



Republique Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université de Tissemsilt



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme
de Master académique en

Filière : **SM**

Spécialité : **Nano Physique**

Présentée par : Belacel Dalila

Yahia Mimouna

Thème

**Étude de premier principe des propriétés structurales et
électroniques et élastiques d'un composant
heusler(CO₂MnGe)**

Soutenu le,19/06/2022.....

Devant le Jury :

M.Boumia lakhdar	Président	M.C.A	Univ-Tissemsilt
M.Boucharef Mohamed	Encadreur	M.C.A.	Univ-Tissemsilt
M ^(elle) .ChahedFaiza	CO-Encadreur	doctorante	Univ-Tissemsilt
M Hadj Zobir Miloud	Examinateur	M.A.A.	Univ-Tissemsilt

Année universitaire : 2021-2022

Remerciements

je remercie mon Dieu qui m'a aidé de faire ce modeste travail qui a été réalisé au sein de département de physique de l'université de Tissemsilt.

Je tiens tout d'abord à remercier directeur de thèse Dr Mohamed Boucharef.

-Mes sentiments de reconnaissance et de remerciements vont également à l' envers tout personne de tout personne qui a participé de près ou de loin directement ou indirectement à la réalisation de ce travail.

Enfin rien de tout cela au'avant été possible Dans le soutien de mes parents.

Je tiens à remercier Faiza Chahed et Fatiha ouzir .

Mimouna et Dalila

Dédicace

Avant tout, je remercie Dieu de nous avoir donné la force, la chance et la patience d'en arriver jusque-là'

A la lumière de ma vie, mes très chers parents qui sont toujours encouragés, je suis aujourd'hui au stade finale de mes études,

Dieu le garde pour moi.

Je dédie ce modeste travail

Les plus chères personnes dans ma vie : mes parents.

A mes frères rachid et Abd'Elkader

A mes chère sœurs Naima, Fatima

A mes beaux garçon;, Zakaia, yacine, Abd'ElRazak.

A toute ma famille Yahia

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

AMINA , khalida et zahra.

A tout ce qui lit ce travail

A toute la promotion nanophysique2022.

Mimouna

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

- *A mes chers parents.*
- *A mes sœurs : Om Hani ,Khaira , Houria ,Alia ,Khadra et Linda , Arbia.*
 - *A mes frères : Hawari et Rabah .*
 - *A toute ma famille.*
 - *A toutes mes amies.*
 - *A tous ceux qui m'ont aidé de loin où de près dans ce travail.*

Dalila

Nomenclature

DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (densityfunctionaltheory)
LDA	Approximation de la densité locale
GGA	Approximation du gradient généralisé
FP-LMTO	La méthode de full potencial-lenearized muffin tin orbitals
E_f	Niveau de Fermi (Fermi level)
a_0	Paramètre de maille (latticeparameter)
DOS	Densité d'états (density of states)
B	Module de compressibilité (Bulkmodulus)
B'	Le dérivé de Module de compressibilité

Résumé

Dans ce travail, nous avons effectué une étude théorique en utilisant la méthode complète des ondes planes augmentées linéarisées potentielles (FP-LAPW) basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et implémentée dans le code WIEN2k pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et mécanique du composé Heusler Co_2MnGe . L'énergie d'échange-corrélation est décrite dans l'approximation du gradient généralisé développée par Wu et Cohen (GGA-WC).

Les résultats des propriétés structurales sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature et ces résultats trouvés en utilisant le paramètre de réseau d'équilibre de la structure dans la phase ferromagnétique qui est la phase la plus stable. Les résultats obtenus pour la structure de bande et les densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) confirment que Co_2MnGe est demi-métal Heusler avec spin, son moment magnétique obéit à la règle de Slater-Pauling avec une polarisation absolue de 100% autour du niveau de Fermi, et pour les propriétés élastiques on a confirmé la stabilité mécanique de ce matériau.

Mots Clés : Co_2MnGe , DFT, GGA, FP-LAPW, demi-métal.

Abstract

In this work, we performed a theoretical study using the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method based on density functional theory (DFT) and implemented in the WIEN2k code to determine the structural, electronic, magnetic and mechanical properties of the Heusler Co_2MnGe compound. The exchange-correlation energy is described in the generalized gradient approximation developed by Wu and Cohen (GGA-WC).

The structural property results are in good agreement with those found in the literature and these results found using the equilibrium lattice parameter of the structure in the ferromagnetic phase which is the most stable phase. The results obtained for the band structure and the total (TDOS) and partial (PDOS) densities of states confirm that Co_2MnGe is Heusler half-metal with spin, its magnetic moment obeys the Slater-Pauling rule with an absolute polarization of 100% around the Fermi level, and for the elastic properties the mechanical stability of this material has been confirmed.

Keywords: Co_2MnGe , DFT, GGA, FP-LAPW, half-metal.

ملخص:

في هذا العمل ، أجرينا دراسة نظرية باستخدام طريقة الموجة المستوية المعززة الكاملة المحتملة (FP-LAPW) بناءً على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) وتم تنفيذها في كود WIEN2k لتحديد الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية والميكانيكية للمركب Heusler Co_2MnGe . يتم وصف طاقة الارتباط التبادلي في تقريب التدرج المعمم الذي طوره وو وكوهين (GGA-WC).

تتوافق نتائج الخصائص التركيبية جيدًا مع تلك الموجودة في الأدبيات وقد تم العثور على هذه النتائج باستخدام معلمة شبكة التوازن للهيكل في المرحلة المغناطيسية الحديدية وهي المرحلة الأكثر استقرارًا. تؤكد النتائج التي تم الحصول عليها للهيكل النطاق والكثافة الكلية (TDOS) والكثافة الجزئية (PDOS) للحالات أن Co_2MnGe هو نصف معدن Heusler مع الدوران ، وأن عزمه المغناطيسي يخضع لقاعدة Slater-Pauling مع استقطاب مطلق بنسبة 100٪ حول مستوى فيرمي ، ولخصائص المرونة تم تأكيد الاستقرار الميكانيكي لهذه المادة.

الكلمات الرئيسية: Co_2MnGe ، DFT، GGA، FP-LAPW، نصف معدن.

Table des matières

Remeriments

Dédicace

Nomenclature

Résumé

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale	1-2
Chapitre I: Généralité sur les alliages Heusler	
I -Généralités Sur les alliages Heusler	04
I-1 –Introduction	04
I-2-Nomenclature des alliages Heusler	05
I-2-1 Alliages semi-Heusler	05
I-2-2 Alliage Heusler	06
I-3- Structure cristalline des alliages d’Heusler	06
I-4 les demi métaux	06
I-4-1-Définition d’un demi-métal	07
I-5-Les semi-conducteurs	08
I-5-1Composés semi-Heusler	09
I-5-2Composés Heusler	09
I-6-Comportement magnétique	10
I-6- Les matériaux diamagnétiques	10
I-6-2Les matériaux paramagnétiques.....	11
I-6-3-Ferrimagnétisme.....	11
I-6-4-Antiferromagnétisme	12
Chapitre II: Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	
II -Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	16
II-1-Introduction	16
II-2 -Équation de Schrödinger	17
II-3-L’approximation de Born-Oppenheimer.....	18
II-4-L’approximation de Hartree et de Hartree-Fock.....	20
II-5-La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	21

II-6-Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	22
II-7-Les équations de Kohn-Sham.....	22
II-8-La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	24
II-9-L'approximation de la densité locale (LDA).....	24
II-10-Approximation de la densité de spin locale LSDA	26
II-11-Approximation du gradient généralisé (GGA).....	26
II-12-Résolution des équations de Kohn et Sham.....	26
II-13-L'approximation Mbj	26
II-14-La méthode des ondes planes augmentées (APW)	27
II-14-1- Introduction	27
II-14-2-Principe de la méthode LAPW.....	29
II-14-3-Le concept de la méthode FP-LAPW.....	30
II-15-Le code Wien2k	30
II-15-1-La structure du code Wien2k	30
II-15-2-L'initialisation	30
II-15-3Le cycle auto cohérent (SCF)	31
II-15-4Le calcul des propriétés	31
Chapitre III: résultats et discussion	
III-Résultats et discussions	37
III-1- Introduction	37
III-2-Détails de calcul	37
III-2-1-La structure cristalline du composé Co_2MnGe	37
III-2-2 Utilisation du code wien2k	38
III-3-Les propriétés structurales des composés Co_2MnGe	38
III-3-1-Détermination des paramètres structuraux	38
III-3-2-la stabilité structurale du composé Co_2MnGe	39
III-4-Les propriétés électroniques	42
III-4-1-La structure de bande	42
III-4-2-Densité d'états	44
III-5 -Propriétés magnétiques	48
III-5-1-Rappel de magnétisme	48
III-6-Les propriétés élastiques	49
III-6-1 Le tenseur de déformation	49

III-6-2 Le tenseur des contraintes	50
III-6-3 la loi de Hooke	51
III-6-3-a Les constants élastique	51
Conclusion générale	58

Liste des figures

Figure I-1 : structure cristalline des alliages Heusler et demi-Heusler	06
Figure I-2 : 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	07
Figure I-3 : La distribution de densité de charge de Si, et les structures tétraédriques remplies.....	09
Figure II -1 :Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les équations de Kohn-Sham.	09
Figure II-2 : Partition de l'espace selon la méthode APW.....	27
Figure II- 3 : L'organigramme de la méthode LAPW (code WIEN2K).....	32
Figure III-1 : la structure générale des composés <i>Heusler</i> L_{21}	37
Figure III-2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le Co_2MnGe entre les deux phases Cu_2MnAl (<i>Heuslers</i>) et Hg_2MnAl (inverse <i>Heuslers</i>) avec et sans spin polarisé pour le Co_2MnGe .	40
Figure III-3 : Première zone de Brillouin d'un réseau CfC. Les points de haute symétrie sont indiqués	43
Figure III -4 : Structure de bande électronique du Co_2MnGe dans le cas spin up et down.....	44
Figure III-5 : Densité d'états (DOS) partielle projetée sur la structure de bande calculée par l'approximation (GGA)	46
Figure III-6 : Densité d'états (DOS) totale projetée sur la structure de bande calculée par l'approximation (GGA)	47
Figure III-7 : Contraintes s'appliquant sur les facettes d'un cube.....	51

Listes des tableaux

Tableau I-1: périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs	04
Tableau III-1: les valeurs des $R_{mt}(A^0)$, k (point) des composés Co_2MnGe calculés par l'approximation GGA.	38
Tableau III-2: Les valeurs de l'optimisation sont représentées dans le tableau Propriétés structurales de Co_2MnGe en fonction du paramètre du réseau a_0 , module de compression B et sa dérivée B' et énergie et le volume V_0 et E_0 (eV).	41
Tableau III-3 : les valeurs de l'énergie de la bande interdite E_g comparées pour le composé Co_2MnGe par l'approximation GGA.....	43 44
Tableau III-4: La densité électronique totale $N(E_F)$ up et down au niveau de Fermi par l'approximation GGA avec la polarisation P dans pour les composés Co_2MnGe .	47
Tableau III-5: Le Moments magnétiques des composés de Co_2MnGe Heusler.	49
Tableau III-6 : les constants élastique C_{11} , C_{12} , et C_{44} pour le matériau Co_2MnGe en utilisant de la GGA.	52
Tableau III-7 : le module de Young (E (en GPa)), le module de cisaillement (G (en GPa)) et le coefficient de poisson (ν) pour Co_2MnGe en utilisant l'approximation GGA.	53

Introduction générale

Introduction Générale

La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines.

Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques... etc.

Les propriétés physiques d'un solide sont étroitement liées au comportement des électrons qu'il constitue. Le principal but de la théorie de la matière condensée est de résoudre le problème de la structure électronique des solides. La théorie de la structure électronique est utile à la fois pour comprendre et interpréter les résultats expérimentaux, et pour servir comme moyen de prédiction.

Pour une compréhension fondamentale de la structure électronique et par conséquent des propriétés des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes basées sur des modèles dits : semi-empiriques. Ces modèles comportent souvent de nombreux paramètres ajustables aux données expérimentales. D'autres méthodes de calcul plus rigoureuses et plus sophistiquées dites **FP-LAPW**, basées sur la théorie quantique fondamentale, utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de **Schrödinger**. Ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques et mécaniques, ... des molécules et des matériaux. Elles sont aussi un choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles de déterminer par voie expérimentale et pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

La puissance des calculs **wien2k** a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (**DFT**) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de l'approximation du gradient généralisé (**GGA**). Le formalisme de base de la **DFT** est basé sur le théorème de **Hohenberg et Kohn** (1964), qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

L'objectif principal de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, électronique, magnétiques et mécaniques du composé : Co_2MnGe . Nous avons appliqué la méthode Wien2k basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité .

Ce manuscrit est organisé en trois chapitres. Dans le premier chapitre de cette thèse nous introduisons en premier lieu la présentation des matériaux utilisés en exposant leurs principales caractéristiques physico-chimiques.

Le deuxième chapitre présente la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans le cadre de laquelle se font les simulations wien2k réalisées au cours de cette étude. Ce chapitre traitera les méthodes de calculs utilisées dans nos calculs.

Dans le troisième chapitre, nous présentons et discutons les résultats de nos calculs concernant les propriétés structurales, électroniques et magnétiques et élastiques respectivement de composé **Co_2MnGe**

Enfin, nous terminons tous les étapes de notre travail par une conclusion générale qui résumé les résultats

Chapitre I :
Généralité sur les alliages Heusler

I -Généralités Sur les alliages Heusler :

I-1 -Introduction :

La spintronique est une nouvelle technologie qui met à profit le spin de l'électron et plus précisément, le phénomène de courant polarisé en spin. Les travaux fondateurs de la spintronique concerne la Magnétorésistance Tunnel (TMR pour Tunneling Magnétorésistance), découverte par *Jullière* en 1975[1], l'injection de courant polarisé en spin d'un matériau ferromagnétique vers un métal non magnétique, observé par *Johnson and Silsbee* en 1985[2], et notamment, la Magnétorésistance Géante (GMR pour Géant Magnétorésistance) découverte par *Fert*.et al. En 1988 [3] et *Grunberg* et al. en 1989 [4].

