



l'Algérie République 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'étude pour l'obtention du diplôme de Master académique

Filière : **Physique**
Spécialité : **Nano physique**

Présentée par : **Kernafia Abir Meriem**

Thème

**Etude Computationnelle des Propriétés Optoélectronique
D'un Composée Heusler**

Soutenu le : 30/06/2026

Devant le Jury

M ^r Boumia Lakhdar	Président	Pr	Université-Tissemsilt
M ^r Hadj Zobir Miloud	Examineur	M.C.B	Université-Tissemsilt
M ^r Boucharef Mohamed	Encadreur	Pr	Université-Tissemsilt
M ^{me} Chahed Faiza	CO-Encadreur	Dr	Université-Tissemsilt

Année Universitaire : 2025/2026



Remerciements

Avant tout, je remercie Allah le Tout-Puissant de m'avoir accordé la santé, la patience et le courage nécessaires pour accomplir ce modeste travail.

Je tiens à remercier mon encadreur, Docteur BOUCHREF Mohamed, Maître de Conférences et Chef de Département des Sciences de la Matière à l'Université de Tissemsilt, pour avoir accepté de diriger ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent également à la Doctoresse CHAHED Faiza, pour son aide et son suivi tout au long de la réalisation de ce travail.

Je remercie également les membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce modeste travail et d'enrichir ce débat par leurs remarques.

Enfin, j'exprime ma reconnaissance à tous les enseignants du Département des Sciences de la Matière de l'Université de Tissemsilt, ainsi qu'à tous ceux qui ont contribué à l'aboutissement de ce projet.



Dédicace

Avant tout, je remercie Allah le Tout-Puissant de m'avoir donné la force et la volonté d'achever ce travail. Sans Sa grâce, rien de tout cela n'aurait été possible.

Je dédie ce mémoire à moi-même, à ma persévérance, à mes nuits de veille et à mon ambition qui ne connaît pas de limites. Je suis fière du chemin parcouru et de la personne que je suis devenue.

A ma collègue, qui a été la cause directe de mon retour sur les bancs de l'université et de la poursuite de ce Master, après avoir totalement rejeté l'idée.

A mes chers parents, pour leurs prières et leur soutien.

A mon succès, et à mon avenir

Résumé

La présente étude propose une analyse brève des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques d'un composé Heusler Pr_2CoAl . L'analyse a été réalisée en utilisant la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) via le code WIEN2k, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ainsi que l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) de Perdew-Burke-Ernzerhof a été appliqué.

Les calculs de l'énergie totale ont démontré que la structure de type Hg_2CuTi en phase ferromagnétique est la phase la plus stable pour ce matériau, avec un paramètre de réseau optimisé de $a_0 = 6.0007 \text{ \AA}$.

L'analyse de la structure de bande et de la densité d'états (DOS) révèle un comportement demi-métallique (Half-métal) parfait. Les spins up présentent un caractère métallique, tandis que les spins (down) montrent un caractère semi-conducteur avec une bande interdite indirecte ($\Gamma \rightarrow X$) de 0.34 eV, assurant une polarisation de spin totale de 100%. Cette nature est confirmée par un moment magnétique total entier de $4.00802\mu_B$, n accord parfait avec la règle de Slater-Pauling. Enfin, l'investigation de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ et de la conductivité optique $\sigma(\omega)$ montre une forte réponse optique dans les domaines du visible et de l'ultraviolet, ce qui fait du composé Pr_2CoAl un candidat prometteur pour les applications de la spintronique et de l'optoélectronique moderne.

Mots- clés : DFT, FP- LAPW, GGA- PBE, Demi- métal, règle de Slater-Pauling, spintronique, optoélectronique

Abstract :

This study provides a comprehensive investigation of the structural, electronic, magnetic, and optical properties of the Pr_2CoAl Heusler compound. The calculations were performed using the Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method via the WIEN2k code, within the framework of Density Functional Theory (DFT). The generalized gradient approximation (GGA-PBE) by Perdew-Burke-Ernzerhof was applied to treat the exchange-correlation functional.

Total energy calculations demonstrate that the Hg_2CuTi -type structure in the ferromagnetic phase is the most stable state for this material, yielding an optimized lattice parameter of $a_0 = 6.0007 \text{ \AA}$.

The electronic band structure and density of states (DOS) analyses reveal a perfect half-metallic behavior. The spin-up channel exhibits a metallic character, whereas the spin-down channel displays a semiconducting nature with an indirect band gap ($\Gamma \rightarrow X$) of 0.34 eV, ensuring a full 100% spin polarization. This half-metallic nature is further supported by an integer total magnetic moment of $4.00802\mu_B$, which is in perfect agreement with the Slater-Pauling rule. Finally, the investigation of the dielectric function $\epsilon(\omega)$ and optical conductivity $\sigma(\omega)$ shows a strong optical response in the visible and ultraviolet region, making the Pr_2CoAl compound a highly promising candidate for modern spintronic and optoelectronic application.

Key words: DFT, FP-LAPW, GGA- PBE, Half-metal, Slater- Pauling rule, spintronic, optoelectronics.

الملخص:

تقدم هذه الدراسة تحليلا شاملا للخصائص البنيوية، الإلكترونية، المغناطيسية والبصرية لمركب هوسلر المقلوب Pr_2CoAl . وقد تم إجراء هذه الحسابات باستخدام طريقة الأمواج المستوية المزداة خطيا ذات الجهد الكامل (FP-LAPW) المعتمدة في WIEN2k، وذلك في إطار نظرية الدالة الوظيفية (DFT)، كما تم تطبيق تقريب لتدرج المعمم (GGA-PBE) لمعالجة جهد التبادل والارتباط الإلكتروني.

وقد أثبتت حسابات الطاقة الكلية أن البنية البلورية من نوع Hg_2CuTi في طور المغناطيسي الحديدي هي الحالة الأكثر استقرارا وثباتا فيزيائيا لهذه المادة، مع تسجيل ثابت شبكة توازني محسن قدره $a_0 = 6.0007 \text{ \AA}$.

ويكشف تحليل بنيات حزم الطاقة وكثافة الحالات (DOS) عن سلوك نصف معدني مثالي. حيث تظهر قناة السبين العلوي طابعا معدنيا ناقلا، بينما تظهر قناة السبين السفلي سلوكا شبه موصل بفجوة طاقة غير مباشرة ممتدة بين النقطتين $\Gamma \rightarrow X$ وتبلغ قيمتها 0.34 eV ، مما يضمن استقطابا مغناطيسيا كاملا للسبين بنسبة 100% عند مستوى فيرمي. هذا الطابع النصف معدني يتم تأكيده أيضا من خلال قيمة العزم المغناطيسي الإجمالي الصحيح الذي يقارب $4.00802 \mu_B$ ، وهو ما يتوافق تماما مع قاعدة سلاتر-بولينغ. أظهرت دراسة دالة العزل $\epsilon(\omega)$ والناقلية البصرية $\sigma(\omega)$ استجابة بصرية قوية في نطاقي الضوء المرئي والأشعة فوق البنفسجية (UV)، مما يجعل مركب Pr_2CoAl مرشحا واعدة للتطبيقات التكنولوجية في مجالي السبينترونيك والإلكترونيات البصرية الحديثة.

الكلمات المفتاحية: DFT, FP-LAPW, GGA- PBE ، نصف معدن، قاعدة سلاتر-بولينغ، السبينترونيك، الإلكترونيات البصرية.

Table de matières

Introduction générale.....	1
I-1 Généralités sur les alliages d'Heusler :	4
I-2 Classification des alliages d'Heusler :	5
I-2-1 Alliages demi-Heusler (Half-Heusler) :	5
I-2-2 Alliage Heusler (Full-Heusler):	6
I-2-3 Alliage inverse Heusler :	7
I-2-4 Heusler quaternaire :.....	8
I-3 Structure cristallographique des alliages d'Heusler :	8
I-3-1 Structure cristalline des alliages Half-Heusler (XYZ) :.....	8
I-3-2 Structure cristalline des alliages Full-Heusler (X₂YZ) :.....	9
I-3-2-1 La structure régulière (L2₁) :	10
I-3-2-2 La structure inverse (Type-X) :	10
I-4 Les propriétés structurales et les phénomènes ordre-désordre :.....	11
I-4-1 Les composés demi-Heusler :.....	11
I-4-1-1 Variantes structurales et désordre atomique dans les phases demi-Heusler :	11
I-4-2 Les composés Heusler :.....	14
I-5 Quelques applications des matériaux de Heusler :	16
Bibliographie.....	18
II-1-Introduction :	22
II-2-Le Problème à N-corps :	22
II-3-L'approximation de Born-Oppenheimer :.....	23

II-4-La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :	24
II-4-1- Théorèmes de Hohenberg-Kohn :	25
II-4-2-Les équations de Kohn et Sham :	26
II-5- La fonctionnelle d'échange et de corrélation :	27
II-5-1- Approximation de la Densité locale (LDA/LSDA) :	28
II-5-2- Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :	29
II-6- Le code de calcul Wien2k :	30
II-7- Conclusion	33
Bibliographie	34
III-1- Introduction	38
III- 2- Détails de calcul :	39
III-3- Propriétés structurales :	40
III-4- Les propriétés électroniques :	43
III-5- Les propriétés magnétiques :	46
III-6- Les propriétés optiques :	48
Bibliographie :	50
Conclusion Générale	53

Liste des figures

Figure I. 1: Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.....	5
Figure I. 2 : Structure générale des composés d'Heusler, (a). Structure L21 (alliage d'Heusler) et (b). Structure C1b (demi-Heusler).	7
Figure I. 3: la structure Heusler quaternaire.....	8
Figure I. 4: Composition de la structure cristalline <i>C1b</i> de l'alliage Heusler.....	9
Figure I. 5: Représentation de diverses structures d'alliages Heusler complet	10
Figure I. 6: Les différentes structures des Heuslers et semi-Heuslers	11
Figure I. 7: Vue d'ensemble des plus importants types de désordre pouvant survenir	13
figure I. 8: Présentation des différents types de désordre pouvant survenir dans	14
Figure I. 9: Le principe de fonctionnement de la magnétorésistance	17
 Figure II. 1: la résolution des équations de Kohn et Sham.	27
Figure II. 2: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité	30
Figure II. 3: Organigramme du programme Wien2k	32
 Figure III. 1: Structure des types <i>Hg2CuTi</i> et <i>Cu2MnAl</i> d'alliage <i>Pr2CoAl</i>	41
Figure III. 2: énergie totale en fonction du volume cellulaire unitaire pour le <i>Pr2CoAl</i>	42
Figure III. 3: Les structures de bandes de spin majoritaire (up) et de spin minoritaires (down) de <i>Pr2CoAl</i> dans la structure de type <i>Hg2CuTi</i> par l'approche GGA, le niveau de Fermi est fixé à zéro (ligne rouge).....	45
Figure III. 4: La densité d'états totale de l'alliage <i>Pr2CoAl</i> dans la structure de type <i>Hg2CuTi</i>	45
Figure III. 5: Partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$	49
Figure III. 6: Conductivité optique $\sigma(\omega)$	49

Liste des tableaux

Tableau I. 1: Probabilités d'occupations des sites non équivalents dans la structure demi-Heusler.....	9
tableau I. 2: Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés demi-Heusler.....	12
Tableau I. 3 : Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés Heusler	15
Tableau III. 1: Configuration électronique des éléments constitutifs du composé <i>Pr₂CoAl</i>	40
Tableau III. 2: Coordonnées cartésiennes des atomes pour les structures Full-Heusler du composé <i>Pr₂CoAl</i>	40
Tableau III. 3: Paramètres de réseau optimisés a_0 (Å), module de compressibilité B(GPa), sa dérivée B', volume d'équilibre V_0 (a.u ³), énergie totale E_{min} (Ryd) du composé <i>Pr₂CoAl</i> dans les structures <i>Cu₂MnAl</i> et <i>Hg₂CuTi</i> pour les phases non-magnétiques (NM) et ferromagnétiques (FM).....	43
Tableau III. 4: La densité d'états totale $N \uparrow EF$ et $N \downarrow (EF)$ au niveau de Fermi par l'approximation GGA et le rapport de polarisation de spin (P) pour le composé <i>Pr₂CoAl</i>	46
Tableau III. 5: Moments magnétiques totaux (Mt) et moments magnétiques atomiques calculés pour le composé <i>Pr₂CoAl</i>	47

Liste des abréviations et symboles :

DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
LCAO	Combinaison linéaire d'orbitales atomiques
LDA	Approximation de la densité locale
LSDA	Approximation locale de la densité de spin
GGA	Approximation du gradient généralisé
GGA-PBE	Approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof
FP-LAPW	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel
DOS	Densité d'états
E_F	Niveau de Fermi
E_g	Bande interdite
P	Rapport de polarisation de spin
a_0	Paramètre de maille optimisé
V_0	Volume d'équilibre
B	Module de compressibilité
B'	Dérivée du module de compressibilité

Introduction générale

Les alliages Heusler constituent aujourd'hui une classe de matériaux d'un intérêt capital en physique de la matière condensée et en science des matériaux, en raison de la diversité remarquable de leurs propriétés physiques et de leurs potentialités technologiques innovantes. Parmi ces systèmes, les composés de type Heusler inversé suscitent une attention particulière, notamment pour leur capacité à présenter un comportement demi-métallique (Half-metallic) idéal, caractérisé par une polarisation de spin totale (100%) au niveau de Fermi.

Le but principal de ce travail est d'effectuer une investigation théorique et numérique approfondie des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques du composé Heusler inversé Pr_2CoAl . Cette étude quantitative est menée à l'aide du code de calcul WIEN2k, basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en combinant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Pour présenter de manière claire et rigoureuse l'ensemble de nos investigations, ce mémoire est structuré en trois chapitres fondamentaux :

- Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique générale sur les alliages Heusler, détaillant leurs différentes structures cristallines ainsi que l'essor de leurs applications technologiques, notamment dans le domaine de la spintronique.
- Le deuxième chapitre expose brièvement les fondements théoriques de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et décrit la méthodologie numérique implémentée dans le code WIEN2k.
- Le troisième chapitre est dédié à la présentation, l'analyse et la discussion de nos résultats concernant les propriétés structurales, électroniques ; magnétiques et optiques du composé étudié Pr_2CoAl .

Enfin, ce manuscrit se clôture par une conclusion générale qui synthétise les principales conclusions scientifiques tirées de notre étude et ouvre des perspectives prometteuses pour de futures recherches.

Chapitre I

Généralité sur les Heuslers

I-1 Généralités sur les alliages d'Heusler :

L'origine de l'une des classes de matériaux les plus captivantes remonte à 1903, lorsque l'ingénieur Fritz Heusler a découvert qu'un alliage dénommé Cu_2MnAl se comportait comme un matériau ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs (Cu , Mn , Al) ne présentent pas de propriétés magnétiques à l'état pur, contrairement au Fe , Co ou Ni [1,2]. Ce matériau exceptionnel et ses dérivés qui forment aujourd'hui une vaste collection de plus de 1000 composés, sont désignés sous le nom de composés de Heusler. Ces matériaux peuvent être ternaires semi-conducteurs ou métalliques avec une stœchiométrie de type 1 : 1 : 1 (également appelés "Half-Heusler") ou 2 : 1 : 1 (Full-Heusler).

