

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Mr. KHIRAT Makhlouf

Spécialité: Sciences des Matériaux

Option: Physique et Chimie des Matériaux

Intitulé

Etude des propriétés structurales, électroniques et
magnétiques des alliages de Heusler
 $\text{La}_x\text{Sc}_{2-x}\text{RuPb}$ ($x=0, 1, 2$)

Soutenu le : 19/12/2018

Devant le jury composé de :

Président : ABIDRI Boualem *Professeur, U.SBA*

Examineurs: Benkhetou Nour-Eddine *Professeur, U.SBA*

Examineurs: Benalia Saleheddine *Professeur, Centre Universitaire de Tissemsilt*

Examineurs: Fethallah Dahmane *MCA, Centre Universitaire de Tissemsilt*

Directeur de thèse: BETTAHAR Nouredine *MCA, U. de Tiaret*

Co-Directeur de thèse : RACHED Djamel *Professeur, U. SBA*

Année universitaire 2018-2019

Dédicace

Louange à Allah le tout puissant, qui m'a donné la volonté, la force, et qui m'a éclairé le bon chemin, que nul ne peut se faire sans son désir.

Je dédie ce travail :

A mes très chers parents qui ont tout sacrifié en ma faveur, c'est eux qui m'ont aidé dans ma vie. Je les porterais toujours dans mon cœur.

A mes enfants : Izdihare, Sanna, Younes. Yakoub. Ainsi que mon épouse.

A mon adorable frère Abed Elkader, A mes sœurs.

A ma grande famille.

Remerciements

*J'exprime ma profonde reconnaissance au Maître de Conférences class « A », **BETTAHAR Noureddine** directeur de thèse, pour m'y avoir accueilli, pour avoir assuré la direction de ce Thèse Doctorat. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a témoignée.*

*Je voudrais également remercier le Professeur **Abidri BOUALEM**, de m'avoir fait honneur d'être le président de mon jury.*

*Je voudrais également remercier le Professeur **Rached DJAMEL**, qui a toujours su motiver et co-diriger mon travail. Je ne saurais le remercier assez pour les connaissances tant scientifiques que culturelles qu'il m'a apportées.*

Je remercie aussi les Professeurs

***Benkhattou NOUR-EDDINE**, **Benalia SALEHEDDINE** et **Fethallah DAHMANE** , de m'avoir fait honneur d'être parmi les membres du jury.*

Je voudrai que ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail trouvent ici le témoignage de ma reconnaissance.

المخلص:

قد شغلت سبائك هسلر اهتمام عدة فرق ومخابر بحث عبر العالم في السنوات الأخيرة. أردنا بهذا العمل دراسة بعض الخصائص الهامة لهذه الفئة من المواد وخاصة $La_xSc_{2-x}RuPb$. في إطار نظرية DFT و باستخدام تقريب FP-LMTO درسنا الخصائص البنيوية، الكهربائية والضوئية لـ $La_xSc_{2-x}RuPb$. تبين ان هذه الخصائص ملائمة لبعض التطبيقات البصرية والا لكترونية .
ننوه انه قد تم التعرف على خاصية الانقلاب الطاقوي في الخليط $LaScRuPb$.

Résumé

Les Heuslers attirent l'attention de plusieurs laboratoires et équipes de recherches ces dernières années dans le monde. Nous avons voulu par ce modeste travail explorer quelques propriétés importantes de cette classe des matériaux et particulièrement $La_xSc_{2-x}RuPb$. Dans le cadre de la fonctionnelle de densité (DFT) nous avons mené notre travail en utilisant la méthode (FP-LMTO) (Full Potential –Linearized Muffin Tin Orbitals) et dans le but d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques de $La_xSc_{2-x}RuPb$. Concernant ces alliages de Heusler aucune comparaison n'a été faite. Ces derniers possèdent des propriétés électroniques et optiques importantes pour différentes applications optoélectroniques. Enfin, ce travail constitue une étude théorique sur ces alliages quaternaires qui attend des confirmations expérimentales.

Abstract

In recent years, Heusler compounds attract several laboratories and research teams in the world. We wanted by this modest work exploring some important properties of this class of materials, particularly $La_xSc_{2-x}RuPb$. In this work, we present a density-functional theory study of structural, electronic and optical properties of $La_xSc_{2-x}RuPb$ alloys, using the all-electron (Full Potential –Linearized Muffin Tin Orbitals) (FP-LMTO) as employed in LmtART code. Regarding Heusler alloys no comparison was made. These have important electronic and optical properties for various optoelectronic applications. Finally, this work is a theoretical study of these Heusler alloys awaits experimental confirmation.

Table de matière

Introduction.....	1
.....	3
I-Les alliages d'Heusler.....	4
I-1-Introduction :.....	4
I-2-La structure cristalline des alliages de Heusler.....	5
I-3-Propriétés structurelles :.....	5
I-4-Les composés de Half-Heusler :.....	8
I-5- Quelques application des matériaux de Heusler :.....	10
I- 6-Les isolants topologiques.....	11
I-6.1 Le premier isolant topologique.....	12
I-6.1.1 L'effet Hall classique.....	12
I-6.1.2 Effet Hall Quantique Entier.....	13
I-6.1.2.1 Quantification des niveaux de Landau.....	14
I-6.1.2.2 Les états de bords.....	15
I-6.2 La topologie et l'effet Hall quantique entier.....	15
I-6.2.1 Notion de topologie.....	16
I-6.2.1.1 Genre des surfaces fermées.....	16
I-6.2.1.2 Notion d'espace fibré et indice topologique.....	17
I-6.2.2 L'Effet Hall Quantique Entier comme isolant topologique.....	18
I-6.3 L'invariance par renversement du temps et un nouvel ordre topologique.....	19
I-6.3.1 Les isolants topologiques 2D.....	20
I-6.3.1.1 L'invariance par renversement du temps.....	20

I-6.3.1.2 L'invariant Z_2	21
I-6.3.1.3 L'interaction spin-orbite.....	22
I-6.3.1.4 L'Effet Hall Quantique de Spin.....	23
I-6.3.2 Les isolants topologiques 3D.....	26
I-6.3.2.1 Les indices topologiques pour les isolants 3D.....	26
I-6.3.2.2 Les premiers isolants topologiques 3D.....	28
I-6.3.2.3 Expériences sur le transport.....	29
I-6.3.2.4 Intérêt de l'étude des isolants topologiques.....	30
I- Bibliographie	32

II. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

II.1. Introduction.....	36
II.2. Principe des calculs DFT.....	36
II.3. Résolution de l'équation aux valeurs propres.....	37
II.3.1. Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité.....	37
II.3.2. Le théorème de Hohenberg et Kohn.....	38
II.3.3. Approche de Kohn et Sham.....	38
II.3.4. Les différentes méthodes de résolution des équations de <i>Kohn-Sham</i>	40
a -La méthode des pseudo-potentiels (ondes planes).....	41
b -La méthode FP-LAPW.....	42
II.3.5. Fonctionnelle d'échange-corrélation.....	43
a. Approximation de la Densité locale (LDA).....	43
b. Approximation du Gradient généralisé (GGA).....	46
c -L'approximation EV GGA (Engel- Vosko):.....	46

II.4.1. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO.....	46
II. 4.2. Augmentation LAPW et LMTO.....	48
II. 5. Le code de calcul Mstudio Mindlab.....	50
Bibliographie	52
III-Résultats et discussions.....	54
III-1-introduction.....	54
III-2. Détails du calcul.....	54
III-3. Résultats et discussion.....	55
III-3.1. propriétés structurales.....	55
III-3-2Propriétés Elastiques.....	62
III-3.3. Propriétés thermiques (température de debye, vitesse du son):.....	66
III-3.4. Propriétés électroniques et optiques.....	69
III-3.4. 1. Propriétés électroniques.....	69
III-3.4.2. Propriétés optiques.....	82
IV-Les isolants topologiques (TIs).....	86
.....	90
Conclusion	91
III- Bibliographie :.....	93

Introduction générale

Introduction générale

Avec les développements récents dans la physique de la matière condensée, beaucoup d'efforts ont été déployés pour une meilleure compréhension du comportement des matériaux. Comprendre la physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, de sa stabilité de phases et de ses diverses propriétés structurales, électroniques, vibrationnelles et mécanique. Les méthodes de simulation ont joué un rôle important dans la détermination de ces quantités ; elles ont, en effet, donné une nouvelle dimension à l'investigation scientifique de nombreux phénomènes physiques et chimiques. Dans certains cas, les techniques de simulation ont pu remplacer l'expérience, parfois coûteuse, dangereuse où même inaccessible au laboratoire. Les approches théoriques sur lesquelles reposent ces techniques, varient de schémas très empiriques (classiques) aux méthodes ab-initio. Trois classes différentes distinguent alors les méthodes de simulations numériques :

-Les méthodes classiques ou empiriques exigent la connaissance de données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus.

-Les méthodes semi empiriques font appel aux paramètres atomiques ainsi qu'aux résultats expérimentaux pour le calcul des structures électroniques. Ces méthodes en question sont souvent utilisées pour une classe de matériaux dont les données expérimentales sont disponibles. Cependant, dans le cas où ces paramètres seraient absents ou si un système présente un comportement inhabituel, l'alternative serait alors d'utiliser les méthodes du premier principe (ab-initio). Par opposition aux méthodes dites empiriques et semi empiriques, les calculs ab-initio ne nécessitent aucun type d'ajustement pour décrire l'énergie d'interaction entre les particules. Cela ne veut pas dire pour autant qu'ils sont rigoureusement exacts car ils reposent sur un certain nombre d'approximations ; lesquelles sont plus ou moins contrôlées selon les différents cas.

Il n'en demeure pas moins que les méthodes ab-initio sont considérées comme les méthodes les plus précises bien qu'elles soient coûteuses en temps de calcul et mémoire de machines. Elles trouvent d'ailleurs un domaine d'application grandissant en sciences des matériaux. Et ceci, grâce à l'amélioration constante des puissances de calcul et des développements théoriques de ces dernières décennies.

Parmi les méthodes ab-initio, la méthode FP-LMTO [1,2] (Full Potential –Linearized Muffin Tin Orbitals) est l'une des méthodes la plus utilisée dans le calcul de l'énergie totale des matériaux. Contrairement aux autres méthodes empiriques et semi- empirique qui utilise des valeurs

expérimentales pour ajuster les paramètres d'entrée, la méthode FP-LMTO n'utilise que les données intrinsèques des matériaux comme la charge électrique ou la masse des atomes constituant la cellule élémentaire.

Le travail que nous présentons dans ce manuscrit est réalisé à l'aide des programmes FP-LMTO. Mais il faut mentionner que pour tenir compte de manière un peu plus précise de l'effet des interactions d'échange et de corrélation, nous avons recours à des approximations LDA [3] (Local Density Approximation) et de la GGA [4] (Generalized Gradient Approximation)

Dans une première phase de notre travail, nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales des composés Heuslers : X_2YZ ($X=La, Sc, Y=Ru, Z=Pb$). Nous avons recherché leur structure la plus stable. Cette structure est de type cubique pour tous ces composés. Leurs propriétés élastiques sous conditions extrêmes conduisent à déterminer le module de compressibilité et de sa dérivée. Ceci nous a permis d'entreprendre une étude des propriétés électroniques notamment la densité d'états (DOS), la structure de bandes pour les différents alliages étudiés.

Après cette introduction générale, notre manuscrit est organisé comme suit : le chapitre I présente des généralités sur les alliages d'Heusler et leurs propriétés et les isolants topologiques. Dans le second chapitre nous rappelons les principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous voyons de manière assez détaillée la méthode FP-LMTO introduite dans le code de calcul LmtART[5].

Dans le troisième chapitre, nous résumons nos résultats. Ensuite, nous présenterons les propriétés structurales, élastiques, électroniques et les isolants topologiques et nous finirons par une conclusion générale.

Bibliographie

- [1] S. Y. Savrasov, D. Y. Savrasov, Phys. Rev. B 46 12181(1992).
- [2] S.Y. Savrasov, Phys. Rev. B 54 16470(1996).
- [3] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 46 12947(1992).
- [4] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett.77 3865(1996).
- [5] <http://www.physics.ucdavis.edu/~mindlab/MaterialResearch/Scientific/LmtART>

Chapitre I

Les alliages de Heusler et les isolants topologiques

I-Les alliages de Heusler

I-1-Introduction :

Les alliages de Heusler ont suscité un intérêt scientifique renouvelé parce qu'ils étaient censés être de nouveaux candidats pour des applications futures. Les composés Intermétalliques Heusler sont des composés ferromagnétiques ternaires de formule générale (X₂YZ), découverts pour la première fois il y a un siècle par l'ingénieur allemand Friedrich Heusler en 1903, étudiant l'alliage (Cu₂MnSb), il le trouve qu'il se comporte comme un matériau ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques en eux-mêmes car ils présentent une aimantation non nulle en les combinant [1, 2].

C'est en 1963, qu'il a été montré que c'est principalement le (Mn) qui contribue au moment magnétique de spin dans ces alliages [3]. Il est intéressant de relever que le (Mn) pur présente un ordre de type antiferromagnétique. Les propriétés magnétiques des Heusler sont fortement dépendantes de la structure cristalline car c'est l'arrangement des atomes entre eux qui donne lieu au ferromagnétisme.

Cette classe de matériaux remarquables comprend maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, connus sous le nom de Composés ou alliages Heusler. Ils sont des matériaux ternaires semi-conducteurs ou métalliques avec une stœchiométrie de type (01:01:01) (connus sous le nom "Half-Heusler"(HFH)) ou de type (02:01:01) (connus sous le nom "Full-Heusler" FH). La figure .1 montre un aperçu des combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux.

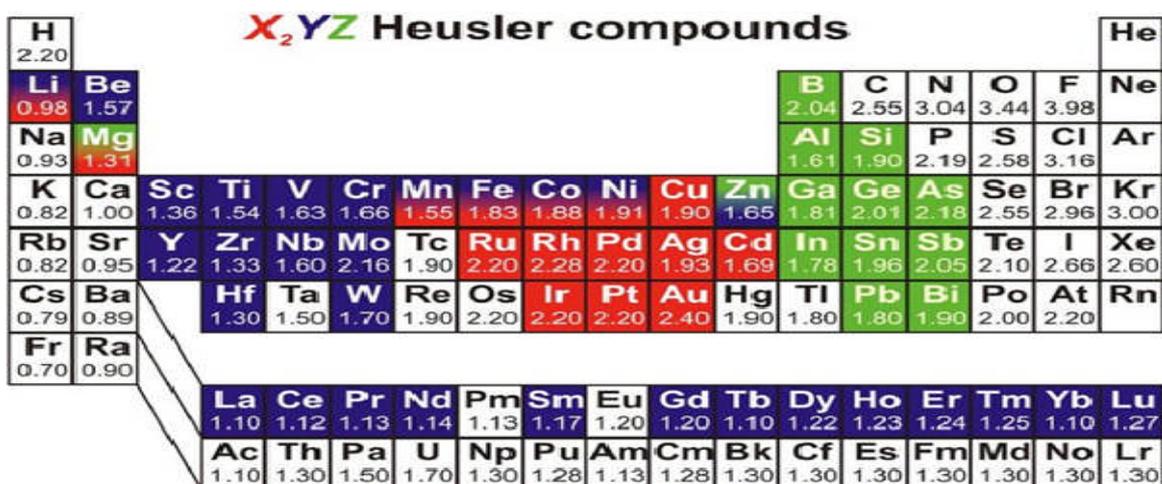


Figure. 1. : Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs [4].

I-2-La structure cristalline des alliages de Heusler :

Les alliages FH sont des composés intermétalliques ternaires avec la composition stœchiométrique (X_2YZ) [1,5], où (X) et (Y) sont des éléments de métaux de transition et (Z) est un groupe (III, IV ou V Élément). Ces composés cristallisent dans une structure cubique. Les composés FH sont trouvés soit dans le type (Hg_2CuTi) noté (type-X) qui appartient à la symétrie (F43-m) (groupe spatial N ° 216) [6] ou dans le type (Cu_2MnAl) noté (type- $L2_1$). Lorsque le nombre d'électrons de valence de l'élément (X) est supérieur à celui de l'élément (Y), le composé prend la structure (type- $L2_1$) [5, 6], tandis que la structure de (type-X) est favorisée dans le cas inverse [7]. La cellule unitaire du (type- $L2_1$) La structure qui appartient à la symétrie (Fm-3m) (groupe spatial N ° 225) [8, 9] se compose l'interpénétration de quatre sous-réseaux cubique à faces centrées (CFC) avec les coordonnées Wyckoff suivantes: $X_1 = (0,0,0)$, $X_2 = (1/2, 1/2, 1/2)$, $Y = (1/4, 1/4, 1/4)$ et $Z = (3/4, 3/4, 3/4)$. Pour le (type -X), dans lequel les paramètres d'occupation des éléments (X_2) et (Y) sont échangés. Les composés Full-Heusler avec structure prototype ultérieure sont également appelés inverse Heusler.

Si les deux (X) atomes ne sont plus équivalents, ils produisent des alliages Heusler Ternaires et Quaternaires, les alliages Heusler quaternaires (HQ) avec une composition stœchiométrique de ($XX'YZ$) se cristallisent généralement en tant que (type -LiMgPdSn) Structure Heusler, notée (type -Y), qui appartient à la symétrie (F43-m) (groupe spatial N ° 216) [10, 11, 12]. La cellule unitaire pour la structure (type Y) comporte les positions Wyckoff suivantes: $X = (1/2, 1/2, 1/2)$, $X' = (0, 0, 0)$, $Y = (1/4, 1/4, 1/4)$, $Z = (3/4, 3/4, 3/4)$.

I-3-Propriétés structurelles :

Les propriétés physiques des alliages Heusler dépendent fortement des arrangements atomiques dans le cristal. Un léger désordre dans la structure peut modifier distinctement la structure électronique. Si chacun des éléments réside sur leurs sites respectifs, la résultante sera une structure cubique bien ordonnée. Plusieurs types de structures désordonnées ont été observés dans les alliages de Heusler. Certaines des structures désordonnées possibles dans FH et / ou QH sont appelées structures A_2 , DO_3 et B_2 [13]. Le désordre complet dans la structure FH et / ou QH (X, X', Y et Z répartis au hasard) aboutit à la structure A_2 avec une symétrie réduite et un réseau (bcc). D'autre part, la distribution aléatoire de X et Y ou X et Z conduit au trouble DO_3 qui aboutit à une structure de type BiF_3 . Le type B_2 est une autre structure fréquemment observée, dans laquelle les sites Y et Z deviennent équivalents. C'est à dire, Le désordre est entre les sites Y et Z, ce qui conduit à une structure similaire à CsCl. Les structures cristallines correspondant à différents types de structures sont

données dans les Figures (2, 3,4). Le tableau -3 résume les divers désordres possibles dans le cas des alliages FH et / ou de l'QH. Généralement, on a observé qu'une structure cristalline très ordonnée est essentielle pour avoir une structure électronique semi-métallique [13, 14 ,15].

Occupation du site	Formule générale	structure	Notation (Strukturbericht)	Groupe d'espace
X, X', Y, Z	XX'YZ	LiMgPdSn	Y	F-43m (N°216)
X=X', Y, Z	X ₂ YZ (XYXZ)	Cu ₂ MnAl	L2 ₁	Fm-3m (N°225)
X, Y =X', Z	X ₂ YZ (XXYZ)	Hg ₂ CuTi	X	F-43m (N°216)
X=X', Y= Z	X ₂ Y ₂	CsCl	B ₂	Pm-3m(N°221)
X=X'= Y, Z	X ₃ Z	BiF ₃	DO ₃	Fm-3m (N°225)
X= Y, X'= Z	X ₂ X' ₂	NaTi	B32a	Fd-3m(N°227)
X=X'= Y= Z	X ₄	W	A ₂	Im-3m (N°229)

Tableau .3. : Donne l'occupation du site, la formule générale et le type de structure (selon différentes bases de données) pour différentes ordre atomiques d'alliages Heusler et le groupe d'espace correspondre à diverses structures [16].

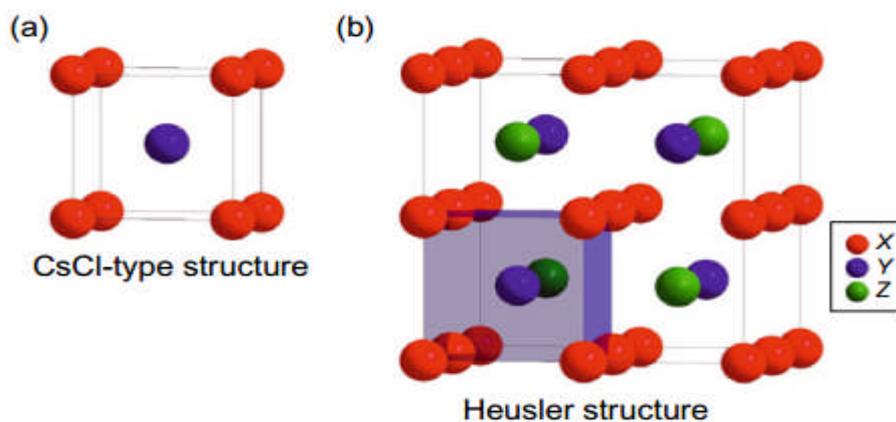


Figure .2. : (a) structure CsCl et (b) la structure Heusler qui est décalée par (1/4, 1/4, 1/4) par rapport à la cellule standard pour rendre visible la superstructure CsCl. Réimprimé de Graf et al. (2011a).

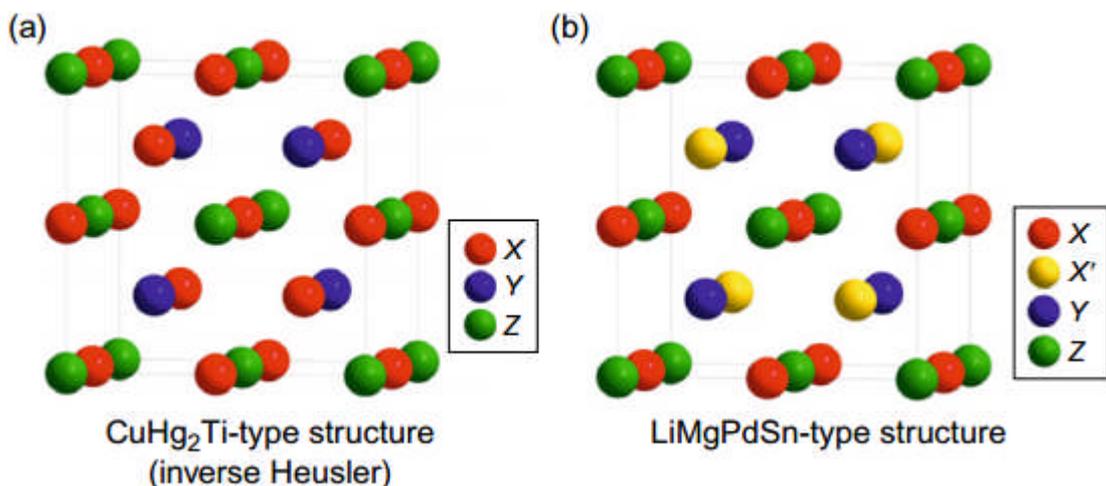


Figure. 3. : (a) La structure d'inverse Heusler Hg₂CuTi et (b) la version quaternaire LiMgPdSn. Réimprimé de Graf et al. (2011a).

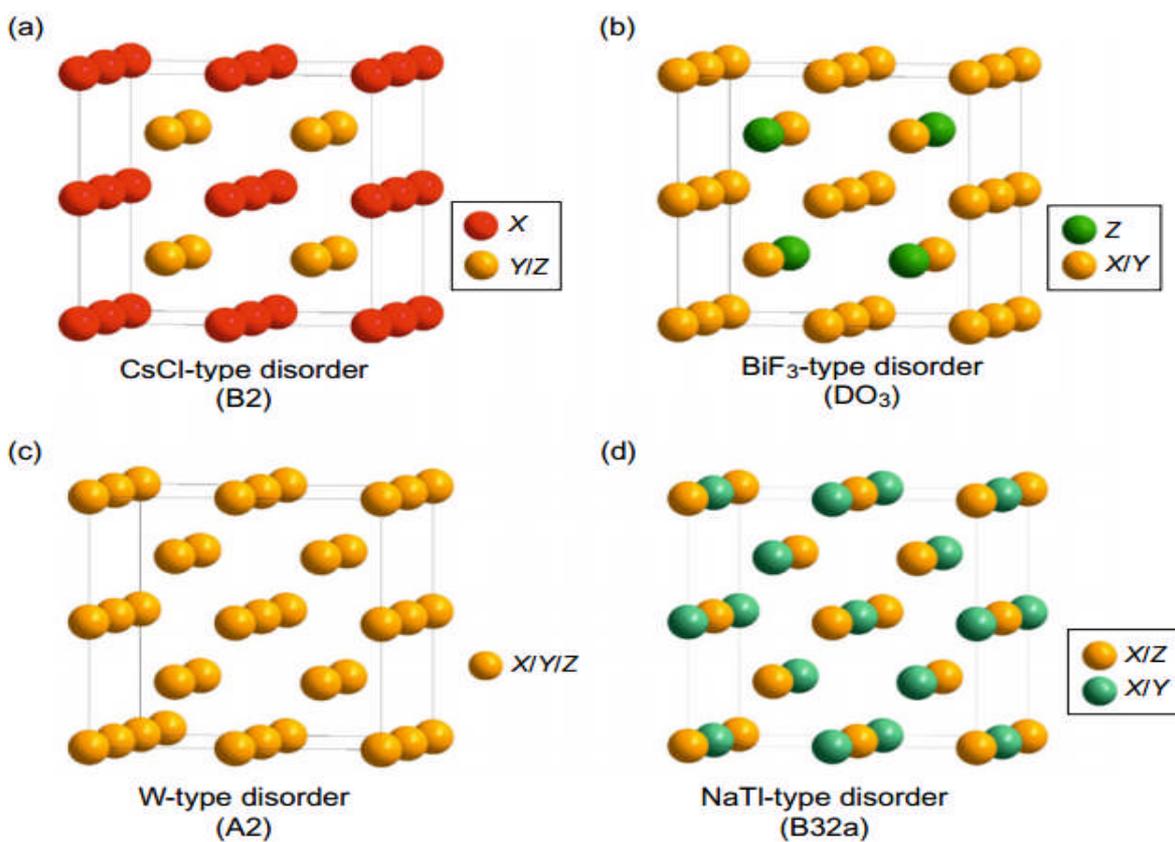


Figure 4. : Aperçu des différents types de désordre survenant dans le Heusler Structure: (a) désordre du type CsCl, (b) désordre du type BiF₃, (c) désordre du type NaTi et (D) désordre de type tungstène. Réimprimé de Graf et al. (2011a) .

I-4-Les composés de Half-Heusler :

Les composés Half-Heusler (HFH) ont la formule générale (XYZ) et cristallisent dans une structure cubique non Centro symétrique (groupe spatial N° 216, F-43m, $C1_b$) qui est une variante triennale ordonnée de la structure (CaF_2) et peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS en remplissant l'octaédrique en sites cristallin (figure .5). Une caractéristique de cette structure type (HFH) est trois sous-réseaux (CFC) interpénétrant, dont chacun est occupé par les atomes X, Y et Z [17]. Le correspondant des positions occupées de Wyckoff sont $(0, 0, 0)$, $(1/2, 1/2, 1/2)$ et $(1/4, 1/4, 1/4)$. En principe, trois arrangements atomiques inégaux sont possibles, qui doivent être soigneusement différenciés, surtout si la structure électronique les calculs sont effectués, car la bonne affectation du site est cruciale pour La structure électronique obtenue. L'affichage de la structure (HFH) en tant que sous-réseau (ZnS) avec les positions de Wyckoff $(0, 0, 0)$ et $(1/4, 1/4, 1/4)$, dans lequel les sites octaédriques sont occupés $(1/2, 1/2, 1/2)$, souligne l'interaction de liaison covalente entre deux des éléments contenus qui joue un rôle majeur pour les propriétés électroniques du matériau. Dans contraste, il convient de mentionner que les atomes sur les positions $(0, 0, 0)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$ ont construit le sous-réseau de type (NaCl), c'est-à-dire que leur interaction a un fort caractère ionique. L'ordre spécifique des atomes dépend fortement de la nature chimique des éléments. Dans (MgAgAs), par exemple, Ag et anionique As forment le (ZnS)-sous-réseau covalent, tandis que Mg et Ag ont construit le réseau de type (NaCl) [18]. Par conséquent, il est huit fois coordonné par des cations monovalents et divalents. Bien que (MgAgAs) soit affecté prototype de tous les composés (HFH), il faut préciser que (MgAgAs) cristallise réellement avec un ordre atomique différent de celui de la plupart des autres composés (HFH) [19]. Donc, dans ce cas, une situation particulière est présente: le prototype lui-même est une exception! (MgCuSb) est un exemple qui représente l'arrangement atomique dans la plupart des cas matériaux (HFH) correctement [18, 20] ; ici, le Cu et le anionique Sb forment le sous-réseau (ZnS), et le Mg cationique et le Sb anionique occupent le sous-type de type (NaCl) ionique. Ainsi, le Cu est coordonné par quatre atomes de Mg et quatre atomes de Sb sous la forme d'un cube idéal. Lequel de ces deux arrangements atomiques décrits est préféré, dépend d'une part sur la différence de rayon des atomes impliqués, et d'autre part sur la nature de l'interaction interatomique. Si la différence de rayon des cations impliqués est plutôt petite (Mg, Ag), l'anion a huit cations dans sa sphère de coordination et chaque cation est entouré de quatre anions. De la chimie métal-organique, il est bien connu que certains métaux présentent une forte tendance à former des liaisons covalentes, par exemple Mg, Ag ou le Li. C'est la propriété supporte la formation du réseau covalent de type (ZnS), si tel est les éléments sont contenus dans les composés. Exemples: (LiAlSi, LiMgSb) et le (MgAgAs) décrits ci-

dessus. Toutefois, si les cations montrent distincts les différences de taille et l'interaction métal-métal sont dominantes, comme c'est le cas dans (MgCuSb), l'anion Sb est coordonné par quatre cations Cu, le Cu pour son part par quatre anions et quatre cations, et Mg par quatre cations. Plus loin des exemples pour ce type d'ordre sont tous des composés (HFH) contenant deux métaux de transition et les matériaux REYZ (élément RE lanthanide, Y métal de transition, Z élément SC). Dans certains cas, les deux variantes sont étiquetées avec le même prototype, type (LiAlSi) [19]. Cependant, la plupart des composés (HFH) contenant deux métaux de transition sont désignés avec la structure de type (MgAgAs) [19], ce qui est en fait faux. Nous tenons à souligner que la bonne affectation des positions en réseau est essentielle pour comprendre les propriétés ces matériaux et les soins spéciaux doivent être pris quand effectuer des études théoriques pour obtenir des résultats corrects.

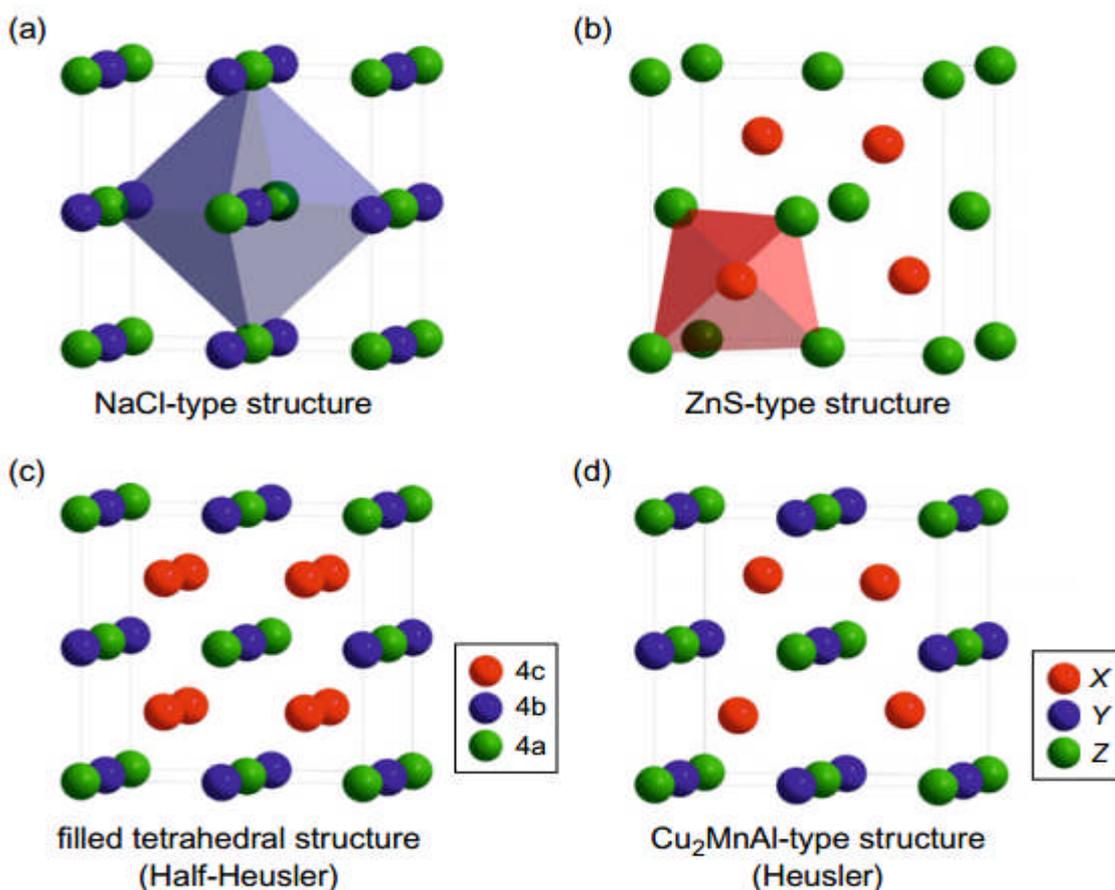


Figure .5. : (a) Structure du sel de roche, (b) Structure du zinc et ses relations avec les Structure Half-Heusler (c), et à la structure Heusler (d). Réimprimé de Graf et al.

(2011a)

I-5- Quelques applications des matériaux de Heusler :

Étonnamment, les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent être prédites en comptant simplement le nombre d'électrons de valence [14]. Par exemple, les composés Heusler non magnétiques avec environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs.

Les Semi-conducteurs comportent une autre sous-catégorie importante avec plus de 250 combinaisons et ils sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les technologies de l'énergie. Leurs largeurs de bande peuvent être facilement variées de 0 à 4 eV en modifiant simplement leur composition chimique. Ainsi, ils ont attiré l'attention en tant que candidats potentiels pour les applications des cellules solaires et des applications thermoélectriques à la fois.

En effet, d'excellentes propriétés thermoélectriques ont été récemment mises en évidence pour les matériaux à base de (TiNiSn) [21]. Sur la base de leurs structures de bandes électroniques calculées, une nouvelle classe d'alliages Heusler a été prédite appelée isolants topologiques multifonctionnels. C'est un nouvel état de la matière, dans lequel les états de surface sont topologiquement protégés contre la diffusion d'impureté [22,23].

La grande classe de composés (X_2YZ) magnétiques montre tous les types de comportement magnétiques et propriétés magnétiques multifonctionnelles, telles que les caractéristiques magnéto-optiques [24], magnétocaloriques [25] et magnéto-structurales [26].

Les alliages Heusler ferromagnétiques semi-métalliques sont des semi-conducteurs selon une orientation du spin, alors qu'ils sont métalliques pour l'orientation opposée du spin. Ces composés montrent une complète polarisation de spin pour les électrons de conduction, ce qui les rend matériaux plus adaptés pour les applications technologiques en spintronique. Les alliages Heusler ont continuellement attiré l'intérêt en raison de leurs températures de Curie élevées [27]. Actuellement, ils sont utilisés dans les jonctions tunnels magnétiques [8].

L'intérêt pour eux augmente continuellement en raison de leurs propriétés multi-variantes pour les applications spintroniques (L'électronique de spin) [28, 29,30] optoélectronique [31], la supraconductivité [32], la mémoire à forme magnétique qui est une caractéristique qui mérite d'être mentionnée lorsqu'il a la capacité de certains alliages Heusler à modifier leur forme avec un champ appliqué. Sous l'effet d'un champ magnétique, la maille cristalline se déforme et lorsque le champ est enlevé, l'alliage reprend sa forme originelle. Cette caractéristique, appelée mémoire [33], la vanne à spin à grandeur magnétique (GMR) [34], Les applications de la thermoélectrique [8] et l'injection de spin aux semi-conducteurs [35,36, 37].

