



**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE  
ET POPULAIRE**  
**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE DE TISSEMSILT**  
*Faculté Des Sciences Et Technologies*  
*Département Des Sciences De La Matière*



# Mémoire

Présenté pour obtenir  
LE DIPLOME DE MASTER

Filière : Physique  
Spécialité : Nano-Physique

Par :

Mme. OUARAD HOURIA

## Thème

Contribution à l'étude des propriétés structurales,  
électroniques et magnétiques d'un composé Heusler:  
 $Co_2VSn$

Soutenu le : .../.../2021

Devant le jury :

<b>Qualité</b>	<b>Nom et prénom</b>	<b>Grade</b>	<b>Etablissement de rattachement</b>
<b>Président</b>	Mme. BOUDIA Kaltouma	Pr	Université de Tissemsilt
<b>Encadreur</b>	Mr. BOUCHAREF Mohamed	MCA	Université de Tissemsilt
<b>Examineur</b>	Mr. HADJ ZOBIR Miloud	MAA	Université de Tissemsilt

Année Universitaire 2020/2021

# *Remerciements*

Avant tout, je remercie **ALLAH**, le tout puissant, pour m'avoir accordé la santé et la force, ainsi que la volonté et le courage pour dépasser toutes les difficultés pour réaliser ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur Monsieur

**BOUCHAREF Mohammed**. pour le bon suivi de mon travail, de plus ces conseils, sa patience et pour ces encouragements.

Je remercie sincèrement les membres du Jury : le Professeur **M<sup>eme</sup>**

**BOUDIA Kaltouma** et le docteur Monsieur **HADJ ZOBIR Miloud**. d'avoir accepté de juger ce travail.

Je n'oublie pas d'exprimer ma profonde gratitude à tous les enseignants et les doctorants du Département Des Sciences De La Matière de l'Université DE TISSEMSILT.

Enfin, ces remerciements ne seraient pas complets sans mentionner toute ma famille et mes amies et mes camarades d'études, par leurs encouragements et leurs assistance morale, qui m'a permis de réaliser ce mémoire dans les bonnes conditions.

**OUARAD HOURIA**

# *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail :*

*Les plus chères personnes dans ma vie : mes parents.*

*À mes frères et mes sœurs.*

*À toute ma famille et tous ceux qui m'ont encouragé.*

*À tous mes ami(e)s.*

*À tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près à réaliser ce travail.*

**OUARAD HOURIA**

# Sommaire

Remerciements.....	i
Dédicaces.....	ii
Sommaire .....	iii
Liste des figures.....	v
Liste des tableaux.....	vii
Nomenclature.....	viii
<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I :Généralités sur Les Heuslers</b>	
I.1. Introduction.....	6
I.2.La Spintronique.....	8
I.2.1. Définition de la spintronique .....	8
I.2.2. Les effets de la spintronique.....	9
I.2.2.2. Magnétorésistance Tunnel (TMR).....	9
I.2.3.Domaine d'application de la spintronique.....	10
I.3. Les alliages Heusler.....	10
I.3.1.Historiquement .....	10
I.3.2.Définition.....	11
I.3.3.Structure cristalline.....	11
I.4. Nomenclature des alliages Heusler .....	11
I.4.1. Alliages HalfHeusler.....	12
I.4.2. Alliage Full-Heusler.....	13
I.4.3. Les alliages d'Heuslerquaternaires.....	13
I.5. La Structure Cristalline.....	13
I.5.1. LesHeuslers.....	15
I.5.2. Les semiHeusler.....	16
I.5.3. L'InverseHeusler.....	17
I.5.4. Les Heuslers quaternaires.....	18

I.6. Le comportement de Slater-Pauling .....	18
I.7. Les demi-métaux.....	19
Référence.....	20

## **Chapitre II : La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**

II.1. Introduction.....	22
II.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin.....	22
II.3. L'approximation de Born Oppenheimer.....	23
II.4. L'approximation de Hartree-Fock .....	24
II.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	25
II.5.1 L'approche de Thomas-Fermi Dirac.....	25
II.5.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	26
Théorème 01.....	26
Théorème 02.....	26
II.5.3. Approche de Kohn-Sham.....	27
II.5.4. Solution de l'équation de Kohn Sham.....	22
II.6. La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	29
II.6.1. L'approximation de la densité locale (LDA).....	29
II.6.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	30
II.7. La méthode de calcul utilisé FP-LMTO .....	31
II.7.1. Introduction .....	31
II.7.2. L'approximation Muffin-Tin (MT).....	31
II.7.3. Instruction de base .....	32
I.7.3.1. Fonction de base .....	32
I.7.4. Sphères Muffin-Tin .....	33
II.8. Le code de calcul MStudio Mindlab .....	35
Références.....	37

## **Chapitre III : Résultats et discussions**

III.1. Introduction.....	38
III.2. Résultats et discussions .....	38
III.2.1. Détails des calculs.....	38
III.2.2. La structure cristalline du composé $Co_2VSn$ .....	39

III.2.3. Les propriétés structurales du composé $Co_2VSn$ .....	41
III.2.3.1. Détermination des paramètres structuraux.....	41
III.2.3.2. La stabilité structurale de composé $Co_2VSn$ .....	42
III.2.4. Les propriétés électroniques du composé $Co_2VSn$ .....	44
III.2.4.1. La structure de bande.....	45
III.2.4.2. La densité d'états électronique(DOS).....	49
III.2.5. Les propriétés magnétiques du composé $Co_2VSn$ .....	51
III.2.5.1. Moment magnétique.....	51
III.2.5.2. Polarisation de spin.....	52
Références.....	53
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>55</b>

Résumé

Abstract

# Liste des figures

Figures	Titres	pages
Figure. I.1	Tableau périodique des éléments ,[3].	6
Figure.I.2	Détail d'un bras avec sa tête reposant sur un plateau de disque dur [3]	9
Figure I.3	<b>Figure. I. 3<sup>a</sup></b> : Tunnel Magnétorésistance,[a].	9
<b>Figure. I.4</b>	Structures des alliages Heusler. (a) structure Semi Heusler C1b, (b) structure full Heusler L21. ,[3]	11
<b>Figure I.5</b>	Structure cristalline de l'alliage Half-Heusler XYZ (a) et de l'alliage full-Heusler X <sub>2</sub> YZ (b) ,[12].	12
<b>Figure I.6</b>	structure de type CsCl ,[12]	14
Figure I.7:	Un aperçu sur les différents types de structures cristallines pour les alliages Heuslers. [11].	14
Figure I.8	<b>structure de semi-Heusler [13].</b>	15
Figure I.9	alliages Heusler à base de Mn <sub>2</sub> (régulière et inverse). [17]	16
Figure I.10	Structure de l'alliage Heusler quaternaire (LiMgPdSn). [12]	17
Figure. I.11	Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C) ,[13] .	19
Figure.II.1	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).	29
Figure II.2	Potentiel Muffin-Tin	31
Figure.II.3	Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab [8]	35
<b>Figure. III.1</b>	la structure cristalline de composé $Co_2VSn$ dans les deux phases heusler ( $Cu_2MnAl$ ) et inverse heusler ( $Hg_2MnAl$ )	41
Figure. III. 2	La variation de l'énergie totale en fonction du volume entre les deux phases $Cu_2MnAl$ (heusler) et $Hg_2MnAl$ (inverse heusler) avec et sans spin polarisé pour le composé $Co_2VSn$ .	43
Figure. III.3	Première zone de Brillouin d'un réseau cfc. [7]	46
Figure. III.4	La structure de la bande de $Co_2VSn$ dans le cas spin Dn.	47
Figure. III.5	<b>Figure. III.5. :</b> La structure de la bande de $Co_2VSn$ dans le cas spin Up.	48
Figure. III.6	La densité d'états totale et partielle de $Co_2VSn$ .	50

# *Liste des tableaux*

<b>TABLEAUX</b>	<b>TITRES</b>	<b>PAGES</b>
<b>Tableau I.1</b>	Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b. [13]	16
<b>Tableau I.2</b>	Les positions des atomes pour les trois configurations possibles pour les alliages Heuslers quaternaires XX'YZ.[13]	17
Tableau III. 1	RMT des différents sites atomiques donnés en u.a, les k points et les énergies de coupure.	39
Tableau. III.2	Les valeurs des paramètres de maille (Å) , les modules de compressibilité (GPa) et ces dérivé B, ainsi que l'énergie minimale (Ry).	44
Tableau III.3	le Moments magnétiques totale et partiels du composé .	51



# Nomenclature :

Abréviations les plus couramment utilisées :

DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité ( <i>Density functional theory</i> ).
LDA	Approximation de la densité locale
GGA	Approximation du gradient généralisé
FP-LMTO	La méthode de full potential-linearized muffin tin orbitals
$E_f$	Niveau de Fermi ( <i>Fermi level</i> ).
$a_0$	Paramètre de maille ( <i>Lattice parameter</i> ).
DOS	Densité d'états ( <i>Density of States</i> ).
B	Module de compressibilité ( <i>Bulk modulus</i> ).
$B'$	Le dérivé de module de compressibilité

# **Introduction générale**

### **1. Introduction :**

La Physique des Matériaux est une science qui s'est avérée indispensable, constitue un domaine très actif dans la recherche scientifique et le développement technologique qui fournit une compréhension avisée des principales propriétés qui caractérisent les matériaux et embrasse les différents secteurs industriels. Ce dernier ne fera que progresser plus en plus dans les applications technologiques, en permettant l'avènement de nombreuses applications technologiques: (l'électronique, le stockage de l'information, les capteurs, les communications, les semi-conducteurs, alliages spéciaux, matériaux composites très légers et très résistants, etc.....).

Comprendre la physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, de sa stabilité de phases et de ses diverses propriétés structurales, électroniques, vibrationnelles et mécanique. Pendant les trois dernières décennies, l'électronique a connu un développement drastique, Grâce aux caractéristiques étonnantes des matériaux magnétiques, en 1988, découvert une nouvelle conception surprenant connue sous le nom de la spintronique, cette dernière est une technique qui exploite les propriétés quantiques du spin des électrons dans le but de traiter et de stocker les informations et pouvoir les retrouver facilement au besoin.

En 2007, le prix Nobel de physique a été décerné aux équipes d'Albert Fert en France et de Peter Grunberg en Allemagne, -, pour la découverte de la magnétorésistance géante (GMR), a déclenché le développement de la spintronique, par la suite une expansion continue tel que la magnétorésistance tunnel (TMR). Il est important de revenir sur cette découverte qui a été faire une révolution dans le domaine des industries et il est la première utilisation de la polarisation en spin des électrons dans le cadre de l'électronique, c'est-à-dire du transport de charge, Elle exploite la propriété quantique de spin des électrons, est la manipulation de l'orientation de la aimantation dans des dispositif par une excitation externe tel qu'un champ magnétique cette influence, d'abord suggéré par Motte en 1936, a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60.

Ce fût la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) au début des années 80 qui a initié les recherches en spintronique et qui a donné lieu à la première génération des dispositifs spintroniques dans la forme de valves de spin basées sur des structures de multicouches magnétiques ; ces valves sont utilisées dans les têtes de lecture de la majorité des

## *Introduction général*

---

supports rigides de stockage d'information (disques durs). La seconde génération des dispositifs spintroniques intégrant des matériaux magnétiques et des semi-conducteurs permettra encore plus de flexibilité (spin-transistors, spin-logique..).

Cette seconde génération ne sera pas une simple amélioration des capacités des dispositifs actuellement disponibles, mais apportera de nouvelles fonctionnalités qui permettront aux ordinateurs du futures d'être plus rapides tout en consommant moins, et aura donc le potentiel de révolutionner l'industrie de la technologie de l'information de manière similaire à ce qu'a provoqué l'introduction du transistor il y a plusieurs décennies, [3].

Néanmoins, la spintronique est confrontée à plusieurs défis.

La principale application est l'exemple le plus connu et le plus répandu : la tête de lecture à effet GMR qui équipe nos disques durs actuels. Un défi de la spintronique est la désadaptation de conductivité entre les deux types de matériaux (matériaux ferromagnétiques métalliques et semi-conducteurs). Ce problème peut être résolu en utilisant des jonctions tunnel à forte polarisation en spin.

En réalité, la spintronique se base principalement sur le phénomène du courant polarisé en spin[4].

Actuellement les progrès technologiques et industriels dans différents domaines dépendent fortement de l'avancement de la recherche dans le domaine des matériaux magnétiques, (de nouvelles caractéristiques des matériaux doivent être prises en compte : la polarisation de spin, la bande de conduction, la symétrie des porteurs polarisés, le magnétisme des interfaces...) ,sont dans une catégorie particulière de composés intermétalliques nommés les Heusler.

Les Heusler sont considérés comme les matériau le plus passionnant et la découverte la plus importante des saisons, et sa découverte remonte à son histoire a l'année 1903, Friedrich Heusler a rapporté que le  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  est un matériau ferromagnétique alors que ses constituants élémentaires ne sont pas ferromagnétiques [5]. En 1983, De Groot et ses collaborateurs ont prédit le caractère de la demi-métallicité chez le demi-Heusler  $\text{NiMnSb}$ .

Dans ce type de matériau, la structure de bande est celle d'un métal pour une direction de spin et celle d'un semi-conducteur pour l'autre direction. La polarisation de spin est de l'ordre de 100% au niveau de Fermi  $E_F$  [6]. Depuis ces découvertes et grâce aux progrès enregistrés

## *Introduction général*

---

dans la croissance d'hétéro-structures par épitaxie et la compréhension de la physique des solides, les composés Full-Heuslers ont suscité un intérêt considérable à la fois théorique et expérimental en raison de leurs propriétés physiques ambitieuses qui leurs permettent de les utiliser pour des applications de spintroniques [7], thermodynamiques [8], thermoélectriques [9], et optoélectroniques [10].

La grande classe de composés magnétiques  $X_2YZ$  montre toutes sortes de comportement magnétique tels que magnéto-optique magnétocalorique et les caractéristiques magnéto-structurale.

L'intérêt majeur de certains alliages d'Heusler peuvent être magnétiques et présenter une structure électronique très différente selon le spin, ainsi la bande de valence de spin majoritaire peut être métallique, alors que la bande de valence de spin minoritaire peut être isolante ou semi-conductrice. Les composés Heusler demi métallique à base de  $Co_2$  ont un grand intérêt en raison de leurs températures de Curie élevées et sont utilisés aujourd'hui dans les jonctions magnétiques à effet tunnel [11].

Les composés de Heusler sont souvent été compris comme des alliages intermétalliques, bien que la description en tant que composé intermétallique est plus appropriée en raison de leur ordre atomique caractéristique. Le composé Heusler ternaire a une formule générale  $X_2YZ$ , dans laquelle X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé comme un élément de terre rare ou d'un métal alcalino-terreux. Traditionnellement, le métal, qui existe deux fois, est placé au début de la formule, tandis que l'élément du groupe principal est placé à l'extrémité [12].