Il est surprenant de constater que les propriétés de nombreux composés de Heusler peuvent être anticipées simplement en comptant le nombre d'électrons de valence [3]. Par exemple, les composés non magnétiques ayant environ 27 électrons de valence montrent des caractéristiques de supraconductivité. De plus, les semi-conducteurs constituent une autre sous-classe importante, avec plus de 250 représentants, considérés comme des matériaux innovants pour les technologies énergétiques. En modifiant leur composition chimique, leur bandes interdites (band gaps) peuvent être ajustées de 0 à environ 4 eV, ce qui attire une attention significative pour des applications photovoltaïque et thermoélectriques.

Des propriétés thermoélectriques remarquables ont récemment été mises en évidence, en particulier pour les matériaux contenant du $TiNiSn$ [4]. En se fondant sur les structures de bandes électroniques calculées, une nouvelle catégorie de composés a été anticipée : les isolants typologiquement protégés contre la diffusion due aux impuretés. [5]

La vaste classe des composés magnétiques X_2YZ (Full-Heusler) présente divers types de comportements et de propriétés multifonctionnelles, telles que les caractéristiques magnéto-optiques [6], magnétocaloriques [7] et magnéto structurale [8]. Au sein de cette grande famille, les ferromagnétiques semi-métallique (Half-métallique ferromagnésien) occupent une place prépondérante. Ils se comportent comme des semi-conducteurs pour une orientation de spin donnée, tandis qu'ils sont métalliques pour l'orientation opposée.

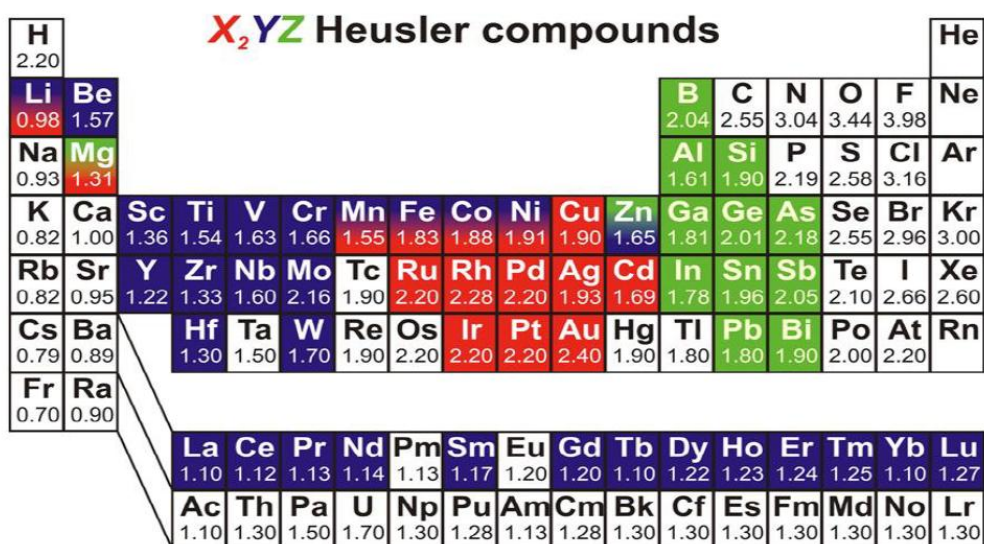


Figure I. 1:Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs

I-2 Classification des alliages d'Heusler :

I-2-1 Alliages demi-Heusler (Half-Heusler) :

Les alliages de cette famille, chimiquement définis par la formule XYZ avec une stœchiométrie (1 :1 :1), peuvent être interprétés comme des composés constitués d'une partie covalente et d'une partie ionique. Dans cette configuration, les atomes X et Y (pouvant être des métaux de transition, des métaux nobles ou des terres rares) présentent un caractère cationique distinct, tandis que l'élément Z (un élément du groupe principal plus électronégatif tel que le Ge, Sn ou Sb) joue le rôle d'équivalent anionique. [9]

Sur le plan cristallographique, ces matériaux cristallisent dans une structure cubique non-Centro symétrique de type $C1_b$, associée au groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (n°216). Dans sa phase la plus ordonnée, les éléments X , Y et Z occupent respectivement les positions de Wyckoff $4a(0,0,0)$, $4b(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et $4c(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Cette structure est caractérisée par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (CFC). [10]

D'un point de vue structural, cette organisation correspond à celle d'un alliage Full-Heusler X_2YZ dont un atome X sur deux aurait été retiré de cellule élémentaire, laissant ainsi un site vacant (lacune ordonnée) dans le réseau.

I-2-2 Alliage Heusler (Full-Heusler):

Les alliages Full-Heusler constituent une classe importante de composés intermétalliques définis par la formule chimique générale X_2YZ . Dans cette configuration, le métal X (généralement l'élément le plus électropositif) est présent en double exemplaire et placé au début de la formule, tandis que l'élément le plus électronégatif (Z issu des groupes III à V) est placé à l'extrémité. Il est à noter que dans certains cas, l'élément Y peut être remplacé par un élément des terres rares (comme le Praseodymium Pr) ou par un métal alcalino-terreux. [11]

Sur le plan cristallographique, ces composés cristallisent majoritairement dans une structure cubique associée au groupe d'espace Centro symétrique $Fm\bar{3}m$ (n°225), dont le prototype historique est le Cu_2MnAl (phase $L2_1$). Dans cette maille parfaitement ordonnée, la distribution atomique est la suivante :

- Les atomes X occupent les sites tétraédriques aux positions de Wyckoff $8c$ $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$
- Les atomes Y se situent au niveau des sites octaédriques $4b$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
- Les atomes Z sont placés aux sommets $4a$ $(0,0,0)$ et aux centres des faces.

Toutefois, une variante structurale peut apparaître selon la nature des éléments constitutifs [12]. Dans le cas où le numéro atomique de l'élément Y est supérieur à celui de l'élément X ($Z(Y) > Z(X)$), une structure inverse est observée. Cette phase, souvent désignée dans la littérature par le prototype $CuHg_2Ti$, cristallise dans le groupe d'espace cubique $F\bar{4}3m$ (n°216). Le choix entre la structure régulière ($L2_1$) et la structure inverse est une étape cruciale dans les calculs théorique, car il détermine la stabilité énergétique et les propriétés physiques finales du matériau.[13]

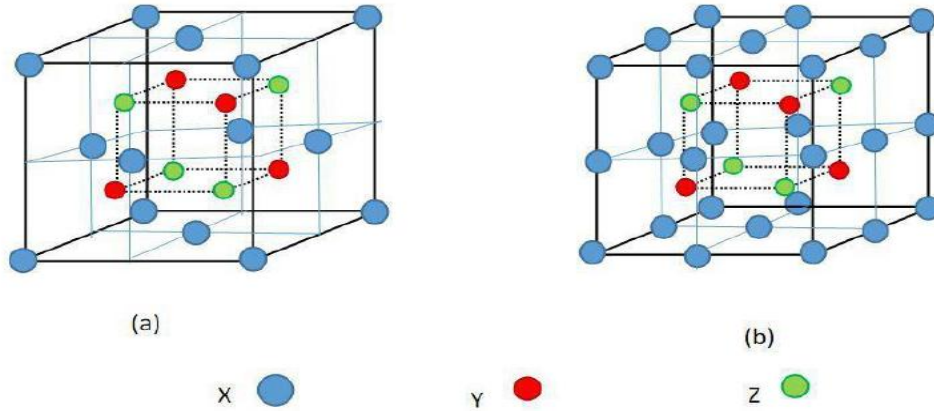


Figure I. 2 : Structure générale des composés d'Heusler, (a). Structure $L2_1$ (alliage d'Heusler) et (b). Structure $C1_b$ (demi-Heusler).

I-2-3 Alliage inverse Heusler :

La structure inverse de Heusler se retrouve dans les systèmes X_2YZ lorsque le numéro atomique de l'élément Y dépasse celui de l'élément X , qui se situe dans la même période ($Z(Y) > Z(X)$). Néanmoins, cette configuration peut également se manifester dans des composés formés de métaux de transition provenant de périodes différents. Sur le plan cristallographique, l'élément X est généralement plus électropositif que Y .

Ainsi, les atomes X et Z établissent un réseau de type "rock-Salt" pour garantir une coordination octaédrique pour X , tandis que les autres atomes X et les atomes Y occupent des sites tétraédriques présentant une symétrie d'ordre 4. [14]

Cette structure cristallise dans le groupe d'espace cubique $F\bar{4}3m$ (n°216) avec Hg_2MnAl (ou X_A) comme prototype. Le réseau est décrit par l'interpénétration de quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées (CFC). Contrairement à la structure Heusler normale $L2_1$, les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple, ils sont distribués sur les positions de Wyckoff $4b$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) et $4d$ ($\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$), alors que les atomes Y et Z se situent respectivement sur les sites $4c$ ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) et $4a(0,0,0)$. Cet arrangement structural est fréquemment documenté pour les matériaux à base de Mn_2 avec $Z(Y) > Z(Mn)$, dont le composé Mn_2CoSn constitue un exemple d'étude représentatif. [15]

I-2-4 Heusler quaternaire :

Une autre variante de la famille Heusler est représentée par les composés quaternaire de formule chimique $XX'YZ$. Cette structure émerge d'une configuration de type Full-Heusler X_2YZ dans laquelle l'un des deux atomes X est substitué par un métal de transition distinct, noté X' . Ces alliages cristallisent selon le groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (n°216), avec le composé $LiMgPdSn$ comme prototype structurel. [16]

Dans cet arrangement cristallographique. Les quatre sous-réseaux CFC s'interpénètrent de telle sorte que les éléments X (rouge) et X' (jaune) occupent respectivement les positions de Wyckoff $4a(0,0,0)$ et $4d(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$. Par ailleurs, l'atome Y (vert) se situe sur le site $4b(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, tandis que l'élément Z (bleu) est placé sur la position $4c(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Cette organisation atomique est illustrée schématiquement par la Figure (I.3)

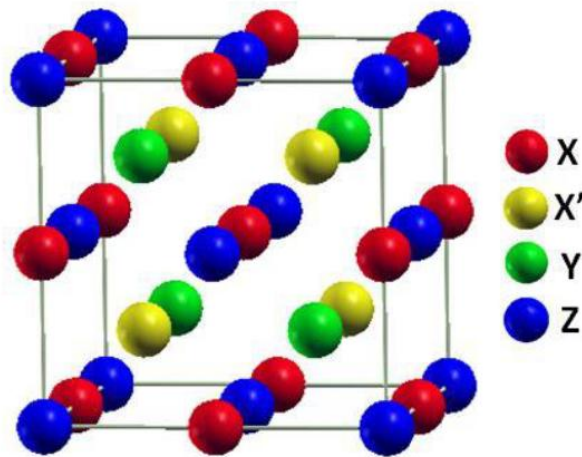


Figure I. 3: la structure Heusler quaternaire

I-3 Structure cristallographique des alliages d'Heusler :

I-3-1 Structure cristalline des alliages Half-Heusler (XYZ) :

Les alliages Half -Heusler, de formule générale XYZ et de stœchiométrie (1 :1 :1), cristallisent dans une structure cubique non-Centro symétrique de type $C1_b$, appartenant au groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (n°216). La maille cristalline de ces composés est formée par l'interprétation de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (CFC). Ce type de structure peut être géométriquement déduit de la structure Full-Heusler $L2_1$ en laissant l'un des quatre sites X vacant. [14]

D'un point de vue structural, les alliages semi-Heusler sont souvent décrits selon le prototype $MgAgAs$, ou les atomes X et Y forment une maille de type $NaCl$ tandis que les éléments Y et Z construisent un sous-réseau de type ZnS [17]. En réalité, la majorité de ces composés s'arrangent selon le modèle du composé $MgCuSb$, ou les éléments Y et Z forment un réseau covalent de type ZnS , alors que l'élément X (le plus électropositif) et l'élément Y (le plus électronégatif) forment une maille de type $NaCl$ dans cette structure, les atomes occupent les positions de Wyckoff $4a (0,0,0)$, $4b(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et $4c(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Théoriquement, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles selon l'occupation de ces sites, comme résumé dans le Tableau (I.1) [18].

Tableau I. 1: Probabilités d'occupations des sites non équivalents dans la structure demi-Heusler

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

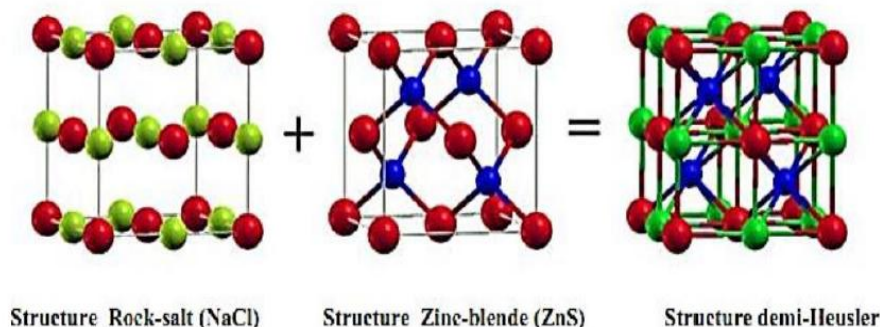


Figure I. 4: Composition de la structure cristalline $C1_b$ de l'alliage Heusler.