I- 6-Les isolants topologiques

Si nous devions simplement classer les matériaux suivant leurs propriétés électriques, nous pourrions, dans les grandes lignes, les réduire à deux grandes familles : les isolants et les conducteurs du courant électrique. L'un permettra un déplacement de charges lorsque l'on impose une différence de potentiel électrique tandis que les éléments de l'autre famille sont tout simplement incapables. Le classement des matériaux dans l'une de ces familles trouve son explication dans la mécanique quantique des solides. Cette dernière considère les propriétés de l'électron par une fonction d'onde $\Psi_{\mathbf{k}}$ soulignant les symétries de translation du cristal. On se retrouve donc à justifier ces deux grandes familles par les propriétés des bandes d'énergies du cristal; est isolant un matériau dont les bandes d'énergies sont complètement remplies ou complètement vides; est conducteur un matériau dont les bandes ne sont que partiellement remplies. Cependant, cette image est fort bien réductrice et ne décrit pas entièrement la diversité de certains matériaux exotiques. Cette image ne tient pas compte, par exemple, des propriétés de la fonction d'onde $\Psi_{\mathbf{k}}$ aux bords de la zone de Brillouin d'un cristal. En effet, comment la phase de la fonction d'onde se recolle-t-elle à la limite de cette zone? Ce recollement est-il robuste si on déforme légèrement la périodicité du cristal? En 1980, la découverte d'un nouvel état de la matière a changé la donnée. La découverte de l'Effet Hall Quantique Entier [EHQE] contredit la classification précédente en montrant que sous l'application d'un champ magnétique, certains matériaux avaient la possibilité d'être isolant excepté en leur interface. Cette propriété intrinsèque ne dépend pas de la structure de bandes elle-même mais des propriétés topologiques de la fonction d'onde $\Psi_{\mathbf{k}}$. L'une des particularités de l'Effet Hall Quantique Entier [EHQE] est l'absence de symétrie par renversement du temps'. La question qui se pose par la suite est : existe-t-il un tel ordre topologique qui respecte la conservation de la symétrie par renversement du temps?

Dans cette partie introductive, nous verrons tout d'abord comment adapter l'interprétation de l'EHQE sous la formulation topologique. Je présenterai alors de quelle manière un nouvel ordre topologique peut être obtenu en considérant la conservation par renversement du temps. Finalement, je discuterai des différentes réalisations d'isolant topologique dit 3D et des différentes implications qui en découlent.

I-6-.1 Le premier isolant topologique

I-6.1.1 L'effet Hall classique

L'effet Hall classique fut observé en 1879 par E. Hall. On observe une différence de potentielle [ddp] entre 2 bords d'un échantillon parcouru par une intensité I sous un champ magnétique \vec{B} . Cette ddp vient de l'accumulation de charges sur les faces latérales (figure 1.1). Cette dernière a pour origine la force de Lorentz que subissent les électrons porteurs du courant électrique. Cette force va tendre à courber la trajectoire des électrons et les accumuler sur une certaine face. Il s'ensuit un champ électrique résultant entre les faces latérales. La tension électrique, dite de Hall, V_H mesurée va dépendre de la quantité de charges accumulées pour un métal simple. Il en résulte donc une résistance électrique transverse $R_{xy} = V_H/I$.

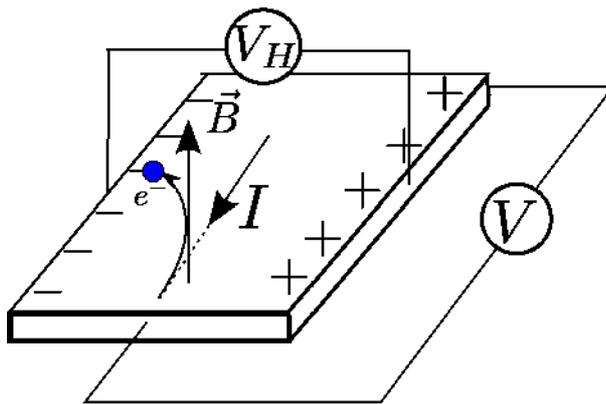


FIGURE 1.1 – Représentation de l'effet Hall classique d'un gaz métallique 2D sous l'effet d'un champ magnétique \vec{B} perpendiculaire à la surface. La force de Lorentz tend à courber la trajectoire des électrons engendrant une accumulation de charges de signes opposées sur les bords en vis-à-vis, provoquant une différence de potentiel V_H appelée tension de Hall.

Comment se comporte dans le régime stationnaire le mouvement des porteurs de charges dans les systèmes bidimensionnel? Au centre de l'échantillon, l'électron possède une trajectoire cyclotron, puisque seule la force de Lorentz agit. Pour les électrons près des bords de l'échantillon, ils subissent également l'effet du champ électrique. Il en résulte une vitesse de dérive $\mathbf{v} \approx \mathbf{E} / \mathbf{B}$. Bien entendu, suivant le sens du champ magnétique, la vitesse de dérive est inversée. Les électrons près des bords parcourent donc l'échantillon dans un sens ou dans l'autre suivant l'orientation du champ magnétique. Cette image classique constitue une excellente

image de ce qui va se produire lorsque la valeur du champ magnétique augmentera et donc quand il faudra considérer les effets quantiques. En effet, plus le champ magnétique augmente, plus le rayon cyclotron des électrons diminue. Il devient alors impossible d'un point de vue quantique que l'électron ait une vitesse et une position bien définies. Il convient donc de quantifier le mouvement de l'électron dans un champ magnétique.

I-6.1.2 Effet Hall Quantique Entier

L'interprétation classique du mouvement des électrons à plus fort champ magnétique n'est plus valable; il s'ensuit que des effets quantiques apparaissent et notamment la surprenante quantification de la résistance de Hall en des valeurs h/ie^2 avec i entier. Cet effet fut la première fois observé par [38]. Le tenseur de résistivité de l'échantillon devient hors diagonal puisqu'à la position des valeurs quantifiées de la résistance de Hall, la résistance longitudinale R_{xx} s'annule; ce qui signifie que la rétrodiffusion des charges par les impuretés dans ces régimes est totalement absente. Plus surprenant encore, cet effet est robuste puisqu'il ne dépend pas directement du taux d'impuretés de l'échantillon. Il est toujours présent.

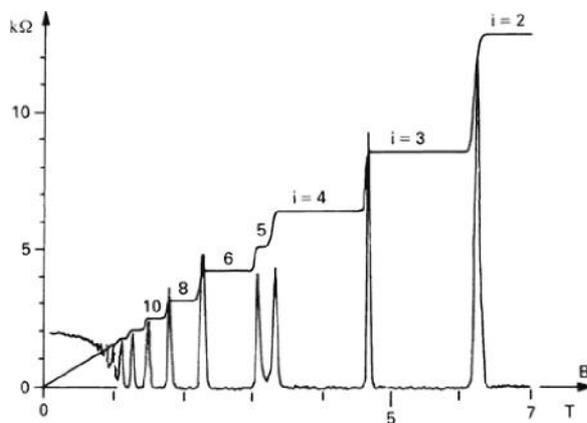


FIGURE 1.2 – Mesures des résistances de Hall et longitudinale mettant en évidence l'Effet Hall Quantique Entier. On observe l'apparition des plateaux dans la résistance de Hall à des valeurs de h/e^2i avec i entier. La résistance longitudinale s'annule sous les valeurs de champ magnétique où les plateaux de Hall apparaissent. La figure montre les plateaux pour $i = 2,3,4,5,6,8,10$. Donnée issue de [39]

Nous allons voir que ces propriétés découlent de la quantification du mouvement des électrons dans un champ magnétique, et de l'apparition de canaux de conduction sur les bords de l'échantillon.

I-6.1.2.1 Quantification des niveaux de Landau

Pour un gaz 2D dans le plan (x, y) et en écrivant le potentiel vecteur \vec{A} du champ magnétique normal à l'échantillon \vec{B} suivant la jauge de Landau, l'Hamiltonien de l'électron s'écrit :

$$H = \frac{1}{2m} \left((P_x - eB_y)^2 + P_y^2 \right) + V(y) \quad (1.1)$$

ou $V(y)$ est le potentiel aux bords l'échantillon. L'Hamiltonien H commute avec l'opérateur p_x , ce qui fait que $k_x = P_x / \hbar$ un bon nombre quantique. Ainsi, les fonctions d'onde propres de cet Hamiltonien peuvent s'écrire comme $\psi(x, y) = e^{ik_x x} \psi_{k_x}(y)$

On peut chercher les états propres de l'Hamiltonien qui vérifient l'équation (1.2) en réécrivant (1.1) avec $\omega_c = eB/m$ la pulsation cyclotron et $y_0 = -\hbar k_x / m\omega_c$ qui est, comme on le verra le centre du mouvement cyclotron de l'électron.

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dy^2} + \frac{m}{2} \omega_c^2 (y - y_0)^2 + V(y) \right) \psi_{k_x, n}(y) = E_{k_x, n} \psi_{k_x, n}(y) \quad (1.2)$$

Cette équation (1.2) est celle d'un oscillateur harmonique de centre y_0 et de pulsation ω_c . Par conséquent $E_{k_x, n} = \hbar \omega_c (n + 1/2)$ avec n entier dans le cas où $V(y)$ est nulle (c'est-à-dire loin des bords). Les niveaux de Landau loin des bords sont régulièrement espacés en énergie de $\hbar \omega_c$ comme présentée à la figure 1.3.

Que se passe-t-il au niveau des bords ? En première approximation, le potentiel moyen de l'opérateur $V(y)$ va augmenter en énergie les niveaux de Landau $E_{k_x, n} \approx \hbar \omega_c (n + 1/2) + \langle V(y_0) \rangle$, lorsque le centre du mouvement cyclotron y_0 sera près des bords de l'échantillon. Le spectre des niveaux de Landau suivant la tranche de l'échantillon, ressemblera à ce qui représenté à la figure 1.3.

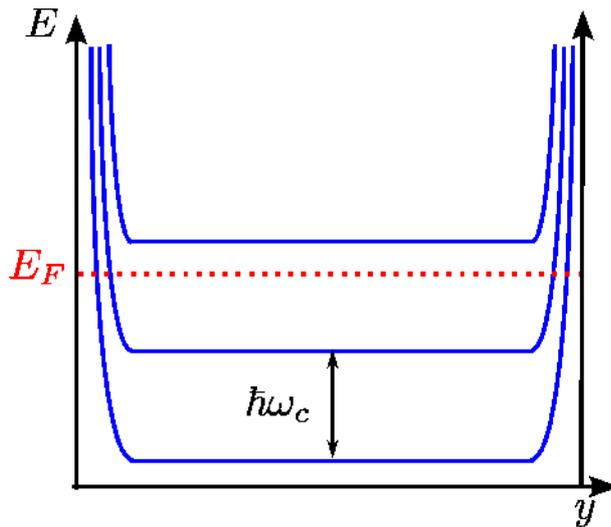


FIGURE 1.3 – Bandes de niveaux de Landau dans une section transverse d'un gaz d'électrons. Si l'énergie de Fermi E_F est placée entre les niveaux de Landau, la surface devient isolante excepté aux bords où apparaissent des canaux de conduction.

La vitesse des électrons s'écrit comme

$$\frac{1}{\hbar} \frac{d E_{k_x, n}}{d k_x} = \frac{1}{\hbar} \frac{d E_{k_x, n}}{d y_0} \frac{d y_0}{d k_x} \quad (1.3)$$

Il en résulte que la vitesse de dérive des électrons sera nulle au centre de l'échantillon, non nulle aux bords et chirale (le signe de la vitesse est opposé suivant les faces en vis-à-vis du gaz d'électrons). On retrouve l'image classique des électrons évoquée précédemment.

I-6.1.2.2 Les états de bords

Le courant électrique, dans le régime de l'Effet Hall Quantique Entier, est transporté uniquement par les canaux aux bords. Ces canaux ne peuvent rétrodiffuser les électrons et donc créer une résistance longitudinale non nulle; en effet, pour ce faire, il faudrait que la charge électrique après diffusion sur l'impureté, passe sur la face opposée. Cette séparation spatiale assure la robustesse des états de bords au désordre. L'une des autres propriétés de ces canaux, c'est qu'ils possèdent une conductance quantifiée en valeur entière de e^2/h . La conductance à l'énergie de Fermi du système correspondra à ie^2/h ou n sera le nombre de niveaux de Landau remplis.

I-6.2 La topologie et l'effet Hall quantique entier

L'EHQE entier nous permet d'introduire la notion d'ordre de topologie, et une nouvelle interprétation de cet état de la matière. Nous allons voir quelles sont les propriétés qui en découlent

pour ensuite se focaliser sur l'interprétation topologique du EQHE.

I-6.2.1 Notion de topologie

Le concept de Topologie en physique pour considérer les états de la matière a été introduit par Thouless. La topologie se soucie peu de la conservation des longueurs, des angles durant certaines transformations. Elles se focalisent sur des quantités globales qui restent invariantes par des déformations continues.

I-6.2.1.1 Genre des surfaces fermées

Par exemple, un tore peut être continuellement déformé en une tasse avec une anse, un ballon de football, en un ballon de rugby mais pas en tore. On remarque ainsi que l'ensemble des surfaces fermées et orientées peuvent être classé suivant leur genre (figure 1.4), c'est-à-dire par le nombre de trous qu'elles possèdent et qu'il est impossible par des déformations continues de passer de l'une à l'autre famille.

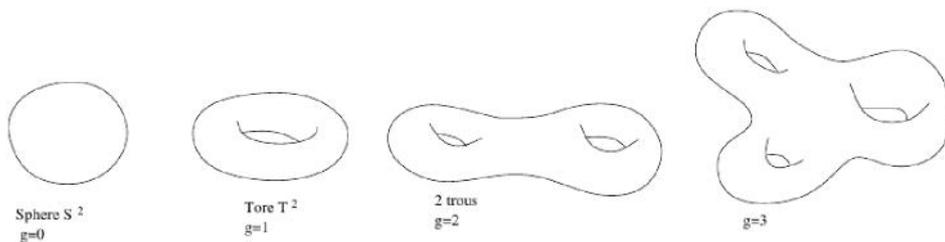


FIGURE 1.4 – Classification des surfaces fermées orientées suivant leur genre. $g = 0$ on obtient une sphère, $g = 1$ on obtient un tore.

La formule de Gauss–Bonnet (1.4) relie l'intégrale de courbure d'une surface au genre de la surface fermée. La courbure est une quantité géométrique qui varie si on change la surface en la déformant; toutefois, son intégrale est reliée à une quantité qui est invariante par ses déformations.

$$2 - 2g = \frac{1}{2\pi} \iint_s \frac{1}{R} ds^2 \quad (1.4)$$

ou g est le genre et $1/R$ la courbure locale de la surface.

L'un des cas simple est celui de la sphère, la courbure d'une sphère de rayon R est $1/R^2$, la forme intégrale donne donc l'angle solide d'une sphère entière 4π ; on trouve ainsi $g = 0$, la

sphère n'a pas de trou.

I-6.2.1.2 Notion d'espace fibré et indice topologique

Afin de comprendre la notion d'indice topologique, imaginons les formes géométriques telles que celles d'un ruban simple et d'un ruban de Moebius. Ces formes géométriques peuvent être modélisées comme un cercle fermé que l'on peut paramétrer par un angle θ et à chaque angle θ on "colle" une droite (un espace vectoriel à une dimension) comme illustré sur la figure 1.5.

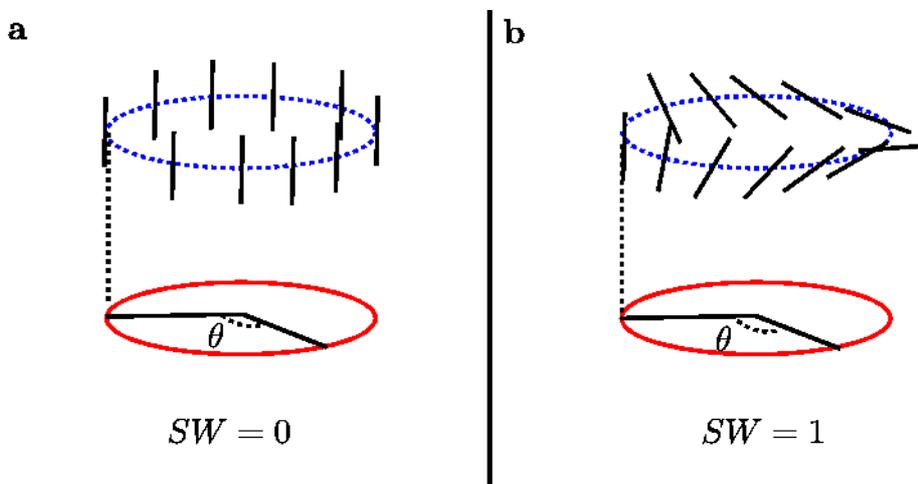


FIGURE 1.5 – a : Représentation d'un ruban classique. Chaque droite noire correspond à un espace vectoriel 1D. Tout ruban faisant un nombre pair de tour est topologiquement équivalent à un ruban classique $SW = 0$. b : Représentation d'un ruban de Moebius. Tout ruban faisant un nombre impair de demi-tour est topologiquement équivalent à un ruban de Moebius $SW = 1$.

chacune des droites, on peut définir une base de dimension $1\vec{u}_\theta$. Les différentes bases à chaque angle θ sont connectées entre elle par une fonction qu'on impose continue et différentiable dans l'exemple d'un ruban classique (figure 1.5 a), la fonction sera celle qui laisse le vecteur identique).

La question que l'on peut se poser est comment recoller les droites après un tour de cercle ($\theta \rightarrow \theta + 2\pi$)? Dans ce cas,

- On peut imaginer recoller les droites identiquement. On se retrouve avec la forme d'un

ruban classique, figure 1.5 a.

- On peut imaginer que la base définissant la droite à changer de signe après un tour complet, on se retrouve avec la forme d'un ruban de Moebius, figure 1.5 b.

Existe-t-il d'autres formes de ruban?

On pourrait supposer que la droite a fait un tour complet après un tour complet pour θ , un tour et demi, etc... Cependant, d'un point de vue topologique, il a été montré par Stiefel-Whitney, que l'ensemble des rubans possibles ne pouvaient se classer qu'en deux grandes familles :

- celle d'un ruban classique
- celle d'un ruban de Moebius

L'ensemble des rubans est défini par ce qu'on appelle l'indice de Stiefel-Whitney. Celui-ci ne prend comme valeur que 0 ou 1. Il compte la parité du nombre de demi-tour que fait un ruban. Si on recolle deux extrémités d'un ruban en faisant faire un tour complet, il est à nouveau possible de le déformer pour en faire un ruban avec aucun tour. Par contre si on recolle les extrémités après un demi-tour, on obtient un ruban de Moebius et il est impossible de le déformer pour en faire un ruban classique.

L'indice de Stiefel-Whitney tire son origine d'un outil mathématique que l'on nomme espace fibré (dans notre cas, il faut imaginer au-dessus d'un espace de base, ici le cercle paramétré par θ , sur lequel on "colle" des fibres, les droites vectorielles de la figure 1.5).

Cette idée peut être étendue pour des espaces beaucoup plus génériques ou par exemple l'espace de base est une sphère et les fibres, des espaces vectoriels de dimension quelconques. Il est ainsi possible de classer ces espaces avec un ensemble d'indices topologiques que l'on nomme les indices de Chern.

L'indice de Chern est crucial pour donner une interprétation topologique à des états de la matière comme l'EHQE.

I-6.2.2 L'Effet Hall Quantique Entier comme isolant topologique

Ce qui est surprenant, c'est que les propriétés de transport électrique peuvent être reliées à une quantité topologique de l'espace des états sous-jacents. La robustesse des états de bords de l'effet Hall Quantique peut être justifiée par un indice topologique, le premier indice de Chern.

En effet, la conductivité de Hall est reliée à l'intégrale d'une forme de "courbure" de l'espace sous-jacent. La formule de Kubo relie cette conductivité à l'intégrale de la courbure de

Berry.

$$\sigma_{xy} = \frac{e^2}{h} \frac{1}{2\pi} \int_{BZ} dK F(K) \frac{e^2}{h} n \quad (1.5)$$

A l'instar de la formule de Gauss reliant l'intégrale de courbure en genre des surfaces fermées les classifiant topologiquement, la conductivité de Hall donne une indication sur la topologie de l'espace sous-jacent. [40] [TKNN] ont montré que ce nombre n'est quantifié en valeur entière dans le cas de l'effet Hall Quantique Entier et est relié au premier indice de Chern. L'espace fibré s'imagine en considérant la zone de Brillouin paramétrée par les vecteurs (k_x, k_y) sur laquelle on colle l'espace de Hilbert défini par la base des états propres des niveaux de Landau.

Ce nombre est relié à la quantité de niveaux de Landau rempli. Il peut être montré que chaque niveau de Landau possède un indice de Chern à 1. Si on remplit complètement n niveaux de Landau, le système possède un indice de Chern à n. Il est important de remarquer que le système se comporte comme un isolant mais non classique; l'isolant classique a les mêmes propriétés de bandes, c'est-à-dire que les bandes sont complètement remplies et séparées par un gap d'énergie, mais les bandes des niveaux de Landau possèdent un indice de Chern non triviale.

L'existence des canaux bords vient de l'impossibilité de déformer continuellement un isolant topologiquement non trivial en un trivial (les isolants conventionnels). Pour pouvoir continuellement passer de l'un à l'autre, il est nécessaire de faire disparaître le gap d'énergie quelque part; c'est ce qui se produit à l'interface entre le gaz d'électrons bidimensionnel dans une phase de Hall Quantique Entier et l'interface qui est isolant classique. Le fait que les bandes se relèvent à l'interface vient de la nécessité de casser le gap de volume entre l'isolant classique et l'isolant topologique.

La question suivante est de savoir s'il existe d'autres types d'isolants topologiques caractérisés par un indice topologique différent.

I-6.3 L'invariance par renversement du temps et un nouvel ordre topologique

L'isolant topologique tel l'EHQE a une contrainte supplémentaire; il brise la symétrie par renversement du temps. L'existence d'un champ magnétique brise cette symétrie. Cette dernière change le signe de l'opérateur quantité de mouvement $\vec{p} \rightarrow -\vec{p}$, et celui de spin $\vec{S} \rightarrow -\vec{S}$

Pour pouvoir retrouver un Hamiltonien identique à celui en (1.1) après ce changement de symétrie, il convient de changer $\vec{B} \rightarrow -\vec{B}$. Est-il donc possible de créer un isolant topologique qui conserve cette symétrie? Est-il possible d'obtenir des propriétés similaires de l'EHQE sans champ magnétique?

[41] ont montré qu'il est possible d'obtenir un autre ordre topologique conservant la symétrie par renversement du temps en considérant un couplage spin-orbite. La clé pour comprendre cette nouvelle classe de topologie est d'examiner les propriétés qu'impose la symétrie \hat{T} par renversement du temps.

I-6.3.1 Les isolants topologiques 2D

I-6.3.1.1 L'invariance par renversement du temps

L'opérateur T est un opérateur antiunitaire qui agit sur la fonction d'onde de l'électron sous la forme $\hat{T} = \exp(i\pi/2\sigma_y \hat{K})$ ou σ_y est une matrice de Pauli et \hat{K} l'opérateur complexe conjugué. Pour des électrons de spin 1/2, nous obtenons une propriété essentielle : $\hat{T}^2 = -1$, ce qui veut dire que tous les états propres d'un Hamiltonien respectant cette symétrie sont doublement dégénérés. Pour s'en convaincre, imaginons un état propre ψ qui respecte cette symétrie. Dans ce cas, $\hat{T}\psi = \lambda\psi$ et $\hat{T}^2\psi = |\lambda|^2\psi = -\psi$, ce qui oblige $|\lambda|^2 = -1$ qui est impossible; les états propres ne sont donc pas simplement dégénérés; c'est la propriété de la dégénérescence de Kramer.

Dans le cas d'une fonction d'onde de spin 1/2 de la forme $\psi = (u \uparrow, u \downarrow)$ l'opérateur agit comme

$$\begin{cases} \hat{T}u \uparrow = -u \downarrow \\ \hat{T}u \downarrow = u \uparrow \end{cases} \quad (1.6)$$

Egalement un Hamiltonien de Bloch invariant sous \hat{T} doit respecter la propriété

$$\hat{T}H(\vec{k}) = H(-\vec{k})\hat{T} \quad (1.7)$$

ce qui implique d'une part que les états propres pour $-\vec{k}$ sont conjugués avec ceux \vec{k} et qu'ainsi les bandes d'énergie sont des images miroirs l'une de l'autre ; d'autre part, qu'en des points particuliers de la zone de Brillouin, les points $\Gamma_{\vec{z}}$, les états sont doublement dégénérés. Pour ces points $\Gamma_{\vec{z}}$ (ou $\vec{k} = \mathbf{0}$) définis au vecteur du réseau réciproque du cristal près, les états sont

doublement dégénérés puisque $\hat{T} H(\mathbf{0}) = H(\mathbf{0}) \hat{T}$, et donc que \hat{T} et H commutent.

La figure 1.6 montre la forme de la zone de Brillouin avec les points particuliers $\Gamma_0, \Gamma_1, \Gamma_2$ et Γ_3 où la dégénérescence est conservée.

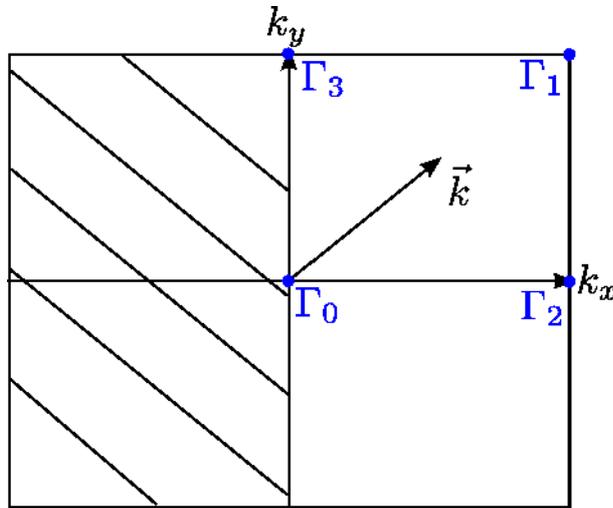


FIGURE 1.6 – Représentation de la zone de Brillouin en 2D. La zone hachée correspond aux états conjugués avec ceux en k . Les points bleus correspondent aux points particuliers de la zone de Brillouin où les états sont doublements dégénérés.

I-6.3.1.2 L'invariant Z_2

Dans le cas où la relation (1.7) est respectée, il est possible de classifier les Hamiltoniens satisfaisant cette contrainte en deux classes distinctes topologiquement. [41] ont montré qu'il existait un invariant topologique prenant $\nu = 0$ ou 1 comme valeur pour caractériser les classes de topologie en 2 dimensions.

- Pour $\nu = 0$, l'isolant est tout simplement classique.
- Pour $\nu = 1$, l'isolant est alors topologique avec des états de bords dans le gap d'énergie.

Cet invariant est directement relié à la parité du nombre d'états de surface qui coupe l'énergie de Fermi. Les états de surfaces sont protégés topologiquement, pour s'en convaincre, on peut l'illustrer avec la figure 1.7.

Dans le cas de la figure figure 1.7 a, on obtient un isolant classique car on peut translater en énergie les bandes dans le gap d'énergie vers, soit la bande de conduction, soit de valence tout en respectant la contrainte de la dégénérescence aux point Γ_2 . Il n'y a pas d'échange entre les doublets de Kramer.

Dans le cas de la figure figure 1.7 b, il est impossible par déformation de faire disparaître toute les bandes du gap d'énergie tout en respectant la contrainte de dégénérescence aux points $\Gamma_{\frac{1}{2}}$. Il y a échange des doublets de Kramer et c'est ce qui fait que les bandes de surface restent robustes topologiquement.

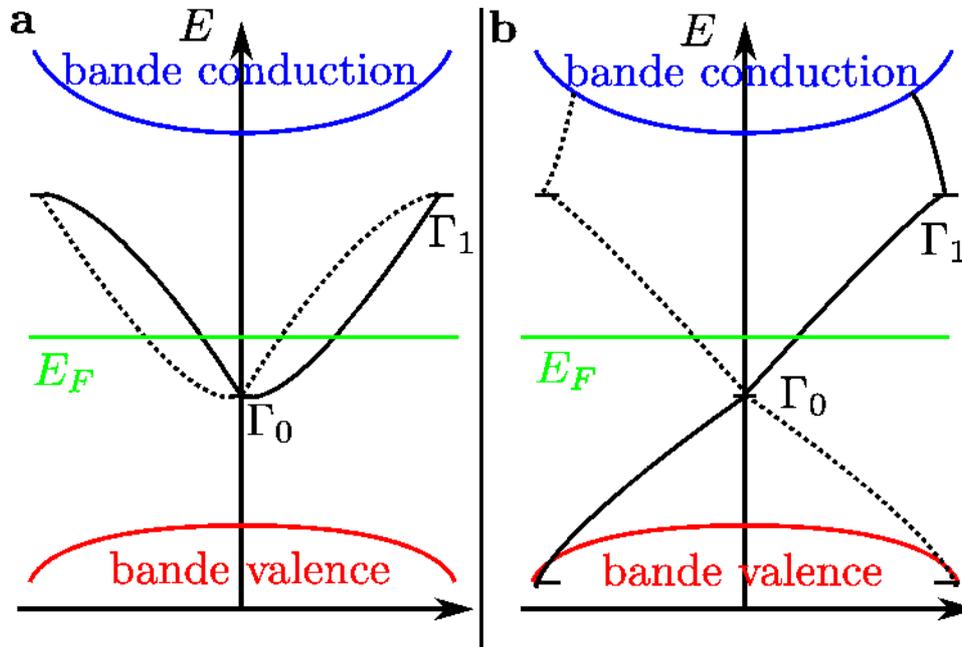


FIGURE 1.7 – Illustration des différents type de topologie possible dans le cas de la conservation de la symétrie par renversement du temps en 2D. Les bandes bleues sont les bandes de conduction.

Les bandes rouges sont les bandes de valence. La ligne verte illustre la position en énergie de l'énergie de Fermi. a : cas où le nombre de bandes croisant l'énergie de Fermi est paire. Les bandes dans le gap de volume ne seront pas protégées topologiquement. Il s'agit d'un isolant classique. b : cas où le nombre de bandes croisant l'énergie de Fermi est impaire. Les bandes dans le gap de volume seront protégées topologiquement. Il s'agit d'un isolant topologique.

I-6.3.1.3 L'interaction spin-orbite

L'interaction spin-orbite est un élément crucial pour obtenir des isolants topologiques.

L'interaction spin-orbite est issue de l'approximation de l'équation de Dirac pour des vitesses faiblement relativistes (c'est-à-dire $v \ll c$). Il s'exprime comme :

$$H_{so} = \frac{\hbar}{2m^2} \sigma \cdot (\vec{P} \wedge \vec{\nabla}V) \quad (1.8)$$

Où m est la masse de l'électron, p sa quantité de mouvement et $\vec{\nabla}V$ la variation spatiale d'un potentiel électrique dûe aux atomes de la structure cristalline.

Plus le terme $\vec{\nabla}V$ sera grand et plus le couplage spin-orbite sera important. Plus le numéro atomique Z sera élevé, plus fort sera le couplage spin-orbite. Il est donc important de chercher des éléments lourds pour la conception d'isolants topologiques.

L'Hamiltonien d'interaction spin-orbite respecte bien la symétrie par renversement du temps puisque sous cet opérateur

$$\vec{P} \rightarrow -\vec{P} \text{ et } \vec{\sigma} \rightarrow -\vec{\sigma}, \text{ ce qui donne au final } -\vec{\sigma} \cdot$$

$$(-\vec{P} \wedge \vec{\nabla}V) \rightarrow \vec{\sigma} \cdot (\vec{P} \wedge \vec{\nabla}V) \text{ et nous préservons HSO.}$$

I-6.3.1.4 L'Effet Hall Quantique de Spin

L'effet Hall Quantique de Spin [EHQS] a été prédit théoriquement par [41] en prenant en compte le couplage spin-orbite dans le graphène. Le graphène étant constitué d'un réseau en nid-abeille d'éléments carbone, le couplage spin-orbite est relativement faible (de l'ordre de 10^{-2} meV) et difficilement mesurable. Toutefois, [42] donne un moyen expérimental de réaliser une transition de phase topologique entre un isolant normal et le régime de l'EHQS en faisant varier l'épaisseur d_c d'un puits quantique à base de **HgTe**.

La figure 1.8 A de [42] montre les structures de bande électronique près du point F de la zone de Brillouin de volume d'un cristal **CdTe** isolant conventionnel, et d'un cristal **HgTe** semimétal à gap inversé.

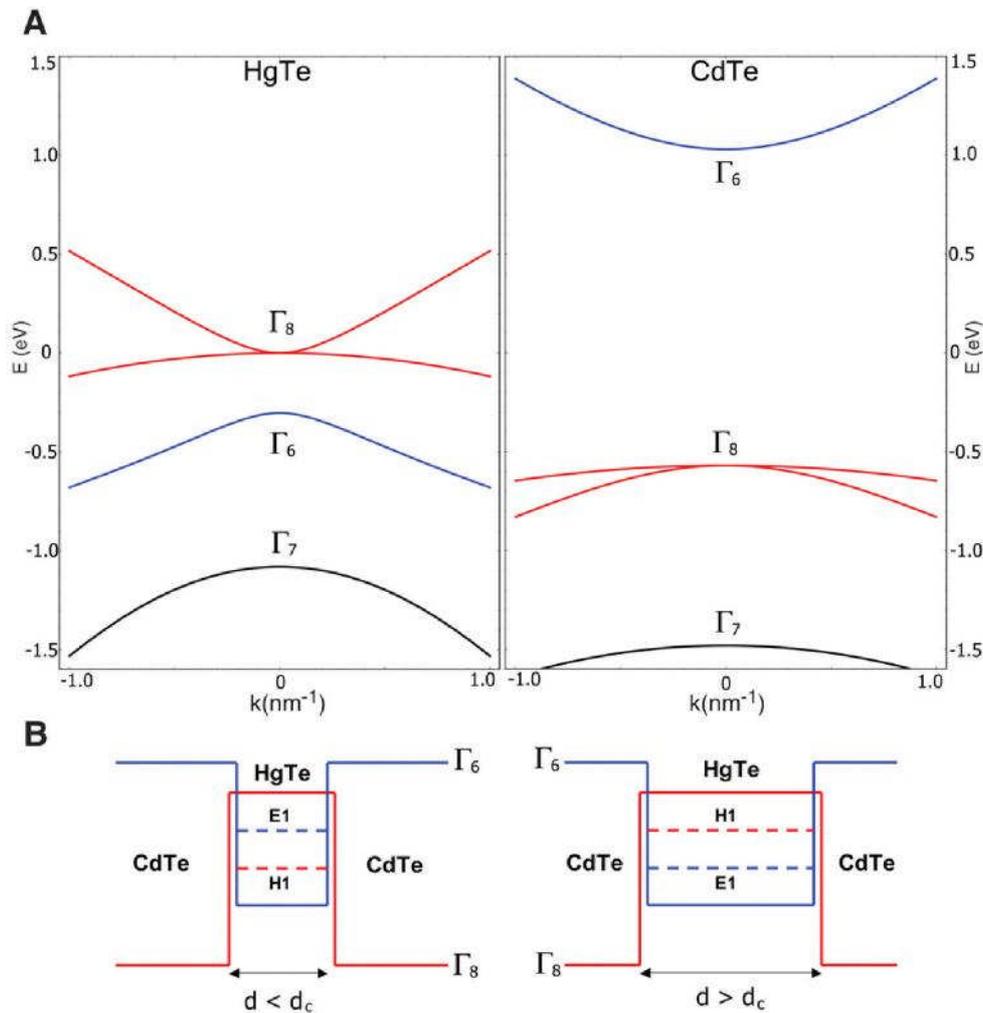


FIGURE 1.8 – Structures de bandes en énergie d’un puits quantique *CdTe/HgTe/CdTe*. A : structures de bandes électroniques d’un cristal *CdTe et HgTe* autour du point Γ de la zone de Brillouin. Ces bandes vont s’hybrider dû au confinement du puits quantique. B : ordres des structures de bandes E_1 et H_1 suivant l’épaisseur du puits. Pour $d < d_c$, le puits est dans le régime normal. Pour $d > d_c$, le puits est dans le régime inversé : il est alors isolant topologique 2D.

