

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
SIDI BEL ABBES

# ***THESE DE DOCTORAT DE 3<sup>ème</sup> CYCLE***

*Présentée par*

MEKAM Dalila.

*Domaine : concepts théoriques et technique de modélisation en sciences des matériaux*

*Filière : Physique*

*Intitulé de la formation : matériaux et développement durable*

*Intitulée*

*Propriétés électroniques, magnétiques et élastiques  
des nouveaux composés semi-Heusler  $XBaGa$  ( $X =$   
 $Li, Na, K$  et  $Rb$ )*

*Soutenue le / /2020*

*Devant le jury composé de :*

*Président : Abdelaziz LAKDJA (Pr)*

*Examineurs : Omar BENHELLAL (Pr)*

*Houaria RIANE (MCA)*

*université de Sidi Bel-abbés*

*université de Sidi Bel-abbés*

*université de Mascara*

*Directeur de thèse : Dalila MESRI (Pr)*

*université de Sidi Bel-abbés*

*Année universitaire 2019/2020*

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail à  
Mes parents, à qui je dois tout  
Ma très chère maman, le meilleur des pères,  
J'espère que vous trouvez ici le résultat de longues  
années de sacrifices.*

*Je vous dédie ce mémoire comme preuve de  
reconnaissance et je vous promets de faire mon  
meilleur pour que vous soyez toujours fiers de moi.*

*À ma sœur, mes frés et mon beau frère  
À mes neveux Anas, Moncef et ma nièces  
Inasse, Ibtihale, Masak et Tirage.  
et à tous ceux que je ne nomme pas, mais qui se  
reconnaîtront*

## *Remerciements*

Le travail présenté dans ce mémoire à été réalisé au laboratoire de la matière condensée et développement durable (LMCDD) de l'univers de Sidi Bel Abbès. La réalisation de ce travail d'initiation à la recherche est une expérience passionnante, qui n'aurait pas été possible sans la bénédiction D'ALLAH, puis le soutien de certaines personnes à qui souhaite exprimer ici mes sincères remerciements. Je tiens tout d'abord à exprimer mon profond respect et ma reconnaissance à mon encadreur, madame le professeur Dalila MESRI pour la confiance qu'il m'a accordée. Pour sa disponibilité et le grand intérêt qu'il m'a toujours manifesté, durant ma formation et la préparation de ce mémoire. Son enthousiasme et optimisme communicatif m'ont été fort précieux.

J'exprime toute ma gratitude s'adressent à (madame/ monsieur) le .....de m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence de jury.

Je tiens à remercier (madame/ monsieur) le ..... qui a bien accepté d'examiner cette thèse, qu'il trouve ici l'expression de mon profonde respect, Je le remercie de l'honneur qu'il me font en siégeant à ce jury.

Enfin, J'aimerais remercier du fond du cœur toute ma famille pour soutien le long de ces années d'études et leur accompagnement dans la vie.

Je remercie ma mère, mon père tous les sacrifices qu'ils ont pour moi, de m'avoir encouragé, et cru en mes capacités, merci pour m'avoir supporté. Soutenu et d'étire de tout temps à mes cotés. Ce qui m'a permis de garder un excellent moral.

## Résumé

Les propriétés structurales, semi-métalliques et élastiques des composés hypothétiques demi-Heusler  $XBaGa$  ( $X = Li, Na, K$  et  $Rb$ ) ont été étudiées à l'aide de calculs de premiers principes dans l'approximation généralisée du gradient (GGA) et GGA + mbj basées sur théorie de la fonction de densité (DFT). L'absence d'atomes de métaux de transition fait de ces composés des systèmes modèles importants pour l'étude de l'origine et des propriétés du ferromagnétisme semi-métallique des systèmes électroniques sp. On montre que pour tous les composés, l'état ferromagnétique est plus favorable que l'état non magnétique. Il a également été constaté que ces composés, à savoir  $KBaGa$  et  $RbBaGa$ , présentaient des propriétés ferromagnétiques semi-métalliques avec un moment magnétique entier de  $2 \mu B$  par unité de formule à leurs constantes de réseau d'équilibre. Le moment magnétique provient principalement de la polarisation de spin d'états d'anion de type p et d'une implication partielle d'états de type cation (Ba). Les constantes élastiques individuelles, le module de cisaillement, les modules de Young, le rapport  $B / G$  et le coefficient de Poisson ont également été calculés. Les composés sont ductiles sur la base du rapport  $B / G$ , ils peuvent être intrinsèquement les matériaux les moins fragiles.

## Abstract

The structural, half-metallic and elastic properties of the hypothetical half-Heusler compounds  $XBaGa$  ( $X=Li, Na, K, \text{ and } Rb$ ) were investigated using first-principles calculations within the generalized gradient approximation (GGA) and GGA+mbj based on density function theory (DFT). The absence of the transition-metal atoms makes these compounds important model systems for the study of origin and properties of half-metallic ferromagnetism of sp electron systems. It is shown that for all the compounds the ferromagnetic state is favorable than the non-magnetic state. It is also found that these compounds *i.e.*  $KBaGa$  and  $RbBaGa$  exhibit half metallic ferromagnetic properties with an integer magnetic moment of  $2 \mu B$  per formula unit at their equilibrium lattice constants. The magnetic moment mainly originates from the spin polarization of p-like states of anion and partial involvement of cation *d*-like states ( $Ba$ ). The individual elastic constants, shear modulus, Young's moduli, ratio  $B/G$  and the Poisson's ratio were also calculated. The compounds are ductile based on the ratio  $B/G$ , they may inherently be the least brittle materials.

## ملخص

تم فحص الخواص التركيبية والنصف معدنية والمرنة لمركبات نصف نصف Heusler الافتراضية  $XBaGa$  ( $X=Li$  و  $Na$  و  $k$  و  $Rb$ ) باستخدام حسابات المبادئ الأولى ضمن تقريب التدرج المعمم (GGA) و GGA+jmb استناداً إلى نظرية دالة الكثافة (DFT). يجعل عدم وجود ذرات الانتقال المعدني من هذه المركبات أنظمة نموذجية مهمة لدراسة منشأ وخصائص المغناطيسية المعدنية النصفية للأنظمة الإلكترونية Sp. يتبين أنه بالنسبة لجميع المركبات تكون الحالة المغناطيسية مواتية من الحالة غير المغناطيسية. وقد وجد أيضاً أن هذه المركبات ، أي  $kBaGa$  و  $RbBaGa$  ، تعرض نصف خصائص مغناطيسية معدنية فلزية مع لحظة مغناطيسية صحيحة تبلغ  $2 \mu B$  لكل وحدة معادلة في ثوابت شبكية التوازن الخاصة بها. تتبع اللحظة المغناطيسية أساساً من استقطاب الدوران لحالات أنيون الشبيهة بالورم والتورط الجزئي لحالات تشبه الكاتيون (Ba) كما تم حساب الثوابت المرنة الفردية ومعامل القص ومعامل يونغ ونسبة  $G/B$  ونسبة poisson. المركبات هي الدكتايل على أساس نسبة  $G/B$  ، قد تكون بطبيعتها المواد الأقل هشاشة.

## La liste des figures

<b>Figure.I.1</b> : Variation de M et $\chi_m$ pour une substance diamagnétique	
(a): Variation de M en fonction de H,(b) : Variation de $\chi_m$ en fonction de T.....	8
<b>Figure.I.2</b> : (a) Un échantillon paramagnétique en l'absence de champ magnétique	
(b) L'échantillon paramagnétique en présence d'un champ magnétique.....	8
<b>Figure.I.3</b> : Un échantillon antiferromagnétique.....	9
<b>Figure I.4</b> : Un échantillon ferromagnétique.....	10
<b>Figure I.5</b> : Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux Heusler peut être forme par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.....	10
<b>Figure II. 1</b> : mise en œuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer .....	21
<b>Figure II.2</b> : Le cycle self-consistant dans le calcul de la fonctionnelle de densité. ....	29
<b>Figure II.3</b> : Potentiel « Muffin-tin » .....	30
<b>Figure II.4</b> : Structure du code Wien2k .....	36
<b>Figure III.1</b> : représentation schématique de la structure $C_{1b}$ pour les semi-Heusler de type XYZ.....	41
<b>Figures III.2</b> : représentation des trois types de la structure des quatre composés	
1) type A, 2) type B, 3) type C .....	44
<b>Figure III.3</b> : la variation de l'énergie totale (Ry) en fonction du volume ( $a.u^3$ ) pour les composés LiBaGa, NaBaGa, KBaGa et RbBaGa type (y1), type (y2), type (y3), dans les phases non-magnétique(NM).....	47
<b>Figure III.4</b> : la variation de l'énergie totale (Ry) en fonction du volume ( $a.u^3$ ) pour les composés LiBaGa, NaBaGa, KBaGa et RbBaGa type (y1), type (y2), type (y3), dans les phases ferromagnétique (FM).....	49

**Figure III.5 :** la variation de l'énergie totale (Ry) en fonction du volume (a.u<sup>3</sup>) pour les composés LiBaGa, NaBaGa, KBaGa et RbBaGa type (y1), type (y2), type (y3), dans les phases Antiferromagnétique (AFM)..... **51**

**Figure III.6 :** La structure de bande du XBaGa pour les spins majoritaire (up) et les spins minoritaires (down) en utilisant les deux calculs GGA et GGA-mbj..... **50**

**Figure III.7 :** Densité d'états totale et partielle de XBaGa obtenue par l'approximation GGA et GGA-mbj..... **60**

### La liste de tableaux

**Tableau III.1 :** les paramètres utilisées pour nos calculs  $R_{mt}$ ,  $RK_{max}$  et nombre de  $K_{points}$  ..... **41**

**Tableau III.2 :** configuration électronique des éléments constitutifs des demi-heusler *LiBaGa*, *NaBaGa*, *KBaGa* et *RbBaGa*..... **42**

**Tableau III.3 :** trois arrangements atomiques de trois position X, Y, Z..... **45**

**Tableau III.4 :** les paramètres du réseau  $a_0$ , les modules de compressibilité B et leurs dérivées B', l'énergie minimale  $E_0$  du LiSrAl, NaSrAl, KSrAl et RbSrAl dans la structure cubique a face centré (CFC) calculés pour les trois états de figures (A), (B) et (C)..... **46**

**Tableau III.5 :** la variation de l'énergie totale (Ry) en fonction du volume (a.u<sup>3</sup>) pour les composés LiBaGa, NaBaGa, KBaGa et RbBaGa type (y1), type (y2), type (y3), dans les phases non-magnétique(FM)..... **48**

**Tableau III.6 :** la variation de l'énergie totale (Ry) en fonction du volume (a.u<sup>3</sup>) pour les composés LiBaGa, NaBaGa, KBaGa et RbBaGa type (y1), type (y2), type (y3), dans les phases non-magnétique(AF)..... **50**

**Tableau III.7 :** le paramètre du réseau a, le module de compressibilité B et la première dérivée du module de compressibilité B' pour les composés XBaGa (X= Li,

Na, K et Rb) dans les phases non-magnétique (NM), ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM).....	52
<b>Tableau III.8:</b> énergie de formation $E_f$ (en eV) pour des composé semi-heusler $\text{XBaGa}$ ( $X=\text{Li, Na, K, Rb}$ ).....	53
<b>Tableau III.9 :</b> propriétés élastiques du $\text{LiBaGa}$ , $\text{NaBaGa}$ , $\text{KBaGa}$ , $\text{RbBaGa}$ .....	56
<b>Tableau III.10:</b> valeurs des énergies des bandes interdites calculées avec GGA et GGA-mbj pour $\text{KBaGa}$ et $\text{RbBaGa}$ et comparés à d'autres valeurs expérimental.....	58
<b>Tableau III.11:</b> polarisation de spin du $\text{LiBaGa}$ , $\text{NaBaGa}$ , $\text{KBaGa}$ , $\text{RbBaGa}$ calculées par l'approximation GGA et GGA-mbj.....	61
<b>Tableaux III.12 :</b> le moment magnétique avec (GGA) et (GGA-mbj), les moments magnétique total $\mu_{\text{tot}}$ (en $\mu_B$ ), le moment magnétique partiel $\mu_X$ par atome (Li, Na, K, Rb, Ba, Ga) et le moment magnétique interstitiel $\mu_{\text{int}}$ , $T_c$ la température de curie en ( $\text{K}^0$ ) des composés demi-heusler $\text{XBaGa}$ ( $X= \text{Li, Na, K et Rb}$ ).....	63

## **Introduction Générale**

La physique de la matière condensée et la science des matériaux comportent un grand nombre de domaine important tel que les matériaux et les semi-conducteurs. Elle joue rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne cessera de progresser au vue de la recherche moderne. Avant d'employer les matériaux dans l'industrie il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques...etc.