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. même pour des systèmes très larges. Parmi ces méthodes *ab-initio*, la méthode FP-LMTO [13,14], (Full Potential  $\hat{R}$ Linearized Muffin Tin Orbitals) est l'une des méthodes la plus utilisées dans le calcul de l'énergie totale des matériaux. Contrairement aux autres méthodes empiriques et semi-empiriques qui utilisent des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres d'entrée, la méthode FP-LMTO n'utilise que les données intrinsèques des matériaux comme la charge électrique ou la masse des atomes constituant la cellule élémentaire.

## *Introduction général*

---

Dans ce travail nous présentons ce manuscrit est réalisé à l'aide des programmes FP-LMTO. Mais il faut mentionner que pour tenir compte de manière un peu plus précise des de l'effet des interactions d'échange et de corrélation, nous avons eu recours à une approche qui va au-delà des approximations LDA [15] ,(Local Density Approximation) ou de la GGA [16] ,(Generalized Gradient Approximation).

Dans ce mémoire nous allons étudier les propriétés structurales électroniques ( le paramètre de réseau cristallin, le module de compressibilité), électroniques (structure de bandes, la densité d'états électronique), magnétiques des alliages Full-Heusler qui cristallisent dans le groupe d'espace cubique  $Fm\bar{3}m$  (groupe d'espace N° 225) avec (L21) 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 [17,18].

Cette recherche s'articule autour de trois chapitres :

- ✓ Dans le premier chapitre, contient des informations sur la spintronique les et alliages Heusler et half-Heusler et leurs applications les plus connus.
- ✓ Dans le second chapitre, nous avons étudiés des méthodes de calculs dont la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les théorèmes de Hohenberg et Kohn et les équations de Schrödinger et Kohn et Sham le calcul de l'énergie d'échange-corrélation, et aux différentes approximations introduites au fur et à mesure, telles que Born-oppenheimer, Hartree-Fock ,où on s'intéresse à l'approximation de la densité locale (LDA), et l'approximation du gradient généralisé (GGA) sous le contexte de la méthode full potential-linearized muffin tin orbitals (FP-LMTO).
- ✓ Dans le troisième chapitre, est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus tels que les propriétés structurales, les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états électroniques de matériau Heusler étudié.
- ✓ Finalement, nous terminons par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

### **Référence :**

- [1] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, Phys. Rev. Lett 61, 2472 (1988).
- [2] G. Binash, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, Phys. Rev. B 39, 4828 (1989).
- [3] ASFOUR Issam, Étude du premier-principe des alliages d'Heusler sous l'effet de la température. . Université'Oran.2015. [4] SASSOUI Khadidja, Contribution à l'étude théorique des propriétés physiques de quelques composés Heusler. Université de M'sila.2020.
- [5] F.Heusler, W.Starck, E.Haupt, Verh DPG 5: 220 (1903).
- [6] C.T.Tanaka, J.Nowak and J.S.Moodera, J.Appl. Phys. 81, 8 (1997).
- [7] I.Galanakis, P.Mavropoulos, P.H.Dederichs, J.Phys. D.Appl. Phys. 39: 765 (2006).
- [8] V.A.Dinh, K.Sato, H.K.Yoshida, J Supercond Nov Magn 23: 75 (2010).
- [9] Lihong Huang,et al, Recent progress in half-Heusler thermoelectric materials, Materials Research Bulletin, 76 : 107-112 (2016).
- [10] D.Kieven, R.Klenk, S.Naghavi, C.Felser, and T.Gruhn, I-II-V half-Heusler compounds for optoelectronics: Ab initio calculations, Phys. Rev. B81, 075208 (2010).
- [11]H.Zenasni. Étude théorique des propriétés magnétiques, électronique et structurales des alliages de Heusler. Université de Tlemcen.6.2013.
- [12] K. Benabadji, Mémoire de Magister, (A B B) Tlemcen, (2009).
- [13] S. Y. Savrasov, D. Y. Savrasov, Phys. Rev. B 46 (1992) 12181.
- [14] S.Y. Savrasov, Phys. Rev. B 54 (1996) 16470.
- [15] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 46 (1992) 12947.
- [16] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett.77 (1996) 3865.
- [17] L. H. Thomas, Pro. Cambridge Philos. Soc. 23,542 (1927).
- [18] E. Fermi, Z. phys. 48, 73 (1928).

*Chapitre I :*  
*Généralités sur Les*  
*Heuslers*



I.1. Introduction :

depuis la découverte de la demi-métallicité ferromagnétiques des alliages d’Heusler, En 1903, L’ingénieur allemand Friedrich Heusler[1], s’aperçoit alors qu’un alliage se comporte comme un matériau ferromagnétique, Sans aucun élément ferromagnétique comme Fe, Co, Ni et Gd. Ainsi, ce composé connu comme alliage Heusler a été démontré pour former l’antiphase thermique limitée, qui peut être utilisé pour les matériaux à mémoire et réfrigération magnétique. Ces derniers sont devenus un domaine d’intérêt de la recherche pour les applications de l’électronique de spin [2].

Les principales combinaisons des alliages d’Heusler sont présentées dans la figure suivante:

**X<sub>2</sub>YZ Heusler compounds**

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

Figure. I.1 : Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d’alliages d’Heusler peut être formé par une combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs[3].

Étonnamment, les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent être prédit en calculant simplement le nombre d’électrons de valence [4]. L’alliage ferromagnétique semi-

métallique de Heusler est Le conducteur est dans le sens de la rotation et le conducteur métallique Le sens de rotation est opposé. Ces composés montrent une polarisation complète Le spin des électrons de conduction, ce qui rend le matériau plus approprié pour utilisé des applications techniques en spintronique.

## **I.2.La Spintronique :**

L'électronique traditionnelle est basée sur l'utilisation de semi-conducteurs et repose sur la propriété essentielle de l'électron, sa charge électrique. La spintronique (ou électronique de spin), également connue sous le nom de magnéto électronique, est une nouvelle technologie qui utilise propriété quantique du spin des électrons. Cette nouvelle succursale l'électronique, au lieu de se fier uniquement à la charge sur les porteurs comme dans l'électronique à semi-conducteurs traditionnelle en fonction de l'état de rotation «haut» ou «bas» du média et de la relation en conduction spin dans certains matériaux magnétiques. Elle l'ouvre la porte vers de nouvelles applications sans modification complète technologie du silicium bien maîtrisée.

### **I.2.1. Définition de la spintronique :**

La spintronique est une nouvelle technologie qui tire parti du spin électronique et d'autres avantages Pour être précis, il s'agit d'un phénomène de courant polarisé en spin. Œuvres fondatrices Spintronics se concentre sur la magnétorésistance tunnel (TMR pour Tunneling) Magnétorésistance) a été découverte par Jullière en 1975 [5]. Johnson et Silsbee observés des matériaux ferromagnétiques aux métaux non magnétiques En 1985 [6], en particulier la magnétorésistance géante (GMR pour Giant).

Découvert en 1988 par Fert et al [7], et Grünber et al. En 1989 [8]. Dans les matériaux ferromagnétiques tels que le fer ou le cobalt, la bande D des électrons augmente Et les électrons descendants sont asymétriques, c'est-à-dire la densité des états électroniques La rotation vers le haut et la rotation vers le bas sont différentes. Ensuite, on parle de spin majoritaire et de spin minorité. Cela signifie que les électrons passant à travers le matériau ferromagnétique auront Selon les différentes probabilités de diffusion de son état de spin, conduisant à La résistivité de la rotation diminue. Par conséquent, le courant passe Grâce au matériau ferromagnétique, nous pouvons voir que le nombre d'électrons tourne de haut en bas avec le spin Modification: On dit que le courant est polarisé en spin. Cette influence est à la base du phénomène Magnétorésistance géante (GMR) et magnétorésistance tunnel (TMR).

## I.2.2. Les effets de la spintronique:

Les deux effets principaux de la spintronique sont la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel (TMR). L'impact de cette nouvelle branche est déjà considérable, dans la mesure où toutes les têtes de lecteurs des disques durs actuels sont à base de TMR.

### I.2.2.1 Magnétorésistance Géante (GMR) :

La GMR peut être observée dans un empilement de type Ferro/Métal/Ferro. Elle se manifeste comme une différence de résistance électrique entre une configuration où les aimantations des couches ferromagnétiques sont parallèles, et une configuration où les aimantations sont antiparallèles. Le rapport de magnétorésistance MR est donné par la relation suivante :

$$M_R = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} \dots\dots\dots (I-1)$$

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

Équipement qui utilise le phénomène GMR, largement utilisé dans les têtes magnétiques La lecture du disque dur (Figure I.2) est une vanne rotative. La vanne rotative est Habituellement formé par un empilement ferromagnétique / métal / ferromagnétique, dans lequel des matériaux ferromagnétiques C'est une électrode. L'une des couches ferromagnétiques doit pouvoir s'orienter Facile à utiliser dans les zones d'application faibles. Cette couche est appelée la couche douce. En règle générale, utilisez des matériaux à faible coercivité, tels que NiFe Ou CoFeB. La deuxième couche ferromagnétique doit maintenir une aimantation indépendante L'aimantation de la couche et sa direction d'aimantation doivent rester fixes Force magnétique. Cette couche est appelée la couche «dure».

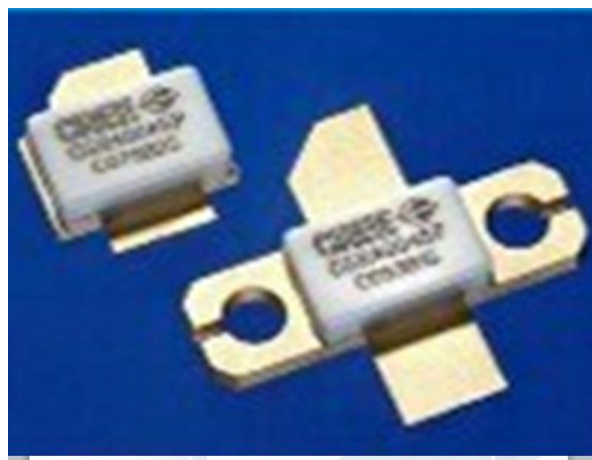
En général, les matériaux ferromagnétiques ont une coercitif plus élevée que celle de la couche molle utilisée, la différence de coercitif peut également être obtenue en utilisant un couplage ferro-antiferro, qui permet le déplacement hystérésis des couches ferromagnétiques.



**Figure.I.2:** Détail d'un bras avec sa tête reposant sur un plateau de disque dur[3].

### I.2.2.2. Magnéto-résistance Tunnel (TMR) :

Un effet de magnéto-résistance similaire à la magnéto-résistance géante, appelé magnéto-résistance tunnel, a été observé dans des jonctions tunnel Ferro/Isolant/Ferro, dans lesquelles les deux électrodes métalliques sont magnétiques [4]. Elle se manifeste comme une variation de résistance électrique, d'un courant transversant l'isolant par effet tunnel, en fonction de la configuration des matériaux ferromagnétiques. La conduction purement quantique entre les deux matériaux ferromagnétiques implique que la TMR est liée à la différence d'états disponibles pour les spins up et pour les spins down, de part et d'autre de la barrière, découverte en 1975 par Michel Jullière[4], professeur à l'INSA de Rennes, Cet effet est le plus utilisé dans les technologies actuelles la mémoire magnétique MRAM (Magnetic Random Access Memory) et des capteurs de disques durs.



**Figure. I. 3<sup>a</sup>:** Tunnel Magnéto-résistance.

a:TALEM.N,BELALIA.S.Etude des propriétés structurales et électroniques

des alliages Heusler (Z=Al, Ga, Si).

### **I.2.3.Domaine d'application de la spintronique:**

Au cours des dernières décennies ,les alliages Heusler ont reçu beaucoup d'attention, ce qui s'explique par leurs diverses propriétés qui sont bonnes pour les applications dans les Equipements.

L'une des propriétés qui a contribué à la répliation des travaux sur ces alliages est le caractère semi-métallique. Ce caractère en fait des candidats idéaux pour les électrodes dans les intersections de tunnel magnétique.

L'application industrielle la plus largement utilisée de la spintronique est la soi-disant application principale de la vanne de spin.

- ✓ Les disques durs actuels : c'est le premier fait d'arme de la spintronique.
- ✓ Des capteurs très sensibles : c'est un domaine d'application évident.
- ✓ MRAM : (Magnetic Random Access Memory) C'est le paradis de la spintronique en raison du progrès intrinsèque qu'elle apporte, comme du volume colossal du marché que représentent les mémoires.
- ✓ Les composants radiofréquence : c'est un domaine que l'électronique du spin va bouleverser. En effet, la spintronique se prête à réaliser des circuits résonnants se comportant comme une antenne.

## **I.3. Les alliages Heusler:**

### **I.3.1.Historiquement :**

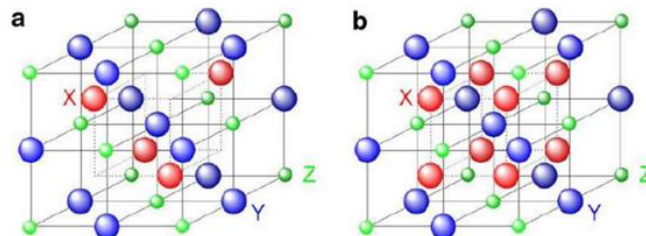
Les Heusler sont une catégorie particulière de composés intermétalliques nommés d'après Friedrich Heusler, qui en 1903 a rapporté que le  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  est un matériau ferromagnétique alors que ses constituants élémentaires ne sont pas ferromagnétiques .

### I.3.2. Définition :

Les alliages Heusler sont des ternaires composés de deux métaux de transition et un élément non magnétique, Il existe deux classes:  $X_2YZ$  est la formule également connu sous le nom " Full-Heusler " ou d'un formule  $XYZ$  stœchiométrie connu sous le nom du "Half-Heusler". Généralement les métaux de transition sont X et Y, et Z est l'élément non magnétique , dans les deux cas.

### I.3.3. Structure cristalline :

Les alliages Heusler cristallisent dans des structures cubiques du réseau de Bravais cubique à faces centrées (Fm3m). Et selon le groupe d'espace (groupe d'espace N° 225) les alliages d'Heusler de type  $X_2YZ$  se cristallisent avec (L21) , Les atomes de type Z occupent les sommets et les centres des faces, les atomes de type Y occupent les milieux des arêtes, alors que les atomes de type X occupent les positions tétraédriques (les huit positions sont occupées) , dans le cas de type  $XYZ$  ( les alliages semi Heusler), la structure cristalline est alors C1b, la moitié de ces sites, quatre au total, sont La figure 2 présente les deux structures (a) C1b et (b) L21.