Dans le cas d’un puits quantique, les bandes Γ_6 et Γ_8 s’hybrident en deux sous-bandes E_1 et H_1 . La position de ces bandes en énergie dépend de la largeur du puits. Si la largeur du puits est inférieure à d_c , la bande E_1 se trouve au-dessus de la bande H_1 , ce qui constitue un puits quantique *CdTe/HgTe/CdTe* dans le régime normal. Par contre, pour une épaisseur supérieure à d_c , les bandes E_1 et H_1 s’inversent, ce qui forme le régime inversé. La figure 1.8 B schématise l’ordre des bandes en énergie suivant l’épaisseur du puits.

Ainsi en jouant sur l'effet du confinement sur la structure $HgTe$ il est possible de faire transiter cette dernière entre isolant classique et un isolant topologique avec apparition de canaux de conduction polarisés en spin sur les bords de la structure et ce sans champ magnétique. Ce changement de régime est prédit pour une épaisseur $d_c = 6,3$ nm. Comme montré sur la figure 1.9 issue de [42] une inversion en énergie de symétrie de bande s'obtient si l'épaisseur du puits dépasse d_c .

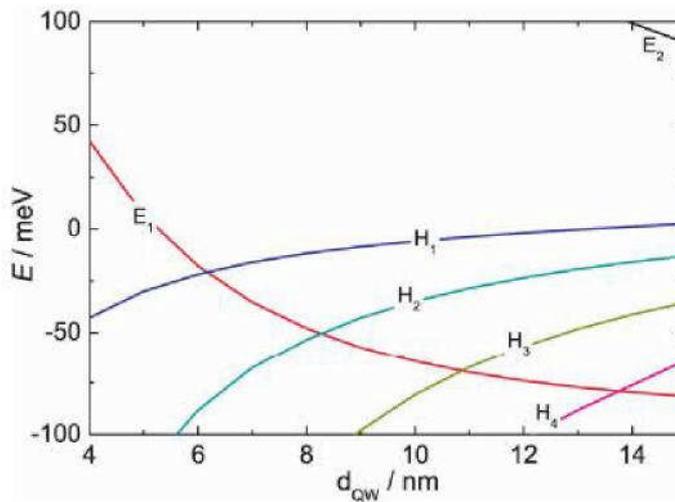


FIGURE 1.9 – Evolution des bandes en énergie dans le puits quantique en fonction de l'épaisseur du puits. H_1 et E_1 s'inverse en énergie pour une épaisseur critique $d_c = 6,3$ nm.

[43] ont observé l'EHQS dans les puits quantiques $HgTe$. L'expérience montre l'existence d'un état isolant dont les bords conduisent le courant électrique avec une conductance quantifiée en valeur de $2e^2/h$.

La figure 1.10 montre l'évolution de la résistance longitudinale en 4 points en fonction de la tension de grille modulant l'énergie de Fermi à travers le puits pour différentes épaisseurs de celui-ci.

La courbe I noire pour une épaisseur de puits $d = 5,5$ nm, montre la saturation de la résistance à la limite du seuil de détection des appareils de mesures ce qui signifie un état isolant classique.

Les courbes II, III, IV (bleue, verte et rouge respectivement) pour une épaisseur $d = 7$ nm. Seul le rapport largeur sur épaisseur change et montre à mesure de la diminution de ces tailles, l'apparition d'une résistance résiduelle saturant à une valeur de conductance de $2e^2/h$, valeur attendue due aux canaux de conduction présents dans le régime de l'EHQS.

Le régime de l'état de Hall Quantique de Spin est une parfaite illustration d'un isolant topologique respectant la symétrie par renversement du temps en 2D.

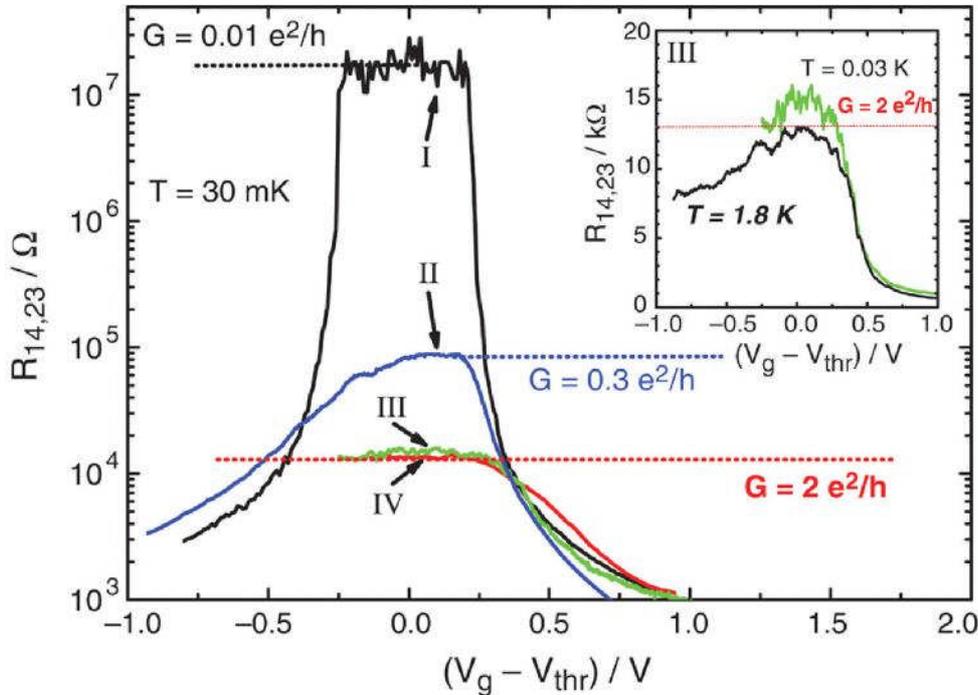


FIGURE 1.10 – Résistance longitudinale quatre points dans le cas d'un puits quantique CdTe/HgTe/CdTe dans le régime normal où dans le régime inversé en fonction de la tension grille. La courbe noire est la résistance pour une épaisseur de puits de $d = 5,5 \text{ nm}$ ce qui place le puits dans le régime normal. Les autres courbes sont pour une épaisseur de puits $d = 7 \text{ nm}$ plaçant le puits dans le régime inversé et faisant apparaître l'EHQS. En effet, plus la longueur et largeur des échantillons diminuent, plus la conductance 4 points tend vers une valeur limite de $2e^2/h$ signature de deux canaux de conduction.

L'ingrédient principal d'obtention d'un isolant topologique est l'inversion de bandes en énergie, rien ne pourrait contredire la possibilité de considérer l'existence d'isolants topologiques en 3D. C'est ce que nous allons par la suite développer.

I-6.3.2 Les isolants topologiques 3D

I-6.3.2.1 Les indices topologiques pour les isolants 3D

A partir de 2006, des analyses théoriques indépendantes ont découvert qu'il était possible

d'étendre les considérations 2D des isolants topologiques à 3D [44], [45], [46]. L'extension à 3D définit un volume isolant et des surfaces conductrices.

Un isolant topologique 3D se caractérise par 4 invariants de type \mathbb{Z}_2 ($\nu_0, (\nu_1, \nu_2, \nu_3)$).

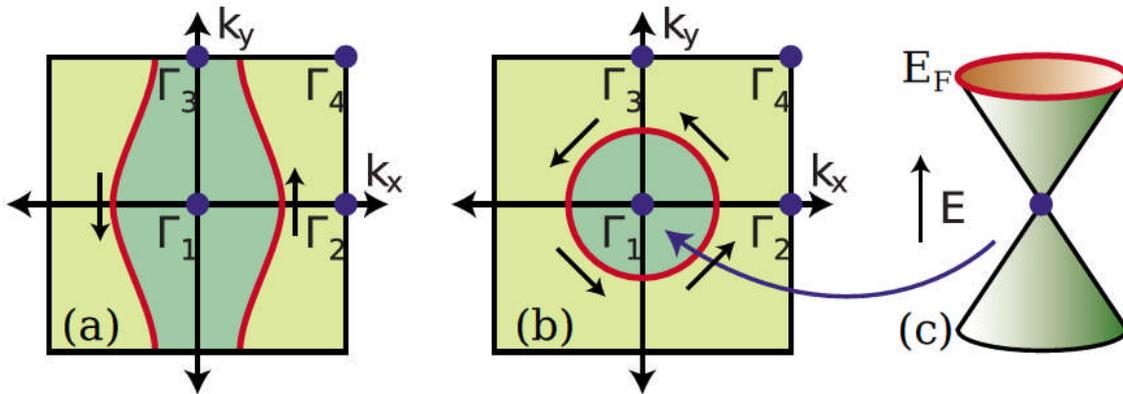


FIGURE.11 – a : Cercles de Fermi dans la zone de Brillouin de la surface dans le cas d'un isolant topologique faible. b : Cercles de Fermi dans la zone de Brillouin de la surface dans le cas d'un isolant topologique fort. c : relation de dispersion électronique de la surface autour d'un point de Dirac dans le cas d'un isolant topologique fort.

La question est de savoir combien de fois la surface de Fermi va croiser les droites reliant chaque paire Γ_i , points où la dégénérescence des états est présente (il y a en a 8 dans le cas d'une zone de Brillouin en 3D).

Entre chaque paires Γ_i , la surface de Fermi peut croiser soit un nombre pair, soit un nombre impair de fois la ligne les joignant comme illustré en figure 1.11

Dans le cas d'un nombre impair, les surfaces sont protégées (figure 1.11 b); dans le cas pair, non (figure 1.11 a).

Si les quatre indices ν_i sont nuls, nous nous retrouvons avec un isolant classique. Dans le cas où $\nu_0 = 1$, le nombre d'états de surfaces est impairs; $\nu_0 = 0$ dans le cas contraire. Si $\nu_0 = 0$ et que l'un des autres indices est non nul, on peut représenter les états de surfaces comme un empilement élémentaire de phases de Hall Quantique de Spin dont la direction est définie par les trois indices (ν_1, ν_2, ν_3) tels les indices de Miller d'un plan cristallin. Ces états sont considérés comme des isolants topologiques faibles.

Dans le cas d'un isolant topologique fort, la surface de Fermi encercle un nombre impair de

points de Dirac. Dans le cas le plus simple, les états de surfaces peuvent être décrits par un Hamiltonien de la forme suivante :

$$H_{\text{surface}} = i \hbar v_F \vec{\sigma} \wedge \vec{\nabla} \quad (1.9)$$

Il a été aussi souligné [44] que les bandes électroniques de surface d'un isolant topologique sont similaires à celles du graphène avec la particularité que les états ne sont pas spin-dégénérés. La symétrie par renversement du temps impose que les états k et k aient leurs spins \vec{s}_k opposés. Ainsi, le spin tourne avec k autour de la surface de Fermi comme montré en figure 1.11 a et b.

I-6.3.2.2 Les premiers isolants topologiques 3D

La première proposition théorique d'un isolant topologique 3D a été établie dans le $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ par [47] ou la théorie des bandes prédit un indice topologique non nul pour v_0 . Les premières expériences sur l'ARPES (l'Angle Resolved Photo Emission Spectroscopy) ont été faites sur $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ [48] et ont montré la présence d'un nombre impair de cône de Dirac à la surface.

D'autres expériences se sont basées Bi_2Se_3 et Bi_2Te_3 montrant non seulement la relation de dispersion d'un cône de type de Dirac à la surface (figure 1.13) mais également la polarisation en spin des états de surfaces [49], [50] montré à la figure 1.14.

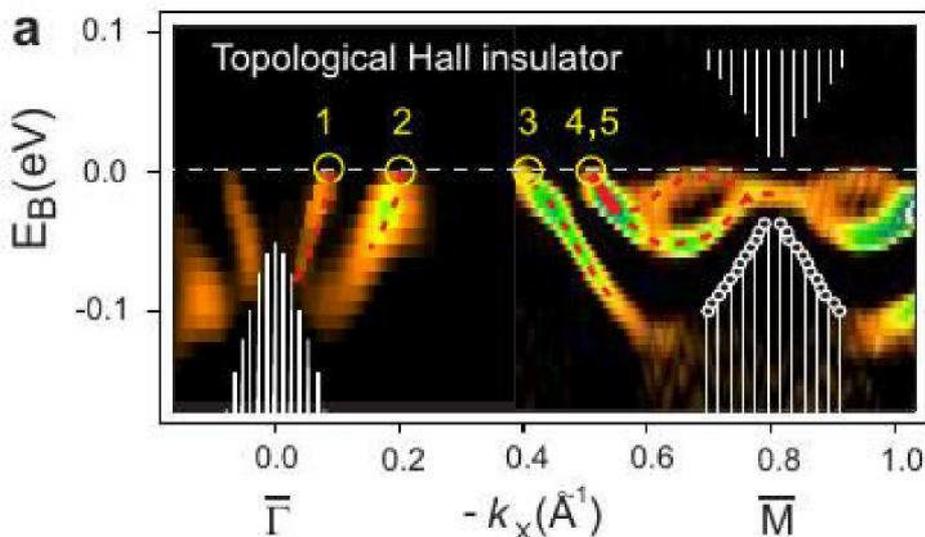


FIGURE 1.12 – Spectre ARPES montrant les états de surfaces dans $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$. Les bandes blanches correspondent aux bandes de volume. Les ronds jaunes définissent les états de surfaces croisant la surface de Fermi. On en compte 5, prouvant le caractère topologique du cristal. Les données sont issues de [48]

En effet les états de surfaces obéissent à un Hamiltonien de la forme (1.9), le moment cristallin \vec{k} et le spin sont couplés. La polarisation du spin étant orthogonale à la direction du vecteur \vec{k} . Cette polarisation est visualisable à la figure 1.14 e et g ou la fluctuation de l'intensité du signal ARPES résolu en spin le long d'une section à énergie constante du cône illustre la polarisation de l'état de surface.

I-6.3.2.3 Expériences sur le transport

Des expériences de transport ont également été réalisées montrant certaines propriétés spécifiques de certains isolants topologiques 3D comme une phase de Berry non triviale des états de surfaces [51] [52], [53].

Cependant, ces expériences n'ont pas encore montré de manière nette que seule la surface contribue au transport électrique; le volume contribuant encore de manière non négligeable du à l'impossibilité de placer l'énergie de Fermi dans le gap de volume dans les structures à base de Bi_2Se_3 ou bien Bi_2Te_3 par exemple. L'apparition de plateaux de Hall quantique avec une quantification en $\sigma_{xy} = (n + 1/2)e^2/h$ prouvant la présence d'un cône de Dirac non dégénéré sur la surface topologique n'a pas encore été observée à ce jour.

I-6.3.2.4 Intérêt de l'étude des isolants topologiques

Les isolants topologiques ont un intérêt substantiel concernant la spintronique; en effet, la possibilité d'obtenir des états de surface robuste et dont la polarisation en spin est conservée permettrait de la réaliser à température ambiante (cela dépendrait seulement du gap en énergie de la structure, les états de surfaces étant toujours présents).

états de surfaces étant toujours présents).

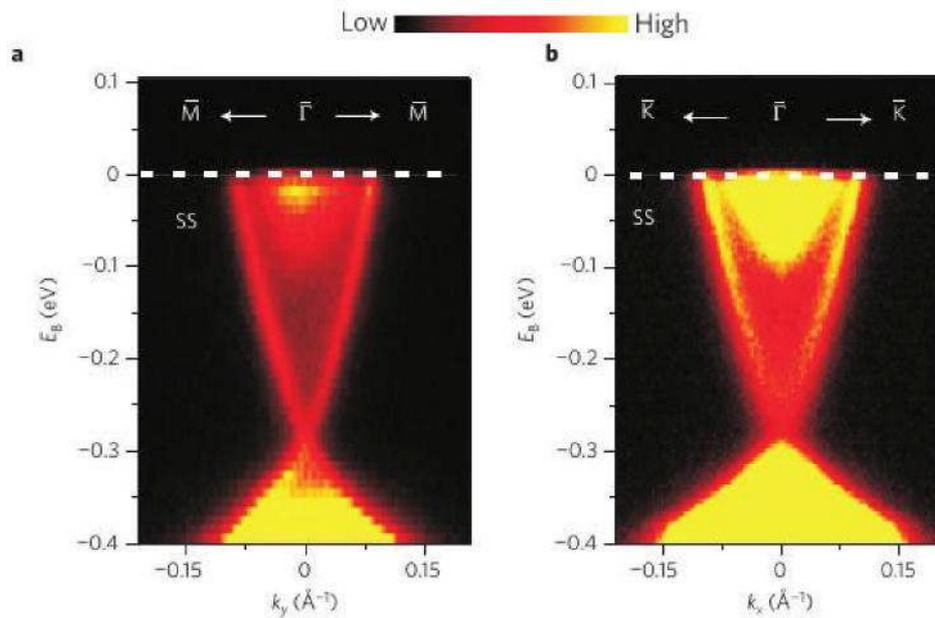


FIGURE 1.13 – Mesures d’ARPES d’une dispersion de bandes de surface électroniques sur Bi_2Se_3 . On observe les états de surface conique dans le gap d’énergie du semiconducteur ainsi que les bandes de volume pour $E_B > -0.1\text{eV}$ et $E_B < -0.3\text{eV}$. Les données sont issues de

[49]

Mieux, le transport cohérent d’un électron unique entre deux boîtes quantiques serait également envisageable. En effet à l’heure actuelle, il est possible de transporter un électron unique à travers un canal reliant deux boîtes quantiques au moyen d’une onde sonore [54]. La réalisation d’un tel système avec un isolant topologique permettra le transport du spin de l’électron, sans relaxation, entre ces deux boîtes quantiques.

le travail a été de mettre en évidence que des structures à base de HgTe/CdTe se comportaient de telle façon à obtenir une surface topologique respectant la symétrie par renversement. Ce travail illustrera la présence d’une surface robuste topologiquement à la jonction entre un isolant classique CdTe et un isolant topologique HgTe et donnera les premiers résultats en magnéto-transport obtenus sur cette famille d’isolants topologiques.

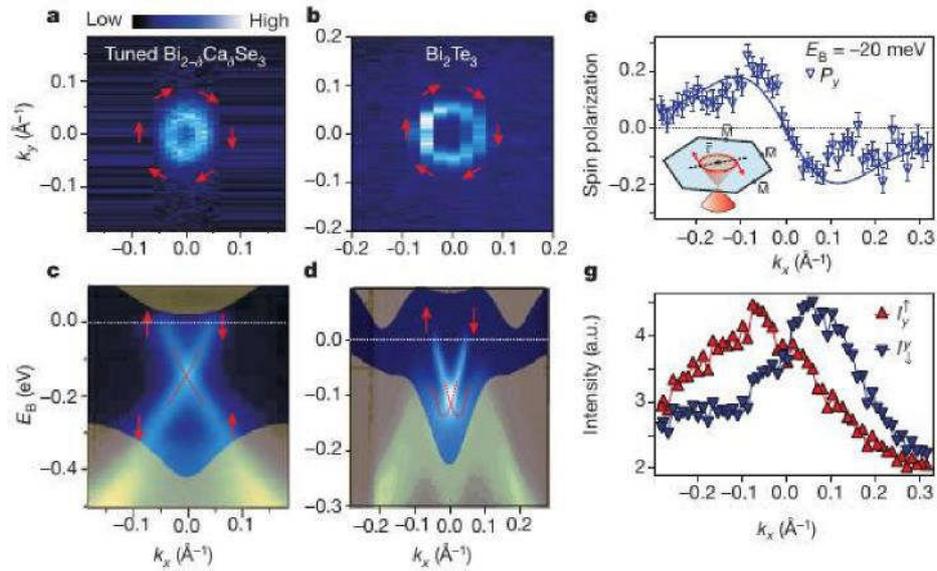


FIGURE 1.14 – Mesures ARPES réalisées sur des surfaces Bi_2Se_3 et Bi_2Te_3 . a,b : section en énergie de l'état de surface autour du point Γ de la zone de Brillouin pour Bi_2Se_3 et Bi_2Te_3 . Les flèches rouges illustrent la polarisation du spin autour du cône. c,d : structures de bandes de surface électronique pour les deux cristaux. En jaune sont montrés les bandes de volumes des cristaux. e,g : fluctuation de l'intensité du signal ARPES autour d'une section de cône en considérant un faisceau de photons incidents polarisés circulaires gauche ou droite. Cette fluctuation est une signature de la polarisation en spin du cône de surface.

I- Bibliographie

- [1] F. Heusler, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 5, 219 (1903).
- [2] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 220 (1903).
- [3] K. Endo, T. Ohoyama, and R. Kimura. On the magnetic moment of Mn in aluminum Heusler alloy. Journal of the Physical Society of Japan, 19 :1494–1495, (1964).
- [4] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck, "Heusler Alloys," in Landolt-Börnstein New Series Group III, Vol. 19C, H. R. J. Wijn (Ed.) (Springer, Berlin), p. 75 (1988).
- [5] O. Heusler. Ann. Phys., 155:411, (1934).
- [6] M. Puseelj and Z. Ban. Croat. Chem. Acta, 41:79, (1969).
- [7] Ahmadian, F. J. Supercond. Nov. Magn. 26, 1737–1743 (2013).
- [8] Fr. Heusler, Z. Anorg. Allg. Chem. 161,159 – 160, (1927).
- [9] N. Tezuka, N. Ikeda, F. Mitsuhashi and S. Sugimoto. Appl. Phys. Lett., 94:162504, (2009).
- [10] J.Drews, U.Eberz, H.Schuster, J. Less-Common. Met. 116, 271(1986).
- [11] X.Dai, G.Liu, G.H.Fecher, C.Felser, Y.Li, H.Liu, J. Appl. Phys. 105, 07E901(2009).
- [12] U. Eberz, W. Seelentag, and H. U. Schuster,Z. Naturforsch. B, 35:1341, (1980).
- [13] T. Graf, C. Felser, and S. S. P. Parkin, Prog. Sol. St. Chem. 39, 1 (2011).
- [14] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, Angew Chem Int Ed 46, 668 (2007).
- [15] S. Picozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 69, 094421 (2004).
- [16] K.H.J. Buschow “ Handbook of Magnetic Materials”, 21 , ISS:1567-2719 (2013).
- [17] Webster, P.J., Ziebeck, K.R.A. Landolt- Börnstein -Group III Condensed Matter Vol. 19C, Springer, Berlinpp. 75–184. (1988).
- [18] Nowotny, H., Sibert, W., Z. Metallkunde 33, 391. (1941)
- [19] Villars, P., Calvert, L.D.,. Pearson’s Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases. American Society for Metals, Metals Park, OH. (1991)
- [20] Nuss, J., Jansen, M., Z. Anorg. Allg. Chem. 628, 1152. (2002).
- [21] S. Sakurada, N. Shutoh, Appl Phys Lett 86 ,082105(2005).
- [22] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser, S. C. Zhang, Nat. Mat 9, 541(2010).
- [23] H. Lin, A. Wray, Y. Xia, S. Xu, S. Jia, R.J. Cava, Nat Mat 9 ,546(2010).
- [24] P.G. Van Engen, K.H. J. Bushow, R. Jongebreuer, M. Erman, Appl Phys Lett 42, 202(1983).
- [25] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, Nat Mat 4, 450(2005).
- [26] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, Nature 439, 957(2006).

- [27] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, Appl Phys Lett 88, 032503(2006).
- [28] R. A. de Groot, F.M. Muller, P. G. van Engine, and K. H. J. Buschow. Phys. Rev. Lett., 50:2024, (1983).
- [29] C. Felser, B. Heitkamp, F. Kronast, D. Schmitz, S. Cramm, H. A. Dürr, H.J. Elmers, G. H. Fecher, S. Wurmehl, T. Block, D. Valdaitsev, S. A. Nepijko, A. Gloskovskii, G. Jakob, G. Schönhense, and W. Eberhardt. J. Phys. Condens. Matter, 15,7019 – 7027, (2003).
- [30] C. Felser, G. H. Fecher, and B. Balke. Angew. Chem. Int. Ed., 46:668 – 699, (2007).
- [31] D. Kieven, R. Klenk, S. Naghavi, C. Felser, and T. Gruhn. Phys. Rev. B, 81(7),075208, (2010).
- [32] J. Winterlik, G. H. Fecher, and C. Felser. Solid State Comm. 145,475 – 478, (2008).
- [33] C. F. G. Blum, S. Ouardi, G. H. Fecher, B. Balke, X. Kozina, G. Stryganyuk, S. Ueda, K. Kobayashi, C. Felser, S. Wurmehl, and B. Büchner. Appl. Phys. Lett. 98,252501,(2011).
- [34] B. Dieny, V.S. Speriosu, S.S.P. Parkin, B.A. Gurney, D.R. Wilhoit, D. Mauri, Phys. Rev. B 43, 1297 (1991).
- [35] Y. Ohno, D.K. Young, B. Beshoten, F. Matsukura, H. Ohno, D.D. Awschalom, Nature 402,790 (1999).
- [36] G. Schmidt, D. Ferrand, L.W. Molenkamp, A.T. Filip, B.J. Van Wees, Phys. Rev. B62 ,R4790 (2000).
- [37] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, L.W. Molenkamp, Nat. Lond. 402, 787(1999).
- [38] Klitzing, G. Dorda et M. Pepper: New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized hall resistance. Phys. Rev. Lett., vol. 45, pp. 4944-497, , Doi : 10.1103/PhysRevLett.45.494 (Aug 1980).
- [39] Robert B. Laughlin, Horst L. Stormer et Daniel C. Tsui : Press release : The 1998 nobel prize in physics, URL http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1998/press.html (October 1998).
- [40] D. J. Thouless, M. Kohmoto, M. P. Nightngale et M. den Nijs : Quantized hall conductance in a two-dimensional periodic potential. Phys. Rev. Lett., vol. 49, pp. 405–408, Doi : 10.1103/PhysRevLett.49.405(Aug 1982).
- [41] C. L. Kane et E. J. Mele : Quantum spin hall effect in graphene. Phys. Rev. Lett., vol. 95, p. 226801, , Doi : 10.1103/PhysRevLett.95.226801 (Nov 2005).
- [42] B.Andrei Bernevig, Taylor L.Hughes et Shou-Cheng ZHANG : Quantum spin hall effect and topological phase transition in hgte quantum wells. Science, vol. 314, pp. 1757–1761, Doi : 10.1126/science.1133734(2006).

- [43] Markus König, Steffen Wiedmann, Christoph Brune, Andreas Roth, Hartmut Buhmann, Laurens W. Molenkamp, Xiao-Liang Qi et Shou-Cheng Zhang : Quantum spin hall insulator state in hgte quantum wells. *Science*, vol. 318, pp.766–770, DOI: 10.1126/science.1148047(2007).
- [44] Liang Fu, C. L. Kane et E. J. Mele : Topological insulators in three dimensions. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 106803, Doi : 10.1103/PhysRevLett.98.106803(Mar 2007).
- [45] j. Moore et L. Balents : Topological invariants of time-reversal-invariant band structures. *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 121306, , Doi : 10.1103/PhysRevB.75.121306(Mar 2007).
- [46] Rahul Roy : Topological phases and the quantum spin hall effect in three dimensions. *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 195322, , Doi : 10.1103/PhysRevB.79.195322(May 2009).
- [47] Liang Fu et C. L. Kane : Topological insulators with inversion symmetry. *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 045302, , Doi : 10.1103/PhysRevB.76.045302(Jul 2007a).
- [48] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. xia, Y. S. Hor, R. J. Cava et M. Z. Hasan : A topological dirac insulator in a quantum spin hall phase. *Nature*, vol. 452, pp. 970–974, (2008a).
- [49] Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, A. Pal, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava et M. Z. Hasan : Observation of a large-gap topological-insulator class with a single dirac cone on the surface. *Nature Physics*, vol. 5, p. 398, Doi : 10.1038/nphys1274(2009).
- [50] D. Hsieh, Y. Xia, D. Qian, L. Wray, J. H. Dil, F. Meier, J. Osterwalder, L. Patthey, J. G. Checkelsky, N. P. ong, A. V. Fedorov, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava et M. Z. Hasan : a tunable topological insulator in the spin helical dirac transport regime. *Nature*, vol. 460, pp. 1101–1105, Doi : 10.1038/nature08234(2009a).
- [51] B Sacepe, J.B Oostinga, J Li, A. Ubaldini, N. J. G. Couto, E. Giannini et A.F. Morpurgo : Gate-tuned normal and superconducting transport at the surface of a topological insulator. *Nature Communications*, vol.2, p. 575, Doi : 10.1038/ncomms1586(December 2011).
- [52] Desheng Kong, Yulin Chen, Judy J. Cha, Qianfan Zhang, James G. Analytis, Keji Lai, Zhongkai Llu, Seung Sae Hong, Kristie J. Koski, Sung-Kwan Mo, Zahid Hussain, Ian R. Fisher, Zhi-Xun Shen et Yi CuI : Ambipolar field effect in the ternary topological insulator $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ by composition tuning. *Nature Nanotechnology*, vol. 6, p. 705, Doi : 10.1038/nnano.2011.172(2011a).

[53]C. Brüne, C. X. Liu, E. G. Novik, E. M. Hankiewicz, H. Buhmann, Y. L. Chen, X. L. Qi, Z. X. Shen, S. C. Zhang et L. W. Molenkamp : Quantum hall effect from the topological surface states of strained bulk HgTe. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, p. 126803, , Doi : 10.1103/PhysRevLett.106.126803(Mar 2011).

[54]Sylvain Hermelin, Shintaro Takada, Michihisa Yamamoto, Seigo Tarucha, Andreas D. Wieck, Laurent Saminadayar, Christopher Bäuerle et Tristan Meunier : Electrons surfing on a sound wave as a platform for quantum optics with flying electrons. *Nature*, vol. 477, pp. 435–438, Doi:10.1038/nature(2011)

Chapitre II

Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

II. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

II.1. Introduction

La théorie quantique des solides a pour objet l'étude des propriétés physiques des solides à partir de leurs constituants microscopiques. Il s'agit de décrire et ou de prédire les propriétés d'un solide à partir de sa structure microscopique, et des interactions entre particules élémentaires, les ions et les électrons qui le composent.

La description quantique d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile. Néanmoins, ce problème est impossible à résoudre de manière exacte, pour cette raison, des approximations doivent être faites. [1]

II.2. Principe des calculs DFT

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide [2]. A des fins d'interprétation des mesures expérimentales, de prévoir des effets nouveaux, ou de concevoir des nouveaux matériaux, plusieurs modèles théoriques ont été proposés.

D'un point de vue microscopique le problème peut être établi d'une manière simple. Ceci consiste à résoudre l'équation de Schrödinger décrivant un système cristallin périodique, composé de noyaux atomiques (n) en interaction mutuelle et d'électrons de spin σ_i positionnés

$\vec{R} = \{\vec{R}_l; l = 1, \dots, N_n\}$ et à $\vec{r} = \{(\vec{r}_1, \sigma_1); = 1, \dots, N_e\}$ respectivement

$$\hat{H}\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{II.1})$$

Où dans le cas simple, l'*Hamiltonien* se compose de cinq termes : l'énergie cinétique des noyaux et celle des électrons, ainsi que les différentes interactions entre eux

$$\hat{H} = \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{U}_{nn}(\vec{R}) + \hat{U}_{ee}(\vec{r}) + \hat{U}_{ne}(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{II.2})$$

La solution d'un tel problème ainsi que son éventuelle représentation analytique s'annonce une tâche difficile compte tenu de la mémoire limitée des outils informatiques. Cependant, il est possible de reformuler le problème en employant les théorèmes et les approximations adaptés.

II.3. Résolution de l'équation aux valeurs propres

II.3.1. Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité

La résolution de l'équation stationnaire reste une tâche très difficile compte tenu de sa complexité, lors de son application à des systèmes réels incluant plusieurs atomes et électrons.

Cependant dans la plupart des cas, des traitements simplifiés basés sur la théorie du champ moyen sont adéquats pour donner réponse au problème.

Une preuve formelle à ces approches est établie en particulier dans la théorie de la fonctionnelle densité (*DFT*), cette dernière a pour principe fondamental, que n'importe quelle propriété d'un système de particules interagissant entre elle, peut être considérée comme une fonctionnelle de la densité à l'état fondamental du système $n_0(r)$. Ceci dit, une fonction scalaire de la position $n_0(r)$, détermine principalement, toute l'information relative aux fonctions d'onde du système à l'état fondamental, ainsi que dans les états excités. Les preuves d'existence de telles fonctionnelles, disponibles dans les premiers travaux de *Hohenberg* et *Kohn* [3] ainsi que *Mermin* [4], sont relativement simples. Cependant les auteurs ne fournissent aucun conseil sur la construction de ces fonctionnelles et nulle fonctionnelle exacte n'est connue pour un système ayant plus d'un électron.

La théorie de la fonctionnelle de densité aurait suscité peu de curiosité de nos jours, si ce n'est dans le cadre du théorème établi par *Kohn* et *Sham* [5], ce qui l'a rendue utile à travers des approximations sur les fonctionnelles de l'état fondamental, et ce, afin de décrire les systèmes réels à plusieurs électrons. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de *Thomas* [6] et *Fermi* [7] en 1927. Bien que leurs approximations ne soient pas suffisamment appropriées pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière de fonctionnement de la *DFT*. Dans leurs premiers travaux, *Thomas* et *Fermi* ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange-corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par *Dirac* [8] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale. L'importance considérable de la *DFT* fut évidente compte tenu de la simplicité de l'équation de la densité comparée à l'équation de *Schrödinger* complexe. L'approche de *Thomas-Fermi* a été appliquée, à titre d'exemple, aux équations d'état des éléments. Cependant elle manque de l'essentiel des principes de chimie et de physique, ce qui la rend inappropriée dans sa description des électrons dans la matière.

II.3.2. Le théorème de Hohenberg et Kohn

L'approche de *Hohenberg* et *Kohn*, vise à faire de la *DFT* une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps. Cette formulation s'applique à tout système de particules interagissant mutuellement dans un potentiel externe $V_{ext}(r_i)$ où l'*Hamiltonien* s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II.3})$$

Le principe fondateur de la *DFT* se résume en deux théorèmes, introduit en premier temps par *Hohenberg* et *Kohn* [3] qui affirment qu'il y a bijection entre l'ensemble des potentiels $V_{ext}(r_i)$ et celui des densités minimisant l'équation (II.3), se basant sur les points suivants :

- a) L'énergie totale de l'état fondamental d'un système à électrons interagissant, est une fonctionnelle (inconnue) unique de la densité électronique.

$$\begin{aligned} E_{HK}[n] &= T[n] + E_{int}[n] + \int d^3r V_{ext}(r) + E_{nn}(\vec{R}) \\ &\equiv E_{HK}[n] + \int d^3r V_{ext}(r) + E_{nn}(\vec{R}) \end{aligned} \quad (\text{II.4})$$

- b) En conséquence obtenir la densité $n_0(r)$ minimisant l'énergie associée à l'*Hamiltonien* (II.3)

permet d'évaluer l'énergie de l'état fondamental du système. Le principe établi dans le deuxième théorème de *Hohenberg* et *Kohn* qui précisent que la densité qui minimise l'énergie est celle de l'état fondamental

$$E^{HK}(\vec{R}) = \min E(\vec{R}, n(\vec{r})) \quad (\text{II.5})$$

Cependant, comme l'état fondamental est concerné, il est possible de remplacer la fonction d'onde du système ($3N_e$ dimensions dans l'espace de *Hilbert*) par la densité de charge électronique (3 dimensions dans l'espace réel), qui devient par conséquent la quantité fondamentale du problème. En principe, le problème se résume à minimiser l'énergie totale du système en respectant les variations de la densité régie par la contrainte sur le nombre de particules $\int n(\vec{r}) d^3r = N_e$. A ce stade la *DFT* permet de reformuler le problème, mais pas de le résoudre compte tenu de la méconnaissance de la forme de la fonctionnelle $F_{HK}[n]$.

II.3.3. Approche de Kohn et Sham

De nos jours, la théorie de la fonctionnelle de densité demeure la méthode la plus utilisée dans les calculs de la structure électronique, elle doit son succès à l'approche proposée par *Kohn* et *Sham* (KS) [5] en 1965. Cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un

système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes. En pratique, cette révolution en la matière a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes. L'approche de *Kohn et Sham* remplace le système à particules interagissant entre elles et qui obéit à l'*Hamiltonien* (II.2), par un système moins complexe facilement résolvable. Cette approche assure que la densité à l'état fondamental du système en question est égale à celle de certains systèmes à particules non interagissant entre elles. Ceci implique des équations de particules indépendantes pour le système non interagissant, en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[n]$.

$$E_{KS} = F[n] + \int d^3r V_{ext}(r) = T_S[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + \int d^3r V_{ext}(r) \quad (\text{II.6})$$

T_S est l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes noyées dans un potentiel effectif qui n'est autre que celui du système réel,

$$T_S[n] = \langle \Psi_{NI} | \hat{T}_e | \Psi_{NI} \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_i \right\rangle. \quad (\text{II.7})$$

E_H l'énergie de *Hartree* ou l'énergie d'interaction de coulomb associée à l'auto interaction de la densité électronique définie par

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (\text{II.8})$$

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II.9})$$

La solution du système auxiliaire de *Kohn et Sham* pour l'état fondamental peut être vue tel un problème de minimisation tout en respectant la densité $n(r)$. A l'exception de T_S qui est fonctionnelle des orbitales, tous les autres termes dépendent de la densité. Par conséquent il est possible de faire varier les fonctions d'onde et ainsi déduire l'équation variationnelle.

