactement au niveau de Fermi dans les états de spins minoritaires. Alors qu'un caractère métallique est observé pour les états de spins majoritaires. Par conséquent, le composé  $\text{CsCrO}_2$  est un vrai demi-métal. Les Figures IV-7, IV-8 et IV-9 représentent les DOS partielles des atomes Cs, Cr et O, respectivement. D'après la Figure IV-7, les régions d'énergie autour de -7 eV sont identiques dans les deux chaînes de spin up et spin down, elles appartiennent principalement aux états  $p$  de l'atome Cs. A partir des Figures IV-8 et IV-9, on note que pour la chaîne des spins majoritaires, la contribution essentielle dans la région énergétique autour du niveau de Fermi (-3 eV à 1 eV) provient d'une hybridation des états  $d$  de l'atome Cr avec les états  $p$  de l'atome O. Tandis que pour la chaîne des spins minoritaires, la région au-dessous du niveau de Fermi (-3 eV à -0.5 eV) est due aux orbitales  $p$  de l'atome O. Alors que pour la région au-dessus du niveau de Fermi (2 eV à 3.5 eV) est due essentiellement aux orbitales  $d$  de l'atome Cr. Cette interaction entre les

orbitales  $p$  de l'atome O et les orbitales  $d$  de l'atome Cr, dite hybridation  $p-d$ , est responsable de l'apparition du gap d'énergie dans la chaîne des spins minoritaires.

En effet, on peut également noter à partir des DOS partielles (Figure IV-9) qu'il existe un décalage entre les états de spins majoritaire et minoritaire de l'atome O autour du niveau de Fermi, ce qui signifie que le moment magnétique, dans ce composé, provient partiellement de ce décalage entre les états  $p$  de l'atome O. D'après la Figure IV-8, le décalage est très important dans le cas de l'atome Cr ce qui implique que le moment magnétique total provient principalement de ce décalage entre les états  $d$  de spins up et down de l'atome Cr. La région d'énergie au-dessus de 4 eV est attribuée aux états  $p$  de l'atome O avec une faible contribution des orbitales  $p$  de l'atome Cs et les états  $d$  de l'atome Cr.



**Figure IV-6** Densités des états totales de l'alliage CsCrO<sub>2</sub> et des atomes Cs, Cr et O dans la structure de type AlCu<sub>2</sub>Mn à l'équilibre.



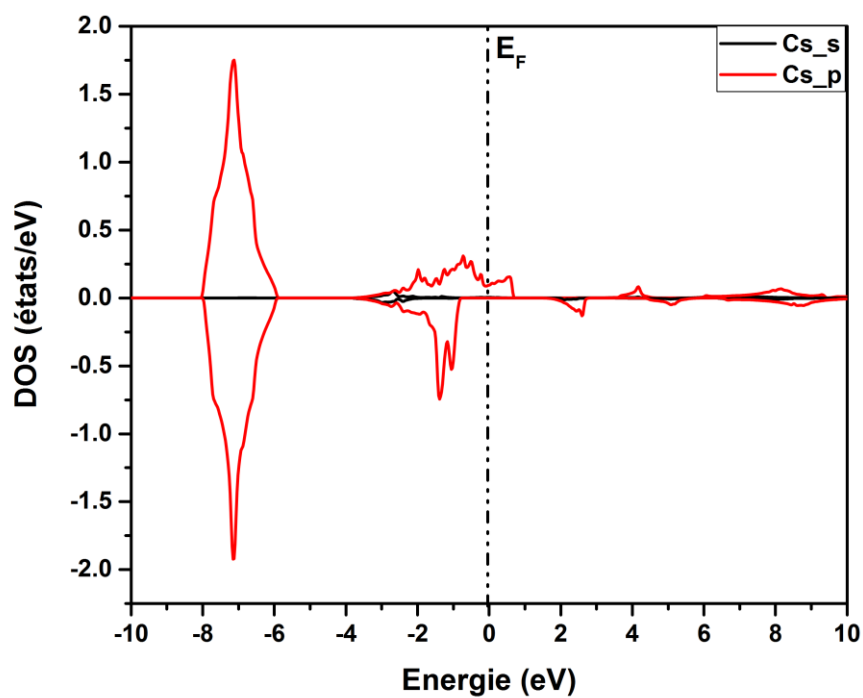


Figure IV-7 Densités partielles des états  $s$  et  $p$  de l'atome Cs à l'équilibre.