Actuellement le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'avancement de matériaux , la conception des matériaux par ordinateur est devenue le moyen le plus efficace dans la recherche des sciences des matériaux ceci reflète les développement récents dans la théorie électronique pour l'explication de plusieurs résultats expérimentaux et la prédiction des propriétés physiques des matériaux qui n'ont pas encore été conçus, où bien des nouveaux matériaux fabriqués avec des nouvelle propriétés qui ne se trouvent pas dans la nature.

L'électronique classique repose sur l'exploitation des charges électriques en contrôlant le courant qui est assuré par des charges négatives (les électrons) et par des charges positives (les trous). L'électron, en plus de sa masse et sa charge, possède un spin.

Parmi les alternatives intéressantes se trouve la Spintronique qui utilise non seulement la charge mais le spin des électrons. La Spintronique (électronique de spin) a été découvert par les équipes d'Albert Fert en France [1] et de Peter Grunberg en Allemagne [2], et pour laquelle le prix Nobel de Physique 2007 leur a été attribué ; est un domaine qui associe le contrôle du courant de spin et du courant de charge. Elle concerne les spins des électrons de conduction et offre ainsi un degré de liberté supplémentaire dans les dispositifs intégrables, ce qui n'est pas possible pour les dispositifs électroniques. Aujourd'hui, les applications principales de la spintronique promettent des applications en enregistrement magnétique, en électronique et en information quantique. Le développement de la spintronique a été déclenché par la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) est la caractéristique



principale de la première manifestation d'un effet caractéristique de spintronique, il a été découvert en 1988 à Orsay par l'équipe d'Albert Fert [3] et de Peter Grünberg [4]. Par la suite, le domaine de la spintronique a connu un développement important et soutenu où plusieurs autres effets, tels que la magnétorésistance tunnel (TMR) Sakurab et al. [5] l'injection de courant polarisé en spin d'un matériau ferromagnétique vers un métal non-magnétique. La spintronique est confrontée à une série de défis. La TMR dans les jonctions tunnel magnétiques (MTJ), cellules élémentaires de capteurs et de mémoires magnétiques aléatoires non volatiles (magnetic random access memory, MRAM), doit être continuellement augmentée pour assurer des rapports signal sur bruit adéquats dans des dispositifs de plus en plus miniaturisés.

D'autre part, la densité de courant critique pour le retournement d'aimantation utilisant le transfert de spin de vortex couplés (STT), laquelle est proportionnel et à l'inverse de taux de polarisation en spin, dont  $\alpha$  la constante d'amortissement de Gilbert être réduite d'avantage. Cela est essentiel pour les applications utilisant le retournement de l'aimantation par le transfert de spin de vortex couplés, tels que les STT-MRAMs, et pour la conception des oscillateurs de spin à haute efficacité. L'injection et la détection de courants polarisés en spin des matériaux ferromagnétiques métalliques vers les semi-conducteurs est un autre défi pour la spintronique en raison de la désadaptation de conductivité entre les deux types de matériaux. Ce dernier problème peut être résolu en utilisant des jonctions tunnel à forte polarisation en spin.

A première vue, une technologie clé qui permettrait de résoudre tous ces défis serait basée sur des matériaux avec une très forte polarisation en spin et de faibles paramètres d'amortissement. Les capteurs GMR utilisant un courant perpendiculaire au plan (CPP) constituent aujourd'hui les candidats idéaux pour les têtes de lectures des disques durs à ultra-haute densité. Le faible bruit de Johnson du capteur CPP-GMR [6] conduirait à un rapport signal bruit très élevé. De la même façon pour les jonctions tunnel magnétiques, le signal des dispositifs à base de CPP-GMR peut être augmenté en utilisant des électrodes à forte polarisation en spin.

La plupart des défis énumérés ci-dessus peuvent être résolus à l'aide d'utilisation d'électrodes ferromagnétiques à base des composés Heusler dans ces dispositifs de spintronique. Ces matériaux offrent une grande polarisation en spin combinée avec une faible constante d'amortissement de Gilbert qui peut être davantage extrinsèquement réglée en fonction de l'application visée. Les alliages Heusler (une collection de plus de 1500 composés de matériaux Heusler et demi Heusler) sont une catégorie particulière de composés intermétalliques nommés d'après Friedrich Heusler [7], qui en 1903 a rapporté que le  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  est un matériau ferromagnétique alors que ses constituants élémentaires ne sont pas ferromagnétiques. Depuis la prédiction de la demi-métallicité, par de Groot et al [8-9]. en 1983, l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à susciter des intérêts à la fois théorique et expérimental considérables, plusieurs autres composés Heusler ont été prédits, par des calculs ab-initio, comme des demi-métaux (100% de taux de polarisation en spin), tels que les composés demi- Heusler qui sont considérés comme des candidats prometteurs pour les applications de spintronique commerciaux, en raison notamment de leurs hautes températures de Curie.

Les composés demi Heusler ou bien les composés « Nowotny-Juza » [10], qui sont une classe particulière intéressante de matériaux ternaires ,cette classe est de type XYZ ou Y et Z sont des métaux alcalins, métaux de transition ou bien des terres rares, X est un élément du groupe **IV A** , ils possèdent une structure cubique a face centrée  $\text{Cl}_b$  , ceci est principalement dû à la compensation interne des spins menant a une petite valeur de moment magnétique total dans ces systèmes qui peut offrir des avantages supplémentaires[11].les composés demi-Heusler ont diverses applications, par exemple ; ils sont étudiés en raison de leurs propriétés ferromagnétiques demi-métalliques dans le domaine de la spintronique, thermoélectrique et supraconducteurs [12-15].Les propriétés magnétiques et la demi-métallicité dépendent fortement de l'ordre atomique c'est pourquoi la caractérisation de la structure cristalline est importante pour comprendre cette relation.

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par Groot et al [8-9], en s'intéressant au calcul de la structure de bande d'alliages demi-Heusler :  $\text{CrMnSb}$  Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'états électronique

( $N(E_F)$ ) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (up :  $N\uparrow(E_F)$ ) et de spin minoritaires (down :  $N\downarrow(E_F)$ ).

Les matériaux semi-métalliques montrent des propriétés de conduction complètement différentes entre spins minoritaires et spins majoritaires. Ils présentent ainsi une propriété métallique pour une direction de spin (densité d'état non-nulle au niveau de Fermi) et une propriété semi-conductrice ou même isolante pour l'autre direction de spin et par conséquent un taux de polarisation en spin de 100%. Grâce aux propriétés de conduction, les matériaux demi-métalliques envisagent alors de forts effets magnéto résistifs (magnétorésistance tunnel et magnétorésistance géante). La structure électronique joue un rôle important dans la détermination des propriétés magnétiques et de demi-métallicité des composés Heusler.

Dans ce travail nous allons appréhender les aspects structuraux, électroniques, magnétique ainsi que thermique du composé demi-Heusler  $XBaGa$  ( $X = Li, Na, K, Rb$ ) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2K. Différentes structures cristallines pour trois configurations magnétiques (Non-Ferromagnétique, Ferromagnétique et Antiferromagnétique) sont étudiées dans ce travail.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres :

- ✓ **Première chapitre** : présentation générale des propriétés structurale des demi-Heusler
- ✓ **Deuxième chapitre** : Rappel sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisée par Wien2k [16], la densité du gradient généralisé (GGA)[17], la fonctionnelle de Tran et Blaha notée (mBJ) qui est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [18] , ainsi que le principe de la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW).
- ✓ **Troisième chapitre** : récapitulation de nos résultats obtenus lors de nos calculs des propriétés structurales, électroniques et magnétiques, et finalement une conclusion générale qui regroupe les principaux résultats de se travail.

**Référence :**

- [1] Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* 50, 24, 17953–17979 (Dec 1994).
- [2] Kresse, G., And Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* 59, 3 ,1758–1775(Jan 1999) .
- [3] Baibich, M. N., Broto, J. M., Fert, A., Van dau, F. N., Petroff, F., Etienne,P., Creuzet, G., Friederich, A., and Chazelas, J. Giant magnetoresistance of(001)fe/(001)cr magnetic superlattices. *Phys. Rev. Lett.* 61, 21, 2472–2475(Nov 1988) .
- [4] Binasch, G., Grünberg, P., Saurenbach, F., and Zinn, W. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Phys. Rev.B* 39, 7 ,4828–4830 (Mar 1989).
- [5] Y. Sakuraba, M. Hattori, M. Oogane, Y. Ando, H. Kato, A. Sakuma, T. Miyazaki, H.Kubota, *Appl. Phys. Lett.* 88 ,192508 (2006) .
- [6] K. Kodama, T. Furubayashi, H. Sukegawa, T.M. Nakatani, K. Inomata, K. Hono, J. *Appl. Phys.* 105 ,07E905 (2009).
- [7] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verh DPG* 5,220(1903).
- [8] P.G. Van Engen, K.H.J. Bushow, R.Jongebreuer, M.Erman, *ApplPhysLett* 42,202(1983).
- [9] R.A.de Groot, F.M. Mueller,P.G. van Engen, K.H.J.Bushow, *PhysRevLett* 50(1983)2024.
- [10] H.Nowotny ,and K.Bachmayer,*Monatsh.Chem.*81,448(1950).
- [11] S. Ishida, S. Asano, *J. Phys. Soc. Jap.* 53 ,2718 (1984).
- [12] N. Shutoh, S. Sakurada, *J. Alloys Compds.* 389, 204 (2005).

- [13] I. Galankis, P. H. Dederichs ; N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66,174429 (2002) .
- [14] C. Felser, G. H. Fecher, B. Balke, Angew. Chem. 46,668 (2007).
- [15] J. Winterlik,G.H. Fecher, C. Felser, Solid State Commun. 145, 475 (2008).
- [16] P. Blaha, K. Schwaz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Juiz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave and Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties,edited by K. Schwarz, Vienna University of Technology, Austria ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [17] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phy. Lett. 77, 3865 (1996).
- [18] A. D. Becke, and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).