Dans les matériaux ferromagnétiques comme le Fe ou le Co, les bandes d, des électrons up et des électrons down, sont dissymétriques, c'est-à-dire que la densité d'états électroniques pour les spins up et pour les spins down sont différentes. On parle alors de spinmajoritaires et spin minoritaires. Cela implique qu'un électron traversant un matériau ferromagnétique aura une probabilité de diffusion différente selon son état de spin, se traduisant par une différence de résistivité électrique des spins up et des spins down. Ainsi, un courant électrique, passant à travers un matériau ferromagnétique, voit sa quantité d'électrons avec spin up et spin down modifiée : on dit que le courant est polarisé en spin. Cet effet est à la base des phénomènes de Magnétorésistance Géante (GMR) et de Magnétorésistance Tunnel (TMR).

Le tableau I-1 : un aperçu des combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux.

Tableau I-1[5] : périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs [5].

X₂YZ 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		

I-2-Nomenclature des alliages Heusler :

I-2-1 Alliages semi-Heusler :

En général, les alliages semi-*Heusler* XYZ peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique.

La nomenclature dans la littérature varie beaucoup, allant de trier les éléments par ordre alphabétique, selon leur électronégativité ou d'une façon aléatoire, et donc, toutes les trois permutations possibles peuvent être trouvées. Dans ce mémoire, nous nous en tiendrons à un ordre qui reflète l'électronégativité. L'élément le plus électropositif est placé au début de la formule. Il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares.

L'élément le plus électronégatif se trouve à la fin et c'est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple, **LiAlSi**, **ZrNiSn**, **LuAuSn**[6.7]. Il doit être noté que le choix de position atomique pour les éléments X, Y et Z ne peut pas être directement dérivé de cette nomenclature et on fait attention dans ce choix parce que souvent de mauvaises positions utilisés dans les modèles théoriques mènent à de mauvais résultats.

I-2-2 Alliage Heusler :

Dans le passé, les alliages Heusler ont souvent été compris comme alliages intermétalliques, bien que la description comme un composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur caractéristique d'ordre atomique. Les Heusler ont la formule générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique

III. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux [8].

I-3- Structure cristalline des alliages d'Heusler :

Des alliages d'Heusler sont habituellement séparés dans deux catégories différentes semi-Heusler et full-Heusler. Le premier est décrit par la formule XYZ et la seconde par X_2YZ , où le X et Y sont des atomes de métal de transition et le Z est un SP élément de groupe principal. Généralement les composés de formule chimique X_2YZ cristallisent dans la structure cubique L_{21} , appartenant au groupe d'espace ($Fm\bar{3}m$) (225).

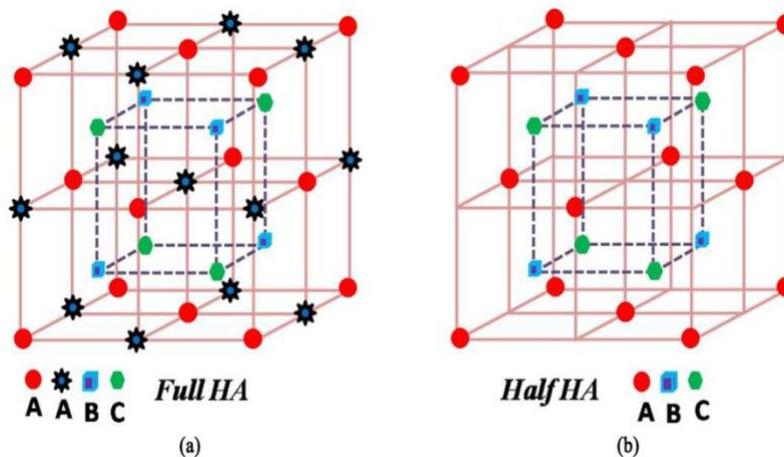


Figure I-1 : structure cristalline des alliages Heusler et demi-Heusler[9].

Dans le cas où l'atome X dans la famille X_2YZ est remplacé par un autre élément des métaux de transition, on résulte un alliage quaternaire de Heusler par la formule $XX'YZ$ avec un espace de groupe $F\bar{4}3m$ (space group 216).

I-4 les demi métaux :

Une nouvelle classe de matériaux découverte et proposée en 1983 par De.Groot et ses collaborateurs : les demi-métaux ferromagnétiques. D'après leur définition, ces matériaux possèdent une polarisation en spin de 100 % de leur bande de conduction.

I-4-1-Définition d'un demi-métal :

La première apparition du terme « demi-métal » date du début des années 1980 (deGroot et al. 1983). Dans un demi-métal, d'après de Groot, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (« up » ou « down ») sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque ne contribuent à la conduction que soit des électrons de spin « up » soit des électrons de spin « down ». 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 » ou « down » 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.

Figure I-2.

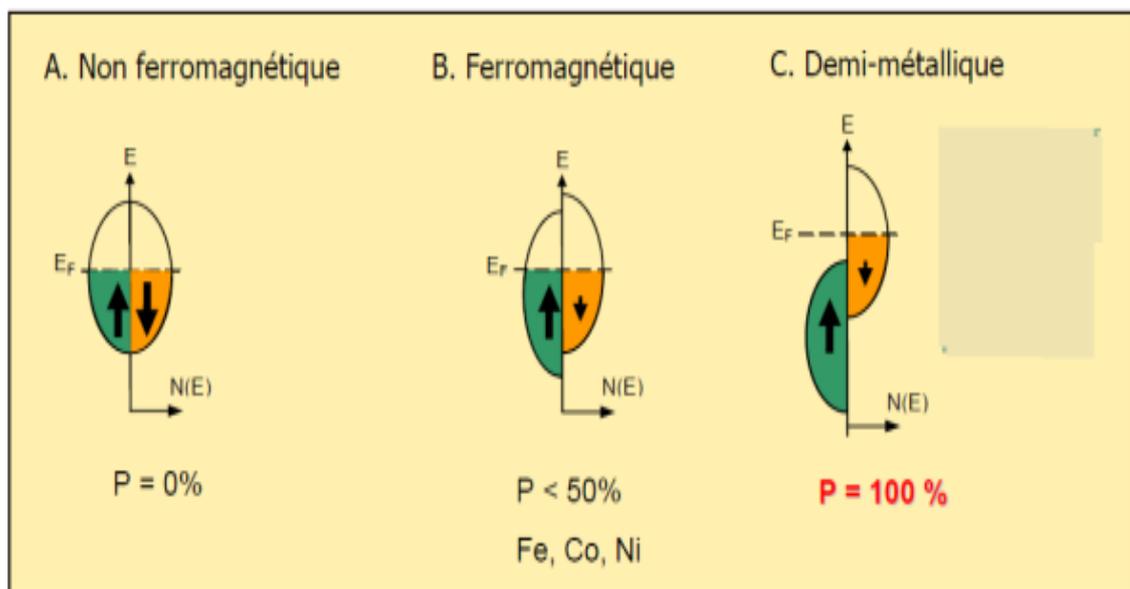


Figure I-2: Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique[9].

I-5-Les semi-conducteurs :

Les semi-conducteurs ternaires avec une stœchiométrie 01:01:01 sont étroitement liés aux semi-conducteurs en silicium et binaires tels que le GaAs. A partir de la maille composée des binaires, les matériaux ternaires peuvent être dérivés par l'addition des atomes dans les sites vacants du réseau. Par conséquent, ces composés sont appelés «structures tétraédriques remplies». Dans cette classe de matériaux, plusieurs sous-groupes doivent être distingués : les phases Nowotny-Juza $A^I B^{II} C^V$ avec $A^I = \text{Li, Cu, Ag}$, $B^{II} = \text{Be, Mg, Zn, Cd}$ et $C^V = \text{N, P, As, Sb, Bi}$ qui sont bien connus comme semi-conducteurs à large gap [10,13].

Ils ont d'abord été rapportés par *Juza* et *Hund* dans les années 1940 [10,11] et ont fait l'objet d'une large étude théorique dans les années 1980 [14,17]. Nous avons aussi $A^I B^{III} C^{IV}$ (par exemple **LiAlSi** [18]).

La comparaison des différentes structures tétraédriques remplies donne des différences dans la distribution de densité de charge, tel que démontré dans la figure I-3. Le silicium comme matériau parent est un matériau covalent avec des liaisons orientées le long des lignes de connexion.

En LiAlSi la majeure partie de la densité de charge est située sur le silicium, cependant, on observe encore une liaison dans le sous-réseau [AlSi]. Cette interaction covalente s'affaiblit en allant à LiMgN où la densité de charge est accumulée sur les atomes d'azote. Le TiCoSb présente un cas intermédiaire, où la combinaison d'une liaison non directionnelle (Interaction ionique) et d'une liaison directionnelle (interaction covalente) jouent un rôle très important. Ces considérations montrent que la différence d'électronégativité est un facteur important pour déterminer la nature de liaison des matériaux qui, à première vue, pourraient sembler très similaires.

Dans les sections suivantes, nous allons discuter des modèles de liaison pour phases Nowotny- Juza, semi-*Heusler*, et *Heusler* plus en détail et examiner les propriétés exceptionnelles de ces matériaux semi-conducteurs.

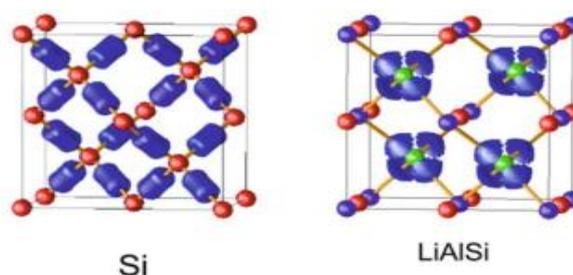


Figure I-3 : La distribution de densité de charge de Si, et les structures tétraédriques remplies[6] .

I-5-1 Composés semi-Heusler:

En plus des ternaires proches des semi-conducteurs binaires classiques, les composés Heusler intègrent également un impressionnant groupe de semi-conducteurs non conventionnels étant constitués de métaux et contenant au moins un métal de transition. Jusqu'à présent, les propriétés de ces matériaux exceptionnels sont quasiment inexplorées.

En effet, Pierre et al. Ont été parmi les premiers à reconnaître l'importance du nombre d'électrons de valence dans ces composés [19].

I-5-2 Composés Heusler:

Les alliages Heuslers ont souvent connu sous le nom de *full-Heuslers* qui sont une classe

De composés intermétalliques. Les alliages full-Heuslers ont la formule générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des groupes III, IV ou V dans le tableau périodique de Mendeleïev; ils se distinguent en des cas exceptionnels: L'élément Y peut être un élément des terres rares, ou bien un métal alcalino-terreux, l'exemple de Co_2MnSi , et Fe_2VAl [20, 21] montre que le métal (X) existe en deux fois, placé au début de la formule (le plus électropositif), tandis que l'élément le plus électronégatif est placé à l'extrémité. Les exceptions sont les composés dans lequel un élément peut être définitivement défini pour devenir plus électropositif, par exemple les composés $LiCu_2Sb$ et YPd_2Sb [22], où l'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature IUPAC (l'Union internationale de chimie pure et appliquée).

I-6-Comportement magnétique :

On sait que l'atome est constitué d'un noyau autour duquel des électrons tournent, et d'après la loi d'Ampère [23,24], ce mouvement crée un moment magnétique appelé « moment orbital ».

En parallèle, l'électron fait un mouvement de rotation sur lui-même en provoquant un autre moment magnétique dit « moment de spin » [25], ces deux moments magnétiques se composent pour donner le moment magnétique atomique qui est l'origine du magnétisme [26].

Sur la base de leurs comportements en présence d'un champ magnétique d'excitation, il est possible de distinguer des différents types de matériaux selon leur susceptibilité magnétique qui est définie comme étant le coefficient de proportionnalité entre l'aimantation de la substance et le champ magnétique appliqué.

II-6- Les matériaux diamagnétiques :

On parle de diamagnétisme quand un matériau soumis à un champ magnétique externe, tous les électrons s'orientent dans le sens opposé au champ magnétique, alors l'aimant et le matériau se repoussent. Cette répulsion intervient à de degrés plus ou moins forts dans tous les matériaux, bien qu'elle soit généralement écrasée par d'autres types de magnétisme. Aussi, la répulsion entre un matériau diamagnétique et un aimant n'existe pas de façon intrinsèque : elle naît de la présence de l'aimant, et elle disparaît quand l'aimant est retiré ; ces matériaux présentent une susceptibilité magnétique négative et extrêmement faible (de l'ordre de 10^{-5}). Le diamagnétisme est dû à un ralentissement des électrons sur leur orbitales : cette orbitale est comme une spire de courant, traversé par le flux magnétique de l'aimant. Ceci induit un courant de Lenz [27] et un champ magnétique opposé à celui qui lui a donné naissance et ralentit les électrons. Cette diminution de vitesse des électrons produit réduit la susceptibilité magnétique du matériau et il devient moins magnétisable. Si la susceptibilité magnétique est nulle, elle devient négative : donc répulsive. Un diamagnétique parfait offrirait une résistance maximale au passage du champ magnétique et présenterait une perméabilité nulle. Les métaux comme l'argent, l'or, le cuivre, le mercure ou le plomb, le quartz, le graphite, les gaz rares ainsi qu'une grande majorité des composés organiques se rangent dans cette catégorie.

I-6-2 Les matériaux paramagnétiques :

Le paramagnétisme désigne en magnétisme le comportement d'un milieu matériel qui ne possède pas d'aimantation spontanée mais qui, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, acquiert une aimantation orientée dans le même sens que le champ magnétique appliqué (i.e. que l'excitation magnétique). Un matériau paramagnétique possède une susceptibilité magnétique de valeur positive (contrairement aux matériaux diamagnétiques).