**Figure I.4 :** Structures des alliages Heusler. (a) structure Semi Heusler C1b, (b) structure full Heusler L21[12].

## I.4. Nomenclature des alliages Heusler :

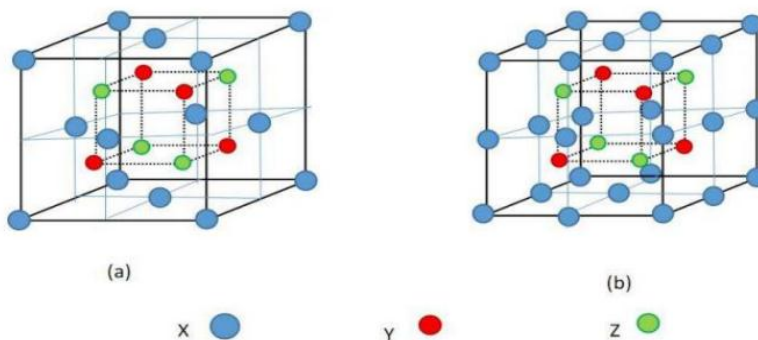
### I.4.1. Alliages Helf-Heusler :

Concerne les alliages de composition chimique de la forme  $XYZ$  qui peuvent être compris comme des composés formés de deux parties différentes, une partie covalente et une

autre partie ionique. Les atomes X et Y possèdent un caractère cationique différent, par contre Z est compris comme l'équivalent anionique [9].

La nomenclature dans la littérature varie beaucoup, allant de trier les éléments par ordre alphabétique, selon leur électronégativité ou d'une façon aléatoire.

Enfin, trois permutations peuvent être trouvées. au début Dans la formule, nous avons trouvé l'élément le plus positif, principalement du métal Transition ou éléments de terres rares, et à la fin de la formule est le plus Chargé négativement, il provient également de la population principale, mais seulement de la moitié Tableau périodique.



**Figure.I.5:** Structure cristalline de l'alliage Half-Heusler XYZ (a) et de l'alliage full-Heusler X<sub>2</sub>YZ (b) [12].

#### I.4.2. Alliage Full-Heusler :

Les alliages complet ou Full-Heusler ont une formule chimique de la forme X<sub>2</sub>YZ dont X et Y les métaux de transition et Z est un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux. X<sub>2</sub>YZ cristallise dans le groupe d'espace cubique  $Fm\bar{3}m$  (groupe d'espace N° 225) avec Cu<sub>2</sub>MnAl (L21) comme prototype.

**I.4.3. Les alliages d'Heusler quaternaires :**

Une autre famille de Heusler de type LiMgPdSn, également connue sous le nom des composés d'Heusler de type LiMgPdSb [10], appelés Heusler quaternaires. Ce sont des composés quaternaires de formule chimique  $(XX')YZ$  où X, X', et Y sont des atomes de métaux de transition. La valence de X' est plus basse que la valence de X, et la valence de l'élément Y est inférieure à la valence des deux X et X'. La séquence des atomes le long de la diagonale du cube à face centré (CFC) est X-Y-X'-Z qui est énergétiquement la plus stable [11].

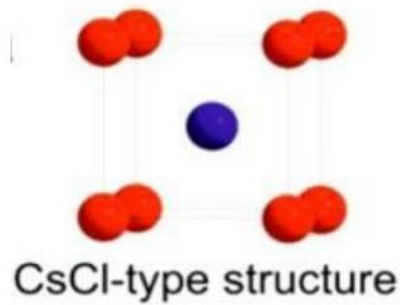
**I.5. La Structure Cristalline :****I.5.1. Les Heuslers :**

La première famille des Heusler c'est la famille de type  $X_2YZ$  qui cristallisent dans le groupe d'espace cubique Fm-3m (groupe d'espace N° 225) avec Cu<sub>2</sub>MnAl (L21) comme prototype.

Les atomes X occupent la position 8c (1/4, 1/4, 1/4), les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2), respectivement. Semblable aux semi-Heusler, cette structure se compose de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, deux sont occupés par l'atome X. Une structure de type rock-salt est formée par les éléments les moins et les plus électropositifs (atomes Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments ont les coordonnées octaédriques. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome X. Cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende.

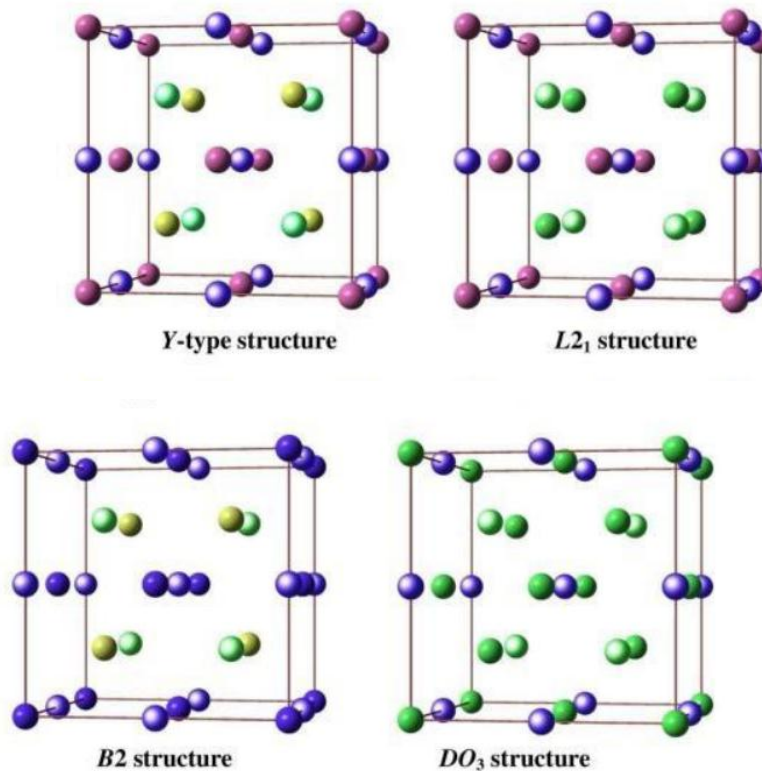
Les composés Heusler sont souvent décrits par une superstructure CsCl. Ceci est raisonnable dans l'hypothèse de désordre sur les sites Z et Y, et si les arêtes des cellules unitaires de l'alliage Heusler sont déplacées de (1/4, 1/4, 1/4) par rapport à la cellule. La combinaison des deux réseaux cfc de site X conduit à un réseau cubique simple. Les atomes Y et Z occupent les centres du réseau cubique simple, ce qui conduit à la superstructure de type CsCl. Ce désordre entre les sites Y et Z est souvent observé dans les systèmes Heusler semi-métallique mais il n'affecte pas les propriétés de manière significative [12].





**Figure I.6:** structure de type CsCl ,[12]

Cette description fournit une approche intuitive pour une règle de conception : La combinaison de deux alliages binaires qui cristallisent dans la structure de type CsCl conduit à la formation de composés Heusler [12]. Les structures cristallines correspondantes aux différents types de structures sont présentées dans la Figure I.6 [13].



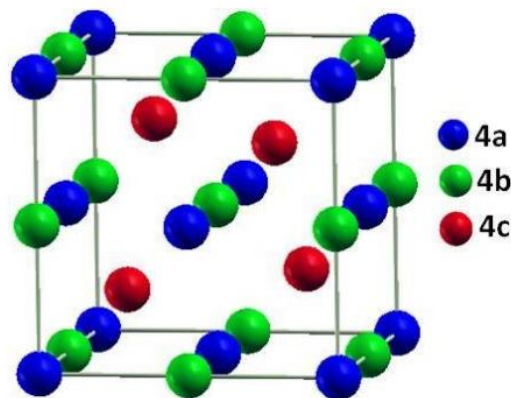
**Figure I.7:**Un aperçu sur les différents types de structures cristallines pour les alliages Heuslers. [13].

### I.5.2. Les semi Heusler :

Les alliages semi-Heusler Ce sont des alliages ternaires de stœchiométrie 1:1:1 avec la formule XYZ dans la structure qui est cubique à face centré (cfc) dans le groupe d'espace F-43m (n°216). La structure consiste de trois atomes dont l'occupation des sites est la suivant : (0,0,0) pour X, et  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  et  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  pour Y et Z respectivement. Cette structure peut être vue comme quatre réseaux cubiques face centrées s'interpénétrant, avec un des sous réseaux vide. La structure de ce type est illustrée dans la figure (I.7) [14].

Les alliages semi-Heusler se cristallisent dans une structure cubique non- Centrosymétrique (groupe spatial numéro 216, F-43m, C1b) où deux éléments forment une structure NaCl et le troisième occupe quatre sites tétraédrique du réseau  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  [15].

Ce type de structure peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées, dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [16].



**Figure I.8:** structure de semi-Heusler [17].

On trouve, trois arrangements atomiques différents et possibles dans ce type de structure comme indiquant dans le tableau suivant :

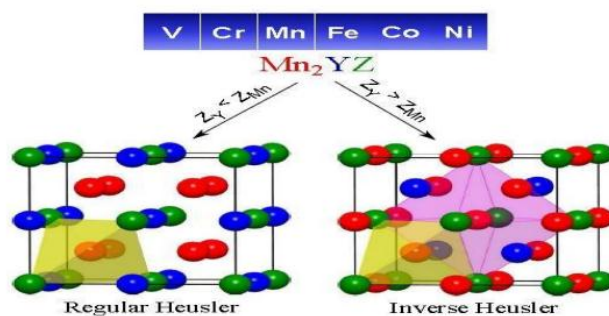
Arrangement	4a	4b	4c
Type I	X	Y	Z
Type II	Z	X	Y
Type III	Y	Z	X

**Tableau I.1:** Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b[13].

### I.5.3. L'Inverse Heusler :

On observe une structure inverse Heusler dans le cas où le numéro atomique de l'élément Y est supérieur à celui de l'élément X ( $Z(Y) > Z(X)$ ) [17], mais il peut aussi apparaître dans les composés des métaux de transition de différentes périodes.

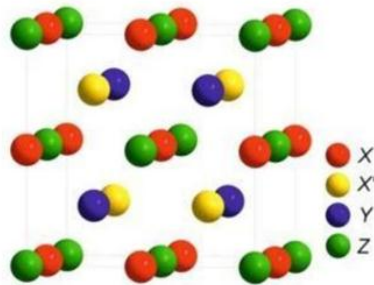
Dans tous les cas, l'élément X est plus électropositif que Y. Par conséquent, X et Z forment une structure rock salt pour réaliser une coordination octaédrique pour X. Les atomes X et les atomes Y restants occupent les sites tétraédriques à symétrie d'ordre 4. La structure est encore décrite par quatre sous-réseaux cfc qui s'interpénètrent, mais les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple. Ils sont placés sur les positions 4a (0, 0, 0) et 4d (3/4, 3/4, 3/4), tandis que les atomes Y et Z sont situés à 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4), respectivement. On distingue les alliages inverses Heusler des alliages Heusler normaux par la formule  $(XY)_2XZ$ . Cette structure inverse Heusler est souvent observée pour les matériaux à base de Mn2 avec  $Z(Y) > Z(Mn)$  comme il est illustré dans la figure (I.9). Un exemple qui a été bien étudié est le  $Mn_2CoSn$  [12].



**Figure I.9 :** alliages Heusler à base de Mn2 (régulière et inverse)[12].

**I.5.4. Les Heuslers quaternaires :**

Une nouvelle série d'alliages Heuslers quaternaires qui sont composés de 4 atomes différents avec une stœchiométrie de type 1:1:1:1, ces derniers peuvent être obtenue en remplaçant l'un des atomes X dans la formule  $X_2YZ$  par un autre atome  $X'$  [13].



**Figure I.10 :** Structure de l’alliage Heusler quaternaire (LiMgPdSn)[13].

Ces alliages ont la structure dite de type LiMgPbSb avec le groupe d’espace  $F-43m$  (No216) sous la formule chimique  $XX'YZ$ , où X, X', et Y sont des métaux de transition et Z est un élément sp. La valence des atomes X' est inférieure à la valence des atomes X, et la valence de Y est strictement inférieure à celle des deux (X et X')[13].

Trois variantes de la structure LiMgPdSn sont possibles : à savoir le type Y-(I), le type Y-(II) et le type Y-(III). On montre dans le Tableau(I.2) les différentes positions atomiques des alliages Heuslers quaternaires.

	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)
Y- type(I)	Z	X'	Y	X
Y- type(II)	Z	Y	X'	X
Y- type(III)	X'	Z	Y	X

**Tableau I.2:** Les positions des atomes pour les trois configurations possibles pour les alliages Heuslers quaternaires XX'YZ[13].

### I.6. Le comportement de Slater-Pauling :

Les alliages d'Heusler sont aussi des composés intermétalliques à base de métaux de transition et ils présentent plutôt un magnétisme localisé par rapport à un caractère itinéraire.

L'explication de l'origine du magnétisme de ces alliages est très compliquée mais leurs moments magnétiques varient selon le nombre d'électrons de valence ( $N_v$ ) et de la structure cristalline. Ce comportement est appelé Slater-Pauling [19, 20].

Le moment total des alliages half-Heusler (half- métallique) peut être estimé par la règle simple  $\mu_{tot} = Z_t - 18$  .....(I.2)

étant donné que  $Z_t$  est le nombre total d'électrons de valence, sa valeur est la somme du nombre des électrons de spin-up et de spin-down

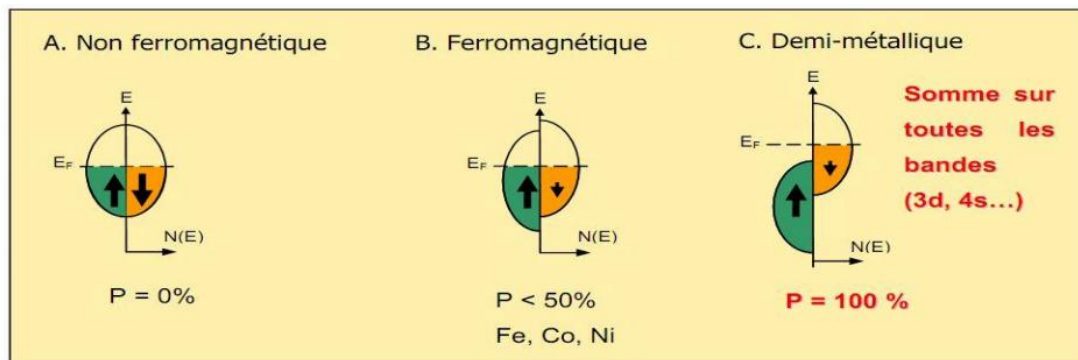
$$Z_t = N_{\uparrow} + N_{\downarrow} \text{ tandis que le moment total est comme selon : } \mu_{tot} = N_{\uparrow} - N_{\downarrow}$$

Pour les composés Heusler, il y a quatre atomes par unité de cellule conduisant à la formule :

$$\mu_{tot} = Z_t - 24 \text{ .....(I.3)}$$

### I.7. Les demi-métaux :

La première apparition du terme « demi-métal » est le début des années 1980 [21]. Dans un demi-métal, d'après De. Groot, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (« $up_{\uparrow}$  » ou «  $Dawn_{\downarrow}$  ») sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement semi-conducteur. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque la contribution des électrons autour du niveau de Fermi existe dans une seule direction de spin (up ou down).