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \varphi_i(r)} = \frac{\delta T_S}{\delta \varphi_i(r)} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \right] \frac{\delta n(r)}{\delta \varphi_i(r)} = 0 \quad (\text{II.10})$$

Avec la contrainte d'ortho normalisation $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$, Ceci nous donne la forme de *Kohn et Sham* pour les équations de *Schrödinger* :

$$(\hat{H}_{KS} - \varepsilon_i) \varphi_i(r) = 0 \quad (\text{II.11})$$

ε_i représentent les valeurs propres, et H_{KS} est l'*Hamiltonien* effectif

$$\hat{H}_{KS}(r) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(r) \quad (\text{II.12})$$

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \quad (\text{II.13})$$

Les équations (II.11) et (II.13) sont connues sous le nom des équations de Kohn et Sham, avec la densité $n(r)$ et l'énergie totale E_{KS} résultantes. Ces équations sont indépendantes de toute approximation sur la fonctionnelle $E_{xc}[n]$, leur résolution permet d'obtenir les valeurs exactes de la densité et l'énergie de l'état fondamental du système interagissant, à condition que $E_{xc}[n]$ exacte soit connue. Cette dernière peut être décrite en fonction de la fonctionnelle de Hohenberg Kohn (II.4),

$$E_{xc}[n] = F_{HK}[n] - (T_s[n] + E_{Hartree}[n]), \quad (\text{II.14})$$

où plus explicitement ;

$$E_{xc}[n] = \langle \hat{T} \rangle - T_s[n] + \langle \hat{V}_{int} \rangle - E_{Hartree}[n] \quad (\text{II.15})$$

Cette énergie est associée au potentiel d'échange-corrélation $V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial n(r)}$.

II.3.4. Les différentes méthodes de résolution des équations de *Kohn-Sham*

Diverses méthodes peuvent être utilisées pour résoudre les équations de *Kohn-Sham*. On différencie ces méthodes selon : le potentiel d'interaction électron-noyau (V_{ext}), le potentiel d'échange-corrélation et la base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'onde.

$$\left\{ \underset{\substack{\uparrow \\ \text{(a)}}}{\frac{-\hbar}{2m} \nabla^2} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{(b)}}}{V_{Ne}(\vec{r})} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{(c)}}}{V_{Hartree}(\vec{r})} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{(d)}}}{V_{xc}(\vec{r})} \right\} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.16})$$

(a) Energie cinétique déterminée par un calcul relativiste ou non.

(b) Potentiel d'interaction électron-noyau V_{Ne} . Il existe deux grandes classes de potentiels :

- Les pseudo-potentiels
- Les potentiels tous électrons : type Muffin-tin ou Full Potential

(c) Potentiel d'échange-corrélation : Généralités

- LDA
- GGA (approche semi-locale)

(d) Base sur laquelle est développée la fonction d'onde:

- Base numérique de type ondes planes.

-Base optimisée : Orbitales linéarisées Muffin Tin (LMTO), Ondes planes augmentées (LAPW).

Quelle que soit l'approche, les états de cœur et de valence sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux électrons de valence, les électrons de cœur sont soit traités par un calcul atomique séparé, soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif.

a -La méthode des pseudo-potentiels (ondes planes)

Une base d'ondes planes nécessite un très grand nombre d'ondes pour décrire au mieux le système. Un moyen de réduire la base est de supprimer les ondes dont l'énergie cinétique est supérieure en valeur absolue à une certaine énergie qui est nommée $E_{cut-off}$. On supprime alors les ondes de faible participation au développement de la base. Cette base, bien que réduite, n'est toutefois pas bien adaptée car il faut toujours un très grand nombre d'ondes planes pour décrire correctement les orbitales fortement liées des électrons de cœur.

Les éléments qui possèdent peu d'électrons nécessiteront peu d'ondes planes, tandis que les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calcul extrêmement puissants. Cependant, dans la plupart des cas, les électrons de valence sont les seuls qui participent aux liaisons chimiques. Les électrons de cœur peuvent donc être regroupés avec les noyaux : c'est l'approximation du cœur gelé, et un pseudo potentiel est alors introduit.

Les premiers pseudo potentiels ont été mis en place en 1958 par *Phillips* et *Kleiman* [9]. Les pseudo-potentiels utilisés actuellement sont déterminés à partir de calculs « tous électrons », ce qui rend la méthode plus précise. Les pseudo-potentiels associés à des énergies de coupure ($E_{cut-off}$) élevées sont appelés « hard », par comparaison aux pseudos potentiels appelés «soft». *Vanderbilt* a développé une base d'ondes plus réduite que ces pseudos potentiels traditionnels, avec des énergies de coupure encore plus basses. [10] Ces pseudo potentiels sont appelés «ultra soft ». Ceci a permis de considérer des systèmes plus complexes et/ou de grande taille.

Une autre approche du cœur gelé qui évite les problèmes dus aux pseudos potentiels « ultra soft est le formalisme PAW (Projector Augmented-Wave), développé par *Blöchl* [11] et appliqué au VASP par *Kresse* et *Joubert* [12]. Cette méthode permet de décrire, de manière plus correcte que les pseudos potentiels « classiques », les zones proches des atomes, où les fonctions d'ondes varient fortement. La taille de la base d'ondes planes (tronquée) est équivalente à celles des pseudos potentiels ultra softs (taille minimale), mais nous avons de plus accès à la « vraie » densité électronique du système. La méthode PAW est donc a priori aussi précise qu'une méthode « tous électrons ».

b -La méthode FP-LAPW

La méthode Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW), développée par l'équipe de Schwarz [13] est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham dans deux régions arbitrairement définies de la maille élémentaire. La région I correspond à des sphères atomiques ne se recouvrant pas, de rayon R_{mt} ($mt = \text{muffin tin}$), et la région II est la région interstitielle entre les sphères. Les deux types de région, représentées schématiquement sur la Figure (I-1), sont décrits par différents types de bases:

- **Région I** : Dans la sphère atomique mt , de rayon R_{mt} , on utilise une série de combinaisons linéaires de fonctions radiales et angulaires
- **Région II** : Elle est décrite par une expansion d'ondes planes.

La convergence de cette base est contrôlée par un paramètre de « cut-off » $R_{mt} K_{max}$ qui est le produit du rayon de la plus petite sphère de muffin-tin (R_{mt}) par l'énergie de coupure de la base d'ondes planes.

Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (FP = Full Potential) qui ne se restreint pas à la composante sphérique. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudopotentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul. On obtient ainsi une description correcte des fonctions d'onde près du noyau. C'est la méthode la plus précise, mais elle est lourde en temps de calcul.

Le programme utilisé dans ce travail est le programme Mstudio Mindlab

, Ce programme est créé par une

collaboration de « Université de Californie, Davis », « Physical Institute, Moscow » et

« Department of Physics, New Jersey Institute of Technology ».

, basé sur la méthode FP-LAPW.[11]

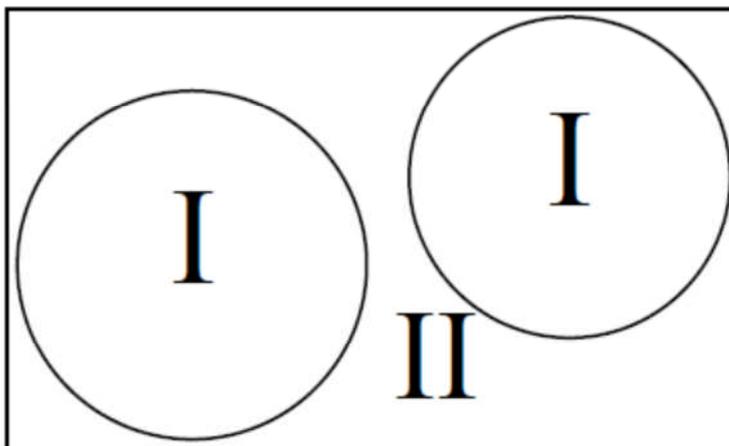


Figure II.1. Partition de la maille unitaire en Sphères atomiques (I) et en région interstitielle (II).

II.3.5. Fonctionnelle d'échange-corrélation

La seule ambiguïté dans l'approche de *Kohn* et *Sham* (*KS*) est le terme d'échange-corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de *KS* difficile, néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité, ceci dit l'énergie E_{xc} peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}[n] = \int n(r) \varepsilon_{xc}([n], r) d^3r \quad (\text{II.17})$$

$E_{xc}([n], r)$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point r , elle dépend de $n(r)$ dans le voisinage de r . Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière. Nous allons apporter quelques définitions des plus populaires d'entre elles.

a. Approximation de la Densité locale (LDA)

Dans leur article original, *Kohn* et *Sham* ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA), dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[n]$ LDA n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace, en supposant que $\varepsilon_{xc}[n(r)]$, est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité n

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(r) \varepsilon_x^{hom}[n(r)] d^3r \quad (\text{II.18})$$

$$= \int n(r) \{ \varepsilon_x^{hom}[n(r)] + \varepsilon_x^{hom}[n(r)] \} d^3r$$

Le terme d'échange $\varepsilon_x^{hom}[n(r)]$ peut être exprimé analytiquement, tandis que le terme de corrélation est calculé avec précision, utilisant la technique de Monte Carlo, par *Ceperley* et *Alder* (CA) [14] et ensuite paramétré en différentes formes [15]. Hormis la nature locale du terme d'échange-corrélation, L'approximation LDA suppose que la distribution de la densité n'affiche pas une variation rapide. En dépit de sa simplicité cette approximation a fait ses preuves notamment dans le cas traitant les systèmes non homogènes. La réussite de cette approximation à traiter des systèmes différents, l'a rendue très réputée et a donné naissance à de nouvelles idées pour l'améliorer.

Bien que la détermination de la structure électronique des solides soit possible, notons qu'avec cette méthode, les énergies de cohésion sont systématiquement surestimées, et l'erreur augmente au fur et à mesure que la taille ou la dimensionnalité du système diminue.

Cette méthode sous-estime également les gaps dans un matériau isolant, les longueurs de liaison à l'équilibre, tandis que les fréquences de vibration des petits systèmes sont généralement surestimées. Ces erreurs proviennent du modèle de gaz d'électrons homogène, car l'approximation n'est correcte que dans la limite d'une distribution de densité variant infiniment lentement.

Une amélioration a ensuite été apportée à la LDA et cette nouvelle approximation prend en compte non seulement la densité électronique locale mais également un gradient local dans cette densité (qui rend ainsi compte de l'hétérogénéité de la densité). Il s'agit de l'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation).

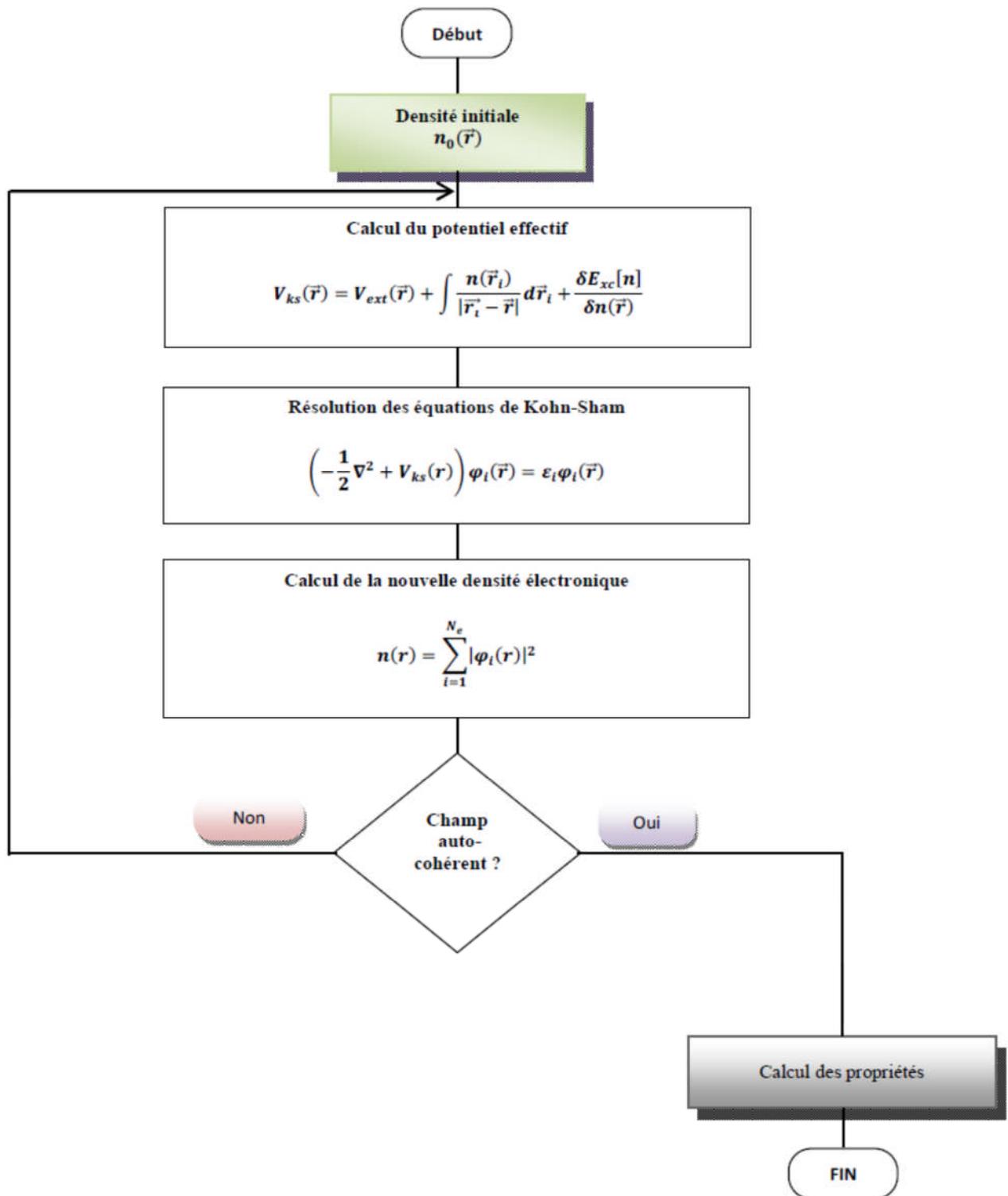


Figure II.2. Le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham

En particulier, les formalismes PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof), WC (Wu-Cohen) et EV (Engel Vosko) ont été utilisé dans cette étude. Ces méthodes non-empiriques sont simples et précise. Elles permettent de garder le meilleur de la méthode LDA tout en l’améliorant.

b. Approximation du Gradient généralisé (GGA)

Pour pallier les défauts des méthodes LDA et LSDA, l'approximation du gradient généralisé considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité n et de sa variation locale $|\nabla_n|$. Une première approche ; l'approximation du Gradient d'Expansion (GEA) a été introduite par *Kohn* et *Sham* et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux de *Herman* et al. [16]. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats. La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'énergie s'écrit dans sa forme générale [17]:

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GGA}[n] &= \int n(r) \varepsilon_{xc}[n, |\nabla_n|, \dots] d^3r \\ &\equiv \int n(r) \varepsilon_x^{hom}(n) + F_{xc}[[n, |\nabla_n|, \dots]] d^3r \end{aligned} \quad (\text{II.19})$$

Où ε_x^{hom} est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité $n(r)$. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de *Perdew* et *Wang* [18] et *Perdew* [19]. Meta-GGA introduite par *Tao* al en 2003 et GGA-WC introduite par *Wu-Cohen* en 2006.

c -L'approximation EV GGA (Engel- Vosko):

Dans les deux approximations LDA et GGA apparait une lacune majeure dans l'estimation d'énergie du gap qui essentiellement due au terme de corrélation, qui est jugé trop simple. et pour corriger cette lacune *Engel* et *Vosko* ont montré que la GGA ne s'améliore pas sur l'expansion du second ordre du gradient généralisé due la plupart du temps à l'annulation des erreurs locales d'où la correction apportée aux termes d'échange et corrélation, En mixant le second ordre avec le terme d'échange et corrélation de *Hartre-Fock* ; cette nouvelle forme (EV-GGA) [20] améliore le calcul du gap.

II.4.1. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode LMTO comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidentes. Cela mène à un formalisme compliqué et un grand effort de programmation. D'où l'avantage de la méthode LMTO.

- Les fonctions LMTO sont construites pour être semblables aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin tin, c'est-à-dire, sphérique à l'intérieur et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.
 - Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
 - Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.
 - Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est-à-dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique. $-\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r)$ ou $\varepsilon = -K^2$ est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.
 - En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour chaque atome séparément, parfois les résultats peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome-orienté.
- Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont :
- Le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.
 - L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudo potentiel approprié.
 - Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fournis dans une formulation pseudo potentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies du niveau liaison-cœur peuvent être directement calculées comme une différence de l'énergie totale.
- En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée. En plus du plus grand effort de l'exécution, deux conséquences principales sont comme suit :
- En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un

nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqués.

- Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est-à-dire, la valeur de l'opérateur du gradient ∇ entre deux fonctions d'onde. Dans l'ensemble de base d'onde plane, ceci peut être fait en quelques lignes. Dans l'ensemble de base de la méthode LMTO, cette tâche est un projet important de programmation.

II. 4.2. Augmentation LAPW et LMTO

L'augmentation fonctionne en coupant l'espace dans des sphères muffin-tin centrées sur des divers noyaux et une région interstitielle qui est une région formée entre les sphères. A l'intérieur de chaque sphère atomique, la fonction enveloppe analytique est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger qui devient lisse sur la surface de la sphère. Cette solution peut être facilement calculée parce que le potentiel est à peu près sphérique, permettant une solution de l'équation radiale de Schrödinger pour les différentes composantes du moment angulaire. Avec plus de précision, dans le contexte de définir l'ensemble de base, le potentiel près du noyau est pris comme un potentiel sphérique, mais les termes non sphériques sont inclus plus tard. Les méthodes de tout-électron « all-electron » utilisant l'augmentation sont distinguées par l'ensemble des fonctions enveloppes qu'elles utilisent. Ce choix est légèrement limité par la tâche. D'une part, il faut calculer toutes les quantités demandées, parmi ces dernières sont les intégrales de chevauchements et les éléments de la matrice de Hamiltonien, et le module au carré de la fonction d'onde de la densité de sortie « output ». D'autre part, l'ensemble de base devrait être plus simple que possible pour permettre l'exécution du calcul dans un temps limité et petit. La méthode des ondes planes augmentées linéaire (LAPW) utilise des ondes planes comme des fonctions enveloppes.

Chaque fonction enveloppe est étendue homogènement sur la cellule d'unité et elle n'est pas associée avec un site spécifique. Un avantage principal de ce choix est la simplicité. L'inconvénient est que, en dépendant sur le système, un grand nombre des fonctions de base seront souvent nécessaires. L'approche des orbitales muffin-tin linéaire (LMTO) est plus compliquée.

Les fonctions d'enveloppe sont « des fonctions de Hankel solides »

$$H_L = h_l(kr)Y_L(r)$$

se composent d'une fonction de Hankel radiale multipliée par une harmonique sphérique de l'angle. Le moment angulaire est bien défini $L = (l, m)$ et il est centré à certain atome spécifique dans le cristal, où il a une singularité. Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont présentés dans la Figure .II.4.

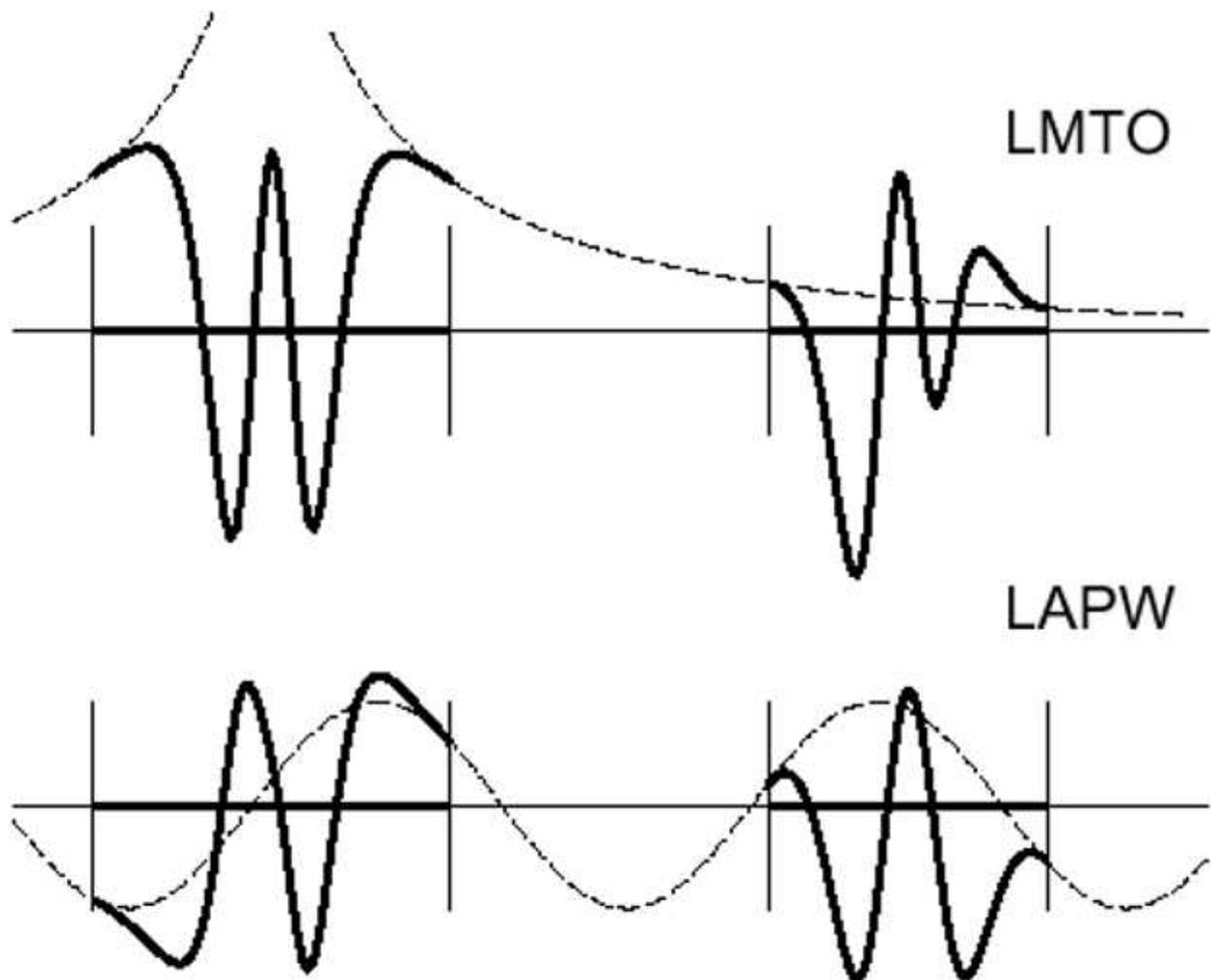


Figure .II. 4 une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW.

Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret). L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO et une onde plane dans LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques (lignes plus épaisses) les fonctions enveloppes sont remplacées par les solutions numériques de l'équation de Schrödinger qui devient lisse à la limite de la sphère.

II. 5. Le code de calcul Mstudio Mindlab

Mindlab est le premier logiciel scientifique pour les systèmes Windows qui effectue des calculs de structure électronique des solides [21]. Ce programme est créé par une collaboration de « Université de Californie, Davis », « Physical Institute, Moscow » et « Department of Physics, New Jersey Institute of Technology ».

Ce code est une implémentation de la méthode FP-LMTO pour le calcul des plusieurs propriétés ; en se basant sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT).

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

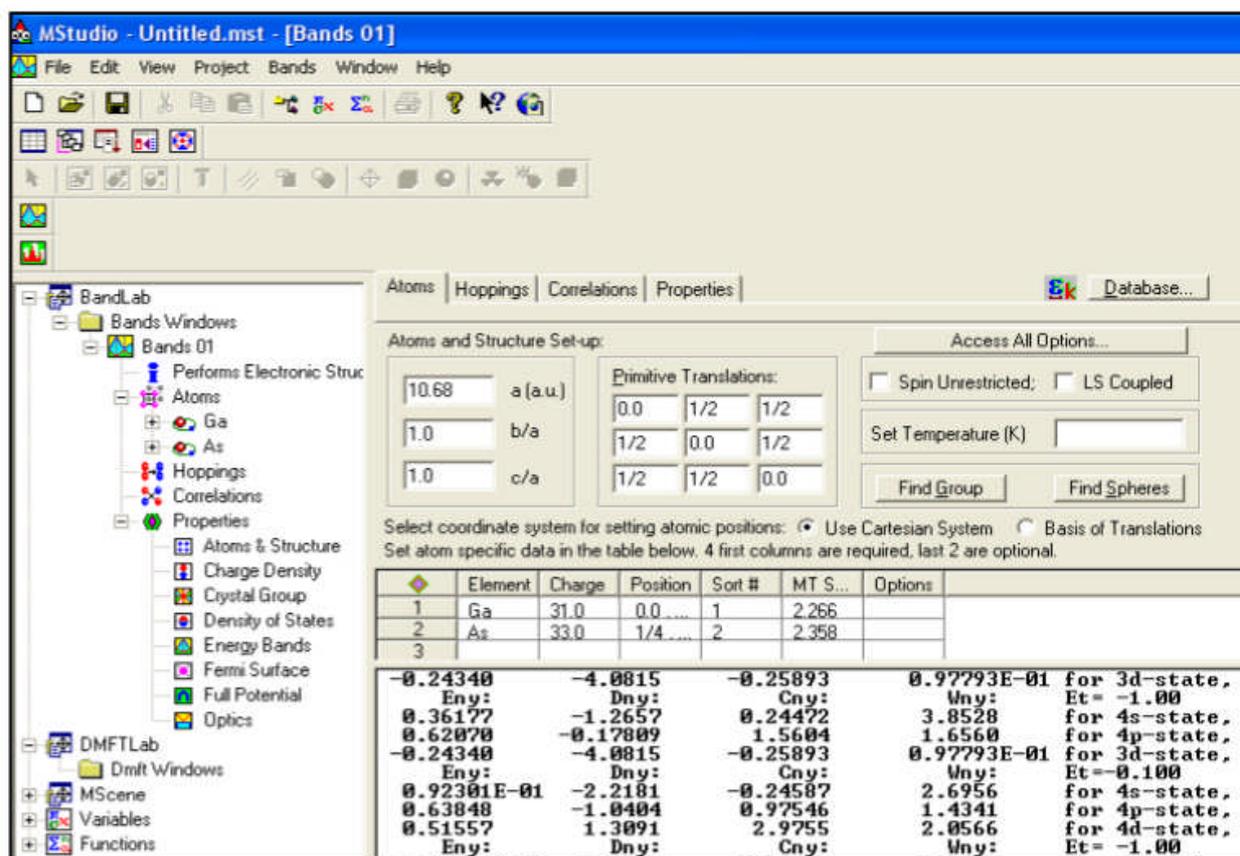


Figure .II. 5 : Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab

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

- (1) calcul du groupe d'espace.
- (2) La structure de bande électronique.

- (3) la densité d'état : Mindlab calcule et visualise densités d'états.
- (4) Hoppings: pour le cas des liaisons fortes.
- (5) les propriétés optiques (E1, E2, et de spectres de perte d'énergie des électrons).
- (6) visualisations 2D de la densité de charge et le Full potentiel.
- (7) visualisation 3D contour de la densité de charge, Full potentiel, les surfaces de Fermi.
- (8) Visualisation de structure cristalline.
- (9) Correction des calculs par la méthode LDA + U pour les systèmes électroniques fortement corrélés.

Bibliographie

- [1] Akila Boumaza, Mémoire de doctorat, «Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et thermiques des ternaires et quaternaires à base d'éléments II-VI», Université Badji Mokhtar, Annaba (2014).
- [2] F. Bassani and G. Pastori Parravicini, in *Electronic States and Optical Transition in Solids*, edited by B. Pamplin and R. Ballinger (Pergamon Press, 1975).
- [3] P. Hohenberg, and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev. B* 136:864, 1964.
- [4] N. D. Mermin, "Thermal properties of the inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.* 137: A1441-1443, 1965.
- [5] W. Kohn, L. J. Sham, «Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev. A* 140 1133, 1965.
- [6] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23: 542-548, 1927.
- [7] E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome," *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6: 602-607, 1927.
- [8] P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom," *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26:376-385, 1930.
- [9] G. Kresse D. Joubert, *Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys.* 59 (1999), 3,1758-1775.
- [10] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt L. Nordstrom, *Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys.* 64, 19, 1951341-1951349(2001).
- [11] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka J. Luitz, « *WIEN2k* », Vienna University of Technology (2001).
- [12] A. Aouina, Mémoire de magister, « *Rôle du rayonnement dans l'élaboration et l'étude de nano agrégats semi-conducteurs de ZnS* », Université Constantine.
- [13] P. Riblet, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1995).
- [14] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Phys. Rev. Lett.* 45: 566, 1980.
- [15] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048, 1981.
- [16] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, "Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems," *Phys. Rev. Lett.* 22:807, 1969.
- [17] J. P. Perdew and K. Burke, "Comparison shopping for a gradient-corrected density functional," *Int. J. Quant. Chem.* 57:309-319, 1996.
- [18] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs, and G. Rajagopal, "Quantum Monte Carlo

simulations of solids,” *Rev. Mod. Phys.* 73:33-83, 2001.

[19] W. G. Aulber, L. Jonsson, and J. W. Wilkins, “Quasiparticle Calculations in solids,” *Solid State Physics*, 54:1-218, 2000.

[20] E. Engel, S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 13164(1993).

[21] WWW.physics.ucdavis.edu/mindlab/

Chapitre III

Résultats et discussions

III-Résultats et discussions

III-1-introduction

La connaissance des propriétés physiques d'un matériau est important pour comprendre ses caractéristiques pour ses applications fonctionnelles. Dans notre étude actuelle, nous présentons nos calculs sur les propriétés structurales, mécaniques, électroniques et optiques de ces composés dans leurs phases (Hg_2CuTi , Cu_2MnAl) respectivement pour comprendre profondément le comportement des composés (La_2RuPb , Sc_2RuPb , LaScRuPb , ScLaRuPb).

Ces calculs sont effectués pour déterminer les transitions de la phase de ces structures et d'autres propriétés importantes de l'état fondamental. En outre, les structures de bandes électroniques sont déterminées en particulier pour comprendre les caractéristiques des (TI). Pour réaliser cette étude, notre calcul a été effectué en utilisant la méthode orbitale linéaire à muffin-étain linéaire (FP-LMTO), telle qu'elle est mise en œuvre dans le code informatique (LmtART), dans le cadre de la théorie fonctionnelle de densité (DFT) à l'aide du local Approximation de densité (LDA). D'après notre connaissance, aucun travail théorique ou expérimental sur les états électroniques et les propriétés de ces alliages Heusler n'a été effectué.

III-2. Détails du calcul

Les propriétés physiques des matériaux tels que les structures électroniques peuvent être déterminées par plusieurs méthodes. Parmi les méthodes ab-initio les plus connues, on peut citer la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) [1, 2] et l'orbitale linéaire en muffin-étain linéaire (FP-LMTO) [3,4]. Il peut être utilisé pour résoudre les équations (DFT) [5, 6] qui est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace depuis plusieurs années. En outre, son avantage réside dans le fait qu'il peut traiter un grand nombre d'atomes. Ce dernier est actuellement composé de centaines et pourrait atteindre une centaine de milliers dans les prochaines années. Les calculs rapporté ici ont été effectués en utilisant la méthode (FP-LMTO) conçue dans le (DFT) intégrée dans (code LmtART MStudio MindLab 5), développée par SY Savrasov[7], en utilisant Perdew-Wang (PW) [8] le Paramétrage reporté dans le tableau suivant :

Compounds Atom	X=0	X=1		X=2
	Sc ₂ RuPb	LaScRuPb	ScLaRuPb	La ₂ RuPb
La		2.869	2.908	2.929
Sc	2.714	2.813	2.693	
Ru	2.687	2.869	2.693	2.901
Pb	2.741	2.813	2.908	2.956

Table 1. RMT (a.u.) des atomes de La, Sc, Ru et Pb pour les composés La_xSc_{2-x}RuPb.

Pour le potentiel d'échange et de corrélation (XC) (énergie / potentiel), une partie des calculs d'énergie totale a été calculée en utilisant l'approximation de densité locale (LDA) [9]. Cette version de (FP-LMTO) comprend des améliorations importantes par rapport aux versions précédentes de la méthode (LMTO). Il n'y a pas d'approximation de la forme imposée à la densité de charge / potentiel de cristal. De plus, dans ce schéma de calcul, appelé (FP-LMTO), pour la commodité mathématique, la cellule de l'unité cristalline est divisée en la région des sphères muffin-étain (MT) et la région interstitielle (IR), et les deux régions sont traitées sur la même qui résulte de l'amélioration de la précision des résultats des valeurs propres. De plus, dans cette approche, une base plus complète est utilisée. Dans les sphères (MT), les fonctions de base sont décrites sous forme de solutions numériques de l'équation Schrödinger radiale multipliée par des harmoniques sphériques pour la partie sphérique du potentiel où dans les régions (IR), les fonctions de base sont décrites en termes de Fourier séries. Pour exécuter des calculs pour les composés (La₂RuPb, LaScRuPb, Sc₂RuPb, ScLaRuPb), à l'intérieur des sphères (MT), la densité de charge et le potentiel correspondant ont été illustrés, jusqu'à ($l_{\max} = 6$), au moyen des harmoniques sphériques. L'intégration des k-points a été exécutée en utilisant la méthode du tétraèdre [10] sur le bord irréductible de la première zone de Brillouin en utilisant une grille (K, point 10), alors que pour les calculs précis de l'énergie totale et la densité de charge, le critère de convergence jusqu'à (10^{-5}) est réalisé de manière autonome.

III-3. Résultats et discussion

III-3.1. Propriétés structurelles

Dans cette sous-section, nous avons d'abord calculé les propriétés structurelles des alliages Heusler (La_2RuPb , Sc_2RuPb , LaScRuPb , ScLaRuPb) et a examiné les deux phases de structure (Hg_2CuTi , Cu_2MnAl) respectivement en déterminant la constante de réseau d'équilibre en utilisant la procédure de minimisation de l'énergie totale (à $T = 0\text{K}$). L'optimisation du volume de la cellule unitaire a été effectuée en calculant l'énergie totale en fonction du volume (V). Pour obtenir la constante de réseau en équilibre et le module en volume, la variation de l'énergie totale (E_{TOT}) avec le volume (V) est ajustée par l'équation d'état de Murnaghan [11, 12]:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{B'} \frac{1}{B' - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B' - 1} \quad (1)$$

Afin de déterminer les (E_0 , V_0 , B') et (B_0), où (E_0) est l'énergie totale de l'état, (V_0) est le volume de cellule unitaire optimisé et (B_0) et (B') sont Le module de compressibilité et son dérivé de pression.

Nos valeurs et autres données des constantes de réseau optimisées pour les quatre composés sont listées dans le tableau 2:

Compound	Calculation	a_0 (Å)	Energy E(Ry/unit cell)
La₂RuPb	Other(Theory) [13]	7.3470 [GGA]	/
	Our calcul	7.1597 [LDA] type-x	-84854.7606
		7.3962 [LDA] type L ₂₁	-84854.71837
		7,338 [GGA]type-x 7.5746	-84911.68004
		[GGA] type L ₂₁	-84911.6587
Experimental	/	/	
Sc₂RuPb	Other(Theory) [13]	6.6705 [GGA]	/
	Our calcul	6.6342 [LDA] type-x	-53939.81095
		6.7263 [LDA] type L ₂₁ -	-53939.82301
		6.7934 [GGA] type-x	-53978.00554
		6.7237 [GGA] type L ₂₁ -	-53939.82461
Experimental	/	/	
ScLaRuPb	Other(Theory)	/	/
	Our calcul	6.8462 [LDA] type-x	-69397.2940
		7.077458 [LDA] type L ₂₁	-69397.25038
Experimental	/	/	
LaScRuPb	Other(Theory)	/	/
	Our calcul	6.9452[LDA] type-x	-69397.2404
		7.08159[LDA]type L ₂₁	-69397.2518
Experimental	/	/	

Tableau. 2. Les constantes de réseau d'équilibre a_0 (Å) et l'énergie totale E (Ry / cellule unitaire) pour les 4 composés (La₂RuPb, Sc₂RuPb, LaScRuPb, ScLaRuPb).