I-3-2 Structure cristalline des alliages Full-Heusler (X_2YZ) :

Les composés Full-Heusler sont des phases intermétalliques ternaires définies par la stœchiométrie X_2YZ . Dans cette configuration, X et Y représentent généralement des métaux de transition (ou des terres rares comme le praséodyme (Pr), tandis que Z est un élément des groupes III, IV ou V [19]. Ces alliages cristallisent préférentiellement selon deux symétries cubique distinctes :

I-3-2-1 La structure régulière ($L2_1$) :

Associée au prototype Cu_2MnAl , elle appartient au groupe d'espace Centro symétrique $Fm\bar{3}m$ (n°225). Dans cette phase, les deux atomes X occupent les sites tétraédriques aux positions de Wyckoff $8c(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ et $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$. Les éléments Y et Z se placent respectivement sur les sites octaédriques aux coordonnées $4a(0,0,0)$ et $4b(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. C'est la structure généralement stable pour les système ou $Z_X > Z_Y$ [20], comme le composé Pr_2CoAl

I-3-2-2 La structure inverse (Type-X) :

Identifiée par le prototype Hg_2CuTi , elle adopte le groupe d'espace non-Centro symétrique $F\bar{4}3m$ (n°216). Ici, l'arrangement atomique est modifié : les atomes X occupent les positions $4a(0,0,0)$ et $4c(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, tandis que Y et Z se situent aux positions $4b(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et $4d(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$. [21]

La distinction entre ces deux phases est fondamentale pour l'analyse des propriétés optoélectroniques, car la rupture de la symétrie d'inversion dans la phase inverse influence directement les transitions électroniques et la réponse optique du matériau. [18] Figure (I.5)

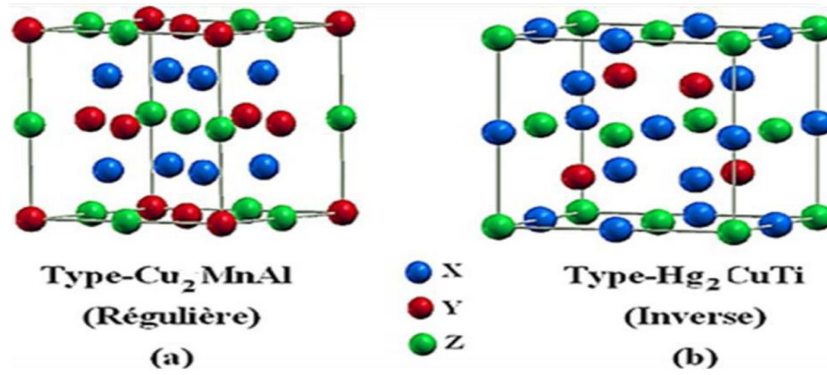


Figure I. 5: Représentation de diverses structures d'alliages Heusler complet

La relation structurale entre les prototypes binaires (NaCl, ZnS) et les alliages de Heusler (Full et Semi) est illustrée de manière comparative dans la Figure (I.6)

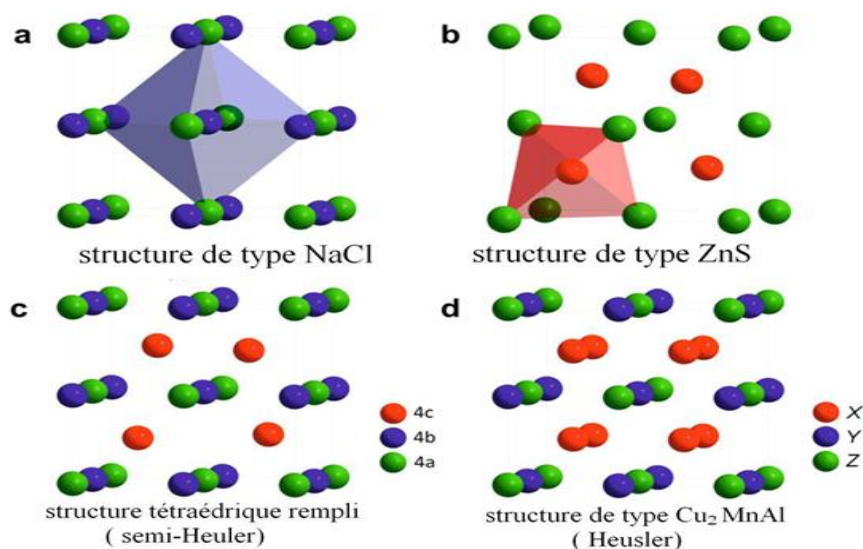


Figure I. 6: Les différentes structures des Heuslers et semi-Heuslers

I-4 Les propriétés structurales et les phénomènes ordre-désordre :

Les propriétés physico-chimiques des phases de Heusler sont intimement liées à leur configuration atomique, la moindre fluctuation dans cet arrangement peut induire des modifications majeures de leur structure électronique. A titre d'illustration, les composés demi-Heusler présentent une architecture tétraédrique spécifique, structurellement proche de celle des semi-conducteurs binaires. Dans ces systèmes, la prédominance des liaisons covalentes assure une grande stabilité de l'ordre cristallin, même à des températures proches de la composition chimique [22]. Ainsi, contrairement aux alliages de type X_2YZ qui manifestent fréquemment un désordre atomique prononcé, il est rare d'observer une occupation aléatoire des sites lacunaires au sein des réseaux demi-Heusler.

I-4-1 Les composés demi-Heusler :

I-4-1-1 Variantes structurales et désordre atomique dans les phases demi-Heusler :

Au sein de la structure cristalline des composés demi-Heusler, plusieurs configurations de désordre atomique peuvent se manifester. Le Tableau (I.2) récapitule ces transitions est présentée dans la Figure (I.6). Pour une analyse approfondie des distributions atomiques possibles dans les phases de Heusler, on peut se référer aux travaux détaillés dans la référence. [23]

tableau I. 2: Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés demi-Heusler

Occupation des sites	Formule générale	Type de structure ICSD	SB	Pearson	Groupe d'espace
4a,4b,4c	XYZ	LiAlSi(<i>MgAgAs</i>) ^a	<i>C1_b</i>	cF16	<i>F43m</i> (n°216)
4a=4b,4c	<i>XZ₂</i>	<i>CaF₂</i>	C1	cF12	<i>Fm3m</i> (n°225)
4a,4b,4c=4d	<i>X₂YZ</i>	<i>Cu₂MnAl</i>	<i>L2₁</i>	cF16	<i>Fm3m</i> (n°225)
4a=4b,4c=4d	XZ	CsCl	B2	cP2	<i>Pm3m</i> (n°221)
4a=4c,4b=4d	YZ	NaTl	B32a	cF16	<i>Fd3m</i> (n°227)
4a=4b=4c=4d	X	W	A2	cI2	<i>Im3m</i> (n°229)

D'un point de vue structurel, l'intervention des atomes occupant les positions de Wyckoff *4a* et *4b* engendre une phase de type *CaF₂* (structure *Cl* groupe d'espace *Fm3m* n°225). Parallèlement, l'occupation partielle des sites initialement vacants, couplée à l'apparition de lacunes dans d'autres sous-réseaux, modifie la symétrie du système. à *L2₁*, *Fm3m* n°225. Si un mélange additionnel survient entre les positions *4a* et *4b*, le système évolue vers un désordre de type *CsCl* (B2 *Pm3m* , n°221).

D'autre part, une occupation partielle des sites vacants par des atomes provenant du site *4b*, associée à un brassage des positions *4a* et *4c*, conduit à l'obtention d'une structure de type *NaTl* (B32a, *Fd3m*, n°227). En dernier lieu, une répartition totalement aléatoire des trois espèces atomiques sur l'ensemble des quatre positions disponibles génère un désordre de type Tungstène (W) (structure A2, groupe d'espace *Im3m*, n°229).[24,25]

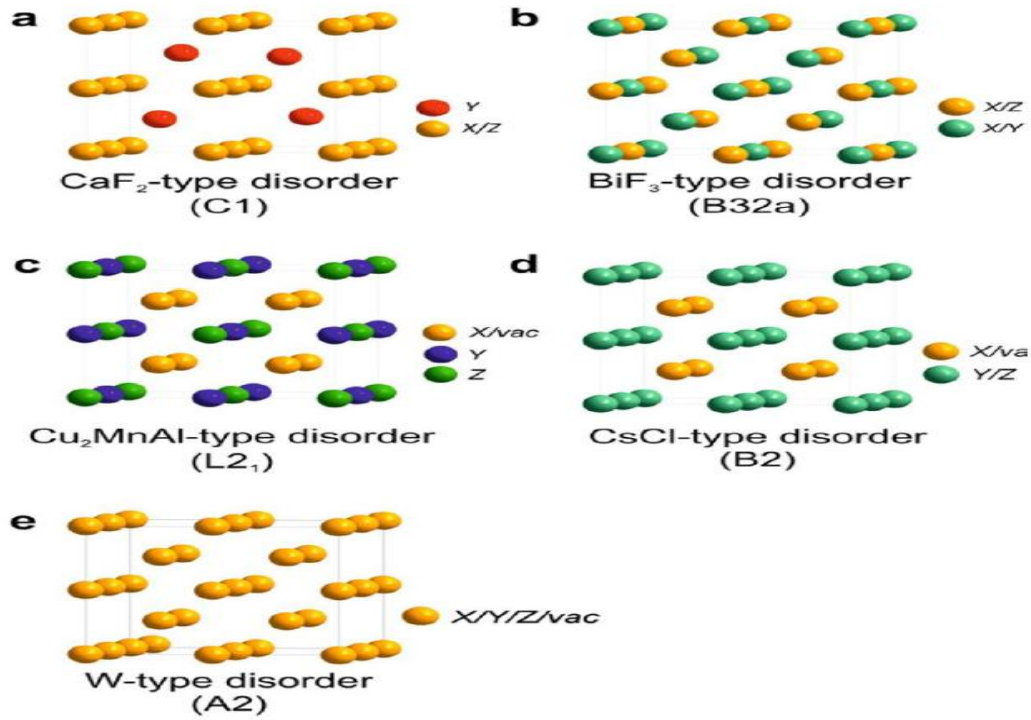


Figure I. 7: Vue d'ensemble des plus importants types de désordre pouvant survenir dans la structure semi-Heusler: (a) désordre de type CaF_2 , (b) désordre de type NaTl, (c) désordre de type Cu_2MnAl , (d) désordre de type CsCl, et (e) désordre de type tungstène.

I-4-1-2 Détermination structurale et impact sur les propriétés physiques:

La structure électronique, et par conséquent les propriétés physiques des composés de Heusler, dépendent étroitement de l'ordre et de la distribution des atomes au sein du réseau cristallin. Une analyse rigoureuse de la symétrie est donc primordiale pour prédire le comportement du matériau. Les calculs de structures de bandes révèlent d'ailleurs que la largeur de la bande interdite (band gap) diminue avec l'accentuation du désordre atomique, pouvant aller jusqu'à sa fermeture totale, comme observé pour le composé TiNiSn .

Sur le plan expérimental, la diffraction des rayons X (DRX) constitue la méthode la plus accessible pour caractériser cet ordre cristallin. Les phases bien ordonnées se distinguent par la présence par la présence des réflexions (111) et (200) sur le diagramme de diffraction. Bien que les modèles de désordre de type CaF_2 et Cu_2MnAl présentent des positions de pics identiques, ils diffèrent significativement par les rapports d'intensité de ces réflexions. Par ailleurs, un désordre de type B2 se manifeste par la disparition complète du pic (111). En revanche, dans le cas d'un désordre de type

NaTi, seule la réflexion (111) subsiste, tandis que pour un désordre de type *W*, seule la réflexion cubique principale demeure visible. [3]

I-4-2 Les composés Heusler :

A l'instar des systèmes demi-Heusler, les propriétés intrinsèques des composés Heusler sont étroitement liées à l'ordonnement atomique au sein du réseau. Des perturbations mineures dans l'occupation des sites cristallins peuvent engendrer des modifications profondes de la structure de bandes électronique, impactant ainsi directement les phénomènes transport et les réponses magnétiques [26]. Par conséquent, une exploration rigoureuse de l'arrangement spatial des atomes s'avère indispensable pour élucider le lien étroit entre la configuration structurale et les propriétés macroscopiques de ces alliages.

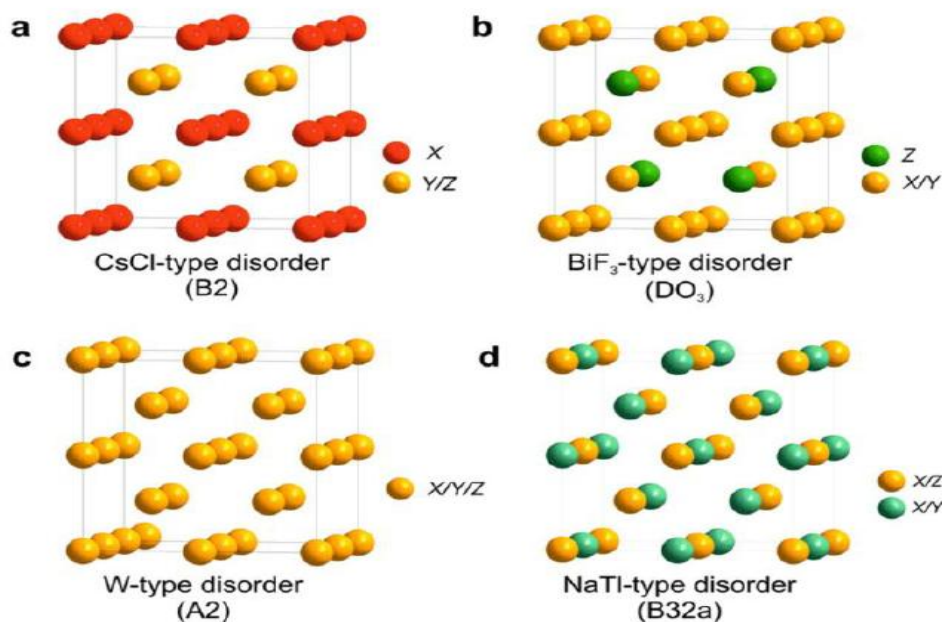


figure I. 8: Présentation des différents types de désordre pouvant survenir dans la structure Heusler : (a) désordre de type *CsCl*, (b) désordre de type *BiF₃* de type (c) désordre de type *NaTi*, et (d) désordre de type tungstène.

La Figure (I.8) illustre les transitions structurales majeures, partant de la phase Heusler parfaitement ordonnée ($L2_1$) vers divers états de désordre atomique. Lorsque les sous-réseaux occupés par les atomes *Y* et *Z* présentent une distribution homogène, les sites *4a* et *4b* deviennent

indiscernables, ce phénomène génère une structure de type $CsCl$, formellement identifiée comme un désordre de type B2 (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$). Par ailleurs, une répartition aléatoire impliquant les X et Y (ou X et Z) conduit à l'émergence d'une phase de type BiF_3 , correspondant au désordre DO_3 (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, n°216).

D'autres configurations, bien que plus rares comme la structure de type $NaTl$, peuvent être observées. Dans ce cas précis, les atomes X d'un sous-réseau cubique à faces centrées (CFC) s'entremêlent avec les atomes Y , tandis que ceux du second sous-réseau CFC se mélangent aux atomes Z . Ce type d'arrangement, désigné sous le nom de désordre B32a, appartient au groupe spatial $Fd\bar{3}m$ (n°227). Dans cette géométrie, les positions de Wyckoff $8a(0,0,0)$ sont dévolues aux X , alors que les sites $8b(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ accueillent une distribution statistique de Y et Z . Enfin, contrairement à ces états de désordre partiel, la structure de type tungstène représente un cas de désordre total où tous les sites deviennent équivalents, formant un réseau bcc à symétrie réduite de type A2 (groupe spatial $Im\bar{3}m$, n°229). Le tableau (I.4) récapitule ces différentes variantes structurales des alliages Heusler en fonction de l'occupation des sites. [27]

Tableau I. 3 : Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés Heusler

Occupation des sites	Formule générale	Type de structure ICSD	SB	Pearson	Groupe d'espace
X, X', Y, Z	$XX'YZ$	$LiMgPdSn$	Y	cF16	$F\bar{4}3m(n^\circ 216)$
$X=X, Y, Z$	X_2YZ	Cu_2MnAl	$L2_1$	cF16	$Fm\bar{3}m(n^\circ 225)$
$X, X'=Y, Z$	$XX_2'Z$	$CuHg_2Ti$	X	cF16	$F\bar{4}3m(n^\circ 216)$
$X=X'=Y, Z$	X_3Z	BiF_3	DO_3	cF16	$Fm\bar{3}m(n^\circ 225)$
$X=X', Y=Z$	X_2Y_2	$CsCl$	B_2	cP2	$Pm\bar{3}m(n^\circ 221)$
$X=Y, X'=Z$	X_2X_2'	$NaTl$	B32a	cF16	$Fd\bar{3}m(n^\circ 227)$
$X'=X'=Y=Z$	X_4	W	A_2	cI2	$Im\bar{3}m(n^\circ 229)$

I-5 Quelque application des matériaux de Heusler :

Il est remarquable que les caractéristiques de multiples composés de Heusler puissent être anticipées par le simple décompte de leurs électrons de valence [28]. A titre d'exemple, les systèmes de Heusler non magnétiques possédant environ 27 électrons de valence manifestent de la supraconductivité.