Cette grandeur sans unité est en général assez faible (dans une gamme allant de 10^{-5}

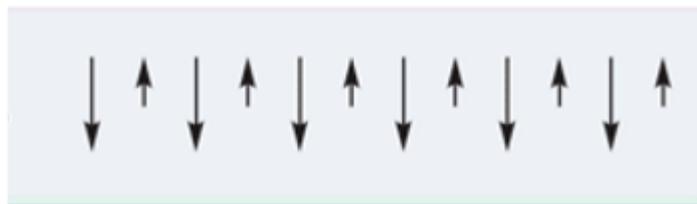
à 10^{-3} . L'aimantation du milieu disparaît lorsque le champ d'excitation est coupé. Il n'y a donc pas de phénomène d'hystérésis comme pour le ferromagnétisme. Les matériaux paramagnétiques perdent leur aimantation dès qu'ils ne sont plus soumis au champ magnétique. La plupart des métaux, y compris des alliages d'éléments ferromagnétiques, font partie de cette famille, ainsi que des minéraux comme la pegmatite. Un comportement paramagnétique peut apparaître sous certaines conditions de température et de champ appliqué, notamment :

* un matériau antiferromagnétique devient paramagnétique au-delà de la température de Néel.

* un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique devient paramagnétique au-delà de la température de Curie.

I-6-3-Ferrimagnétisme :

Le ferrimagnétisme est le magnétisme d'une classe d'oxydes connus sous le nom de ferrites. Dans leur structure on peut distinguer deux réseaux cristallins A et B, possédant les moments magnétiques m_A et m_B antiparallèles et le plus souvent différents, provoquant une aimantation spontanée qui diminue par l'accroissement de la température. Au-dessus de la température Curie ces matériaux deviennent paramagnétiques. Ces matériaux ont la conductivité très faible, ayant une grande importance pratique à haute fréquence. Mais la perméabilité est plus faible, le champ coercitif est plus élevé et le champ à saturation est plus faible. Les ferrites sont doux et durs. $\chi > 0.41$ [28]

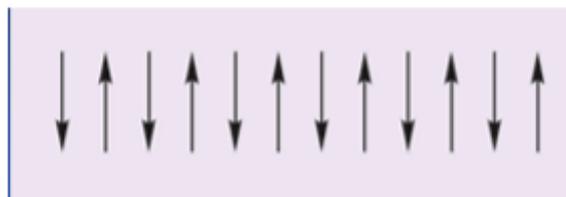


I-6-4-Antiferromagnétisme :

Ces matériaux ont même structure comme les matériaux ferrimagnétiques mais les moments m_A et m_B sont égaux en module à 0 K. Lorsque la température augmente, l'alignement des moments est perturbé par l'agitation thermique et la susceptibilité magnétique χ_m croît jusqu'à une température Θ_N appelé température de Néel. Au-dessus de la température Néel, ces matériaux deviennent paramagnétiques. Les matériaux avec la température Néel basse (70...293) K sont utilisés pour la réalisation des circuits magnétiques avec réluctance élevées.

$$X < 0 [28]$$

et petite.



Référence de chapitre I :

- [1] M. Julliere, Phys. Lett. 54A, 225 (1975).
- [2] Mark Johnson and R. H. Silsbee, Phys. Rev. B 37, 5312 (1988).
- [3] 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, (1988).
- [4] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Phys. Rev. B, 39, 4828 (1989).
- [5] F. Heusler, Verh DPG 5(1903) 219.
- [6] H. Zenasni, Etude théorique des propriétés Magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler, Thèse de doctorat, Université de ABOU BAKR BELKAID, Telemcen, 2013.
- [7] Prinz, Gary A. Spin-Polarized Transport. Physics today, 58 (1995).
- [8] R. Juza, F. Hund, Naturwiss 33 (1946) 121.
- [9] I. Barket, Etude du premier principe des propriétés structurales, électronique, magnétique et élastique des composés : CoVTiX (X=As, Si), mémoire de master, université Mohamed BOUDIAF-M'SILA, 2017.
- [10] R. Juza, F. Hund, Naturwiss 33 (1946) 121.
- [11] R. Juza, F. Hund, Z AnorgChem 257 (1948) 257.
- [12] H. Nowotny, K. Bachmayer, MonatshChem 81 (1950) 488.
- [13] F. Kalarasse, B. Benecer, J PhysChem Sol 67 (2006) 846.
- [14] A.E. Carlsson, A. Zunger, D.M. Wood, Phys Rev B 32 (1985) 1386.
- [15] D.M. Wood, A. Zunger, R. de Groot, Phys Rev B 31 (1985) 2570.
- [16] H.W.A.M. Rompa, M.F.H. Schuurmans, F. Williams, Phys Rev Lett 52 (1984) 528.
- [17] S.H. Wei, A. Zunger. Phys Rev Lett 56 (1986) 528.
- [18] L. Spina, Y.Z. Jia, B. Ducourant, M. Tillard, C. Belin, Z Kristallogr 218 (2003) 740.
- [19] J. Pierre, R.V. Skolozdra, J. Tobola, S. Kaprzyk, C. Hordequin, M.A. Kouacou, J Alloy Compd 262-263 (1997) 101.
- [20] P. Gronberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.D. Brodsky and H. Sowers, Phys. Rev. Lett, 57, pp. 2442–2445 (1986).
- [21] S.S.P. Parkin, N. More and K.P. Roche, Phys. Rev. Lett, 64, pp. 2304–2308 (2004).
- [22] N.F. Mott, Proc. Phys. Soc, 47, pp. 571–588 (1935).
- [23] J. Thurin, « Electricité générale », 2ème édition, Eyrolles, Paris, (1974).
- [24] C. Kittel « physique de l'état solide », Dunod, Paris, (1983).
- [25] D.M. Pozar, « Microwave Engineering » 3ème

édition, John Wiley et Sons Inc, USA (2005)

[26] G. GOUDET, « l'électricité et la matière », Vol 3 du traité d'électricité, Masson, Paris (1975).

[27] Pocholle, Georges. "Le courant électrique et la mécanique quantique." Annales des Télécommunications. Vol. 12. No. 9. Springer-Verlag, (1957).

[28] A. Mohammedi, Etude de Ferromagnétisme dans les Alliages Heuslers à Base de Mn_2
Mémoire DE Master, Centre Universitaire Belhadj Bouchaib d'Ain-Temouchent, 2019.

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

II -Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) :

II-1-Introduction :

Les propriétés physique et chimique de la matière dans ses formes, atomique, liquide et solide peuvent être décrites par le comportement de ses constituants « électron et noyau » et leurs interactions. Le comportement des électrons et des noyaux peut se manifester par des différents expériences grâce au progrès des techniques de caractérisation. Ainsi, on a pu étudier, d'une part, un seul atome déposé sur un substrat ou les effets quantiques d'un nombre limité des électrons dominant, et d'autre part les interactions entre un nombre gigantesque des électrons donnent naissance à des propriétés des solides. Cependant, on a dû recourir à des modèles théoriques afin d'expliquer et mieux comprendre la complexité et l'imprédictibilité de l'expérience. Ces modèles peuvent être empiriques, semi-empiriques or microscopiques Une première catégorie constituée par les méthodes empiriques recourant à ce type de paramètres d'ajustement pour l'adaptation de leurs résultats avec ceux de l'expérimental, la méthode de liaisons-fortes (*ETB*) [1-3], mettant en œuvre des orbitales construites sur la base de la combinaison linéaire des orbitale atomiques(*LCAO*)est l'une des méthodes empiriques les plus usuelles pour le traitement du magnétisme des systèmes métalliques à bas d'éléments de métaux de Transition [4]. La catégorie des modèles semi-empiriques engloban les méthodes (*APW* et *KKR*) développées respectivement par *Slater*(1937) [5]et *korringaKohn-Rostoker*(1954)[6,7].Finalement, les méthodes **wien2k**(les méthodes de premier-principe) (*LAPW*) développées par *Andersen* (1975) [8, 9] et celle du pseudo potentiel (PP) de *PhillipsKleinman*(1959)[10-12], des méthodes démarrant du zéro et nécessitant aucun usage de paramètres ajustables à partir des données expérimentales (largeur de bande, moment magnétique. Ces derniers modèles ont comme fondement la mécanique quantique et plus précisément l'équation de *Schrödinger* de plusieurs particules en interaction, et comme le nombre de particules est généralement énorme, ce qui rend la solution de l'équation de *Schrödinger* impossible, d'autres alternatives à été proposées pour surmonter cette difficulté.

L'une d'eux la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) qui est considérée comme la méthode la plus utilisée pour décrire la propriété de la matière. Dans ce chapitre on essaye de décrire la théorie de la *DFT* et les aspects de ses implémentations pratiques notamment la version où on utilise les ondes planes (*ABINIT*) et la version où on utilise les orbitales Muffintin (*EMTO*).

II-2 -Équation de Schrödinger :

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

$$H\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, t) \quad (\text{II-1})$$

Le système étant décrit à l'aide d'une fonction d'onde multi-particule $\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, t)$, où l'ensemble $\{\mathbf{r}_i\}$ contient les variables décrivant la position des électrons, et $\{\mathbf{R}_I\}$, H est l'*hamiltonien* du système.

La fonction d'onde du système comporte un grand nombre de degrés de liberté, et son état fondamental peut être obtenu à partir de l'équation de *Schrödinger* indépendante du temps (état stationnaire) [13]:

$$H\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, t) = E\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, t) \quad (\text{II-2})$$

Où E est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction propre ψ . Généralement, l'opérateur *hamiltonien* s'écrit :

$$H = T_e(\mathbf{r}) + T_N(\mathbf{R}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{NN}(\mathbf{R}) + V_{Ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{II-3})$$

Où T_e et T_N sont les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et des noyaux, V_{ee} et V_{NN} sont les opérateurs d'énergie de répulsion entre électrons et entre noyaux, V_{Ne} est l'opérateur d'énergie d'attraction entre noyaux et électrons. Ces opérateurs peuvent s'écrire (en unités électrostatiques telles que $4\pi\epsilon_0 = 1$) :

$$T_e(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad \text{et} \quad T_N(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar}{2M} \sum_I \nabla_I^2 \quad (\text{II-4})$$

$$V_{ee}(\mathbf{r}) = \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad \text{et} \quad V_{NN} = \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (\text{II-5})$$

$$V_{Ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{i,j} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_J|} \quad (\text{II-6})$$

Où $\hbar = h/2\pi$ et h la constante de Planck, m la masse d'un électron, M la masse du noyau et Z sa charge. L'équation (II.3) peut ensuite être simplifiée grâce à l'approximation de **Born-Oppenheimer** (BO) qui découple le mouvement des électrons et des noyaux en subdivisant le système en deux sous-systèmes appariés : l'un pour les électrons, et l'autre pour les noyaux [14]

$$\psi \approx \psi_{BO} = \psi_{elec} \times \psi_{noyaux} \text{(II-7)}$$

En effet, la masse des électrons étant bien plus faibles que celle des protons, on peut considérer qu'ils se réorganisent instantanément pour une position donnée des noyaux. Ainsi, pour les deux termes de l'équation (II.3) ne dépendant que des noyaux, T_N peut être négligée et V_{NN} est constant. On peut alors résoudre l'équation de **Schrödinger** pour cette position des noyaux. Les **hamiltoniens** électronique et nucléaire ainsi obtenus s'écrivent :

$$H_{elec} = T_e(\mathbf{r}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{Ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \text{(II-8)}$$

$$H_{noyaux} = T_N(\mathbf{R}) + V_{NN}(\mathbf{R}) \approx V_{NN}(\mathbf{R}) \text{(II-9)}$$

L'approximation de **Born-Oppenheimer** constitue une première simplification qui permet de voir le solide comme un ensemble d'électrons en interaction baignant dans le potentiel d'un ensemble de noyaux considérés comme statiques. Pour autant, la résolution de l'équation de **Schrödinger** demeure très complexe dans la plupart des cas et requiert généralement d'autres types d'approximations basées sur les théories de champ moyen dans lesquelles les électrons sont considérés comme indépendants et dont l'un des exemples les plus connus est l'approximation de **Hartree-Fock**[15]. Cependant, une autre approche pour résoudre le problème est l'utilisation de la densité électronique comme l'inconnue plutôt que la fonction d'onde électronique qui comporte 3 fois autant de variables que le système contient d'électrons (sans tenir compte des variables de spin).

II-3-L'approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de **Born-Oppenheimer** [16], offrant la possibilité de traiter séparément les électrons et les noyaux d'un système réel dans les calculs *ab initio*, s'appuie sur l'importante différence de masse entre les deux familles de particules. Le rapport, masse de l'électron sur la masse du cœur de l'ion, est en effet toujours inférieure à $5 \cdot 10^{-4}$ et est ordinairement inférieure à 10^{-5} (pour des atomes plus lourds que le calcium). Cette observation implique que les noyaux sont caractérisés par des mouvements beaucoup plus lents que les déplacements concernant les électrons du système. La différence importante de masse entre ces deux catégories de particules impose, de ce fait, que la relaxation électronique soit instantanée relativement aux mouvements

nucléaires. En d'autres termes, cela signifie que l'échelle de temps associée aux excitations électroniques, qui est proportionnelle à l'inverse de la largeur de bande de transition électronique, est usuellement plus petite que celle caractérisant les ions c'est-à-dire l'inverse des fréquences de phonons. Par conséquent, la configuration électronique peut être considérée comme étant totalement relaxée dans son état fondamental à chaque position que les ions occupent durant leur mouvement.

Cette observation offre la possibilité de découpler les mouvements nucléaires et électroniques de sorte que l'on peut envisager la séparation des variables électroniques et nucléaires. La fonction d'onde totale du système peut, dans ce cas, être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux, $(\Phi(\mathbf{R}))$, et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons $(\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}))$; Soit :

$$\psi_{\mathbf{R}}(\vec{\mathbf{R}}, \vec{\mathbf{r}}) = \Phi(\vec{\mathbf{R}})\psi_{\mathbf{R}}(\vec{\mathbf{r}}) \quad (\text{II-10})$$

Où $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_i\}$ et $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_i\}$ sont respectivement toutes les coordonnées nucléaires et électroniques. Dans cette approximation, la résolution de l'équation de Schrödinger revient à calculer les énergies électroniques pour des positions nucléaires fixées : les noyaux sont 'privés de leur statut dynamique' et sont réduits à une charge positive 'externe' au nuage électronique. Le problème à (N+M) corps a été simplifié dans la mesure où les seules particules à considérer sont désormais les M électrons chargés négativement et se déplaçant dans le potentiel externe des noyaux. L'hamiltonien ne contient alors que des contributions de types mono électronique (\mathbf{T}_e et \mathbf{V}_{n-e}) et bioélectronique \mathbf{V}_{e-e} .