Nos constantes de réseau calculées pour (La₂RuPb, Sc₂RuPb) sont en accord avec la valeur théorique donnée dans le tableau par l'approximation (GGA) et, à notre connaissance, aucune donnée expérimentale n'a été rapportée pour les composés (La₂RuPb, Sc₂RuPb).

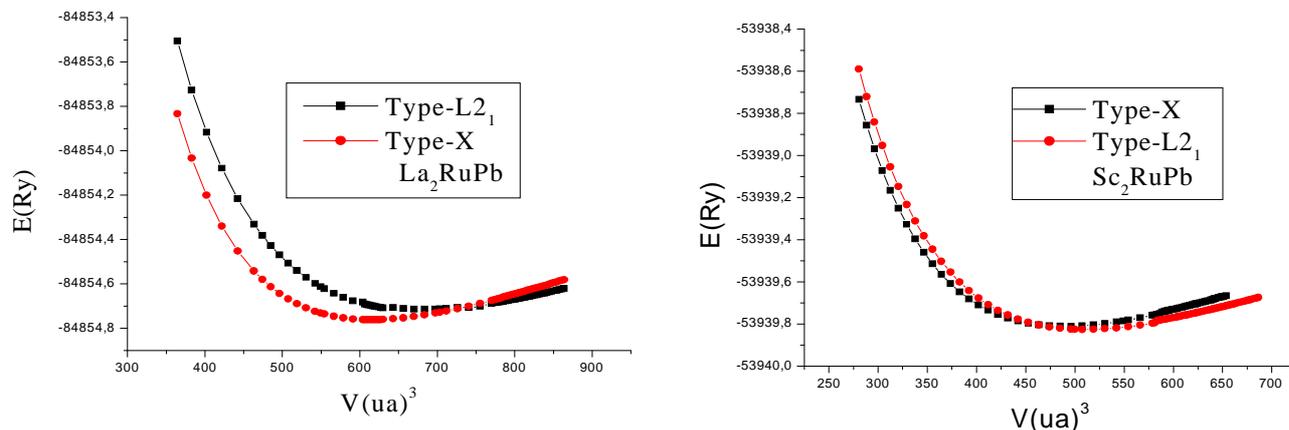


Fig. 1. Indique la variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés (La_2RuPb , Sc_2RuPb) dans les structures de type (Hg_2CuTi , Cu_2MnAl) respectivement.

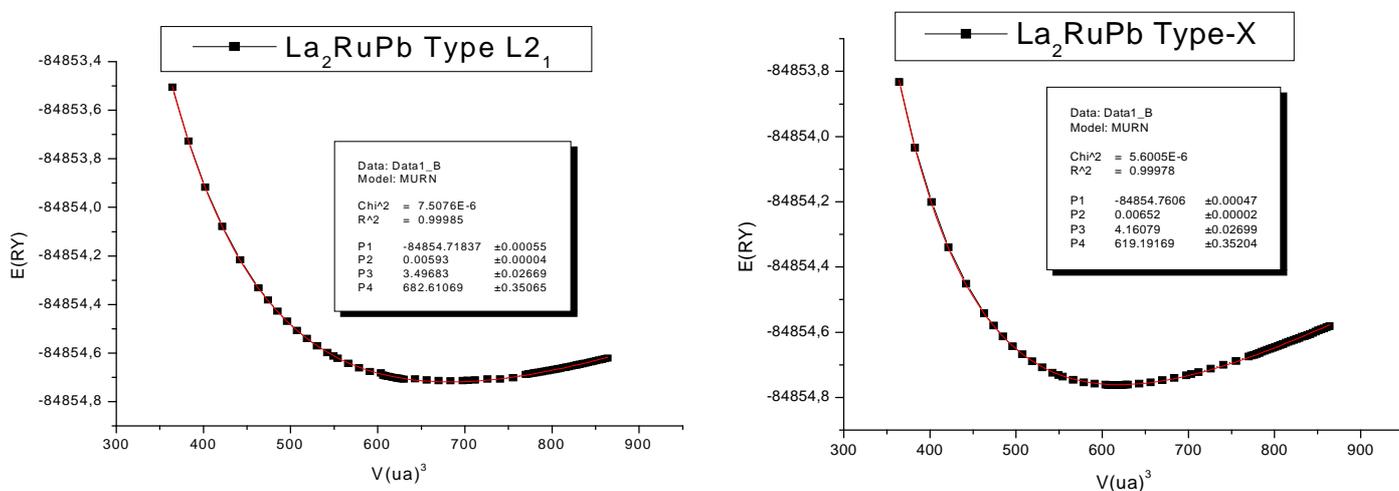


Fig. 2. Indique la variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés (La_2RuPb ,) dans les structures de type (Hg_2CuTi , Cu_2MnAl) respectivement.

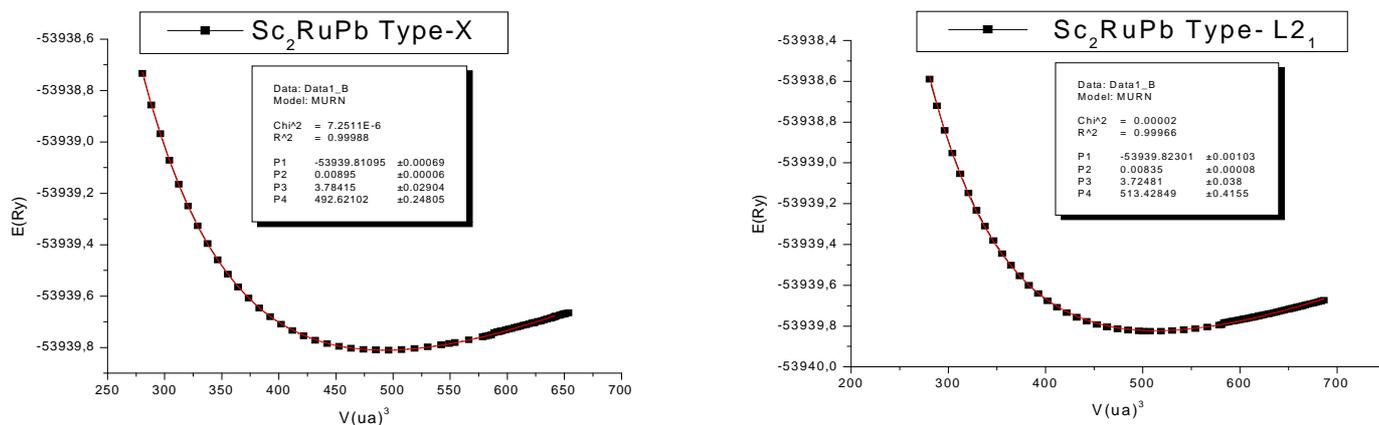


Fig. 3. Indique la variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés (Sc_2RuPb ,) dans les structures de type (Hg_2CuTi , Cu_2MnAl) respectivement.

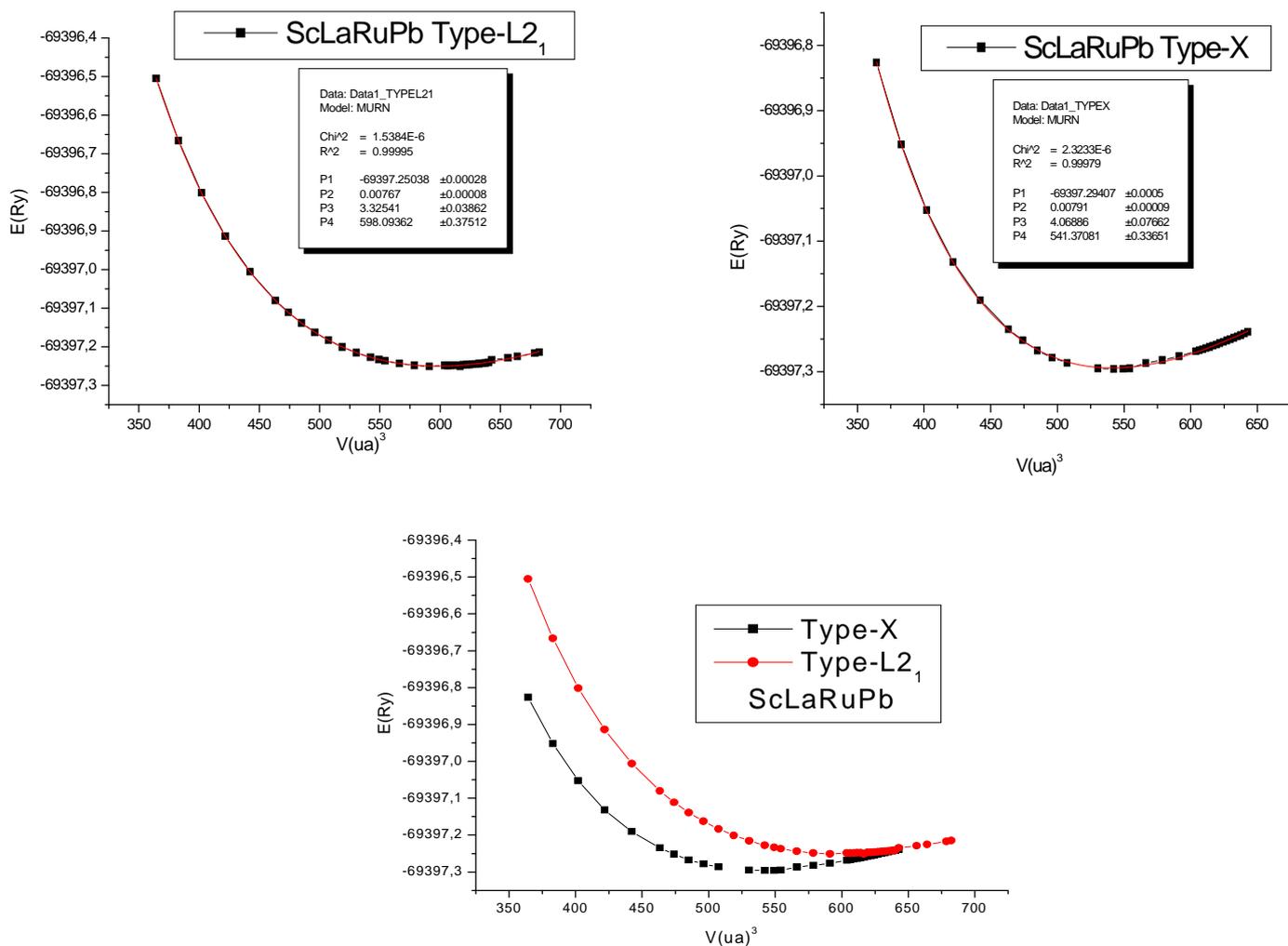


Fig. 4. Indique la variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés (ScLaRuPb,) dans les structures de type (Hg₂CuTi, Cu₂MnAl) respectivement.

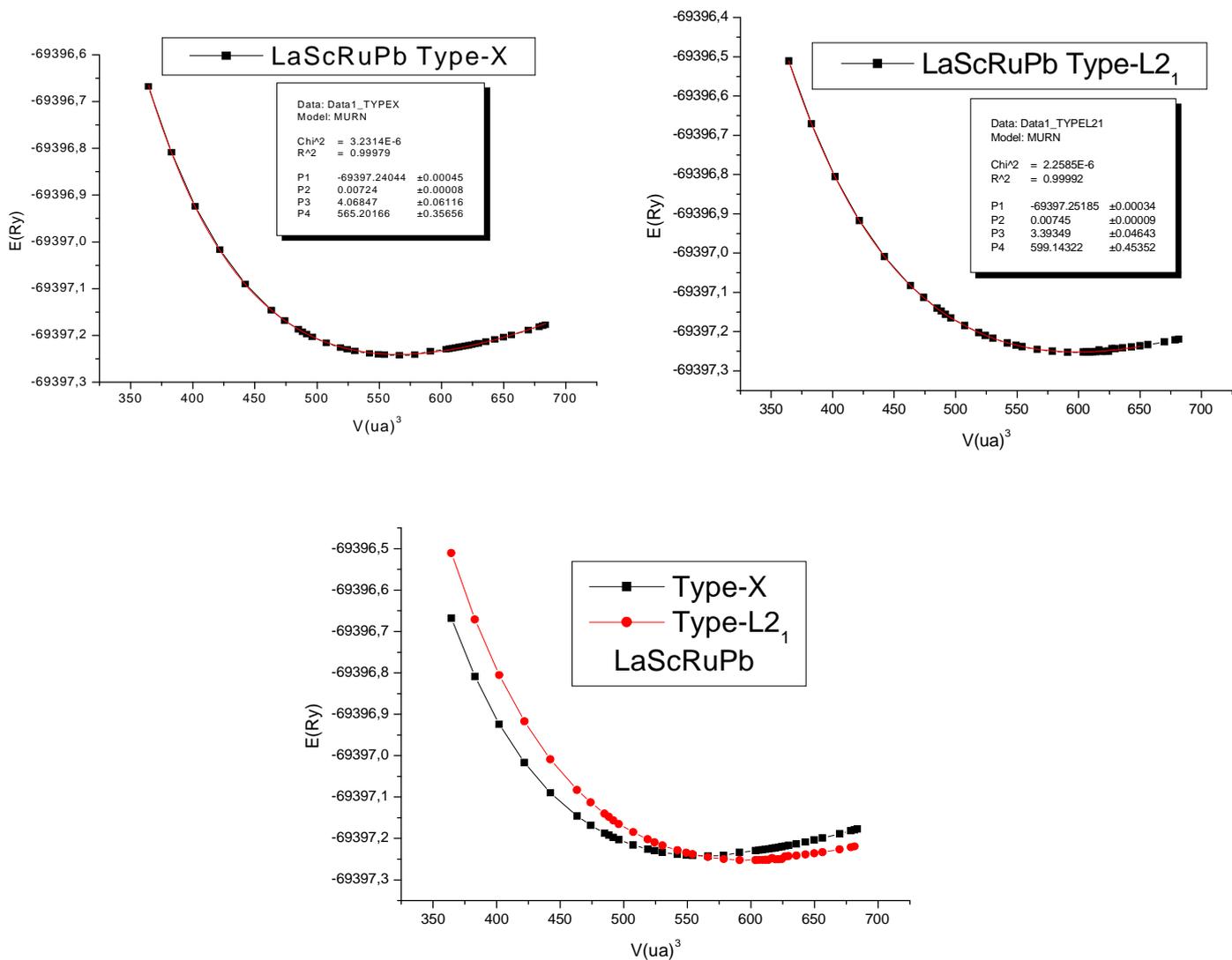


Fig. 5. Indique la variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés (LaScRuPb,) dans les structures de type (Hg₂CuTi, Cu₂MnAl) respectivement.

Les valeurs obtenues pour la ($a = \sqrt[3]{4V_0}$), (E_0 , V_0 , B') et (B_0) sont listés dans le tableau 3. À notre connaissance, il n'y a pas de données disponibles dans la littérature scientifique Par rapport à nos résultats obtenus.

System	structure-type	a	V_0	B_0	B'	E_0
La ₂ RuPb	Hg ₂ CuTi	7.1597	95.844	93.4167	4.16079	-84854.7606
	Cu ₂ MnAl	7.3962	101.1500	87.171	3.49683	-84854.71837
Sc ₂ RuPb	Cu ₂ MnAl	6.7263	76.0796	127.6952	4.05872	-53939.82301
	Hg ₂ CuTi	6.6342	72.9971	131.565	3.78415	-53939.81095
LaScRuPb	Hg ₂ CuTi	6.94529	83.6686	109.515	4.06847	-69397.24044
	Cu ₂ MnAl	6.9452	83.7518	106.428	4.06847	-69397.24044
ScLaRuPb	Hg ₂ CuTi	6.846227	80.22207	116.277	4.06886	-69397.29407
	Cu ₂ MnAl	7.0774	88.62601	112.749	3.32541	-69397.25038

Tableau 3. Le paramètre de réseau d'équilibre calculé (a_0 (Å), le volume de cellule primitive (V_0) (Å³), le module de masse (B_0) (GPa), sa dérivée de pression (B') et l'énergie d'équilibre (E_0) (Ryd) pour les composés (La₂RuPb, Sc₂RuPb, LaScRuPb, ScLaRuPb) dans les structures de type (Hg₂CuTi, Cu₂MnAl) respectivement avec l'approximation LDA.

Comme le montre la figure 2, la structure de type (Hg₂CuTi) est la phase la plus stable pour le composé (La₂RuPb) à zéro pression car le passage de la courbe (E (V)) de la phase (Hg₂CuTi) est avant la courbe de la phase (Cu₂MnAl) pour les valeurs d'énergie les plus faibles, tandis que le composé (Sc₂RuPb) (figure 3) est favorisé dans la phase inversée (Cu₂MnAl) et pour LaScRuPb (figure 4) et stable dans la phase (Cu₂MnAl) tandis que le composé (ScLaRuPb) (figure 5) est favorisé dans la phase inversée (Hg₂CuTi).

En ce qui concerne les valeurs avancées et les valeurs décrites dans le tableau ci-dessus, et qu'il n'y avait pas de valeurs théoriques ou expérimentales pour les comparer à notre connaissance, nous

croyons que ces valeurs que nous avons trouvées sont cohérentes avec celles qui seront trouvées dans le futur par d'autres lors de l'étude des deux composés de cette manière ou d'autres façons. Les calculs des propriétés structurelles des deux phases de structures sont fiables. Ces valeurs encouragent le travail expérimental futur pour collaborer à nos résultats calculés

III-3-2 Propriétés Élastiques

L'étude des propriétés mécaniques du matériau est très importante pour les applications pratiques. Les propriétés élastiques d'un solide dépendent de ces constantes élastiques qui établissent un lien entre le comportement mécanique et dynamique d'un cristal et donnent des informations importantes sur la nature des forces qui fonctionnent dans le solide. En particulier, les constantes élastiques sont des quantités macroscopiques reliant des solides homogènes qui fournissent des informations sur la stabilité, la rigidité et l'anisotropie des matériaux. L'effet de la pression hydrostatique nous permet de comprendre les interactions interatomiques; La stabilité mécanique et les mécanismes de transition de phase, les contraintes aux déformations permettent d'évaluer la vitesse de propagation des sangles élastiques de l'onde et peuvent être utilisées pour évaluer certaines propriétés mécaniques telles que la ductilité / fragilité, la chaleur spécifique, la dureté, le point de fusion, la température de Debye, Coefficient de dilatation thermique [14]. En outre, le bulk, le module de cisaillement, le module de Young et le rapport de Poisson peuvent être dérivés de constantes élastiques et sont essentiels pour déterminer la résistance des matériaux [15].

Dans cette étude, les constantes élastiques du second ordre C_{ij} pour les composés (La_2RuPb , Sc_2RuPb) dans la structure de type (Hg_2CuTi , Cu_2MnAl) ont respectivement été calculées en utilisant les relations contrainte-déformation. Pour obtenir les valeurs C_{ij} , les calculs d'énergie totale sont effectués en ce qui concerne les contraintes conservant le volume en suivant l'approche Mehl [16] comme décrit dans (REF [17]). Pour illustrer le comportement mécanique d'un cristal cubique et pour satisfaire aux critères de stabilité, connus sous le nom de critères de Huang de Born, seules trois constantes élastiques; (C_{11} , C_{12}) et (C_{44}) sont suffisantes [18] pour une sécurité positive de la matrice de rigidité. Les conditions bien connues pour la stabilité mécanique pour les cristaux cubiques sont: ($C_{44} > 0$, $C_{11} > C_{12}$), ($C_{11} + 2C_{12} > 0$) [19]. Pour obtenir les paramètres structurels en volume, nous avons utilisé les valeurs moyennes de l'approximation de Voigt (le module de cisaillement de Voigt (GV) [20] et l'approximation de Reuss (module de cisaillement de Reuss (Gr) [21]).

Pour la recherche de la dureté du matériau, les propriétés élastiques, par exemple le module de masse (B), le module de cisaillement Voigt-Reuss-Hill (G_{VRH}) [22] et le facteur élastique anisotropie Zener (A) [23] sont donnés par les formules suivantes pour le cristal cubique:

$$B_v = B_r = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (2)$$

$$B = \frac{B_r + B_v}{2} \quad (3)$$

$$G_v = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (4)$$

$$G_r = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \quad (5)$$

$$G_{VRH} = \frac{G_r + G_v}{2} \quad (6)$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (7)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (8)$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (9)$$

Le Table. 4. montre l'ensemble des valeurs calculées par l'approximation de la densité locale (LDA) pour les constantes élastiques et les modules élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44}), le module

Young (E), le module de cisaillement (G), le rapport de Poisson (ν) Et le paramètre Anisotropie (A), le rapport (B / G)).

On peut remarquer que, dans le cas des composés en question (La_2RuPb , Sc_2RuPb), chaque constante élastique est conforme aux critères ci-dessus. En outre, le module de masse satisfait un critère ($C_{12} < B < C_{11}$) [24], ce qui signifie que les deux composés est mécaniquement stable dans des conditions ambiantes avec une déformation élastique dans les deux structures (Hg_2CuTi , Cu_2MnAl) respectivement.

Le rapport de Poisson joue un rôle important dans la distinction entre chacun des matériaux covalents et Mod ion comme une petite valeur du rapport de Poisson sur ($\nu = 0,1$) caractérisent les matériaux covalents, et environ ($\nu = 0,25$) caractérisent les matériaux ioniques [25,26], Dans cette étude, notant que les valeurs du ratio Poisson calculé (ν) dans les deux types de structures des deux composés sont supérieures à la valeur critique (0, 25) des matériaux ioniques, ce qui signifie que ces matériaux sont ioniques.

En outre, pour comprendre la nature ductile et fragile de tout composé, nous nous référons à Frantsevich et co-auteurs [27] qui distinguent la ductilité et la fragilité des matériaux par le rapport (B / G).

Frantsevich [27] relie également le comportement (ductilité / fragilité) à la valeur du ratio de Poisson (ν) où pour les matériaux fragiles, (ν) est inférieur à (0,33), et sinon le matériau se comporte de manière ductile.

La valeur calculée du rapport de Poisson, (ν) pour (La_2RuPb) est inférieure à (0,33), qui classe également ce composé comme matériau fragile dans la structure de type (Hg_2CuTi), mais pour (Sc_2RuPb), le (ν) est supérieur à (0,33), de sorte que ce composé se comporte de manière ductile dans la structure de type (Cu_2MnAl).

Pour le rapport (B / G), la valeur critique qui sépare les matériaux ductiles et fragiles est autour (2,76).

Si le rapport (B / G) est supérieur à (2.76), le matériau se comporte de manière ductile. Sinon, le matériau se comporte de manière fragile.

Les valeurs calculées du rapport (B / G) sont (2.4048, 2.6879) dans la structure de type (Hg_2CuTi , Cu_2MnAl) pour les deux composés (La_2RuPb , Sc_2RuPb) respectivement, où ces valeurs sont

inférieures à la valeur critique de (2.76), Indiquant ainsi la nature fragile de ces matériaux dans ces structures.

Mais si nous utilisons le critère de Pugh (B / G) [28] qui sépare la ductilité et la fragilité des matériaux d'une valeur de (1,75), ces composés peuvent être classés comme des matériaux ductiles avec ce critère.

Ces résultats ne restent que des études théoriques, que nous espérons réfuter la validité par des études expérimentales dans un proche avenir.

Pour comprendre le degré anisotrope élastique appartenant à ce composite, nous devons connaître la valeur du facteur anisotrope (A) de ce composite, l'anisotropie élastique (A) a une implication importante dans la science industrielle pour détecter les microfissures dans les matériaux.

Où: 1. Si la valeur de (A = 1), le composite est considéré comme isotrope [29, 30].

2. Tout écart par rapport à la valeur de l'unité pour (A) (Haut / Bas (A <1 ou A > 1)), le composite est considéré comme anisotrope.

C'est donc à travers les valeurs indiquées dans le Tableau 4 pour le facteur cisaillement anisotrope (A) et calculé par l'approximation (LDA), pour les composites (La₂RuPb, Sc₂RuPb) dans les deux phases '(Hg₂CuTi, Cu₂MnAl) respectivement. Ils montrent un comportement anisotrope et possèdent une faible probabilité de développer des microfissures ou des défauts structurels pendant leur processus de croissance.

parameter	La ₂ RuPb	Sc ₂ RuPb
	Dans le type Hg ₂ CuTi	Dans le type Cu ₂ MnAl
	valeurs	
C ₁₁	117.4	159.3
C ₁₂	88.8	121.5
C ₄₄	79.8	93.3
G	40.888	49.889
E	107.732	133.155
ν	0.3174	0.3345
A	5.58	4.9365
B _r	98.333	134.1
B _v	98.333	134.1
G _r	28.17	36.238
G _v	53.6	63.54
λ	71.074	100.84
B/G	2.4048	2.6879

Tableau. 4. Les constantes élastiques monocristallines calculées C_{ij} (GPa) et le module élastique poly cristallin: module de cisaillement (G) (par GPa), module de cisaillement de Voigt (G_v) par (GPa), module de cisaillement de Reuss (G_r) par (GPa), module de Young (E) par (GPa), Le premier paramètre de Lamé λ

(λ in (GPa)), le ratio de Poisson (ν), le rapport (B / G) et le facteur anisotrope de cisaillement (A) pour les composés (La₂RuPb, Sc₂RuPb) dans les structures de type (Hg₂CuTi, Cu₂MnAl) respectivement.

III-3.3. Propriétés thermiques (température de debye, vitesse du son):

Les propriétés thermiques d'un cristal déterminent les conditions appropriées pour initier et maintenir la qualité de la croissance des cristaux. Pour cela, nous estimons la température de Debye (θ_D), qui est un paramètre fondamental important pour les propriétés thermodynamiques d'un solide, il est étroitement lié à de nombreuses propriétés physiques comme la chaleur spécifique, la température de

fusion et les constantes de rigidité élastique [31]. Être utilisé pour distinguer entre les régions haute et basse température dans les solides où un plus haut (θ_D) implique une plus grande conductivité thermique et la température de fusion. On le trouve dans les équations décrivant les propriétés qui résultent des vibrations atomiques et des théories impliquant des phonons. La détermination de (θ_D) à basse température, à partir de constantes élastiques, sera la même que celle obtenue à partir de mesures de chaleur spécifiques. Comme à basse température, les excitations vibratoires apparaissent uniquement à partir de modes acoustiques, c'est-à-dire lorsque (θ_D) est associé à des vibrations cristallins.

L'une des méthodes standard de calcul de la température de Debye provient de données constantes élastiques, car (θ_D) est proportionnelle à la vitesse moyenne du son (v_m), donc peut être estimée par l'équation classique suivante [32,33]:

$$\theta_D = \left(\frac{h}{k_B} \right) \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (10)$$

Où (h) est la constante de Planck, (k_B) est la constante de Boltzmann, (N_A) est le nombre d'Avogadro, (ρ) est la densité, (M) est la masse molaire et (n) est le nombre d'atomes dans la cellule unitaire.

À partir de mesures de chaleur spécifiques, le (θ_D) peut être calculé par la relation suivante [34-61]:

$$\theta_D = \left(\frac{200}{V^{1/3}} \right) \left(\sqrt{\frac{T_m}{M}} \right) \quad (11)$$

Où (V) le volume molaire dans (cm^3 / mol), (M) est la masse molaire dans (g / mol), et (T_m) le point de fusion à Kelvin ($^\circ \text{K}$).

Pour le matériau poly cristallin, la vitesse moyenne du son (v_m) peut être calculée par la relation suivante [32, 35]:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\left(\frac{1}{3}\right)} \quad (12)$$

Lorsque v_t et v_l représentent les vitesses de transmission transversales et longitudinales, qui sont obtenues en utilisant le module de cisaillement "G", le module de masse "B" et la densité " ρ " en employant l'équation de Navier telle que trouvée dans Réf. [36,37] et est donné ci-dessous:

$$v_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}} \quad (13)$$

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (14)$$

Le **Tableau 5.** montre les résultats calculés de (v_t, v_l, v_m) et le (θ_D) pour les présents composés (La_2RuPb , Sc_2RuPb) dans les phases (Hg_2CuTi , Cu_2MnAl).

À notre connaissance, il n'existe pas d'étude exhaustive disponible dans la documentation antérieure concernant les propriétés de ces composés importants. Par conséquent, nos résultats actuels pourraient être servis comme une prédiction pour une expérience future et d'autres études théoriques pour exposer son potentiel réel pour des applications appropriées à différentes conditions.

On peut observer clairement dans ce tableau que les (θ_D) des composés étudiés se trouvent dans l'ordre suivant ($\text{La}_2\text{RuPb} < \text{Sc}_2\text{RuPb}$) dans la structure de type (Hg_2CuTi , Cu_2MnAl) respectivement. Ce comportement est lié à la liaison atomique de ces matériaux et ceci est dû à la différence observée dans le nombre atomique (Z) des atomes (Sc, La), où le (La) à un grand nombre ($Z = 57$), Par rapport à l'électron (Sc) ($Z = 21$), conduisant à un rayon à augmenter et diminuant ainsi la température.

Compound	Type-structure	v_t	v_l	v_m	(θ_D)
La_2RuPb	Hg_2CuTi	1503.126	2906.234	1682.709	209.226
Sc_2RuPb	Cu_2MnAl	1780.955	3571.375	1998.211	269.598

Tableau 5. La vitesse de calcul longitudinale, transversale et moyenne calculée v_l , v_t et v_m , en m.s^{-1}) et la température de Debye (θ_D , en $^\circ \text{K}$) pour (La_2RuPb , Sc_2RuPb) Composés dans les structures de type (Hg_2CuTi , Cu_2MnAl) respectivement.

III-3.4. Propriétés électroniques et optiques

III-3.4. 1. Propriétés électroniques

Ce qui nous a permis de déterminer les bandes d'énergies de nos matériaux le long des lignes de hautes symétries de la première zone de Brillouin. Rappelons que la première zone de Brillouin de la structure cubique à faces centrées forme d'un octaèdre tronqué. Le centre de la zone de Brillouin est noté Γ , les trois directions de haute symétrie sont $[100]$, $[110]$, $[111]$.

Direction $[100]$: Γ - X (Δ)

Direction $[110]$: Γ - L (Λ)

Direction $[111]$: Γ - K (Σ)

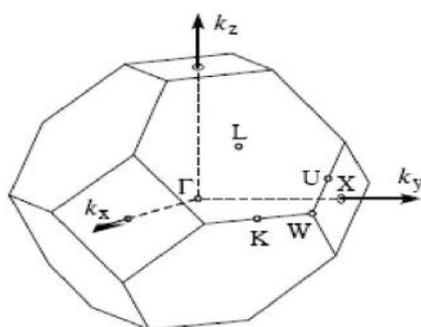


Figure 6. Première zone de Brillouin d'un réseau fcc.

L'étude des propriétés électroniques est très importante car elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liens qui se forment entre les différents atomes du matériau.

En outre, la densité d'état (DOS) est une grande quantité physique importante pour comprendre les propriétés physiques d'un matériau. Il est capable de fournir l'accès aux propriétés électroniques et de transport d'un matériau et peut donner une estimation du nombre de la population des états contraignant et anti-liant ayant une énergie donnée. En outre, il nous permet d'avoir des informations sur la conductivité électronique. En outre, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné dans laquelle la densité électronique est projetée sur des harmoniques sphériques de type p, d ou f. On obtient ainsi des densités d'état partielles qui permettent de déterminer la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal. Les projections de la densité d'état totale dépendent du rayon des sphères sur lesquelles les densités d'état partielles sont projetées et n'accordent donc que des informations qualitatives.

Dans cette section suivante, nous étudions les résultats calculés liés aux propriétés électroniques des composés (La_2RuPb , Sc_2RuPb , LaScRuPb , ScLaRuPb) dans ses phases stables (Hg_2CuTi , Cu_2MnAl)

en calculant la structure de la bande d'énergie électronique à zéro pression le long des points de symétrie principaux dans le Brillouin, ainsi que la densité totale des états (TDOS) et les densités partielles décomposées des états atomiques projetés par le site atomique (PDOS). À cette fin, nous avons injecté le paramètre de maille théorique à l'équilibre précédemment trouvé dans le code (LmtART) en utilisant l'approximation (LDA). La structure de la bande, les parcelles des fonctions (TDOS) et (PDOS) calculées avec (LDA) des composés (La_2RuPb , Sc_2RuPb , LaScRuPb , ScLaRuPb) dans les deux phases cristallographiques (Hg_2CuTi , Cu_2MnAl) sont affichées sur la Figure (11-13 - 15 -17) et la Fig.(12-14-16-18) avec spin. Le niveau de Fermi permet de déterminer les propriétés de conduction d'un matériau. L'intérêt de cette étude est de comprendre la variation de la population électronique près du niveau de Fermi (E_F).

Bien qu'il soit reconnu que les calculs d'écart d'énergie auto-cohérents (DFT) au niveau de la fonction de corrélation d'échange de l'approximation de la densité locale (LDA) sont sévèrement sous-estimés, il ressort clairement de la nature de la structure de la bande de ce composé, comme illustré dans la figure -7 que ce composé (La_2RuPb) est un semi-conducteur avec l'intervalle de bande d'énergie directe dans la valeur suivante (0.6044eV eV) au point (Γ). De plus, nous notons que notre composé présente les niveaux d'énergie de surface en forme de cône de Dirac qui sont responsables des propriétés topologiques des matériaux (TI).

Il est évident que dans la figure -8-b-, la non-existence d'un espace au niveau de Fermi pour la structure des bandes composites (majorité) (Sc_2RuPb) a des intersections métalliques au niveau de Fermi) confirme le comportement métallique fort et indique la présence de caractéristiques conductrices. Alors que, dans la figure -7-a- pour la structure des bandes composites (minoritaires) (La_2RuPb) présentent un comportement à semi-conducteur, cependant, nous notons un écart de bande d'énergie indirect entre les points (K_C , Γ_V) et il prend la valeur suivante (0.398 eV) Et l'intervalle de bande d'énergie directe le long du point ($\Gamma_C - \Gamma_V$) (0.6044eV). À notre connaissance, il n'y a pas de calcul théorique des travaux en explorant les structures de bandes électroniques en utilisant l'approche (LDA) pour les composés (La_2RuPb , Sc_2RuPb) pour le composé LaScRuPb figure-10 dans la phase Hg_2CuTi est un semi-conducteur la même chose pour le composé ScLaRuPb figure-9 dans la même phase.

Nous notons que le profil de bande de la structure de bande calculée pour le composé (La_2RuPb) est similaire à celui obtenu par Zhang et co-auteurs [28] avec une petite différence en raison de l'absence d'orbite de spin dans notre calcul qui joue un rôle essentiel dans le mécanisme d'inversion de bande [3, 4, 38] et surtout, les atomes dans (Y-Z) zinc-blende sont beaucoup plus lourds que ceux de (X-X).

Nous devrions également mentionner comme l'ont expliqué Zhang et al. [13] que dans de tels composés, la topologie de bande est très sensible à la variation de la constante de réseau et contraintes uni axiale.

Le composé (La_2RuPb) présente une différence d'énergie positive entre les bandes (Γ_6) et (Γ_8) ($\Delta E = E_{\Gamma_6} - E_{\Gamma_8}$) qui en fait un semi-conducteur trivial et peut être converti en un semi-conducteur non trivial en incluant le couplage spin-orbite (SOC) et contrôler le degré d'hybridation par une contrainte appropriée (expansion constante du réseau). Nous notons également que nos résultats sont en accord avec Zhang et al [13]. Du spectre (PDOS), on peut déterminer la nature (atome et orbital) des états électroniques qui forment les bandes d'énergie. La figure -11 du (La_2RuPb) montre que le spectre (TDOS) est subdivisé en deux régions majeures: la première région représente la bande de valance montre la contribution moyenne des états (4d) des atomes (Ru) en plus de Faible contribution de (6 p) Etats des atomes (Pb) impliquant dans le composé. La deuxième région représente la bande de conduction et montre une forte contribution des états (4f) des atomes (La) avec une petite contribution des états (4d) des atomes (Ru).