Les semi-conducteurs représentent une sous-famille majeure regroupant plus de 250 variantes, s'imposant comme des matériaux innovants pour le secteur de l'énergie. Leurs bandes interdites (gap) sont modulables de 0 à 4 eV par une simple modification de leur structure chimique, ce qui suscite un vif intérêt pour leur intégration dans les cellules photovoltaïques et les dispositifs thermoélectriques. En effet, des performances thermoélectriques remarquables ont été identifiées dans les matériaux de type (*TiNiSn*) par ailleurs, l'étude des structures de bandes électroniques a permis de prédire une classe inédite d'alliages : les isolants topologiques multifonctionnels. Cet état singulier de la matière se distingue par des états de surface protégés topologiquement contre la diffusion d'impuretés.

La vaste catégorie des composés magnétiques (X_2YZ) présente une grande diversité de comportements et de fonctionnalités, notamment des propriétés magnéto-optiques, magnétocaloriques et magnéto-structurales [29]. Les alliages Heusler ferromagnétiques semi-métalliques agissent comme des semi-conducteurs pour une direction de spin tout en étant métalliques pour l'autre. Cette polarisation totale du spin des électrons de conduction les rend particulièrement performants pour les technologies de la spintronique. De plus, ces alliages suscitent une attention constante grâce à leurs températures de Curie élevées [30], et sont couramment intégrés dans les jonctions tunnel magnétiques. [31]

L'intérêt académique et industriel pour ces matériaux ne cesse de croître en raison de leur polyvalence dans divers domaines : spintronique [28,32,33], optoélectronique [34], supraconductivité [35] et l'effet mémoire de forme magnétique. Cette dernière propriété permet à certains alliages de se déformer sous l'action d'un champ magnétique externe puis de retrouver leur configuration initiale une fois le champ retiré. [36]

Enfin, ils trouvent des applications cruciales dans les vannes de spin à magnétorésistance géante (GMR) [37] (Figure (I.9)), la thermoélectricité et l'injection de spin dans les semi-conducteurs. [38,39,40]

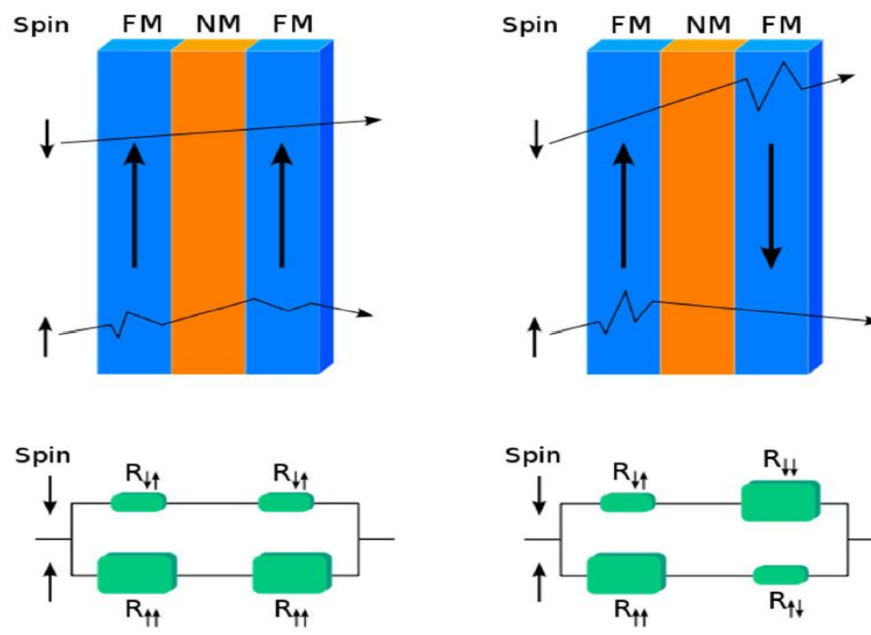


Figure I. 9: Le principe de fonctionnement de la magnétorésistance

Bibliographie

- [1] F. Heusler, W. Starck and E. Haupt, "Magnetische Manganlegierungen", Verh. Dtsch. Phys. Ges. 5, 220 (1903).
- [2] F. Heusler, Verh. Dtsch. Phys. Ges. 5, 219 (1903).
- [3] T. Graf, C. Felser and S. S. P. Parkin, "Simple rules for the understanding of Heusler compounds", Prog. Solid State Chem. 39, 1-50 (2011).
- [4] S. Sakurada and N. Shutoh, "Effect of Ti substitution on thermoelectric properties of (Zr, Hf) NiSn half-Heusler compounds", Appl. Phys. Lett. 86, 082105 (2005).
- [5] H. Zenasni, "Étude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler", Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, Algérie (2013).
- [6] P. G. van Engen, K. H. J. Buschow, R. Jongebreur and M. Erman, "Magnetic properties and magneto-optical spectroscopy of Heusler alloys", Appl. Phys. Lett. 42, 202 (1983).
- [7] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, et al., "Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys", Nat. Mater. 4, 450 (2005).
- [8] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, et al., "Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation", Nature 439, 957 (2006).
- [9] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer and G. Will, Z. Naturforsch. B 31, 1540 (1976).
- [10] C. Belghourzi, "Etude du premier principe d'alliage Heusler Cu_2MnN ", Mémoire de Master, Université Belhadj Bouchaïb – Ain Témouchent, Algérie (2022).
- [11] H. Tuzcuoglu, "Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de Co_2FeAl ", Thèse de Doctorat, Université Paris Nord-Paris XIII (2014).
- [12] A. Missoum, "Contribution à l'étude des propriétés mécaniques, optoélectroniques et thermodynamiques des alliages demi Heusler à base de (Al, Ga)", Thèse de Doctorat, Université de Mascara, Algérie (2015).
- [13] S. H. B. Berdadi Benatia, "Etude Ab-initio des propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques du composé Heusler", Mémoire de Master, Université de Mostaganem, Algérie (2019).
- [14] N. Lakshmi, A. Pandey and K. Venugopalan, "Hyperfine field distributions in disordered Mn_2CoSn and Mn_2NiSn Heusler alloys", Bulletin of Materials Science, 25(4), 309–313 (2002).

- [15] J. Winterlik, G. H. Fecher, B. Balke, T. Graf, et al., "Structural and electronic properties of the Heusler compound mN_2CoSn ", Physical Review B, 83, 174448 (2011)
- [16] H. Abbassa, « Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler », Université de Mostaganem, Thèse de doctorat (2015).
- [17] H. Nowotny and W. Sibert, Z. Metallkunde, 33, 391-394 (1941).
- [18] M. Matougui, "Etude ab-initio des propriétés physiques des matériaux Heusler (X_2YZ) et demi Heusler (XYZ)", Thèse de Doctorat, Université de Mostaganem, Algérie (2019).
- [19] M. A. Chaib et M. O. Bourahla, "Contribution à l'Etude de Premier Principe des Propriétés Structurales, Electroniques, Magnétiques et Thermoélectrique des alliages Heusler", Mémoire de Master, Université de Mostaganem, Algérie (2023).
- [20] M. W. Mohamedi, "Étude ab-initio des propriétés structurales, élastiques, thermiques, électroniques et magnétiques des alliages Heusler quaternaires $CoMnCrZ$ ", Thèse de Doctorat, Université de Sidi Bel Abbès, Algérie (2018).
- [21] M. Pušelj and Z. Ban, "Ternäre phasen des typs $M^{IV}M^{IB}(IIIB)Hg_2$ ", J. Less Common Met., 42(3), 279-283 (1975).
- [22] I. Skovsen, L. Bjerg, M. Christensen, E. Nishibori, B. Balke, C. Felser and B. B. Iversen, "Combined synchrotron and neutron powder diffraction study of the Heusler compounds Fe_2VAl and Fe_2VGa ", Dalton Transactions, 39, 10154-10161 (2010).
- [23] G. E. Bacon and J. S. Plant, "The magnetic structure of the Heusler alloy Cu_2MnAl ", J. Phys. F: Metal Physics, 1(4), 524-532 (1971).
- [24] Y. Miura, K. Nagao, and M. Shirai, "Atomic disorder effects on half-metallicity of the full-Heusler alloys $Co_2(Cr_{1-x}Fe_x)Al$ ", Phys. Rev. B 69, 144413 (2004).
- [25] S. Picozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman, "Role of structural defects on the half-metallic character of Co_2MnGe and Co_2MnSi Heusler alloys", Phys. Rev. B 69, 094423 (2004).
- [26] A. Hamri, "Étude de l'interaction magnétique dans les composés Heusler à base des métaux de transition et des terres rares", Thèse de Doctorat, Université de Sidi Bel-Abbès (2015).
- [27] R. Gherici, "Étude par simulation des propriétés Optoélectroniques, Magnétiques et Thermoélectriques des matériaux Heusler", Thèse de Doctorat, Université de Mostaganem (2024).
- [28] C. Felser, G.H. Fecher and B. Balke, Angew. Chem. Int. Ed. 46, 668 (2007).

-
- [29] M. Khirat, "Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages de Heusler $LaXSc_{2-x}RuPb$ ", Thèse de Doctorat, Université de Sidi Bel Abbès, Algérie (2018).
- [30] S. Wurmehl, G.H. Fecher, et al., Appl. Phys. Lett. 88, 032503 (2006).
- [31] F. Heusler, Z. Anorg. Allg. Chem. 161, 159-160 (1927).
- [32] R. A. de Groot, F.M. Muller, et al., Phys. Rev. Lett. 50, 2024 (1983).
- [33] C. Felser, et al., J. Phys. Condens. Matter, 15, 7019-7027 (2003).
- [34] D. Kieven, R. Klenk, et al., Phys. Rev. B, 81(7), 075208 (2010).
- [35] J. Winterlik, G. H. Fecher, and C. Felser, Solid State Comm. 145, 475-478 (2008).
- [36] C. F. G. Blum, S. Ouardi, et al., Appl. Phys. Lett. 98, 252501 (2011).
- [37] B. Dieny, et al., Phys. Rev. B 43, 1297 (1991).
- [38] Y. Ohno, et al., Nature 402, 790 (1999).
- [39] G. Schmidt, et al., Phys. Rev. B 62, R4790 (2000).
- [40] R. Fiederling, et al., Nature 402, 787 (1999).

Chapitre II

Méthode de Calcul

II-1-Introduction :

Les propriétés physiques et chimiques de la matière, qu'elle soit sous forme atomique, liquide ou solide, découlent directement du comportement de ses constituants fondamentaux (électrons et noyaux) et de leurs interactions mutuelles. Grâce aux avancées des techniques de caractérisation, il est désormais possible d'observer ces phénomènes à l'échelle atomique, allant d'un seul atome sur un substrat jusqu'aux interactions collectives au sein des solides. La complexité et l'imprédictibilité de l'expérience ont nécessité le recours à des modèles théoriques pour une meilleure compréhension. Ces modèles se divisent en trois catégories : les méthodes empiriques, qui utilisent des paramètres d'ajustement comme la méthode des liaisons fortes (ETB) [1-3] reposant sur la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [4], les méthodes semi-empiriques, telles que les approches APW et KKR, respectivement mises au point par Slater en 1937 [5] et par Korringa-Kohn-Rostoker en 1954, et enfin, les méthodes de premiers principes (Ab initio). Ces dernières, qui s'appuient sur la mécanique quantique et l'équation de Schrödinger, permettent d'évaluer les propriétés de la matière sans recourir à des paramètres ajustables. Parmi ces méthodes la FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave) développée par Andersen en 1975 [6,7] et l'approche du pseudo-potentiel (PP) [8-10] occupent une place prépondérante.

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) constitue aujourd'hui le cadre le plus utilisé pour surmonter la difficulté du problème à N-corps. Dans ce chapitre, nous détaillerons les fondements de la DFT ainsi que ses implémentations pratiques, notamment la méthode FP-LAPW utilisée dans le code Win2k, afin d'étudier avec précision les propriétés optoélectroniques du composé Heusler faisant l'objet de ce travail.

II-2-Le Problème à N-corps :

La compréhension approfondie des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des matériaux repose sur l'étude d'un système complexe constitué de noyaux et d'électrons en forte interaction. La description quantique de ce système est régie par l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II. 1})$$

Où E représente l'énergie de l'état du système et ψ la fonction d'onde polyélectronique associée. Toutefois, comme l'a souligné Dirac en 1929 [11], la résolution directe de cette équation pour un système réel est extrêmement complexe.

Un solide se compose de particules lourdes chargées positivement, notées N(noyaux), et de particules plus légères chargées négativement, désignées par Z (électrons). La question se pose alors lorsque les particules Net Z interagissent électromagnétiquement [12]. Dans ce contexte, l'hamiltonien exact de ce système peut être formulé comme suit :

$$H_{total} = T_n + V_{n-n} + T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

T_n : l'énergie cinétique des noyaux

V_{n-n} : l'énergie potentielle d'interaction (répulsion) entre les noyaux

T_e : l'énergie cinétique des électrons

V_{n-e} : l'énergie potentielle d'attraction noyau-électron

V_{e-e} : l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons

En raison de l'interdépendance des mouvements de ces particules, il n'existe aucune solution analytique exacte pour ce problème. Pour obtenir des états propres physiquement acceptables, il est impératif d'introduire des simplifications théoriques. La première étape fondamentale de cette démarche est l'approximation de Born-Oppenheimer. [13]

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

Le découplage du mouvement des noyaux et de celui des électrons repose sur le fait que la masse des noyaux est largement supérieure à celle des électrons. A tout moment, les électrons se trouvent dans l'état fondamental correspondant à la position actuelle des noyaux. Pour des particules aussi rapides que les électrons, ce sont les positions instantanées des noyaux qui sont significatives. En ce qui concerne les noyaux, leur mouvement ne sera pas influencé par la position instantanée de chaque électrons, seule la moyenne des mouvements de l'ensemble des électrons peut avoir une importance. [12]

L'hypothèse fondamentale de ce modèle consiste à considérer les noyaux atomiques comme immobiles. En adoptant cette approche, l'équation de Schrödinger se simplifie notablement : l'énergie cinétique des noyaux devient nulle ($T_n=0$) et leur énergie d'interaction devient une constante, que l'on peut fixer à zéro par un choix convenable de l'origine des énergies.

Compte tenu de ces conditions, nous pouvons définir une fonction d'onde électronique ψ_e et un nouvel Hamiltonien, c'est Hamiltonien électronique, donné par

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{ne} \quad (\text{II. 3})$$

L'équation de Schrödinger électronique s'écrit alors

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II. 4})$$

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

Dans cette équation comme dans l'expression de ψ_e le $\vec{R}_\alpha^0$ figure non plus comme une variable mais plutôt comme un paramètre

E_e : représente l'énergie des électrons qui se meuvent dans le champ créé par des noyaux fixes.

Bien que cette approximation réduise significativement le nombre de variables nécessaires pour d'écrire le système, elle ne suffit pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle souvent couplée à d'autres méthodes, telles que l'approximation de Hartree-Fock ou la Théorie de la fonctionnelle de la Densité (DFT). [14]

II-4-La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

Dans le cadre formel de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la densité électronique $\rho(r)$ est utilisée comme variable essentielle, ce qui permet de reformuler la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette méthode diminue de manière significative la complexité du problème en réduisant les $3N$ degrés de liberté de la fonction d'onde à seulement trois degrés de liberté d'une fonction scalaire dans un espace tridimensionnel. [15]

Bien que ce concept de décrire un système à partir de sa densité remonte aux travaux de Thomas [16] et Fermi [17] en 1927, la DFT n'a réellement été établie qu'en 1964. Ce sont les deux théorèmes fondamentaux démontrés par Hohenberg et Kohn [15] qui ont prouvé de manière exacte que toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système sont déterminées de façon unique par sa densité électronique.