## I. 1. Introduction :

Le terme alliage désigne un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux, ce terme était réservé durant une bonne période aux métaux, le développement rapide des techniques de la croissance cristalline a permis la réalisation de plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires [1].

Un alliage est un matériau qui offre la possibilité de moduler l'amplitude du gap et d'autres paramètres physique afin de mieux optimiser et étendre le domaine technologiste a contribuer efficacement a l'étude et l'élaboration de nouveaux matériaux parmi eux les alliages Heusler.

## II. Présentation de quelques types de comportement magnétique :

Chaque matériau est formé par un ensemble d'atomes qui peuvent être magnétiques ou non-magnétiques et le moment magnétique dépend de la nature et la position des atomes voisins comme il varie selon la température et le champ magnétique appliqué.

### I.2. Diamagnétisme :

On définit l'aimantation  $M$  par la relation :

$$M = \chi_m H \quad \text{I.1}$$

Telle que  $\chi_m$  représente la susceptibilité magnétique et  $H$  c'est l'excitation magnétique appliquée qui vaut :

$$B = \mu H \quad \text{I.2}$$

$B$  c'est le champ magnétique et  $\mu$  la perméabilité magnétique du matériau.

Le diamagnétisme est une propriété générale de la matière atomique qui provoque l'apparition d'un champ magnétique opposé à un champ appliqué. Il peut être expliqué par la modification du moment orbital des électrons autour du noyau.

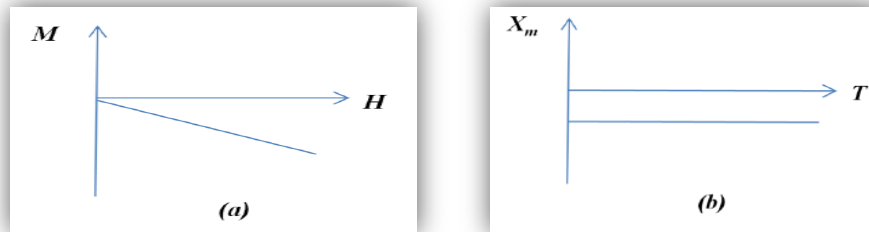
La susceptibilité magnétique des matériaux diamagnétiques est négative, très proche de zéro (de l'ordre de  $10^{-5}$ ) et elle reste constante quand la température varie alors que la diminution du champ magnétique reste donc très faible.

Diamagnétisme est un phénomène qui apparait dans toute la matière atomique mais il est masqué par les autres effets paramagnétique, ferromagnétique et antiferromagnétique lorsqu'ils coexistent dans le matériau.

Les gaz rares, certains métaux et un grand nombre de composés organiques sont diamagnétiques.

**Figure.I.1 :** Variation de  $M$  et  $\chi_m$  pour une substance diamagnétique

(a) : Variation de  $M$  en fonction de  $H$ , (b) : Variation de  $\chi_m$  en fonction de  $T$

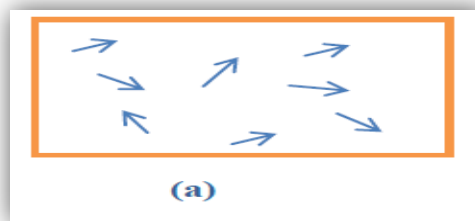


### I.3. Paramagnétisme :

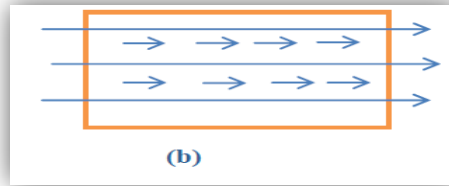
Le paramagnétisme n'est pas une propriété intrinsèque d'un matériau, celui-ci ne possède pas d'aimantation spontanée mais il peut l'acquérir sous l'effet d'un champ magnétique extérieur. Cette aimantation disparaît quand il n'a pas de champ d'excitation. Un matériau paramagnétique a une susceptibilité positive mais faible de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-3}$  et dépend de la température (l'inverse de  $\chi_m$  est proportionnel à la température).

Le paramagnétisme peut se rencontrer chez les éléments dont les couches extérieures sont incomplètes comme certains métaux et les matériaux ferromagnétique et ferrimagnétique quand ils sont chauffés au-dessus de leur température de Curie. Il varie selon la température de Langevin avait démontré que toute variation de l'aimantation s'accompagne d'un phénomène thermique.

**Figure.I.2 :** (a) Un échantillon paramagnétique en l'absence de champ magnétique



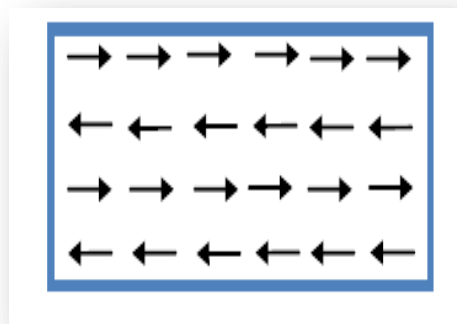
(b) L'échantillon paramagnétique en présence d'un champ magnétique



#### I.4. Antiferromagnétisme :

Pour les matériaux antiferromagnétiques comme pour les matériaux paramagnétiques, les atomes possèdent un moment magnétique permanent. Cette interaction qui porte le nom couplage antiferromagnétique résulte d'un arrangement antiparallèle (l'interaction d'échange dans ces matériaux est telle que ces derniers se décomposent en deux sous-réseaux ferromagnétiques de sens opposé), Fig. III.3. Leur susceptibilité magnétique est positive mais plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques.

**Figure.I.3** : Un échantillon antiferromagnétique



Le matériau perd cet arrangement quand la température augmente jusqu'à  $\theta_N$  : température de Néel à laquelle il devient paramagnétique, ceci explique la décroissance de l'inverse de la susceptibilité magnétique  $\chi_m$  en fonction de la température. Un grand nombre d'oxydes de chlorures et des composés de transition sont antiferromagnétiques.

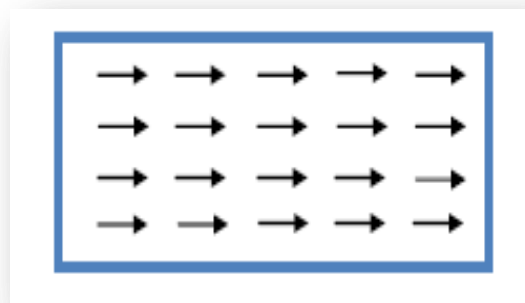
#### I.5. Ferromagnétisme :

Dans les matériaux ferromagnétiques, l'alignement des moments magnétiques permanents et des spins qui sont parallèles les uns par rapport aux autres est dû à l'interaction mutuelle appelée couplage ferromagnétique Figure 4. En l'absence du champ magnétique appliqué, les moments forment un arrangement complexe qu'on



nomme domaine magnétique où une multitude de moments sont alignés entre eux. Lorsqu'un champ est appliqué sur un matériau ferromagnétique, les domaines magnétiques s'alignent progressivement avec la direction du champ. Dans ce cas, si l'alignement se fait facilement, on dit que le matériau est doux et il a des susceptibilités élevées car il réagit facilement avec le champ magnétique. Si cette opération nécessite des champs importants pour l'alignement de son aimantation, on dit qu'il est dur et il est utilisé pour faire des aimants permanents.

**Figure I.4 :** Un échantillon ferromagnétique



Ces matériaux deviennent aussi paramagnétiques (l'aimantation spontanée disparaît) quand la température atteint une valeur  $\theta_C$  : température de Curie et sa susceptibilité magnétique  $\chi_m$  varie selon la loi de Curie-Weiss [2].

Le Fe, Co, Ni et un certain nombre de leurs alliages sont ferromagnétiques

### **I.6. Historique :**

De l'une des classes les matériaux les plus passionnants remonte à l'année 1903, lorsque Fritz Heusler a découvert qu'un alliage de composition  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  se comporte comme un ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas magnétiques [4,20]. Ce matériau remarquable et ses équivalents, qui comprennent maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, sont maintenant connus comme composés ou alliages Heusler. Ce sont des matériaux semi-conducteurs ou métalliques ternaires avec un mélange 1: 1: 1 (également connu sous le nom "Half-Heusler" ou d'un mélange 2: 1: 1 stœchiométrie connu sous le nom du " Full-

Heusler". La figure.6 représente une vue d'ensemble des combinaisons possibles d'éléments formant ces matériaux.

**Figure I.5:** Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux Heusler peut être forme par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

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

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89	Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn		
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.19	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

## I.7. Propriétés des alliages Heusler :

La prédiction des propriétés de nombreux composés Heuer peuvent être réalisée en comptant simplement le nombre d'électrons de valence [21].

### I.7.1. Les Semi-conducteurs :

Une sous-catégorie importante avec plus de 250 combinaisons, ils sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les technologies de l'énergie. Leurs largeurs de bande peuvent être facilement variées de bande peuvent être facilement variées de 0 à 4 eV en modifiant simplement leur composition chimique. 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 [22]. Sur la base de leur 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 [23.24].

### **I.7.2. Les alliages Heusler $X_2YZ$ magnétiques :**

Montrent tous les types de comportement magnétique et propriétés magnétiques multifonctionnelles, telles que les caractéristiques magnéto-optiques [25], magnétocaloriques [26] et magnéto-structurales [27].

### **I.7.3. 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 continuellement attiré l'intérêt en raison de leurs température de curie élevées [28]. Actuellement, ils sont utilisés dans les jonctions tunnel magnétiques [29].

## **I.8. Nomenclature des alliages Heusler :**

Il existe deux familles distinctes d'alliages heusler, l'une avec la composition XYZ et l'autre avec la composition de  $X_2YZ$  [30].

### **I.8. a. les Half-Heusler :**

Les alliages de la première famille avec la formule générale XYZ sont des half-Heusler, ils sont des composés constitués de deux parties, une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique.

La nomenclature varie beaucoup dans la littérature, allant de trier les éléments par ordre alphabétique, selon leur électronégativité ou d'une façon aléatoire, et donc, toutes les trois permutations possibles peut être trouvées.

### **I.8. b. les Full-heusler :**

La deuxième famille est celle des alliages heusler ou full-heusler qui ont souvent été compris comme alliages intermétalliques, bien que la description comme un composé

intermétallique soit plus appropriée en raison de leur caractéristique d'ordre atomique. Les full-Heusler ont la formule générale  $X_2YZ$ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux.

D'habitude l'élément qui existe en double est mis au début de la formule, tandis que l'élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique est placé à la fin, par exemple  $Co_2MnSi$ ,  $Fe_2$ , Val [31.32]. Nous avons quelques exceptions où l'ordre peut être changé et dans lesquelles l'ordre est choisi par l'emplacement de l'élément le plus électropositif, par exemple  $LiCu_2Sb$  et  $YPd_2Sb$  [33].

### **I.9. Conclusion :**

On a présenté différentes familles des alliages Heusler, leurs propriétés et leurs structures cristallines. On a encore exposé la définition des matériaux demi-métalliques qui ont un intérêt important dans la technologie des matériaux magnétiques, Ils sont très bons candidats pour les applications Spintronique. L'étude théorique, un point crucial dans le développement de ces matériaux dans le but de concevoir de nouveaux alliages. Dans le chapitre qui suit nous allons présenter un aperçu sur le cadre théorique dont lequel ce travail est basé.

