

L'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem

Faculté des Sciences Exactes et Informatique

**Département de Physique**

**Filière : Physique**

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Physique

Option : **Physique des matériaux**

Présenté par :

**M<sup>lle</sup> khennoudj Rachida**

Intitulée

**Etude de la propriété structurale, électronique et magnétique**

**De L'alliage Heusler quaternaire CoZrFeP**

Soutenu le : 23/06/2021

Devant le Jury composé

Mr Hamza Abbassa	MCA	Université de Mostaganem	Président
Mr Belkacem Benchehida	MAA	Université de Mostaganem	Examineur
Mr Souheil Belbachir	MCB	Université de Mostaganem	Encadreur



Année Universitaire : 2020/2021

## Résumé

### *Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage Heusler quaternaire CoZrFeP.*

Ce travail est une étude théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage Heusler quaternaire CoZrFeP. On a pu démontrer une forte stabilité structurale dans la structure de type1, En utilisant le potentiel complet linéarisé augmenté (FP-LAPW) avec les approximations GGA et GGA-mBJ, dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k, On a pu prédire le caractère ferromagnétique demi-métallique (HMF) de cet alliage Heusler. L'approximation GGA-mBJ nous a permis d'améliorer la valeur du gap.

**Mots clés:** Heusler quaternaire, ferromagnétique, demi-métallicité, Wien2k.

### *Abstract*

### *Study of the structural, electronic and magnetic properties of the quaternary Heusler alloy CoZrFeP.*

This work is a theoretical study of the structural, electronic and magnetic properties of the quaternary Heusler alloy CoZrFeP. We have been able to demonstrate a strong structural stability in the type1 structure, using the full linearized augmented potential (FP-LAPW) with the GGA and GGA-mBJ approximations, as part of the density functional (DFT) implemented in the Wien2k code, We could predict the semi-metallic ferromagnetic (HMF) character of this Heusler alloy. The GGA-mBJ approximation allowed us to improve the value of the gap.

**Keywords:** Heusler quaternary, ferromagnetic, half-metallicity, Wien2k.

### *المخلص*

### *دراسة الخصائص البنيوية, الإلكترونية والمغناطيسية لسبائك Heusler الرباعي CoZrFeP.*

هذا العمل عبارة عن دراسة نظرية للخصائص البنيوية, الإلكترونية والمغناطيسية لسبائك Heusler الرباعي CoZrFeP. لقد تمكنا من إثبات استقرار هيكل قوي في الهيكل من النوع 1 ، بإستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا مع الكمون الكامل (FP-LAPW) مع تقريب GGA و GGA-mBJ ، كجزء من الكثافة الوظيفية (DFT) المطبقة في رمز Wien2k ، تمكنا من التنبؤ بالطابع النصف المعدني للمغناطيسية الحديدية (HMF) لسبائك Heusler. وقد سمح لنا التقريب GGA-mBJ من تحسين قيمة الفجوة.

**الكلمات المفتاحية :** Heusler الرباعي ، مغناطيسية حديدية ، نصف معدنية, Wien2k

## Remerciement

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

Je souhaiterais dans un premier temps exprimer mes remerciement les plus profonds envers mon encadreur **Mr SOHEIL BELBACHIR** pour ses conseils avisés tant sur le traitement de mon sujet de mémoire.

La rigueur qui a guidé son encadrement ainsi que les longs moments passés à corriger et discuter les projets de publications, et surtout, ce manuscrit de thèse ont été vraiment appréciés. Je souhaite exprimer mes meilleurs vœux pour lui et toute sa famille.

Je remercie vivement le Monsieur **Abbassa Hamza** d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de mémoire.

Je suis très reconnaissante au Monsieur **Benchehida Belkacem**, d'avoir accepté d'examiner mes travaux de recherche.

Mes remerciements s'adressent également à tous les collègues du département de physique de l'université de Mostaganem

Enfin, ces remerciements ne seraient pas complets sans mentionner toute ma famille et mes amis qui, par ses encouragements et leur assistance morale, qui m'a permis de faire ce mémoire dans les bonnes conditions.

Merci à tous ....

***KHENNOUDJ RACHIDA***



## **DEDICACE**

### **Je dédie ce modeste travail**

Les plus chères personnes dans ma vie : mes parents.

A mes frères et mes sœurs

A mon fiancée

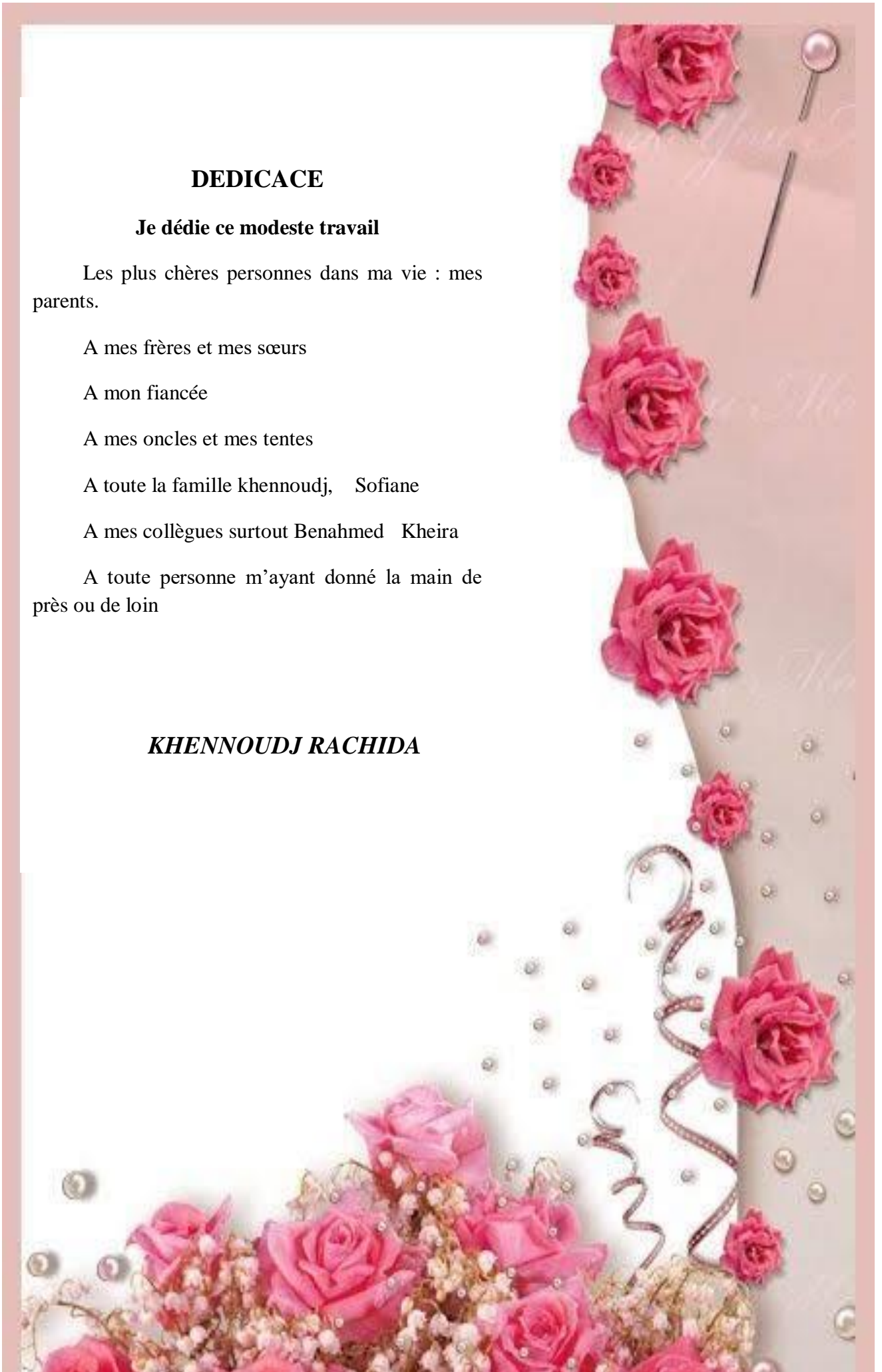
A mes oncles et mes tentes

A toute la famille khennoudj, Sofiane

A mes collègues surtout Benahmed Kheira

A toute personne m'ayant donné la main de près ou de loin

***KHENNOUDJ RACHIDA***



Remerciement	I
Dédicace	II
Sommaire	III
Liste des tableaux	V
Liste des figures	VI
Nomenclature	VIII
Introduction générale	1
Références de l'Introduction Générale	3

# Sommaire

## Chapitre I

### Généralité sue les Alliage Heusler et DFT

I.1	Généralités sur les alliages Heusler	4
I.1.1	Introduction	4
I.1.2	Alliages Heusler inverse	5
I.1.3	alliage full-heusler	6
I.1.4	Alliages Half –Heusler	6
I.1.5	les alliages heusler quaternaires	7
I.2	Comportement de Slater-Pauling	8
I.3	Introduction	13
I.4	Equation de Schrödinger	14
I.5	Approximation de Born Oppenheimer	15
I.6	L'approximation de Hartree et de Hartree-Fock	15
I.7	Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	17
I.7.1	La densité électronique	17
I.7.2	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	17
I.7.3	Équations de Kohn-Sham	18
I.7.4	La fonctionnelle d'échange et de corrélation	19
I.8	Approximation de la densité locale (LDA)	19
I.9	Approximation de la densité de spin locale LSDA	20
I.10	Approximation du gradient généralisé (GGA)	20

I.11	L'approximation GGA-Mbj	20
I.12	La résolution des équations de Kohn-Sham	21
I.13	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP LAPW	23
I.13.1	Introduction	23
I.13.2	Méthode APW	23
I.13.3	Méthode LAPW	25
I.13.4	Les avantages de la méthode APW par rapport à la méthode LAPW	26
I.13.5	Les rôles des énergies de linéarisation (E <sub>l</sub> )	26
I.13.6	Développement de la LAPW en orbitales locales	26
I.13.6.1	Méthode LAPW+LO	27
I.13.6.2	Méthode APW+LO	27
I.13.7	Concept de la méthode FP-LAPW	28
I.13.8	Code WIEN2k	28
I.13.8.1	Initialisation	28
I.13.8.2	Calcul auto-cohérent (ou self-consistant)	29
I.13.8.3	Détermination des propriétés	29
	Références du chapitre I	30

## **Chapitre II**

### **Etude de la propriété structurale, électronique et magnétique**

#### **De L'alliage Heusler quaternaire CoZrFeP**

II.1	Introduction	37
II.2	La structure cristalline des composés CoZrFeP	37
II.3	Détail de calcul	38
II.4	Propriétés structurelles et stabilité de phase	39
II.5	Propriétés électroniques et magnétiques	41
II.6	Conclusion	44
	références du chapitre II	46
	Conclusion Générale	47



## Liste des Tableaux :

<b>N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
Tableau I.1	Tableau périodique des éléments. Les éléments X en rouge, Y en bleu et Z en vert. Un grand nombre d'alliages Heusler est possible d'être formé par la combinaison des différents éléments indiqués au tableau.	4
Tableau I.2	Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1 <sub>b</sub>	6
Tableau. I.3	Différentes occupations des sites pour la structure Y-Type pour le composé XX'YZ.	7
Tableau II.1	les trois occupations atomiques possibles du composé de heusler quaternaire CoZrFeP.	37
Tableau II. 2	Constantes de réseau calculées a0 (Å), énergies totales Etot (Ry) par unité de formule, module de volume B0 (GPa) et son dérivé de pression B' dans la structure Y type (I) pour CoZrFeP.	40
Tableau II.3	Moments magnétiques partiels Co, Zr, Fe, et P ( $\mu_B$ ), moment magnétique dans la région interstitielle $M_{Inter}$ ( $\mu_B$ ), moment magnétique total $M_{tot}$ ( $\mu_B$ ), la bande interdite calculée Eg(eV).	44

## Liste des figures :

N <sup>o</sup>	Titre	Page
Figure I.1	Différents types de structures Heusler. Structures Full-Heusler (a), Half-Heusler (b), Inverse-Heusler (c) et Quaternaire-Heusler (d).	7
Figure I.2	La courbe Slater-Pauling pour les métaux de transitions $3d$ et leurs alliages. Des valeurs expérimentales sont données pour quelque alliages Heusler à base de $Co_2$ pour la comparaison. (Les alliages $A_{1-x}B_x$ sont abrégés par AB) .	8
Figure I.3	La courbe de Slater-Pauling, (a) le moment magnétique total des alliages demi-Heusler en fonction du nombre total d'électron de valence, (b) le moment magnétique total des alliages Heusler en fonction du nombre total d'électron de valence	10
Figure I.4	L'origine du gap dans les états minoritaires pour un alliage demi-Heusler	11
Figure. I.5:	La densité d'états d'un demi-métal, (a) type IA avec seulement des électrons majoritaires à EF et (b) type IB avec seulement des électrons minoritaires à EF. Dans les orbitales étroites $d$ , les états peuvent être localisés au niveau de Fermi EF (type II)	12
Figure I.6	Illustration schématique de l'origine du gap dans les états minoritaires dans un alliage Heusler .Notons que, $d1$ , $d2$ et $d3$ signifient les orbitales $d_{xy}$ , $d_{xz}$ et $d_{yz}$ , respectivement, et $d4$ et $d5$ signifient les orbitales, $d_{3z^2-r^2}$ , $d_{x^2-y^2}$ respectivement	13
Figure. I.7	Cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn-Sham	22
Figure I.8	Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères $\alpha$ et $\beta$ de rayons muffin-tin $R\alpha$ et $R\beta$ , respectivement	24
Figure I.9	Organigramme des programmes du code WIEN2K.	30
Figure II.1	Structure cristalline du composé $CoZrFeP$ .	38
Figure II.2	Calcul de l'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (NM) et ferromagnétiques (FM) pour les phases de type I, II et III de l'alliage $CoZrFeP$ .	40
Figure II.3	La structure de bande de $CoZrFeP$ dans deux cas spin (up et down) par l'approximation GGA	41



Figure II.4	La structure de bande de CoZrFeP dans deux cas spin (up et down) par l'approximation GGA-mBJ.	42
Figure II.5	La densité d'état total calculée du CoZrFeP	43
Figure II.6	la densité partielle d'états calculée de CoZrFeP	43

## Nomenclature :

Abréviations les plus couramment utilisées :

DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité ( <i>Density functional theory</i> ).
GGA	Approximation du gradient généralisée ( <i>Generalized gradient approximation</i> ).
FALAPW	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total.
NM	Non-magnétique ( <i>Non-magnetic</i> ).
LDA	Approximation de la Densité Locale (Local Density Approximation )
$E_f$	Niveau de Fermi ( <i>Fermi level</i> ).
a	Paramètre de maille ( <i>Lattice parameter</i> ).
M	Le moment magnétique.
DOS	Densité d'états ( <i>Density of States</i> ).
P	Polarisation.
GMR	Magnétorésistance géante (giant magnetoresistance GMR)
FM	Ferromagnétique(Ferromagnetic)
B	Module de compressibilité (Bulk modulus)
$V_{XC}$	Echange et corrélation (Exchange and correlation)

# **Introduction**

## **générale**

### Introduction Générale :

La physique des matériaux constitue un domaine très actif dans la recherche scientifique et le développement technologique qui embrasse les différents secteurs industriels. Ce domaine ne fera que progresser plus en plus dans les applications technologiques, les notions fondamentales de la physique du solide avec un aperçu des principales caractéristiques des matériaux (métaux et alliages, céramiques, verres...), leur élaboration et leurs applications. Une attention particulière est accordée aux propriétés structurales, électroniques (diélectriques, semiconducteurs, conducteurs), et même magnétiques.