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} = (\hat{V}_{ext} = C^{ste}) \quad (\text{II-11})$$

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{Z_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^N \sum_{ij}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II-12})$$

Bien que l'approximation de **Born-Oppenheimer** permette de réduire de façon significative le degré de complexité inhérent à la résolution de l'équation de Schrödinger, l'équation électronique' restant à résoudre est celle du problème à plusieurs corps. La nouvelle fonction d'onde totale du système dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut pas être découpée en contributions à une seule particule en raison de leur interaction mutuelle de sorte que le problème est beaucoup trop complexe pour être résolu dans des calculs utilisant les moyens informatiques actuels. En raison de cette difficulté, des approximations supplémentaires sont à considérer pour permettre la résolution de l'équation de **Schrödinger** pour les matériaux réels.

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

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

$$\psi_e = \prod_{i=1}^n \psi_i \quad (\text{II-13})$$

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2) \dots \psi(\mathbf{r}_n)$$

peut-être écrit comme une somme des *Hamiltoniens* individuel électronique :

$$H_e = \sum_{i=1}^N H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \Omega_i(\hat{\mathbf{r}}_i) + V_i(\hat{\mathbf{r}}_i) \quad (\text{II-14})$$

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

$$E_e = \sum_i E_i \quad (\text{II-15})$$

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

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{\mathbf{r}}_i - \vec{\mathbf{r}}_j|} = \sum_{i=1}^N \Omega(\vec{\mathbf{r}}_i) \quad (\text{II-16})$$

Avec :

$$\Omega(\vec{\mathbf{r}}_i) = V_H(\vec{\mathbf{r}}_i) = - \int d\vec{\mathbf{r}}' \rho(\vec{\mathbf{r}}') \frac{1}{|\vec{\mathbf{r}}_i - \vec{\mathbf{r}}'|} \quad (\text{II-17})$$

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

Le potentiel effectif donne par l'expression suivante :

$$V_{\text{eff}}(\vec{\mathbf{r}}_i) = V_H(\vec{\mathbf{r}}_i) + V_i(\vec{\mathbf{r}}_i) \quad (\text{II-18})$$

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

$$-\frac{\nabla_i^2}{2m} \Psi_i(\vec{\mathbf{r}}_i) + V_{\text{eff}}(\vec{\mathbf{r}}_i) \Psi_i(\vec{\mathbf{r}}_i) = E_i \Psi_i(\vec{\mathbf{r}}_i) \quad (\text{II-19})$$

L'équation résultant par l'approche de *Hartree* ne satisfait pas le principe de *Pauli*. La correction vient de la part de *Fock* par la considération de spin up et down, donc il donne une nouvelle expression pour la fonction d'onde utilisant le déterminant de *Slater*: (II-20)

$$\psi_{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(\vec{r}_1, \vec{\sigma}_1) \psi_1(\vec{r}_2, \vec{\sigma}_2) & \cdots & \psi_1(\vec{r}_N, \vec{\sigma}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1, \vec{\sigma}_1) \psi_N(\vec{r}_2, \vec{\sigma}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N, \vec{\sigma}_N) \end{bmatrix}$$

Où N est le nombre d'électrons.

$\vec{\sigma}_i$: Représente le spin (s). Cette façon d'exprimer la fonction d'onde d'un système à n électrons à partir des fonctions d'onde mono-électroniques satisfait le principe d'exclusion de Pauli car est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. L'équation (II.19) est, dans ce cas, remplacée par un système d'équations de *Hartree-Fock*[17]:

$$-\frac{\nabla_i^2}{2m} \Psi_i(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) - \sum_j \int \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} \Psi_j^*(\vec{r}') \Psi_i(\vec{r}') \Psi_j(\vec{r}) = E \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-21})$$

Le seul terme qui fait la différence entre Les équations de *Hartree-Fock*(II.20) et celles de *Hartree* (II.19) est terme d'échange :

$$V_X = - \sum_j \int \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} \Psi_j^*(\vec{r}') \Psi_i(\vec{r}') \Psi_j(\vec{r}) \quad (\text{II-22})$$

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

II-5-La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

La DFT s'est donné pour but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels.

La DFT a été élaborée dans les années 60 par *Hohenberg - kohn*[18] et *kohn -sham*[19]. Bien que ses origines remontent à la fin des années 20 (1927) dans le modèle développé par *Llewellyn Thomas* et Enrico *Fermi*[20].

Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés par *Honberg et Kohn*[21] .

II-6-Théorèmes de Hohenberg et Kohn:

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

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

II-7-Les équations de Kohn-Sham:

La Fonctionnelle énergie $F_{HK}[\rho]$ a été écrite par *Kohn et Sham*[22] de la manière suivante :

$$F_{HK}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] \quad (\text{II-23})$$

Où $T_0[\rho]$ désigne l'énergie cinétique d'un gaz des électrons de densité ρ et sans interaction, $V_H[\rho]$ contient l'interaction classique de Coulomb, c'est à dire la contribution de Hartree à l'énergie, et $V_{xc}[\rho]$ qui est appelée énergie d'échange et de corrélation décrit toutes les contributions quantiques à N-corps qui ne sont pas prises en compte dans l'approximation de *Hartree*. Le hamiltonien du système (appelé Hamiltonien de *Kohn-Sham*) devient:

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} = \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{m_e} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc} + V_{ext} \quad (\text{II-24})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} est liée à la fonctionnelle énergie d'échange corrélation par la relation de dérivation suivante:

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (\text{II-25})$$

Le théorème de *Kohn et Sham* peut être maintenant formulé comme suit: La densité exacte d'état fondamental d'un système de N électrons est:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{r})^* \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II-26})$$

Où $\phi_i(\mathbf{r})$ est la fonction d'onde d'une seule particule, est la solution de l'équation de *Kohn et Sham*:

$$\hat{H}_{KS} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (\text{II-27})$$

La seule contribution inconnue dans ce problème est le fonctionnel d'échange et de corrélation. Plusieurs approximations existent pour ce fonctionnel. On reviendra sur ce point ultérieurement.

L'équation de *Kohn-Sham* doit être résolue de façon auto-cohérente. La solution autocohérente est obtenue à l'aide d'un processus d'itérations comme le montre la figure II.1. Il est important de revenir ici sur la signification des états à une particule électron φ_i et de énergies correspondantes ε_i ; en effet, ces énergies ne possèdent aucune signification physique. De la même manière, les vecteurs propres de l'équation (II-27) ne reflètent aucune réalité physique ; seulement la densité totale de ces particules représente la densité des électrons [23-24].

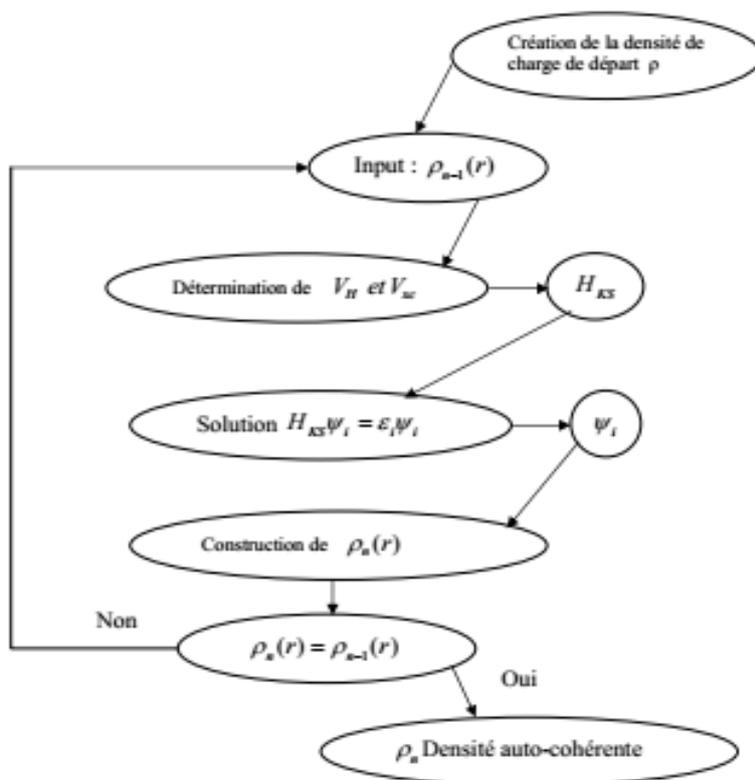


Figure II -1:Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les équations de Kohn-Sham. [25]

II-8-La fonctionnelle d'échange-corrélation:

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes. Trois catégories d'effets résultent des interactions entre les électrons :

1-L'effet d'échange, encore appelé corrélation de *Fermi*, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de *Hartree-Fock* prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de *Slater* représentant la fonction d'onde Ψ .

2-La corrélation de coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $1/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*.

3. Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de 'self interaction', qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons. L'approche de *Kohn-Sham* impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde. Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

II-9-L'approximation de la densité locale (LDA):

L'approximation de la densité locale (**LDA** : Local Density Approximation) repose sur l'hypothèse que la densité électronique varie lentement dans l'espace et par conséquent les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(\mathbf{r})$; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. La fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est ainsi remplacée par celle d'un gaz homogène d'électrons de densité (\vec{r})

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \text{ (II-28)}$$

Où $[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz uniforme d'électrons de densité (\vec{r}) .

La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être divisée en un terme relatif à l'échange et un terme relatif à la corrélation

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-29})$$

Avec $E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -3/4 (3/\pi\rho(\vec{r}))^{1/3}$ d'après la fonctionnelle d'échange de *Dirac*[26] Les calculs *Monte-Carlo* quantiques de Ceperley et *Alder*[27] ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises du $E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$. Ces valeurs ont été ensuite interpolées par *Vosko, Wilket Nusair* (VWN) [28] et par *Perdew et Zunger*[29] pour aboutir à une forme analytique de $E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$.

Rappelons que la **LDA** permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bande d'énergies interdites des semi-conducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation.

Pour certains systèmes à forts effets de corrélations (bandes f ou d étroites), l'approximation **LDA** ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolants de Mott-Hubbard ou isolants à transfert de charge sont prédits métalliques.

II-10-Approximation de la densité de spin locale LSDA :

Si on tient compte de l'échange et corrélation d'un système avec des électrons non appariés, il faut distinguer les deux électrons de même énergie, mais de spins différents dans la formulation de la densité. L'approximation qui tient en considération ceci, est connue sous le nom **LSDA** (Local Spin Density Approximation). Dans cette approximation qui tient compte du spin, on considère deux densités, $\rho_\uparrow(\vec{r})$ pour les électrons majoritaires (spin-up) et $\rho_\downarrow(\vec{r})$ pour les électrons minoritaires (spin-down) dans la matrice de densité, dans un potentiel $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ dépendant du spin (up et down). Le terme d'échange et de corrélation est décrit par la formule[30]:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho_\uparrow(\vec{r}), \rho_\downarrow(\vec{r})] \quad (\text{II-30})$$

$$\text{Où } \epsilon_{xc}^{hom}[\rho_\uparrow(\vec{r}), \rho_\downarrow(\vec{r})] \quad (\text{II-31})$$

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

II-11-Approximation du gradient généralisé (GGA):

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la **LDA**[31, 32]. Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la électronique (\vec{r}) mais aussi de son gradient $|\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|$ pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons. Elle s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA} = \int f[\rho(\vec{r}), |\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (\text{II-32})$$

Les différentes GGA qui existent, diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle $[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})]$. La forme de GGA la plus souvent employée est celle proposée par **Perdew-Burke et Ernzerhof** en 1996 [33,34,35]. L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas et elle est connue pour donner de meilleurs résultats que la **LDA**, notamment pour les systèmes magnétiques. Les systèmes avec de fortes variations de densité électronique sont ainsi décrits plus correctement.

II-12-Résolution des équations de Kohn et Sham:

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

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \varphi_j(\vec{r}) \quad (\text{II-33})$$

Où les (\vec{r}) sont les fonctions de base et les C_{ji} les coefficients de développement. La résolution des équations de **Kohn et Sham** se résume à la détermination des coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

II-13-L'approximation mBJ:

mBJ est une approximation améliorée pour le calcul du gap énergétique par la modification du potentiel de **Becke-Johnson**. La fonctionnelle de **Tran et Blaha**[36] notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de **Becke et Johnson**. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA [37] ou **PBE** (la version du GGA pour les solides) [38]. La forme de la version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [39] est comme suit :

$$V_{X,\sigma}^{mBJ}(\mathbf{r}) = CV_{X,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(\mathbf{r})}{\rho_\sigma(\mathbf{r})}} \quad (\text{II-34})$$

Avec:

ρ_σ La densité électronique.

$$\rho_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\Psi_{i,\sigma}(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II-35})$$

t_σ : La densité d'énergie cinétique.

$$t_\sigma(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla \Psi_{i,\sigma}^* \nabla \Psi_{i,\sigma} \quad (\text{II-36})$$

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

$$V_{X,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{b_\sigma(\mathbf{r})} \left(1 - e^{-X_\sigma(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} X_\sigma(\mathbf{r}) e^{X_\sigma(\mathbf{r})} \right) \quad (\text{II-37})$$

II-14-La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

II-14-1- Introduction :

En 1937, *Slater*[40] .a stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Cela fait introduire l'approximation de Muffin tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation le système se divise en deux régions, illustré sur la figure (II-2).