**Références :**

- [1] S.Kacimi.Thèse de doctorat université Djillali liabes de sidi belabes (2007).
- [2] Kitell C, Physique de l'etat solide ( Dunod,1998).
- [3] M.Ziese and M. J. Thornton (ed) 2001 Spin Electronics (Berlin: Springer).
- [4] G A Prinz 1998 Science 282 1660.65.
- [5] H Munekata, H Ohno, S von Molnar, A Segmoller, L L u Chang and L Esaki 1989 Phys. Rev. Lett. 63 1849.
- [6] H C Torrey 1956 Phys. Rev. B 104 563.
- [7] P M Levy 1994 Solid State Phys. 47 367.
- [8] P Gronberg, R Schreiber, Y Pang, M D Brodsky and H Sowers 1986 Phys. Rev. Lett.57 2442.
- [9] N F Mott 1935 Proc. Phys. Soc. 47 571.
- [10] J Q Xiao, J S Jiang and C L Chien 1992 Phys. Rev. Lett. 68 3749.
- [11] R J Jr Soulen et al 1998 Science 282 85.
- [12] A.Hirohat,K.Takanashi.Phy .Rev.980-8577 (2014).
- [13] S K Upadhyay, R N Louie and R A Buhrman 1991 Appl. Phys. Lett. 74 3881.
- [14] W H Rippard and R A Buhrman 2000 Phys. Rev. Lett. 84 971.
- [15] Johnson (Amsterdam: Elsevier) p 163 . J S Moodera and R H Meservey 2004 Spinpolarized tunnelling Magnetoelectronics ed M
- [16] M N Baibich, J M Broto, A Fert, F N Van Dau, F Petroff, P Etienne, G Creuzet, A Friederich and J Chazelas 1988 Phys. Rev. Lett. 61 2472.

- [17] U Hartmann (ed) 2000 Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance (Berlin:Springer).
- [18] A Yamaguchi, T Ono, S Nasu, K Miyake, K Mibu and T Shinjo 2004 Phys. Rev. Lett. 92 077205.
- [19] M Jullière 1975 Phys. Lett. A 54 225.
- [20] C Chappert, A Fert and F N van Dau 2007 Nature Mater.6 813.
- [21] C. Feleser, G.H. Fecher, B. Balke, Angew Chem Int Ed 46, 6685(2007).
- [22] S. Skurada, N. Shutoh, Appl phys Lett 86, 082105(2005).
- [23] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, S. C. Zhang, Nat. Mat 9,541(2010).
- [24] H. Lin, A. Wray, Y. Xia, S. Xu, S. Jia, R.J.Cava. Nat Mat 9, 456(2010).
- [25] P.G. Van Engen, K.H.J. Bushow, R. Jongebreuer, M. Erman, Appl Phys Lett 42,202(1983).
- [26] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Nat Mat 4, 450(2005).
- [27] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, Nature 439, 957(2006).
- [28] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Linm App phys Lett 88, 032503(2006).
- [29] W. Wang, E. Lui, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, Phys Rev B 81, 14042(2010).
- [30] H.ZENASNI. Thèse de doctorat. Université Abou Bakur Belkaid de Tlemcen (2013).
- [31] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, Phys Rev B 68, 104330(2003).

- [32] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, Phys Rev Lett 79, 1909(1997).
- [33] M. Morcrette, D. Larchera, J. M. Tarascona, K. Edstrom, J.T. Vanghey, M.M. Thackeray, Electrochim Acta 52, 5339 (2007).

## II.1.Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT (Density Functional Theory) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs des propriétés structurales, élastiques, électroniques, et magnétiques de la matière, aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920 [1,2]. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle [3].

Les méthodes traditionnelles de calcul de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie de Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de  $3N$  variables (où  $N$  est le nombre totale de particules du système), la densité électronique est fonction de trois variables seulement ; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter en même temps mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste donc en une reformulation du problème quantique à  $N$  corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les effets de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée principale de la DFT est que la densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme, par exemple : l'énergie.

La théorie DFT a été à l'origine développée principalement dans le cadre de la théorie quantique non relativiste (équation de Schrödinger Independent du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendent du temps (on parle alors TDDFT pour Time-Dépendent Densité Fonctionnel Théorie) et au domaine relativiste. La DFT est également utilisée pour la description thermodynamique des fluides classique. En



1998, Walter kohn (1923) fut récompensé du prix Nobel de chimie pour « son développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité » [3].

Les méthodes de premiers principes de type ab-initio sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation...

La résolution de l'équation de Schrödinger multi-particule étant très complexe, sa simplification en un système d'équations mono-particules est plus simple à résoudre numériquement, notamment grâce à quelques approximations. Dans ce chapitre, les principales méthodes approximatives de résolution de ces équations seront brièvement exposées. Dans la suite, la méthode sur laquelle repose le code WIEN2K utilisé dans ce travail sera présentée.

## II.2. Equation de Schrödinger :

À l'origine, nous parlons de méthodes ab initio (ab initio = depuis le début) puisqu'elles sont basées simplement sur les équations de la mécanique quantique, et non sur des modèles empiriques et des constantes expérimentales. En 1926, le physicien Autrichien Schrödinger [4] a proposé une équation qui décrit toutes ces interactions, et qui est donnée par:

$$H \psi = E \psi \quad \text{II-1}$$

avec :

H : Son hamiltonien .

E :est l'énergie totale du système.

$\Psi$  : Sa fonction d'onde (fonction propre).

L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons, noyaux, ... etc) [5]

$$H = T_e + T_n + V_{n-n} + V_{e-n} + V_{e-e} \quad \text{II-2}$$

Avec

$$T_e = - \sum_i \frac{\hbar}{2m} \nabla_i^2 : \text{L'énergie cinétique d'un électron.}$$

$$T_n = - \sum_i \frac{\hbar}{2M} \nabla_i^2 : \text{L'énergie cinétique d'un noyau.}$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} : \text{L'énergie potentielle entre noyau-noyau.}$$

$$V_{e-n} = - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|r_i R_I|} : \text{L'énergie potentielle entre le noyau et l'électron.}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i R_j|} : \text{L'énergie potentielle entre électron-électron.}$$

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$H\Psi = \left[ - \sum_i^N \frac{\hbar}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|r_i R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \right] \Psi = \Psi E$$

II.3

### II.3. Approximation de Born-Oppenheimer:

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer [6], la masse des ions étant quelques milliers de fois plus importante que celle des électrons, ces derniers se déplacent beaucoup plus rapidement que les premiers. Les échelles de temps fixées par le déplacement des électrons sont donc bien plus petites que celles fixées par le mouvement des ions. Une première approximation consiste alors à découpler le mouvement des électrons de celui des ions (les électrons relaxent instantanément dans leur état d'énergie minimal après le déplacement d'un ion). La fonction d'onde  $\Psi(r, R)$  peut alors s'écrire :

$$\Psi(r, R) = \Psi_e(r) \cdot \varphi(R) \quad \text{II-3}$$

Où  $\Psi(r, R)$  est la fonction d'onde totale.

$\varphi(\mathbf{R})$  est la fonction d'onde nucléaire qui décrit le mouvement des noyaux.

$\Psi_e(\mathbf{r})$  est la fonction d'onde électronique.

Ainsi l'énergie cinétique des noyaux  $T_n$  est négligée et l'énergie potentielle entre noyau-noyau  $V_{nn}$  devient une constante et peut être prise comme la nouvelle origine des énergies. Alors un nouvel Hamiltonien des électrons est défini comme suit :

$$H_e = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad \text{II. 4}$$

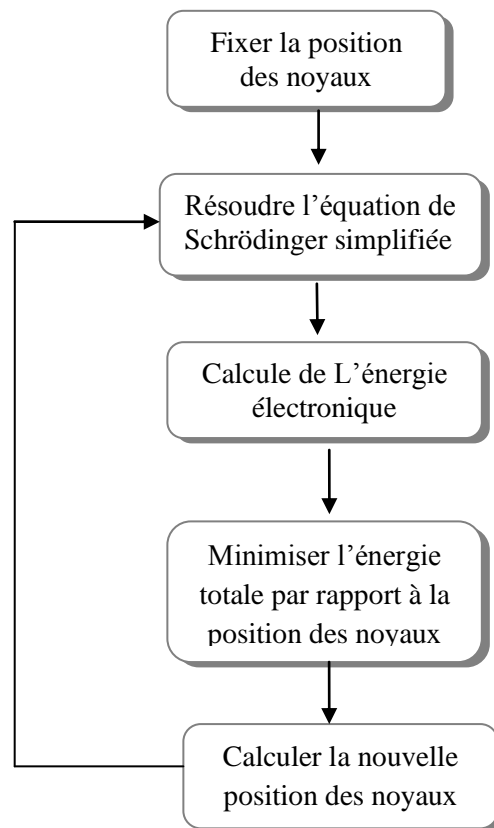
Dans ce cas l'équation de Schrödinger s'écrit sous la forme suivante :

$$H_e \cdot \Psi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_e(\mathbf{R})\Psi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad \text{II.5}$$

$\Psi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  est une fonction d'onde électronique

$H_e$  est l'Hamiltonien électronique

Nous avons ainsi recours à des approximations supplémentaires. Une exploitation particulière de ce fait est développée sous forme d'un algorithme connu sous le nom d'optimisation de géométrie que nous avons établi sur la figure (II-1)



**Figure II. 1** : mise en œuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer

#### II.4. Approximation de Hartree-Fock:

Cette approximation consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. On ramène donc le problème relatif d'un grand nombre d'électrons à un problème d'un seul électron. L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens chacun décrit le comportement d'un seul électron :

$$H = \sum_i H_i \quad \text{II.6}$$

avec

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_i(r_i) + U_i(r_i) \quad \text{II.7}$$

tel que

$$u_i(r_i) = -\sum_k \frac{Z_K}{|r_i - R_K|} \quad \text{II.8}$$

Le potentiel que subit l'électron  $i$  dans le champ de tous les noyaux  $K$ .

$$\mu_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad \text{II.9}$$

C'est le potentiel de Hartree.

Le potentiel effectif est la somme de ces deux contributions.

$$V_{\text{ef}}(r) = V_H(r) + V_N(r) \quad \text{II.10}$$

$V_H$  : Le potentiel de Hartree.

$V_N$  : Le potentiel d'interaction électron-tout autres noyaux.

En introduisant le potentiel effectif dans l'équation de Schrödinger on trouve :

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_i(r) + V_{\text{ef}}(r) \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad \text{II.11}$$

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'ondes des électrons, et l'énergie de ce système égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \Psi_3(r_3) \dots \Psi_N(r_N) \quad \text{II.12}$$

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_N. \quad \text{II.13}$$

L'équation (II.12) est bien une solution de l'équation (II.11) mais ne respecte pas le principe de Pauli. L'approximation de Hartree-Fock [7,8] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. et la différence entre l'énergie du système multiélectronique réel et l'énergie obtenue dans l'approximation de Hartree comme étant celle représentant le reste des interactions électroniques. L'une de ces interactions qui manque dans le modèle de Hartree est l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à  $N$  corps (électrons) par l'égalité :

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = -\Psi(r_1, r_b, r_a, \dots, r_N). \quad \text{II.14}$$

$\Psi$  doit être antisymétrique. Donc, elle s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \dots & \Psi_1(r_N) \\ \Psi_N(r_1) & \dots & \Psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad \text{II.15}$$

### II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

On peut dire que la DFT est assurément une des théories les plus populaires et les plus efficaces pour traiter les problèmes à N corps [8,9]. La théorie de la fonctionnelle de densité [10,12] est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn[13]; qui stipule, que l'énergie totale, E, d'un système d'électrons de spin non polarisé en interaction, dans un potentiel externe, est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho$ :

$$E = E(\rho \uparrow)(\rho \downarrow) \quad \text{II.16}$$

Ils ont écrit aussi cette énergie comme la somme d'une fonctionnelle inconnue F ( $\rho$ ) et de l'énergie électrostatiques des électrons dans un potentiel externe  $V_{\text{ext}}$  :

$$E = E(\rho) = F_{\text{HK}}(\rho) + \int \rho(r)V_{\text{ext}}(r)dr \quad \text{II.17}$$

$$F_{\text{HK}}(\rho) = T_{\text{él}}(\rho) + V_{\text{él-él}}(\rho) \quad \text{II.18}$$

Avec : T( $\rho$ ) est l'énergie cinétique.