Les méthodes *ab-initio* ont actuellement la possibilité d'effectuer avec une grande précision des calculs pour différentes grandeurs, tels que l'élasticité, les spectres optiques, les fréquences de vibration du réseau...etc. Parmi ces méthodes *ab-initio*, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des plus précises pour calculer la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont l'application numérique a été rendue possible par Hohenberg-Kohn [1] et Kohn-Sham [2] dans les années 60 et 70.

L'objectif principal de ce travail est d'étudier les propriétés structurales (le paramètre de réseau cristallin, le module de compressibilité), électroniques (structure de bandes, la densité d'états électronique), magnétiques de l'alliage Heusler quaternaire CoZrFeP qui se cristallise dans la structure cubique à face centrée de type  $C1_b$  à partir d'une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité [3,4].

Ce travail que nous présentons est composé de deux chapitres, l'organisation de ces chapitres est comme suit :

Dans le premier chapitre, tout d'abord, est consacré à des généralités sur les alliages Heusler et leurs propriétés, ensuite nous présentons un aperçu de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui est à la base des méthodes modernes de calcul de structures électroniques. Puis, nous décrivons les équations de Kohn-Sham qui donnent une nouvelle forme de l'équation de Schrödinger. Ainsi, nous présentons les différentes approximations associées à cette théorie seront exposées à savoir : L'approximation du gradient généralisé (GGA) avec l'approximation modifiée de Becke-Johnson (mBJ-GGA) [5]. Et nous allons

rappeler le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), et nous terminons par la représentation de code Wien2k [6].

Dans le deuxième et dernier chapitre, nous allons étudier les propriétés structurales (le paramètre du réseau, le module de compressibilité.....), électroniques, (structure de bandes, densité d'états électroniques), et magnétiques pour le composé CoZrFeP. On a utilisé deux approximations à savoir l'approximation GGA et GGA- mBJ pour déterminer les propriétés électroniques.

Finalement, nous terminons par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

## Références:

- [1] P.Hohenberg, W.Kohn ,Phys.Rev.B 136,864 (1964).
- [2] W.Kohn,,L.J.Sham,Phys.Rev.A 1133,140 (1965).
- [3] L.H.Thomas,Pro.Cambridge Philos.Soc.23,542(1927).
- [4] E.Fermi, Z.phys.48, 73(1928).
- [5] A .D.Becke and E.R.Johson,J.chem .Phys.124,221101(2006).
- [6] P.Blaha, K.Schwarz, R.Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University, (1993).

# Chapitre

# I



## I.1. Généralités sur les alliages Heusler :

### I.1.1. Introduction :

Tout a commencé en 1903 avec l'historique découverte de Fritz Heusler, où un alliage avec une formule de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  est trouvé comme un matériau ferromagnétique, bien qu'aucun de ces éléments constitutifs ne soit un matériau magnétique [1,2]. C'est la naissance d'une nouvelle classe des matériaux des plus passionnants. Cette classe de matériaux comprend actuellement une grande collection avec plus de 1000 composés, connus sous le nom de Composés ou alliages Heusler. Une première classe est constituée avec des matériaux ternaires semi-conducteurs ou métalliques avec une stœchiométrie de type 1:1:1 (connus sous le nom demi-Heusler "Half-Heusler"), et une autre classe de type 2:1:1 (connus sous le nom "Full-Heusler"). Le tableau I.3 montre les différentes combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux.

**Composés Heusler  $X_2YZ$**

H																	He
Li	Be										B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra																

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

**Tableau I.1:** Tableau périodique des éléments. Les éléments X en rouge, Y en bleu et Z en vert. Un grand nombre d'alliages Heusler est possible d'être formé par la combinaison des différents éléments indiqués au tableau

Le nombre d'électrons de valence des composés Heusler peut servir à la prédiction de leurs propriétés [3]. Les semi-conducteurs présentant une sous-catégorie avec plus de 250 combinaisons possibles sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les technologies énergétiques, avec un gap allant de 0 eV à 4 eV tout en modifiant leur composition chimique. Ces matériaux peuvent être des bons candidats pour les applications des cellules solaires et même pour les applications thermoélectriques comme dans le  $\text{TiNiSn}$  [4] par exemple. Le calcul des structures de bandes électroniques a prédit une nouvelle classe d'alliages Heusler

appelée "isolants topologiques multifonctionnels" [5], où les états de surface sont topologiquement protégés contre la diffusion d'impureté [6, 7]. Une grande classe de composés magnétiques de type  $X_2YZ$  montre une diversité de comportement magnétique et de propriétés magnétiques multifonctionnelles, telles que les caractéristiques magnéto-optiques [8], magnéto-caloriques [9] et magnéto-structurales [10]. Selon l'orientation du spin, les alliages d'Heusler demi-métalliques ferromagnétiques HMF peuvent se classer en matériaux métalliques pour une telle orientation, et semi-conducteurs pour l'orientation opposée, avec une polarisation de spin à 100% pour les électrons de conduction, ce qui les rend des meilleurs candidats aux applications technologiques du domaine spintronique, que leur température de Curie est élevée [11]. Parmi ces applications, on cite les jonctions tunnel magnétique (TMR) [12].

### I.1.2. Alliages Heusler inverse :

Les Full-Heusler inverses ont la formule  $X_2YZ$  où la valence de l'atome du métal de transition X est plus petite que celle de Y. Comme conséquence, les composés inverses Heusler cristallisent dans la structure dite  $XA$  ou  $X\alpha$ , où la séquence des atomes est X-X-YZ et le prototype est  $Hg_2TiCu$  [13]. Dans les composés  $X_2YZ$ , si le numéro atomique de Y, Z (Y) est supérieur à celui de X, Z (X), de la même période ( $Z(Y) > Z(X)$ ), une structure de Heusler inverse (F-43m, groupe d'espace n° 216) est observée. Il peut également apparaître dans des composés contenant des métaux de transition de différentes périodes [14]. Plusieurs Heuslers inverses ont été étudiés en utilisant des calculs de structure électronique de premier-principe [15-16]. Dans tous les cas, la structure  $XA$  est énergétiquement préférée par rapport à la structure  $L2_1$  des composés Full-Heusler habituels où la séquence des atomes est X-Y-X-Z. Ce dernier a également été confirmé par des expériences sur  $Mn_2CoGa$  et  $Mn_2CoSn$  films ainsi que des échantillons  $Mn_3Ga$  dopés au Co [17-18], mais des expériences sur  $Mn_2NiSb$  révèlent que l'arrangement réel des atomes sur les différents sites peut être influencé par la méthode de préparation [19]. Les Heusler inverses sont devenus plus intéressants depuis leurs utilisations en combinant la croissance cohérente sur les semi-conducteurs avec de grandes températures de Curie qui peuvent dépasser les  $1000^\circ K$  comme dans le cas de  $Cr_2CoGa$  [20]. Plusieurs de ces composés ont été identifiés comme étant des aimants demi-métalliques. L'apparence de la demi-métallicité est associée dans tous les cas à un comportement Slater-Pauling du moment total spin-magnétique.

**I .1.3 alliage full-heusler**

Les alliages Full-Heusler ont la formule générale  $X_2YZ$ , souvent les métaux de transition sont X et Y, où l'élément de group III, IV, V dans le tableau périodique représente Z. Rarement, l'élément Y est remplacé par l'élément des terres rares ou par un métal alcalinoterreux [21] ainsi 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  $Co_2MnSi$ [22,23]. Selon le groupe d'espace Fm-3m (groupe d'espace N 225) les alliages Heusler de type  $X_2YZ$  se cristallisent avec  $Cu_2MnAl$  noté souvent ( $L2_1$ ) comme prototype, la position 8c ( $1/4,1/4,1/4$ ) est occupée par les atomes X, quant aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) sont occupées par les atomes Y et Z. La structure  $L2_1$ , se constitue de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, dont deux parmi eux sont occupés par l'atome X. La maille cristalline des alliages Heusler est cubique. Dans ce cas, elle est formée par quatre mailles cubiques faces centrées (deux mailles d'atomes X, une d'atomes Y et une d'atomes Z) [24,25].

**I.1.4. Alliages Half –Heusler**

La composition chimique de la forme XYZ concerne les alliages Semi-Heusler qui peuvent être considérés en tant que composés formés de deux parties distinctes, l'une est appelée covalente et l'autre ionique. Les atomes X et Y possèdent un caractère cationique différent, par contre Z est compris comme l'équivalent anionique [25]. La famille de ce type se compose selon une stœchiométrie de 1 : 1 : 1 dont la formule est XYZ et cristallisent dans une structure cubique non-controsymétrique (groupe d'espace N° 216, F-43m) connue sous la structure  $C1_b$ , cette dernière est l'équivalent d'un sous réseau ZnS avec les positions 4a(0,0,0), 4b ( $1/2, 1/2, 1/2$ ), et 4c ( $1/4, 1/4, 1/4$ ) [26].

Ce type de structure semi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [27].

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

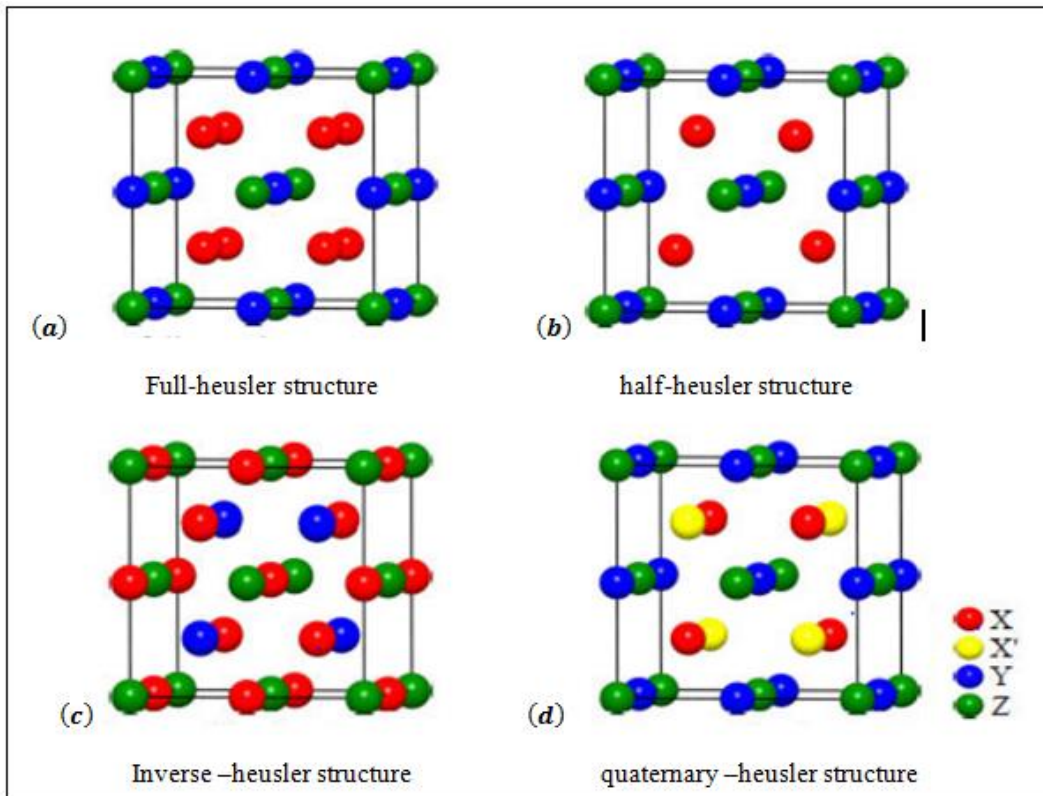
**Tableau I.2** Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type  $C1_b$  [25]

**I.1.5. les alliages heusler quaternaires :**

Lorsque l'un des deux atomes X dans les composés  $X_2YZ$  (composés Full Heusler) est substitué par un métal de transition différent  $X'$ , un composé quaternaire avec la composition  $XX'YZ$  et la symétrie F-43m (groupe spatial N° 216) est généré. Le prototype de cette structure est LiMgPdSn [28,29]. Trois superstructures possibles indépendantes selon les différentes positions des quatre atomes existent pour ce type de structure [30] données par le Tableau. (I.3).

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

**Tableau. I.3:** Différentes occupations des sites pour la structure Y-Type pour le composé  $XX'YZ$ .



**Figure I.1:** Différents types de structures Heusler. Structures Full-Heusler (a), Half-Heusler (b), Inverse-Heusler (c) et Quaternaire-Heusler (d).

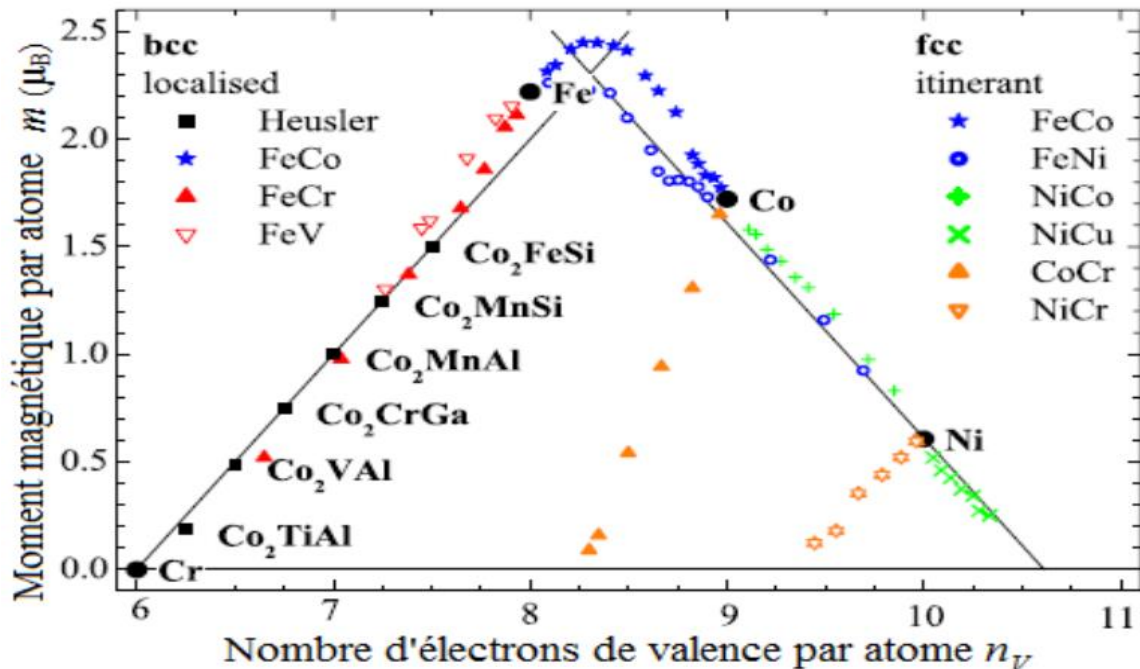
## I.2. Comportement de Slater-Pauling :

Après la découverte de Slater et Pauling, le moment magnétique  $\vec{m}$  des éléments  $3d$  et de leurs alliages binaires peut être prédit ou estimé à travers le nombre moyen d'électrons de valence ( $n_V$ ) par atome [31, 32]. Slater et Pauling ont établi une courbe présentant deux zones qui sont en fonction de  $m$  ( $n_V$ ). La première zone de cette courbe est le domaine des faibles concentrations d'électrons de valence ( $n_V \leq 8$ ) et du magnétisme localisé, avec des structures bcc. La deuxième zone est le domaine des concentrations élevées d'électrons de valence ( $n_V \geq 8$ ) et du magnétisme itinérant, avec des structures *cfc* et *hcp*. Au milieu de cette courbe, on trouve le fer avec  $n_V = 8$ , entre le magnétisme localisé et itinérant[46].