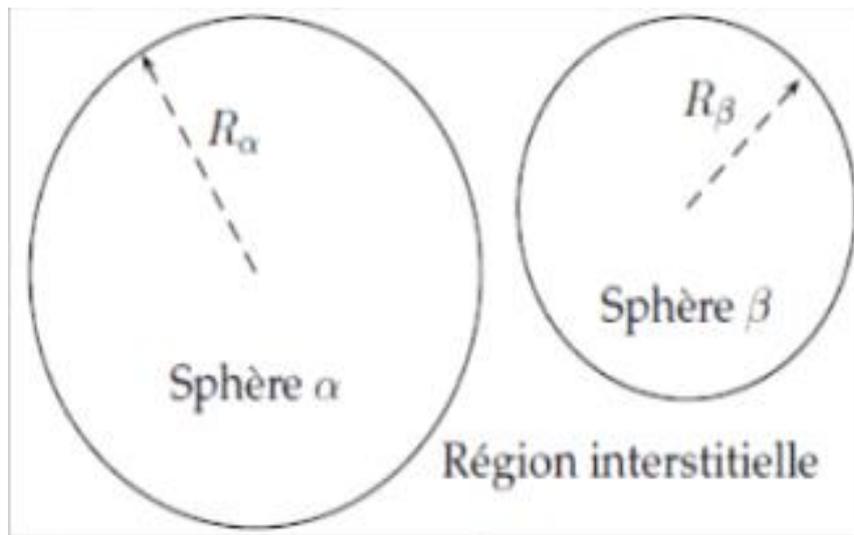


Figure II-2 : Partition de l'espace selon la méthode APW. [41]

La première région décrit les sphères centrées sur les sites atomiques dans lesquels les solutions radiales de l'équation de *Schrödinger* sont employées. La seconde décrit la région interstitielle restante avec l'expansion de base d'ondes planes. Les deux régions sphériques et interstitielles sont définies par les fonctions d'ondes :

Par suite, la fonction d'onde $\psi(r)$ est de la forme suivante :

$$\psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G^K G_G e^{i(K+G)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-38})$$

Avec :

Ω : Le volume de la cellule.

G_G : Et A_{lm} : Les coefficients de développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

G : Le vecteur du réseau réciproque.

K : Le vecteur d'onde dans la zone irréductible de *Brillouin*.

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de *Schrödinger* pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

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

$V(r)$ est la composante sphérique du potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l'équation (II.39) sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît à la frontière de sphère [42] comme le montre l'équation de *Schrödinger* suivante

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

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Slater a noté que les ondes planes sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique.

Afin d'assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients des ondes planes existantes dans les régions interstitielles.

Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|K+G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{II-41})$$

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R\alpha)$. En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane.

Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par **Koelling**[42] et par Andersen en 1975 [43]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie U_l , donnant ainsi naissance à la méthode **FP-LAPW**.

II-14-2-Principe de la méthode LAPW:

Dans cette méthode, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées $U_l'(r)$ par rapport à l'énergie donc :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II-42})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et U_l' assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode **FP-LAPW**

$$\psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G G_G e^{i(K+G)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-43})$$

La fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée U_l' et de l'énergie E_l . [42].

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

$(E - E_l)^2$ Représente l'erreur quadratique énergétique.

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

Singh [44] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes

II-14-3-Le concept de la méthode FP-LAPW:

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full PotentialLinearizedAugmented Plane Waves : **FPLAPW**) [45] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de *Fourier* dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

(II-45)

$$\begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r)Y_{lm}(r) & \text{a l'intérieure de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{iKr} & \text{a l'extérieure de la sphère} \end{cases}$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_G^K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_G^K \rho_{lm}(r)Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \text{(II-46)}$$

II-15-Le code Wien2k :

II-15-1-La structure du code Wien2k :

Aujourd'hui les simulations numériques permettent de prédire les propriétés structurales et électroniques de la matière étudiée, parmi ces méthodes ab-initio on a la méthode linéaire des ondes planes augmentées (**FP-LAPW**) qui est utilisé pour calculer les structures électroniques, cette méthode est introduite dans le code wien2k développé par Blaha et ces collaborations [46]Dans la figure (II-3). Nous avons montré les différentes étapes de ce programme dont le calcul se fait en trois étapes :

II-15-2-L'initialisation :

La création du fichier case.struct qui contient le paramètre du réseau, les rayons muffin-tin et la structure cristalline.

NN : Calcul la distance entre les plus proches voisins jusqu'à une distance indiqué pour vérifier le non chevauchement des sphères muffin tin. LSTART : Pour choisir le potentiel d'échange et de corrélation.

SYMMETRY: Génération et vérification des opérations de symétrie spatiale.

KGEN : Génère des points spéciaux dans la zone irréductible de *Brillouin*.

DSTART : Calcul la densité de charge du cristal par la superposition des densités atomiques

II-15-3 Le cycle auto cohérent (SCF) :

Les étapes de l'initialisation sont établies pour la préparation du cycle auto cohérent (SCF), qui se fait avec un script des programmes comme suit :

LAPW0 : Calcul le potentiel à partir de la densité calculé par LSTART.

LAPW1 : Calcul des valeurs et des vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul de la densité de charge de valence.

LCORE : Calcul des états du cœur.

II-15-4 Le calcul des propriétés :

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

OPTIMISE : afin de déterminer l'énergie totale en fonction du volume pour trouver le paramètre du réseau et le module de compressibilité.

LAPW5 : a fin de générer la densité de charge.

TETRA : pour déterminer la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : Ce programme calcul la structure de bandes.

OPTIC : Calcul les propriétés optiques.

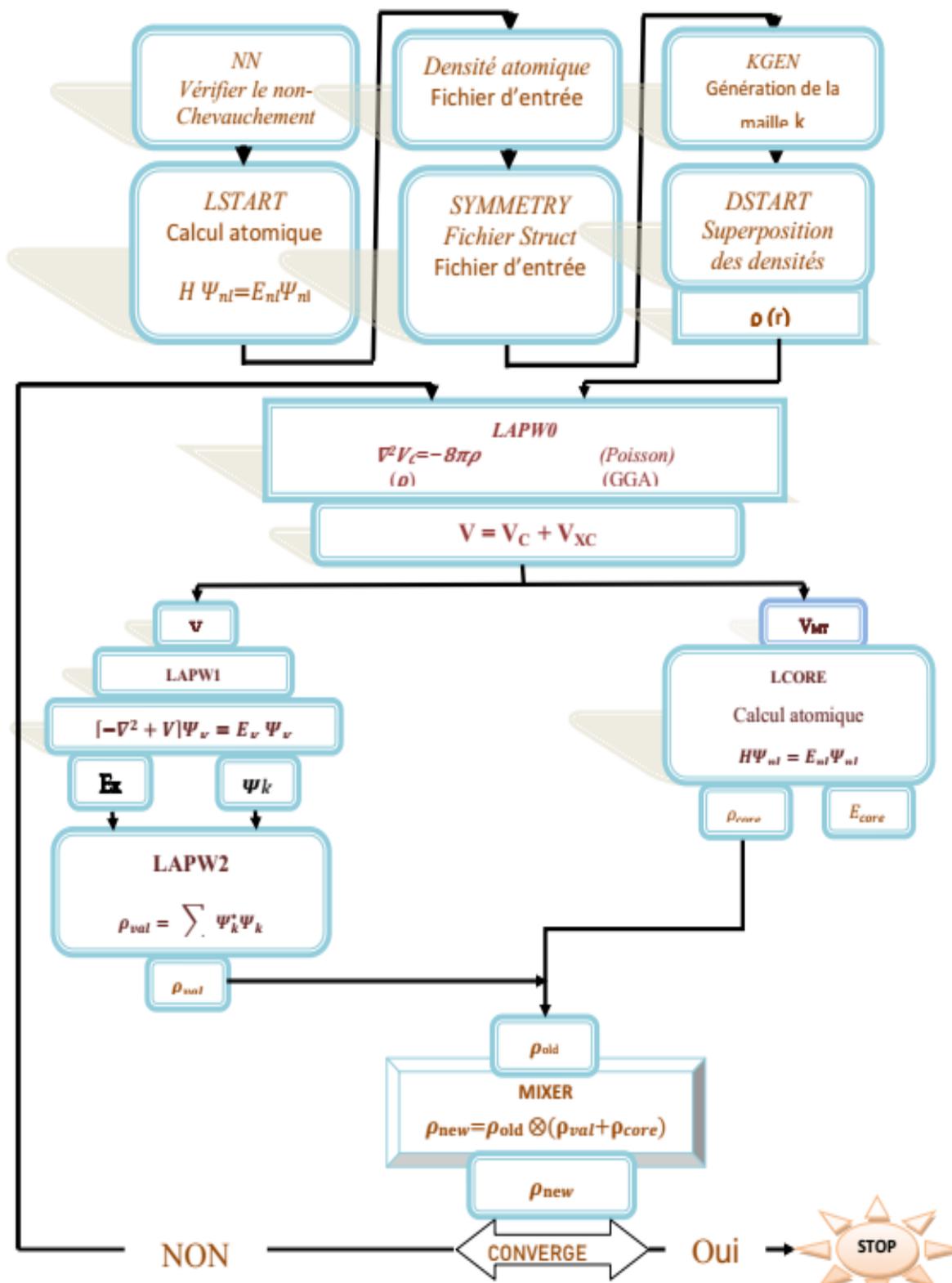


Figure II- 3 : L'organigramme de la méthode LAPW (code WIEN2K).[41]

Référence de chapitre II :

- [1] J. Friedel, in *Transition Metals: Electronic Structure of d-Band in the Physics of Metals*, edited by J. Ziman, Cambridge University Press, (1969).
- [2] R. Haydock, *Solid States Physics-Vol. 35*, edited by H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnball, Academic Press, New York, (1980).
- [3] A. P. Horshfield, A. M. Bratkovky, *J. Phys: Cond. Matt.* **12**, R1 (2000).
- [4] F. Gautier, in *Itinerant Magnetism* (Université Louis Pasteur, Institut de Physique de Strasbourg, (1981) et F. Gautier, in *Métaux et Alliages de Transition v* (Université Louis Pasteur, Institut de Physique de Strasbourg), F. Gautier, *Mat. Sci. Forum* **59**, 361 (1990).
- [5] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [6] J. Koringa, *Physica* **13**, 392 (1947).
- [7] W. Kohn and N. Rostoker, *Phys. Rev.* **94**, 1111 (1954).
- [8] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [9] H. Skriver in *The LMTO Method*, Springer-Verlag, Berlin, (1984).
- [10] J. C. Phillips, L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959), L. Kleinman, J. C. Phillips, *Phys. Rev.* **116**, 880 (1959).
- [11] W. E. Pickett, in *Pseudopotential Methods in Condensed Matter Applications*, *Comp. Phys. Rep.*, (1988).
- [12] D. J. Singh, in *Plane Waves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, Kluwer Academic, Norwell, (1994)
- [13] E. Schrödinger, *An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules*, *Phys. Rev.* **28** (1926) 1049.
- [14] M. Born, R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln*, *Ann. Physik* **389** (1927).457
- [15] J.-L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, 2ième éd., CNRS Edition (1999).
- [16] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **84** (1927) 457.
- [17] O. Allal, *Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques de l'Oxyde de Magnésium (MgO)*, Thèse de doctorat, université Mohamed Boudiaf, Oran, 2010.
- [18] O. Mishima, J. Tanaka, S. Yamaoka, and O. Fukunaga, "High temperature cubic boron nitride pn junction diode made at high pressure," *Science* (80-.), vol. **238**, no. 4824, pp. 181–183, 1987
- [19] O. Mishima, K. Era, J. Tanaka, and S. Yamaoka, "Ultraviolet light-emitting diode of a cubic boron nitride pn junction made at high pressure," *Appl. Phys. Lett.*, vol. **53**, no. 11, pp. 962–964, 1988 .

- [20]Fatiha SAADAoui, “THESE DE DOCTORAT: Etude des premiers principes des propriétés des anti- pérovskites $\text{A}^{\text{II}}\text{CNi}_3$ et $\text{A}^{\text{III}}\text{CNi}_3$ ”, UNIVERSITE DJILLALI LIABES FACULTE DES SCIENCES EXACTES SIDI-BEL-ABBES, 2016 .
- [21]B. Aicha, “Étude de deux méthodes de premier principe appliquées aux Heuslers Soutenance,” 2014.
- [22]W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev **140**, A1133 (1965).
- [23]S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (LAPW-method): a step-by-step introduction (Instituutvoor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium), 2002, ISBN 90-807215-1-4 (to be found at <http://www.wien2k.at/reg user/textbooks>).
- [24]Stéphanie Baud, Croissance de nanofils métalliques en présence d'une pointe et étude des propriétés physiques associées, thèse Université de Franche Comté France (2004).
- [25]L.kahal ,thésedoctorat,etude des propriétés Electronique des Matériaux Ferromagnétique,université Mohamed Boudiafe Oran,2011.
- [26] P.M.A. Dirac, “Quantum Mechanics of Many-Electron Systems”, Proc. Roy. Soc(Londres) 123 (1929), 714-733
- [27] .D.MCeperly, B. J. Alder, “Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method ,” Phys. Rev. Lett. 45 (1980), 566-569 .
- [28]S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis”, Can. J. Phy., 58 (1980), 1200-.1211
- [29]J.P.Perdew, A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”, Phys. Rev. B 23 (1981), 5048-5079.
- [30]M.Gilleßen, Von der FakultätfürMathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH Aachen University zurErlangung des akademischen Grades einesDoktorsderNaturwissenschaftengenehmigte Dissertation, Thesis, Aachen, 2009.
- [31] McLaren, A., Optimal numerical integration _on a sphere. Mathematics of Computation, 1963 .17 :(84)p. 361-383
- [32] K., J.P. Perdew, and M. Ernzerhof, Why semilocalfunctionals work: Accuracy of the on-top pair density and importance of system averaging. The Journal of chemical physics, 1998 .109 :(10) p. 3760-3771.
- [33]Perdew, J.P., JP Perdew, K. Burke, and Y. Wang, Phys. Rev. B **54**, 16533 (1996). Phys. Rev . B, 1996. 54: p. 16533.