$V_{\text{él-él}}(\rho)$  est le potentiel d'interaction électron-électron.

$$F_{\text{HK}}(\rho) = \langle \psi | (T_e + V_{ee}) | \psi \rangle \quad \text{II.19}$$

La DFT permet de reformuler le problème, pas de le résoudre. Il faut donc procéder à d'autres approximations sur  $F_{\text{HK}}(\rho)$ .

### II.6 Théorème de Hohenberg et Kohn :

La formule traditionnelle des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn est comme suit :

#### II.6.1 Premier théorème :

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn donne une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique.

Le potentiel  $V_{\text{ext}}(r)$  est en effet déterminé à une constante pré par la densité électronique  $\rho(r)$ , la densité électronique  $\rho(r)$  du système dans son état fondamental non dégénéré,

$$\rho \Rightarrow \{N, Z_\alpha, R_\alpha\} \Rightarrow \hat{H} = \Psi_{\text{fond}} \Rightarrow E_{\text{fond}} \text{ (et les autres propriétés)}$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité  $\rho(r)$

$$E = E[\rho(r)] \quad \text{II .20}$$

En séparant les parties dépendantes du système ( $N, V_{\text{ext}}$ ) de celles qui ne le sont pas on obtient :

$$\begin{aligned} E[\rho(r)] &= T_{\text{él}}[\rho(r)] + V_{\text{él-él}}[\rho(r)] + V_{\text{noy-él}}[\rho(r)] \\ &= F_{\text{HK}}[|\rho(r)|] + \int \rho(r) V_{\text{ext}}(r) dr \end{aligned} \quad \text{II .21}$$

Où

$$F_{\text{HK}}[\rho(r)] = T_{\text{él}}[\rho(r)] + V_{\text{él-él}}[\rho(r)] \quad \text{II .22}$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn ( $F_{\text{HK}}$ ). La fonctionnelle  $F_{\text{HK}}(\rho)$  est dite universelle car elle ne contient aucune information sur les noyaux et leurs positions, elle est donc universelle pour tout système à  $N$  électrons. La seule contrainte est que cette fonctionnelle n'est pas connue, ainsi toute la démarche, depuis sa découverte, il a été d'en trouver la meilleure approximation possible, de sorte que si nous avons cette fonctionnelle, et tout en connaissant la densité  $\rho$ , la description complète du système est possible.

### II.6.2 Deuxième théorème :

Un second théorème établit simplement l'existence d'un principe variationnel sur l'énergie mais par rapport à la densité. En effet, puisque elle est bijective, la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, comment pouvons-nous être sûrs qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ?

Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers leur second théorème, énoncé de la façon suivante :

Pour un potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}$ , l'énergie  $E[\rho_{\text{test}}]$  associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires :

$$\int \rho_{\text{test}}(r) dr = N(r) \quad \text{II .23}$$

L'énergie  $E[\rho_{\text{test}}]$  est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental  $E[\rho_{\text{fond}}]$  de la fonctionnelle d'une densité.  $E(\rho)$  est une fonction d'onde  $E[\psi]$ .

Or, d'après le premier théorème une densité d'essai définit son propre Hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai. De là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que.

$$\langle \Psi_{\text{test}} | \hat{H} | \Psi_{\text{test}} \rangle = E[\rho_{\text{test}}] \geq E[\rho_{\text{fond}}] = \langle \Psi_{\text{fond}} | \hat{H} | \Psi_{\text{fond}} \rangle \quad \text{II .24}$$

## II.7 Equation de Kohn et Sham :

En s'appuyant sur le fait que les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont valides quel que soit le système, Kohn et Sham ont eu l'idée, en 1965 [14], qu'en se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N "électrons" non interagissant comme une fonctionnelle de la densité  $\rho(\mathbf{r})$ . Cette correspondance entre un système d'électrons en interaction et sans interaction a en réalité de nombreuses conséquences

L'énergie cinétique  $T_{\text{él}}$  et l'énergie potentielle  $V_{\text{él-él}}$  des N électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommé classique et non classique.

L'énergie cinétique classique  $T_{\text{él}}^{\text{ind}}$  provient du système de référence d'électron indépendant et l'énergie coulombienne classique  $V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}$  n'est rien d'autre que l'énergie de Hartree, le reste est les énergie cinétique et potentielle non-classiques, a été regroupé dans une quantité appelée énergie d'échange et de corrélation  $E_{\text{xc}}$ . C'est une manière de définir ce nouveau fonctionnel est de dire qu'elle contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte.

$$E_{\text{xc}} = (T_{\text{él}} - T_{\text{él}}^{\text{ind}}) + (V_{\text{él-él}} - V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}) = T_{\text{él}}^{\text{dep}} + V_{\text{él-él}}^{\text{n cla}} \quad \text{II .25}$$

L'idée de base de Kohn et Sham est de représenter un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur par un système fictif auxiliaire de N électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif  $V^{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})]$  qui implique la résolution de N équations de Schrödinger "mono électroniques". Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes qui sont les équations de Kohn et Sham.

La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons



$$\rho(r) \rightarrow V^{\text{eff}}[\rho(r)] = V_{\text{ext}}(r) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{\text{xc}}[\rho(r)] \quad \text{II .26}$$

La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger "mono électroniques" dans le but d'obtenir les

$$V^{\text{eff}}[\rho(r)] \rightarrow \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V^{\text{eff}}[\rho(r)] \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad \text{II .27}$$

La troisième indique comment obtenir la densité à partir des N fonctions d'onde mono électroniques.

$$\varphi_i(r) \rightarrow \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad \text{II .28}$$

Ces trois équations (II .26, 27, 28) du fait de leur interdépendance doivent être résolues d'une manière auto cohérente car le potentiel  $V^{\text{eff}}$  qui permet de calculer la densité en dépend. Il est à noter que les fonctions d'onde  $\varphi_i$  ne représentent pas les électrons. Seul la densité calculée à partir de ces fonctions d'onde se rapproche de la "Vraie" densité électronique. De même les énergies  $\varepsilon_i$  ne sont pas les énergies des électrons.

### II.8 LA fonctionnelle d'échange et de corrélation :

Comme nous venons de le voir, la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation concentre ce qui est moins coûteux à calculer de manière exacte. Il faudrait en effet utiliser les fonctions d'onde antisymétrique décomposées sur tous les déterminants de Slater possibles pour décrire correctement la physique, mais c'est extrêmement moins coûteux en calculs. C'est la méthode utilisée pour les calculs en interaction de configurations. Une première approximation consiste à n'utiliser qu'un seul déterminant de Slater, c'est l'approche dite Hartree-Fock. Cette approximation est encore assez lourde, et surtout elle ne tient pas en considération la corrélation électronique.

Progressivement la partie inconnue dans la fonctionnelle  $E[\rho]$  a été réduite à une fonctionnelle universelle  $F_{\text{HK}}[\rho]$  et finalement à une énergie d'échange et de corrélation  $E_{\text{xc}}[\rho]$  [15,16]. Il est donc nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation  $E_{\text{xc}}[\rho]$  de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

Le terme d'échange qui traduit le fait que les électrons sont des fermions indiscernables autrement dit cette énergie correspond à un effet quantique qui

augmente ou diminue l'énergie d'un ou plusieurs électrons lorsque leurs fonctions d'onde se superposent. C'est une conséquence du principe d'exclusion de Pauli [17,18].

Deux grands types de fonctionnelles s'inscrivent dans cette approche : la LDA (pour Local Density Approximation, approximation de la densité locale) et la GGA (Generalized gradient approximation, approximation du gradient généralisé). Nous les détaillons ci-dessous.

### II.8.1 L'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 et de 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 et de corrélation de la  $E_{xc}^{LDA}[\rho]$  n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace, en supposant que  $\epsilon_{xc}([\rho], r)$  est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité  $n$ .

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho \epsilon_{xc}[\rho] d^3r$$

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho \epsilon_{xc}[\rho] dr + \int [|\rho|^2 \epsilon_{xc}[\rho] dr + \dots \quad \text{II .29}$$

Le Postulat de la LDA est le suivant :

- L'énergie d'échange et de corrélation correspondant à une densité  $\rho$  peut s'obtenir en divisant le système en volumes infinitésimaux.
- Chaque contribution d'un volume élémentaire à l'énergie d'échange et corrélation est égale à l'énergie d'échange et corrélation d'un même volume constitué d'un gaz homogène d'électrons ayant la même densité que le système dans ce volume pour un gaz homogène. La densité est égale au nombre de particules sur le volume  $N/V$ , est une constante.

La LDA consiste à considérer  $E_{xc}[\rho]$  comme un fonctionnel local de la densité électronique  $\rho$ .

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho] = \epsilon_{\text{homogène}}[\rho] \quad \text{II .30}$$

### II.8.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Une autre approximation très intéressante suggérée autre que la LDA est l'approximation du gradient généralisé GGA. Où le terme  $E_{xc}^{GGA}[\rho]$  de l'équation (II.31) est remplacé par une fonction locale de la densité et de la grandeur de son gradient  $E_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla\rho)$ .

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] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)]d^3r \quad \text{II.31}$$

Cette modélisation est dénommée approximation du Gradient Généralisé [19, 20, 21, 22, 23].