La figure I.2 montre la courbe Slater-Pauling pour les métaux de transition et certains alliages. Les alliages Heusler sont situés dans la zone du magnétisme localisé de cette courbe dont la partie qui nous intéresse. Le moment magnétique est donné par l'équation [33]:

$$m = n_V - 6$$

où  $n_V$  est le nombre d'électron de valence par atome (la moyenne de valence entre les atomes constituant le composé), et 6 est le double de la moyenne des états minoritaires occupés.



**Figure I.2:** La courbe Slater-Pauling pour les métaux de transitions 3d et leurs alliages. Des valeurs expérimentales sont données pour quelques alliages Heusler à base de  $Co_2$  pour la comparaison. (Les alliages  $A_{1-x}B_x$  sont abrégés par AB) [33].

La courbe Slater-Pauling [34, 35] est un simple moyen pour étudier l'interaction entre la concentration des électrons de valence et le moment magnétique dans les alliages ferromagnétiques. Les composés Heusler à base de  $\text{Co}_2$  suit la règle de Slater-Pauling pour l'estimation de leur moment magnétique de spin [36-37] qui varie linéairement avec le nombre d'électron de valence. Ces composés se trouvent dans la zone du magnétisme localisé dans la courbe Slater-Pauling [38, 37] où le moment magnétique augmente pour une augmentation du nombre d'électrons de valence.

En cas de plusieurs types d'atomes, il est préférable de placer tous ces atomes dans une cellule unitaire. Pour le cas de quatre atomes par cellule unitaire (le cas des alliages Heusler), nous faisons la soustraction de 24 (6 multiplié par le nombre d'atomes) par le nombre d'électrons de valence  $N_V$  (les électrons  $s$ ,  $d$  dans les métaux de transitions et  $s$ ,  $p$  pour le reste) pour déduire le moment magnétique ( $m$ ) par cellule unitaire.  $m = N_V - 24$  Avec  $N_V$  le nombre d'électrons de valence dans chaque cellule unitaire qui contient les quatre atomes.

Quant aux alliages Heusler, le nombre 24 s'élève à partir du nombre des états minoritaires occupés complètement qui vaut 12 dans un état demi-métallique, donc un  $s$  ( $a_{1g}$ ), trois  $p$  ( $t_{1u}$ ), et huit  $d$  états [39, 40].

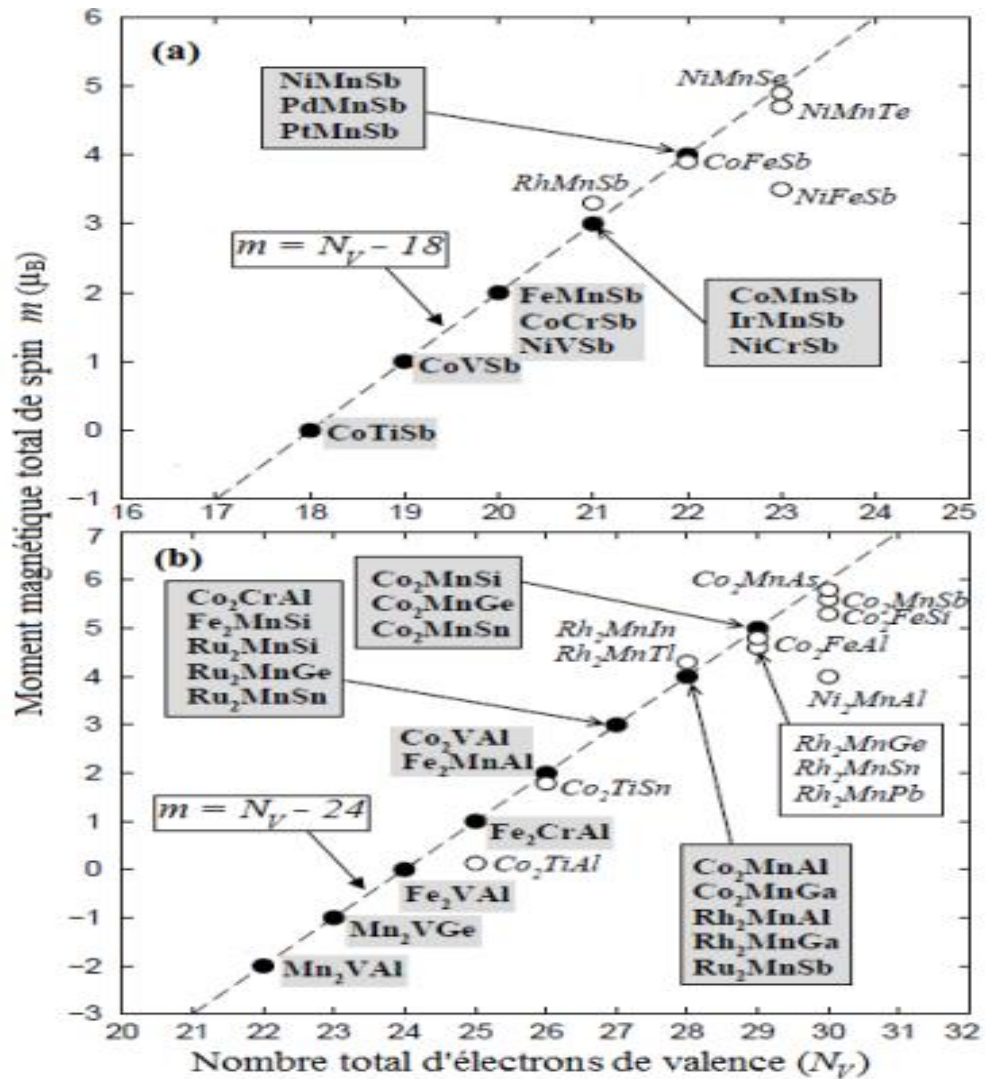
Le dernier contient un triplet dégénéré avec une symétrie  $t_{2g}$  et un doublet dégénéré avec une symétrie  $e_g$ .

Une règle analogue pour les composés C1b est mentionnée par Kübler [39] avec trois atomes par cellule unitaire:

$$m = N_V - 18$$

Dans les deux cas (L21 et C1b), le moment magnétique total doit être entier pour un composé demi-métal (voir figure I. 3)





**Figure I.3:** La courbe de Slater-Pauling, (a) le moment magnétique total des alliages demi-Heusler en fonction du nombre total d'électron de valence, (b) le moment magnétique total des alliages Heusler en fonction du nombre total d'électron de valence [36, 41].

La ligne en pointillé représente le comportement Slater-Pauling. Les cercles vides représentent les composés écartant de la courbe Slater-Pauling [36, 41].

Un matériau demi-métal est un composé dont la densité d'état (DOS) possède un gap au niveau de Fermi. Pour une telle orientation du spin, l'origine du gap diffère d'une structure à l'autre.

Si nous prenons le cas d'un composé de structure C1b ( $\text{NiMnSb}$ ), le nickel Ni a une configuration électronique ( $\text{Ar}3d^84s^2$ ) avec dix électrons de valence, le manganèse Mn ( $\text{Ar}3d^54s^2$ ) avec sept électrons de valence, et enfin l'antimoine Sb ( $\text{Kr}4d^{10}5s^25p^3$ ) avec cinq

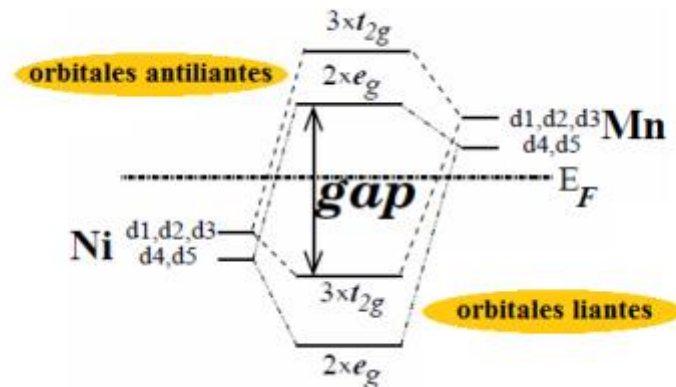


électrons de valence, en général ce composé à 22 électrons dans la bande de valence. Selon la règle Slater-Pauling, le moment magnétique du spin doit être (22-18). Qui vaut 4  $\mu\text{B}$ . Dans ce cas, l'interaction de Mn avec les orbitales Sb- $p$  divise les orbitales Mn- $3d$  en un triplet d'orbitales  $t_{2g}$  de faible énergie ( $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ )

Et un doublet d'orbitales  $e_g$  de haute énergie ( $d_{x^2-y^2}, d_{3z^2-r^2}$ ). Cette division ou dégénérescence est partiellement due aux différentes répulsions électrostatiques, qui sont très fortes pour les états  $e_g$  qui pointent directement aux atomes Sb.

Dans le cas des électrons majoritaires, les orbitales Mn- $3d$  sont décalées vers des faibles énergies et forment un orbital  $3d$  commun avec Ni- $3d$ . Tandis que pour les électrons minoritaires, les orbitales Mn- $3d$  sont décalées vers des hautes énergies et sont inoccupées, d'où la formation, autour du niveau de Fermi  $E_F$ , d'un gap d'énergie qui sépare les orbitales liantes occupées  $d$  aux orbitales anti-liantes inoccupées  $d$  (figure I.4).

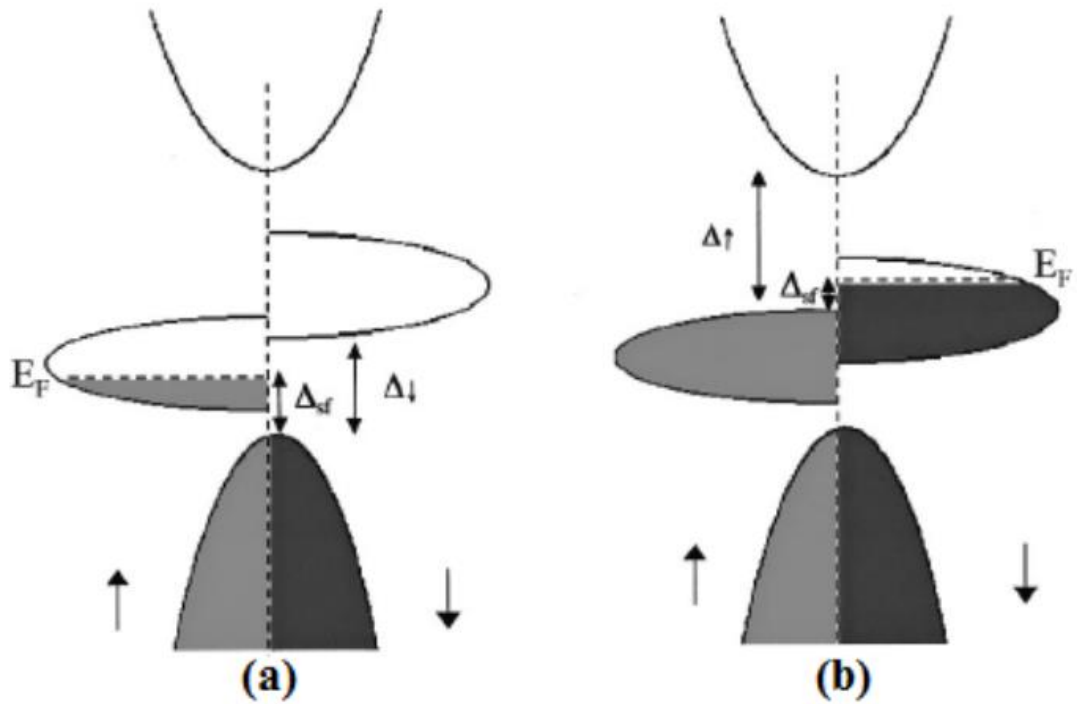
Par suite, le composé NiMnSb est un demi-métal avec un gap à  $E_F$  pour électrons minoritaires et une densité d'état (DOS) métallique autour du niveau de Fermi pour les électrons majoritaires.



**Figure I.4:** L'origine du gap dans les états minoritaires pour un alliage demi-Heusler [41].

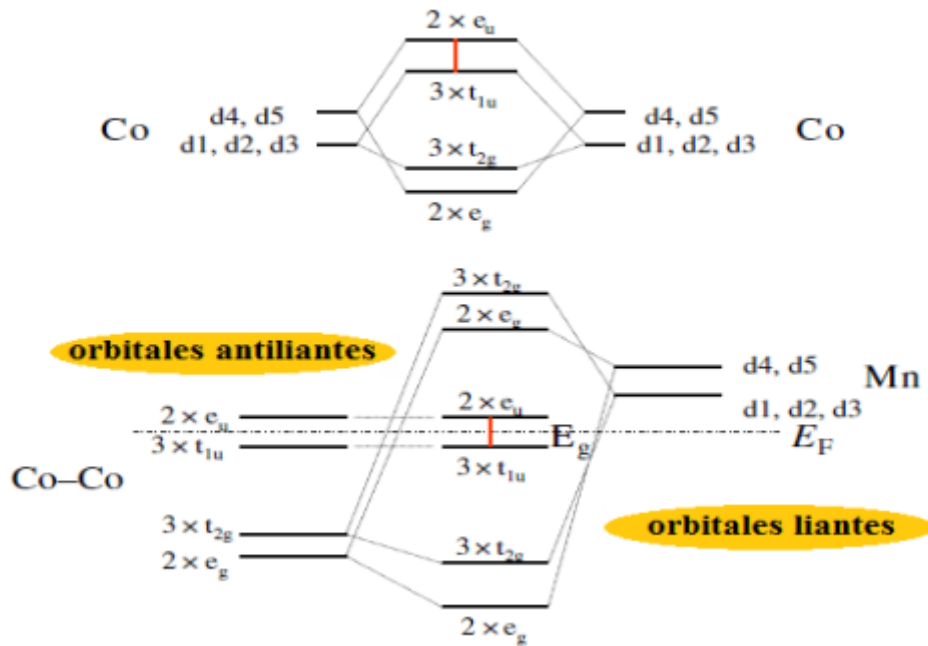
Dans le cas d'un composé de structure L21 ( $\text{Co}_2\text{MnGe}$ ), le cobalt a une configuration électronique ( $\text{Ar}3d^74s^2$ ) avec neuf électrons de valence par chaque atome, le manganèse Mn ( $\text{Ar}3d^54s^2$ ) avec sept électrons de valence, et le germanium Ge ( $\text{Ar}3d^{10}4s^24p^2$ ) avec quatre électrons de valence, soit pour ce composé, 29 électrons dans la bande de valence. Selon la règle Slater-Pauling, le moment magnétique du spin doit être égal à 29-24 (5  $\mu\text{B}$ ). Dans ce cas, les orbitales  $4sp$  sont au plus bas du niveau de Fermi, et ils sont donc favorables au gap [42]. Dans cet exemple, les atomes de cobalt Co forment un réseau cubique simple, et les atomes de manganèse Mn occupent les sites centrés et possèdent 8 atomes Co proches voisins (NN), tandis que les atomes Co sont les deuxièmes proches voisins entre eux, l'hybridation

entre ces atomes est qualitativement très importante [36]. Les cinq orbitales sont séparées en un doublet dégénéré  $e_g$  et un triplet dégénéré  $t_{2g}$ , qui s'hybride avec les atomes Co et forment des orbitales énergétiques, comme illustré dans la figure I.6, où  $e_g$  ou  $t_{2g}$  sont des orbitales liantes, et  $e_u$  et  $t_{1u}$  sont des orbitales anti-liantes. Les orbitales Co-Co s'hybrident avec les orbitales  $d$  de Mn induisant des orbitales énergétiques, comme le montre la figure I.5.