En ce qui concerne le spectre (TDOS) du composé (Sc_2RuPb) représenté sur la Figure -15 qui est l'opposé du premier composé, il peut également être divisé en deux sections principales: La première région représente la bande de valance qui montre le fort Contribution des états (4d) des atomes (Ru) en plus de la faible contribution des états (3d, 6P) des atomes (Sc) et (Pb) respectivement. La deuxième région représente la bande de conduction; Il montre la contribution moyenne des états (3d) des atomes (Sc) avec une faible contribution des états (6P, 4d) des atomes (Pb, Ru) respectivement.

La figure -13 du (LaScRuPb) montre que le spectre (TDOS) est subdivisé en deux régions majeures: la première région représente la bande de conduction montre la contribution forte des états (4f) des atomes (La) en plus de Faible contribution de (3d) Etats des atomes (Ru) impliquant dans le composé. La deuxième région représente la bande de valance et montre une forte contribution des états (4d) des atomes (Ru)

La figure -17 du (ScLaRuPb) montre que le spectre (TDOS) est subdivisé en deux régions majeures: la première région représente la bande de conduction montre la contribution forte des états (3d) des atomes (Sc). La deuxième région représente la bande de valance et montre une forte contribution des états (4f) des atomes (La) plus une contribution moyenne des états (4d) des atomes (Ru)

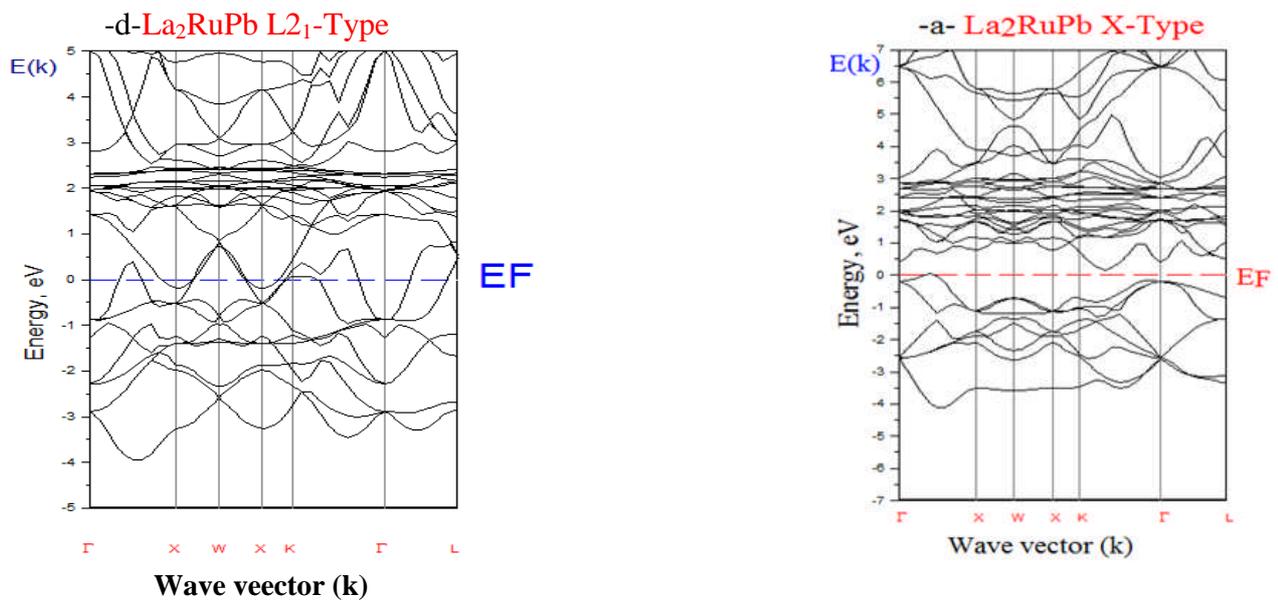


Fig. 7. Les bandes se structurent le long des lignes de symétrie de la zone de Brillouin à la constante de réseau d'équilibre pour le composé (La_2RuPb ,) dans les structures de type (Hg_2CuTi , Cu_2MnAl).

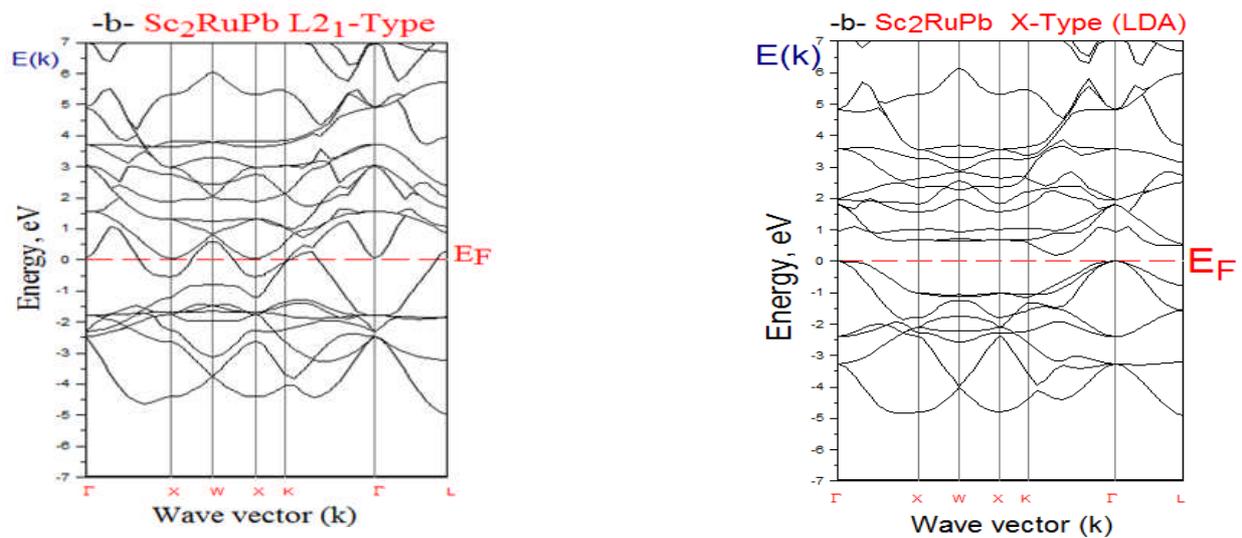


Fig. 8. Les bandes se structurent le long des lignes de symétrie de la zone de Brillouin à la constante de réseau d'équilibre pour le composé (Sc_2RuPb ,) dans les structures de type (Hg_2CuTi , Cu_2MnAl).

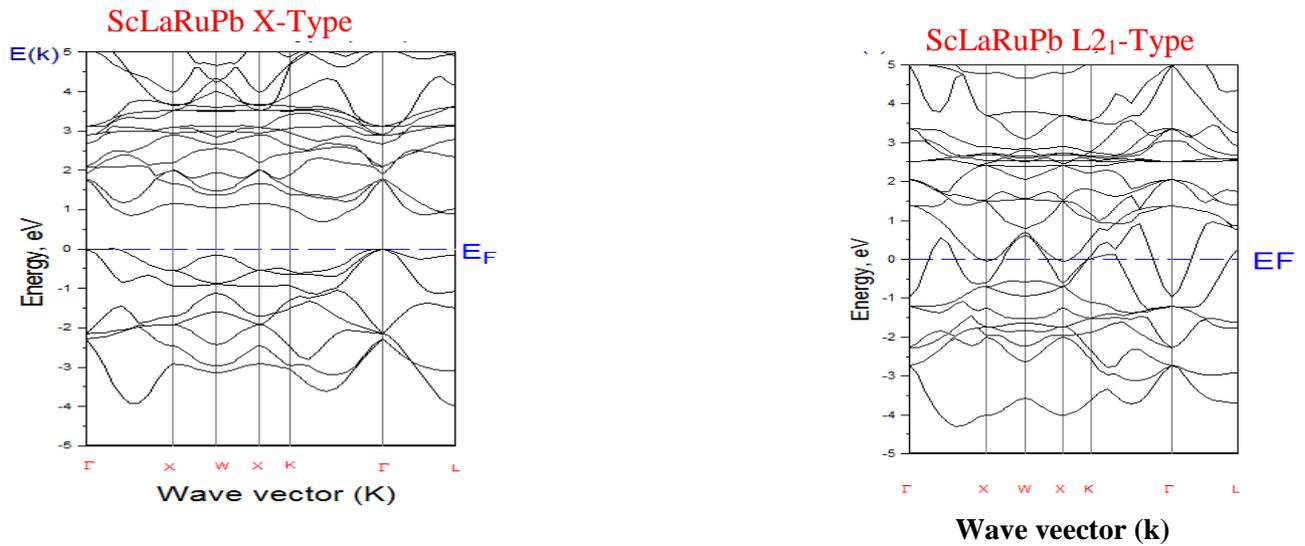


Fig. 9. Les bandes se structurent le long des lignes de symétrie de la zone de Brillouin à la constante de réseau d'équilibre pour le composé (ScLaRuPb,) dans les structures de type (Hg₂CuTi, Cu₂MnAl).

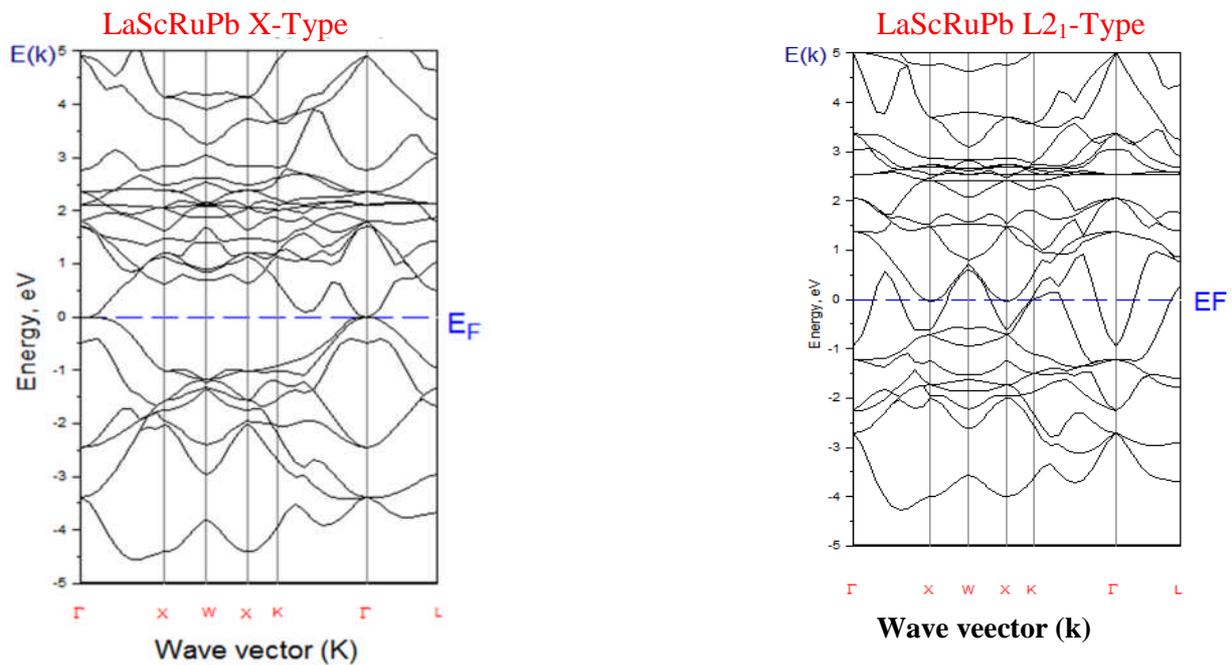


Fig. 10. Les bandes se structurent le long des lignes de symétrie de la zone de Brillouin à la constante de réseau d'équilibre pour le composé (LaScRuPb,) dans les structures de type (Hg₂CuTi, Cu₂MnAl).

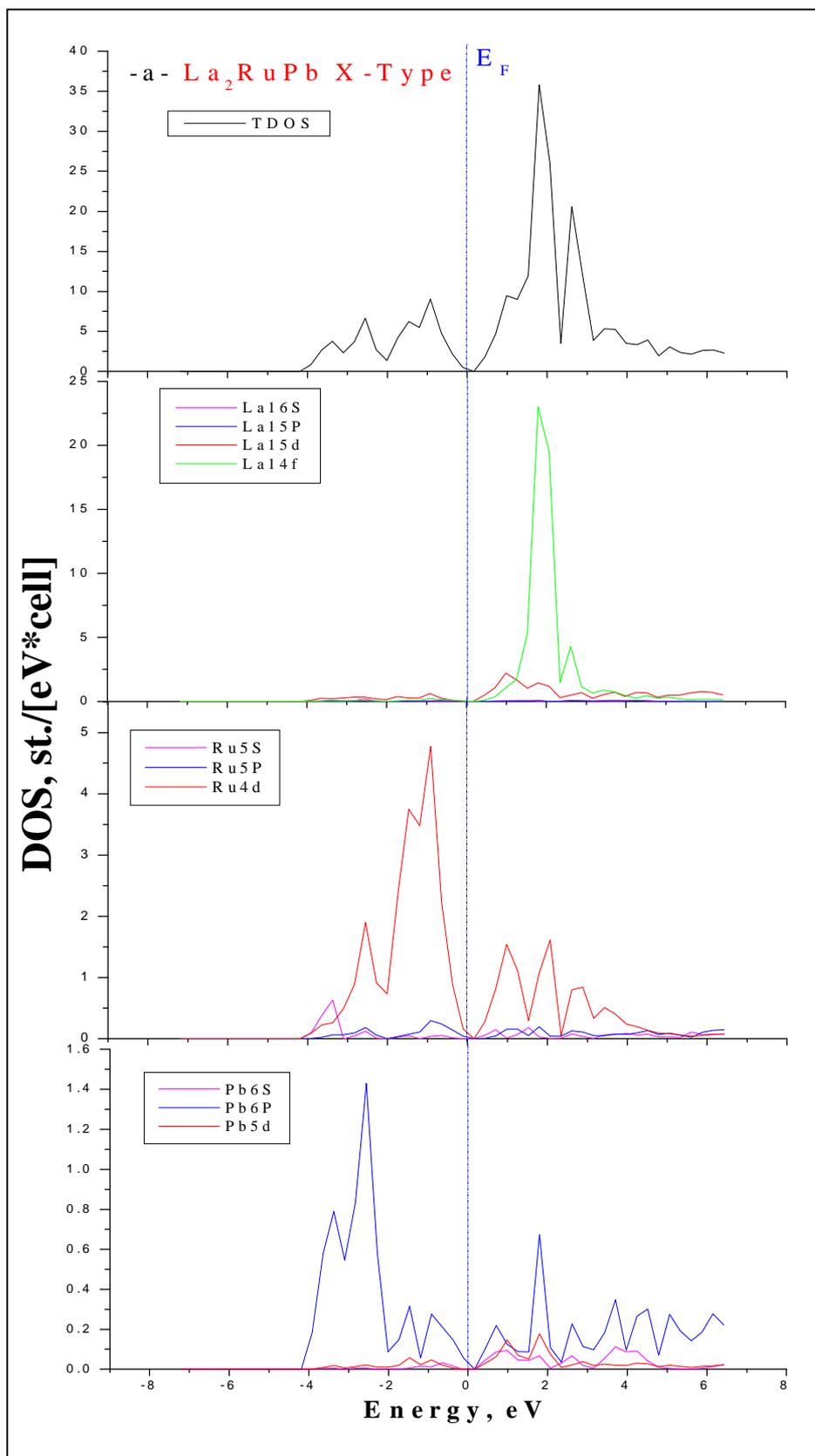


Fig. 11. La densité totale de l'état (TDOS) et la densité partielle de l'état (PDOS) pour le matériau (La_2RuPb) dans la structure de type (Hg_2CuTi).

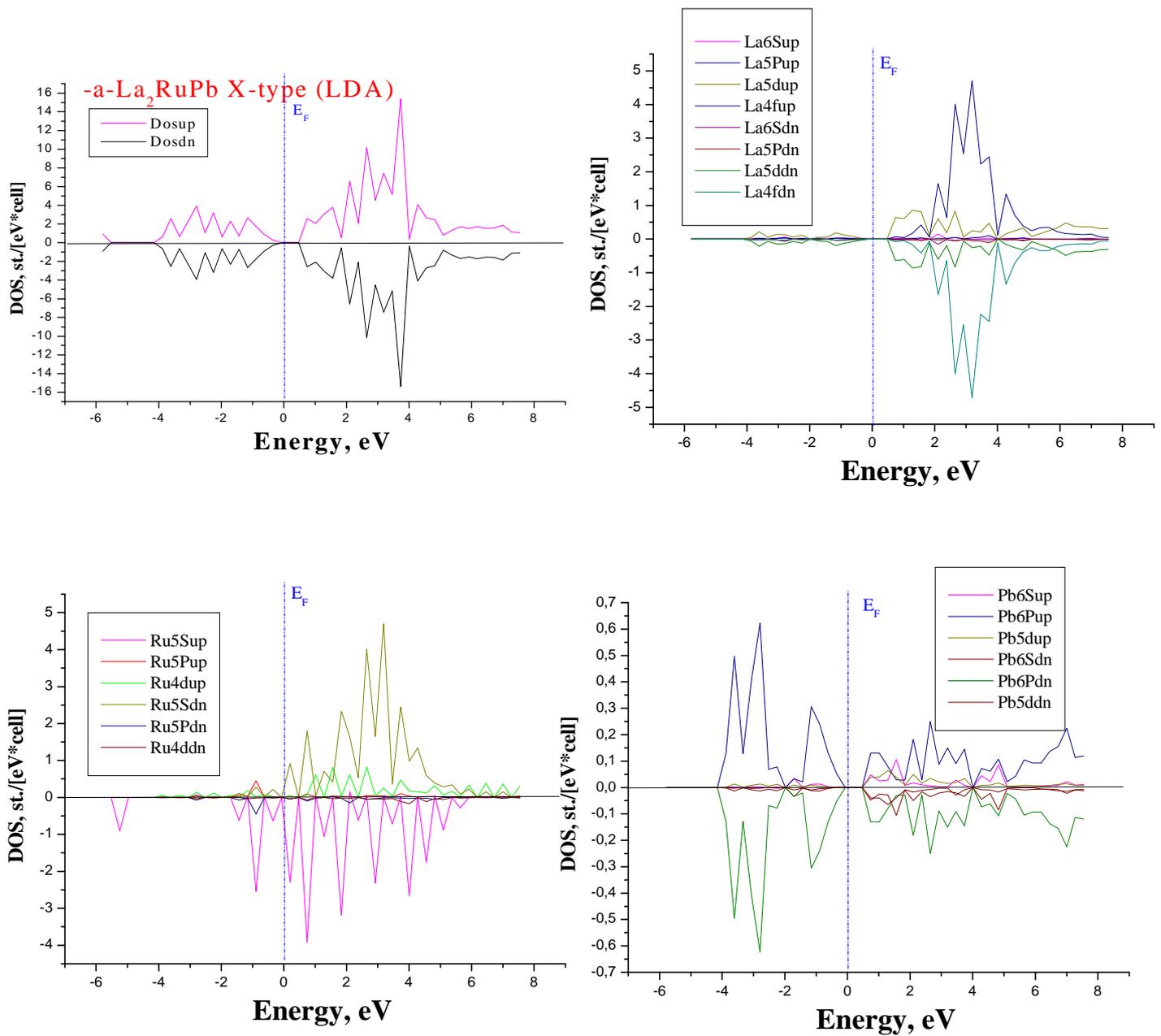


Fig. 12. La densité totale de l'état (TDOS) et la densité partielle de l'état (PDOS) pour le matériau (La_2RuPb) dans la structure de type (Hg_2CuTi) avec spin.

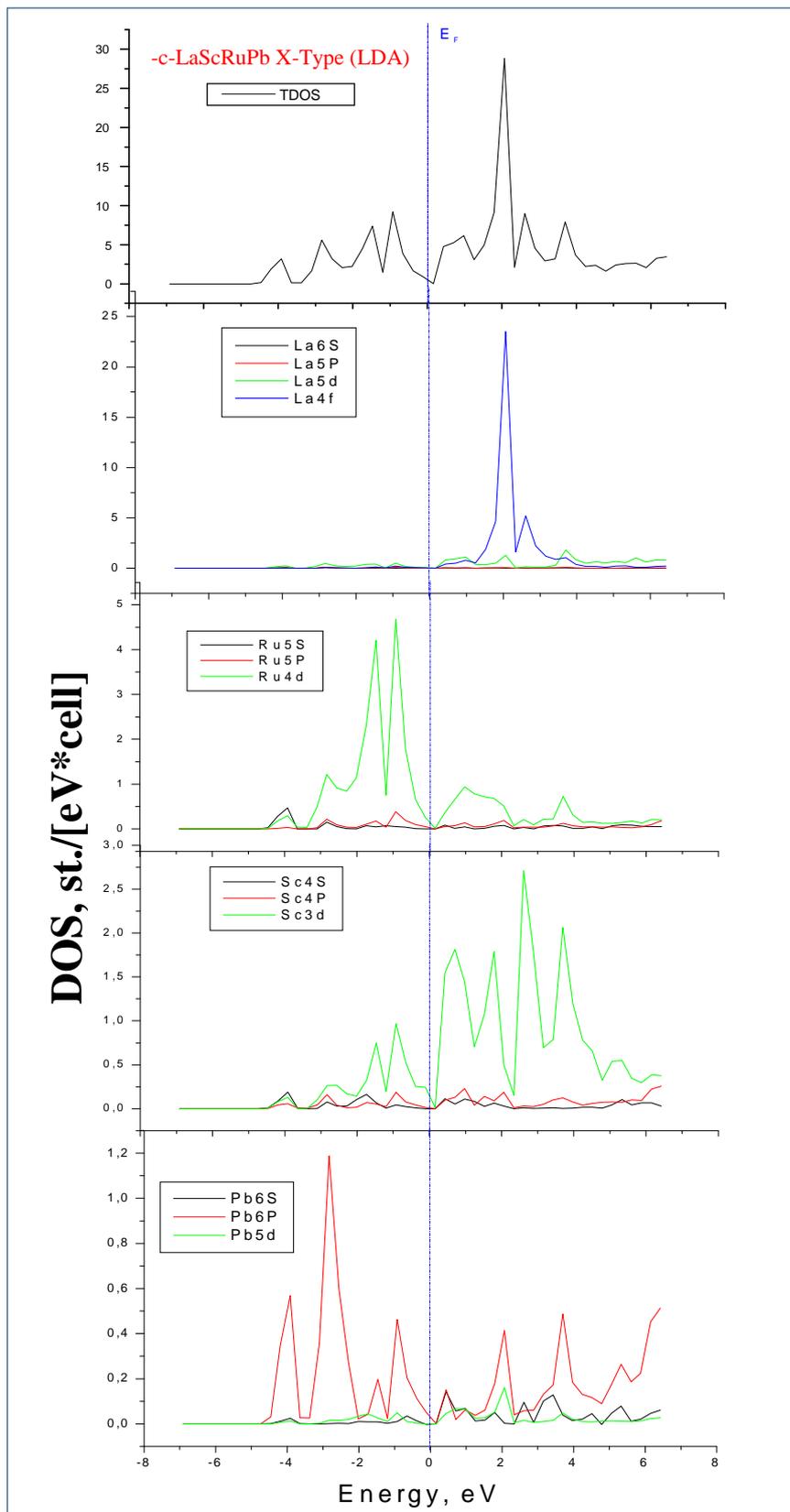


Fig. 13. La densité totale de l'état (TDOS) et la densité partielle de l'état (PDOS) pour le matériau (LaScRuPb) dans la structure de type (Hg₂CuTi)

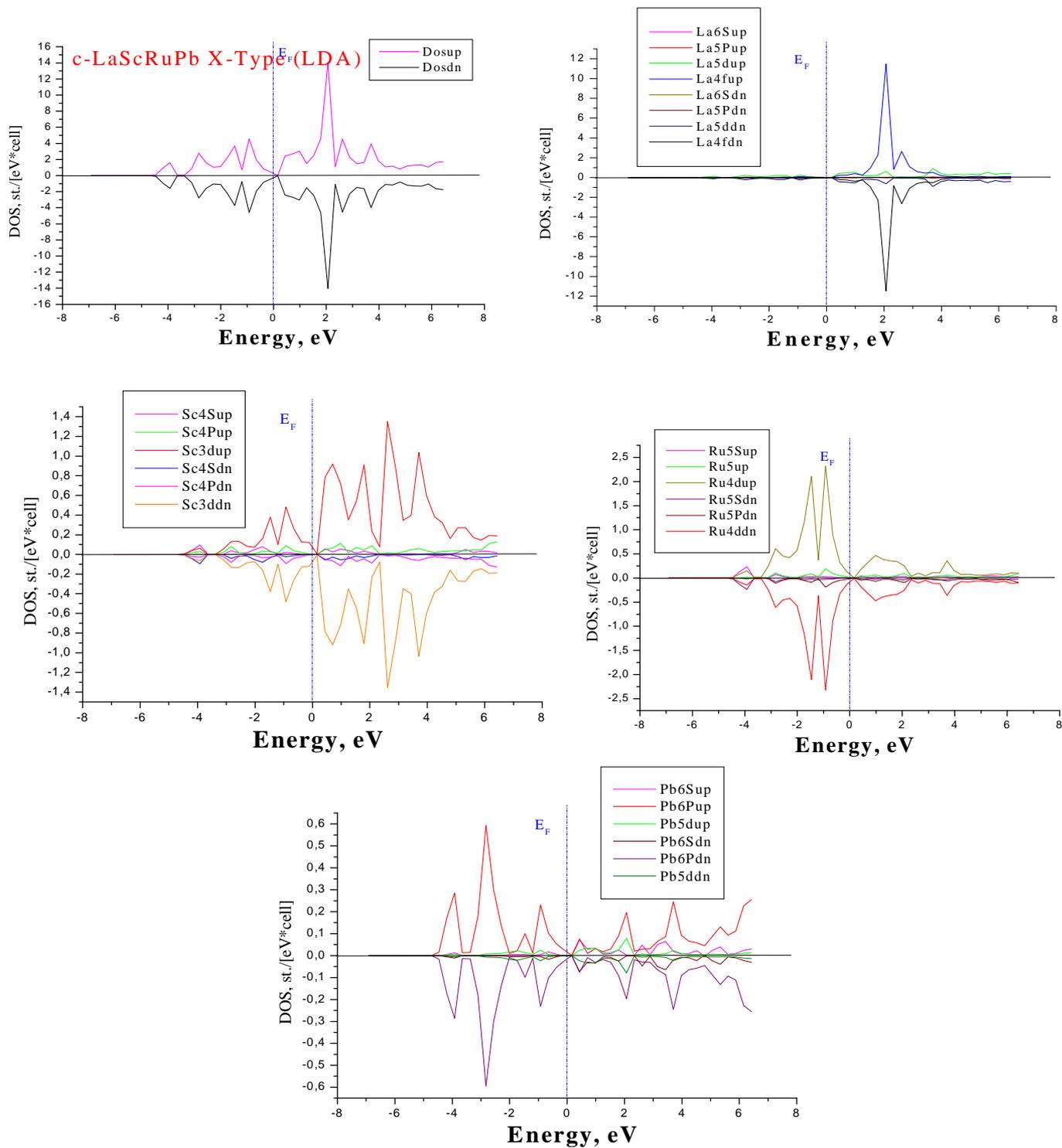


Fig. 14. La densité totale de l'état (TDOS) et la densité partielle de l'état (PDOS) pour le matériau (LaScRuPb) dans la structure de type (Hg₂CuTi) avec spin.

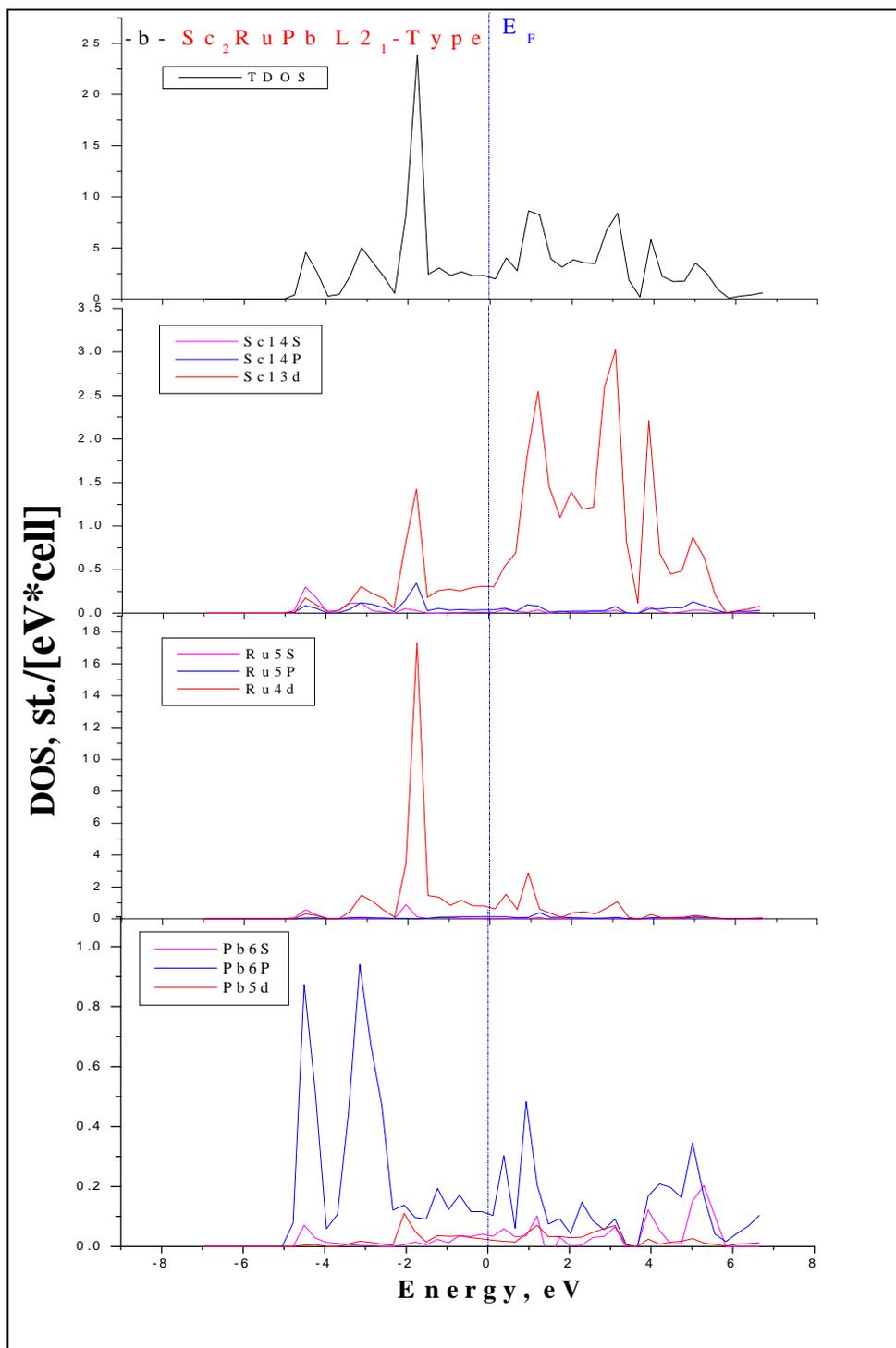


Fig. 15. La densité totale de l'état (TDOS) et la densité partielle de l'état (PDOS) pour le matériau (Sc_2RuPb) dans la structure de type (Cu_2MnAl).

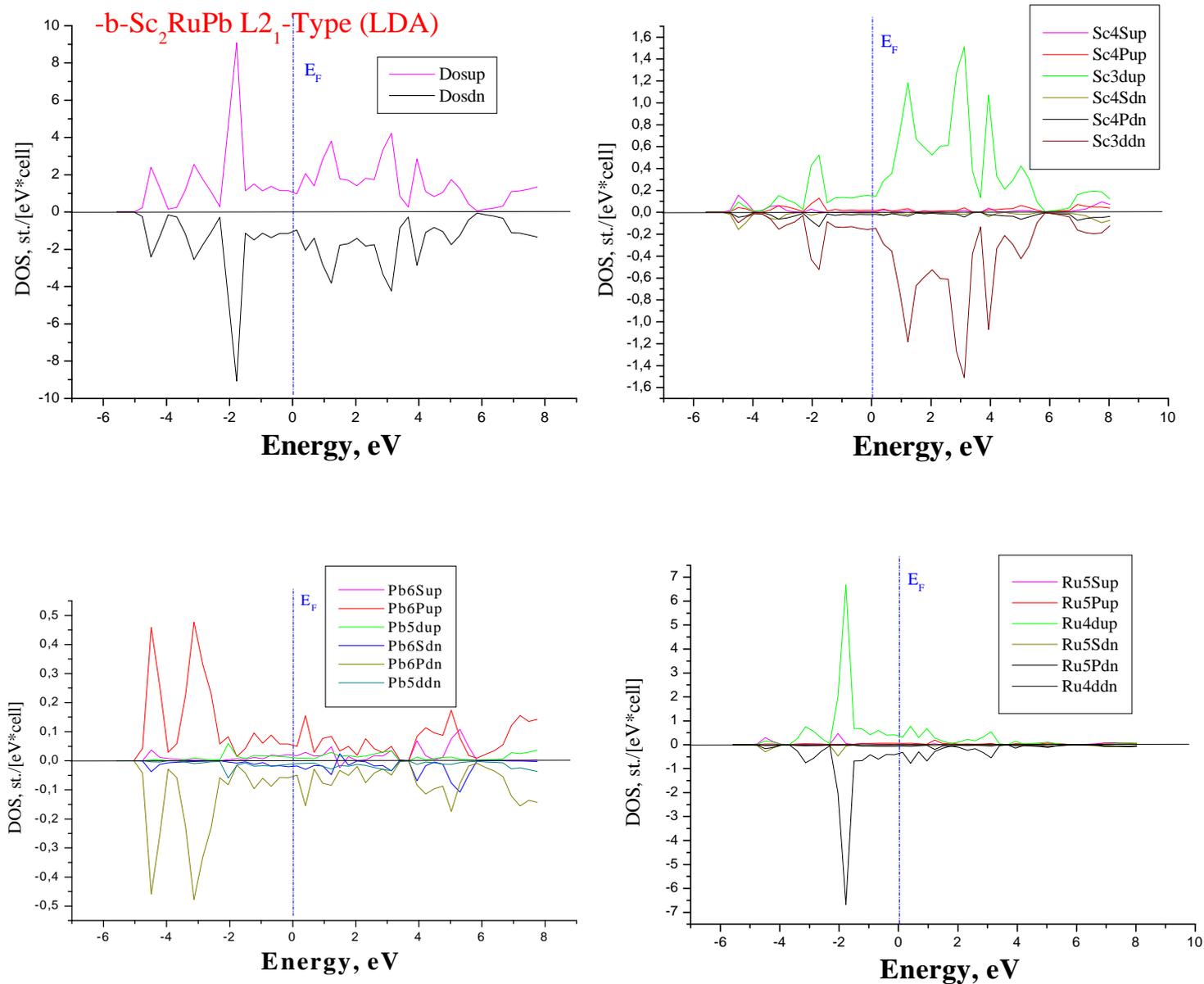


Fig. 16. La densité totale de l'état (TDOS) et la densité partielle de l'état (PDOS) pour le matériau (Sc_2RuPb) dans la structure de type (Cu_2MnAl) avec spin.