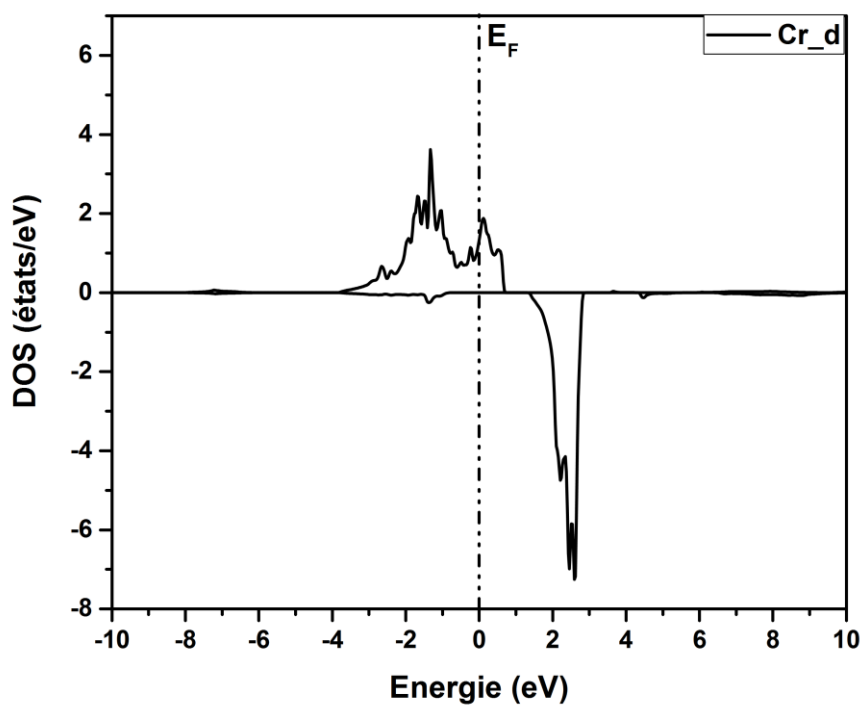
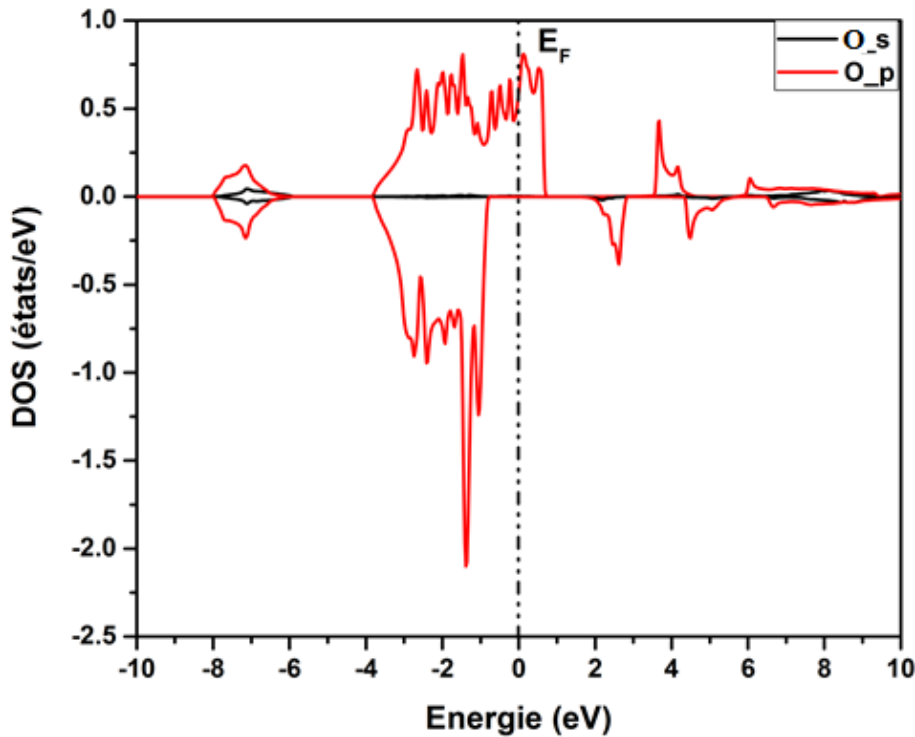