### II.9 Résolution des équations :

La résolution des équations de Kohn et Sham se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (II.2). On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{ent}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :  $(H - \epsilon_i S) = 0$ , ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{sort}$  est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

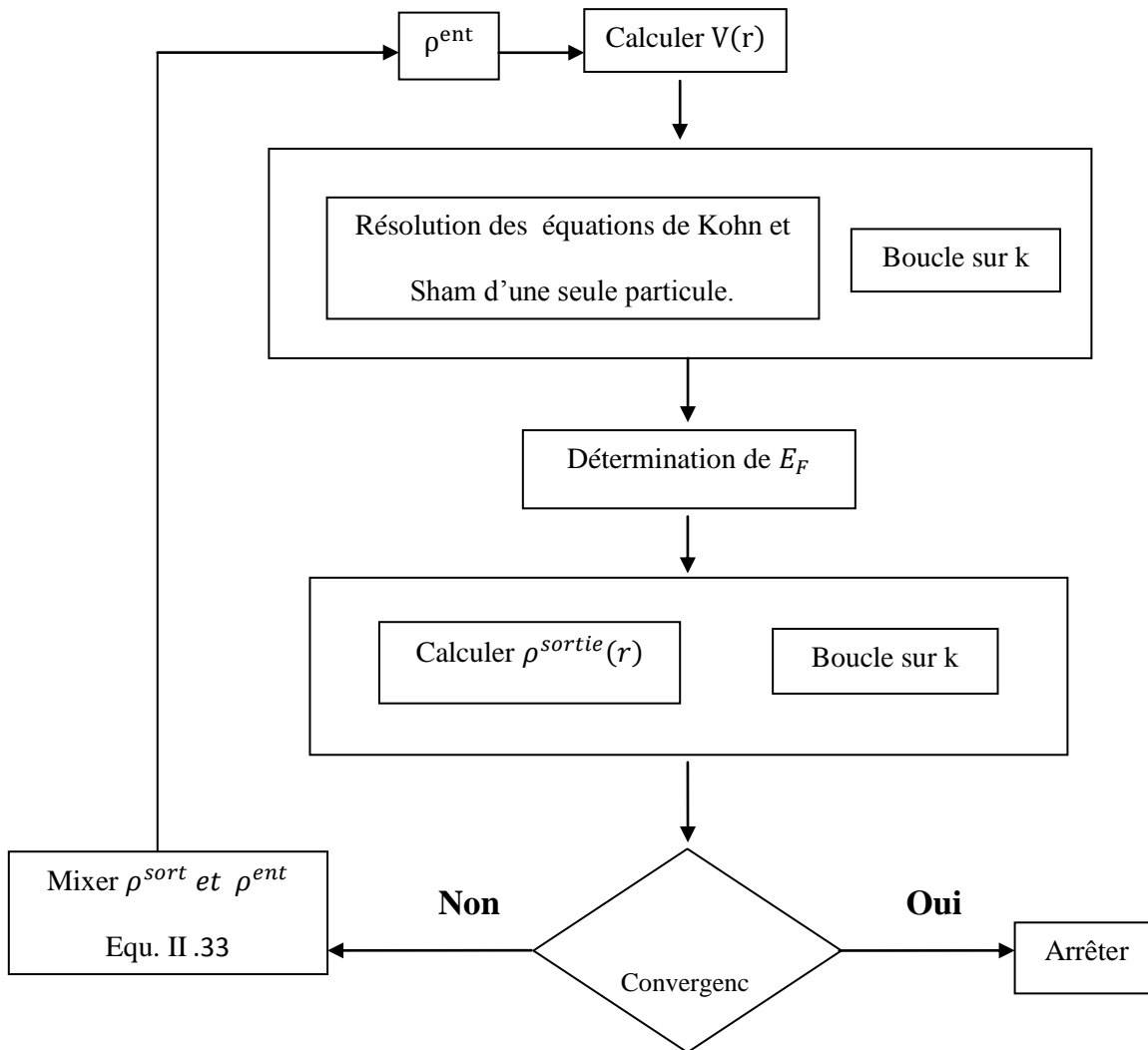
$$\rho(r) = \sum_{occ} \phi_i^*(r)\phi_i(r) \quad \text{II.32}$$

$\phi_\alpha$  sont les orbitales de la particule unique.

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge  $\rho_{ent}$  et  $\rho_{sort}$  de la manière suivante :

$$\rho_{ent}^{1+i} = (1 - \alpha)\rho_{ent}^i + \alpha\rho_{sort}^i \quad \text{II.33}$$

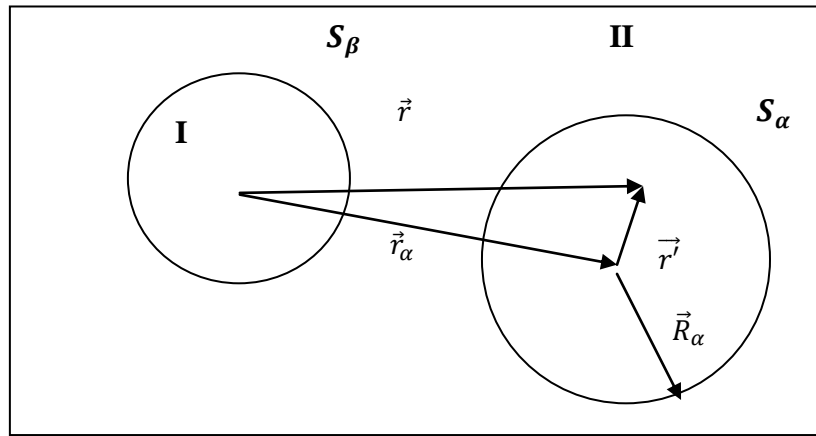
$i$  représente la  $i_{eme}$  itération,  $\alpha$  un paramètre de mixage Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.



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

### II.10 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Avant de passer à la description de la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW. Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [24], au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin » (MT) présente la sphère, le potentiel et les fonctions d'ondes. Elles peuvent être considérés comme étant lisses, ainsi l'espace peut être divisé en deux régions distinctes comme illustré sur la figure II-3.



**Figure II.3: potentiel « Muffin-tin »**

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\psi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(\mathbf{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}} & \vec{r} \in \text{II} \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} U_l^\alpha(\mathbf{r}', E) Y_m^l(\Omega') & \vec{r} \in \text{I} \end{cases} \quad \text{II .34}$$

Les  $Y_m^l$  correspondent aux harmoniques sphériques

Les  $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$  sont des paramètres

$\vec{k}$  est un vecteur de l'espace réciproque décrivant un point dans la zone de Brillouin du système.

$\vec{K}$  est un vecteur du réseau réciproque

$V$  est le volume d'une cellule

La fonction  $U_l^\alpha$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r - E_l) \right\} r U_l^\alpha(r) \quad \text{II .35}$$

Avec  $V(r)$  qui représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation.

Pour garantir la continuité de la fonction d'onde  $\psi_{\vec{k}}^{\vec{k}}$  à la surface de la sphère muffin-tin, nous développons les ondes planes en harmoniques sphériques.

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_\alpha} \sum_{l,m} i^l j_l(|\vec{k}+\vec{K}||\vec{r}|) Y_m^{l*}(\Omega_{\vec{k}+\vec{K}}) Y_m^l(\Omega') \quad \text{II .36}$$

Où  $j_l$  est la fonction de Bessel à l'ordre  $l$

Les coefficients  $A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$  sont données par

$$A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} = \frac{4\pi i^l e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_\alpha}}{\sqrt{V} u_l^\alpha(\vec{R}_\alpha, E)} j_l(|\vec{k}+\vec{K}||\vec{R}_\alpha|) Y_m^{l*}(\Omega_{\vec{k}+\vec{K}}) \quad \text{II .37}$$

L'origine est pris au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes. Les paramètres d'énergie  $E_l$  sont appelés les coefficients vibrationnels de la méthode APW. Ainsi donnée, représente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l^\alpha(r, E)$  qui apparait au dénominateur de l'équation II.37. En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$  la valeur de  $U_l^\alpha(r, E)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère produisant un découplage des fonctions radiales par rapport aux ondes planes. Avant de surmonter ce problème plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW notamment celles proposée par Koelling [25] et par Andersen [26].

La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\psi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l^\alpha(r, E)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

### II.11 La méthode des ondes plane augmentées linearisées (LAPW) :

En 1975, Andersen [27] a proposé la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW). Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [28] a donné ces orbitales, Ainsi La méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin-tin »  $S_\alpha$ , développe le potentiel sous la forme suivante :

$$\psi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & \vec{r} \in \text{II} \\ \sum_{l,m} [A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} U_l^\alpha(r', E) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} \dot{U}_l^\alpha(r', E_0)] Y_m^l(\Omega') & \vec{r} \in \text{I} \end{cases} \quad \text{II.38}$$

Où les coefficients  $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l^\alpha(r', E_0)$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si  $E_1$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction  $U_l^\alpha(r, E)$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l^\alpha(r', E_0)$  et de l'énergie  $E_1$  comme suit :

$$U_l^\alpha(E, r) = U_l^\alpha(E_1, r) + (E - E_1) \dot{U}_l^\alpha(E, r) O((E - E_1)^2) \quad \text{II.39}$$

Où :  $O((E - E_1)^2)$  représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_1)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_1)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet avec un seul  $E_1$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_l^\alpha(E, r)$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l^\alpha(E, r)$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubet de [23] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{li}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation

soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour  $N=2$  et  $E_{11}$  proche de  $E_{12}$ , tandis que pour  $N>2$  les erreurs peuvent être diminuées.

Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [27] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

## II.12 LE CONCEPT DE LA METHODE FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [29] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r \in II \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}^\alpha & r \in I \end{cases} \quad II .40$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}^\alpha(r) \end{cases} \quad II .41$$

## II.13 Description mathématique de fonctionnelle de Tran et Blaha :

Une théorie qui vient de naître et qui a permis de renforcer les résultats des structures de bandes des matériaux est récemment implémenté dans le code Wien2K est l'approximation appelée (modified Becke-Johnson (mBj) du potentiel d'échange. Nous allons étaler dans ce paragraphe sans nous approfondir le fondement de cette nouvelle fonctionnelle mise au point par ces deux chercheurs en se basant sur l'article de Tran et Blaha[26].

La fonctionnelle de Tran et Blaha [30] notée (MBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA [11] ou PBE (la version du GGA pour les solides) [31]. Messieurs Tran et Blaha proposent dans leur



article une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [32], le potentiel de Becke-Roussel proposé dans l'article est à peu près équivalent au potentiel de Slater utilisé dans Becke et Johnson [32]. Pour les atomes ils sont quasiment identiques [30]. La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on le prend on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson [33]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de  $\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)}$

La forme proposée pour  $c$  est la suivante :

$$c = \alpha + \beta \sqrt{\frac{1}{V_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r'}$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont deux paramètres libres,  $V_{\text{cell}}$  le volume de la cellule unitaire du système.

Dans l'article, la minimisation de l'erreur sur les gaps donne :

$$\alpha = -0.012 \quad \text{sans unités}$$

$$\beta = 1.023 \quad \text{bohr}^{1/2}$$

Il faut donc trouver des valeurs de  $c$  de fonctionnement optimales.

#### II.14 Présentation du code de calcul Wien2K :

Dans ce travail, nous avons utilisée la méthode FP-LAPW implémentée dans le code wien2K [34]. Une version développée par une équipe de l'université d'Autriche sous la direction des professeurs P.Blaha, K.Schawrz. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [35], amélioré par la suite pour donner le WIEN2k [36].

Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants (voir le diagramme de la figure II.4) qui sont liés par C. Shell Script :

**NN** : Est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère

**LSTART** : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

**SYMMETRY** : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

**KGEN** : Il génère une maille  $k$  dans la zone de Brillouin.

**DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Un cycle self consistent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW0** : Génère le potentiel pour la densité.