- [34] Perdew, J.P., JP Perdew, JA Chevary, SH Vosko, KA Jackson, MR Pederson, DJ Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992). Phys. Rev. B, 1992. 46: p. 6671.
- [35] Perdew, J., K. Burke, and M. Ernzerhof, Perdew, burke, and ernzerhof reply. Physical review letters, 1998. 80(4): p. 891.
- [36] A. D. Becke and E. R. chem, J. Phys. **124**, 222011 (2006).
- [37] GJaiganesh, T M eritaAntoBritto, R D Eithiraj and G Kalpana, Joournal of physics:Condensed Matter, vol20, 8 (2008). [26] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [38] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [39] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937)
- [40] J. C. Slater, "Wave functions in a periodic potential," Phys. Rev., vol. **51**, no. 10, p. 846, 1937.
- [41] S.TabtheseDoctorat,etude des premiresprinciples des proprietes d'alliages BBI _{1-x} Nx Université de saida,2021.
- [42] D. D. Koelling and G. O. Arbman, "Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper," J. Phys. F Met. Phys., vol. **5**, no. 11, p. 2041, 1975.
- [43] D. D. Koelling and G. O. Arbman, "Linear methods in band theory* O.," Phys. BE VIEW B, vol. **5**, no. 11, p. 2041, 1975.
- [44] J. P. Perdew and Y. Wang, "Pair-distribution function and its coupling constant average for the spin-polarized electron gas," Phys. Rev. B, vol. 46, no. 20, p. 12947, 1992.
- [45] D. R. Hamann, "Semiconductor charge densities with hard-core and softcore pseudopotentials," Phys. Rev. Lett., vol. **42**, no. 10, p. 662, 1979.
- [46] F. Tran and P. Blaha, "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential," Phys. Rev. Lett., vol. **102**, no. 22, p. 226401, 2009.

Chapitre III:
Résultats et discussion

III-Résultats et discussions :

III-1- Introduction :

Au cours de ce chapitre nous avons étudié les propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité) et les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle) ainsi que les propriétés magnétiques et mécaniques des alliages de *Heusler*. Les résultats sont obtenus dans le cadre de la DFT à partir de la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k. Et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé l'approximation GGA.

III-2-Détails de calcul :

III-2-1-La structure cristalline du composé Co_2MnGe :

Dans cette étude nous sommes intéressés pour les propriétés structurales, électronique et magnétique du matériau Co_2MnGe dans la température ambiante et pression nulle ($P=0$ GPa).

Les composés *Heuslers*, notés donc X_2YZ , se cristallisent dans la structure cubique L_{21} , qui appartient au groupe $Fm\bar{3}m$.

Voire figure (III-1)

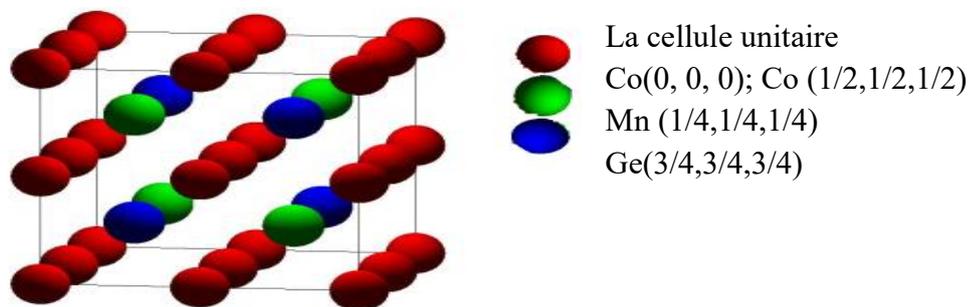


Figure III-1 : la structure générale des composés *Heusler* L_{21} [1].

Remarquons que chaque atome Y ou Z a 8 atomes Co comme premiers voisins alors que chaque atome Co a 4 atomes Y et 4 atomes Z comme premiers voisins.

Cette structure L_{21} est constituée en fait d'une interpénétration de 4 « sous-cellules » CfC dans lesquelles les atomes de Co occupent 2. Ces atomes de Co sont chimiquement équivalents étant donné que ces 2 « sous-cellules » sont dans la même configuration à part une rotation de 90° qui fait passer de l'une à l'autre.

Disons ci un mot concernant l'occupation des 2 « sous- cellules » CfC par les atomes de Co : si la 2^{ème} sous cellule n'est pas occupée par les atomes de Co, des sites vacants alors on parle d'alliages semi Heusler .

Nous avons effectué le calcul pour les deux structures : Cu_2MnAl et Hg_2MnAl , et les deux phases sans spin et avec spin, afin de déterminer la phase et la structure le plus stable.

*Pour la phase Heusler (ou la phase Cu_2MnAl):les position des atomes sont :

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

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

(Mn) : (1/2,1/2 ,1/2)

(Ge) : (0 ,0 , 0)

*pour la phase inverse heusler (ou la phase Hg_2MnAl) : les position des atomes sont :

(Co) : (0 , 0 ,0)

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

(Ge) : (3/4,3/4, 3/4)

(Mn) : (1/2 , 1/2, 1/2)

III-2-2 Utilisation du code wien2k :

Tableau III-1 : les valeurs des $R_{\text{mt}}(A^0)$, k (point) des composés Co_2MnGe calculés par l'approximation GGA

	$R_{\text{mt}}(A^0)$	Configurations électroniques	K (point)
Co	2,19	Co : $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3d^9$	1000
Mn	2,13	Mn : $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3d^7$	1000
Ge	2,19	Ge : $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3d^{10} 4S^2 4P^2$	1000

III-3-Les propriétés structurales des composés Co_2MnGe :

III-3-1-Détermination des paramètres structuraux :

Effectué des optimisations structurales sur les l'alliage Co_2MnGe pour deux états (avec spin et sans spin) dans les deux phases *Heuslers* et inverse *Heuslers*.

Dans le but de déterminer les propriétés de stabilités structural tel que le paramètre de réseau, le module de compressibilité et son dérivé, on calcul l'énergie totale pour différentes valeurs de la constante du réseau a . Nous avons utilisé l'équation d'état de Murnaghan[2] donnée par :

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

La constante du réseau de l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(a)$, et le module de compressibilité par :

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

La dérivé du module de compressibilité B' est déterminée par :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right)^{-\frac{1}{B'}} \quad \text{III - 3}$$

III-3-2-la stabilité structurale du composé Co_2MnGe :

Afin de déterminer l'état d'équilibre de l'alliage on a fait le calcul pour les deux phases spin et sans spin, et pour les deux structures (Cu_2MnAl) et (Hg_2MnAl), les structures des alliages ont été optimisées en calculant l'énergie totale en fonction du volume, puis en ajustant les données à l'équation d'état de Murnaghan.

Pour trouver la structure la plus stable pour le composé Co_2MnGe 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.

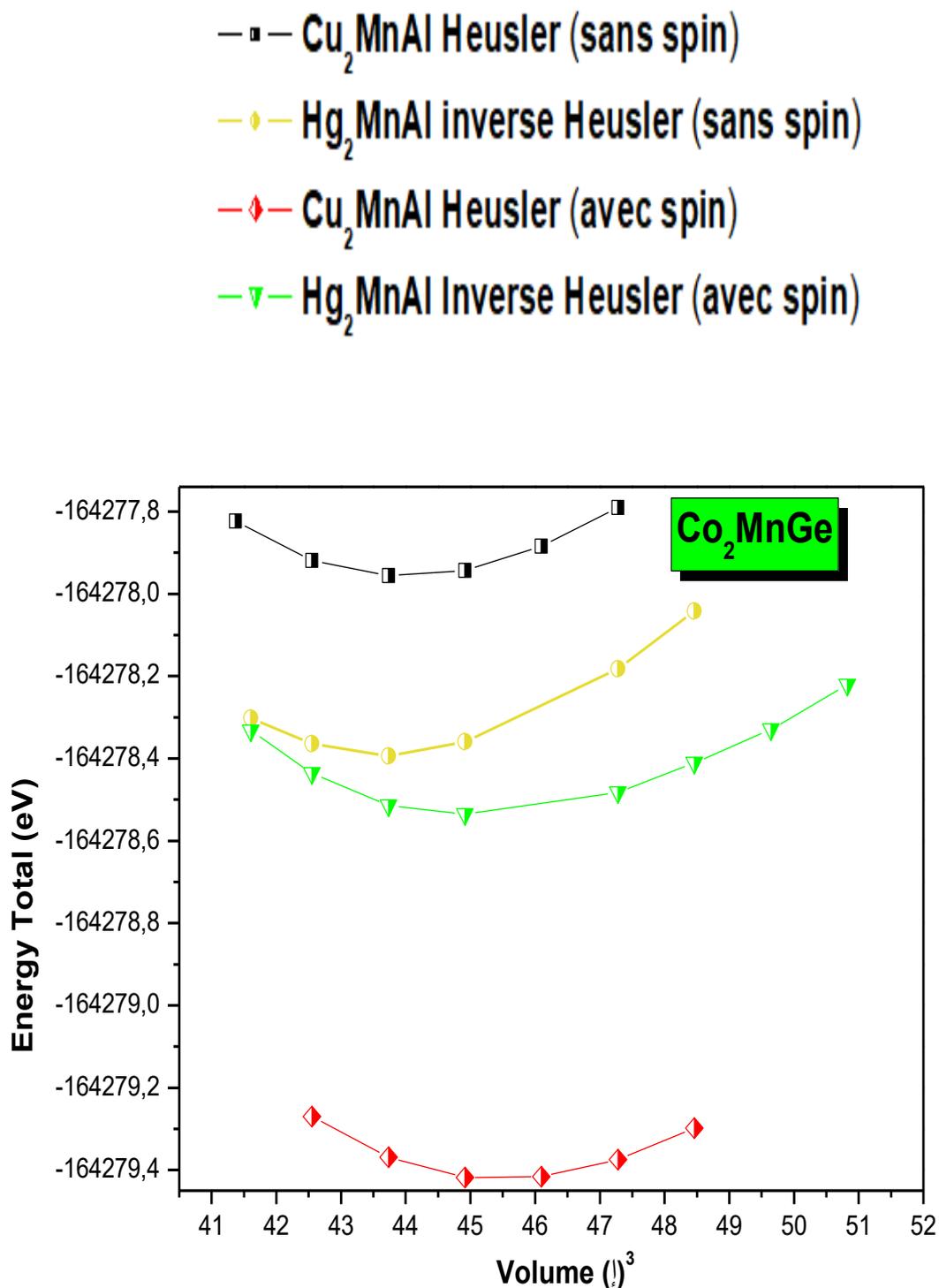


Figure (III-2) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le Co_2MnGe entre les deux phases Cu_2MnAl (*Heuslers*) et Hg_2MnAl (inverse *Heuslers*) avec et sans spin polarisé pour le Co_2MnGe .

Les valeurs des paramètres de maille $a_0(A^0)$, les modules de compressibilité $B_0(\text{Gpa})$ et ces dérivé B' , ainsi que l'énergie minimale $E_0(\text{ev})$ pour les quatre phases sont regroupés au tableau III-2 et sont comparer par les valeurs expérimentales et d'autres calculs théorique:

Tableau III-2 : Les valeurs de l'optimisation sont représentées dans le tableau Propriétés structurales de Co_2MnGe en fonction du paramètre du réseau a_0 , module de compression B et sa dérivée B' et énergie et le volume V_0 et E_0 (ev).

Co_2MnGe	$a(A^0)$	B	B'	V_0	Energie _{min} (ev)
Nos calculs cas : (Hg_2MnAl) InverseHeusler (sans spin)	5.58	264.9001	5.6164	294.5976	- 12079.293405
Nos calculs cas : (Hg_2MnAl) Inverse Heusler(avec spin)	5.60	247.7544	4.6440	296.8028	-12079.261568
Nos calculs cas : (Cu_2MnAl) Heusler (sans spin)	5.65	191.9077	6.1242	304.7693	-12079.304291
Nos calculs cas : (Cu_2MnAl) Heusler (avec spin)	5,66	228,5589	4,3846	306.9443	-12079,369262
Théorique Vosko et al	5,702 ^d	259,014 ^d	4,02 ^d	/	/
Perdew Wang	5,800 ^d	222,264 ^d	3,679 ^d	/	/
Autres	5,736 ^a	/	/	/	/
éxpérimentale	5,748 ^b	/	/	/	/

^aRéférences[3]^bRéférence[4],^dRéférence[1].

A partir de tableau : **Tableau III-2** on remarque que :

- Le composé Co_2MnGe a l'énergie minimale pour la structure Cu_2MnAl Heusler

Avec spin donc Co_2MnGe est cristallise dans le condition normales (température ambiante et la pression nulle) a 'la phase Cu_2MnAl et un aspect Heusler avec spin.

Aussi :

-La valeur de paramètre de la maille B etB' est en accord avec la valeur expérimentale et les valeurs des autres calculs disponibles pour la structure la plus stable.

III-4-Les propriétés électroniques :

L'apparait nécessaire de mettre en œuvre une description de la structure d'électroniques qui rende compte de la différence de nature chimique et leur liaison.

Pour cela nous disposons d'étudier la densité d'états électronique (DOS) et la structure de bande pour caractériser la structure électronique d'un solide [5].

Pour les systèmes magnétiques, les calculs a' spins polarisés sont effectués en utilisant le concept des électrons a' spin –up-down séparément [6].

Dans cette partie on à étudié les propriétés électroniques des composés (Co_2MnGe). Le calcul des résultats obtenus basé sur la méthode de GGA ; il est possible d'obtenir des propretés plus on moins précises (structure de bande ; densité d'état,.....).

Pour le matériau, on a adopté pour notre calcul les configurations électroniques suivantes :

Co: $1\text{S}^2 2\text{S}^2 2\text{P}^6 3\text{S}^2 3\text{P}^6 3\text{d}^9$

Mn: $1\text{S}^2 2\text{S}^2 2\text{P}^6 3\text{S}^2 3\text{P}^6 3\text{d}^7$

Ge: $1\text{S}^2 2\text{S}^2 2\text{P}^6 3\text{S}^2 3\text{P}^6 3\text{d}^{10} 4\text{S}^2 4\text{P}^2$

III-4-1-La structure de bande :

La bande d'énergie est une représentation des valeurs d'énergie pour un électron en fonction de vecteur d'onde k dans l'espace réciproque. 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.

Nous avons étudié la structure des bandes des Heusler Co_2MnGe .

Les résultats sont présentés dans la figure (suivent).

Les propriétés des électrons dans un solide qui contient 10^{-23} atomes/cm³ sont très compliquées. Pour simplifier la résolution des équations d'ondes des énergies il est nécessaire d'utiliser la symétrie de transition et de rotation du solide.

On a indiqué quelques points de haute symétrie de la zone de Brillouin par des lettres grecque.