Figure IV-8 Densité partielle des états  $d$  de l'atome Cr à l'équilibre.



**Figure IV-9** Densités partielles des états  $s$  et  $p$  de l'atome O à l'équilibre.

#### IV-5 Propriétés magnétiques

Le tableau IV-4 présente les valeurs des moments magnétiques total  $M_{tot}$ , atomiques et interstitiel de l'alliage Heusler  $\text{CsCrO}_2$  dans la structure de type  $\text{AlCu}_2\text{Mn}$  calculés au paramètre de maille d'équilibre. On constate que le moment magnétique total est égal à  $3.000 \mu_B$  à l'équilibre, ce qui révèle le caractère demi métallique de l'alliage  $\text{CsCrO}_2$ . D'après le tableau IV-4, le moment magnétique total provient principalement de l'atome Cr. Cela est dû au décalage important entre les états  $d$  de spins majoritaire et minoritaire de cet atome au niveau de Fermi. A cause de l'asymétrie entre les états  $p$  de spins up et down de l'atome O, on note aussi que le moment partiel de cet atome contribue mais faiblement au moment total du composé.

**Tableau IV-4** Les valeurs du moment magnétique total, des moments magnétiques partiels et interstitiel du composé CsCrO<sub>2</sub> dans la structure AlCu<sub>2</sub>Mn calculées au paramètre de maille d'équilibre. Toutes les valeurs sont en magnéton de Bohr ( $\mu_B$ )

Le composé CsCrO <sub>2</sub>	$M_{tot}$	$M_{Cs}$	$M_{Cr}$	$M_O$	$M_{inte}$
Structure AlCu <sub>2</sub> Mn	3.000 3.00 <sup>[6]</sup> 3.000 <sup>[7]</sup>	-0,019 0,15 <sup>[6]</sup> -0.014 <sup>[7]</sup>	3,466 3,84 <sup>[6]</sup> 3.816 <sup>[7]</sup>	- 0,438 -1,00 <sup>[6]</sup> -0.455 <sup>[7]</sup>	0 ,429

De plus et comme le montre également le tableau IV-4, l'atome Cs a une faible contribution au moment magnétique total. Mais, cet atome a un rôle important pour déterminer le caractère demi métallique, les propriétés magnétiques et la largeur du gap d'énergie pour la chaîne des spins down de notre alliage Heusler. On constate aussi que la région interstitielle porte un moment magnétique considérable qui contribue beaucoup au moment total.

On remarque aussi que les moments magnétiques partiels des atomes Cs et O sont alignés antiparallèlement au moment de l'atome Cr. En conséquence, l'alliage CsCrO<sub>2</sub> est un composé demi métallique ferrimagnétique.