II-4-1- Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

Le développement rigoureux de la théorie de la fonctionnelle de la densité a été marqué par les travaux de Hohenberg et Kohn en 1964[15]. Cette théorie repose sur deux théorèmes fondamentaux :

Premier théorème : l'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ donné. Ce théorème implique que la connaissance de la densité seule suffit pour déterminer toutes les propriétés du système. L'énergie totale s'exprime alors par :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II. 6})$$

Où $F[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle universelle de la densité, indépendante du potentiel extérieur ; regroupant l'énergie cinétique et les coulombiennes à l'énergie :

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 7})$$

Deuxième théorème : ce théorème établit le principe variationnel : la fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(r)]$ atteint son minimum global si et seulement si la densité $\rho(r)$ est la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$. Cela se traduit par :

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 8})$$

Par conséquent l'équation fondamentale de la DFT s'écrit comme :

$$\left[\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right] = V_{ext}(\vec{r}) + \left[\frac{\partial F[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right] \quad (\text{II.9})$$

Avec :

$$\left[\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{II. 10})$$

Si la fonctionnelle universelle $F[\rho(r)]$ était connue de façon exacte, le problème à N corps serait résolu. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur sa forme analytique, ce qui nécessite des approximations supplémentaires pour traiter les termes d'énergie cinétique et d'échange-corrélation. [18]

II-4-2-Les équations de Kohn et Sham :

Les équations de Kohn et Sham introduites en (1965) [19], représentent une avancée essentielle pour l'application de la DFT. Elles offrent la possibilité de substituer le système réel interactif par un système fictif composé de N électrons indépendants, évoluant dans un potentiel effectif $V_{eff}(r)$ de manière à ce que la densité électronique obtenue soit identique à celle du système réel. La fonctionnelle $F_{HK}[\rho(r)]$ s'écrit sous la forme :

$$F[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II. 11})$$

Où : $T_0[\rho(r)]$ représente l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant définie par :

$$T_0[\rho] = \langle \psi_{NI} | \hat{T}_e | \psi_{NI} \rangle = \sum_{i=1}^N \left\langle \varphi_i \left| \frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_i \right\rangle \quad (\text{II. 12})$$

Le terme de Hartree ou l'énergie d'interaction de coulomb associée à l'auto interaction de la densité électronique est définie par :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} d^3r d^3r' \quad (\text{II. 13})$$

Le choix d'un système sans interaction implique la résolution de l'équation de Schrödinger nanoélectronique suivante

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (\text{II. 14})$$

Avec le potentiel effectif défini par :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} d^3r' + V_{xc}(r) \quad (\text{II. 15})$$

Le potentiel d'échange et corrélation $V_{xc}(r)$ est donné par la dérivée fonctionnelle

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II. 16})$$

Ces équations São couplées par la densité électronique de l'état fondamental

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (\text{II. 17})$$

Pour établir l'état fondamental du système, il est nécessaire de résoudre de manière auto-cohérente l'ensemble des équations aux valeurs propres. Ce processus itératif est représenté dans l'organigramme de la Figure (II.1) [20]

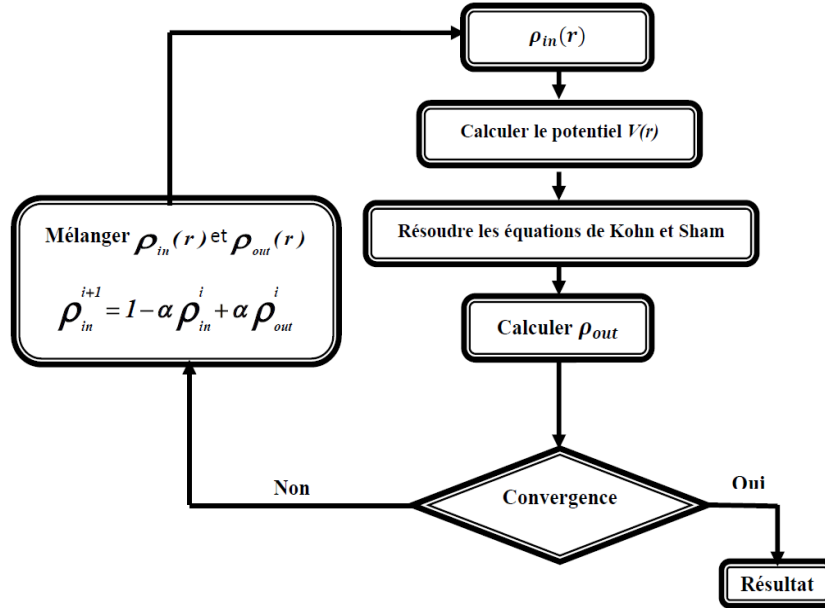


Figure II. 1: la résolution des équations de Kohn et Sham.

II-5- La fonctionnelle d'échange et de corrélation :

Puisque la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ne fournit aucune indication précise sur la forme analytique de la fonctionnelle d'échange-corrélation, il est impératif que l'approximation adoptée pour sa détermination soit transposable à divers systèmes. Les interactions résultant de la corrélation entre électrons se déclinent en trois catégories fondamentales :

- **L'effet d'échange** : également désigné sous le terme de corrélation de Fermi, il découle de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Cet effet traduit l'impossibilité pour deux électrons de même spin de coexister au même point de l'espace. Directement corrélé au principe d'exclusion de Pauli, il ne dépend aucunement de la charge électrique. Ce phénomène est intrinsèquement pris en charge par l'approche de Hartree-Fock [21], en raison de la nature antisymétrique du déterminant de Slater modélisant la fonction d'onde ψ .
- **La corrélation de Coulomb** : elle est imputable à charge de l'électron et se manifeste par la répulsion inter-électronique en $\frac{1}{|r-r'|}$. A l'inverse de l'effet d'échange, cette corrélation

est indépendante du spin. Notons que cet effet est systématiquement négligé dans le cadre de la théorie de Hartree-Fock.

- **La correction de " self -interaction" :** ce troisième effet émane du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées pour des particules indépendantes. Il s'agit de corriger l'interaction artificielle d'un électron avec lui-même, afin d'assurer un décompte rigoureux des paires d'électrons.

Par ailleurs, le formalisme de Kohn-Sham [19] impose à la fonctionnelle d'échange-corrélation d'intégrer également une correction de l'énergie cinétique. En effet, bien que la densité du système fictif soit identique à celle du système réel, l'énergie cinétique calculée diffère de l'énergie réelle en raison de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde. En pratique, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation s'appuie sur diverses approximations, notamment la (LDA, LSDA, GGA.....ect).

II-5-1- Approximation de la Densité locale (LDA/LSDA) :

L'approche la plus simple pour traiter la fonctionnelle d'échange et de corrélation est l'approximation de la densité locale (LDA). Cette méthode se fonde sur l'hypothèse que localement, la densité électronique d'un système réel peut être assimilée à celle d'un gaz d'électrons uniforme. Dans ce formalisme, l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho]$ s'exprime par la relation suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II. 18})$$

Où $\varepsilon_{XC}^{LDA}(\rho(r))$ représente l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz uniforme de densité $\rho(r)$. Cette grandeur est définie comme la somme des contributions d'échange $\varepsilon_X(\rho)$ et de corrélation $\varepsilon_C(\rho)$:

$$\varepsilon_{XC}[\rho(r)] = \varepsilon_X[\rho(r)] + \varepsilon_C[\rho(r)] \quad (\text{II. 19})$$

Avec
$$\varepsilon_C[\rho(r)] = \frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II. 20})$$

Cette approximation peut être généralisée en intégrant le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA ou LSD). Cette approche, initialement proposée par John C. Slater (1900-1976) [22], permet de pallier certaines limites de la LDA, notamment pour le traitement des systèmes soumis à des champs magnétiques

ou ceux où les effets relativistes deviennent prédominants. Sous l'approximation LSDA, l'énergie d'échange et de corrélation devient une fonctionnelle des densités de spin haut $\rho_{\uparrow}$ et bas ($\rho_{\downarrow}$) :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (\text{II. 21})$$

Concernant l'énergie de corrélation, diverses paramétrisations ont été développées depuis les années 1970. Les plus anciennes incluent celles de Dirac [23], Wigner [24], ainsi que Von Barth et Hedin [25,26]. Les versions les plus élaborées sont celles de J.P. Perdew et A. Zunger [27], et de J.P. Perdew et Y. Wang [28]. Néanmoins, la fonctionnelle la plus largement utilisée reste celle de S.H. Vosko et ses collaborateurs [29], basée sur une interpolation des résultats de calculs Monte-Carlo quantiques de haute précision effectués par Ceperly et Alder [30].

En pratique, bien que la LDA soit efficace pour décrire les propriétés des atomes et des molécules, elle présente une tendance systématique à surestimer les énergies de liaison, ce qui conduit souvent à une sous-estimation des longueurs de liaison à l'équilibre.

II-5-2- Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Le problème majeur des systèmes électroniques réels réside dans la non-homogénéité des densités de charge, qui présentent des variations locales significatives. L'Approximation de la Densité Locale (LDA) s'avère insuffisante pour traiter ces cas, car elle repose sur une fonctionnelle d'échange et de corrélation définie pour un gaz d'électrons homogène. Par conséquent, le potentiel $V_{XC}(r)$ dans la LDA ne dépend que de la densité locale et ignore ses variations spatiales.

Afin de surmonter cette contrainte et d'aborder l'incorporer des termes qui dépendent du gradient de la densité dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation. Cette méthode est désignée par l'acronyme GGA (Generalized Gradient Approximation). Elle s'appuie sur la prise en compte des variations locales de la densité, où le terme E_{XC} est formulé en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ et de son gradient $|\nabla\rho(r)|$ de la manière suivante :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int f[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (\text{II. 22})$$

Où f est une fonction de la densité locale et de son gradient. Plusieurs paramétrisations de la GGA existent selon l'objectif de l'étude (propriétés structurales, électroniques, structures de bandes...etc). La fonctionnelle la plus largement adoptée par la communauté scientifique est celle proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE).

Le calcul pratique s'effectue via cycle d'itérations auto-cohérent (illustré par la Figure (II.2)). Le processus débute par une superposition de charges pour construire une densité cristalline initiale $\rho_{\text{entrée}}(r)$, laquelle permet de déterminer le potentiel $V(r)$ nécessaire à la résolution des équations de Kohn et Sham et à la définition de l'énergie de Fermi. En fin de cycle, une nouvelle densité de sortie est générée et soumise à des critères de convergence rigoureux. Si la densité obtenue satisfait ces conditions, le calcul converge s'arrête. Dans le cas contraire, les densités d'entrée et de sortie sont mélangées selon un schéma itératif jusqu'à l'obtention de la convergence désirée. [31]

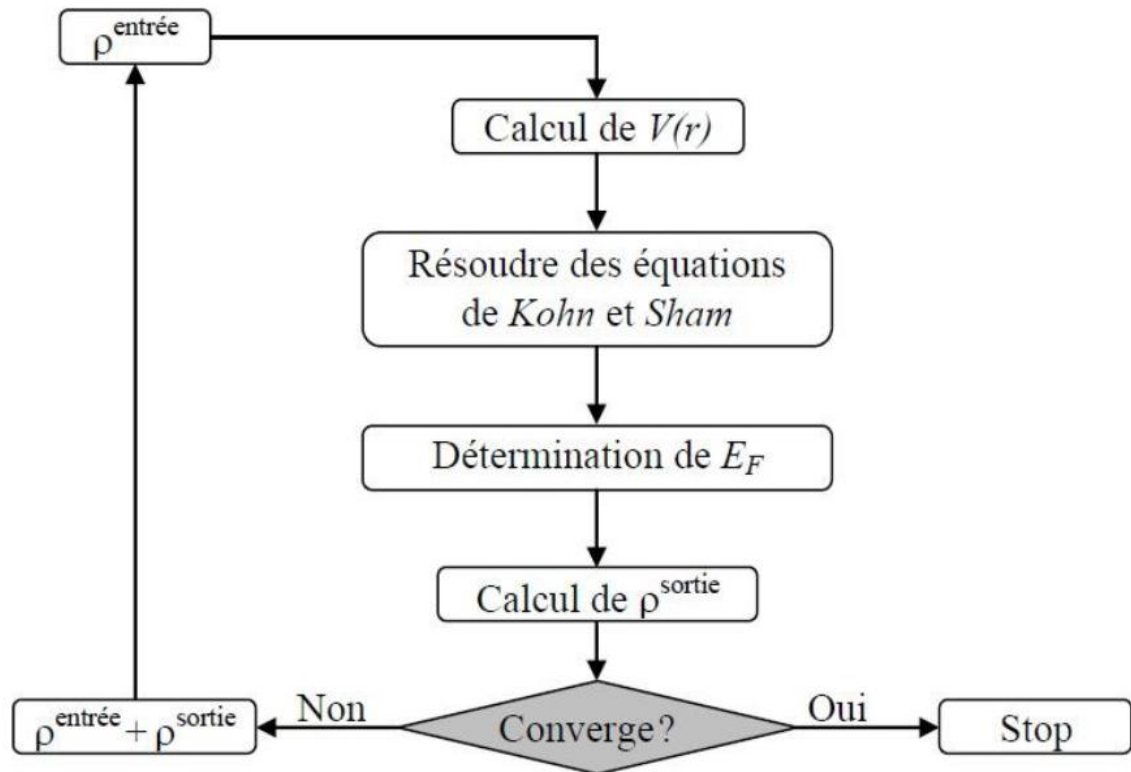


Figure II. 2: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité

II-6- Le code de calcul Wien2k :

Le logiciel Wien2k constitue un environnement de simulation numérique fondé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et emploie la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave). Ce package, développé en Fortran et fonctionnant sous UNIX, a été créé par l'équipe dirigée par P. Blaha, K. Schwarz et P. Sorantin à l'institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne.[32]

Ce programme est conçu pour investiguer une vaste gamme de propriétés physiques des solides périodiques, notamment :

- Propriétés électroniques : les structures de bandes d'énergie, la densité d'états (DOS) et surface de Fermi.
- Densités de charge : la densité d'électrons, la densité de spins et les facteurs de structure aux rayons X.
- Propriétés structurales : l'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre et les optimisations de structure.
- Interactions hyperfines : les gradients de champ électrique, les décalages isométriques et les champs hyperfins.
- Magnétisme : la polarisation des spins (structures ferromagnétiques, antiferromagnétiques..., etc) ainsi que le couplage spin-orbite.
- Spectroscopie et Optique : les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X, ainsi que les propriétés optiques (essentiels pour l'étude de notre composé Heusler). [31]

Sur le plan technique, Wien2k consiste en différents programmes indépendants liés par des scripts (C Shell). Le cycle auto-cohérent (SCF) repose sur l'exécution séquentielle des modules suivants :

- MN : calcule les distances entre les plus proches voisins pour déterminer les rayons des sphères (R_{MT})
- LSTART & DSTART : génèrent les densités atomiques et la densité de départ pour le cycle.
- SYMMETRY : analyse les opérations de symétrie du groupe spatial.
- KGEN : génère la grille des points k dans la zone de Brillouin.
- LAPWO : calcule le potentiel à partir de la densité électronique.
- LAPW1 : résout les équations de Kohn-Sham pour obtenir les valeurs propres (bandes de valence).
- LAPW2 : calcule les nouvelles densités de valence à partir des vecteurs propres.
- LCORE : traite les états de cœur de l'atome.
- MIXER : assure le mélange des densités d'entrée et de sortie pour atteindre la convergence.