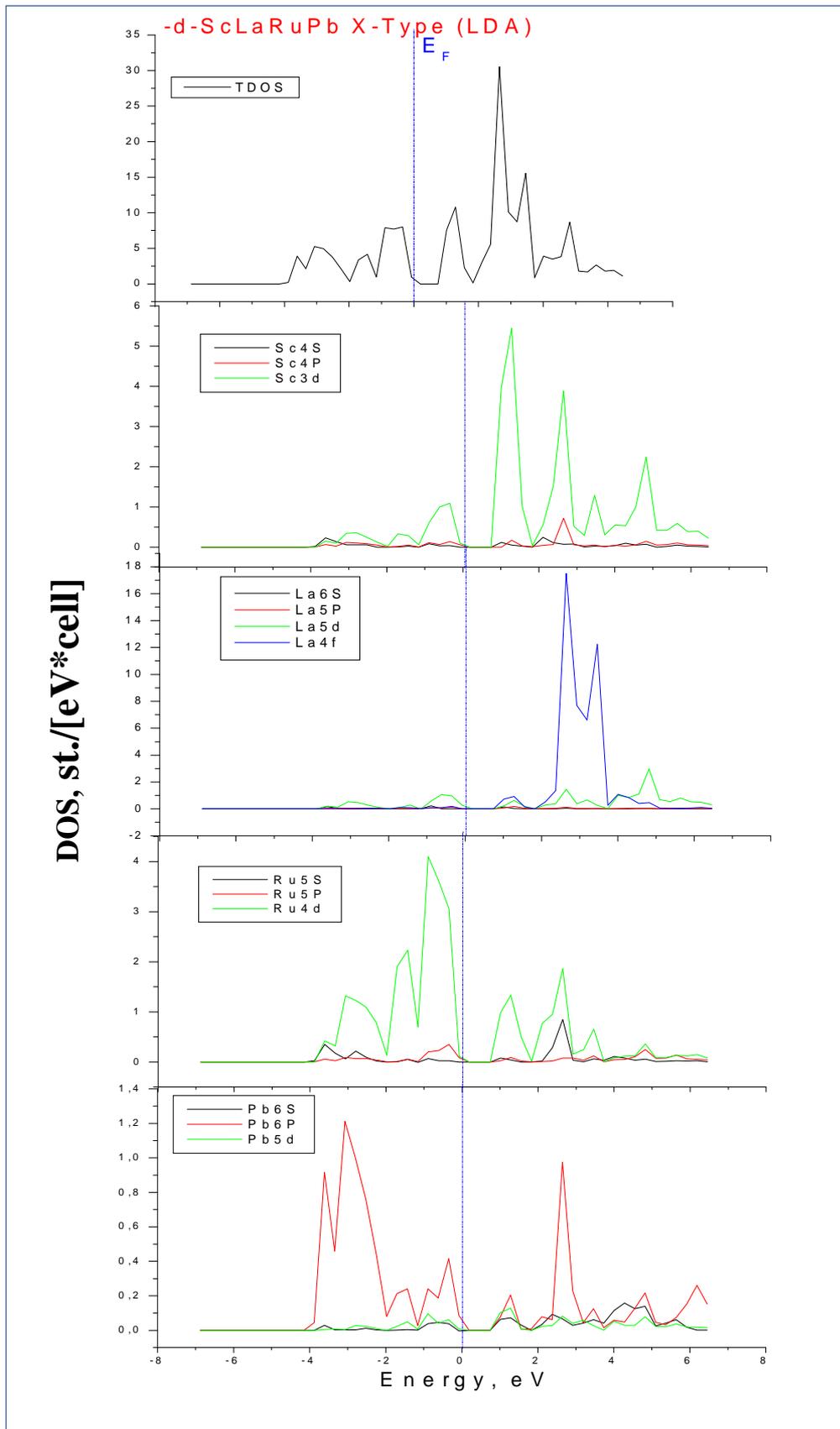


Fig. 17. La densité totale de l'état (TDOS) et la densité partielle de l'état (PDOS) pour le matériau (ScLaRuPb) dans la structure de type (Hg_2CuTi).

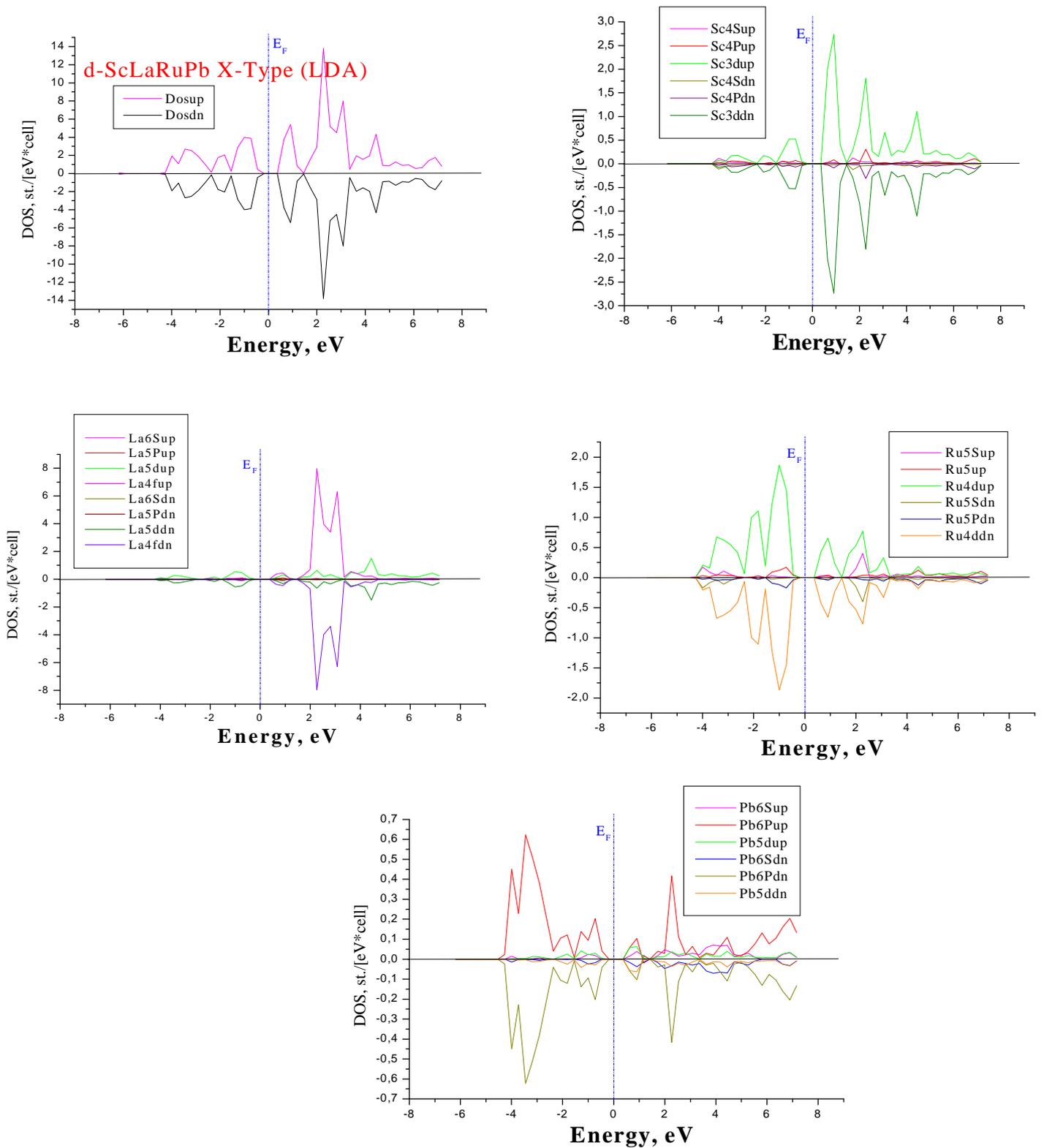


Fig. 18. La densité totale de l'état (TDOS) et la densité partielle de l'état (PDOS) pour le matériau (ScLaRuPb) dans la structure de type (Hg₂CuTi) avec spin.

III-3.4.2. Propriétés optiques

Il est très intéressant de connaître les différentes façons dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, comme l'absorption, la transmission, la réflexion et la diffusion. L'étude des propriétés optiques des solides s'est révélée être un outil puissant dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux. Pour cette raison, la connaissance des propriétés optiques est cruciale pour comprendre le comportement optoélectronique d'un matériau en particulier. Le paramètre le plus important pour décrire les propriétés optiques d'un solide est la permittivité complexe de la lumière (fonction diélectrique) dépendant de la fréquence, qui est donnée par la relation suivante:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (15)$$

Lorsque $\varepsilon_1(\omega)$ et $i\varepsilon_2(\omega)$ sont utilisés pour représenter respectivement les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique. La partie imaginaire est donnée par [39]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{\pi \omega^2 m^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} |M_{cv}(k)|^2 \delta[\omega_{cv}(k) - \omega] d^3k$$

L'intégrale est sur la première zone de Brillouin. Les éléments dipolaires de momentum: $M_{cv}(k) = \langle u_{ck} | \delta \cdot \nabla | u_{vk} \rangle$, où (δ) est le vecteur potentiel définissant le champ électrique, sont des éléments matriciels pour des transitions directes entre valence $u_{vk}(r)$ et bande de conduction $u_{ck}(r)$, et l'énergie $\hbar\omega_{cv}(k) = E_{ck} - E_{vk}$ est l'énergie de transition correspondante.

Pour déduire la partie réelle de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon_1(\omega)$ de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$, nous utilisons la transformation de Kramers-Kronig [39, 40]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (17)$$

Où (P) implique la valeur principale de l'intégrale de Cauchy. A partir de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique dépendante de la fréquence, on peut calculer l'indice de réfraction $n(\omega)$ suivant cette relation [41, 42]:

$$n(\omega) = \sqrt{\left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]} \quad (18)$$

Dans cette étude, nous avons calculé l'indice de réfraction $n(\omega)$ et les parties imaginaires et réelles dépendantes de la fréquence de la fonction diélectrique des composés (La₂RuPb,

Sc_2RuPb , ScLaRuPb , LaScRuPb) dans les structures de type (Hg_2CuTi , Cu_2MnAl), en utilisant la structure optimisée à condition d'équilibre à zéro pression. Pour expliquer les spectres optiques, le transfert aux bandes inoccupées de l'occupé est considéré comme un phénomène habituel dans la structure de la bande d'énergie électronique, en particulier aux points de haute symétrie dans la zone de Brillouin. Les parties réelles et imaginaires dépendantes de la fréquence de la fonction diélectrique sont représentées sur la figure 19. (- a, - b, -c, -d) Pour analyser la réponse optique de ces matériaux, des photons dans la gamme d'énergie à l'intervalle $[0, 13.6]$ (eV) sont pris en compte.

Dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Pour les deux composés (La_2RuPb , Sc_2RuPb), les nombreux pics majeurs entre (1.36 eV) et (3.538 eV), (0.272 eV) et (2.449 eV) respectivement. Ces pics montrent leur correspondance avec les transitions optiques à la bande de conduction de la bande de valence

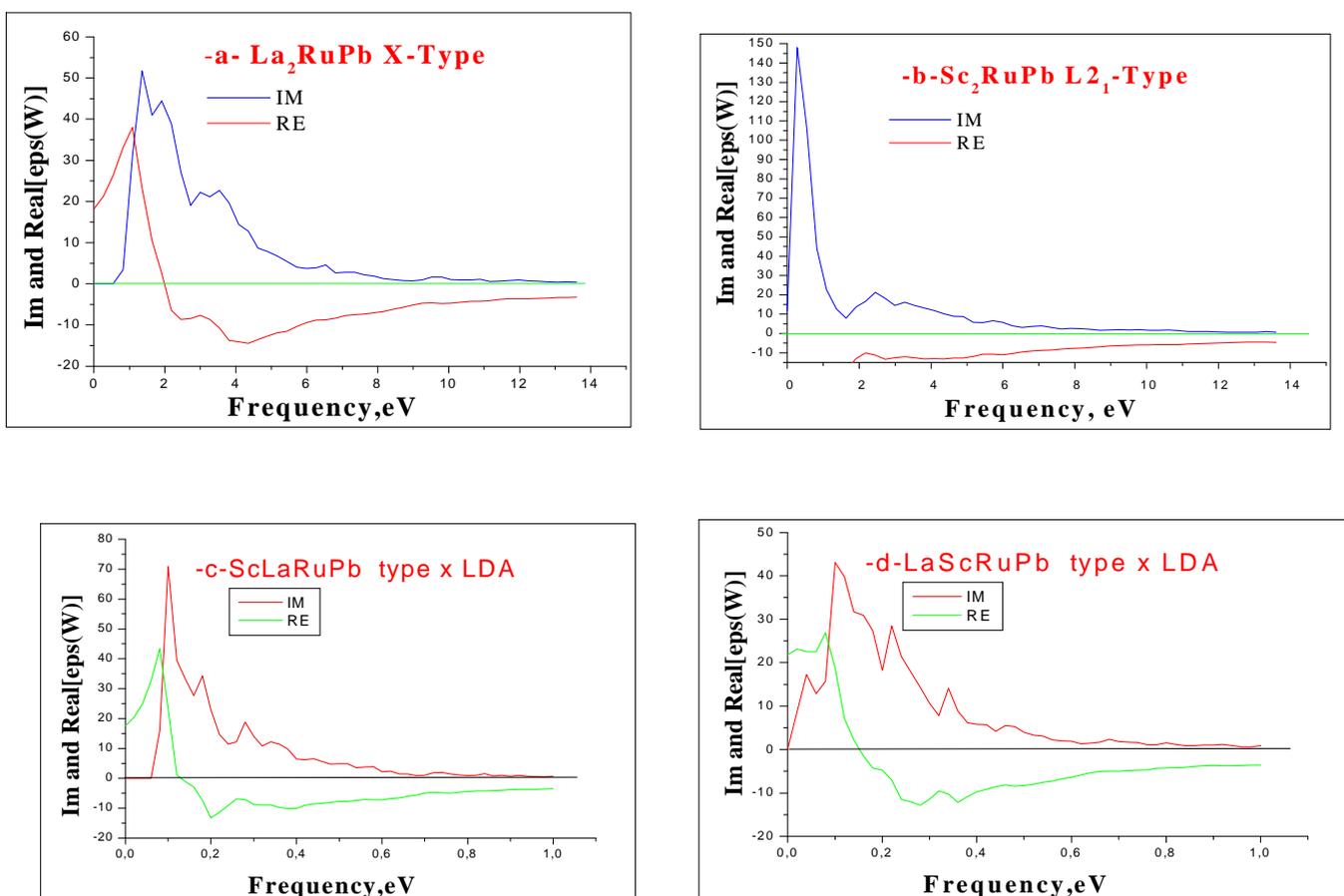


Fig.19. Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique pour les composés (a- La_2RuPb , b- Sc_2RuPb , -c- ScLaRuPb , -d- LaScRuPb) dans la structure de type (Hg_2CuTi , Cu_2MnAl) respectivement obtenue par approximation (LDA).

Pour le matériau (La_2RuPb) (Fig.19-a-), ce spectre montre également l'apparition du premier point critique optique à (0.6044 eV) pour la fonction diélectrique. Ce point est situé au niveau de

fractionnement ($\Gamma C - \Gamma V$), ce qui indique le seuil de transition optique direct entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction, appelé bord d'absorption fondamental. Éloignez-vous de ce point, nous notons une croissance rapide de la courbe du spectre jusqu'à ce qu'elle atteigne la valeur maximale (51.763) pour (1.36 eV) du fait qu'un certain nombre de points qui contribue à la partie imaginaire augmente également de façon inattendue. Pour le spectre de la partie réelle de la fonction diélectrique, nous voyons qu'il prend la valeur (18.1676) dans la valeur maximale zéro (0 eV), (38.057) pour (1.08 eV) et se termine à zéro pour (2.1 eV).

En ce qui concerne le composé (Sc_2RuPb) (Fig.19-b-), le graphique du spectre de la partie imaginaire de la fonction diélectrique, à (0 eV) supporte la valeur (11.6175) puis augmente jusqu'à la valeur maximale de (148.1475) à (0.272eV) et Alors il a commencé à décliner rapidement jusqu'à ce qu'il atteigne la valeur de (7.9368) à (1.6327eV), puis il augmente à nouveau pour atteindre la valeur (21.336) pour (2.449) puis diminue progressivement et lentement jusqu'à devenir inexistant à la valeur de (13.6 eV).

Pour le spectre de la partie réelle de la fonction diélectrique, nous notons l'absence totale de valeurs positives, mais prennent une valeur négative (-15) à (-4.55) à l'intervalle [1.9, 13.6] (eV). Ceci est dû À l'emplacement des atomes les uns des autres qui s'affectent (l'emplacement de l'atome (Ru) entre les deux atomes (Sc)).

En ce qui concerne le composé ($LaScRuPb$) (Fig.19-d-), le graphique du spectre de la partie imaginaire de la fonction diélectrique, à (0 eV) supporte la valeur (0) puis augmente jusqu'à la valeur maximale de (43.082) à (0.1eV) et puis diminue progressivement et lentement jusqu'à devenir inexistant à la valeur de (1eV).

Pour le spectre de la partie réelle de la fonction diélectrique, nous notons une valeur positive de (21.77604) à (0 eV), puis augmentation jusque valeurs max (26.8811) puis diminution jusque valeur négatif (-12,78677) à (0.28 eV). Ceci est dû À l'emplacement des atomes les uns des autres qui s'affectent (l'emplacement des atomes (La) et le (Sc)).

En ce qui concerne le composé ($ScLaRuPb$) (Fig.19-c-), le graphique du spectre de la partie imaginaire de la fonction diélectrique, à (0 eV) supporte la valeur (0) puis augmente jusqu'à la valeur maximale de (70,788) à (0.1eV) et puis diminue progressivement et lentement jusqu'à devenir inexistant à la valeur de (1 eV).

Pour le spectre de la partie réelle de la fonction diélectrique, nous notons une valeur positive de (17,51356) à (0 eV), puis augmentation jusque valeurs max (43,43518) puis diminution jusque valeur

négatif (-13,26674) à (0.2 eV) Puis augmente jusque (-3,49778) à (1 eV). Ceci est dû à l'emplacement des atomes les uns des autres qui s'affectent (l'emplacement des atomes (La) et le (Sc)).

Ainsi, nous notons qu'il existe un caractère anisotrope très clair pour les composés (a-La₂RuPb, b-Sc₂RuPb, c-ScLaRuPb, d-LaScRuPb).

Nous montrons dans la figure-20 (-a,-b,-c,-d), la dispersion calculée de l'indice de réfraction $n(\omega)$ dans la même plage spectrale qui est l'un des paramètres incroyablement précieux pour déterminer la propagation de la lumière à travers le milieu optique. Pour le composé (La₂RuPb), notre indice de réfraction statique calculé $n(0)$ se trouve être (4.262) alors que la valeur maximale de l'indice de réfraction prédit était (6.602) à (1.088 eV) de l'énergie photonique. En ce qui concerne le deuxième composé (Sc₂RuPb), l'indice de réfraction statique $n(0)$ se trouve (0.019) alors que la valeur maximale de l'indice de réfraction prédit était (5.195) à (0.544 eV) de l'énergie photonique.

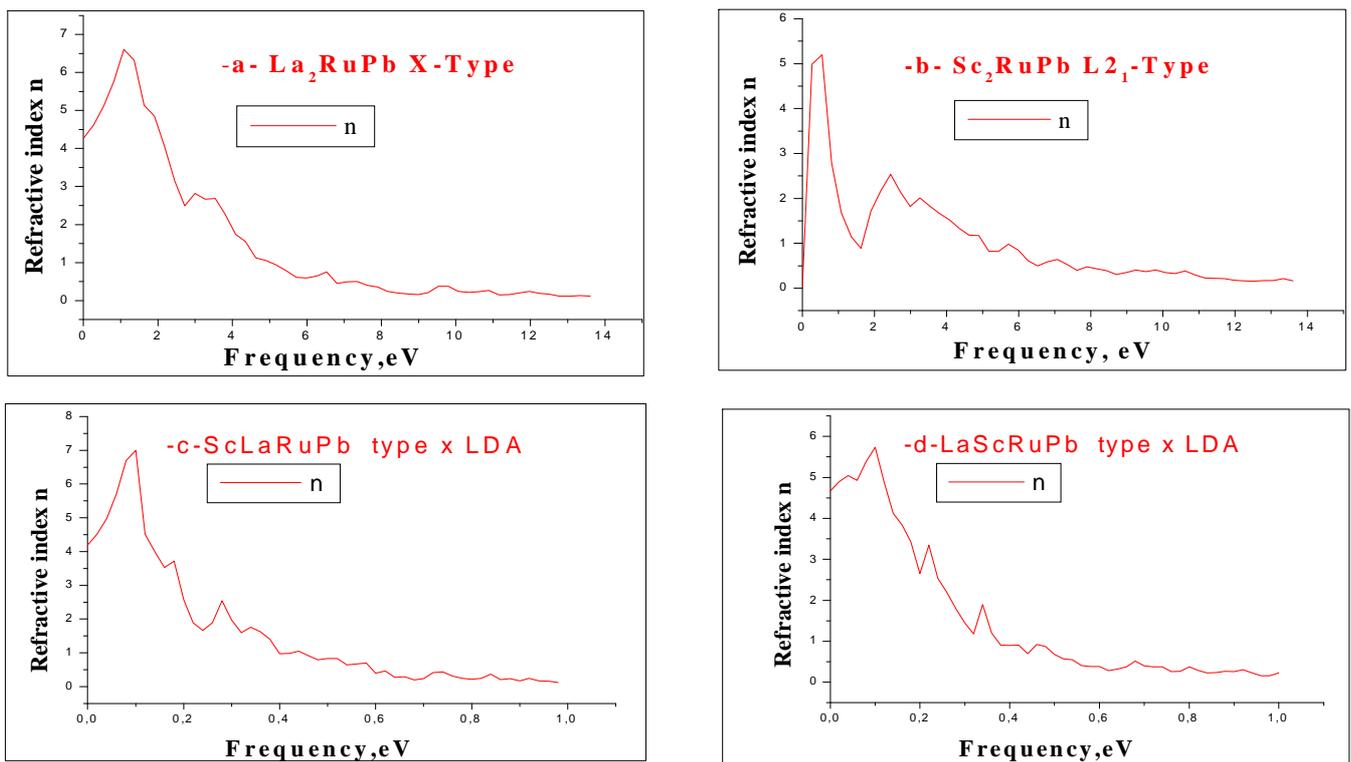


Fig. 20. L'indice de réfraction (n) en fonction de l'énergie pour: (a-La₂RuPb, b-Sc₂RuPb, c-ScLaRuPb, d-LaScRuPb) composites dans les phases (Hg₂CuTi, Cu₂MnAl) obtenue par l'approximation (LDA).

Pour le composé (ScLaRuPb), notre indice de réfraction statique calculé $n(0)$ se trouve être (4,18492) alors que la valeur maximale de l'indice de réfraction prédit était (6,99394) à (0.1 eV) de l'énergie photonique.

Pour le composé (LaScRuPb), notre indice de réfraction statique calculé $n(0)$ se trouve être (4,66648) alors que la valeur maximale de l'indice de réfraction prédit était (5,73701) à (0.1 eV) de l'énergie photonique.

IV-Les isolants topologiques (TIs)

Les isolants topologiques (TIs) sont de nouveaux types d'états de matériaux quantiques découverts récemment, avec des bandes interdites en volume isolantes et des états de surface métalliques protégés topologiquement; Ils sont extrêmement étudiés en raison de leurs caractéristiques prometteuses pour les applications informatiques spintroniques et quantiques.

Dans ce travail, nous étudions le potentiel de la propriété TI dans les composés inverses de Heusler ($La_xSc_{2-x}RuPb$) avec $x = 0, 1$ et 2 , par des calculs de premiers principes dans le full-potential méthode d'approche computationnelle orbitale muffin-étain linéaire (FP-LMTO) telle que mise en œuvre dans le code informatique (LMTART), basée sur la théorie fonctionnelle densité (DFT). Nous avons utilisé l'approximation densité locale (LDA) pour la durée du potentiel d'échange et de corrélation (XC).

Nous étudions l'ordre topologique de l'inverse quaternaire Heusler $XX'YZ$ selon la combinaison possible des sites X et X' , et nous nous concentrons sur les composés semi-conducteurs triviaux dans $x = 0, 2$ avec la différence d'énergie positive ($\Delta E = E_{\Gamma_6} - E_{\Gamma_8}$) présentent des candidats non triviaux dans $x = 1$ avec $E_{\Gamma_6} - E_{\Gamma_8} < 0$

Récemment, la recherche de (TI) s'est étendue aux composés ternaires Heusler et chalcopyrite [43,44], par exemple Zhang et al. étude sur les différents composés Heusler a rapporté que la majorité des composés Heusler inverses révèlent un ordre de bande inversé, une caractéristique prometteuse des isolants topologiques, cependant leur état isolant topologique est sensible à la déformation uni axiale et à la variation des constantes du réseau [13].

La connaissance des propriétés physiques d'un matériau est cruciale pour comprendre ses caractéristiques pour ses applications fonctionnelles. Dans notre étude actuelle pour comprendre en profondeur le comportement des composés ($La_xSc_{2-x}RuPb$), nous présentons nos calculs sur les propriétés électroniques de ces composés dans le (Hg₂CuTi) -Type.

Très récemment, les composés de Heusler quaternaires ont été attirés, leur étude a montré que ces matériaux ont un grand potentiel pour explorer le ferromagnétisme semi-métallique pour l'application pratique des dispositifs spintroniques [45,46], composés Heusler Mn_2 et Co_2 ont été étudiés ces les composés présentent une demi-métallicité pour les structures cubiques et tétraogonales et leurs moments magnétiques totaux sont en accord avec la règle de Slater-Pauling [47,48], les calculs de Premiers principes avec différents potentiels de corrélation d'échange ont été mis en évidence dans Co_2YAl ($Y = Fe, Ti$) composés [49].

Les propriétés optoélectroniques du demi-Heusler ont été étudiées dans $NiTiX$, $CoVX$ ($X = Sb, Sn$) et $CoCrZ$ ($Z = Al, Ga$) [50,51].

L'objectif principal de ce travail est de savoir comment prédire et dans quelle mesure le couplage en orbite de spin de X et X affecte l'ordre de la bande.

Les structures de bande électroniques sont déterminées spécialement pour comprendre les caractéristiques des (TI). Pour mener à bien cette étude, notre calcul a été réalisé à l'aide de la méthode linéaire orbitale muffin-étain (FP-LMTO), telle que mise en œuvre dans le code informatique (LmtART), dans le cadre de la théorie fonctionnelle densité (DFT) densité approximation LDA. A notre connaissance, aucun travail théorique ou expérimental n'a été effectué sur les propriétés de ces alliages Heusler.

Les structures de bande des composés Heusler inverses $La_xSc_{2-x}RuPb$ (phase Hg_2CuTi), ont été calculées avec LDA à la constante du réseau d'équilibre théorique. Comme le montre la figure -21 (a, b, c, d), la structure de bande à pression nulle le long des principaux points de symétrie dans la zone de Brillouin, le niveau de Fermi permet de déterminer les propriétés de conduction d'un matériau. L'intérêt de cette étude est de montrer la conversion potentielle des composés Heusler inverses aux phases topologiques non triviales.

Sur la figure 22, nous présentons les doses partielles des derniers composés. Les contributions orbitales de type s et type- p au niveau de Fermi sont focalisées.

Comme le montre la figure 22-a, les types -s situés dans la bande de conduction sont moins dominés par les orbites de Ru 5s et p sont dominés par 6p de Pb dans la bande de valance. Les type-p et de l'atome Sc sont plus visualisés dans la bande de valance et de conduction respectivement sur la figure 22-b.

La figure 22-c montre l'ordre inversé, l'orbitale de type s apparaît dans la bande de valence et elle est attribuée à l'atome Sc (Sc 4s), les type-p sont autour du niveau de Fermi, ce composé (LaScRuPb) est appelé non trivial semi-conducteur.

La figure 22-d représente un semi-conducteur normal avec une orbitale de la dans la bande de conduction.

En plus de ce qui a été théoriquement étudié dans le domaine des TI [13], nous avons trouvé que la structure de bande de La_2RuPb et Sc_2RuPb ne présentait aucun ordre de bande inversée avec bande interdite indirecte indiquant des semi-conducteurs triviaux, la différence d'énergie positive entre Γ_6 et Γ_8 doivent être (0.604472 eV) et (0.942556 eV) pour La_2RuPb et Sc_2RuPb respectivement.

Le cas de LaScRuPb Fig 21-c montre que la différence d'énergie $\Delta E = E_{\Gamma_6} - E_{\Gamma_8}$ est une valeur négative égale à (-0,489644 eV), ce cas possède un ordre de bande inversé dans lequel l'état Γ_6 se trouve au-dessous de l'état Γ_8 le cône de Dirac a formé des niveaux d'énergie de surface qui sont responsables des propriétés topologiques des matériaux (TI).

En comparant les Fig 21-a, 21-d et Fig 21-c, 22-d nous notons que le sous-réseau X-X 'dans la structure joue un rôle important dans la formation de la forme du cône de Dirac et la conversion de l'ordre des bandes.

Au meilleur de nos connaissances, il n'y a pas de calculs de travaux théoriques explorant les structures de bande électroniques en utilisant l'approche (LDA) pour les composés $\text{La}_x\text{Sc}_{2-x}\text{RuPb}$.

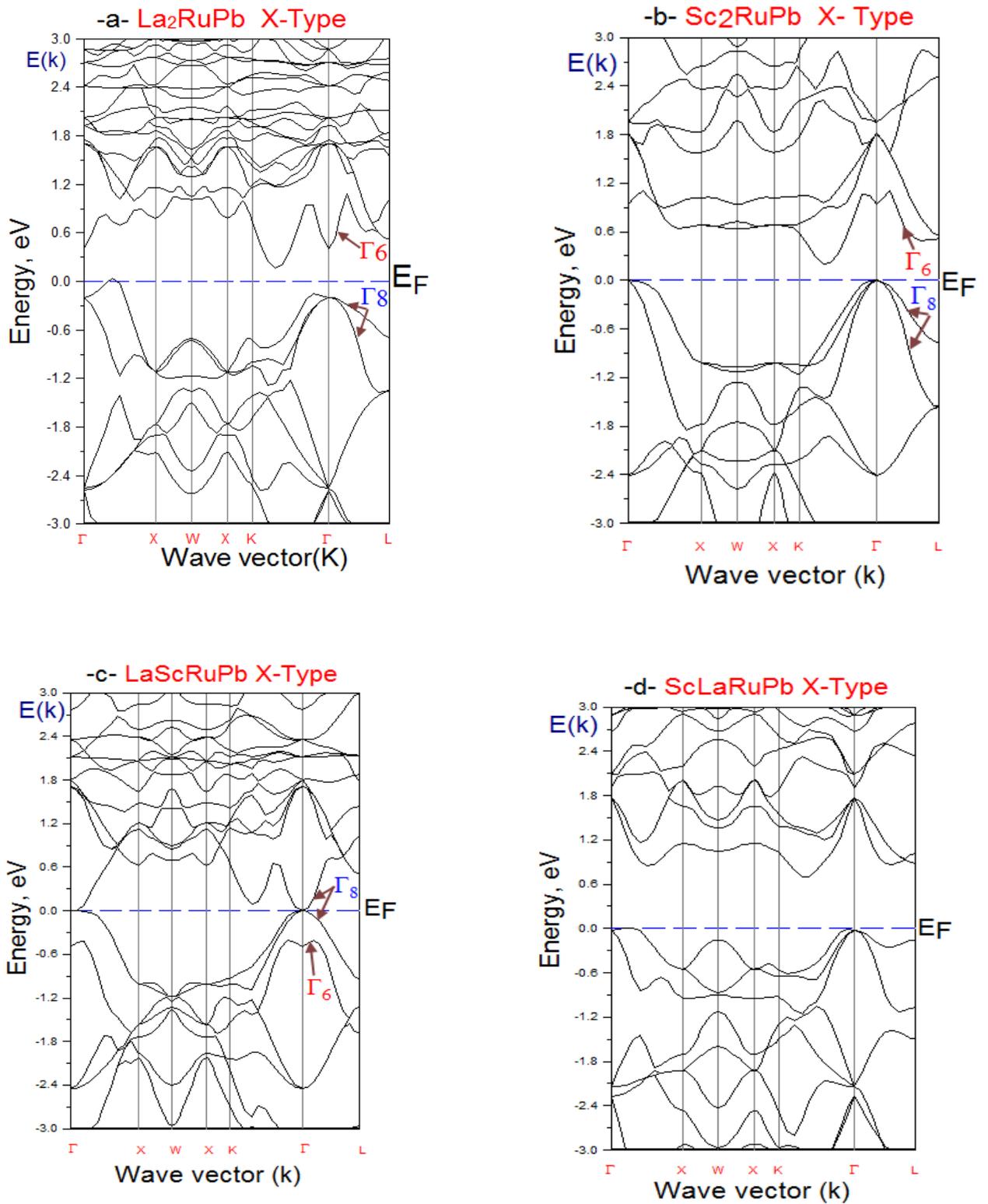


Fig.21. Structures de la bande des composés de $La_xSc_{2-x}RuPb$ en phase de type X.

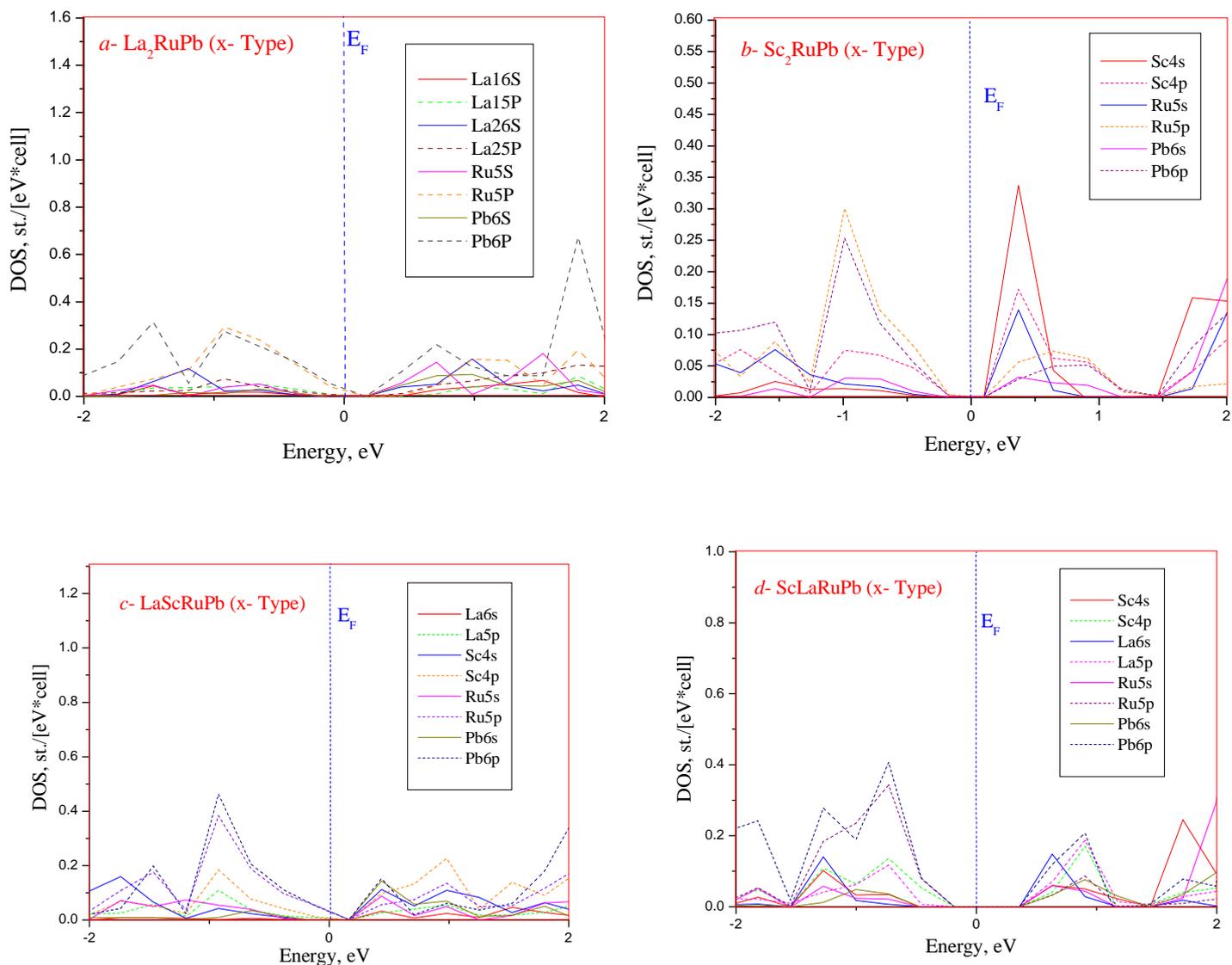


Fig.22. Dos partiel de a) La_2RuPb , b) Sc_2RuPb , c) LaScRuPb , et d) Composés ScLaRuPb dans la phase de type X.