**Figure. I.11 :** Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C). [3].

On observe que pour un matériau demi-métallique le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour une direction de spin et par une bande d'énergie pour l'autre direction.

Les demi-métaux ne doivent pas être confondus avec les ferromagnétiques forts comme le Co ou le Ni. En effet, les bandes 3d du Co ou Ni sont bien polarisées en spin à 100 % mais les bandes 4s, qui se trouvent au niveau de Fermi, ne sont pas polarisées. Des électrons « $up_{\uparrow}$ » ou « $Dawn_{\downarrow}$ » sont donc présents au niveau de Fermi. Pour obtenir un demi-métal, il faut alors une hybridation des bandes 3d et 4s pour que le niveau de Fermi ne se trouve plus dans la bande 4s. c'est pour cela qu'aucun matériau constitué d'un seul atome n'est demi-métallique. Les demi-métaux ne doivent pas non plus être confondus avec les semi-métaux, comme le bismuth, qui ont un nombre égal de trous et d'électrons du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction.

**Référence:**

- [1] F.Heusler. Verh. d. DPG, 5: 219 (1903).
- [2] R.A.de Groot and F.M. Mueller, “New Class of Materials:Half-Metallic Ferromagnets,”Phys. Rev. Lett., vol.50, no. 25, pp.2024-2027 (1983).
- [3] SASSOUI Khadidja. Contribution à l'étude théorique des propriétés physiques de quelques composés Heusler 2020.
- [4] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, Angew Chem Int Ed 46 668(2007).
- [5] M. Julliere. Physics Letters A, 54:225 –226, (1975).
- [6] M. Johnson and R. H. Silsbee... Phys. Rev. Lett., 55:1790–1793, (1985).
- [7] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Phys. Rev. Lett., 61:2472–2475, (1988).
- [8] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Phys. Rev. B, 39:4828–4830, (1989).
- [9] H. ZENASNI, « Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler », Université de Abou Bake belkaid, Telemcen, (2013).
- [10] D. Xu, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, J. Appl. Phys. 105, 07E901 (2009).
- [11]V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S.S. Naghavi, C. Felser, Phys. Rev. B 83, 184428 (2011).
- [12] HOUARI Mohammed. Étude des paramètres d'échange magnétiques dans les composés  $Ru_2MnZ$  et  $Mn_2RuZ$  ( $Z= Ge, Si, Sn$ ), mémoire de magister, Université des sciences et de la technologie – Mohamed Boudiaf. Oran. 2016.
- [13] Bahnes Aicha, Les propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des alliages de type Heuslers : Étude de premiers principes, thèse de doctorat Es-sciences, Université Abdelhamid Ibn Badis. Mostaganem. 2018.

- [14] M. Adel F. Al Alam. Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des hydrures d'intermétalliques. Thèse de doctorat. Ecole doctorale des sciences chimiques. Bordeaux. 2009.
- [15] H. ABBASSA, « Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler », Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, (2015).
- [16] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter vol. 19C. Berlin: Springer; 19 (1988) 75-184.
- [17] I. Asfour. Etude du premier principe des alliages d'Heusler sous l'effet de la température. mémoire de magister. Université de des sciences et la technologie. Oran. 2015
- [18] M. Pusej, Z. Ban, Croat Chem Acta 41 (1969) 79.
- [19] J. Slater, —The Ferromagnetism of Nickel, *Phys. Rev.*, vol. 49, no. 7, pp. 537–545, (1936).
- [20] L. Pauling, —The Nature of the Interatomic Forces in Metals, *Phys. Rev.*, vol. 54, no. 11, pp. 899–904, (1938).
- [21] Prinz, Gary A. Spin-Polarized Transport. *Physics today*, 58 (1995).



*Chapitre II :*  
*Théorie de la*  
*fonctionnelle de la*  
*densité (DFT)*

**II.1. Introduction:**

La compréhension des différentes propriétés physiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons en interaction entre eux et avec les ions. Le calcul de ses propriétés à l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. L'équation de Schrödinger devient de ce fait mathématiquement insoluble. Plusieurs approximations ont été faites pour pallier à cette situation difficile. Une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn [1]. La DFT est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides, nous l'utiliserons par conséquent dans cette étude.

**II.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin :**

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Pour un système composé  $N_e$  électrons de coordonnées  $\vec{r}_i$  et de masse  $m_e$  et charge  $e$ , et  $N_N$  noyaux de coordonnées  $\vec{R}_N$  et de nombre atomique  $Z_N$  et de masse  $m_N$ , l'équation de Schrödinger s'écrit [2], (pour des effets relativistes, nous devons employer l'équation du Dirac) :

$$(H - E)\Psi = (T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} - E)\Psi = 0 \dots\dots\dots (II. 1)$$

Où  $T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2$ ; est l'énergie cinétique des électrons.

$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\nabla_N^2}{m_N}$  ; est l'énergie cinétique des noyaux.

$V_{nn} = \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'} e^2}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|}$  ;est l'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux.

$V_{ee} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$  ;est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électron.

$V_{en} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N e^2}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|}$  ; est l'énergie potentielle de l'interaction (électrons – noyaux).

Pour connaître l'énergie et la fonction d'onde du système il faut résoudre cette équation à plusieurs variables, ce problème est connu en physique théorique sous le nom problème à

plusieurs corps, et c'est pratiquement impossible même pour les systèmes d'un nombre de particules peu élevé.

**II.3. L'approximation de Born Oppenheimer :**

Le noyau est constitué des protons et de neutrons (la masse de proton est proche à celle de neutron), la masse du proton est 1836 supérieure à celle de l'électron. Par conséquent, on peut négliger en 1ère approximation l'énergie cinétique des noyaux devant celle des électrons, c'est L'approximation dite adiabatique de Born Oppenheimer, on peut écrire la fonction d'onde dans ce cas comme [2].

$$\Psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) = \varnothing_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}, X\{\vec{R}_N\}) \dots\dots\dots(\text{II. 2})$$

Où  $\Psi_n(\{\vec{r}_i\})$  et  $(X\{\vec{R}_N\})$  sont respectivement la fonction d'onde électronique et la fonction d'onde des noyaux figés. Si on remplace l'équation (II.2) dans (I.1) on peut montrer que

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i \right) + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j<i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N'<N} \frac{Z_N Z_{N'} e^2}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N e^2}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} \varnothing_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}) \right\} = E_{el}(\vec{R}_N) \varnothing_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}) \dots\dots\dots (\text{II. 3})$$

La fonction  $\varnothing_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\})$  une fonction propre de l'hamiltonien avec la valeur propre  $E_{el}(\vec{R}_N)$  pour les positions  $(\vec{R}_N)$  des noyaux figés. Born et Oppenheimer ont montré que le mouvement des noyaux est régi par l'équation suivante :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} + E_{el}(\vec{R}_N) X(\{\vec{R}_N\}) E_{nucl} X(\{\vec{R}_N\}) \right] \dots\dots\dots (\text{II. 4}).$$

Où  $E_{el}(\vec{R}_N)$  est l'énergie électronique évaluée par l'équation (II.3) et  $l$ , est l'énergie des noyaux. Cependant, numériquement, pour décrire la fonction d'onde nous avons besoin des points de l'ordre de  $M^N$  (où  $M$  est le nombre de décompositions de l'espace, et  $N$  est le nombre d'électron). Ainsi la description directe pour une telle fonction d'onde est pratiquement impossible, excepté par quelques méthodes statiques (méthodes de Monte Carlo quantique).

**II.3. L'approximation de Hartree-Fock :**

L'approximation de Born-Oppenheimer montre que la fonction d'onde des électrons doit satisfaire l'équation stationnaire de Schrödinger [3] :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \dots\dots\dots (II. 5)$$

En remplaçant l'hamiltonien  $H_e$  par son expression, la relation (II.5) devient :

$$\left[ \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \right) + \frac{1}{2} = \sum_{i \neq j} U_{ij} + \sum_{i,\alpha} U_{i\alpha} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \dots\dots\dots (II. 6)$$

Cette dernière équation peut être résolue pour une seule particule. Les interactions n'existantes pas entre les électrons ( $U_{ij} = 0$ ), on peut décomposer, dans ces conditions, l'équation (II.6) en un système de plusieurs équations. Cependant, il faut trouver un moyen mathématique qui permette de tenir compte des interactions électroniques tout en conservant le système d'électrons indépendant. Dans ce but, Hartree a introduit un champ extérieur dont lequel chaque électron peut se mouvoir indépendamment des autres.

Ainsi, l'hamiltonien peut être mis sous la forme suivante :

$$H_e = \sum_{i=1}^n H_i \dots\dots\dots (II. 7)$$

Où l'hamiltonien correspondant à l'électron (i) vaut :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + V(r_i) \Omega_i(r_i) \dots\dots\dots (II. 8)$$

$\Omega_i(r_i)$  représente l'énergie potentielle d'un électron (i) soumis à l'action du champ moyen produit par tous les autres électrons et  $V(r_i)$  représente l'énergie potentielle de cet électron dans le champ moyen produit par tous les noyaux du cristal. Puisque l'hamiltonien ne renferme plus de termes représentant les énergies d'interactions des électrons, la forme de la fonction d'onde totale est le produit de fonctions d'onde de chacun des électrons.

Par conséquent, l'énergie est la somme des énergies de tous les électrons :

$$\Psi_e(r_1, r_2, r_3 \dots, r_N) = \prod_i \Psi_i(r_i) \dots\dots\dots (II. 9)$$

$$E_e = \sum_i E_i \dots\dots\dots (II. 10)$$

**II.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):**

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre-elles, sont exprimées en fonction de la densité électronique. Historiquement, les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas [4], et Fermi [5], en 1927. Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964 [1], qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

**II.5.1. L'approche de Thomas-Fermi Dirac:**

Cette modèle de Thomas-Fermi, laquelle considère l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité de ces électrons  $\rho(r)$ . Cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi (1927), utilisent l'expression locale de l'énergie cinétique et l'énergie d'échange et de corrélation du gaz d'électrons homogène considéré comme un ensemble de fermions indépendants à la température  $T=0^\circ\text{k}$  pour construire les même quantité pour le système inhomogène sous cette façon:

$$E = \int \varepsilon_i[\rho(r)]dr \dots\dots\dots (II.11)$$

$$\text{La densité du gaz homogène: } \rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{h^2}\right)^{\frac{2}{3}} E_f^{\frac{3}{2}} \dots\dots\dots (II.12)$$

Avec:  $E_f$  est l'énergie de Fermi. L'énergie cinétique du gaz homogène:

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \dots\dots\dots (II.13)$$

De(I.11) et (I.12), on obtient la densité d'énergie cinétique comme suit :

$$T = \frac{3h^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} \dots\dots\dots (II.14)$$

L'énergie cinétique de Thomas-Fermi par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité  $\rho$  des électrons donnée comme suit :

$$T_{TF} = \int T dr \Rightarrow T_{TF} = \frac{3h^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr \dots\dots\dots (II.15)$$

Donc l'énergie totale d'un système d'électrons :

$$E = \frac{3h^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr + \int V(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \dots\dots\dots(\text{II.16})$$

**II.5.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn:**

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn [6] ,(1964). Les deux théorèmes sont comme suit:

**Théorème 01** :L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules  $\rho(\vec{r})$  pour un potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$  donnée. Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. En conséquence, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental,  $\rho_0$ , comme suit :

$$E = \langle \phi | H | \phi \rangle = F[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})dr \dots\dots\dots(\text{II. 17})$$

$$F[\rho] = \langle \phi | U + T | \phi \rangle \dots\dots\dots (\text{II.18})$$

T et U sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur. on fait appel à l'approximation de Hartree, on trouve :

$$F[\rho] = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} drdr' + G[\rho] \dots\dots\dots(\text{II. 19})$$

$G[\rho]$ : représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique  $F[\rho]$  et  $G[\rho]$  sont valables quelque soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

**Théorème 02** :La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie:

$$E[\rho_0] = \text{Min}E(\rho) \dots\dots\dots(\text{II. 20})$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie  $E[\rho]$ , et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette

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

**II.5.3. Approche de Kohn-Sham :**

On vient de voir que l'expression de la fonctionnelle de l'énergie cinétique dans (II.14) est inconnue. Pour pallier à ce problème Kohn et Sham ont proposé, en 1965, de remplacer le système réel de particules en interaction par un système fictif sans interaction et qui possède une densité électronique identique que le système réel. Dans ce cas l'opérateur de l'énergie cinétique sera

connu. La fonctionnelle exacte d'énergie prend la forme suivante [7]:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{xc} \dots \dots \dots (II.21)$$

Où

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} drdr'$$

est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons,

$$V_{ext}[\rho] = \sum_{i=1}^{N_n} \int \frac{z_i \rho(\vec{r})}{|r-R_i|}$$

est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, L'énergie cinétique de l'état fondamentale  $T_0[\rho]$  de notre système fictif est :

$$T_0 = \sum_{i=1}^{N_e} \int \phi_i^{KS}(r) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right) \phi_i^{KS}(r) dr \dots \dots \dots (II. 22)$$

Où  $\phi_i^{KS}$  sont les orbitales de Kohn et Sham. La densité électronique de système est :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i^{KS}|^2 \dots \dots \dots (II. 23)$$

L'énergie cinétique du système réel prend la majeure partie de l'énergie cinétique exacte. La différence entre les énergies cinétiques du système réel et du système fictif de l'état fondamental

$$\Delta T = T_{réel} - T_0$$

est petit devant  $T_{réel}$

Le dernier terme de l'équation (II.21) s'appelle la fonctionnelle de l'échange-corrélation.

Il est constitué de deux termes l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation et il contient :

la différence,  $\Delta T$ , entre l'énergie cinétique du système,  $T_{réel}$ , et l'énergie cinétique calculée à partir du système fictif. Les orbitales de Kohn-Sham qui minimisent l'énergie totale doivent

satisfaire à l'équation mono-électronique :

$$H^{KS} \phi_i^{KS} = E_i \phi_i^{KS}(r) \dots\dots\dots (II. 24)$$

$$(T + V_{ee} + E_{xc} + V_{ext}) \phi_i^{KS}(r) = E_i \phi_i^{KS}(r) \dots\dots\dots (II. 25)$$

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_{i=1}^{N_n} \int \frac{Z_i \rho(r)}{|r-R_i|} dr + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(r) \right] \phi_i^{KS}(r) = E_i \phi_i^{KS}(r) \dots\dots\dots (II.26)$$

$V_{xc}$  Est le potentiel d'échange corrélation qui est la dérivée de la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \dots\dots\dots (II. 27)$$

Les fonctionnelles  $E_{xc}$  sont souvent exprimés en termes de densité d'énergie qui dépend de la densité d'électrons :

$$E_{xc} \rho(r) = \int [\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \dots\dots\dots (II. 28)$$

Si nous connaissons la fonctionnel exacte  $E_{xc}$  l'approche Kohn-Sham doit être une théorie exacte.