Ce processus itératif est répété jusqu'à ce que les critères de convergence en énergie et en charge soient satisfaits. [33]

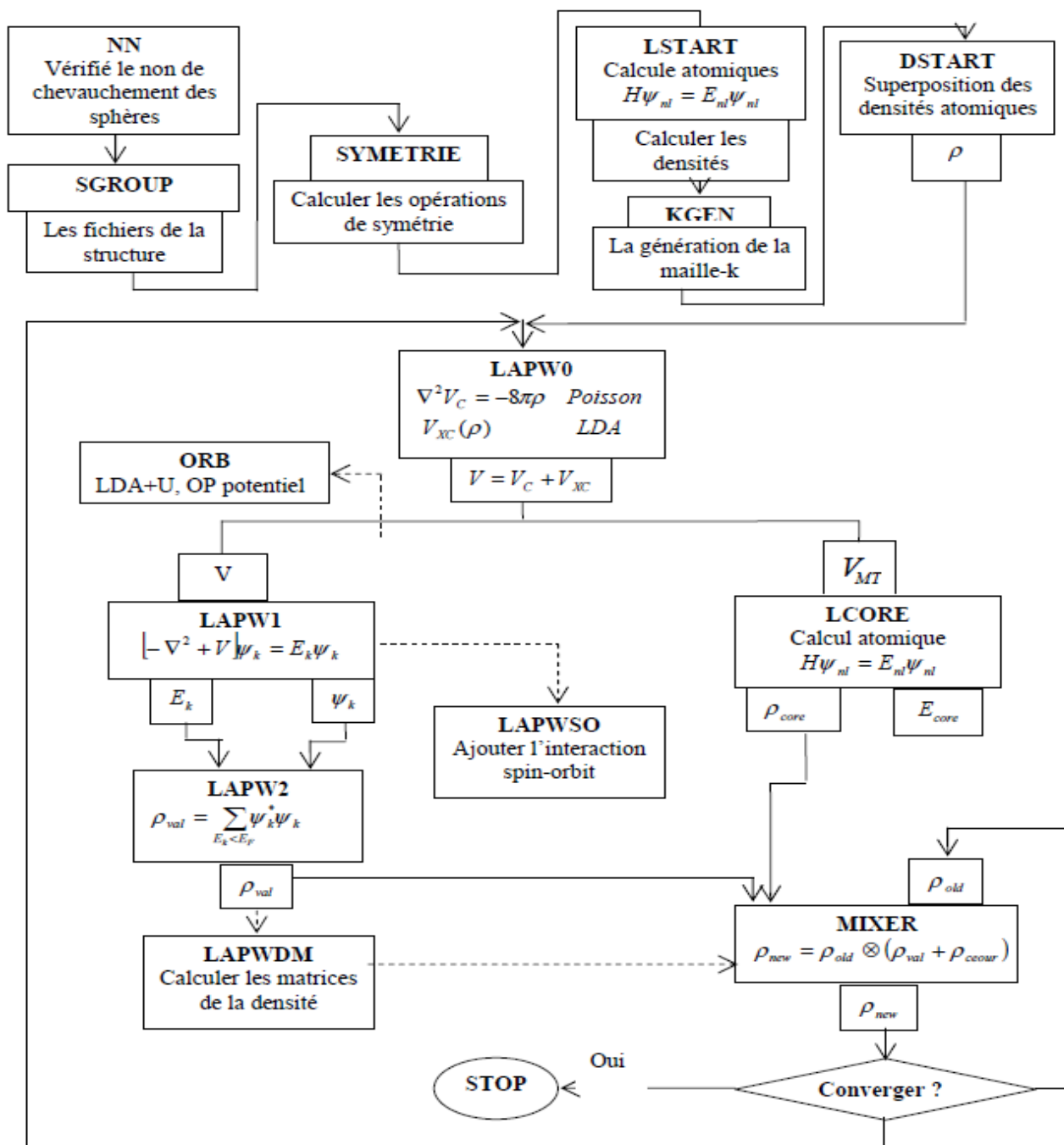


Figure II. 3: Organigramme du programme Wien2k

II-7- Conclusion

Ce deuxième chapitre nous a permis d'exposer les fondements théoriques nécessaires à l'étude de notre composé Heusler Pr_2CoAl . Nous avons détaillé le passage du problème complexe à N-corps vers la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), en mettant l'accent sur les théorèmes de Hohenberg-Kohn et les équations de Kohn-Sham.

Nous avons également passé en revue les différentes approximations de du gradient généralisé (GGA-PBE), qui constitue la fonctionnelle d'échange et de corrélation essentielle utilisée dans ce travail pour décrire avec précision les interactions électroniques et magnétiques de notre matériau. Enfin, nous avons présenté le code Wien2k basé sur la méthode FP-LAPW, qui constitue notre outil principal de simulation.

Dans le chapitre suivant, nous appliquerons l'ensemble de ces concepts théoriques pour calculer et analyser les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques de notre matériau, afin d'évaluer son potentiel pour des applications technologiques futures.

Bibliographie

- [1] J. Friedel, dans Transition Metals: Electronic Structure of d-Band in the Physics of Metals, édité par J. Ziman, Cambridge University Press (1969).
- [2] R. Haydock, Solid State Physics-Vol. 35, édité par H. Ehrenreich, F. Seitz et D. Turnbull, Academic Press, New York (1980).
- [3] A. P. Horshfield et A. M. Bratkovky, J. Phys: Condens. Matter 12, R1 (2000).
- [4] F. Gautier, dans Itinerant Magnetism, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1981).
- [5] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [6] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [7] H. Skriver, The LMTO Method, Springer-Verlag, Berlin (1984).
- [8] J. C. Phillips et L. Kleinman, Phys. Rev. 116, 287 (1959).
- [9] W. E. Pickett, Computer Physics Reports 9, 115 (1989).
- [10] D. J. Singh et L. Nordström, Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method, 2ème Édition, Springer-Verlag, New York (2006).
- [11] P. A. M. Dirac, « Quantum Mechanics of Many-Electron Systems », Proc. Roy. Soc. (London) 123, 714 (1929).
- [12] M. Born et J. R. Oppenheimer, « Zur Quantentheorie der Molekeln », Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [13] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).

- [14] S. Noui, « Les alliages d'Heusler demi-métallique : étude théoriques des propriétés magnétiques et électroniques », Thèse de Doctorat, Université de Batna 1 (2019).
- [15] P. Hohenberg et W. Kohn, « Inhomogeneous Electron Gas », Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [16] L. H. Thomas, « The calculation of atomic fields », Math. Proc. Cambridge Philos. Soc., 542 (1927).
- [17] E. Fermi, Z. Physik 48, 73 (1928).
- [18] H. Belmessaoud, « Propriétés Structurales, Électroniques, Magnétiques et Élastiques de Full-Heusler Co₂CrAl : une étude ab initio », Mémoire de Master, Université de Tiaret (2023).
- [19] W. Kohn et L. J. Sham, « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects », Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [20] M. Matougui, « Etude ab-initio des propriétés physiques des matériaux Heusler (X₂YZ) et demi Heusler (XYZ) », Thèse de Doctorat, Université de Mostaganem (2019).
- [21] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930).
- [22] J. C. Slater, « A Simplification of the Hartree-Fock Method », Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [23] P. A. M. Dirac, « Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom », Proc. Cambridge Phil. Soc. 26, 376 (1930).
- [24] E. Wigner, « On the Interaction of Electrons in Metals », Phys. Rev. 46, 1002 (1934).
- [25] L. Hedin et B. I. Lundqvist, J. Phys. C: Solid State Phys. 4, 2064 (1971).
- [26] U. Von Barth et L. Hedin, J. Phys. C: Solid State Phys. 5, 1629 (1972).
- [27] J. P. Perdew et A. Zunger, « Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems », Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).

- [28] J. P. Perdew et Y. Wang, « Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy [29] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980), Phys. Rev. B 45, 13244 (1992)
- [29] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).
- [30] D. M. Ceperley et B. J. Alder, « Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method », Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [31] S. H. Berdadi Benatia, « Etude Ab-initio des Propriétés Structurales, Electroniques et Thermoélectriques du Composé Heusler », Mémoire de Master, Université de Mostaganem (2019).
- [32] P. Blaha, K. Schwarz et J. Luitz, WIEN97: Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave Package, Université Technique de Vienne (1997).
- [33] M. A. Chaib et M. O. Bourahla, « Contribution à l'Etude de Premier Principe des Propriétés des alliages Heusler », Mémoire de Master, Université de Mostaganem (2023).

Chapitre III

Résultats et discussions

III-1- Introduction

Les efforts actuels dans le domaine de la recherche en spintronique sont principalement axés sur la recherche de nouvelles technologies, telles que des dispositifs informatiques très avancés. Ces efforts visent à améliorer les dispositifs actuellement utilisés par l'industrie, comme les cellules de mémoire et les têtes de lecture. Cela peut se faire par une optimisation du filtrage des spins, ou en créant de nouveaux matériaux présentant une polarisation des spins plus élevée. Bien que la structure sandwich magnéto-résistive géante (GMR) ait été utilisée dans cette application, elle a été dépassée par des dispositifs plus récents tels que les jonctions tunnel magnétiques (MTJ) ou les magnéto-résistances à effet tunnel (TMR), qui utilisent l'effet tunnel des électrons à travers une barrière isolante. Cela entraîne un accroissement notable de la densité de stockage dans la zone [1].

On peut envisager deux catégories d'alliages prometteuses pour créer des matériaux d'électrodes présentant une polarisation de spin important : les oxydes ferromagnétiques dotés de propriétés semi-métalliques, ainsi que les métaux ferromagnétiques semi-métalliques, tels que ceux introduits par Heusler. Les alliages de type Heusler et semi-Heusler ont suscité un grand intérêt dans les recherches théoriques et expérimentales récentes [2], en raison de la diversité et du potentiel de leurs propriétés physiques, notamment le ferromagnétisme semi-métallique, l'effet de mémoire de forme, l'effet magnétocalorique, etc..., qui présentent toutes un potentiel pour de futures applications technologiques. Cette dernière catégorie de matériaux a déjà été utilisée comme électrodes pour les jonctions tunnel magnétiques, et Fritz Heusler a été le premier à les découvrir en 1903. Il a observé que bien qu'aucun des éléments constitutifs de l'alliage Cu_2MnAl n'ait de propriétés magnétiques en soi, l'alliage lui-même était ferromagnétique.

Au cours dernières décennies, les alliages Heusler sont apparus comme des choix privilégiés pour les matériaux multifonctionnels en raison de leurs nombreuses propriétés souhaitables, telles que l'effet magnétocalorique [3], la magnéto-résistance géante, la demi-métallicité et l'effet Hall [4]. En outre, certains composés Heusler présentent des propriétés thermoélectriques exceptionnelles. Au cours des dix dernières années, la recherche scientifique s'est concentrée sur les matériaux semi-métalliques (HMM), qui possèdent un potentiel d'application dans les dispositifs de spintronique, d'autre part, dans les vannes de spin à magnéto-résistance géante, ainsi que dans l'injection de spin dans les semi-conducteurs. Sur la base des premiers calculs principaux, il a été prévu qu'un certain nombre de matériaux présenteraient ce comportement unique. [5]

De nombreux aimants semi-métalliques ont fait l'objet d'études aussi bien théoriques qu'expérimentales au cours des dernières années, y compris des oxydes métalliques comme la pérovskite CrO_2 et Fe_3O_4 et la pérovskite double comme $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ et Sr_2FeMoO_6 , des composés Heusler avec une structure $L2_1$ et $C1_b$ comme Co_2MnSi et $NiMnSb$, des alliages de zinc-blende comme $CrAs$ et $CrSb$ et des composés *sp* (sans métal de transition). Ces dernières années, de nombreuses études ont été publiées sur une gamme de nouveaux composés de Heusler incorporant des éléments de terres rares dans leur structure [6], nous pouvons citer comme exemples $ErPdSb$ [7], Pd_2DySn , Pd_2HoSn [8], $LaCoTiGe$ [9].

Cette étude théorique vise principalement à explorer les propriétés structurales des matériaux Heusler à base de terres rares (Pr_2CoAl), ainsi que leur comportement électronique et magnétique, analysé à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

III- 2- Détails de calcul :

Pour identifier les principales propriétés de stabilisation, il est impératif d'examiner les paramètres de conditionnement des méthodes numériques. Dans le cadre des méthodes ab-initio utilisant le formalisme DFT, deux ajustements majeurs doivent être considérés : d'une part, la taille de la base d'ondes planes, déterminée par le choix de l'énergie de coupure (cutoff), qui assure une approximation adéquate des fonctions propres, et d'autre part, la qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin qui nécessite un nombre suffisant de points *k*. [10]

Dans cette étude, les calculs sont effectués à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel (FP-LAPW) [11], qui est implémentée et fondée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [12,13] au sein du code Wien2k [14]. Pour le calcul des propriétés structurales, le potentiel d'échange et de corrélation a été abordé par l'approximation du gradient généralisé (GGA) avec la paramétrisation PBE [15]. Cependant, pour une description plus précise des propriétés électroniques, l'approximation récemment développée par Becke et Johnson (mBJ) [16,17] a été également appliquée afin d'améliorer les valeurs des gaps énergétiques.

Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en deux régions : des sphères non chevauchées (Muffin-Tin) entourant les sites atomiques (région I) et une région interstitielle (région II). La précision du calcul est assurée par les paramètres suivants :

- A l'intérieur des sphères (région I), les fonctions de base sont développées en harmoniques sphériques jusqu'à $l_{max} = 10$

- Dans la région interstitielle (région II), elles sont développées en série de Fourier avec un rayon de coupure $R_{MT}K_{max} = 7$.
- La densité est étendue par Fourier jusqu'à $G_{max} = 12(au)^{-1}$
- Les calculs auto-cohérents (SCF) sont considérés comme convergés lorsque l'énergie totale totale est stable à $10^{-4} Ryd$

Tableau III. 1: Configuration électronique des éléments constitutifs du composé Pr_2CoAl

Élément	Symbole	Z	Configuration électronique	Electrons de valence
Praséodyme	Pr	59	$[Xe]4f^36s^2$	$4f^36s^2$
Cobalt	Co	42	$[Ar]3d^74s^2$	$3d^74s^2$
Aluminium	Al	13	$[Ne]3s^23p^1$	$3s^23p^1$

III-3- Propriétés structurales :

Les alliages de Heusler sont composés d'éléments de métaux de transition (X et Y) et d'un élément du groupe principal (Z). Leur composition suit la stœchiométrie X_2YZ [18]. Ces composés cristallisent dans des réseaux cubiques à faces centrées (CFC) constitués de quatre sous-réseaux interpénétrés. On distingue deux types de structures cristallines pour ces alliages : la structure de types Cu_2MnAl (dénommée $L2_1$) et la structure de types Hg_2CuTi (désignée sous le nom de structure X_A) (Figure III.1).

Les atomes au sein de la cellule unitaire occupent des positions spécifiques repérées par les coordonnées cartésiennes suivantes comme détaillé dans le tableau (III.2)

Tableau III. 2: Coordonnées cartésiennes des atomes pour les structures Full-Heusler du composé Pr_2CoAl

Structure	Atomes	Coordonnées (x,y,z)
$Cu_2MnAl(L2_1)$	Atome Pr (1)	(0,0,0)
	Atome Pr (2)	(0.5,0.5,0.5)
	Atome Co	(0.25,0.25,0.25)
	Atome Z	(0.75,0.75,0.75)
$Hg_2CuTi(X_A)$	Atome Pr (1)	(0,0,0)
	Atome Co	(0.25,0.25,0.25)
	Atome Pr (2)	(0.5,0.5,0.5)
	Atome Z	(0.75,0.75,0.75)

La structure de type Cu_2MnAl est couramment appelée $L2_1$, tandis que celle de type Hg_2CuTi est désignée sous le nom de structure X_A .