Pour qu'un composé soit un demi-métal, il faut que son moment magnétique total soit un entier. Le moment magnétique total calculé du composé Heusler CsCrO<sub>2</sub> a une valeur entière de 3.000  $\mu_B$  qui suit parfaitement la règle de Slater-Pauling. La relation appropriée selon cette règle est donnée par la formule:  $M_{tot} = (Z_{tot} - 16)\mu_B$  où  $M_{tot}$  est le moment magnétique total par unité de formule et  $Z_{tot}$  est le nombre total d'électrons de valence dans la maille élémentaire. Pour l'alliage Heusler CsCrO<sub>2</sub>, le moment magnétique total est de 3  $\mu_B$  par unité de formule ce qui est en parfait accord avec la relation citée puisque  $Z_{tot}$  est 19: 12 des deux atomes O ( $2s^2 2p^4$ ), 1 de l'atome Cs ( $6s^1$ ) et 6 de l'atome Cr ( $3d^5 4s^1$ ).

#### IV-6 L'effet du paramètre de maille sur la demi-métallité :

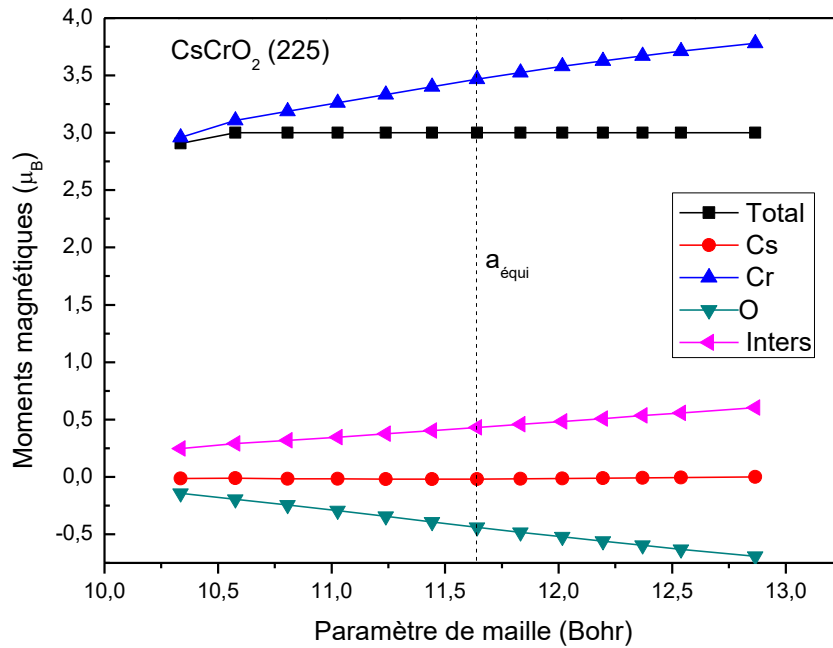
Pour la synthèse technique et les exigences des processus expérimentaux de croissance, il est utile d'étudier l'effet de variation des paramètres de maille sur les propriétés du composé CsCrO<sub>2</sub>.

Le tableau IV-5 regroupe les moments magnétiques totaux, atomiques et interstitiels calculés pour le composé CsCrO<sub>2</sub> correspondant aux différents paramètres de maille, pour lesquels le composé conserve toujours la nature demi métallique. L'intervalle de demi métallicité est compris entre  $a = 5.292 \text{ \AA}$  et  $a = 6.350 \text{ \AA}$ . En dehors de cet intervalle, le composé CsCrO<sub>2</sub> devient un ferrimagnétique classique sans caractère demi métallique.