Sachant que :

$$E_{xc}[\rho(r)] = E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)] \dots\dots\dots (II. 29)$$

**II.5.4. Solution de l'équation de Kohn Sham:**

Les différentes méthodes de calcul de la structure de bandes sont fondées sur la DFT et sont classifiées selon les représentations utilisées pour la densité, le potentiel, et les orbitales de Kohn et Sham. Dans la méthode LMTO, les orbitales de Kohn et Sham peuvent être écrites sous la forme:

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{i\alpha}(\vec{r}) \dots\dots\dots (II.30)$$

Où  $\phi_\alpha(\vec{r})$  sont les fonctions de base et  $C_{i\alpha}$  les coefficients de développement. La solution de l'équation de Kohn-Sham est obtenue pour les coefficients qui minimisent l'énergie. En cohérente, jusqu'à minimisation de l'énergie totale:

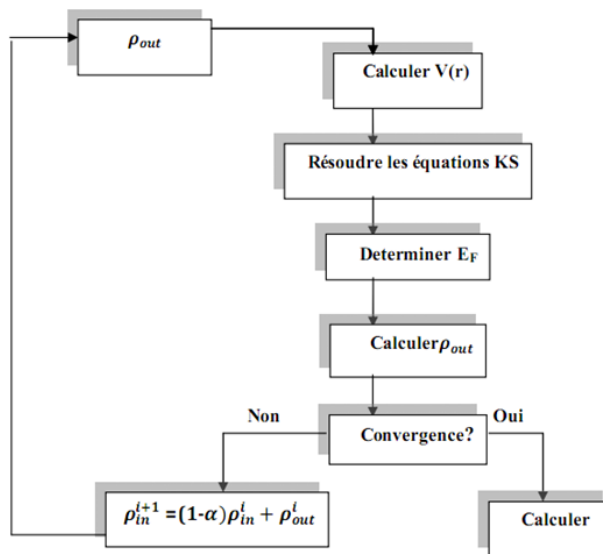
$$(H-E_i O)C_i = 0 \dots\dots\dots (II. 31)$$



Où H est l'hamiltonien de Kohn-Sham et O la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II. 28).

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \rho_{out}^i \dots \dots \dots (II.32)$$

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



**Figure.(II.1) :** Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

## II.6.La fonctionnelle d’échange-corrélation :

La fonctionnelle d’échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus du calcul auto cohérent, de la différence d’énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l’énergie et du potentiel d’échange-corrélation repose sur un certain nombre d’approximations qui sont la LDA et la GGA.

### II.6.1. L’approximation de la densité locale (LDA):

L’approximation la plus simple de l’énergie d’échange-corrélation est celle de la densité locale (LDA). L’idée de LDA est de substituer la densité électronique d’un système réel par celle d’un gaz d’électrons homogène. En autre terme, on suppose que dans une petite

région spatiale, la distribution de charges d'un gaz non- homogène à une densité similaire à une distribution de charges d'un gaz homogène.

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]d^3\vec{r} \dots\dots\dots(\text{II. 33})$$

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

Généralement, la dépendance de potentiel d'échange et de corrélation est de la forme :

$$V_x = Cx\rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}}\dots\dots\dots(\text{II.34})$$

**II.6.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA):**

Pour améliorer certains nombres de problème de la LDA pour certaines applications, il faut introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, c. à. d tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Cette amélioration est connue sous le nom de L'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation) [7]. Ainsi la fonctionnelle ,  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, la contribution de ,  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  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 non uniforme. Elle s'écrit de la forme:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]d^3\vec{r} \dots\dots\dots(\text{II.35})$$

Où  $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

## **II.7. La méthode de calcul utilisé FP-LMTO :**

### **II.7.1. Introduction :**

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points :

1- L'utilisation des fonctions de base d'atome centre qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.

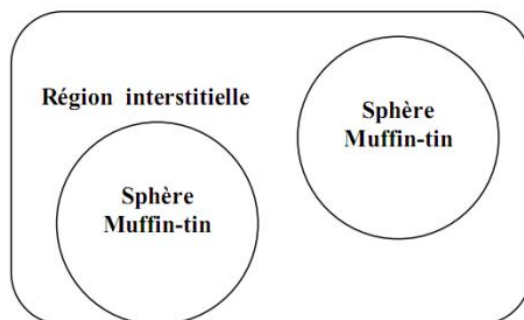
2- L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau. De façon générale, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début.

Pour la méthode (LMTO), l'équilibre n'ai aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique est employée.

### **II.7.2. L'approximation Muffin-Tin (MT) :**

L'approximation Muffin-Tin consiste à découpler le cristal en deux régions :

Des sphères appelées sphère Muffin-Tin [9], englobent chaque atome où le potentiel est supposé à symétrie sphérique. Des zones interstitielles (ZI) où le potentiel est lisse où variant très lentement



**Figure II.2 :** Potentiel Muffin-Tin.

**II.7.3. Instruction de base :**

Dans le paragraphe précédent on a décrit l'approximation Muffin-tin qui suppose que l'espace cristallin est divisé en sphère d'atomes centrés et la région constante c'est la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(\hat{r}) \dots\dots\dots(\text{II.36})$$

$$V_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(\hat{r}) \dots\dots\dots(\text{II.37})$$

L'équation de Schrödinger est résolue en termes de principe vibrationnel :

$$(-\nabla^2 + V - E_{K\lambda})\psi_{K\lambda} = 0 \dots\dots\dots(\text{II.38})$$

$$\psi_{K\lambda}(r) = \sum_{LK\tau} A_{LK\tau}^{K\lambda} \chi_{LK\tau}^K(r) \dots\dots\dots(\text{II.39})$$

Et le problème de la valeur propre est: [9].

$$\sum_{LK\tau} (\langle \chi_{L'K'\tau'}^K | -\nabla^2 + V | \chi_{LK\tau}^K \rangle - E_{K\lambda} \langle \chi_{LK\tau}^K | \chi_{L'K'\tau'}^K \rangle) A_{LK\tau}^{K\lambda} \dots\dots\dots(\text{II.40})$$

**I.7.3.1. Fonction de base :**

L'espace set divisé en sphère muffin-tin chevauchées (où légèrement chevauchées) entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle  $\Omega_{int}$ .

A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en termes de solutions numériques de l'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multipliées par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie  $\varepsilon_v$

Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de Helmholtz:

$$(-\nabla^2 - \varepsilon)f(r, \varepsilon) = 0 \text{ avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne } \varepsilon_v = K_v^2$$

En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de  $K_v^2 + 0$

Dans les développements de la méthode LMTO pour un potentiel de forme arbitraire (full potentiel), plusieurs ensembles de bases kappa sont normalement utilisées afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème. La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (full potentiel) dans le calcul est l'utilisation du principe variationnel.

Quelques différentes techniques ont été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode MTO. Elles incluent les transformée de Fourier dans les régions interstitielles, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonction de Hankel aussi bien que des calculs directs de la densité de charge dans la représentation tight-binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques.

De ce fait, est développée la technique (linear-response LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier.

Les ondes planes partielles ou orbitales muffin-tin sont définies dans l'espace entier : [9].

$$\chi_{LK\tau}(r_\tau) = \begin{cases} \phi_{LK\tau}^H(r_\tau) & r_\tau < S_\tau \\ H_{LK\tau}(r_\tau) & r_\tau > S \end{cases} \dots\dots\dots (II.41)$$

Où  $H_{LK\tau}(r_\tau)$  est construite à partir de la combinaison linéaire  $v$  et  $v$  avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

**I.7.4. Sphères Muffin-Tin :**

Les fonctions de base de la méthode LMTO s'obtiennent à partir de la somme de BLOCH de ces ondes partielles :

$$\chi_{LK\tau}(r_\tau) = \sum_R e^{iKR} \chi_{LK\tau}(r - R - \tau) = \phi_{LK\tau}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{iKR} H_{LK\tau}(r - R - \tau) \dots\dots (II.42)$$

L'utilisation du théorème d'addition permet d'avoir la relation suivante :

$$\sum_R e^{iKR} H_{LK\tau}(r - R - \tau) = \sum_{L'} J_{L'K|\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^K(K) \dots\dots\dots (II.43)$$

Pour que les constantes de la structure se stabilisent et la valeur de

$$\gamma_{l\tau} = \frac{1}{Sr(2l + 1)}$$

on obtient :  $\chi_{LK\tau}^K(r_\tau) = \phi_{LK\tau}^H(r_\tau)\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'L''K''\tau''} J_{L'L''K''\tau''}(r_\tau)\gamma_{L''\tau''}\delta_{L''\tau''L\tau}^K(K) \dots \dots \dots$ (II.44)

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que :

$J_{LK\tau}(r_\tau) \rightarrow \phi_{LK\tau}^J(r_\tau)$  Ou  $\phi_{LK\tau}^J(r_\tau)$  est une combinaison linéaire de  $\Phi_v$  et  $\Phi_v$  avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère. Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont réécrites sous la forme suivante :

$$\chi_{LK\tau}^K(r_\tau) = \phi_{LK\tau}^H(r_\tau)\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \phi_{L'K'\tau'}(r_\tau)\gamma_{L'\tau'}S_{L'\tau'L\tau}^K(K) \dots \dots \dots$$
(II.45)

Dans la région interstitielle les fonctions de base sont définies comme suit :

$$\chi_{LK\tau}^K(r_\tau) = \phi_{LK\tau}^H(r_\tau)\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'K'\tau'}(r_\tau)\gamma_{L'\tau'}S_{L'\tau'L\tau}^K(K) \dots \dots \dots$$
(II.46)

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\phi_{LK\tau}^H(r_\tau) = a_{LK\tau}^H\phi_{LK\tau}(r_\tau, E_V) + b_{LK\tau}^H\dot{\phi}_{LK\tau}(r_\tau, E_V) \dots \dots \dots$$
(II.47)

$$\phi_{LK\tau}^J(r_\tau) = a_{LK\tau}^J\phi_{LK\tau}(r_\tau, E_V) + b_{LK\tau}^J\dot{\phi}_{LK\tau}(r_\tau, E_V) \dots \dots \dots$$
(II.48)

$$a_{LK\tau}^H = +w\{\dot{\phi}_{LK\tau}H_{LK\tau}\} \dots \dots \dots$$
(II.49)

$$b_{LK\tau}^H = -w\{\phi_{LK\tau}H_{LK\tau}\} \dots \dots \dots$$
(II.50)

$$a_{LK\tau}^J = +w\{\dot{\phi}_{LK\tau}H_{LK\tau}\} \dots \dots \dots$$
(II.51)

$$b_{LK\tau}^J = -w\{\phi_{LK\tau}H_{LK\tau}\} \dots \dots \dots$$
(II.52)

Avec  $w_{f,g} = S^2(fg - fg)$

et les coefficients  $a_{LK\tau}$  et  $b_{LK\tau}$  fournissent un lissage similaire avec  $\varphi_{\tau LK}$ .

Les propriétés d'ortho-normalisation sont :

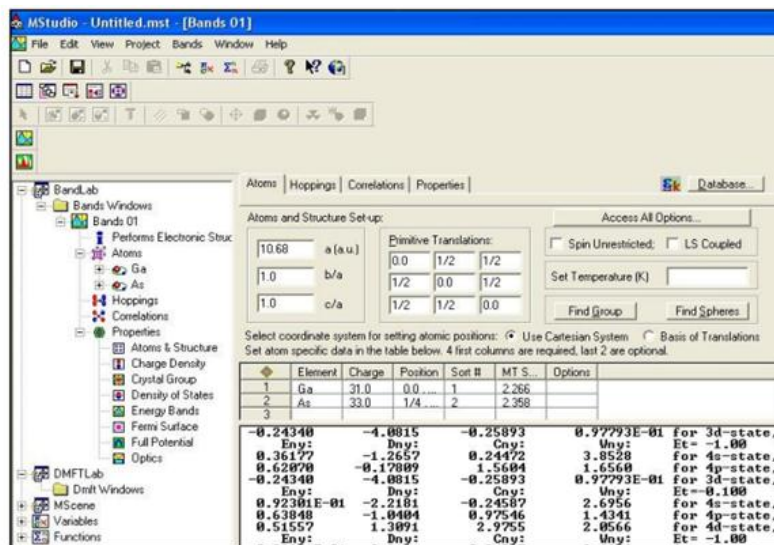
$$\int_0^{S\tau} \phi_{VLK\tau}^2(r)r_\tau^2 dr_\tau = w\{\phi_{VLK\tau}\phi_{VLK\tau}\} = 1 \dots \dots \dots$$
(II.53)

$$\int_0^{S\tau} \phi_{VLK\tau}^2(r)\phi_{VLK\tau}(r)r_\tau^2 dr_\tau = 0 \dots \dots \dots$$
(II.54)

**II.8. Le code de calcul MStudio Mindlab :**

Mindlab est le premier logiciel scientifique pour les systèmes Windows qui effectue des calculs de structure électronique des solides. Ce programme est né par une collaboration de « Université de Californie, Davis», « Physical Institute, Moscow » et « Département of Physics, New Jersey Institute of Technology ». Ce code est une implémentation de la méthode FP-LMTO pour le calcul des plusieurs propriétés ; en se basant sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT).

Le code Mindlab utilise des différentes bibliothèques ; la bibliothèque BandLab pour effectuer des calculs de l'énergie totale et la structure de bande, une bibliothèque DMFTLab pour résoudre mode impureté et la bibliothèque MScene pour la visualisation des différentes propriétés calculées. Toutes ces bibliothèques sont liées entre eux d'une manière dynamique MStudio.[10]



**Figure.II.3:** Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab [8].

## ***Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)***

---

Un ensemble de propriétés qui peuvent être calculés par ce programme :

- (1) Calcul du groupe d'espace.
- (2) La structure de bande électronique.
- (3) La densité d'état : Mindlab calcule et visualise densités d'états.
- (4) Hoppings: pour le cas des liaisons fortes.
- (5) les propriétés optiques (E1, E2, et de spectres de perte d'énergie des électrons).
- (6) Visualisations 2D de la densité de charge et le Full potentiel.
- (7) Visualisation 3D contour de la densité de charge, Full potentiel, les surfaces de Fermi.
- (8) Visualisation de structure cristalline.