**Figure. I.5:** La densité d'états d'un demi-métal, (a) type IA avec seulement des électrons majoritaires à EF et (b) type IB avec seulement des électrons minoritaires à EF. Dans les orbitales étroites  $d$ , les états peuvent être localisés au niveau de Fermi EF (type II) [43].

Dans ces orbitales, toutes les cinq orbitales liantes Co-Mn sont occupées, toutes les cinq orbitales anti-liantes Co-Mn sont inoccupées, et le niveau de Fermi se situe entre les cinq orbitales non-liantes Co, telle que trois orbitales  $t_{1u}$  soient occupées et deux orbitales  $e_u$  soient vides. Ainsi au total, huit orbitales  $d$  minoritaires sont remplis et les sept sont vides. La valeur maximale du moment magnétique pour les alliages Heusler est alors  $7 \mu_B$  par cellule unitaire, si toutes les orbitales  $d$  majoritaires sont occupées.



**Figure I.6:** Illustration schématique de l'origine du gap dans les états minoritaires dans un alliage Heusler [41]. Notons que,  $d1$ ,  $d2$  et  $d3$  signifient les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ , respectivement, et  $d4$  et  $d5$  signifient les orbitales,  $d_{3z^2-r^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  respectivement [36].

### I.3.Introduction:

La physique de la matière condensée et la science des matériaux ont pour objectif fondamental de comprendre et d'exploiter les propriétés des matériaux. Concerne fondamentalement la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes électroniques en interaction. Systèmes d'électrons et noyaux atomiques en interaction. Cela est connu depuis le développement de la mécanique quantique. Cela s'accompagne de la prise de conscience qu'au moins au moins, presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées à l'aide d'outils de calcul appropriés afin de les rendre plus efficaces. Approprié pour résoudre ce problème particulier de mécanique quantique [44].

Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux représentent un système à plusieurs corps en forte interaction, ce qui fait que la solution de l'équation de Schrödinger L'équation de Schrödinger est extrêmement difficile, et comme l'explique Dirac (en 1929) Les progrès dépendent du développement de méthodes d'approximation suffisamment précises. Précis. Pour décrire un matériau, il faut connaître ses propriétés (électroniques, structurales, optique...). Et cela nécessite la connaissance des interactions entre les électrons et les ions qui la composent. Mais dans ce cas, la mécanique classique est insuffisante et nous devons nous référer à et il est nécessaire de recourir à la mécanique quantique, dont la base est la résolution de la Équation de Schrödinger [45].

Dans ce chapitre, nous discuterons des différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de la d'approximations nécessaires pour résoudre l'équation de Schrödinger pour un système complexe. Système complexe. Ces approximations, qui sont communes aux méthodes HF et DFT, sont les suivantes.

L'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) consiste en la séparation des mouvements nucléaires et électroniques. L'équivalence entre un système de particules et un système de particules indépendantes conduit à l'approximation de Hartree-Fock, qui est obtenue en décomposant la fonction d'onde en un produit de fonctions spin-orbite mono électroniques, alors que dans le cas de DFT c'est la densité électronique du système, qui est la somme des densités associées aux particules individuelles.

#### **I.4. Equation de Schrödinger:**

L'équation de Schrödinger est une équation qui représente un solide (noyaux + électrons) dans un système quantique. Le point de départ pour étudier les propriétés des matériaux d'un point de vue théorique est la résolution de l'équation de Schrödinger [46]. Pour un système à N électrons et M noyaux l'équation de Schrödinger indépendante du temps (stationnaire), s'écrit sous la forme :

$$H \Psi = E \Psi \tag{I.1}$$

E: est l'énergie totale de système.

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

$$\Psi (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_\alpha}) \tag{I.2}$$

$\vec{r}_i$   $i=1 \dots N_e$  se sont les coordonnées des électrons.

$\vec{R}_\alpha$   $\alpha=1 \dots N_\alpha$  se sont les coordonnées des noyaux.

H est l'opérateur hamiltonien du système défini par :

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{NN} + V_{Ne} \tag{I.3}$$

Où :

1- L'énergie cinétique totale des électrons :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^{N_e} \Delta_i \tag{I.4}$$

m: La masse d'électron.

2- L'énergie cinétique totale des noyaux :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_\alpha^{N_\alpha} \Delta_\alpha \tag{I.5}$$

$M_\alpha$  : La masse du noyau.

3- L'énergie d'interaction électrons-électrons:

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j, i \neq j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \tag{I.6}$$

4- L'énergie d'interaction noyaux-noyaux :

$$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, \alpha \neq \beta}^n \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \quad (\text{I.7})$$

5- L'énergie d'interaction électrons-noyaux :

$$V_{en} = - \sum_{i, \alpha}^{n, N} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \quad (\text{I.8})$$

La résolution de l'équation de Schrödinger est extrêmement difficile car elle contient N+M corps avec 3 positions dans l'espace de chaque corps. Donc il s'agit de suivre certaines approximations pour obtenir la solution. La première approximation est l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer.

### **I.5. Approximation de Born Oppenheimer :**

L'approximation de Born-Oppenheimer [47], suppose que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux et que leur mouvement est beaucoup plus rapide, une première approximation prend en compte une évolution des électrons dans un potentiel créé par des atomes fixes [48].

Selon cette approximation, l'énergie cinétique des noyaux devient nulle ( $T_N = 0$ ) et l'énergie d'interaction noyaux-noyaux devient constant, alors on peut simplifier l'Hamiltonien de system ont un Hamiltonien électronique qui s'écrit comme suit :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{Ne} \quad (\text{I.9})$$

Cette approximation est la base de toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger. Elle réduit le nombre des variables pour la solution de l'équation (II.1) et on peut dire que la résolution de l'équation électronique devient :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{I.10})$$

$$\left[ - \sum_i^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i, j, i \neq j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i, \alpha}^{n, N} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}^0|} \right] \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_{\alpha}^0) = E_e \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_{\alpha}^0) \quad (\text{I.11})$$

Où  $\vec{R}_{\alpha}^0$  est le mouvement des électrons dans un champ de noyau au repos.  $E_e$  est l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ créé par des noyaux fixes.

### **I.6. L'approximation de Hartree et de Hartree-Fock:**

Mise au point par Hartree en 1928, elle consiste à considérer la fonction d'onde totale d'un système poly-électronique comme étant le produit d'un ensemble de fonctions d'ondes mono électroniques, chacune solution de l'équation de Schrödinger d'un électron dans un potentiel moyen effectif  $V_{\text{eff}}$  (potentiel de Hartree) qui tient compte de l'interaction de ce dernier avec les autres électrons

$$\Psi_e = \prod_{i=1}^n \Psi_i \quad (\text{I.12})$$

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \Psi(r_1)\Psi(r_2)\dots\Psi(r_n)$$

L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens individuel électronique :

$$H_e = \sum_{i=1}^N H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \Omega_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I.13})$$

$V_i(\vec{r}_i)$  : 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 :

$$E_e = \sum_i E_i \quad (\text{I.14})$$

L'énergie d'interaction de toutes ces paires d'électrons s'écrit comme une somme des énergies potentielles :

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \sum_{i=1}^N \Omega(\vec{r}_i) \quad (\text{I.15})$$

Avec :

$$\Omega_i(\vec{r}_i) = V_H(\vec{r}_i) = - \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} \quad (\text{I.16})$$

$V_H(\vec{r}_i)$  : C'est le potentiel de Hartree

Le potentiel effectif donne par l'expression suivante :

$$V_{\text{eff}} = V_H(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I.17})$$

Donc l'équation de Schrödinger va être écrite par le potentiel effectif :

$$-\frac{\nabla_i^2}{2m} \Psi_i(\vec{r}_i) + V_{\text{eff}}(\vec{r}_i) \Psi_i(\vec{r}_i) = E_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I.18})$$

L'équation résultant par l'approche de Hartree ne satisfait pas le principe de Pauli. La correction vient de la part de Fock par la considération de spin up et down, donc il donne une nouvelle expression pour la fonction d'onde utilisant le déterminant de Slater :

$$\Psi_{\text{HF}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(\vec{r}_1, \vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2, \vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N, \vec{\sigma}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1, \vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2, \vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N, \vec{\sigma}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1, \vec{\sigma}_1) & \psi_N(\vec{r}_2, \vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N, \vec{\sigma}_N) \end{bmatrix} \quad (\text{I.19})$$

Où  $N$  est le nombre d'électrons.

$\vec{\sigma}_i$ : Représente le spin (s).

Cette façon d'exprimer la fonction d'onde d'un système à  $n$  électrons à partir des fonctions d'onde mono-électroniques satisfait le principe d'exclusion de Pauli car est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. L'équation (II.18) est, dans ce cas, remplacée par un système d'équations de Hartree-Fock [49]:

$$-\frac{\nabla^2}{2m} \Psi_i(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) - \sum_j \int \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} \Psi_j^*(\vec{r}') \Psi_i(\vec{r}') \Psi_j(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.20})$$

Le seul terme qui fait la différence entre Les équations de Hartree-Fock (I.19) et celles de Hartree (I.18) est terme d'échange :

$$V_x = -\sum_j \int \frac{d\vec{r}}{|\vec{r}_i - \vec{r}|} \Psi_j^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) \Psi_j(\vec{r}) \quad (\text{I.21})$$

L'approximation de Hartree-Fock permet de réduire le problème de N corps à un problème d'un seul corps, ou chaque électron soumis à un potentiel effectif généré par les autres électrons. Notamment pour les systèmes du plusieurs électrons le calculs doit être difficiles, pour cela on recourt à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

### I.7. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT :

Le concept de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Les électrons dépendants de 3N coordonnées d'espace sont remplacés par leur densité.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul de l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. C'est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides [50].

Avant d'aborder les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la densité, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique

#### I.7.1. La densité électronique :

La densité électronique  $\rho(r)$  est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N (nombre total d'électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace [50].

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (\text{I.22})$$

$$\rho(r = \infty) = 0 \quad (\text{I.23})$$

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

#### I.7.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn [51] sont relatifs à tout système d'électrons (fermions) dans un champ externe  $V_{\text{ext}}(r)$  tel que celui induit par les noyaux. Ces théorèmes sont les suivants :



– **Théorème 1** : Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ . Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ .

– **Théorème 2** : L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique,  $E = E[\rho]$ , et le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental  $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$  (principe variationnel). Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonction de cette densité électronique de l'état fondamental.

Une extension de ces propriétés à un système polarisé est faisable, à la condition que  $E$  devienne une fonctionnelle des deux états de spin :  $E[\rho] = E[\rho_{\downarrow}, \rho_{\uparrow}]$ .

Sous cette forme, l'applicabilité et l'utilité de la DFT dépend de la forme de la fonctionnelle de densité  $E[\rho]$ , dont les deux théorèmes précédents ne donnent aucune indication. Il est alors nécessaire de trouver des approximations suffisamment « exactes » permettant de traiter  $E[\rho]$ .

### I.7.3. Équations de Kohn-Sham :

Kohn et Sham [52] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle  $E_{\text{vext}}[\rho]$ . Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie  $E_{\text{vext}}[\rho]$  s'écrit sous la forme :

$$E_{\text{vext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{\text{xc}}[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] \quad (\text{I.24})$$

Où  $T_0$  est l'énergie cinétique du système sans interaction,  $V_H$  désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons),  $V_{\text{xc}}$  le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et  $V_{\text{ext}}$  inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation  $E_{\text{xc}}[\rho]$ . L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad i=1, \dots, N \quad (\text{I.25})$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$\hat{V}_{\text{eff}} = \hat{V}_{\text{ext}} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{\text{xc}} \quad (\text{I.26})$$

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

$$\hat{V}_{\text{xc}}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{I.27})$$

Et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I.28})$$

Les équations de type (I.25) correspondent aux équations de Kohn et Sham doivent être résolues d'une façon auto cohérente, c'est-à-dire, en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  est obtenu pour lequel l'équation (I.24) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé.

Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint.

#### **I.7.4. La fonctionnelle d'échange et de corrélation :**

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

#### **I.8. Approximation de la densité locale (LDA) :**

Dans l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA), il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. Ce qui revient à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- Les effets d'échange corrélation sont dominés par la densité située au point  $\vec{r}$ .
- La densité  $\rho(\mathbf{r})$  est une fonction variant lentement vis-à-vis de  $\vec{r}$ .

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de  $E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]$  à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

➤ L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme :

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{I.29})$$

Où :  $\varepsilon_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})]$  représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

➤ A partir de  $\varepsilon_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})]$ , le potentiel d'échange-corrélation peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{\text{xc}}^{\text{LDA}}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})])}{\delta(\rho(\vec{r}))} \quad (\text{I.30})$$

### I.9. Approximation de la densité de spin locale LSDA :

Si on tient compte de l'échange et corrélation d'un système avec des électrons non appariés, il faut distinguer les deux électrons de même énergie, mais de spins différents dans la formulation de la densité. L'approximation qui tient en considération ceci, est connue sous le nom LSDA (Local Spin Density Approximation).

Dans cette approximation qui tient compte du spin, on considère deux densités,  $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$  pour les électrons majoritaires (spin-up) et  $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$  pour les électrons minoritaires (spin-down) dans la matrice de densité, dans un potentiel  $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$  dépendant du spin (up et down). Le terme d'échange et de corrélation est décrit par la formule [53]:

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \quad (I.31)$$

Où  $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$

est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. L'approximation LSDA a une tendance à sous-estimer les valeurs de gap dans le cas des matériaux fortement corrélés.