**LAPW1** : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

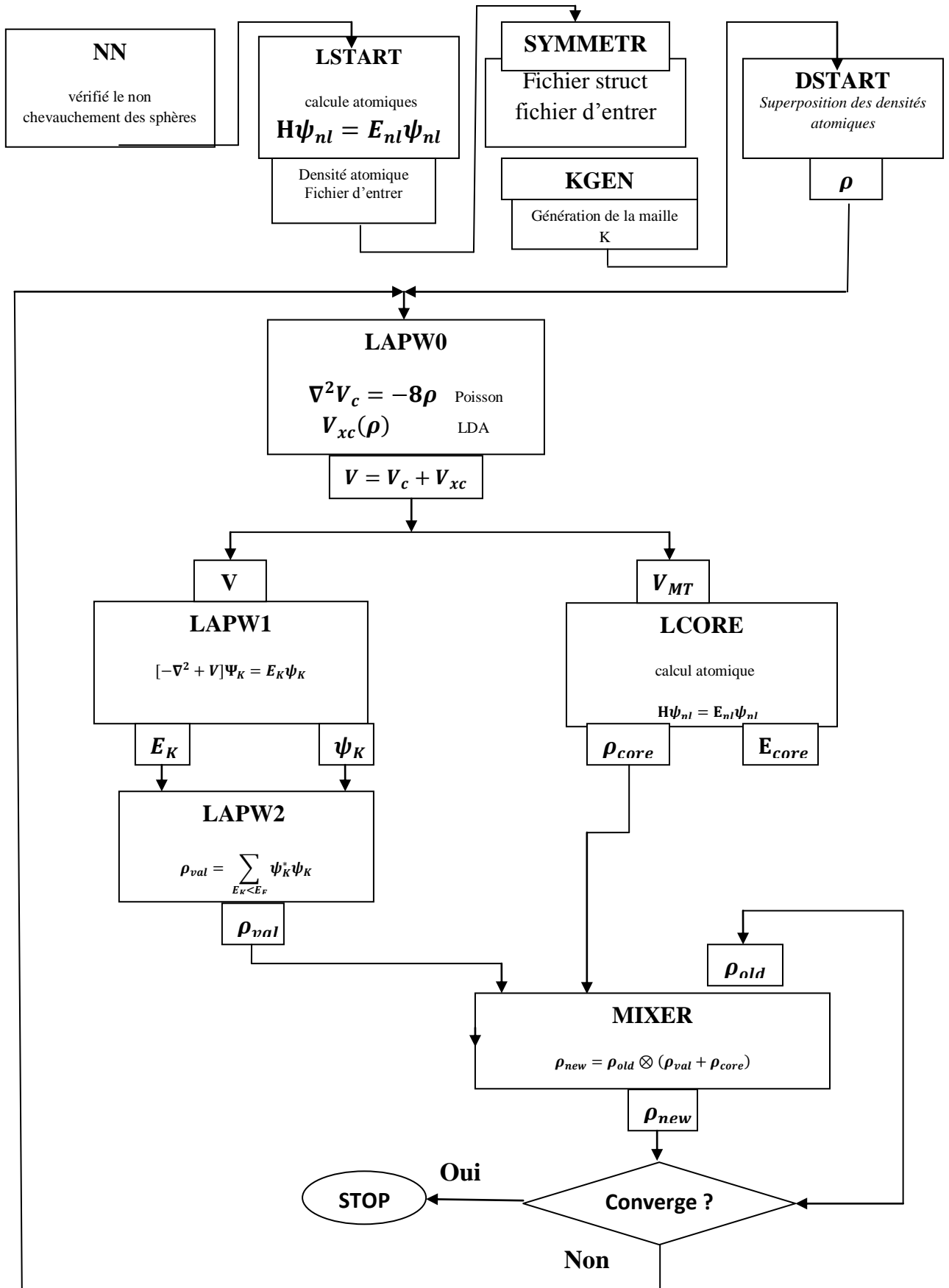
**LAPW2** : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE** : Calcul les états du cœur et les densités.

**MIXER** : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

La structure du code Wien2k est représentée sur la figure ci-dessous.

Figure II.4 : Structure du code Wien2k



**II.15 Conclusion :**

Il est indispensable de savoir manipuler le simulateur ainsi que les données car le détail de la méthode de calcul ainsi que les approximations utilisées présentés dans ce volet vont nous faciliter le passage au calcul des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques que nous allons exposer au chapitre suivant.

Jusqu'ici, nous sommes parvenus à bien cerner la méthode de calcul ainsi que l'outil de simulation de façon à nous aider à introduire le prochain chapitre qui consiste en une application de cette méthode sur les composés LiBaGa, NaBaGa, KBaGa, RbBaGa.

**Références :**

- [1] L.H Thomas, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 23, 542 (1927).
- [2] E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei 6, 602 (1927).
- [3] W. Kohn and L.j. Sham, Phys. Rev. 140, 1133 (1965).
- [4] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys., 87, 457 (1927).
- [5] E. Schrödinger, Ann. Phys., 79,489, (1926) , E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, (1926) 361.
- [6] M. Born and J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [7] D.R. Hartree, Proc. Co;bridge philos. Soc. 24,89 (1928).
- [8] P.Hohenberg ,W. Kohn, Phys. Rev. B 136.864 (1964).
- [9] J. A. Pople, Rev. Mod. Phys. 71, 1267 (1999)
- [10] D. Singh, Planes waves, pseudopotentiels and the LAPW methode (1994).
- [11] K. Schwarz and P. Blaha : Lecture Notes in Chemistry 67,139 (1996).
- [12] W. Kohn, Rev. Mod. Phys, 71, 1253 (1999).
- [13] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [14] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev 140 (1965) 1133.
- [15] R.M.Dreizler and E.K.U.Gross,Densité functional theory(spinger,Berlin,1990).
- [16] E. K .U .Gross, R. M. Dreizler(Eds), densité functional theory (plenium, newyork, 1995).
- [17] C. Fiolhais, F. Nogueira, M.A.L. Marques, A Primer in Density-Functional Theory, Lecture notes in Physics, Vol. 620, Springer, Berlin, 2003, chapitres 1 et 6.
- [18] K. Burkeand friends, The ABC of DFT, <http://dft.uci.edu/materials/bookABCDFT/gamma/g1.pdf>.
- [19] A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C 13, 2675 (1980).
- [20] .O.Gunnarsson and B.lundqvist,phys.Rev .B13,(1976)4274.
- [21] S.H.vosko,L.wilk,and M.Nusair,can.J.phys.58,1200(1980).

- [22] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B23, (1981) 5048.
- [23] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B45, (1993) 13244.
- [24] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [25] D. Koelling and G. Arbman, J. Phys. F5, (1975) 2041.
- [26] O.K. Andersen, Phys. Rev. B12 (1975) 3060.
- [27] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods : a step-by step introduction, (2004).
- [28] D. Singh, Phys. Rev. B 43 (1991) 6388.
- [29] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [30] F. Tran and P. Blaha, Phys Rev. Lett 102, 226401 (2009)
- [31] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [32] J. P. Perdew and K. Burke, Int. J. Quantum Chem. 57, 309 (1996).
- [33] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006)
- [34] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane wave + local Orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria), (2001).
- [35] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).
- [36] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3 - 9501031-1-2 (2001).

### III.1 Introduction :

L'objectif de ce chapitre est de présenter et interpréter les résultats obtenus pour les composés demi-heusler  $\text{XBaGa}$  ( $\text{X}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ) après un calcul de leurs propriétés structurales, élastiques, électroniques (la structure de bande, la densité d'état totale DOST et partielles DOSP) et magnétiques.

La première partie dans ce chapitre consiste à présenter la structure cristalline de ces composés et déterminer leur état le plus stable

### III.2 détails de calcul :

Dans cette thèse les calculs sont effectués à l'aide de code de calcul de structure électronique «ab initio» WIEN2K. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la DFT de la méthode des ondes planes augmentées linéarisés avec un potentiel total (FP-LPW). Pour déterminer le potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) et l'approximation «modifiée» du gradient généralisé (mbj).

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans un les sphères Muffin-tin, et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure (Cutoff)  $R_{\text{mt}}^{\text{min}} \times K_{\text{max}}$  (ou  $R_{\text{mt}}^{\text{min}}$  plus petit rayon de sphère MT,  $K_{\text{max}}$  est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes plans). L'étape primordiale dans ce genre de calcul et la précision des résultats sont :

1. les rayons Muffin-tin ( $R_{\text{mt}}$ ), donnees en unité atomiques (u.a). ce choix est basé sur des critères :
  - ❖ S'assurer de l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère Muffin-tin.
  - ❖ Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin)
2. Le  $R_{\text{K}_{\text{max}}}=R_{\text{mt}}^{\text{min}} \times K_{\text{max}}$ ,  $R_{\text{mt}}^{\text{min}}$  est le plus petit rayon de la sphère Mt et  $K_{\text{max}}$  est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé le développement des fonctions propres des ondes plans.

3. les nombre de points  $K$  considérés dans la zone irréductible de Brillouin.

Le choix particulier des rayons muffin-tin  $R_{mt}$  est effectué de telle façon que la région interstitielle entre les différentes sphères soit la plus petite possible ; ceci veut dire que les petites valeurs de ces rayons impliquent une région interstitielle soit la plus petite possible afin d'assurer une convergence rapide.

En effet des petites valeurs de ces rayons impliquent une région interstitielle plus grande et comme cette région est traitée par des ondes planes, le temps de calcul sera plus important.

Les paramètres utilisés pour nos calculs sont rassemblés dans le tableau (III.1).

	$R_{mt}$ (X)	$R_{mt}$ (Ba)	$R_{mt}$ (Ga)	$RK_{max}$	$K_{points}$ (ZB)	$K_{points}$ (IBZ)
LiBaGa	2	2	2	8	2000	72
NaBaGa	2	2	2	8	2000	72
KBaGa	2	2	2	8	2000	72
RbBaGa	2	2	2	8	2000	72

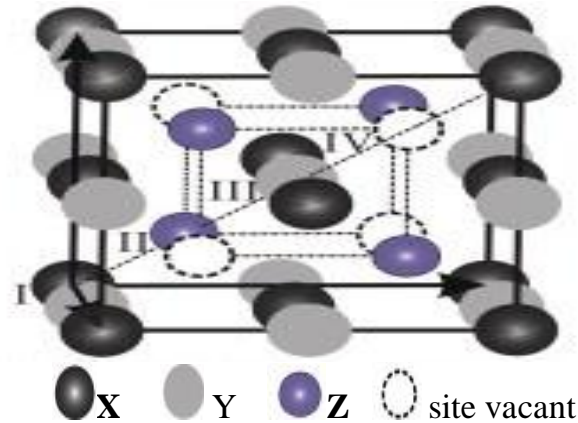
**Tableau III.1 :** les paramètres utilisées pour nos calculs  $R_{mt}$ ,  $RK_{max}$  et nombre de  $K_{points}$  .

L'énergie totale converge dans les limites de 2000 point dans la première Zone de Brillouin correspondant à 72 points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin.

### III.3 présentation des matériaux :

En général, les alliages intermétallique de type demi-Heusler de. formule générale la XYZ (des composés ternaires) où X et Y sont des métaux de transition, métaux nobles ou terres rares et Z un métalloïde sp ou un métal [15] .Ils cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe spatial numéro 216, F- 43m,  $C_{1b}$ ). Ce type de structure semi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4) comme le montre la figure III.1.





**Figure III.1** : représentation schématique de la structure  $C_{1b}$  pour les semi-heusler de type XYZ.

### III.3.1 configuration électronique :

La configuration électronique des éléments constitutifs des demi-heusler LiBaGa, NaBaGa, KBaGa, et RbBaGa est illustrée dans le tableau suivant. Elle sera utile pour l'étude de leurs propriétés, notamment les propriétés électroniques.