**Tableau IV-5** Les moments magnétiques total, interstitiel et partiels des atomes Cs, Cr et O calculés, en unité  $\mu_B$ , pour le composé CsCrO<sub>2</sub> dans la structure de type AlCu<sub>2</sub>Mn en fonction du paramètre de maille.

a (Bohr)	M <sub>tot</sub>	M <sub>Cs</sub>	M <sub>Cr</sub>	M <sub>O</sub>	M <sub>interst</sub>
10.33584	2.90587	-0.01445	2.95996	-0.14363	0.24761
10.57629	3.00012	-0.01014	3.10823	-0.19419	0.29041
10.80629	3.00020	-0.01590	3.18683	-0.24481	0.31889
11.02688	3.00035	-0.01741	3.26104	-0.29493	0.34659
11.23899	3.00001	-0.01934	3.33376	-0.34442	0.37443
11.44338	2.99974	-0.01966	3.40251	-0.39255	0.40199
11.64072	2.99964	-0.01893	3.46672	-0.43879	0.42942
11.83158	2.99983	-0.01759	3.52576	-0.48264	0.45693
12.01648	3.00019	-0.01529	3.57856	-0.52324	0.48340
12.19586	3.00001	-0.01261	3.62701	-0.56143	0.50846
12.37011	2.99999	-0.00986	3.67106	-0.59746	0.53370
12.53958	3.00015	-0.00709	3.71076	-0.63074	0.55797
12.86543	2.99992	-0.00141	3.77943	-0.69110	0.60409

La figure IV-10 présente les variations des moments magnétiques total, interstitiel et partiels des atomes Cs, Cr et O dans la structure régulière de type AlCu<sub>2</sub>Mn en fonction du paramètre de maille de l'alliage Heusler CsCrO<sub>2</sub>.



**Figure IV-10** Les variations des moments magnétiques total, interstitiel et partiels des atomes Cs, Cr et O en fonction du paramètre de maille de l'alliage Heusler  $\text{CsCrO}_2$  dans la structure de type  $\text{AlCu}_2\text{Mn}$ .

D'après le Tableau VI-5 et la Figure IV-10, la valeur du moment magnétique total reste inchangée dans l'intervalle de variation. Le moment magnétique total  $M_{\text{tot}}$  est préservé comme une valeur entière de  $3,00 \mu_B$  sur une gamme relativement large que ce soit par une compression ou par une dilatation de la maille élémentaire par rapport à celle d'équilibre jusqu'à ce que le paramètre de maille soit comprimé à une valeur critique de  $5,292 \text{ \AA}$  ou soit dilaté à une valeur critique de  $6,350 \text{ \AA}$ . Alors, la demi-métallicité du composé  $\text{CsCrO}_2$  est conservée par une compression de 14,1 % et une expansion de 3,1 % du paramètre de maille par rapport à l'équilibre. Au même temps, l'énergie de Fermi se trouve au sein du gap d'énergie pour la chaîne des spins minoritaires. En dehors de cet intervalle,  $M_{\text{tot}}$  ne devient pas un entier, ce qui entraîne une perte de la demi-métallicité.

On peut aussi facilement voir que la plus grande contribution au moment magnétique total provient de l'atome Cr dont les valeurs de son moment magnétique augmentent en fonction du paramètre de maille. De plus, on note que le moment magnétique de l'atome O diminue (avec signe négatif) le long de l'intervalle de variation. Sa contribution au moment magnétique total reste faible que celle de l'atome Cr.

Par ailleurs, le moment magnétique de l'atome Cs est peu sensible aux constantes de réseau et diminue (avec signe négatif) légèrement le long de l'intervalle de variation. Tandis que les valeurs du moment interstitiel augmentent légèrement en fonction du paramètre de maille.

En conséquence, le changement des moments magnétiques atomiques des atomes Cs, Cr et O et le moment interstitiel se compense afin d'obtenir le moment magnétique total fixe dans tout l'intervalle. De plus, la variation des moments atomiques en fonction de la constante de réseau reflète le comportement ferrimagnétique du composé CsCrO<sub>2</sub> dans le domaine de variation.