### I.10. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Cette approximation est connue sous le nom de l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) qui tient en compte de l'inhomogénéité de la densité électronique, c'est-à-dire introduire une correction de gradient pour prendre en compte localement les inhomogénéités des densités dans le traitement de l'énergie d'échange et de corrélation ( $E_{xc}$ ). Dans cette approximation, l'expression d' $E_{xc}$ . S'écrit en fonction de la densité électronique et de son gradient selon la forme suivante [54] :

$$E_{XC}^{GGA}(\vec{r}) = \int \rho(\vec{r}) f_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (I. 32)$$

Où  $f_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$  est une fonction de la densité électronique locale et de son gradient.

Le terme  $\varepsilon_{XC}^{hom}$  en LDA (et LSDA) est paramétré, donc  $f_{xc}$  doit être aussi paramétrée sous une forme analytique. Il existe de nombreuses paramétrisations de la fonction  $f_{xc}$  incluses dans la GGA [55, 56]. On résulte, La GGA conduit à une augmentation significative des paramètres de maille de certains matériaux contenant des éléments lourds (métaux de transition), cependant, la fonctionnelle la plus utilisée par les physiciens et celle proposée par Pedrew, Burke et Ernzerhof (PBE) [57].

### I.11. L'approximation GGA-mBJ:

GGA-mBJ est une approximation amélioré pour le calcul du gap énergétique par la modification du potentiel de Becke-Johnson.

La fonctionnelle de Tran et Blaha [58] 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 [59] ou PBE (la version du GGA pour les solides) [60]. La forme de la version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [61] est comme suit :

$$v_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cv_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{I.36})$$

Avec:

$\rho_{\sigma}$ : La densité électronique.

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}(r)|^2 \quad (\text{I.37})$$

$$t_{\sigma}: \text{La densité d'énergie cinétique. } t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla \psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma} \quad (\text{I.38})$$

$v_{x,\sigma}^{BR}$ : Le potentiel de Becke –Roussel.

$$v_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left( 1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{x_{\sigma}(r)} \right) \quad (\text{I.39})$$

## I.12. La résolution des équations de Kohn-Sham :

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelé orbitales de Kohn-Sham (KS) :

$$\psi_j(k, r) = \sum C_{ji} \varphi_i(k, r) \quad (\text{I. 40})$$

Où les  $\varphi_i(k, r)$  sont les fonctions de base et les  $C_{ji}$  les coefficients de développement. La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients  $C_{ji}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent (figure I.7). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (\text{I. 41})$$

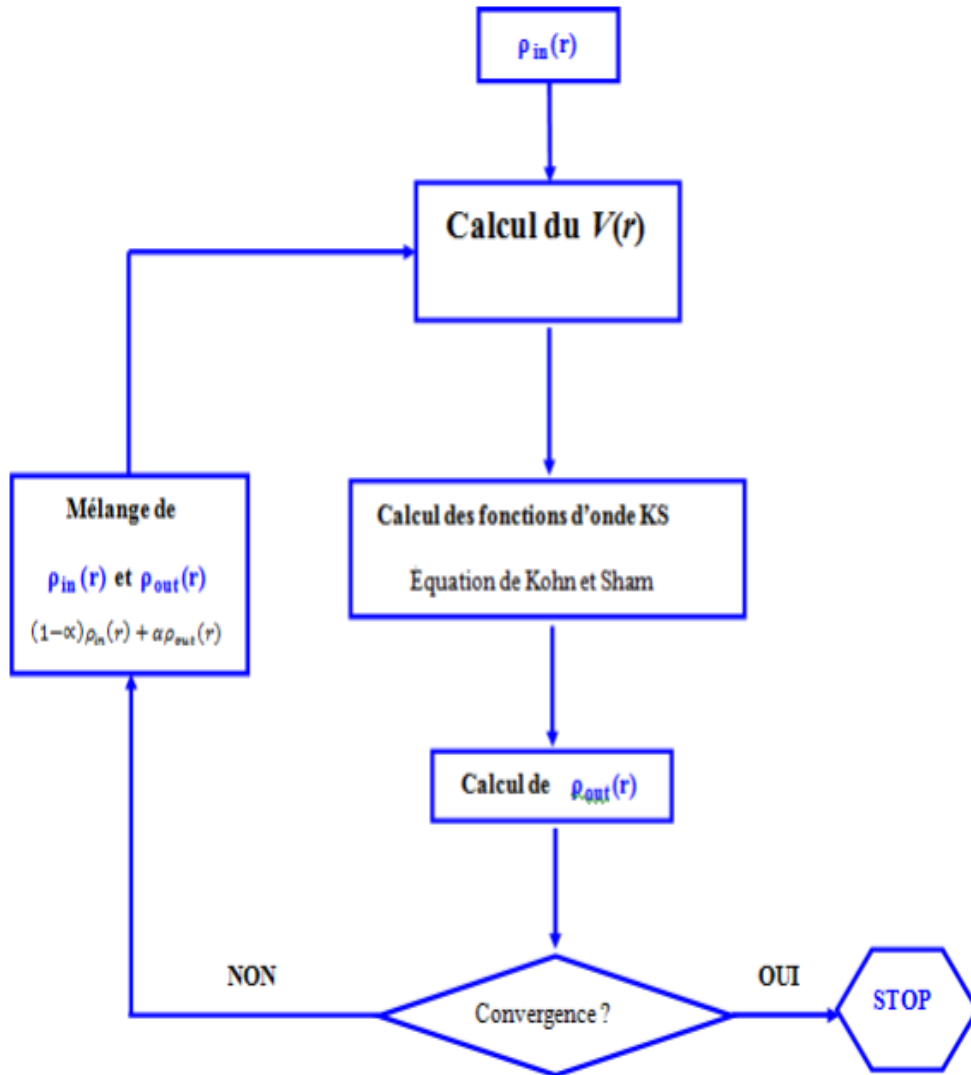
Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement

Ensuite, la nouvelle densité de charge est déterminée avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge  $\rho_{out}$  totale qui est obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I.28).

Si la convergence n'est pas atteinte, on mélange les densités de charges  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{I. 42})$$

$i$  représente la  $i^{\text{ème}}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.



**Figure. I.7 :** Cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn-Sham

### I.13. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW :

#### I.13.1. Introduction :

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

La résolution des équations de Kohn et Sham se fait par plusieurs méthodes numériques. Nous basons notre étude, dans ce chapitre, sur les concepts fondamentaux de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées [62]. Cette dernière est une technique utilisée pour résoudre les équations Kohn et Sham de la DFT. En effet, diverses méthodes sont utilisées pour déterminer la structure électronique des solides : les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement des données fondamentales, les méthodes semi-empiriques où on doit utiliser dans les calculs plus des données fondamentales, des résultats expérimentaux, et finalement, les méthodes empiriques dont les calculs ne peuvent être effectués que par des résultats expérimentaux.

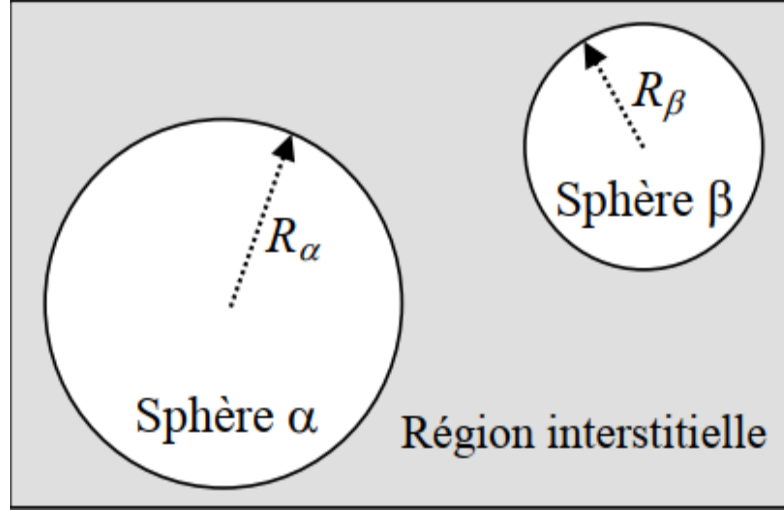
Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes ab-initio basées sur des concepts théoriques, c'est-à-dire sans paramètres ajustés sur l'expérience. Ces méthodes sont dites de premiers principes car leurs calculs sont faits à partir des premières informations qu'on a sur les interactions entre les électrons et les noyaux des atomes qui constituent le solide. Parmi ces méthodes on trouve la LCAO [63, 64], OPW [64, 65], APW [66]...etc. Les méthodes qui ont permis de gagner beaucoup de temps de calcul, sont les méthodes linéarisées de Andersen [62] : Ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) et orbitales « Muffin-Tin » linéarisées (LMTO).

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [62], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite : méthode des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [67-68]. Pour bien comprendre la méthode LAPW, il faut savoir d'abord les principes sur lesquels repose la méthode APW qu'elle en dérive.

#### I.13.2. Méthode APW :

Afin de résoudre l'équation de Schrödinger, Slater a proposé deux conditions dépendant de la forme du potentiel. La solution est une onde plane pour un potentiel constant, et une fonction radiale pour un potentiel sphérique. Une approximation dotée Muffin tin (MT) est introduite pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, le système se divise en deux régions (la figure II.2). La première région décrit les sphères centrées sur les sites atomiques dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées, tandis que la deuxième région décrit la région interstitielle restante avec l'expansion de base d'ondes planes. Ces deux régions (sphériques et interstitielles) sont définies par les fonctions d'ondes  $\phi_I$  et  $\phi_S$  :

$$\begin{cases} \phi_S = \sum_{lm} A_{lm} U_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(r), & r < R_\alpha; \\ \phi_I = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r}, & r > R_\alpha \end{cases}$$



**Figure I.8:** Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères  $\alpha$  et  $\beta$  de rayons muffin-tin  $R_\alpha$  et  $R_\beta$ , respectivement [46].

Où  $\Omega$  est le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{lm}$  sont des coefficients d'expansion,  $r$  est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère,  $\vec{k}$  est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ),  $G$  vecteur de l'espace réciproque, et  $U_l$  est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger avec l'énergie  $E_l$ :

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r U_l(r) = 0$$

Avec  $V(r)$  est la composante sphérique du potentiel. Cette équation définit la fonction radiale orthogonale pour n'importe quel état propre du même Hamiltonien qui disparaît à la frontière des sphères [69]. Le chevauchement de ces dernières est construit à partir de :

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

Avec  $U_1$  et  $U_2$  solutions radiales aux différentes énergies  $E_1$  et  $E_2$  respectivement.

Slater introduit une modification à ce choix particulier présentant les ondes planes comme solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Cette approximation du potentiel, appelée l'approximation muffin-tin (MT) est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau [70].

Pour assurer la continuité de la fonction  $\phi(r)$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :



$$A_{lm} = \frac{4\pi i^{-l}}{\sqrt{\Omega} U_l(R_\alpha)} \sum C_G J_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G)$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergie  $E_l$  sont appelés coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

### I.13.3. Méthode LAPW:

Les méthodes LAPW sont une amélioration des méthodes APW. Les fonctions de base utilisées dans la région interstitielle sont toujours des ondes planes, mais cette fois-ci, les fonctions de base à l'intérieur des sphères sont des combinaisons linéaires des fonctions Radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$  par rapport à l'énergie, multipliées par les harmoniques sphériques  $Y_{lm}(r)$ . Les fonctions sont définies exactement comme dans la méthode APW et les fonctions doivent satisfaire l'équation suivante [71]:

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r \dot{U}_l(r) = r U_l(r)$$

La fonction d'onde s'écrit ainsi :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & , r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K} + \vec{G})\vec{r}} & , r > r_0 \end{cases}$$

Où :

$A_{lm}$ : Sont des coefficients correspondant à la fonction  $U_l(r)$ .

$B_{lm}$ : Sont des coefficients correspondant à la fonction  $\dot{U}_l(r)$ .

Par conséquent, la fonction  $U_l(r)$ , peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l(r)$ , et de l'énergie  $E_l$ :

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

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

La méthode APW reproduit correctement les fonctions d'onde. Le passage vers la méthode LAPW introduit des erreurs de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  sur la fonction d'onde et des erreurs de l'ordre de  $(E - E_l)^4$  sur l'énergie de bande. Les ondes planes linéairement augmentées LAPW forment une bonne base et tous les bandes de valences peut être traité dans une seule fenêtre d'énergie [72].

### I.13.4. Les avantages de la méthode APW par rapport à la méthode LAPW

On peut les résumer en quelques points.

➤ Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes (au K-point donné) sont obtenues avec précision grâce à une seule diagonalisation, tandis que dans l'APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.

➤ Le problème d'asymptote (à la frontière de la sphère) ne se pose pas dans LAPW c'est-à-dire l'introduction de la dérivée de la fonction radiale (la continuité) assure le non-découpage des ondes planes et les orbitales locales.

➤ Les fonctions de base de la méthode LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté variationnelle, par contre dans la méthode APW, le paramètre d'énergie est prié fixe au lieu d'être variationnel. ➤ Dans la méthode LAPW, le temps de calcul est considérablement réduit ainsi la convergence est rapidement atteinte.

### I.13.5. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ) :

Pour obtenir de bons résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie  $E_l$  soit au centre de la bande du spectre d'énergie, car comme on a déjà vu, les erreurs trouvées dans La fonction d'onde, ainsi que dans les énergies de bandes sont de l'ordre de  $O(E - E_l)^2$  et  $O(E - E_l)^4$  respectivement. Dans le cas où le paramètre d'énergie  $E_l$  Est égal à la valeur propre  $E$ , la méthode LAPW est réduite à la méthode APW. On peut optimiser le choix de ce paramètre  $E_l$  en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de  $E_l$  et en sélectionnant le paramètre qui donne l'énergie la plus basse [73] La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et  $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$  Aux états du cœur n'est satisfaite que si ces états du cœur ont le même paramètre d'énergie  $E_l$ , donc la méthode LAPW dépend du choix de  $E_l$ . Le chevauchement entre les états du cœur et les bases LAPW conduit à l'apparition de faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes [74].

### I.13.6. Développement de la LAPW en orbitales locales :

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [62]. Pour la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ce qui n'est pas toujours possible car il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer Toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [75, 76] et les métaux de transition [77, 78]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir résoudre ce problème, on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

**I.13.6.1.Méthode LAPW+LO :**

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [79] a exprimé les orbitales locales sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ [A_{lm}U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{l,1}) + C_{lm}U_l(r, E_{l,2})] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases}$$

Tels que les coefficients  $C_{l,m}$  sont de même nature que les coefficients  $A_{l,m}$  et  $B_{l,m}$  définis précédemment.

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

**I.13.6.2.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 acquièrent une limitation remarquable.

Sjösted, Nordström et Singh [80] ont apporté une amélioration en utilisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée APW+lo et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle qui est nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant  $U_l(r)$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases}$$

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

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_1) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_1)] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases}$$

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 [81].