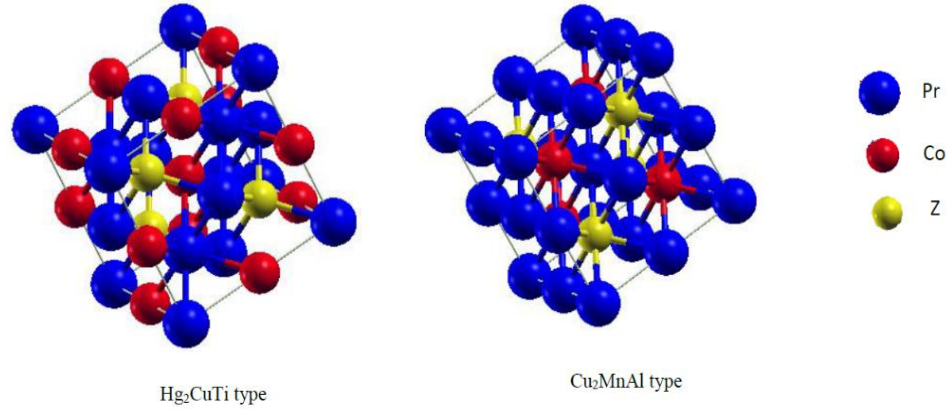


Figure III. 1: Structure des types Hg_2CuTi et Cu_2MnAl d'alliage Pr_2CoAl

Afin de déterminer les paramètres structuraux à l'équilibre du composé Pr_2CoAl nous avons analysé la variation de l'énergie totale E (en Ry) en fonction du volume de la maille V (en u.a³). Pour décrire ce comportement pour les deux types de structures ($L2_1$ et X_A), nous avons utilisé l'expression mathématique de l'équation d'état de Murnaghan :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left[\left\{ \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right\}^3 B'_0 + \left\{ \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right\}^2 \left\{ 6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right\} \right] \quad (\text{III. 1})$$

Le tableau III.3 présente les constantes de réseau optimisées (a_0) ainsi que le module de compressibilité (B_0), déduits des minima des courbes énergie volume illustrées dans la Figure III.2. Ces résultats concernent les deux phases étudiées, ferromagnétique (FM) et non-magnétique (NM), pour les deux configurations structurales de type Cu_2MnAl et Hg_2CuTi .

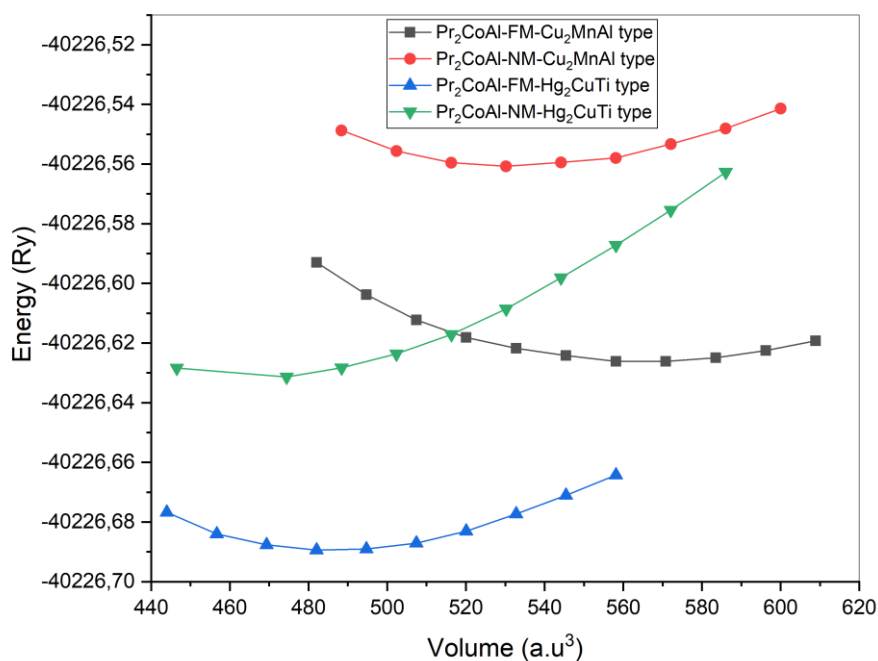


Figure III. 2: énergie totale en fonction du volume cellulaire unitaire pour le Pr_2CoAl

L'ajustement des courbes d'énergie totale en fonction du volume, via l'équation de Murnaghan (Eq.III.1), fait intervenir plusieurs variables physiques : E pour l'énergie, V pour le volume, B_0 pour le module de compressibilité à l'équilibre, V_0 pour le volume d'équilibre de la cellule, et B'_0 pour la dérivée du module volumique par rapport à la pression.

Il est établi dans la littérature que la distribution des électrons dans les orbitales de valence (notamment les orbitales 3d du Cobalt et du Praséodyme) influence considérablement l'occupation des sites atomiques. Les éléments possédant un nombre plus élevé d'électrons de valence ont tendance à occuper les sites (A, C), tandis que ceux qui en ont moins occupent préférentiellement les sites B. Des études antérieures suggèrent que la structure de type Hg_2CuTi est favorisée lorsque l'élément Y est plus électronégatif que l'élément X.[19]

Le Tableau III.3 regroupe les paramètres structuraux optimisés pour le composé Pr_2CoAl dans les deux configurations (Cu_2MnAl et Hg_2CuTi) et pour les phases non-magnétiques (NM) et ferromagnétiques (FM).

Tableau III. 3: Paramètres de réseau optimisés a 0 (Å), module de compressibilité B(GPa), sa dérivée B', volume d'équilibre V0 (a.u³), énergie totale Emin (Ryd) du composé Pr_2CoAl dans les structures Cu_2MnAl et Hg_2CuTi pour les phases non-magnétiques (NM) et ferromagnétiques (FM)

Alliages	Phases	a_0 (Å)	B(GPa)	B'	$V_0(a.u^3)$	$E_0(Ryd)$
Pr_2CoAl	$Cu_2MnAl(NM)$	6.8063	82.9816	4.99	531.9501	-40226.560795
	Autre calcul	6.9479	64.2767	4.0149	-	-40243.654895
	$Cu_2MnAl(FM)$	6.9383	61.6906	4.4918	563.4953	-40226.626067
	Autre calcul	7.1137	51.6128	4.0369	-	-40243.713119
	$Hg_2CuTi(NM)$	6.5170	101.4767	4.5035	466.9603	-40226.631717
	Autre calcul	6.6435	85.5991	4.7301	-	-40243.689015
	$Hg_2CuTi(FM)$	6.6007	90.6729	4.9864	485.1825	-40226.689608
	Autre calcul	6.7473	70.3621	4.7064	-	-40243.742240

Pour évaluer la fiabilité de nos simulations, nous présentons dans le Tableau III.3 une comparaison directe entre nos paramètres structuraux calculés et les résultats théoriques de la littérature pour le composé Pr_2CoAl . L'analyse comparative montre un très bon accord général et une tendance physique identique. En effet, les deux travaux confirment de manière unanime que l'état fondamental le plus stable énergétiquement correspond à la structure Heusler inversée de type Hg_2CuTi en phase ferromagnétique (FM), car elle présente l'énergie totale la plus basse. Les légères variations quantitatives observées entre nos valeurs (ex : $a_0 = 6.6007$ Å) et celles de la littérature ($a_0 = 6.7473$ Å) s'expliquent principalement par le choix des détails techniques de calcul, tels que le rayon des sphères de Muffin-Tin (RMT) ou le nombre de points k utilisés dans la zone de Brillouin. Cette forte cohérence qualitative valide notre approche numérique.

III-4- Les propriétés électroniques :

Nous examinons les structures de bandes (S-B) et la densité d'états (DOS) totale du composé Pr_2CoAl pour les deux directions de spin (up) et (down), afin d'étudier la structure électronique de ce composé dans l'état ferromagnétique stable de la structure Hg_2CuTi au paramètre de réseau d'équilibre, en utilisant l'approximation GGA. Les résultats sont illustrés dans les figures III.3 et III.4, et les valeurs de la bande interdite sont présentées dans le Tableau III.3.

Les structures de bandes servent à représenter les niveaux d'énergie électronique admissibles dans les matériaux solides et sont utilisées pour améliorer notre compréhension de leurs caractéristiques

électriques. La structure de bande permet d'évaluer rapidement la nature métallique, semi-métallique ou isolante d'un matériau. Pour les matériaux présentant des bandes interdites, elle indique également si les bandes interdites sont directes ou indirectes, ainsi que leur magnitude. De plus, la courbure des bandes peut révéler la mobilité des porteurs dans ces bandes.

D'après la structure de bande du composé étudié (Figure III.3), nous observons qu'en polarisation de spin (spin down), le gap énergétique se forme entre le sommet de la bande de valence au point Γ et le bas de la bande de conduction au point X. Par conséquent, ce composé présente des caractéristiques de semi-conducteur à bande interdite indirecte, avec un gap énergétique de 0.34 eV pour le Pr_2CoAl . De plus, il est évident que dans la configuration de spin (up), les bandes se chevauchent, ce qui indique la nature métallique du composé. Nous concluons donc que le composé présente un comportement semi-métallique (Half-métal).

Il existe généralement trois catégories de bandes interdites : celles liées au transfert de charge, celles d-d, et celles covalentes. Il a été découvert que la bande interdite covalente est présente dans les composés Half Heusler. La bande interdite d-d est responsable de la caractéristique semi-métallique des composés Full Heusler. Galanakis et al [20] ont étudié l'origine de la bande interdite dans le Fe_2CrSi , en la reliant à l'hybridation covalente entre les bandes d inférieures du métal de transition à haute valence (Fe) et les bandes d supérieures du métal de transition à basse valence (Cr).

En ce qui concerne les composés Heusler inversés X_2YZ , Skaftoros et al [21] ont présenté des arguments solides en faveur d'une possible hybridation entre les orbitales d des métaux de transition. Ils affirment que la symétrie partagée entre les atomes X (1) et Y conduit à l'hybridation de leurs orbitales d, ce qui génère cinq états d de liaison X (1) -Y subissent ensuite une hybridation avec l'orbitale d des atomes X (2), cela conduit à la formation de nouveaux états de liaison et d'anti-liaison [22].

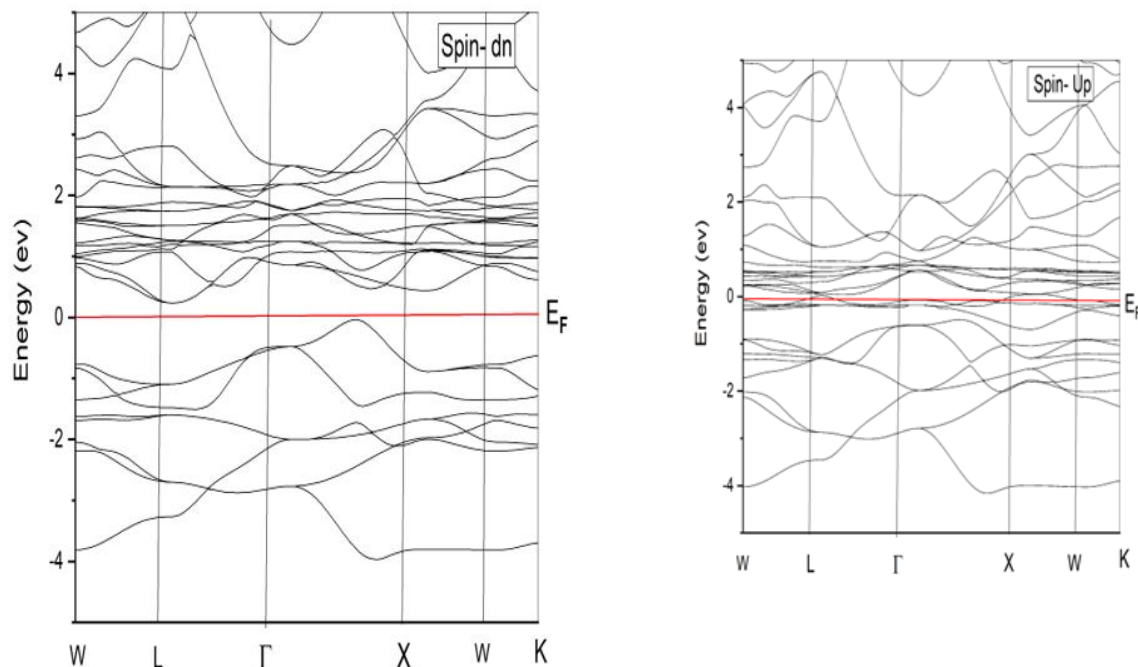


Figure III. 3: Les structures de bandes de spin majoritaire (up) et de spin minoritaires (down) de Pr_2CoAl dans la structure de type Hg_2CuTi par l'approche GGA, le niveau de Fermi est fixé à zéro (ligne rouge)

Aux paramètres de réseau d'équilibre, la densité d'états (DOS) totale de polarisation de spin calculée ainsi que DOS partielle du composé Pr_2CoAl sont présentées dans la figure III.4.

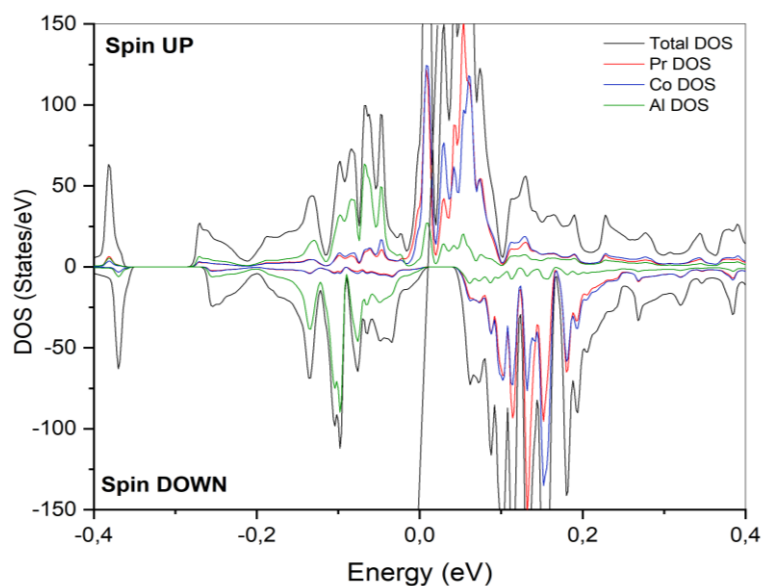


Figure III. 4: La densité d'états totale de l'alliage Pr_2CoAl dans la structure de type Hg_2CuTi

La figure III.4 illustre la densité d'états (DOS) totale et partielle du composé Pr_2CoAl autour du niveau de Fermi. Dans cette région d'énergie, la densité globale d'états est caractérisée par une forte contribution des états électroniques des atomes constitutants.