**Références**

- [1] X.T. Wang, Z.X. Cheng, G.D. Liu, *Materials* 10 (2017) 1078.
- [2] Dehghanzadeh, M., Ahmadian, F.: *Solid State. Commun.* **251**, 50 (2017)
- [3] Rajabi, K., Ahmadian, F.: *Solid State. Commun.* **271**, 29 (2018)
- [4] G. Pourebrahim, F. Ahmadian, *J Supercond Nov Magn*, DOI 10.1007/s10948-017-4060-2.
- [5] F. Hajizadeh, F. Ahmadian, *J Supercond Nov Magn*, DOI 10.1007/s10948-018-4620-0
- [6] L. Fan, F. Chen, Z.-Q. Chen, *J. Magn. Magn Mater.* 478 (2019) 264-273.
- [7] M. Mushtaq, I. Muhammad, A. Ali, M. A. Sattar, S. Muhammad, *Journal of Molecular Graphics and Modelling* 98 (2020) 107620
- [8] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. UniversitatWien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864;
- [10] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [11] Blaha, P. et al., *Wien2k. An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties*, 2001.
- [12] J.P. Perdew et al., *Phys. Rev. Lett.* 100, 136406 (2008)
- [13] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev.B* 13 (1976) 5188.
- [14] F. Birch, *Phys. Rev.* 71, (1947) 809-824
- [15] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, et al., *First principles methods using CASTEP*, *Z. Kristallogr.* 220 (2005) 567–570.
- [16] G. Kresse, J. Hafner, *Ab initio molecular dynamics for liquid metals*, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558-561.
- [17] G. Kresse, J. Hafner, *Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid metal–amorphous-semiconductor transition in germanium*, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 14251-14269.

- [18] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mater.* 6 (1996) 15-50.
- [19] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169-11186.
- [20] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758-1775.



# Conclusion générale

### Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage Full Heusler CsCrO<sub>2</sub> dans la structure dite régulière (ou L2<sub>1</sub>) de groupe d'espace n° 225 avec AlCu<sub>2</sub>Mn comme prototype, en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en traitant l'énergie d'échange et corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA PBEsol 2008). Cette méthode est afférée efficace pour l'étude des solides. Nous avons tout d'abord calculé les propriétés structurales du composé CsCrO<sub>2</sub>. On a ainsi déterminé le paramètre de maille, le module de compressibilité  $B$  et l'énergie de cohésion dans les deux types de structure régulière et inverse en utilisant l'approximation GGA PBEsol. Les résultats ont montré que la phase ferromagnétique (FM) est plus stable par rapport à celle non magnétique (NM). Les propriétés électroniques telles que la structure de bande et la densité des états montrent clairement le caractère demi métallique de l'alliage CsCrO<sub>2</sub> vu l'existence d'un gap indirect de valeur de 2.273 eV au niveau de Fermi dans la direction de spin down ainsi qu'un caractère métallique dans l'autre direction de spin. La valeur du gap demi métallique  $G_{HM}$  est de 0.899 eV. Ainsi, l'alliage Heusler CsCrO<sub>2</sub> est un vrai demi-métal (true half-metal) ferrimagnétique dont le moment magnétique total est de 3.000  $\mu_B$ . Il provient principalement de l'atome Cr et ceci est dû au décalage important entre les états de spins majoritaire et minoritaire des orbitales  $d$  de cet atome. La demi-métallicité du composé CsCrO<sub>2</sub> est conservée par une compression de 14.1 % et une expansion de 3.1 % du paramètre de maille par rapport à l'équilibre. Les résultats obtenus sont comparables aux résultats théoriques et restent des prédictions qui peuvent être utilisées dans le domaine de la spintronique. Ceci permet de proposer notre composé comme un bon candidat pour les applications technologiques en spintronique et en plus particulier de l'utiliser dans les jonctions tunnels magnétiques. Les résultats de notre travail sont très satisfaisants et nous ne pouvons que témoigner de la fiabilité du code WIEN2k et la puissance de la méthode FP-LAPW. Ils nous encouragent à étudier l'alliage demi métallique CsCrO<sub>2</sub> avec d'autres propriétés physiques.