### I.13.7. Concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à tout potentiel FPLAPW [82], aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel, ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en série de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom «full potential». Cette méthode assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$v(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_{MT} \end{cases}$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \\ \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_{MT} \end{cases}$$

### I.13.8. Code WIEN2k :

Le code de simulation WIEN2K a été développé à l'institut de chimie des matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par Blaha P., Schwartz K., Sorintin P. et Trickey S. B. en 1990 [83, 84]. La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN2k. Dans les années qui suivaient, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code WIEN original ont été développées (appelées selon l'année de leur apparition, WIEN93, WIEN95, WIEN97...). Nous avons utilisé la version WIEN2K (année 2011).

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

#### I.13.8.1. Initialisation :

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone

irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

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

LSTART : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.  
SYMMETRY : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

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

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

### **I.13.8.2.Calcul auto-cohérent (ou self-consistant) :**

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

LAPW0 : il génère le potentiel pour le calcul de la densité. LAPW1 : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

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

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

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

### **I.13.8.3.Détermination des propriétés :**

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

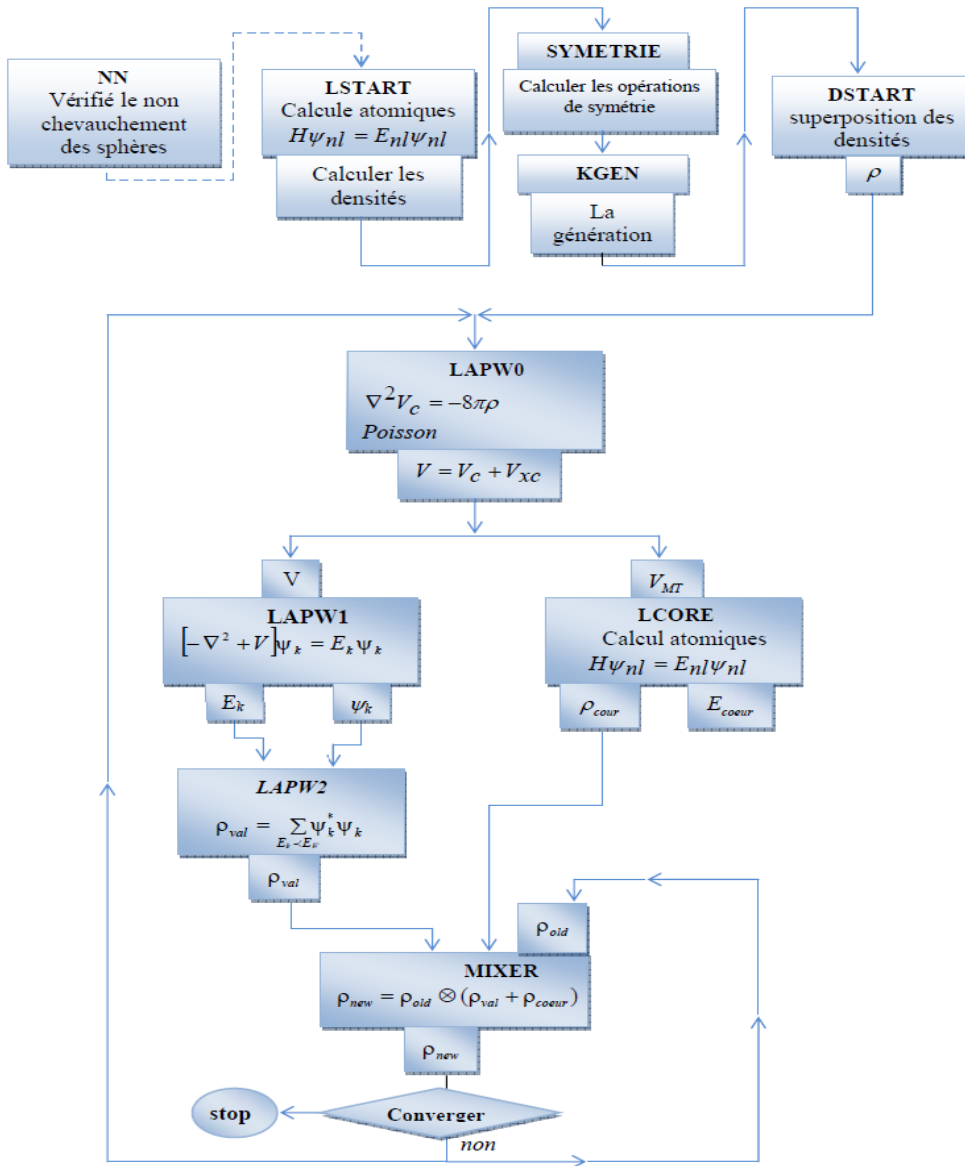


Figure I.9 : Organigramme des programmes du code WIEN2K.

## Références :

- [1] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG **5** (1903) 220
- [2] F. Heusler, Verh DPG **5** (1903) 219.
- [3] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, Angew Chem Int Ed **46** (2007) 668.
- [4] S. Sakurada, N. Shutoh, Appl Phys Lett **86** (2005) 082105.
- [5] H. ZENASNI, Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler, Université de Tlemcen, Thèse (2013).
- [6] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser, S. C. Zhang, Nat. Mat **9** (2010) 541.
- [7] H. Lin, A. Wray, Y. Xia, S. Xu, S. Jia, R.J. Cava, Nat Mat **9** (2010) 546.
- [8] P.G. Van Engen, K.H. J. Bushow, R. Jongebreur, M. Erman, Appl Phys Lett **42** (1983) 202.
- [9] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, Nat Mat **4** (2005) 450.
- [10] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, Nature **439** (2006) 957.
- [11] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, Appl Phys Lett **88** (2006) 032503.
- [12] W. Wang, E. Lui, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, Phys Rev B **81** (2010) 140402.
- [13] Le magazine d'information de l'université Paris-Sud, janvier- février 2008 numéro 69.
- [14] M. Puselj and Z. Ban. Croat. Chem. Acta, 41:79, 1969.
- [15] K.Zdogan, à I. Galanakis, J. Magn. Magn. Mater. **321**, L34 (2009).
- [16] E. Bayar, N. Kervan, S. Kervan, J. Magn. Magn. Mater. **323**, 2945 (2011).

- [17] J. Winterlik, G.H. Fecher, B. Balke, T. Graf, V. Alijani, V. Ksenofontov, C.A. Jenkins, O. Meshcheriakova, C. Felser, G. Liu, S. Ueda, K. Kobayashi, T. Nakamura, M. W—jcik, *Phys. Rev. B* **83**, 174448 (2011)
- [18] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, C. Felser, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 222510 (2012)
- [19] H. Luo, W. Zhu, L. Ma, G. Liu, Y. Li, X. Zhu, C. Jiang, H. Xu, G. Wu, *J. Phys. D Appl. Phys.* **42**, 095001 (2009)
- [20] I. Galanakis, E. Saüsöoglu, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 052509 (2011)
- [21] M. Bor Benayed Souhila. *Étude des propriétés structurales et mécaniques de l'alliage Heusler quaternaire CoFeScP .n*, J.R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln", *Ann. Phys.* **87** (1927), 457-484. Diss. Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2017.
- [22] Legait Ulrich. *Caractérisation et modélisation magnétothermique appliquée à la réfrigération magnétique*. Diss. Université de Grenoble, 2011.
- [23] Felser, C. and A. Hirohata. *Heusler Alloys: Properties. Growth Applications* 222, 2016.
- [24] Elahmar Mohamed Hichem. *Une étude de premier principe des propriétés structurales, mécaniques, électroniques et magnétiques d'une nouvelle série des alliages quaternaires d'Heusler CoFeMnZ avec (Z= Si, As et Sb)*. Diss. Université Djilali Liabes Faculté Des Sciences Exactes Sidi Bel Abbés, 2015.
- [25] M. Bor Benayed Souhila. *Étude des propriétés structurales et mécaniques de l'alliage Heusler quaternaire CoFeScP .n*, J.R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln", *Ann. Phys.* **87** (1927), 457-484. Diss. Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2017.
- [26] Bouchekara Housseem Rafik El-Hana. *Recherche sur les systèmes de réfrigération magnétique. Modélisation numérique, conception et optimisation*. Diss. Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2008.
- [27] Khadechi-Haj Khelifa Sonia. *Propriétés Structurales, Magnétiques Et Magnétocaloriques De Pnictures Iso types de Mn (Fe, Co) P*. Diss. Grenoble Alpes, 2016.
- [28] U. Eberz, W. Seelentag, and H. U. Schuster. *Z. Naturforsch. B.* 35,1341, (1980).



- [29] J. Drews, U. Eberz, and H.-U. Schuster. *Journal of the Less Common Metals*, vol. 116, 271, (1986).
- [30] G. E. Bacon and J. S. Plant. *J. Phys. F: Met. Phys.* 1, 52
- [31] J.C. Slater, *Phys Rev* **49** (1936) 537.
- [32] L. Pauling, *Phys Rev* **54** (1938) 899.
- [33] B. Balke, S. Wurmehl, G. H. Fecher, C. Felser and J. Kübler, *Sci. Technol. Adv.Mater.* **9** (2008) 014102 (13pp)
- [34] Slater J C *Phys. Rev.* **49** (1936) 931
- [35] Pauling L *Phys. Rev.* **54** (1938) 899
- [36] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* **66**, (2002) 174429.
- [37] Fecher G H, Kandpal H C, Wurmehl S, Felser C and Schönhense G *J. Appl. Phys.* **99** (2006) 08J106
- [38] Kübler J 2000 *Theory of Itinerant Electron Magnetism* (Oxford: Clarendon)
- [39] Kübler J *Physica B* **127** (1984) 257
- [40] Kübler J 2000 (Oxford: Oxford University Press)
- [41] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* **66**, (2002) 134428.
- [42] K. Inomata, N. Ikeda, N. Tezuka, R. Goto, S. Sugimoto, M. Wojcik and E. Jedryka, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **9** (2008) 014101 (19pp)
- [43] J. M. D. Coey and M. Venkatesan, *J. Appl. Phys.*, Vol. **91**, (2002) No. 10, 15
- [44] J. P. Perdew and Y.Wang, *Phys. Rev.*, B 45, 13244 (1992).
- [45] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, *Phys. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [46] Abbassa Hamza, Etude des propriétés physico-chimique des alliages d'Heusler, Thèse

*de doctorat, Université de Mostaganem, 2015*

[47] H.A. Goodwin, Top. Curr. Chem. **234** (2004).

[48] Y. Garcia, P. Güttlich, Top. Curr. Chem. **234** (2004) 49.

[49] O.Allal, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques de *L'Oxyde de Magnésium (MgO)*, Thèse de doctorat, université Mohamed Boudiaf, Oran, 2010.

[50] Blaha, P., Improved and updated Unix version of the original copyrighted WIEN-code, which was published by P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and SB Trickey. Comput. Phys. Commun, 1990.**59**: p. 339.

[51] X. P. Wei, X. R. Hu, G. Y. Mao, S. B. Chu, T. Lei, L. B. Hu and J. B. Deng, J. Magn.Magn.Mater. 322 (2010) 3204.

[52] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," Physical Review, vol. 140, pp. A1133-A1138, 1965.

[53] M. Gilleßen, Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation, Thesis, Aachen, 2009.

[54] D.G. Pettifor, Mater. Sci. Technol, 8, .pp 345-349(1992).

[55] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, R.S. Kumar, A.L. Cornelius, M.F. Nicol, A. Svane, A.Delin, B. Johansson, Phys. Rev, B76, .pp , 014107(1-6) (2007).

[56] E. Schreiber and O. L. Anderson, N. Soga, Elastic Constants and Their Measurements (book), .pp 82-125(1973).

[57] P. Wachter, M. Filzmoser, and J. Rebizant, Physica B: Condensed Matter, B293,.pp 199-223 (2001).

[58] A. D. Becke and E. R. chem, J. Phys. **124**. 222011 (2006).

[59] G Jaiganesh, T M erita Anto Britto, R D Eithiraj and G Kalpana, Joournal of physics:Condensed Matter, vol20, **8** (2008).

[60] V. Fock, Z. Phys. 61, **126** (1930); 62, **795** (1930).

- [61] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, **846** (1937).
- [62] Andersen, O.K., OK Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975). Phys. Rev. B, 1975. **12**: p. 3060.
- [63] Bloch, F., F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928). Z. Phys., 1928. **52**: p. 555.
- [64] Slater, J.C., The self-consistent field for molecules and solids. Vol. 4. 1974: McGraw-Hill.
- [65] Herring, C., A new method for calculating wave functions in crystals. Physical review, 1940. **57**(12): p. 1169.
- [66] Slater, J.C., Wave functions in a periodic potential. Physical review, 1937. **51**(10): p. 846.
- [67] Schrödinger, E., *An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules*. Physical review, 1926. **28**(6): p. 1049.
- [68] Kiréev, P., La physique des semiconducteurs. 2e édition, édition Mir, 1975, Moscou.
- [69] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, (1975) 3060.
- [70] F. El Haj Hassan. Contribution à l'étude des propriétés optoélectroniques et structurales des composés à base de bore et de cuivre, Université de METZ, Thèse (2000).
- [71] F. Tran and P. Blaha, phys Rev.lett 102.226401(2009).
- [72] Emilie. BRUYER, Propriétés structurales, électroniques et ferroélectriques de systèmes Ln<sub>2</sub>Ti (Ln =lanthanides) et d'hétérostructures SrTiO<sub>2</sub>O<sub>73</sub>/BiFeO<sub>3</sub>, Thèse de doctorat, UNIVERSITE D'ARTOIS.
- [73] D.J. Singh, Phys. Rev. B **44**, 7451(1991).
- [74] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B **42**, 8858 (1990).
- [75] Singh, D., DJ Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991). Phys. Rev. B, 1991. **44**: p. 7451.
- [76] Goedecker, S., S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990). Phys. Rev. B, 1990. **42**: p. 8858.

- [77] Singh, D. and H. Krakauer, H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented plane-wave calculations. *Physical Review B*, 1991. **43**(2): p. 1441.
- [78] Blaha, P., et al., Electric-field-gradient calculations for systems with large extended-core-state contributions. *Physical Review B*, 1992. **46**(3): p. 1321.
- [79] Singh, D., D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991). *Phys. Rev. B*, 1991. **43**: p. 6388.
- [80] 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.
- [81] Schwarz, K., DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k. *Journal of Solid State Chemistry*, 2003. **176**(2): p. 319-328.
- [82] Chabal, Y.J., Surface infrared spectroscopy. *Surface Science Reports*, 1988. **8**(5-7): p. 211- 357.
- [83] BENDAIF, S., *Etude des propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et thermiques des alliages quaternaires*, 2015, UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR–ANNABA.
- [84] Blaha, P., et al., *An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties*, WIEN2 K, 2008, Austria Vienna

# Chapitre

# II

# Etude de la propriété structurale, électronique et magnétique De L'alliage Heusler quaternaire CoZrFeP

## II.1. Introduction :

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

Dans ce chapitre, nous allons étudier les propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité .....), les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle) et les propriétés magnétiques pour le composé CoZrFeP.