On constate que la DOS au-dessus du niveau de Fermi est principalement influencée par l'hybridation entre les états des atomes de Pr et de Co, qui gouvernent les propriétés électroniques à cet équilibre. De plus, les électrons des atomes de Pr jouent un rôle déterminant dans la formation de la bande interdite autour du niveau de Fermi dans notre alliage.

Nous avons calculé le rapport de polarisation de spin (P) pour le composé Pr_2CoAl . Le calcul du rapport de polarisation de spin peut être réalisé par la formule suivante :

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \quad (\text{III. 2})$$

Où $N_{\uparrow}(E_F)$ et $N_{\downarrow}(E_F)$ représentent la densité d'états (DOS) pour les états de spin (up) et de spin (down) au niveau de Fermi, respectivement. Nous constatons que le composé Pr_2CoAl examiné montre un rapport de polarisation de spin complètement saturé (100%) autour du niveau de Fermi, ce qui confirme sa nature de demi-métal parfaite.

Tableau III. 4: La densité d'états totale $N_{\uparrow}(E_F)$ et $N_{\downarrow}(E_F)$ au niveau de Fermi par l'approximation GGA et le rapport de polarisation de spin (P) pour le composé Pr_2CoAl

Composé	$N_{\uparrow}(E_F)$	$N_{\downarrow}(E_F)$	Polarisation (P)	Nature du matériau
Pr_2CoAl	2.27	0	100%	Demi-métal (HMF)

III-5- Les propriétés magnétiques :

Slater [23] et Pauling [24] ont démontré, dans deux articles révolutionnaires, que pour les composés magnétiques binaires, l'ajout d'un électron de valence amène le composé à occuper des états de spin (down), ce qui entraîne une réduction de $1\mu_B$ du moment magnétique total de spin. Il convient de noter que les alliages Heusler semi-métalliques présentent un comportement similaire [20]. Il a été démontré que le moment magnétique total de spin dans la cellule unitaire dépend du nombre total d'électrons de valence.

Le tableau III.4 montre les valeurs du moment magnétique total (μ_{tot}), interstitiel (μ_{inter}) et les moments magnétiques atomiques calculés pour le composé Heusler inversé Pr_2CoAl en fonction de son paramètre de réseau optimisé. On peut voir que l'alliage étudié possède un moment magnétique total presque entier de $4.00802\mu_B$ (soit environ $3.99\mu_B$ dans la littérature). Nous savons que les matériaux semi-métalliques sont caractérisés par une valeur entière du moment magnétique total. Ainsi, l'alliage Heusler inversé Pr_2CoAl est un ferromagnétique semi-métallique (HMF) parfait.

Tableau III. 5: Moments magnétiques totaux (Mt) et moments magnétiques atomiques calculés pour le composé Pr_2CoAl

Alliage	μ_{tot}	μ_{Pr_1}	μ_{Pr_2}	μ_{Co}	μ_{Al}	μ_{int}
Pr_2CoAl	4.00802	2.05918	1.97272	-0.49773	-0.01563	0.48948

Les valeurs du moment magnétique pour chaque atome du composé, présentées dans le tableau III.4, nous permettent de conclure que la contribution principale au moment magnétique total provient des atomes Pr_1 et Pr_2 , tandis que l'atome d'Aluminium (Al) et de Cobalt (Co) ont une contribution mineure au moment magnétique total. En outre, les résultats montrent que les moments magnétiques de Pr_1 et Pr_2 sont parallèles, ce qui indique un couplage ferromagnétique fort. Les variations des moments magnétiques observées entre Pr_1 et Pr_2 s'expliquent par la différence de leur environnement atomique local.

La configuration électronique des atomes de notre composé est la suivante ;

- $Pr: [Xe]4f^36s^2$
- $Co: [Ar]3d^74s^2$
- $Al: [Ne]3s^23p^1$

Par conséquent, le composé Pr_2CoAl possède un nombre total d'électrons de valence égal à 22. Nos résultats mettent en évidence une relation linéaire entre le moment magnétique total de spin et nombre d'électrons de valence, ce qui est en parfait accord avec la relation bien connue de Slater-Pauling, exprimée par l'équation suivante :

$$\mu_{tot} = Z_{tot} - 18 \quad (\text{III. 3})$$

Où Z_{tot} représente le nombre total d'électrons de valence par cellule unitaire (qui vaut 22 pour notre système) et μ_{tot} est le moment magnétique total de spin. En appliquant cette formule, nous obtenons théoriquement $\mu_{tot} = 22 - 18 = 4\mu_B$, ce qui confirme quantitativement la nature de demi-métal idéale de notre matériau.

III-6- Les propriétés optiques :

Pour approfondir notre compréhension des propriétés optoélectroniques du composé Heusler inversé Pr_2CoAl , nous avons calculé ses propriétés optiques en fonction de l'énergie des photons incidents jusqu'à 10 eV. L'étude de la réponse optique d'un matériau solide à l'état ferromagnétique permet de révéler des informations cruciales sur sa structure électronique inter-bandes [25]. Les spectres calculés de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$, de la conductivité optique $\sigma(\omega)$ sont illustrés dans les figures III.5, III.6 respectivement.

La fonction diélectrique complexe, définie par $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, est le paramètre clé qui décrit la réponse linéaire d'un système électronique sous l'effet d'un champ électromagnétique externe [26]. D'après la figure III.5, la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ commence par une valeur statique positive très élevée à basse énergie, suivie d'une décroissance abrupte vers des valeurs négatives dans la région des basses énergies. Ce comportement, connu sous le nom de contribution de type Drude, découle directement de la présence d'électrons de conduction libres et confirme de manière indiscutable la nature métallique globale du composé.

D'autre part, la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ représente le spectre d'absorption optique du matériau. Elle montre des pics d'absorption intenses localisés principalement entre 1 eV et 4 eV. Ces pics résultent des transitions électroniques inter-bandes stimulées par les photons, ou les électrons sont excités depuis les bandes de valence occupées vers les états vides de la bande de conduction.

La conductivité optique $\sigma(\omega)$ (figure III.6) présente un profil parfaitement corrélé et synchronisé avec la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$. Les pics intenses observés dans le spectre de la conductivité optique découlent directement des transitions directes et indirectes des électrons autour du niveau de Fermi. En reliant ces spectres à notre analyse de la densité d'états (DOS), ces transitions optiques majeures sont principalement régies par l'hybridation forte entre les états des atomes de Cobalt (Co) et Praseodymium (Pr) [27].

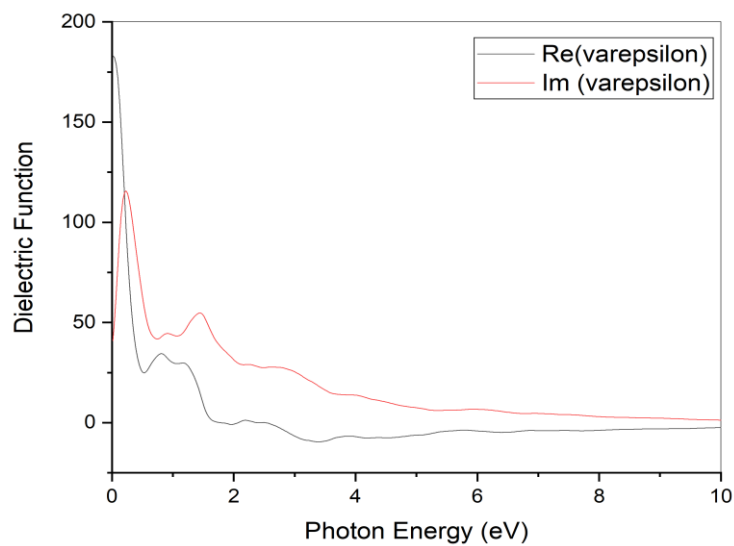


Figure III. 5: Partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique du composé Pr_2CoAl

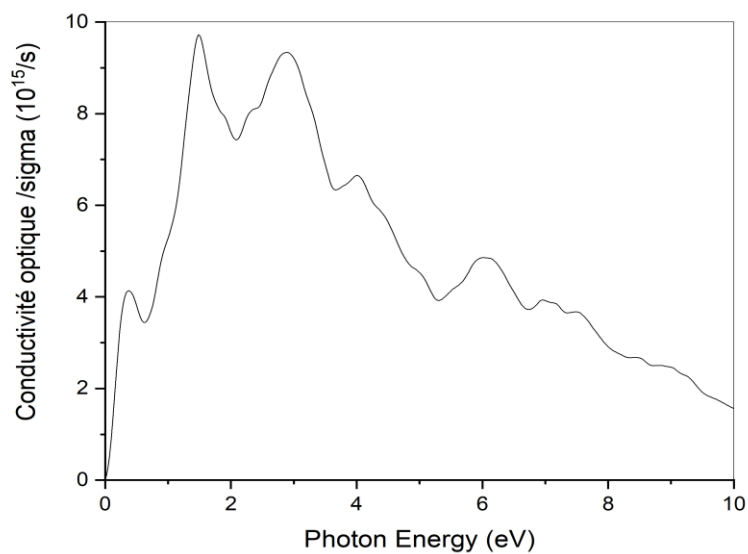


Figure III. 6: Conductivité optique $\sigma(\omega)$ du composé Pr_2CoAl

Bibliographie :

- [1] S. Chadov, T. Graf, K. Chadova et al., « Efficient spin injector scheme based on Heusler materials », *Physical Review Letters*, vol. 107, p. 047202, (2011).
- [2] M. Halder, K. Suresh, M. Mukadam and S. Yusuf, « Revealing the nature of magnetic phases in the semi-Heusler alloy $\text{Cu}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{MnSb}$ », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 374, pp. 75-79, (2015).
- [3] Y. S. Koshkid'ko, E. Dilmieva, A. Kamantsev et al., « Magnetocaloric effect and magnetic phase diagram of Ni-Mn-Ga Heusler alloy », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 904, p. 164051, (2022).
- [4] S. Giri, M. Patra and S. Majumdar, « Exchange bias effect in alloys and compounds », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 23, p. 073201, (2011).
- [5] J. Park, S. Kwon and B. Min, « Half-metallic antiferromagnetic double perovskites: LaAVRuO_6 ($A = \text{Ca, Sr, and Ba}$) », *Physical Review B*, vol. 65, p. 174401, (2002).
- [6] A. Umarji, S. Malik and G. Shenoy, « Effect of paramagnetic rare earth ions on the superconducting transition temperature of the heusler alloy Pd_2YSn », *Physica B+C*, vol. 135, pp. 423-425, (1985).
- [7] J. K. Satyam and S. M. Saini, « Electronic structure and optical properties of Rare-Earth based ErPdSb half Heusler Compound: A GGA+U study », *Materials Today: Proceedings*, vol. 44, pp. 3040-3044, (2021).
- [8] R. Donaberger and C. Stager, « Magnetic structures of the rare earth Heusler alloys Pd_2DySn and Pd_2HoSn », *Journal of the Less Common Metals*, vol. 127, pp. 93-98, (1987).
- [9] Y. Gupta, M. Sinha and S. Verma, « Effect of pressure on dynamical stability, electronic and thermoelectric properties of equiatomic quaternary Heusler alloy LaCoTiGe », *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 141, p. 106432, (2022).

- [10] C. Belghourzi, « Etude du premier principe d'alliage Heusler Cu₂MnN », Mémoire de Master, Université Belhadj Bouchaib - Ain Témouchent, (2022).
- [11] O. K. Andersen, « Linear methods in band theory », *Physical Review B*, vol. 12, p. 3060, (1975).
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn, « Inhomogeneous Electron Gas », *Physical Review*, vol. 136, p. B864, (1964).
- [13] W. Kohn and L. J. Sham, « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects », *Physical Review*, vol. 140, p. A1133, (1965).
- [14] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen et al., « WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties », Vienna University of Technology, Austria, (2008).
- [15] J. P. Perdew and Y. Wang, « Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy », *Physical Review B*, vol. 45, p. 13244, (1992).
- [16] A. D. Becke and E. R. Johnson, « A simple effective potential for exchange », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, p. 221101, (2006).
- [17] F. Tran and P. Blaha, « Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semi-local Exchange-Correlation Potential », *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 226401, (2009).
- [18] F. Dahmane, Y. Mogulkoc, B. Doumi et al., « Structural, electronic and magnetic properties of Fe₂-based full Heusler alloys », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 407, pp. 167-174, (2016).
- [19] X. Wang, Z. Cheng, R. Khenata et al., « Lattice constant changes leading to significant changes of the spin-gapless features in a inverse heusler compound Zr₂MnGa », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 444, pp. 313-318, (2017).

- [20] I. Galanakis, P. Mavropoulos and P. H. Dederichs, « Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, p. 765, (2006).
- [21] S. Skaftouros, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu and I. Galanakis, « Generalized Slater-Pauling rule for the inverse Heusler compounds », *Physical Review B*, vol. 87, p. 024420, (2013).
- [22] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [23] J. C. Slater, "The ferromagnetism of nickel", *Physical Review*, vol. 49, no. 7, pp. 537–545, 1936.
- [24] L. Pauling, "The nature of the interatomic forces in metals", *Physical Review*, vol. 54, no. 11, pp. 899–904, 1938.
- [25] H. Ehrenreich and H. R. Philipp, "Optical Properties of Ag and Cu", *Physical Review*, vol. 128, no. 4, pp. 1622–1629, 1962.
- [26] C. Ambrosch-Draxl and J. O. Sofo, "Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method", *Computer Physics Communications*, vol. 175, no. 1, pp. 1–14, 2006.
- [27] I. Galanakis, "Surface properties of the half-metallic Heusler alloys", *Physical Review B*, vol. 66, no. 1, p. 012406, 2002

Conclusion Générale

Ce travail de fin d'étude a été entièrement consacré à l'investigation théorique et computationnelle des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, et optiques du composé Heusler Pr_2CoAl . Les simulations numériques ont été réalisées en utilisant la méthode de ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW), qui repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), à l'aide du code WIEN2k.

Les résultats majeurs tirés de cette étude peuvent être synthétisés comme suit :

Propriétés structurales : L'optimisation de l'énergie totale par l'équation d'état de Murnaghan a prouvé que notre composé est stable dans la structure inverse Heusler (type Hg_2CuTi) en phase ferromagnétique (FM). Le paramètre de réseau d'équilibre optimal a été déterminé à $a_0 = 6.6007\text{\AA}$.

Propriétés électroniques et magnétiques : l'analyse combinée des structures de bandes et des densités d'états (DOS) a mis en évidence le caractère demi- métallique (Half-métal) parfait du matériau. Alors que les spins majoritaires présentent un comportement métallique, tandis que les spins minoritaires montrent un caractère semi-conducteur avec un gap d'énergie indirect ($\Gamma \rightarrow X$) de 0.34 eV au niveau de Fermi, garantissant une polarisation de spin totale de 100%. Cette nature est corroborée par une valeur entière du moment magnétique total qui vaut $4.00802\mu_B$, obéissant strictement à la règle de Slater-Pauling.

Propriétés optiques : l'évaluation de la réponse optique linéaire $\varepsilon(\omega)$ et $\sigma(\omega)$ montre une parfaite harmonie avec la structure électronique. Le matériau manifeste une forte absorption et une excellente conductivité optique dans les spectres du visible et de l'ultraviolet.

L'ensemble de ces caractéristiques optoélectroniques exceptionnelles, combiné à un transport électronique totalement polarisé, confirme que le composé Pr_2CoAl est un candidat d'avenir et de premier choix pour la réalisation des dispositifs innovants en spintronique et en optoélectronique moderne.