**Références:**

- [1] S. Baroni, P. Pavone, P. Gianozzi, S. de Gironcoli and E. Molinari, in light scattering in Semiconductor Structure and Super lattices, ed. D. J. Lockwood and J. F. Young, Nato Advanced Study Institutes Ser. B, Plenum Press, New York (1990).
- [2] P. Giannozzi, S. Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni, *Phy. Rev. B* 43 (1991) 7231.
- [3] Arup. Banerjee and Manoj. K. Harbola, *Paramana Journal of Physics*, Vol. 49. No. 5. November (1997) 455.
- [4] L.H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Sos.* 23, 542 (1927).
- [5] E.Z. Fermi, *Phys.* 48,73 (1928).
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136,864 (1964).
- [7] W. Kohn and L. J. Sham *Phys.Rev* 140 (4A) 1133 (1965).
- [8] W.H. Wang, M. Przybylski, W. Kuch, L.I. Chelaru, J. Wang, Y.F. Lu, J. Barthel, H.L. Meyerheim, J. Kirschner, *Phys.Rev.* B71(2005)144416.
- [9] D.E. Kerroum, étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des chalcopyrites  $CuInX_2$  ( $X=S, Se, Te$ ), mémoire de magister en physique, Université des sciences et de la technologie Mohmed Boudiaf. Oran. 2013.
- [10] [WWW.physics.ucdavis.edu/mindlab/](http://WWW.physics.ucdavis.edu/mindlab/).

# **Résultats et discussions**

### III.1. Introduction :

Le développement rapide de l'électronique de spin [1-2] a fourni de grande slogans motivation pour construire de nouveaux matériaux magnétiques. particulièrement intéressant, les demi -métaux sont des composés pour lesquels une seule direction de spin présente un gap au niveau de Fermi (EF), tandis que l'autre est métallique et, docn peut présenter une polarisation de spin de 100%. Le comportement de matériaux demi -métalliques ferromagnétiques (DMFs) a été prédit par de Groot et al. [3] sur la base des calculs de bandes pour les alliages Heusler.

Dans ce mémoire notre choix est tombé sur le  $Co_2VSn$ : un matériau appartenant à la famille des Heusler de type  $X_2YZ$  se cristallise dans le groupe d'espace cubique (groupe d'espace N° 225) [4]  $Fm\bar{3}m$  [4]. connu pour son caractère demi-métallique.

Notre travail est basé sur des calculs ab-initio des propriétés structurales, électroniques, et magnétiques. Celles-ci nous permettent une bonne compréhension de ce type de matériau.

### III.2. Résultats et discussions :

#### III.2.1. Détails des calculs :

Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques sont calculées par une méthode ab-initio basée sur la méthode des Full Potential  $\bar{R}$ Linearized Muffin Tin Orbitals, sous le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [5,6], implémentée dans le code LMTART qui permet de calculer l'énergie totale, la densité et la structure de bande des cristaux, Pour déterminer le potentiel d'échange et corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Dans cette étude nous sommes intéressés pour les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du matériau  $Co_2VSn$  dans la température ambiante et pression nulle ( $P = 0\text{GPa}$ ).

Le Tableau III.1 regroupe les valeurs des rayons RMT, le nombre des K points et les énergies de coupure en Rydberg utilisées dans nos calculs [7].

Matériaux	RMT(Co)	RMT(V)	RMT(Sn)	$E_{cut-off}$ (Ry)	K points
<b><i>Co<sub>2</sub>VSn</i></b>	2.3740	2.5670	2.5670	<b>155.1888</b>	<b>12050</b>

**Tableau III.1:** RMT des différents sites atomiques donnés en u.a, les k points et les énergies de coupure.

### III.2.2. La structure cristalline du composé *Co<sub>2</sub>VSn* :

Les alliages Full-Heusler ont une formule de  $X_2YZ$ . Le composé *Co<sub>2</sub>VSn* se cristallise dans une structure le groupe d'espace cubique  $Fm\bar{3}m$  (groupe d'espace N° 225) [4].

En général Co et V sont des atomes de métaux de transition et Sn est un élément du groupe principale [4].

Nous avons effectué un calcul auto cohérent pour la détermination de l'énergie totale pour nos composé *Co<sub>2</sub>VSn* dans les différentes phases magnétique (les structure: *Cu<sub>2</sub>MnAl* et *Hg<sub>2</sub>MnAl*, et les deux phases sans spin et avec spin) , afin de déterminer la phase et la structure la plus stable.

Pour la phase heusler (ou la phase *Cu<sub>2</sub>MnAl*) ; les position des atomes sont :

(Sn) : (0,0,0)

(Co) : (1/4,1/4,1/4)

(V) : (1/2,1/2,1/2)

(Co) : (3/4,3/4,3/4)

Pour la phase inverse heusler (ou la phase *Hg<sub>2</sub>MnAl*) : les position des atomes sont :

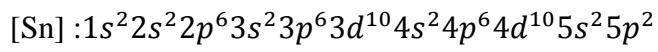
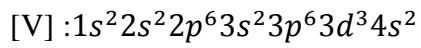
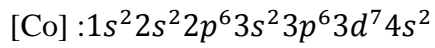
Co : (0,0,0)

Co : (1/4,1/4,1/4)

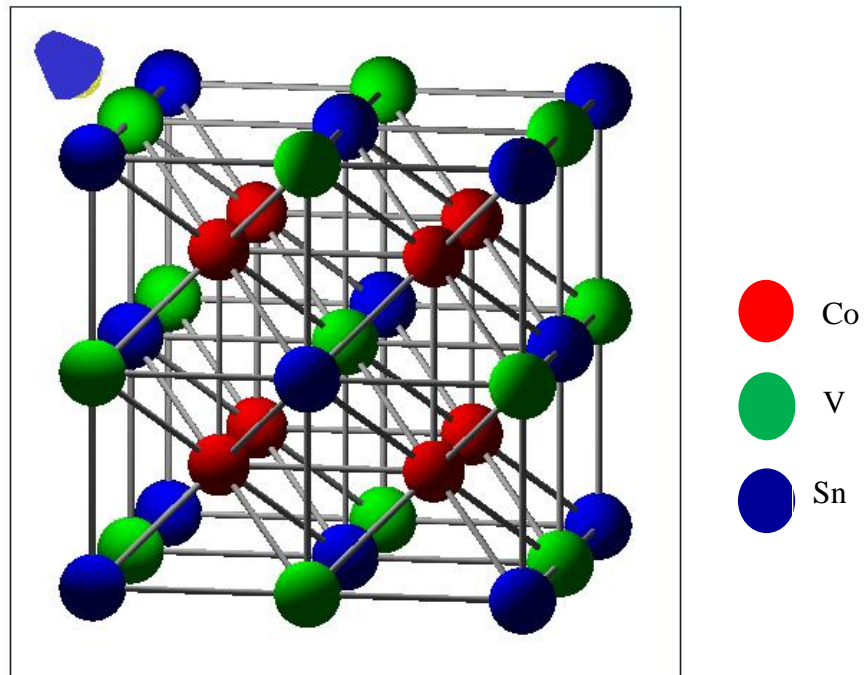
V : (1/2,1/2,1/2)

Sn : (3/4,3/4,3/4)

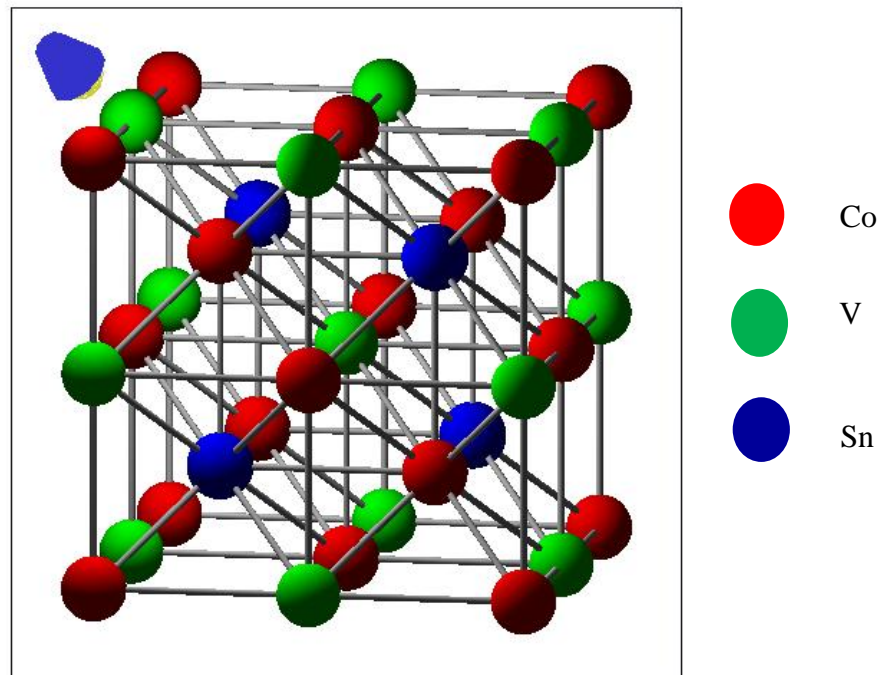
La configuration électronique de chaque élément est :



La représentation de la structure cristalline de composés  $Co_2VSn$  dans les deux phases est schématisée dans la figure III.1.



$Cu_2MnAl$  – structure heusler



$Hg_2MnAl$  – structure inverse heusler

**Figure. III.1:** la structure cristalline de composé  $Co_2VSn$  dans les deux phases heusler ( $Cu_2MnAl$ ) et inverse heusler ( $Hg_2MnAl$ )

Les vecteurs primitifs de la maille élémentaire de la structure représentée sur la figure (III-1) sont :

$$(0,1/2,1/2), (1/2, 0,1/2), (1/2,1/2,0)$$

### III.2.3. Les propriétés structurales du composé $Co_2VSn$ :

Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés structurales de nos composé. Ce genre La recherche est très importante car elle recueille des informations sur la structure

Matériaux microscopiques, donc un impact relativement important sur la prédiction des autres propriétés.

#### III.2.3.1. Détermination des paramètres structuraux :

La première étape importante dans nos calculs est la détermination des propriétés structurales de l'alliage  $Co_2VSn$  pour deux états (avec spin et sans spin) dans les deux phases heusler et inverse heusler. Ce calcul nous permet d'optimiser les grandeurs nécessaires aux calculs des autres propriétés : électroniques, optiques, thermiques...etc. On commence par le

calcul de l'énergie totale d'une façon auto-cohérente. Pour déterminer les paramètres de structure des matériaux à l'équilibre statique, à savoir les paramètres de maille  $a_0$ , le module de compression  $B_0$  et sa dérivée  $B'$ . pour cela on a calculé l'énergie  $E(V)$  en fonction de volume  $V$ , puis on a ajusté les points  $E(V)$  calculés par l'équation d'état de Murnaghan [8]. Cette équation a la forme suivante :

Où  $V_0$  est le volume à l'équilibre de la maille élémentaire.

$E(V)$  représente l'énergie en fonction du volume  $V$ .

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[ V \cdot \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) [9].$$

Le module de compression est déterminé au minimum de la courbe  $E(V)$  par

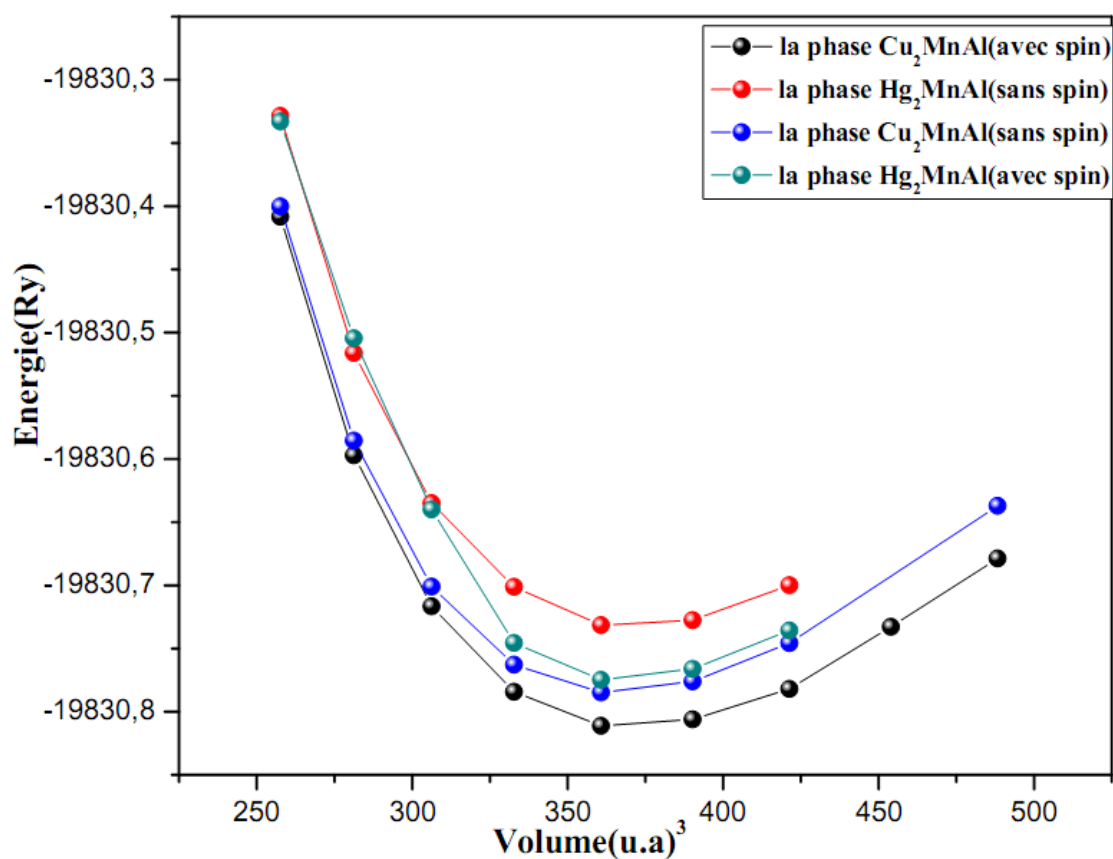
la relation : [10]

$$B = \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

### III.2.3.2. La stabilité structurale de composé $Co_2VSn$ :

Nous avons effectué un calcul auto cohérent pour la détermination de l'énergie totale en fonction du volume, puis en ajustant les données à l'équation d'état de Murnaghan, pour nos composé  $Co_2VSn$  dans les différentes phases magnétique, ( spin et sans spin), et pour les deux structures ( $Cu_2MnAl$ ) et ( $Hg_2MnAl$ ).

Pour trouver la structure la plus stable pour le composé  $Co_2VSn$  il faut rassembler et tracer les courbes de l'énergie en fonction de volume comme il est représenté dans la figure(III.2) et la structure la plus stable est celle qui aura le moindre d'énergie à l'équilibre statique.



**Figure. III.2 :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume entre les deux phases  $Cu_2MnAl$ (heusler) et  $Hg_2MnAl$ (inverse heusler) avec et sans spin polarisé pour le composé  $Co_2VSn$ .