La réalisation de cette étude nécessite l'utilisation du code (WIEN2k), basé sur la méthode des ondes planes augmentées avec le potentiel total (FP-LAPW) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). On a utilisé deux approximations à savoir l'approximation du gradient généralisé GGA et l'approximation GGA modifié de Becke-Johnson (mBJ).

Dans cette approche où le résultat obtenu montre que cet alliage Heusler quaternaire est un très bon candidat pour des applications spintronique dans le futur.

## II.2. La structure cristalline des composés CoZrFeP :

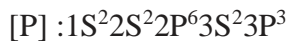
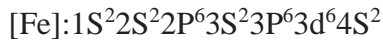
Les alliages Heusler quaternaires  $XX'YZ$  ont la symétrie  $F-43m$  (groupe spatial n° 216). Le prototype de cette structure est la structure LiMgPdSn [1]. Trois structures possibles indépendantes selon les différentes positions des quatre atomes existent pour ce type de structure. Ainsi, dans la structure LiMgPdSn, le composé CoZrFeP adopte trois arrangements possibles qui sont présentées dans le Tableau. (II.1) notées Type-Y(I), Type-Y(II) et Type-Y(III).

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

Tableau II.1 : les trois occupations atomique possible du composé de heusler quaternaire CoZrFeP.

# Etude de la propriété structurale, électronique et magnétique De L'alliage Heusler quaternaire CoZrFeP

La configuration électronique de chaque élément est:



La représentation de la structure cristalline des CoZrFeP est schématisée dans la figure II.1

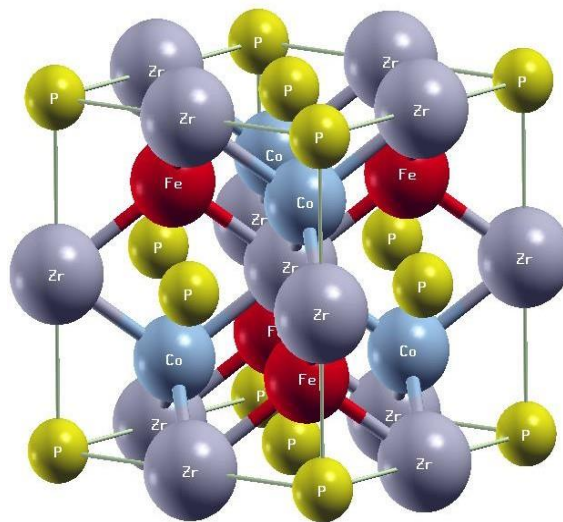


Figure II.1 : Structure cristalline du composé CoZrFeP.

## II.3.Details du calcul :

Dans ce travail, nos calculs ont été effectués en utilisant la méthode FP-LAPW, intégrée dans le code WIEN2k [2], avec lequel on a utilisé des calculs scalaires relativistes grâce à un potentiel d'échange et de corrélation traité par les deux approximations GGA [3] et GGA-*mBJ* [4].

Nous avons choisi des rayons Muffin-Tin (RMT) à 2,30 (au) pour les éléments de transition Co, Zr et Fe, et à 2,16(au) pour l'élément non métallique P pour CoZrFeP, et nous

avons fixé les valeurs de convergence d'énergie et de charge respectivement à 0,0001Ry  
0,001e.

#### **II.4. Propriétés structurales et stabilité de phase :**

Cette partie de notre travail est consacrée à l'étude des propriétés structurales de nos composés. Ce genre d'étude présente un intérêt majeur, car il permet de recueillir des informations sur la structure microscopique des matériaux et aura donc un impact important sur la prédiction des autres propriétés.

Les propriétés physiques sont liées à l'énergie totale. Par exemple, la constante de réseau d'équilibre d'un cristal est la constante du réseau qui minimise l'énergie totale. Si l'énergie totale est calculée, toute propriété physique liée à l'énergie totale peut être déterminée.

Le calcul de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire a pour but de déterminer les propriétés structurales de ces matériaux. La courbe représentative de son évolution est ajustée à l'aide de l'équation de Murnaghan (1944) [95] qui est donnée par l'expression suivante :

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

Ou B désigne le module d'incompressibilité.

$$B = B_0 = \left( V \frac{\partial^2 E}{(\partial V^2)_{V_0}} \right) \quad (\text{II.2})$$

$B'$  Désigne la dérivée du module d'incompressibilité.

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{II.3})$$

$V_0$  Est le volume de l'état fondamental correspondant au paramètre  $a_0$ .

$E_0$  Représente l'énergie correspondant au volume  $V_0$ .

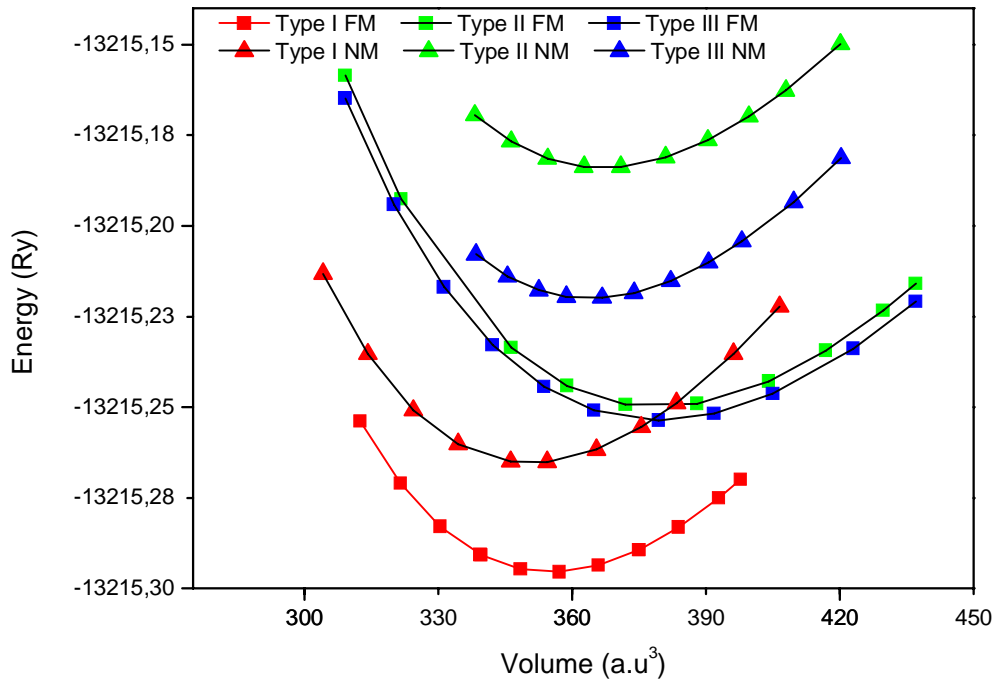
Dans cette section, nous présentons les résultats de la structure géométrique de l'alliage quaternaire CoZrFeP ainsi que le paramètre de réseau et le module de masse.

Pour obtenir la constante de réseau d'équilibre et déterminer la structure stable de ces alliages, nous réalisons des optimisations structurales sur l'alliage CoZrFeP pour des configurations non magnétiques (NM) et ferromagnétiques (FM) dans les trois types de structures possibles.



## Etude de la propriété structurale, électronique et magnétique de L'alliage Heusler quaternaire CoZrFeP

On voit clairement que la structure la plus stable est dans la configuration ferromagnétique (FM) que de la structure de Type-Y(I) (voir figure (II.2)).



**Figure II.2 :** Calcul de l'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (NM) et ferromagnétiques (FM) pour les phases de type I, II et III de l'alliage CoZrFeP.

Cette figure représente l'énergie totale calculée en fonction du volume pour les trois types Y, on observe dans cette figure que l'état FM de CoZrFeP avec la structure de type-Y(I) possède l'énergie la plus basse des autres structures, On peut dire qu'il à l'énergie la plus faible, indiquant que l'état FM de CoZrFeP avec la structure de type Y(I) est la plus stable des trois structures à la fois pour les états la FM que pour les états du NM, Les résultats de l'optimisation structurale sont décrits dans le tableau II.2, seul la structure de type-Y(I) pour l'alliage Heusler quaternaire CoZrFeP dans l'état FM est utilisée pour la suite de nos travaux.

Composé	State	$a_0$ (Å)	$B_0$ (GPa)	$B'$
CoZrFeP	FM	5.950	184.579	4.793

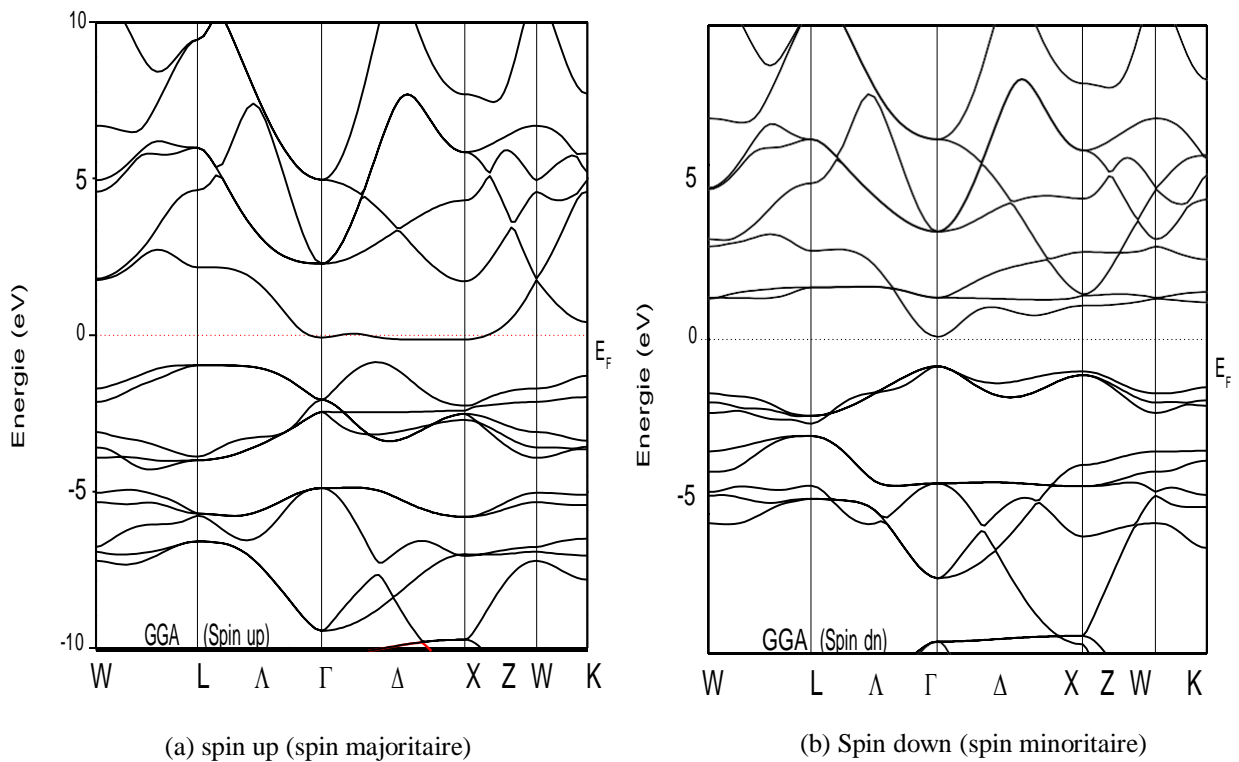
**Tableau II. 2.** Constantes de réseau calculées  $a_0$  (Å), énergies totales  $E_{tot}$  (Ry) par unité de formule, module de volume  $B_0$  (GPa) et son dérivé de pression  $B'$  dans la structure Y type (I) pour CoZrFeP.

# Etude de la propriété structurale, électronique et magnétique De L'alliage Heusler quaternaire CoZrFeP

## II.5. Propriétés électroniques et magnétiques :

Dans cette sous-section, pour les calculs des propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage Heusler quaternaire CoZrFeP, nous utiliserons les approximations GGA et GGA-mBJ, avec la structure de type-Y(1), la structure la plus stable, avec l'énergie totale la plus faible.

Nous avons calculé les structures de bande des états de spin majoritaire et minoritaire pour l'alliage Heusler quaternaire CoZrFeP, comme le montre la figure II.3(a) et la figure II.4(a) pour le composé CoZrFeP. On remarque la présence d'un comportement métallique dans les états de spin majoritaire dû aux décalages vers le bas du minimum de la bande de conduction (CBM) et vers le haut du maximum de la bande de valence (VBM) par rapport au niveau de Fermi avec les deux approximations GGA et GGA-mBJ.

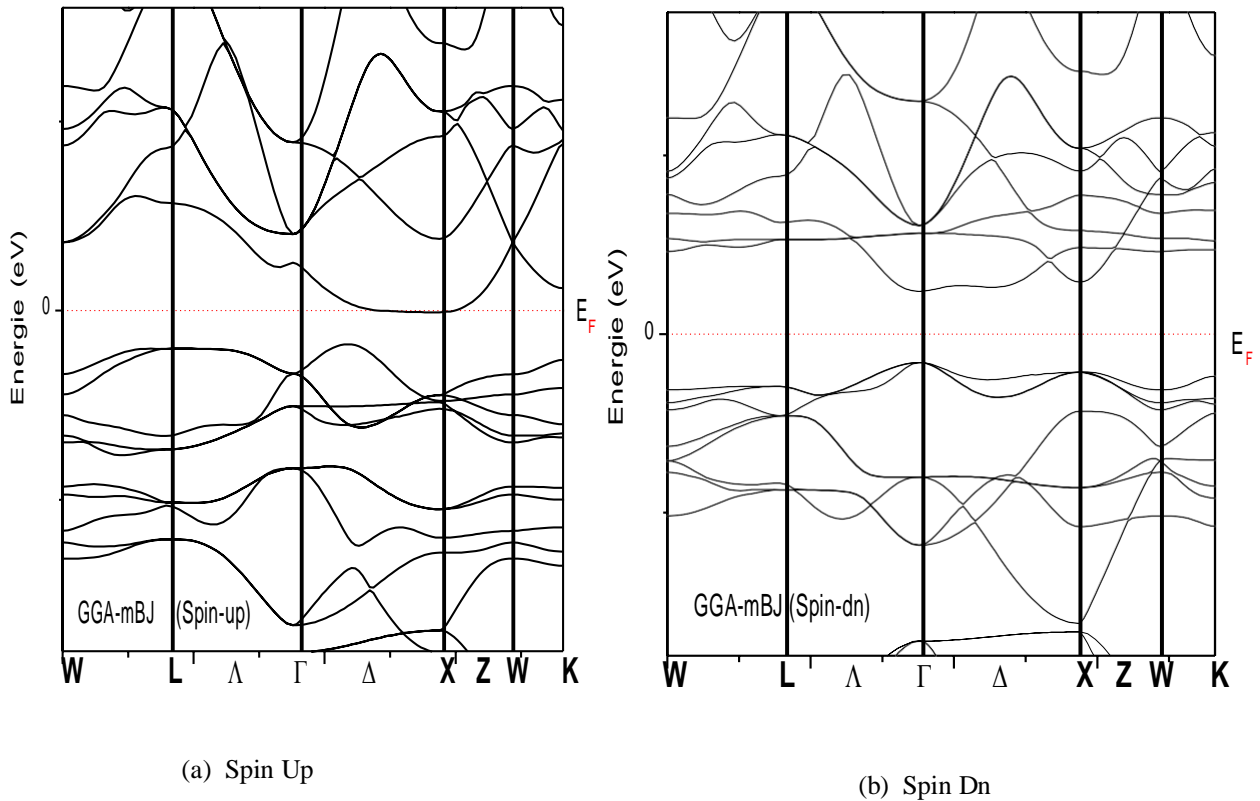


**Figure II.3 :** La structure de bande de CoZrFeP dans deux cas spin (up et down) par l'approximation GGA

On observe dans La figure II.3 (b) un comportement semi-conducteur dans le canal spin-minoritaire avec une bande interdite directe d'énergie égale à 0,436eV en utilisant l'approximation GGA. Aussi nous avons observé dans La figure II.4 (b) que notre composé

## Etude de la propriété structurale, électronique et magnétique De L'alliage Heusler quaternaire CoZrFeP

CoZrFeP conserve comportement semi-conducteur dans le canal spin-minoritaire mais avec une bande interdite directe d'énergie égale à 1,016eV en utilisant l'approximation GGA-mBJ, l'approximation GGA-mBJ nous à permit d'améliorer la valeur de la bande interdite. Le diagramme de structure de bande indique une bande interdite directe dans le spin minoritaire au point  $\Gamma$  pour CoZrFeP avec à la fois l'approximation GGA et l'approximation GGA-mBJ.