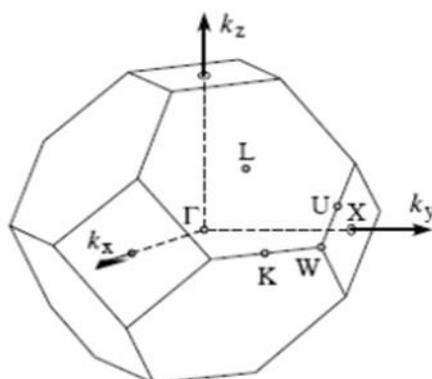


Figure : III-3: Première zone de Brillouin d'un réseau CfC. Les points de haute symétriseront indiqués[1].

Un des points important de la structure de bande est la valeur de l'énergie de gap, de point de vue théorique, plusieurs méthodes ont été utilisées au cours des dernières décennies pour calculer la structure électronique.

On a calculé la structure de bande par la méthode **wien2k** qui est basée sur l'approximation du gradient généralisé (GGA).)

Nos résultats de structure de bande des trois composés sont schématisés dans les figures suivantes :

Le centre de la zone de Brillouin est noté Γ , les trois directions de haute symétrie sont $[100]$, $[110]$ et $[111]$.

Direction $[100]$: $\Gamma \rightarrow X$ (Δ)

Direction $[110]$: $\Gamma \rightarrow L$ (Λ)

Direction $[111]$: $\Gamma \rightarrow K$ (Σ)

Les structures de bandes obtenues pour chaque composé par l'utilisation de la GGA.

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 le spin up et le spin down :

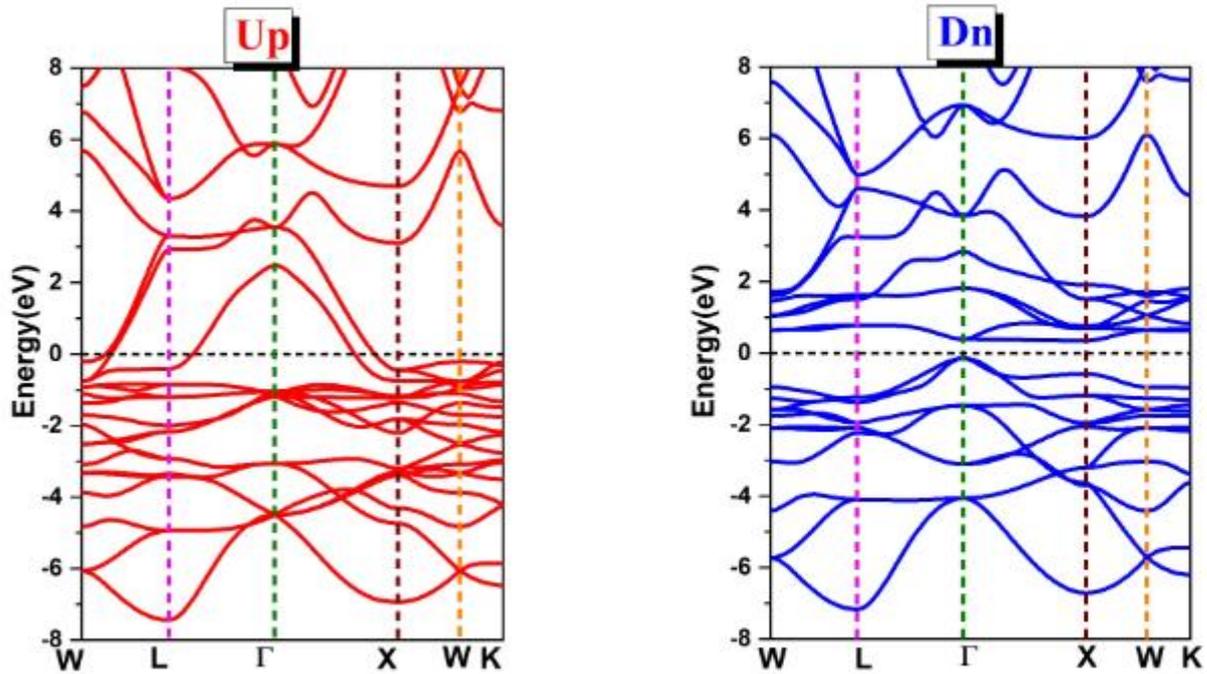


Figure III -4 : Structure de bande électronique du Co_2MnGe dans le cas spin up et down.

D'après le figure : **Figure III -4**, montrent les structures de bandes du composés Co_2MnGe nos résultats :

Nous avons constaté d'une part les structures de bande de spin minoritaires (down) et ce composé montre la présence d'un gap énergétique.

En physique de 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 a' température temperateur ambiante et pression nulle est :

0.18 (eV) et le niveau de Fermi E_F est ajuster pour $E_F=0\text{eV}$; et il est de nature direct.

D'autre part, la structure de bande de spin majoritaires (up) 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(**voire Figure III -4**).

-De ce fait et d'après la classification de Coey (2002) on a vue que notre matériau a un aspect demi-métallique[7].

Les valeurs des gaps énergétiques calculées par approximations GGA pour le composé Co_2MnGe sont représentées dans le Tableau (**III-3**).

Tableau (III-3) : les valeurs de l'énergie de la bande interdite E_g comparées pour le Composé Co_2MnGe par l'approximation GGA

Co ₂ MnGe		
Calcul	la Méthode	E_g (eV)
Nos calculs	GGA	0.18
Autres calculs	GGA	0.199 ^d

^dRéférence[1].

III-4-2-Densité d'états :

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique important pour la compréhension des propriétés physique d'un matériau. La plupart des propriétés de transport sont déterminée sur labas de la connaissance de la densité détats. Elle permet aussi de connaitre la nature des liaisons chimiques dans un matériau (en calculant le taux d'occupation de chaque état atomique) et parconséquence, le transfert de charge entre les atomes.

Dans la méthode wien2k, la donsite d'état peu être décomposée en DOS partielle locale donnée par :

$$g(E) = g^{out}(E) + \sum_{l,l} g_l^f(E) \quad \text{III-4}$$

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 sphèret, caractérisé par les harmoniques avec le nombre quantique azimutal.

De la même façon g_l^f est le nombre d'état (électrons), faisant inclure le spin par Ryd et cellule unité à l'énergie E qui réside dans la région interstitielle

La densité d'états des trois composés est calculée par la méthode du tétraèdre [8-9],quinécessite un grand nombre de points spéciaux.

Les densités d'états partielles (PDOS) et Totale (TDOS) sont rapportées dans les figures (III-5; III-6).

III -4-2-a-Densité d'états partielle et totale du projeter sur la structure de bande calculée par l'approximation (GGA):

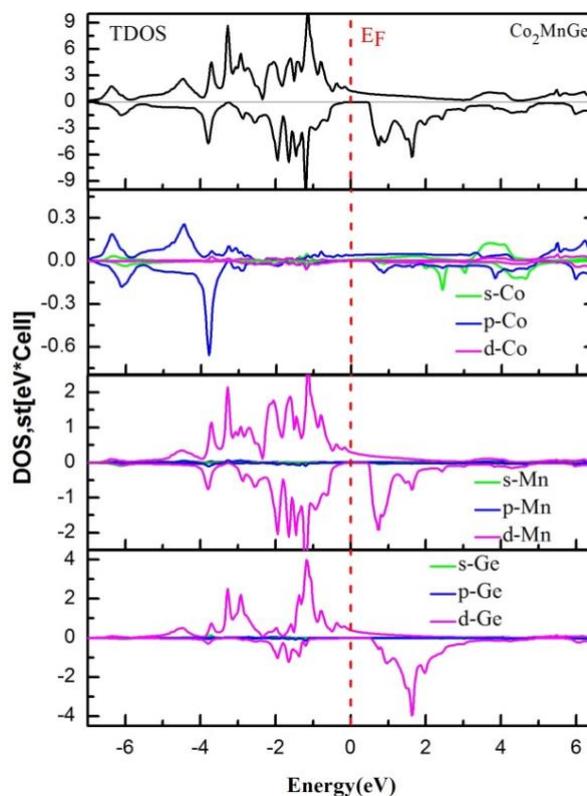


Figure III-5: Densité d'états (DOS) partielle du projeter sur la structure de bande calculée par l'approximation (GGA).

III -4-2-b-Densité d'états totale du projeter sur la structure de bande calculée par l'approximationGGA :

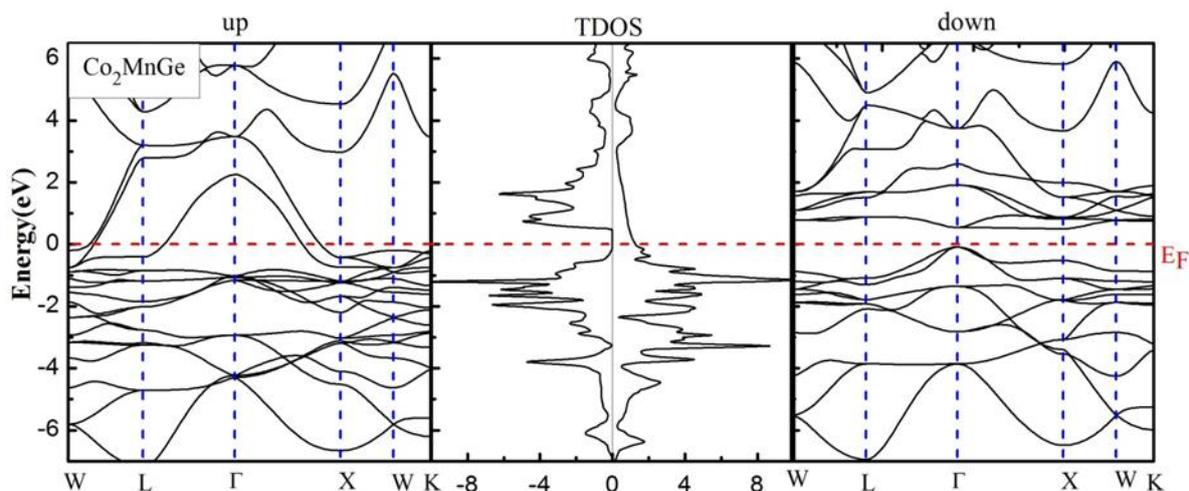


Figure III-6:Densité d'états (DOS) totale projeter sur la structure de bande calculée par l'approximation (GGA).

III-4-2-c - la polarisation au niveau de l'énergie de fermi E_F :

Pour confirmer l'existence du gap énergétique on a calculé la densité totale au niveau de Fermi, avec la polarisation en spin qui donne une idée sur le type de matériau par la relation suivante :

$$P = \frac{N(E_F)^\uparrow - N(E_F)^\downarrow}{N(E_F)^\uparrow + N(E_F)^\downarrow} \quad \text{III - 5}$$

Les valeurs de la densité d'états électronique totale au niveau de Fermi calculée pour le composé Co_2MnGe spin up et down sont rassemblées dans le tableau **III-5**.

Tableau III-4: La densité électronique totale $N(E_F)$ up et down au niveau de Fermi par l'approximation GGA avec la polarisation P dans pour le composé Co_2MnGe .

Approximation	Co_2MnGe		
GGA	Ferromagnétique		P
	$N(E_F)$		P=100 %
	$N(E_F)^\downarrow$	$N(E_F)^\uparrow$	
0	1.25		

Selon les valeurs de tableau **III-4** :

On remarque que le composé Co_2MnGe présente une polarisation totale en spin $P=100\%$, avec une densité électronique totale au niveau de Fermi $N(E_F)^\uparrow=1.25$ pour les spins majoritaires (up). Et le moment magnétique est un nombre entier. Alors ces résultats confirment la demi-métallicité du composé Co_2MnGe .

III-5 -Propriétés magnétiques :**III-5-1-Rappel de magnétisme :**

Il est bien connu que les composés de Heusler basés sur le Co suivent la règle Slater-Pauling [10,11], pour la prédiction de leur moment magnétique total de spin. Ceci signifie que la saturation magnétique dépend du nombre des électrons de valence [12, 13,14].

Les ferromagnétiques demi-métalliques (HMF) dans les composés de Heusler basés sur le Co_2 sont censés montrer un certain gap dans les densités états down et l'énergie de Fermi E_F subsiste à l'intérieur du gap. De ce point de vue, Le moment magnétique total suit une relation bien définie dite règle de Slater-Pauling

Vérifiée avec :

$$M_t = Z_{\text{tot}} - 24 \quad \text{III-6}$$

Pour le moment magnétique est un facteur très important lors d'une étude des propriétés magnétique d'un matériau, car il nous informe sur le taux du champ magnétique que le matériau possède ou les éléments qu'ils le constituent,[15].pour cela il est important d'étudier le comportement des moments magnétique des spins dans le Composé Co_2MnGe ,donc nous avons listés dans

Le tableauIII-6 les moments magnétique totaux et partiels calculés On des moments magnétiques seulement dans le cas de spin.

Nos résultats des calculs sont comparés aux valeurs expérimentales. Tous les moments magnétiques sont indiqués dans μ_B . Le μ_{calc} et total de moments magnétiques est donné par cellule d'unité. Le μ_{Co} μ_{Mn} et μ_z la bande sont l'emplacement résolu des moments magnétiques sur des emplacements de Co et de Mn, respectivement.

Le tableauIII-5 : rassemble les valeurs obtenues :

TableauIII-5: Le Moments magnétiques des composés de Co_2MnGe Heusler

Co_2MnGe					
	Co (μ_B)	Mn (μ_B)	Ge (μ_B)	Total (μ_B)	Interstitial
Nos calculs	1.03	2.96	-0.02	5	0.00
Autres calculs	1.017 ^d	3.074 ^d	-0.055 ^d	5.053 ^d	/
	0.97 ^a	3.23 ^a	/	5.03 ^a	/
Exp	/ /	/	/	4.93 ^a	/

^aRéférence[3],^dRéférence[1].

Selon le tableau III-5 on constate :

Les résultats obtenus sont en très Accord avec les résultats expérimentaux. μ_{total} est le moment magnétique total calculé du composé, qui est la somme des moment magnétique dans les : Co (2fois), Mn (1 fois) et le Z (Ge,) (1fois) au moment de l'interstitiel entre les emplacements. On voire que du moment magnétique des atomes de Co et de Mn sont pour cette série des composés.

Dans tous les composés rapportés, les atomes de Z portent un moment magnétique négligeable, qui ne contribue pas beaucoup au moment global. Dans la plupart des composés il est antiparallèle aligné aux moments d'Co et de Mn. Il émerge du chevauchement des fonctions d'onde d'électron.