Les valeurs des paramètres de maille  $a_0$ (Å) , les modules de compressibilité

$B_0$  (GPa) et ces dérivé  $B'$ , ainsi que l'énergie minimale  $E_0$ (Ry) pour les quatre phases sont regroupés au Tableau. III.2 et sont comparer par les valeurs expérimentales et d'autres calculs théoriques :



$Co_2VSn$	$a_0(\text{Å})$	B(GPa)	B'	$E_{TOT}(\text{Ry})$
Nos calculs : ( $Hg_2MnAl$ ) Inverse Heusler sans spin	5.958	170.56	3.89	-19830.73266
Nos calculs : ( $Cu_2MnAl$ ) Heusler sans spin	5.931	176.00	4.38	-19380.78465
Nos calculs : ( $Hg_2MnAl$ ) Inverse Heusler avec spin	5.974	176.43	4.40	-19830.78114
Nos calculs cas : ( $Cu_2MnAl$ ) Heusler avec spin	5.957	170.85	4.24	-19830.81195
Expérimental	5.980			
Autres	6.026 [12] 6.022 [15] 5.980 [16]	177.26 [12] - -	4.68 [12] - -	-

**Tableau. III.2 :** Les valeurs des paramètres de maille  $a_0(\text{Å})$ , les modules de compressibilité  $B_0(\text{GPa})$  et ces dérivé B', ainsi que l'énergie minimale  $E_0(\text{Ry})$ .

A partir du Tableau. III.2 on vois que :

- ✓ le composé  $Co_2VSn$  a l'énergie minimale pour la phase avec spin et la structure  $Cu_2VSn$
- ✓ La valeur de paramètre de la maille est en accord avec la valeur expérimentale et les valeurs des autres calculs disponibles pour la structure la plus stable.

### III.2.4. Les propriétés électroniques du composé $Co_2MnAl$ :

Dans cette partie, nous sommes intéressés au calcul des structures de bandes relatives et la densité d'états de l'alliage  $Cu_2MnAl$ .

Les calculs des résultats sont obtenus à l'aide de l'approximation du gradient généralisé (GGA) Pour les systèmes magnétiques, les calculs à spins polarisés sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin-up et spin-down séparément [11].

**III.2.4.1. La structure de bande:**

En physique du solide, la théorie des bandes d'énergie est un modèle 1 de la valeur d'énergie qu'un électron solide peut y absorber. D'une manière générale, ces électrons ne peuvent obtenir que la valeur d'énergie contenue dans un certain intervalle, et ces intervalles sont séparés par une bande interdite (ou bande interdite). Cette modélisation conduit à une discussion sur les bandes d'énergie ou les structures de bandes d'énergie.

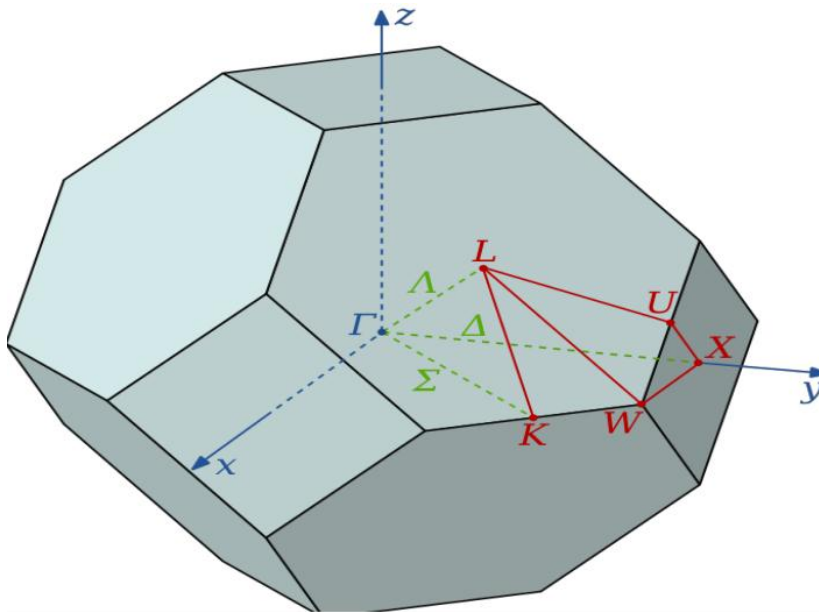
Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées [8].

Rappelons que la première zone de Brillouin de la structure cubique à faces centrées forme d'un octaèdre tronqué. Le centre de la zone de Brillouin est noté  $\Gamma$ , les trois directions de haute symétrie sont [100], [110], [111] [10].

Direction [100] :  $\Gamma \# X \Delta$

Direction [110] :  $\Gamma \# L \Lambda$

Direction [111] :  $\Gamma \# K \Sigma$  [12].



**Figure. III.3:** Première zone de Brillouin d'un réseau cfc [7].

On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence en un point précisé et le minimum de la bande de conduction au même point ou un autre.

Les résultats sont présentés dans les deux figures suivantes pour la spin up et la spin down:

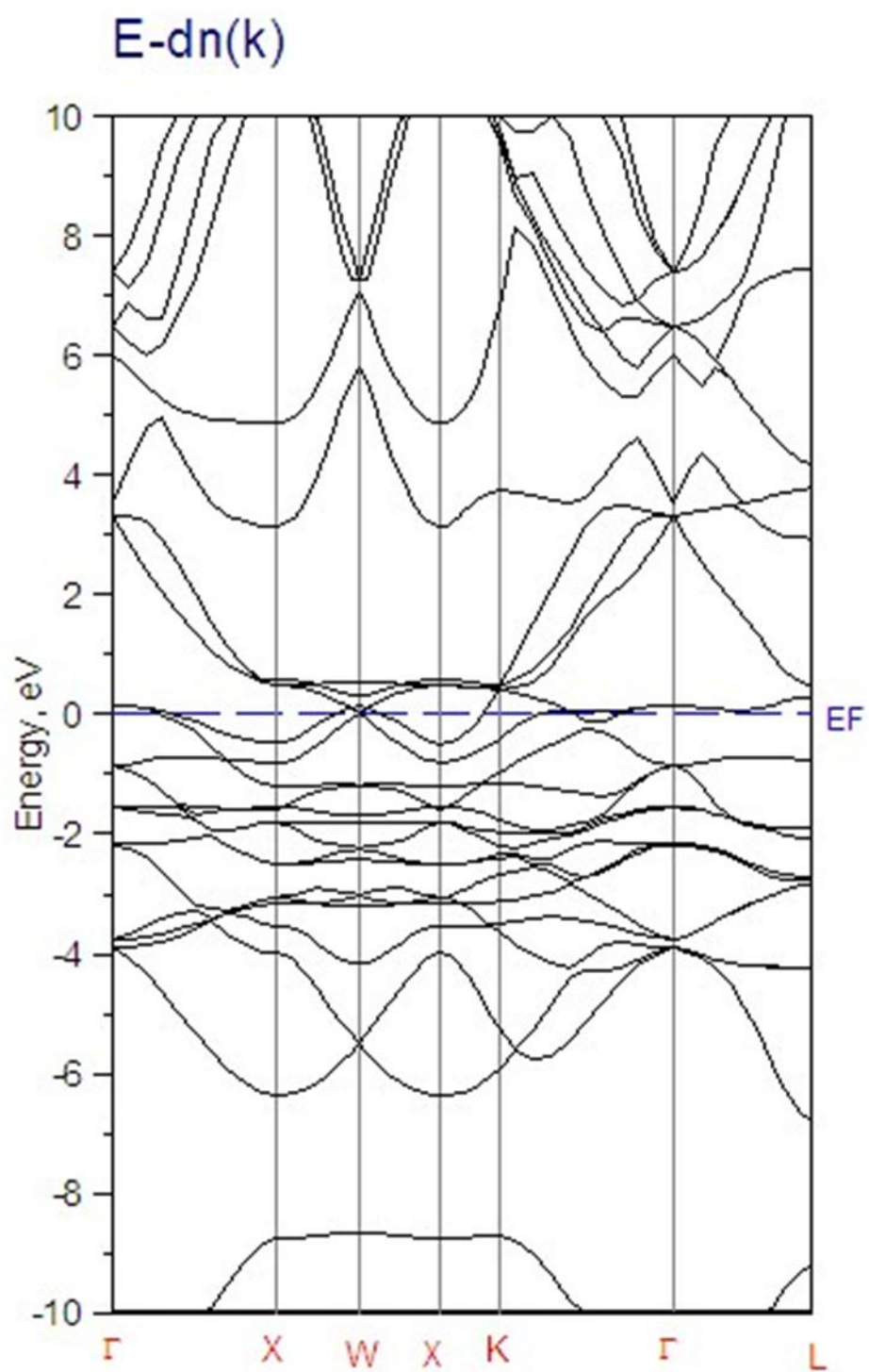


Figure. III.4. : La structure de la bande de  $Co_2VSnd$  dans le cas spin Dn.

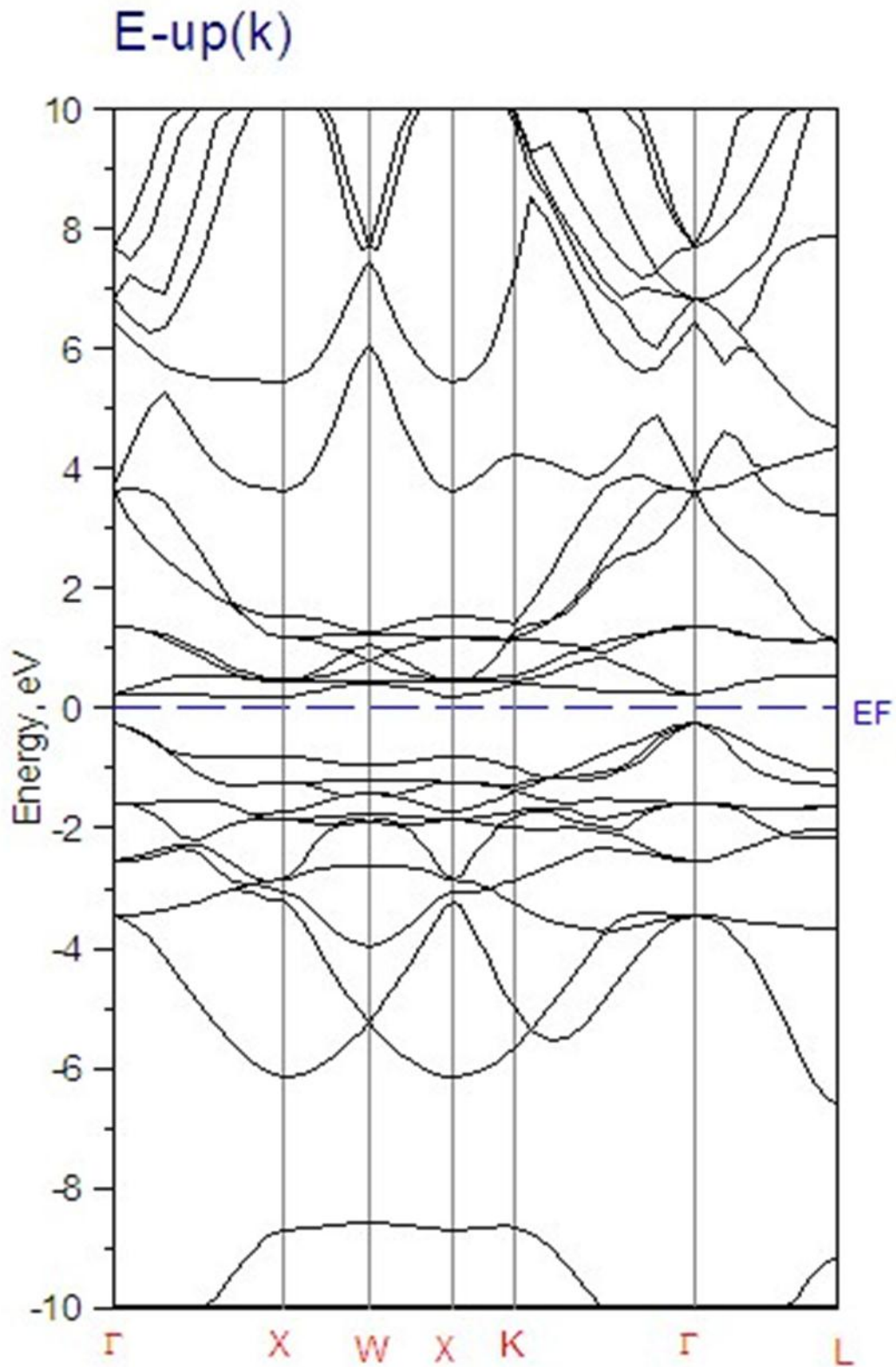


Figure. III.5. : La structure de la bande de  $Co_2VSnd$  dans le cas spin Up.

Nous avons étudié les structures de bandes de spin up et de spin down de composé  $Co_2VSn$  en utilisant les structures cristallines optimisées sous l'effet de la pression et la température.

Les figures (III.4) et (III.5) montrent les structures de bandes du composé  $Co_2VSn$  à  $P = 0$  GPa. Le chemin suivi pour tracer les deux structures de bandes est : T X V X K T L.

Nous avons constaté que d'une part la structure de bande de spin majoritaires (up) de ce composé montre la présence d'un gap énergétique. En physique des semi-conducteurs : la différence d'énergie entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction est appelée gap énergétique. La valeur de ce gap énergétique à pression nulle est : 0.69 eV et le niveau de Fermi  $E_f$  est ajusté pour  $E_f = 0$  eV ; et il est de nature directe.

D'autre part, la structure de bande de spin minoritaires (Down) montrent un chevauchement entre les bandes de valence et de conduction (on peut remarquer l'absence du gap énergétique), donc dans cette direction de spin, ce matériau présente un comportement métallique (voir Figure.III.4). Le niveau de Fermi  $E_F$  est ajusté pour  $E_F = 0$  eV.

- ✓ De ce fait et d'après la classification de Coey (2002) on a vu que notre matériau a un aspect demi-métallique [13].