**Figure II.4 :** La structure de bande de CoZrFeP dans deux cas spin (up et down) par l'approximation GGA-mBJ.

Afin de mieux comprendre et de confirmer la nature de la structure de bande de notre composé CoZrFeP, nous avons calculé la densité d'états totale et partielle, comme on peut le voir sur la figure II.5. Nous avons observé dans la densité totale d'états, qu'il y a un petit chevauchement de la bande autour du niveau de fermi sans aucun croisement de bandes décrivant un comportement métallique dans le spin majoritaire et un comportement semi-conducteur dans le spin minoritaire, ou l'on remarque un grand espace et le niveau de fermi est dans cet espace et cela avec les deux approximations GGA et GGA-mBJ.

# Etude de la propriété structurale, électronique et magnétique De L'alliage Heusler quaternaire CoZrFeP

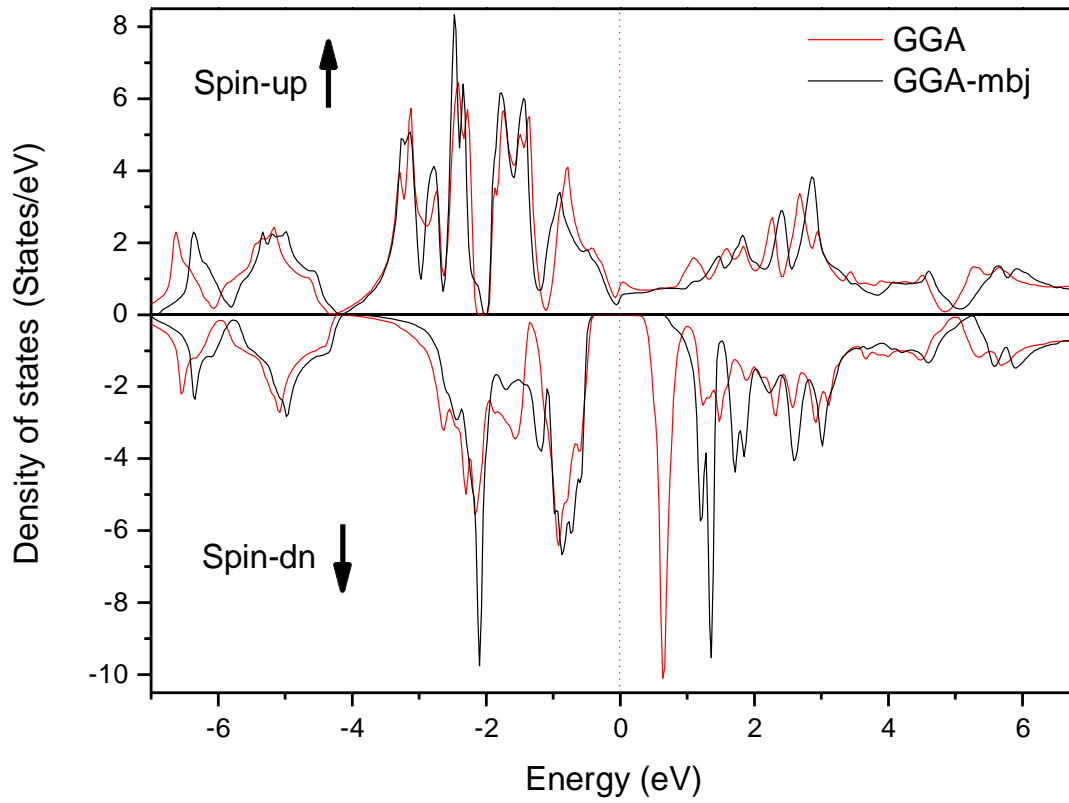


Figure II.5 : La densité d'état total calculée du CoZrFeP

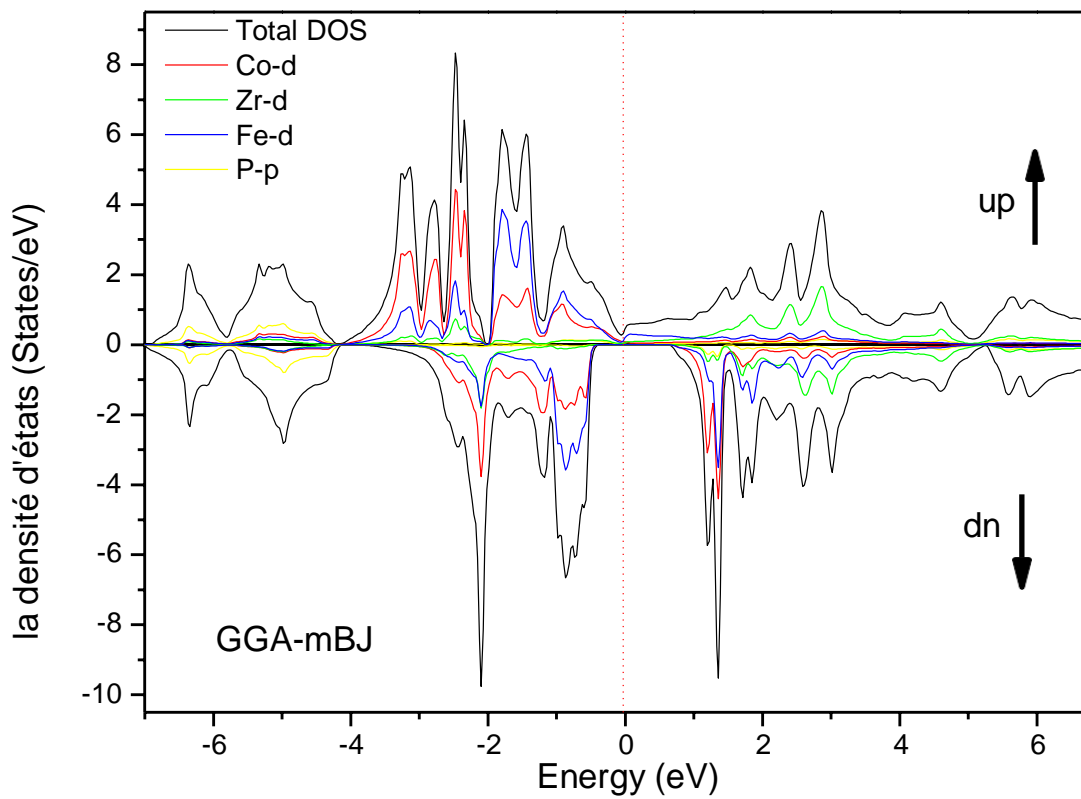


Figure II.6 : la densité partielle d'états calculée de CoZrFeP

# Etude de la propriété structurale, électronique et magnétique De L'alliage Heusler quaternaire CoZrFeP

---

Cette figure II .6 représente la densité partielle d'états de CoZrFeP en fonction de l'énergie avec l'approximation GGA-mBJ, on peut voir que la principale contribution à la densité d'états autour du niveau de fermi provient des orbital 3d des atomes de Co et Fe, tandis que la contribution des atomes Zr et P est très faible, déduisant que le comportement semi-métallique est influencé par l'hybridation lourde des états Co et Fe, en accord avec les résultats de la direction de spin minoritaire, et la bande interdite est due à l'interaction Co-Fe.

Dans le tableau II.3, les moments magnétiques totaux et atomiques du composé CoZrFeP sont présentés en utilisant l'approximation GGA-mBJ. On remarque que le moment magnétique total calculé  $M_{tot}$  pour CoZrFeP est un entier  $2\mu_B$ , sachant que le nombre totale des électrons de valence  $Z_{tot}=26$  [6, 7]. Il faut rappeler que notre alliage Heusler quaternaire CoZrFeP doit obéir à la règle de Slater-Pauling  $M_{tot} = (Z_{tot}-24)$  et  $M_{tot}$  doit être un entier, il est claire que cet règle de Slater-Pauling est confirmé par nous calculs.

Compound	$M_{Co}$	$M_{Zr}$	$M_{Fe}$	$M_P$	$M_{Inter}$	$M_{tot}$	$E_g$ (eV)
CoZrFeP	1,219	-0,201	1,197	0,053	-0,138	2,0	1,016

**Tableau II.3.** Moments magnétiques partiels Co, Zr, Fe, et P ( $\mu_B$ ), moment magnétique dans la région interstitielle  $M_{Inter}$  ( $\mu_B$ ), moment magnétique total  $M_{tot}$  ( $\mu_B$ ), la bande interdite calculée  $E_g$ (eV).

Nos calculs montrent que la contribution principale pour le moment magnétique total est donnée par les moments magnétiques de Fe et Co avec des valeurs positifs supérieures à 1, alors que P contribue moins aux moments magnétiques avec une valeur positif proche de 0, tandis que La négativité du moment magnétique de Zr montre son caractère antiferromagnétique dans l'alliage.

## II.6. Conclusions:

Dans ce chapitre, nous avons exposés les résultats théoriques d'un nouvel alliage Heusler quaternaire par la méthode FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k dans le cadre de la DFT avec les approximations GGA et GGA-mBJ. L'objectif étant de proposer de nouveaux matériaux, possédant des propriétés intéressantes, innovants, prometteurs et adapté aux applications de dispositifs basés sur la magnéto électronique et la spintronique. Les

## **Etude de la propriété structurale, électronique et magnétique De L'alliage Heusler quaternaire CoZrFeP**

---

propriétés structurales et électroniques ont été étudiées pour l'alliage Heusler quaternaire CoZrFeP. Les principaux résultats obtenus par ces calculs ont permis de conclure:

Tout d'abord, les propriétés structurales révèlent que la phase cristalline de l'alliage Heusler quaternaire CoZrFeP la plus stable est dans la structure ferromagnétique de type-YI.

Les calculs des propriétés électroniques illustrés dans les densités d'états et les structures de bandes, nous renseignent que notre composé présente un comportement demi-métallique au niveau de Fermi lors des calculs spin-orbite, avec les approximations GGA et GGA-mBJ. Nous avons remarqué une différence entre les méthodes GGA et GGA-mBJ qui apparaît dans la valeur de l'énergie du gap pour notre alliage Heusler quaternaire CoZrFeP. Nous avons remarqué que notre matériau est semi-conducteur dans l'orientation du spin-minoritaires avec l'approximation GGA-mBJ avec une meilleure valeur de l'énergie du gap, d'où l'intérêt de la méthode du potentiel modifié de Beck-Jonhson (mBJ) qui arrive à corriger considérablement les problèmes liés au gap.

Le moment magnétique total calculé de cet alliage est un entier d'une valeur de  $2,00\mu_B$ , cette valeur du moment magnétique totale est en total accord avec la règle de Slater-Pauling.

## Références :

- [1] Xu Dai, G. Liu, G.H.Fecher, C.Felser, Y.Li, H.Liu, J.Appl.Phys.105, 07E901 (2009)
- [2] P.Blaha, K. Schwarz,G .K.H.Madsen ,D.Kvasnicka,J.Luitz,WIEN2K ,An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Technische Universität at Wien ,Austria,2001).
- [3] J.P.perdaw, S.Burke, M.Ernzerhof, phys .Rev .Lett .77, 3865(1996).
- [4] F Tran and P Blaha, Phys Rev.102, 226401 (2009).
- [5] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.
- [6] Guo, R.K., Liu, G.D., Lin, T.T., Wang, W., Wang, L.Y., Dai, X.F.: The electronic, structural and magnetic properties of Heusler compounds ZrCrCoZ (Z=B, Al, Ga, In): a first-principles study. Solid State Commun. 270, 111–118 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2017.11.014>
- [7] Berri, S., Ibrir, M., Maouche, D., Attallah, M.: Robust half-metallic ferromagnet of quaternary Heusler compounds ZrCoTiZ (Z = Si, Ge, Ga and Al). Comput. Mater. Sci. 1, 26–31 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2014.10.003>

# **Conclusion**

## **générale**



### Conclusion Générale :

Ce modeste travail a été consacré pour étudier théoriquement les propriétés physiques d'une classe d'alliages appelée les alliages Heusler quaternaires, définie par la formule chimique  $XX'YZ$ . Notre objectif était de prédire les propriétés structurales, électroniques et magnétiques d'un nouveau matériau  $CoZrFeP$ .

Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), En utilisant l'approximation GGA (generalized gradient approximation) et l'approximation GGA-Mbj (generalized gradient approximation –modified by becke-Johnson) pour améliorer les propriétés électroniques.

Les principaux résultats obtenus sont comme suit :

- L'étape la plus importante est de déterminer les propriétés structurales d'un système donnée dans son état fondamental, l'alliage heusler quaternaire  $CoZrFeP$  peut avoir trois arrangements de structures possible, nous calculs ont démontré que notre composé est stable dans la phase ferromagnétique type-YI.
- Les propriétés électroniques illustrés dans les densités d'états et les structures de bandes, nous renseigne que notre composé présente un comportement demi-métallique au niveau de Fermi lors des calculs spin-orbite, avec les approximations GGA et GGA-mBJ.
- Nous avons remarqué une différence entre les approximations GGA et GGA-mBJ pour la valeur de l'énergie du gap de notre alliage Heusler quaternaire  $CoZrFeP$ . Nous avons remarqué que l'approximation du potentiel modifié de Beck-Jonhson (mBJ) arrive a corrigé considérablement la valeur de l'énergie du gap d'où l'intérêt de l'utilisation de cette approximation GGA-mBJ pour corriger les problèmes liés au gap.
- Le moment magnétique total calculé de cet alliage est un entier d'une valeur de  $2,00\mu B$ , cette valeur du moment magnétique totale est en total accord avec la règle de slater-pauling.