On remarque que le moment magnétique totale est égale $5\mu_B$ pour les composés Co_2MnZ ($Z=\text{Ge}$), donc le moment magnétique total pour ces derniers est un nombre entier pour règle de Slater-Pauling la structures semi-métallique *Heusler* avec spin (HMF) et confirme le caractère semi-métallique.

$$M_t = Z_{\text{tot}} - 24$$

Le moment magnétique total du composés (Co_2MnGe) est la somme de 3atome de moment magnétique partiel de l'atome de Co (1.03) ; de l'atome de Mn ($2.96\mu_B$) ; de l'atome Ge ($-0.02\mu_B$) et on obtenu les résultats des ces derniers le moment total accord les résultats Expérimentaux.

III-6-Les propriétés élastiques :

La théorie de l'élasticité traite le comportement des substances qui ont la propriété de reprendre leurs dimensions et leurs formes lorsque les forces produisant les déformations sont supprimées.

III-6-1 Le tenseur de déformation :

Sous l'action de forces extérieures, les corps solides se déforment [16] Ils changent de forme et de volume. Ses déformations sont mesurées partir de la position au repos de l'objet.

Les éléments du tenseur des déformations sont définis d'une façon générale par la relation suivante :

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad \text{III - 7}$$

Avec ($X_1 = X$; $x_2 = y$; $x_3 = z$)

Le tenseur de déformation symétrique s'écrit :

$$\boldsymbol{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{xy} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{xz} & \epsilon_{yz} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad \text{III - 8}$$

Les éléments diagonaux de ce tenseur définissent les déformations d'élongation, et expriment un changement de longueur dans les directions x, y ou z alors que les déformations notées ϵ_{xy} , ϵ_{xz} , ϵ_{yz} représentent les variations d'angles entre les axes Ox, Oy et Oz.

Les composantes de la déformation sont des rapports de longueurs et par conséquent ils n'ont donc pas de dimension. L'allongement relatif $\left(\frac{\delta l}{l}\right)$ mesuré dans une direction quelconque indiquée par le vecteur unitaire $\vec{d} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ est donné par :

$$\left(\frac{\delta l}{l}\right)_{(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{xy} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{xz} & \epsilon_{yz} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \end{pmatrix} \quad \text{III - 9}$$

III-6-2 Le tenseur des contraintes :

Considérons maintenant un cube dont les arêtes sont portées par les vecteurs de référence d'un système de coordonnées orthonormé (Figure III-9). Il est alors possible de donner une signification plus "physique" aux différentes composantes du tenseur des contraintes.

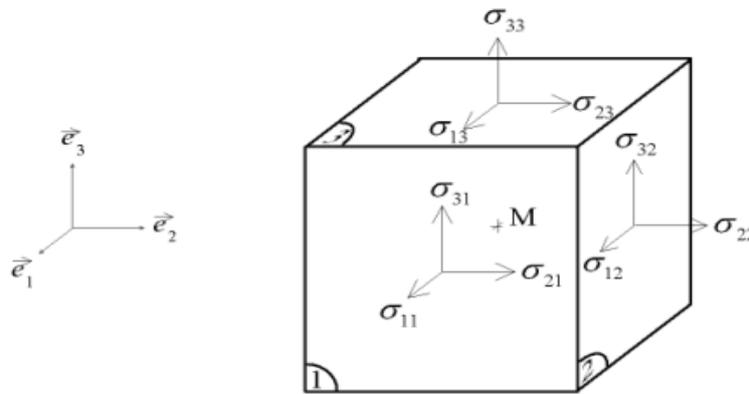


Figure III-7 : Contraintes s'appliquant sur les facettes d'un cube.

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad \text{III - 10}$$

En effet, σ_{xx} représente la contrainte normale appliquée au solide dans la direction \vec{x} tandis que σ_{xy} et σ_{xz} sont les composantes de la contrainte tangentielle agissant sur cette même facette. D'une

façon plus générale, on voit donc que les composantes $\sigma_{xx}\sigma_{yy}\sigma_{zz}$ sont des contraintes normales tandis que les autres sont des contraintes tangentielles.

III-6-3 la loi de Hooke :

III-6-3-a Les constants élastique :

Lorsqu'un solide cristallin est soumis à une contrainte (σ), la déformation qu'il subit est proportionnelle à cette contrainte, tant que la déformation reste faible

$$\left(\varepsilon = \frac{\Delta l}{l} < 10^{-4} \right)$$

C'est la loi de Hooke :

$$\sigma = C \cdot \varepsilon \quad \text{III-11-a}$$

La constante C est équivalent à la raideur d'un ressort et s'appelle la constante élastique.

Lorsqu'on considère un solide à trois dimensions, la loi de Hooke généralisée s'écrit :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad \text{III-11-b}$$

C_{ijkl} est un tenseur d'ordre 4 qui a 81 éléments.

III-7- Module de compressions et compressibilité :

Pour un système cubique il y'a trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} . Le module de compressibilité B de ce système peut être exprime comme combinaison linéaire de C_{11} et C_{12} . La condition pour la stabilité élastique est que B, C_{11} , C_{12} et C_{44} sont tous positif [17]. Les constantes élastiques peuvent être obtenues par le calcul de l'énergie totale en fonction des contraintes qui cassent la symétrie cubique en conservant le volume. Pour calculer C_{11} et C_{12} nous appliquons un tenseur de contraintes tétragonale [18,19] qui transforme les vecteurs de réseau R en R_0 comme suit :

$$R' = \varepsilon R$$

Nous avons appliqué la méthode **wien2k** pour étudier les constantes élastiques. Les premiers calculs numériques de principes des constants élastiques ont été employés, pour calculer les constants élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de ces derniers des composés. Nos calculs de wien2k ont été exécutés pour évaluer toute l'énergie en fonction de la contrainte, après quoi les données ont été adaptées à une fonction polynôme de la contrainte pour déterminer le module.

Le tableau III-6 et III-7 (rassemble les valeurs calculées des paramètres élastiques des matériaux étudiés ainsi que les valeurs disponibles théoriquement et expérimentalement).

Tableau III-6 : les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , et C_{44} pour le matériau Co_2MnGe en utilisant de la GGA.

Co_2MnGe	Méthode	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Nos calculs	GGA	303.5672	186.4140	150.2224
Autres calculs	GGA	409.664 ^d	183.68873 ^d	62.2694887 ^d

^dRéférence[1].

On généralement nos résultats sont en bon accord avec expérimentaux.

Tableau III-7 : le module de Young (E (en GPa), le module de cisaillement (G (en GPa)) et le coefficient de poisson (ν) pour Co_2MnGe en utilisant l'approximation GGA.

Co_2MnGe	Méthode	G	E	A	γ	B
Nos calculs	GGA	113,56	291,712	2,56454625	0,27	225,46
Autres calculs	GGA	82,556 ^d	223,884 ^d	0,551111 ^d	0,3559 ^d	/

^dRéférence[1].

Critère de stabilité :

D'après ces résultats, nous constatons que les critères de stabilité [20,21]:
Résumant que : $C_{44} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{11} > B_0 > C_{12}$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$ et $C_{11} - C_{12} > 0$;

A partir des constantes élastiques nous obtenons le paramètre d'anisotropie A donné par l'expression :

$$A = \left(\frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \right) \quad \text{III - 12}$$

Pour un cristal isotropique A est égal à 1, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope. D'après les valeurs de A listées dans le Tableau (III-7) le composé Co_2MnGe est anisotropes.

On peut obtenir d'autres propriétés élastiques importantes pour les différentes applications technologiques:

γ : le coefficient de Poisson qui permet de caractériser la traction du solide

Perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.

E : le module de Young qui mesure la résistance du solide au changement de sa longueur.

G : le module de cisaillement qui mesure la résistance au mouvement du glissement des plans

À l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ces derniers. À partir des équations suivantes [22] :

$$\nu = \frac{1}{2} \left[\frac{(B - (2/3)G)}{(B + (1/3)G)} \right] \quad \text{III - 13}$$

$$E = \frac{9GB}{G + 3B} \quad \text{III - 14}$$

Tel que : $B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad \text{III - 15}$

B est le module de compressibilité qui mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrostatique, B' sa dérivée par rapport à la pression. Il existe deux méthodes pour le calcul du module de cisaillement isotrope d'un matériau monphasique, polycristallin et statistiquement isotrope, définies par Voigt en 1928 [23] et Reuss en 1929 [24]. La méthode de Voigt correspond à l'application d'une contrainte uniforme sur la maille, et donne le module de cisaillement comme fonction des constants élastiques :

$$\frac{5}{G_R} = \frac{4}{(C_{11} - C_{12})} + \frac{3}{C_{44}} \quad \text{III - 16}$$

Le module de cisaillement G est donné par la moyenne arithmétique de G_V et G_R :

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad \text{III - 17}$$

Nos résultats concernant les modules de Young (E), le module de cisaillement (G) et le Coefficient de Poisson (ν) du composé en utilisant la GGA sont énumérés dans le Tableau (III-7). D'après ces résultats E et G de Co_2MnGe on obtient que le composé est stable mécaniquement.

Référence de chapitre III :

- [1] M. Khadjoud, étude des propriétés physiques des Heuslers CoMnGeCoMnSi et CoMnSn par la méthode Fb-LMTO Mémoire de magister, université Mohamed Boudiaf oran
- [2] Murnaghan F.D. Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30, 244 (1944)
- [3] S. Picozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman: Role of Structural Defects on the Half-Metallic Character of Heusler Alloys and Their Junctions with Ge and GaAs, Lect. Notes Phys. **676**, 41–66 (2005)
- [4] H. Ido, J. Magn. Mater. **54-57**, 937 (1986).
- [5] Ch. Sifii, étude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamique des composés Pb_xTe et leurs alliages $\text{Pb}_{1-x}\text{C}_x\text{Te}$, thèse de doctorat, université de BaDji Mokhtar, Annaba, 2010.
- [6] Mohamed Walid Mohamedi ; étude ab-initio des propriétés structurales, élastiques, thermiques, électroniques et magnétiques des alliages heusler quaternaires CoMnCrZ ($Z=\text{Al, As, Si, Ge}$), thèse de doctorat, université Djillal Liabes Sidi Bel Abbese 2018.
- [7] J. M. D. Coey and M. Venkatesan J. Appl. Phys. **91** 8345 (2002).
- [8] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T. Y. Chen, C. L. Chien, M. Zhang, J. Chen, Z. Liu, G. Wu, and X. X. Zhang, Phys. Rev. B **68**, 104330 (2003).
- [9] R. Sobczak, J. de Phys. (Paris), Coll. **49**, 141 (1988).
- [10] L. Pauling, Phys. Rev. **54**, 899 (1938).
- [11] J. C. Slater, Phys. Rev. **49**, 931 (1936).
- [12] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, Phys. Rev. B **66**, 174429 (2002).
- [13] J. Kübler, Theory of Itinerant Electron Magnetism (Oxford University Press, Oxford, New York, 2000).
- [14] G. H. Fecher, H. C. Kandpal, S. Wurmehl, C. Felser, and G. Schonhense, J. Appl. Phys. **99**, 08J106 (2006).
- [15] Hamri Bouaballah, investigation théorique des propriétés structurales, électronique et magnétique des alliages heusler Ti_2VZ ($Z=\text{Ge, Sn, Pb}$), thèse de doctorat de 3ème Cycle, Université Djillal Liabes, Sidi Bel Abbese.

- [16] A. Sani, B. Noheda, I. A. Kornev, L. Bellaiche, P. Bouvier, and J. Kreisel, "High-pressure phases in highly piezoelectric $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$," *Phys. Rev. B*, vol. 69, no. 2, p. 20105, 2004.
- [17] D.C. Wallace, *thermodynamics of crystals*, wiley, Newyour,(1972)
- [18] M. Dacorogna, J. Ashkenazi and M. Peter, *Phys. Rev. B* 26, 1982, p (1527)
- [19] N. E. Christensen, *Solid State Commun.* **49**, p 701. (1984)
- [20] M. Born, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 36, 160 (1940)
- [21] M. Born et K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, édité par Clarendon, L.R. Testardi et al., *Phys. Rev.Lett.* 15, 250 (1956)
- [22] Schreiber E, Anderson O L and Soga N 1973 *Elastic Constants and Their Measurements* (New York: McGraw-Hill)
- [23] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, édité par Taubner, Leipzig (1929).
- [24] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.*, **9**, 49 (1929).

Conclusion générale

Conclusion générale:

Ce travail constitue une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de composé Heusler 2. Ces derniers à un intérêt technologique bien particulier dans les applications « Spintronique », cette étude est réalisée par la méthode des ondes planes linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2k, et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation on a utilisé l'approximation du gradient généralisée (GGA).

Les principaux résultats obtenus sont :

- Pour les propriétés structurales : Nous avons étudié ces propriétés pour les deux phases (Heusler) et (inverse Heusler) à les deux cas (avec spin) et (sans spin); et on a déterminé la phase la plus stable et on a trouvé que ce matériau Co_2MnGe est un composé ferromagnétique stabilisé à la phase Heusler à des conditions normales (température ambiante et pression nulle), et nos résultats concernant le paramètre du réseau, le module de compressibilité, et ce qui en dérive sont obtenus par l'approximation GGA, sont en excellent accord avec les résultats expérimentaux et théoriques.
- Par la suite, nous avons étudié les propriétés électroniques telles que le composé Co_2MnGe a un caractère demi-métallique complet (HFM). Les résultats de la structure de bandes obtenus montrent bien un comportement métallique pour le cas des électrons qui ont un spin Up et un comportement semi-conducteur pour les électrons qui ont un spin Dn avec un gap direct de valeur 0.18 eV. De ce fait notre matériau a un aspect demi-métallique.
- À la fin de ce travail, nous avons étudié les propriétés magnétiques, en particulier le moment magnétique total du composé 2 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-métallique.
- Finalement nous avons étudié les propriétés mécaniques, nous remarquons que notre composé Co_2MnGe est stable mécaniquement.

Le composé Heusler 2 et à cause de leur demi-métallité peuvent être considérés comme de bons candidats pour des applications dans les dispositifs spintronique