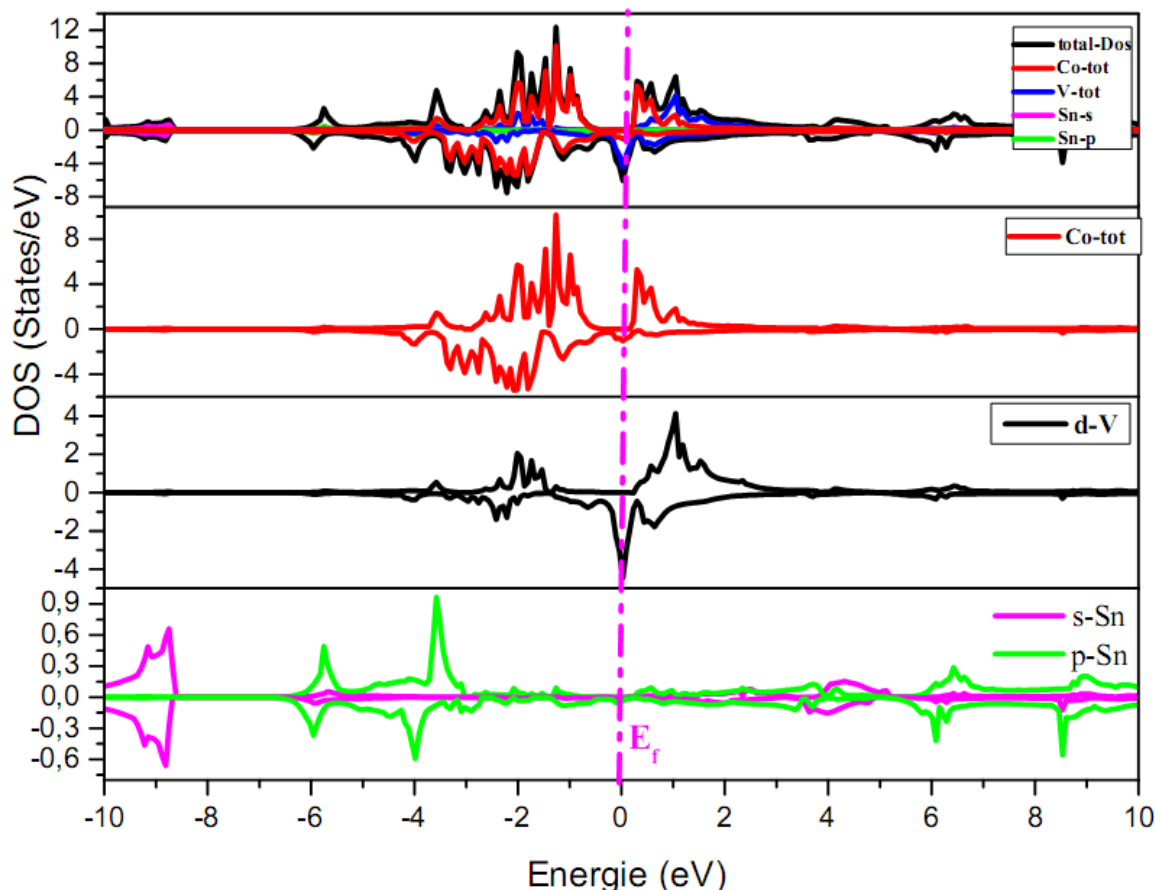
### III.2.4.2. La densité d'états électronique (DOS) :

La densité d'états électronique est une grandeur essentielle pour estimer la distribution d'énergie d'électron dans les bandes de valence et de conduction. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau et par conséquent, le transfert de charge entre les atomes. [7], nous avons calculée la densité d'états (DOS) totale et partielle du nos composé  $Co_2VSn$  Pour déterminer la nature de la structure électronique des bandes, Dans la méthode FP-LMTO, et pour l'approximation GGA, la densité d'états peut être décomposée en DOS partielle locale donnée par : [7]

$$g(E) = g^{out}(E) + \sum_{t,l} g_l^t(E)$$

Où  $g_l^f$  est le nombre d'état (électron) faisant inclure le spin par Ryd et la cellule unité à l'énergie  $E$ , qui réside dans la sphère, caractérisé par les harmoniques avec le nombre quantique azimutal. [7]

La figure (III.6) présente les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) du composé  $Co_2VSn$  :



**Figure. III.6.** : La densité d'états totale et partielle de  $Co_2VSn$ .

Déterminer l'origine de l'orbitale qui a aidé à se former Différentes parties du spectre la structure de bande électronique  $Co_2VSn$ , nous avons calculé la densité électronique totale l'état (TDOS) et une partie (PDOS).

Les diagrammes (TDOS) et (PDOS) résultants La fonctionnelle GGA est illustrée à la Figure (III.6) Le composé est caractérisé par un diagramme de densité d'état électroniques similaires, indiquant ainsi la ressemblance de leurs propriétés électroniques.

Eu niveau de Fermi, les atomes de Co ont la principale contribution au DOS total on remarque des contributions électroniques en raison des électrons 3d-Co. Au contraire, le

projeté Les DOS des atomes V on remarque des contributions électroniques sont principalement au niveau de Fermi. Pour l'atome Sn, la contribution principale est en dessous de la région 8eV, en raison du 5s-Snélectrons. À partir du DOS total et du DOS projeté par l'atome de Co et V atomes, il a été noté qu'il existe une forte hybridation entre ces on remarque des contributions électroniques atomes. les bandes de spin-Up sont semi-conductrices avec un gap on remarque des contributions électroniques autour du niveau de Fermi pour nos on remarque des contributions électroniques composé, on a vu l'absence des contributions électronique, et pour le spin-Dn on remarque des contributions on remarque des contributions électroniques électroniques ,ce qui on remarque des contributions électroniques signifie un comportement semi-métallique à l'état d'équilibre.

### III.2.5. Les propriétés magnétiques du composé $Co_2VSn$ :

Les composés Heusler de type  $X_2YZ$  présentent deux sous réseau magnétique peuvent transporter un moment magnétique.

Les composés ferromagnétiques et semi-métalliques comme les Heusler, basés sur le Co sont montrer un certain gap dans les densités états down et l'énergie de Fermi subsiste à l'intérieur du gap.

#### III.2.5.1.Moment magnétique :

Le moment magnétique total suit une relation bien définie dite règle de Slater Pauling  $M_t = Z_{tot} - 24$ , où  $Z_{tot}$  est le nombre total des électrons de valence dans la maille élémentaire.

Le moment magnétique est un facteur très important lors d'une étude des propriétés magnétiques d'un matériau, car il nous informe sur le taux du champ magnétique que le matériau possède ou les éléments qu'ils le constituent [14], pour cela il est important d'étudier le comportement des moments magnétiques des spins dans le composé  $Co_2VSn$ , donc nous avons listés dans le tableau III.3 les moments magnétiques totaux et partiels calculés on des moments magnétiques seulement dans le cas de spin.



composé	$M_{Co_2VSn}(\mu_B)$		$M_{Co}(\mu_B)$	$M_V(\mu_B)$	$M_{Sn}(\mu_B)$
Notre calculs	3.004	-0.022	1.090	0.864	-0.018
Expérimental	3.00[15]				
Autres calculs	3.00[12]. 2.99[16].		1.07 [12].	0.83 [12].	-0.01 [12].

**Tableau III.3:**le Moments magnétiques totale et partiels du composé  $Co_2VSn$ .

Les moments magnétiques totaux et locaux calculés pour  $Co_2VSn$  sont répertoriés dans le tableau(III.3). La valeur entière du moment magnétique.

Le composé  $Co_2VSn$  indique la stabilité du comportement semi-métallique, qui est en accord avec la règle de Slater Pauling, où le moment magnétique total d'un système de Heusler complet est exprimé avec le nombre d'électrons de valence.

Les atomes d'Sn ont un petit couple de spin parallèle au couple de spin de l'atome Co occupe le site X et l'atome V occupe le site Y Constante du réseau. La plupart des alliages

Heusler sont Leur comportement magnétique. Le moment magnétique calculé est Par rapport aux mesures expérimentales de la référence [16]. Et ceux prédits Selon la méthode de calcul.

Le moment magnétique total calculé est  $3.004\mu_B$ , principalement situé sur l'atome V du composé  $Co_2VSn$ .

### III.2.5.2.Polarisation de spin :

La grandeur qui permet d'exprimer les propriétés d'une couche magnétique est la polarisation de spin(P). Cette grandeur est définie comme le degré d'asymétrie des densités d'états au niveau de Fermi ( $E_F$ ), d'un matériau est définie par l'équation suivant :

$$P = \frac{\rho \uparrow (E_F) - \rho \downarrow (E_F)}{\rho \uparrow (E_F) + \rho \downarrow (E_F)}$$

Où  $\rho \uparrow (E_F)$  et  $\rho \downarrow (E_F)$  sont les spins de la densité d'états au niveau de fermi ( $E_F$ ). Le  $\uparrow$  et  $\downarrow$  indiquent le spin majoritaire et minoritaire, respectivement. Pour confirmer l'existence du gap énergétique on a calculé la polarisation en spin qui donne une idée sur le type de matériau.

Selon les valeurs du Tableau.IV.7,nous constatons que le composé $Co_2VSn$ ,ayant une polarisation en spin  $P=100$  au niveau de Fermi. Alors ces résultats confirment la demi-métallicité des composés $Co_2VSn$ .

**Références :**

- [1] G. A. Prinz, Science 282 (1998) 1660.
- [2] J. de Boeck, W. van Roy, J. Das, V. Motsnyi, Z. Liu, L. Lagae,H. Boeve, K. Dessein and G. Borghs, Semicond. Sci. Technol. 17 (2002) 342.
- [3] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J.Buschow, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 2024.
- [4] Dibya Prakash Rai, Seyed Javad Hashemifar, Morteza Jamal, Madhav Prasad Ghimire, studu of  $Co_2MnAl$  heusler alloy as half metallic ferromagnet, Indian J.
- [5] N. E. Christensen, I. Gorezyca, Phys. Rev. B 50 (1994) 4397.
- [6] ABINIT :first principe approach to material and nanosystem properties, compuler physics communications, 180 (2009) 2582.
- [7] Akriche Ahmed, Etude des propriétés physiques des HEUSLER de type X  $MnY(X=Co, Ni .Y=Sn, Al, Ge)$  par la méthode FP-LMTO, Thèse de doctorat en sciences, Université des sciences et technologie R Mohamed Boudiaf. Oron.2016.

- [8] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30, 244 (1944).
- [9] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer; 19 (1988) 75-184.
- [10] Mouffok Youcef, Recherch de nouveaux matériaux à propriétés spécifiques pour la spintronique, Thèse de doctorat LMD, Université de Ahmed Ben Bella, Oran 1, 2019.
- [11] Mohamed Walid Mohamedi, Etude ab-initio des propriétés structurales, élastiques, thermiques, électroniques et magnétiques des alliages heusler quaternaires  $\text{CoMnCrZ}$  ( $z=\text{Al,As,Si,Ge}$ ), these de doctorat, Université Djillali Liabes. Sidi Bel Abbès. 2018.
- [12] H. ABBASSA, « Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler », Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, (2015).
- [13] J M D Coey and M Venkatesan J. Appl. Phys. 91 8345 (2002).
- [14] Hamri Bouabdallah, investigation théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages heusler  $\text{Ti}_2\text{VZ}$  ( $Z = \text{Ge, Sn, Pb}$ ), these de doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle, Université Djillali Liabes. Sidi Bel Abbès.
- [15] FP-LAPWRef.
- [16] Expt.Ref.33.



# *Conclusion générale*

## Conclusion générale

---

Ce mémoire constitue une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de composé Heusler  $Co_2VSn$ . Ce derniers à un intérêt technologique bien particulier dans les applications « Spintronique », cette étude est réalisée par la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées avec un potentiel total (FP-LMTO) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code LMTART, et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation on a utilisé l'approximation du gradient généralisée (GGA).

- ✓ Nous avons commencé par étudier les propriétés structurales pour les deux phase « heusler » et « inverse heusler » a les deux cas « avec spin » et « sans spin » ; et nos résultats concernant les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, le module de compressibilité, la stabilité des types de composé  $Co_2VSn$  qui sont obtenus par l'approximation GGA, sont en excellent accord avec les résultats théoriques. on a trouvé que ce matériaux est un composer ferromagnétique stabilise a les condition normales (température ambiante et pression nulle) a la phase heusler ( $Cu_2MnAl$ ).
- ✓ Par la suite, nous avons étudié les propriétés électroniques qu'à été restreintes à l'analyse des structures de bande, l'analyse de la densité d'états donne une explication détaillée de la contribution des caractères atomiques des différentes orbitales dans les bandes d'énergies. Notons que notre composé  $Co_2VSn$  a un aspect demi-métallique. Les résultats de la structure de bandes obtenus montrent bien un comportement métallique pour le cas des électrons qui ont un spin (Dn) et un comportement semi-conducteur pour les électrons qui ont un spin Up avec un gap direct de valeur 0,69 eV De ce fait nos matériau a un aspect demi-métallique.
- ✓ à fin de ce travail, nous avons étudié les propriétés magnétiques, en particulier le moment magnétique total de composé  $Co_2VSn$  ainsi que le moment magnétique de chaque atome. la valeur de ce dernier est un nombre entier et en accord avec la règle de Slater-Pauling pour ce composé. dans le même temps, la valeur de la polarisation  $P \approx 1$  nous confirme le caractère demi-métalliques.

Le composé Heusler  $Co_2VSn$  et à cause de leur demi-métallicité peuvent être considérés comme de bons candidats pour des applications dans les dispositifs spintroniques.

## *Résumé :*

Les alliages intermétalliques Heusler sont classés en deux catégories : les demi-Heusler et les full-Heusler, selon plusieurs structures cristallographiques et ordres magnétiques.

Les matériaux Heusler Comme notre composé ( $Co_2VSn$ ) ont requis des études théoriques très intensive qui prévues d'être des demi-métaux à la température ambiante avec une polarisation de 100% au niveau de Fermi. Cette classe de matériaux reçue une attention remarquable, spécialement dans le domaine de spintronique où une température de Curie relativement élevée est nécessaire dans ce domaine d'application.

Ce mémoire nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, et magnétique du composé  $Co_2VSn$ . Les calculs ont été effectués par la méthode de full potential-linearized muffin tin orbital (FP-LMTO) qui est basé sur le formalisme de la fonction de la densité (DFT) implémentée dans le code LmtART, utilisant l'approximations GGA.

Ceci nous a permis de déterminer le paramètre de maille ( $a_0$ ) optimisé, le module de compressibilité (B) et son dérivé (B'), les densités d'états, la structure de bande, les moments magnétiques totale et partielles.

Nous avons trouvé que nos résultats sont en accord avec les données expérimentales et celle obtenues par d'autres méthodes.

**Mots clés :**  $Co_2VSn$ , DFT, GGA, FP-LMTO, demi-métal, alliage d'Heusler, Polarisation en spin, spintronique.

## *Abstract :*

Heusler intermetallic alloys are classified into two categories: the half-Heusler and full-Heusler, according to several crystallographic structures and magnetic orders. Heusler materials Like our compound ( $Co_2VSn$ ) required very intensive theoretical studies

which predicted to be half metals at room temperature with 100% polarization at the Fermi level. This class of materials has received remarkable attention, especially in the field of spintronics where a relatively high Curie temperature is required in this field of application.

This thesis we have studied the structural and electronic and magnetic properties of the compound  $Co_2VSn$ . The calculations were performed by the full potential-linearized muffin

tin orbital (FP-LMTO) method which is based on the density function (DFT) formalism implemented in the LmtART code, using GGA approximations.

This allowed us to determine the optimized lattice parameter ( $a_0$ ), the compressibility modulus (B) and its derivative (B'), the densities of states, the band structure, the total and partial magnetic moments.

We have found that our results are in agreement with the experimental data and that obtained by other methods.

**Keywords:** Co<sub>2</sub>VSn, DFT, GGA, FP-LMTO, half-metal, Heusler's alloy, Spin polarization, spintronics.