III-Bibliographie

- [1] K. M. Wong, S. M. Alay-e-Abbas, A. Shaukat, Y. Fang and Y. Lei, J. Appl. Phys. 113, 014304 (2013).
- [2] K. M. Wong, S. M. Alay-e-Abbas, Y. Fang, A. Shaukat and Y. Lei, J. Appl. Phys. 114, 034901 (2013).
- [3] S. Savrasov and D. Savrasov, “Full-Potential LinearMuffin-Tin-Orbital Method for Calculating Total Energies and Forces,” Physical Review B, Vol. 46, pp. 2181-2195(1992).
- [4] S. Y. Savrasov, Phys. Rev. B 54, 16470 (1996).
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, 864 (1964).
- [6] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965).
- [7] S. Y. Savrasov, “Program LmtART for Electronic Structure Calculations”, Zeitschrift fur Kristallographie, Vol. 220, No. 5-6, pp. 555-557(2005).
- [8] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [9] J. P. Perdew and Y. Wang, “Pair-Distribution Function and Its Coupling-Constant Average for the Spin-Polarized Electron Gas,” Physical Review B, Vol. 46, No. 20, pp. 12947-12954 (1992).
- [10] P. Blochl, O. Jepsen and O. K. Andersen, Phys. Rev. B 49, 16223 (1994).
- [11] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 50, 697 (1944).
- [12] V.G. Tyuterev et N. Vast ; Comp. Mat. Sc. Vol. 38 .350 (2006).
- [13] X. M. Zhang, E. K. Liu, Z. Y. Liu, G. D. Liu, G. H. Wu and W. H. Wang, Compute. Mater. Sci. 70, 145 (2013).
- [14] Dong Eung Kim, Shun-Li Shang, Zi-Kui Liu, Sciences 47, 254–260 (2009).
- [15] YifangOuyang, Xiaoma Tao, Physica B 404, 2299–2304 (2009).
- [16] J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos and B. M. Klein, Phys. Rev. B 41, 10311 (1990).
- [17] H. Rached, D. Rached, R. Khenata, A. H. Reshak and M. Rabah, Phys. Status Solidi B 246, 1580 (2009).
- [18] F. I. Fedoras, Theory of Elastic Waves in Crystals (Oxford University Press, New York, (1985)).
- [19] M. Born and K. Huang, Dynamical Theory and Experiment I (Springer Verlag, Berlin, (1982)).
- [20] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik: Taubner, Leipzig, (1928).
- [21] A. Reuss, Z. Angnew, Math. Meth.9, 55 (1929).
- [22] R. Hill, Proc. Phys. Soc. London A 65, 349 (1952)

- [23] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, J. Harris, P.C. Schmidt, *Intermetallics* 11, 23(2003).
- [24] M. Rajagopalan, *Physica B* 405, 2516–2518(2010).
- [25] J. Haines, J. M. Léger and G. Bocquillon, *Annu. Rev. Mater. Res.* 31, 1 (2001).
- [26] H. Fu, D. Li, F. Peng, T. Gao, X. Cheng, *Comput. Mater.Sci.* 44, 774 (2008).
- [27] I. N. Frantsevich, F. F. Voronov, S. A. Bokuta, *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook*, eds. I. N. Frantsevich (Naukova Dumka, Kiev, (1983)).
- [28] S.F.Pugh, *Philos.Mag.*45, 823(1954).
- [29] Z. Biskri, H. Rached, M. Boucheur and D. Rached, *J. Mech. Behav. Biomed.Mater.*32, 345 (2014).
- [30] S. Ouardi, G.H. Fecher, B. Balke, A. Beleanu, X. Kozina, G. Stryganyuk, C. Felser, W. Kloss, H. Schrader, F. Bernardi, J. Morais, E. Ikenaga, Y. Yamashita, S. Ueda, K. Kobayashi, *Phys. Rev. B* 84, 155122 (2011).
- [31] H.Z. Wang, Y.Z. Zhan, M.J. Pang, *Compute. Mater.Sci*54 , 16(2012).
- [32] O. L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* 24, 909 (1963).
- [33] I. Johnston, G. Keeler, R. Rollins and S. Spicklemeire, *Solid State Physics Simulations*, Wiley, New York (1996).
- [34] R E. Newnham , *Properties of materials: Anisotropy, symmetry, structure [M]*. USA: Oxford University Press, 45–87(2005).
- [35] J. Feng, J.C. Chen, B. Xiao, C.T. Zhou, Z.J. Hong, R. Zhou, *Physica B* 404 , 2461(2009).
- [36] E. Schreiber, O. L. Anderson, N. Soga (McGraw-Hill, New York, (1973)).
- [37] S. Daoud, K. Loucif, N. Bioud, N. Lebga. First-principles study of structural, elastic and mechanical properties of zinc-blende boron nitride (B3-BN) [J]. *ActaPhy Pol A*, 122(1): 109–115 (2012).
- [38] H. Lin, L. A. Wray, Y. Xia, S. Xu, S. Jia, R. J. Cava, A. Bansil and M. Z. Hasan, *Nat. Mater.* 9, 546 (2010).
- [39] C. Ambrosch-Draxl and J. O. Sofo, *Comput. Phys. Commun.* 175, 1 (2006).
- [40] X. G. Wang, W. Weiss, Sh.K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl and M. Scheffler, ‘The Hematite (α -Fe₂O₃) Surface: Evidence for Domains Distinct Chemistry’, *Physical Review Letters*, Vol. 81, N°5, pp. 1038 – 1041, (1998).
- [41] A. Delin, A. O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M. S. S. Brooks, T. Gasche, S. Auluck and J. M. Wills, *Phys. Rev. B* 54, 1673 (1996).
- [42] Y. P. Yu and M. Cardona, *Fundamental of Semiconductors Physics and Materials Properties*, 2nd edn. Vol. 233 (Springer-Verlag, Berlin, (1999)).

- [43] Chadov S., Qi X.-L., Kubler J., Fecher J. H, Felser C. and Zhang S.-C., *Nat. Mater.*, 9 541 (2010).
- [44] Feng W. X., Xiao D., Ding J. and Yao Y. G., *Phys.Rev. Lett.*, 106, 016402(2011).
- [45] B. Abderrahim, et al *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 29, 277-283(2016).
- [46] I. E. Yahiaoui, A. Lazreg, Z. Dridi, Y. Al-Douri, B. Bouhafs, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 30, 421-424(2017).
- [47] D. Bensaid, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 29, 1843-1850(2016).
- [48]O. Amrich, et al, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 31, 241-250(2018).
- [49] BelkharroubiFadila, at al,*Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 448, 208-220(2018).
- [50] M. Ameri, A. Touia, R. Khenata, Y. Al-Douri, H. Baltache, *Optik* 124, 570-574(2013).
- [51]A. Missoum, et al, *Canadian Journal of Physics* 92, 1105-1112(2014).

Conclusion

Conclusion

L'objectif de ce travail était d'étudier les propriétés structurelles (stabilités de phase), mécaniques, élastiques, thermiques, électroniques et optiques pour les composés Heusler ($\text{La}_x\text{Sc}_{2-x}\text{RuPb}$) ($x=0, x=1, x=2$). Cette étude est réalisée par la méthode du premier principe (FP-LMTO), dans le cadre de la (DFT) implémentée dans le code (LmtART) et pour déterminer le potentiel d'échange-corrélation (XC), l'approximation (LDA) paramétrée par (Perdew-Wang) est utilisée. Nous avons commencé par étudier les propriétés structurelles qui montrent que nos composés ($\text{La}_x\text{Sc}_{2-x}\text{RuPb}$) se révèlent stables dans les phases (Hg_2CuTi , Cu_2MnAl). Nous avons étudié les propriétés de l'état fondamental (les paramètres du réseau, le module de compressibilité (B) et sa dérivée de pression (B'), l'énergie totale et les propriétés mécaniques) à zéro pression et température ambiante, où toutes les constantes élastiques (C_{ij}) sont calculées tout en satisfaisant les critères de stabilité mécanique pour nos composés. Les valeurs des rapports (B / G) pour les composés ($\text{La}_x\text{Sc}_{2-x}\text{RuPb}$) montrent que ces matériaux sont ductiles. La température de Debye obtenue (La_2RuPb) est plus petite que celle de (Sc_2RuPb).

En ce qui concerne les propriétés électroniques telles que la structure de la bande et la densité d'état, nous avons utilisé l'approche (LDA). Notre composé présente un caractère isolant topologique avec l'écart de bande d'énergie directe et montre également que l'hybridation entre les d-états des atomes de transition est responsable de la formation de l'espace à (EF). Les résultats de la structure des bandes obtenues montrent un comportement métallique pour le cas (Sc_2RuPb) et un comportement semiconducteur pour (La_2RuPb) avec un écart direct dans le point ($\Gamma_C - \Gamma_V$) et un écart indirect dans le point ($K_C - \Gamma_V$). Pour les deux composés (LaScRuPb , ScLaRuPb) et un comportement semiconducteur. Par conséquent, nos matériaux ont une apparence semi-métallique. En plus des propriétés électroniques des composés ($\text{La}_x\text{Sc}_{2-x}\text{RuPb}$), les propriétés optiques sont également explorées dans cette étude, est compris les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction $n(\omega)$ pour ces composés. En général, nous avons trouvé de bonnes valeurs pour chacune des propriétés physiques calculées. L'approximation (LDA) de la méthode (FP-LMTO) semble très appropriée pour l'étude Heusler. Enfin, nous notons que, selon les meilleures connaissances des auteurs, aucune donnée n'est disponible dans la littérature pour ces composés

Nous avons montré, en utilisant les calculs des premiers principes FP-LMTO que les composés Heusler inverses sont très sensibles à la combinaison des sous-réseaux X-X' et qu'ils affectent fortement l'ordre des bandes topologiques indépendamment de la nature des atomes positionnés dans ces sites.

La figure 21-c de LaScRuPb montre la structure de bande inversée de manière similaire à HgTe, tandis que pour $x = 1$ et $x = 2$, ils affichent un ordre de bande normal similaire à CdTe.

Nous concluons donc que LaScRuPb est un TI, alors que Sc₂RuPb ($x = 0$) et La₂RuPb ($x = 2$) sont des isolants normaux.

Dans cette démonstration, le TI peut être formé en équilibrant les sous-réseaux X-X', ce qui offre de nouvelles voies pour explorer et comprendre ce changement, comme on l'appelle la structure de bande inversée.

Ce comportement nécessite une étude approfondie des grands échantillons susceptibles de faire l'objet de recherches futures.



Communication

First-principles calculations of the band ordering conversion in the $La_xSc_{2-x}RuPb$ compounds

M. Khirat, M. Lazab, N. Bettahar, D. Rached*

Laboratoire des Matériaux Magnétiques, Faculté des Sciences, Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès, Sidi Bel-Abbès 22000, Algeria

ARTICLE INFO

Communicated by J. R. Chelikowsky

Keywords:

Topological insulators
Inverse Heusler
Electronic structure

ABSTRACT

Topological insulators (*TIs*) are new kinds of quantum's materials states discovered recently, with insulating bulk band gaps and topologically protected metallic surface states; they are immensely investigated due to their promising characteristics for spintronic and quantum computing applications. In this work, we study the potential of *TI* property in inverses Heusler compounds ($La_xSc_{2-x}RuPb$) with $x = 0, 1$ and 2 , by first-principles calculations within the full-potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO) computational approach method as implemented in the computer code (LMTART), which is based on the density functional theory (DFT). We used the local-density approximation (LDA) for the term of the exchange and correlation potential (XC). We investigate the topological ordering of quaternary inverse Heusler $XX'YZ$ according to the possible X and X' sites combination, and we focus that the trivial semiconductors compounds in $x = 0, 2$ with the positive energy difference ($\Delta E = E_{r6} - E_{r8}$) exhibit a non trivial candidates in $x = 1$ with $E_{r6} - E_{r8} < 0$.

1. Introduction

Heusler compounds have attracted renewed scientific interest because they have been expected to be new candidates for future applications. Intermetallic Heusler compounds are ternary ferromagnetic compounds with general formula (X_2YZ), first discovered a century ago by the German mining engineer Friedrich Heusler in 1903 studying the (Cu_2MnSb) alloy [1]. Based on their calculated electronic band structures, a new class of Heusler alloys was predicted to be called multifunctional topological insulation (*TIs*). It is a new state of matter, in which surface states are topologically protected against impurity diffusion [2,3].

Interest in them is increasing continuously because of their multifarious properties for spintronic applications [4] optoelectronic [5]. superconductivity [6], shape memory [7], giant magneto resistance spin valve (GMR) [8], thermoelectric applications [9], and spin injection to semiconductors [10–12]. In the recent years, series of theoretical and experimental efforts have been dedicated to predict new topological insulators (*TIs*), in view of their great potential for spintronic and quantum computing applications [13,14]. (*TIs*) are comparatively a new class of materials. Their history starts with the first prediction of Bernevig and König [15,16], about (HgTe) as a (*TIs*). After this discovery, (*TIs*) materials are intensively investigated in the binary compounds of (II-VI) group elements. The full-Heusler alloys are ternary intermetallic compounds

with the stoichiometric composition (X_2YZ) [17], where (X) and (Y) are transition metals elements and (Z) is a (III-IV or V) group elements. These compounds crystallize in a cubic structure. Full-Heusler compounds are found in either (Hg₂CuTi) type, denoted (x-type) [18], or (Cu₂MnAl) type, denoted ($L2_1$ -type). When the valence electron number of the (X) element is higher than that of the (Y) element, the compound takes on the ($L2_1$ -type) structure [17,18], while the (x-type) structure is favored in the reverse case [19]. The unit cell of the ($L2_1$ -type) consists of four interpenetrating (FCC) (Face Centered Cubic sublattices) [9,20] with the following Wyckoff coordinates: $X_1 = (0, 0, 0)$, $X_2 = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$, $Y = \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$ and $Z = \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)$ For the (X -type) structure, in which the occupancy parameters of the (X_2) and (Y) elements are exchanged.

The full Heusler compounds with later prototype structure are also called inverse Heusler compounds. If the two (X) atoms are no longer equivalent, producing ternary and quaternary Full-Heusler alloys, quaternary Heusler alloys with a stoichiometric composition of ($XX'YZ$) generally crystallize as the (LiMgPdSb) type Heusler structure, denoted (Y -type) [21–23].

The unit cell for the (Y -type) structure has the following occupied Wyckoff positions: $X = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$, $X' = (0, 0, 0)$, $Y = \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$, $Z = \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)$.

* Corresponding author.

E-mail address: rachdj@yahoo.fr (D. Rached).

Recently, the search for (TIs) has extended to ternary Heusler and chalcopyrite compounds [24,25], for example Zhang et al. study about the different Heusler compounds has reported that the majority of the inverse Heusler compounds reveal an inverted band order, a promising characteristic of topological insulators, however their topological insulating state is reported to be sensitive with the uniaxial strain and variation in the lattice constants [26,27].

The knowledge of the physical properties of a material is crucial to understand its characteristics for its functional applications. In our present study to deeply understand the behavior of the $(La_xSc_{2-x}RuPb)$ compounds, we present our calculations about the electronic properties of this compounds in the (Hg_2CuTi) -Type.

Very recently the quaternary Heusler compounds have been attracted, their study showed that these materials have a great potential to explore the half-metallic ferromagnetism for the practical application of spintronic devices [28–30], Mn_2 and Co_2 based Heusler compounds have been studied these compounds exhibit half-metallicity for both cubic and tetragonal structures and their total magnetic moments agree with the Slater–Pauling rule [31,32], the First principles calculations with different exchange correlation potentials have been highlighted in Co_2YAl ($Y=Fe, Ti$) compounds [33]. The optoelectronic properties of the half Heusler have been investigated in $NiTiX$, $CoVX$ ($X=Sb, Sn$) and $CoCrZ$ ($Z=Al, Ga$) [34,35].

The main goal in this work is how to predict X and X' contributes the band ordering. The electronic band structures are determined especially to understand the characteristics of the (TIs). To carry out this study, our calculation was performed using the full-potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO) method, as implemented in the computer code (LmtART), in the framework of density functional theory (DFT) using the local density approximation LDA. To our knowledge, no theoretical or experimental works had been performed on the properties of this Heusler alloys.

The rest of the paper is arranged as follows: Section 2 includes computational details and the calculation method, Section 3 is devoted to the results about the structural and electronic properties. Discussion, a brief conclusion and an outlook is drawn in Section 4.

2. Computational details

The physical properties of materials such as Electronic structures can be determined by several methods. Among the most well-known Ab-initio methods is Usable, we cite the method of augmented plane waves (FP-LAPW) [36,37] and the full-potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO) [38,39], and can be used for solving the (DFT) equations [40, 41], has remained by far the most Used and most effective for several years. Moreover, its advantage lies in the fact that it can treat a great number of atoms. The latter is currently Tens of hundreds and could reach a hundred or so Thousands in the next few years. The calculations reported here were carried out using the (FP-LMTO) method designed within the (DFT) as embedded in the LmtART Mstudio Mindlab 5 code, developed by S.Y Savrasov [42], using the Perdew-Wang (P–W) parameterization [43]. In this approximation The pair-distribution function describes physical correlations between electrons, while its average over coupling constant generates the exchange-correlation energy. the last represents an accurate analytic representation for the uniform gas.

In this scheme of calculations, called (FP-LMTO), for mathematical convenience, the crystal unit cell is divided into the muffin-tin (MT) spheres region and interstitial region (IR), and both regions are treated on the same footing which results in the accuracy enhancement to the eigenvalue results. Moreover, in this approach, a more comprehensive basis is used. Inside the (MT) spheres, the basic functions are described in the forms of numerical solutions of the radial Schrodinger equation multiplied by spherical harmonics for the spherical part of the potential where in the (IR) regions, basis functions are described in terms of Fourier series. To execute calculations for the $La_xSc_{2-x}RuPb$ compounds,

inside the (MT) spheres, charge density and the corresponding potential were illustrated, up to ($l_{max}=6$), by means of the spherical harmonics. The k-points integration was executed by employing the tetrahedron method [44] over the irreducible edge of the first Brillouin zone using a (K-point) grid of (10, 10, 10) whereas for the precise calculations of the total energy and charge density, criterion of convergence up to (10^{-5}) is achieved self-consistently.

3. Results and discussion

The study of electronic properties is very important because that they allow us to analyze and understand the nature of the bonds that form between the different atoms of the material. Also, the state density (DOS) is an important physical quantity for understanding the physical properties of a material. It is able to provide access to the electronic and transport properties of a material, and can give an estimate of the number of the population of binding and anti-binder states having a given energy. Also, it allows us to have information on electronic conductivity. Moreover, for each atom, one defines a sphere of given radius within which the electronic density is projected on spherical harmonics of type, s, p, d or f. Partial state densities are thus obtained which make it possible to determine the nature of the chemical bonds between the atoms of a crystal. The projections of the total state density depend on the radii of the spheres on which the partial state densities are projected and therefore give access only to qualitative information. In this following section, we study the calculated results related to the electronic properties of the $La_xSc_{2-x}RuPb$ compounds in the phase (Hg_2CuTi) . The results of the structural properties of these compounds are summarized in Tables 1 and 2.

The Table 1 shows the MTS radius taken for each atomic position, the calculated equilibrium lattice constant a_0 are listed in Table 2. We have found that our results are in good agreement with those calculated by First principles method in the case of $x=0$ and $x=2$, we note that no experimental or theoretical results for $x=1$ have been found.

The band structures of the inverse Heusler compounds $La_xSc_{2-x}RuPb$ (phase Hg_2CuTi), have been calculated with LDA at the theoretical equilibrium lattice constant. As showed in Fig. 1a,b,c,d, the band structure at zero pressure along the principal symmetry points in the Brillouin

Table 1
MTS (a.u.) of La,Sc, Ru and Pb atoms for $La_xSc_{2-x}RuPb$ compounds.

Atoms	$x=0$	$x=1$		$x=2$
	Sc ₂ RuPb	LaScRuPb	ScLaRuPb	La ₂ RuPb
La	/	2.869	2.908	2.929
Sc	2.714	2.813	2.693	/
Ru	2.687	2.869	2.693	2.901
Pb	2.741	2.813	2.908	2.956

Table 2
Equilibrium lattice constants a_0 (Å), Bulk modulus B_0 (GPa), its derivative B' and total energy E (Ry/unit cell) for $La_xSc_{2-x}RuPb$, compounds in the (X-type) phase.

Compound	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'	Energy E(Ry/unit cell)
La ₂ RuPb	7.3470 ^a [GGA]	/	/	/
	7.1597 [LDA]	95.844	4.16079	−84854.7606
Sc ₂ RuPb	6.6705 ^a [GGA]	/	/	/
	6.63424[LDA]	131.565	3.78415	−53939.81095
LaScRuPb	/	/	/	/
	6.94529[LDA]	106.428	4.06847	−69397.24044
ScLaRuPb	/	/	/	/
	6.84622 [LDA]	116.277	4.06886	−69397.29407
	/	/	/	/

^a Ref. [27].

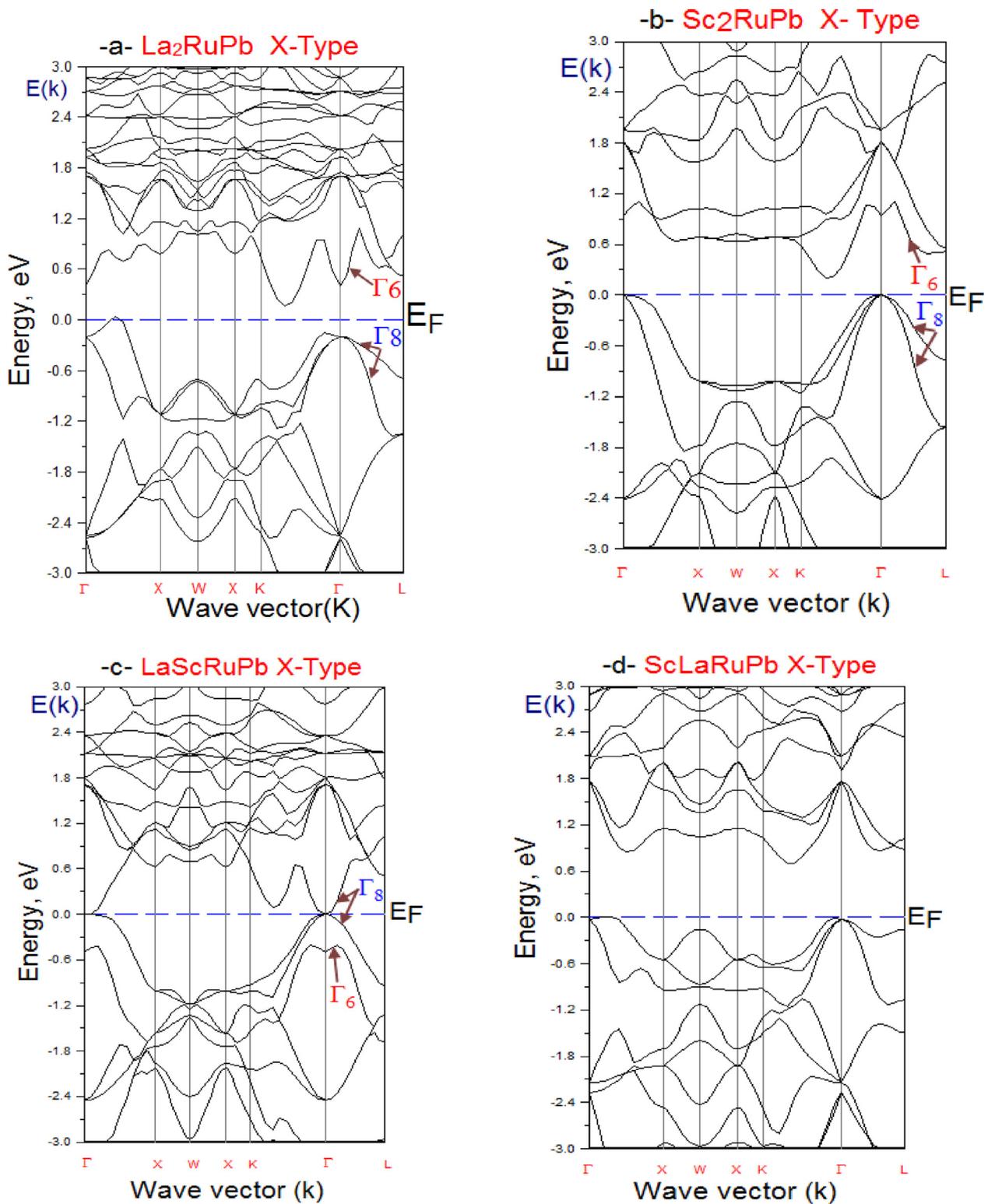


Fig. 1. Band structures of $La_xSc_{2-x}RuPb$ compounds in X-type phase.

Zone, the level of Fermi makes it possible to determine the conduction properties of a material. The interest of this Study is to show the potential conversion of the inverse Heusler compounds to the topological nontrivial phases.

In Fig. 2, we present the partial dos of the latter compounds. The *s*-like and *p*-like orbital contributions at the Fermi level are focused. As shown in Fig. 2a the *s*-like situated in conduction band are less dominated by the Ru 5s orbitals and *p*-like are dominated by Pb 6p in valence band. The *p* and

s-like of Sc atom are more viewed in valence and conduction band respectively in Fig. 2b. Fig. 2c shows the inverted ordering, the *s*-like orbital appear in the valence band and it is attributed at the Sc atom (Sc 4s), the *p*-like are around the Fermi level, this compound (*LaScRuPb*) is called non-trivial semiconductor. Fig. 2d represent a normal semiconductor with La 6s orbital in the conduction band.

In addition to what has been theoretically studied in the field of the TIs [26] we found that the band structure of *La₂RuPb* and *Sc₂RuPb* exhibit

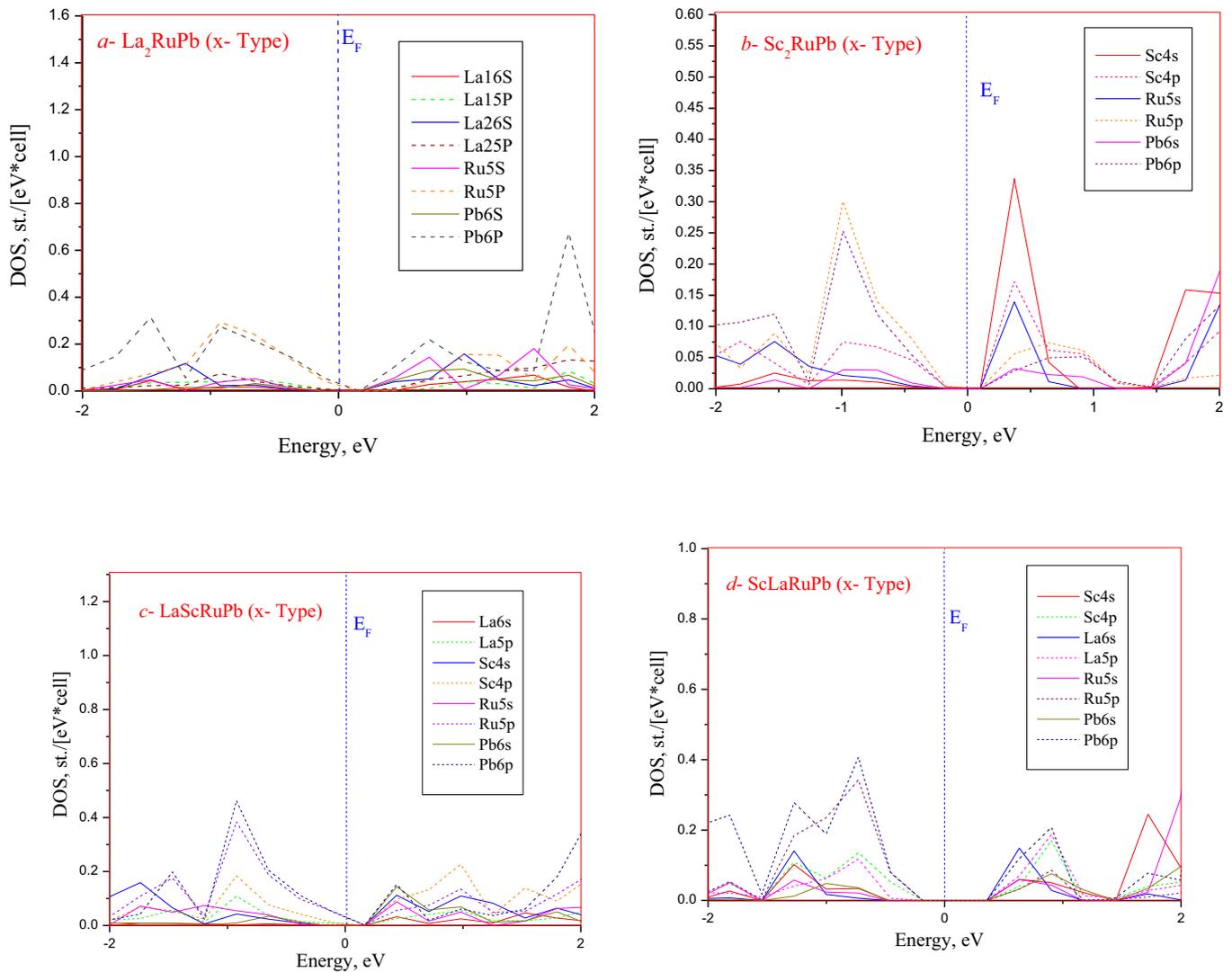


Fig. 2. Partial Dos of a) La_2RuPb , b) Sc_2RuPb , c) LaScRuPb , and d) ScLaRuPb compounds in X-type phase.

no inverted band ordering with indirect band gap indicating them just trivial semiconductors, the positive energy difference between Γ_6 and Γ_8 are to be (0.604472 eV) and (0.942556 eV) for La_2RuPb and Sc_2RuPb respectively.

The case of LaScRuPb Fig. 1-c show that the energy difference $\Delta E = E_{\Gamma_6} - E_{\Gamma_8}$ is a negative value equal to (-0.489644 eV), this case possess an inverted band order in which the Γ_6 state sits below the Γ_8 state and exhibit the Dirac cone shaped surface energy levels, which are responsible for the topological properties of the (TIs) materials.

Comparing the Figs. 1-c, 1-d and 2-c, 2d we note that the sublattice X-X' in the structure plays an important role in the forming of the Dirac cone shape and the conversion of the band order.

At the best of our knowledge, there are no theoretical works calculations exploring the electronic band structures using the (LDA) approach for $\text{La}_x\text{Sc}_{2-x}\text{RuPb}$ compounds.

4. Conclusion

We have shown, by employing the FP-LMTO First principles calculations that the inverse Heusler compounds are a very sensitive at the X-X' sublattices combination and they affect strongly the topological band order regardless of the nature of the atoms positioned in those sites. The band structure of LaScRuPb , show the bands inverted similar to HgTe , while for $x = 1$ and $x = 2$ they display a normal band ordering similar to

CdTe . Hence we conclude that LaScRuPb is a TI, while Sc_2RuPb ($x = 0$) and La_2RuPb ($x = 2$) are a normal insulator. In this demonstration the TI may be formed with balancing the X-X' sublattices, which offers new routes to explore and understand this shift as known the inverted band structure. This behavior requires in-depth study of large samples that may be the subject of future research.

References

- [1] F. Heusler, *Verhandlungen Dtsch. Phys. Ges.* 5 (1903) 219.
- [2] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C.S. Felser, S.C. Zhang, *Nat. Mater.* 9 (2010) 541.
- [3] H. Lin, A. Wray, Y. Xia, S. Xu, S. Jia, R.J. Cava, *Nat. Mater.* 9 (2010) 546.
- [4] F. Casper, T. Graf, S. Chadov, B. Balke, C. Felser, *Semicond. Sci. Technol.* 27 (2012), 063001.
- [5] D. Kieven, R. Klenk, S. Naghavi, C. Felser, T. Gruhn, *Phys. Rev. B* 81 (7) (2010), 075208.
- [6] J. Winterlik, G.H. Fecher, C. Felser, *Solid State Commun.* 145 (2008) 475–478.
- [7] C.F.G. Blum, S. Ouardi, G.H. Fecher, B. Balke, X. Kozina, G. Stryganyuk, S. Ueda, K. Kobayashi, C. Felser, S. Wurmehl, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011), 252501.
- [8] Z. Jia, R.D.K. Misra, *Mater. Technol.* 26 (2011) 191.
- [9] ShuoChen, ZhifengRen, *j.mattod.* 09. 015 (2013).
- [10] Q. Gao, et al., *Superlattice. Microst.* 85 (2015) 536–542.
- [11] X. Wang, et al., *J. Mater. Chem. C* 30 (2016) 7167–7354.
- [12] L. Bainsla, et al., *Phys. Rev. B* 91 (2015), 104408.
- [13] J. Ma, et al., *Phys. Rev. B* 95 (2017), 024411.
- [14] J.E. Moore, *Nat. Phys.* 5 (2009) 378.
- [15] B.A. Bernevig, T.L. Hughes, S.C. Zhang, *Science* 314 (2006) 1757.

- [16] M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L.W. Molenkamp, X.L. Qi, S.C. Zhang, *Science* 318 (2007) 766.
- [17] O. Heusler, *Ann. Phys.* 155 (1934) 411.
- [18] M. Pusej, Z. Ban, *Croat. Chem. Acta* 41 (1969) 79.
- [19] F. Ahmadian, *J. Supercond. Nov. Magnetism* 26 (2013) 1737–1743.
- [20] N. Tezuka, N. Ikeda, F. Mitsuhashi, S. Sugimoto, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009), 162504.
- [21] J. Drews, U. Eberz, H. Schuster, *J. Less-Common. Meth.* 116 (1986) 271.
- [22] X. Dai, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, *J. Appl. Phys.* 105 (2009), 07E901.
- [23] U. Eberz, W. Seelentag, H.U. Schuster, *Z. Naturforsch. B Chem. Sci.* 35 (1980) 1341.
- [24] S. Chadov, X.-L. Qi, J. Kubler, J.H. Fecher, C. Felser, S.C. Zhang, *Nat. Mater.* 9 541 (2010).
- [25] W.X. Feng, D. Xiao, J. Ding, Y.G. Yao, *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011), 016402.
- [26] M. Labair, H. Rached, D. Rached, S. Benalia, B. Abidri, R. Khenata, R. Ahmed, S. Bin Omran, A. Bouhemadou, S.V. Syrotyuk, *Int. J. Mod. Phys. C* 27 (2016), 1650107.
- [27] X.M. Zhang, E.K. Liu, Z.Y. Liu, G.D. Liu, G.H. Wu, W.H. Wang, *Comput. Mater. Sci.* 70 (2013) 145.
- [28] H. Rached, D. Rached, R. Khenata, Ali H. Reshak, M. Rabah, *Phys. Status Solidi B* 246 (7) (2009) 1580–1586.
- [29] B. Abderrahim, M. Ameri, D. Bensaid, Y. Azaz, B. Doumi, Y. Al-Douri, F. Benzoudji, *J. Supercond. Nov. Magn.* 29 (2016) 277–283.
- [30] I.E. Yahiaoui, A. Lazreg, Z. Dridi, Y. Al Douri, B. Bouhafs, *J. Supercond. Nov. Magn.* 30 (2017) 421–424.
- [31] D. Bensaid, T. Hellal, M. Ameri, Y. Azzaz, B. Doumi, Y. Al-Douri, B. Abderrahim, F. Benzoudji, *J. Supercond. Nov. Magn.* 29 (2016) 1843–1850.
- [32] O. Amrich, M.E. Amine Monir, H. Baltache, R. Khenata, S.B. Omran, X.W. Sun, X. Wang, A.Y. Douri, A. Bouhemadou, *J. Supercond. Nov. Magn.* 31 (2018) 241–250.
- [33] F. Belkharroubi, M. Ameri, D. Bensaid, N. Moulay, I. Ameri, S. Mesbah, Y. Al Douri, *J. Magn. Magn Mater.* 448 (2018) 208–220.
- [34] M. Ameri, A. Touia, R. Khenata, Y. Al-Douri, H. Baltache, *Optik* 124 (2013) 570–574.
- [35] A. Missoum, T. Seddik, G. Murtaza, R. Khenata, A. Bouhemadou, Y. Al-Douri, A. Abdiche, H. Meradji, H. Baltache, *Can. J. Phys.* 92 (2014) 1105–1112.
- [36] K.M. Wong, S.M. Alay-e-Abbas, A. Shaukat, Y. Fang, Y. Lei, *J. Appl. Phys.* 113 (2013), 014304.
- [37] K.M. Wong, S.M. Alay-e-Abbas, Y. Fang, A. Shaukat, Y. Lei, *J. Appl. Phys.* 114 (2013), 034901.
- [38] S. Savrasov, D. Savrasov, Full-potential LinearMuffin-tin-orbital method for calculating total energies and forces, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 2181–2195.
- [39] S.Y. Savrasov, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 16470.
- [40] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) 864.
- [41] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) 1133.
- [42] S.Y. Savrasov, Program LMTART for electronic structure calculations, *Zeitschrift für Kristallographie* 220 (5–6) (2005) 555–557.
- [43] J.P. Perdew, Y. Wang, Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas, *Phys. Rev. B* 46 (20) (1992) 12947–12954.
- [44] P. Blochl, O. Jepsen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16223.