Matériau	Configuration électronique
Lithium [Li]	$1s^1 2s^1$
sodium [Na]	$[\text{Ne}] 3s^1 = 1s^1 2s^2 2p^6 3s^1$
potassium [K]	$[\text{Ar}] 4s^1 = 1s^1 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
Gallium [Ga]	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^1 = 1s^1 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$
Rubidium [Rb]	$[\text{Kr}] 5s^1 = 1s^1 2s^2 2p^6 3s^2 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1$
Barium [Ba]	$[\text{Xe}] 6s^2 = 1s^1 2s^2 2p^6 3s^2 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1 5p^6 6s^2$

**Tableau III.2** : configuration électronique des éléments constitutifs des demi-heusler LiBaGa, NaBaGa, KBaGa et RbBaGa.

### III.3.2 La Structure cristalline :

Notre avons établi le calcul pour plusieurs paramètre de réseaux au voisinage du paramètre expérimental pour déterminer les propriétés d'équilibre statique : le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa première dérivée. Nous ajustons les courbes de la variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenues à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [1]

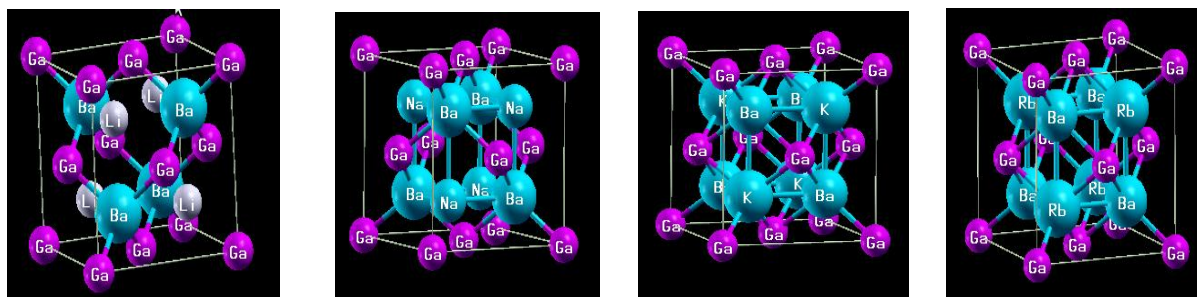
$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad \text{III.1}$$

Avec :

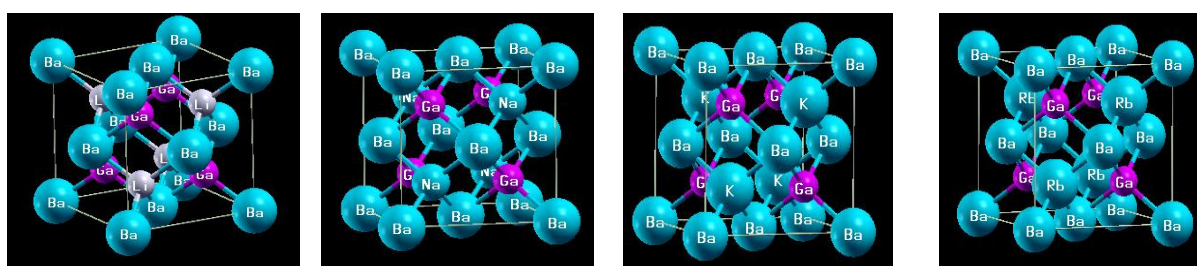
$E_0$  et  $V_0$  étant l'énergie et le volume à l'équilibre de la maille élémentaire.  $B_0$  et  $B'_0$  sont respectivement le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression. Le paramètre du réseau d'équilibre  $a_0$  est donné par le minimum de la courbe de l'énergie totale  $E_{\text{tot}}$  en fonction du volume des composés LiBaGa, NaBaGa, KBaGa, RbBaGa  $\text{Cl}_b$  cubique à faces centrées avec le groupe d'espace F-34m sont représentés respectivement dans les figure (III.2). Les constantes de réseau à l'équilibre sont obtenues par l'ajustement des courbes des énergies en fonction du volume à l'aide de l'équation de Murnaghan [2].

Il est nécessaire d'étudier et de prédire les configurations magnétiques favorables pour les composés LiBaGa, NaBaGa, KBaGa, RbBaGa. Pour cela, nous avons préparé trois configurations de spin possible et indépendantes incluant l'état NM. Dans le but de faire une analyse détaillée de la dépendance de l'énergie d'un système de ces configurations magnétiques en utilisant la GGA, nous optimisé les paramètres de réseau dans trois types de structures (figures III.2).

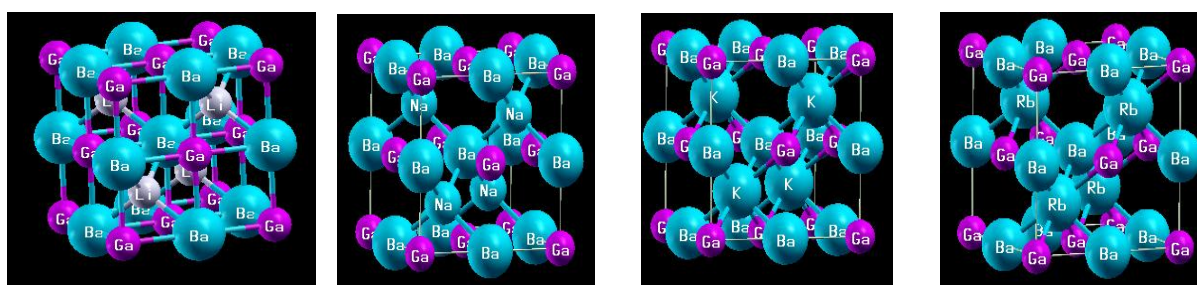
1) la structure cristalline des semi heusler  $\text{LiBaGa}$ ,  $\text{NaBaGa}$ ,  $\text{KBaGa}$  et  $\text{RbBaGa}$  (type A).



2) la structure cristalline des semi heusler  $\text{LiBaGa}$ ,  $\text{NaBaGa}$ ,  $\text{KBaGa}$  et  $\text{RbBaGa}$  (type B).



3) la structure cristalline des semi heusler  $\text{LiBaGa}$ ,  $\text{NaBaGa}$ ,  $\text{KBaGa}$  et  $\text{RbBaGa}$  (type C).



Figures III.2 : représentation des trois types de la structure des quatre composés

1) type A, 2) type B, 3) type C

	X position	Z position	Y position
<b>Type A</b>	4d (3/4,3/4,3/4)	4c (1/4,1/4,1/4)	4a (0, 0,0)
<b>Type B</b>	4d (3/4,3/4,3/4)	4b (1/2,1/2,1/2)	4a (0, 0,0)
<b>Type C</b>	4d (3/4,3/4,3/4)	4a (0, 0,0)	4c (1/4,1/4,1/4)

**Tableau III.3** : trois arrangements atomiques de trois position X, Y, Z.

### III.4 les propriétés structurales :

Une première étape très importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales de l'état fondamentale du matériau étudié. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, élastiques,...ect.).

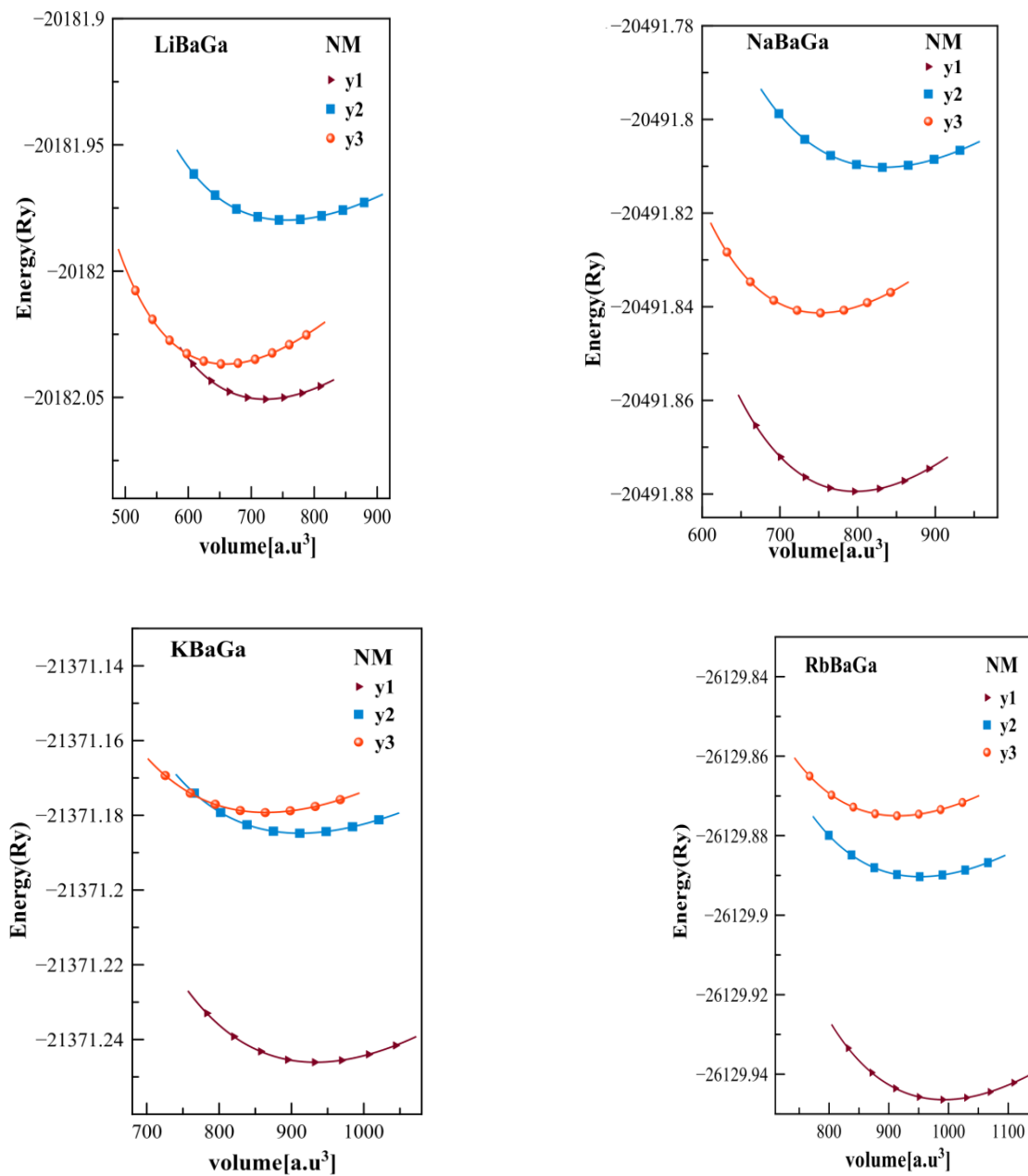
pour déterminer ces propriétés telles que les paramètres du réseau à l'équilibre ainsi que le module de compressibilité et sa dérivée, on est amené à calculer l'énergie totale en variant le volume suivant sa dilatation et sa compression, cette variation totale en variant le volume suivant sa compression, est plus stable pour la GGA type A.

Les résultats obtenus (paramètre de maille à l'équilibre  $a_0$  en Angstrom (A), le module de compressibilité  $B_0$  en GPa et sa dérivée première  $B'$ ) sont reportés dans le tableau III.4. Dans ce même tableau nos résultats sont comparés aux d'autres valeurs théoriques provenant de travaux disponibles dans la littérature.

Matériaux		a(Å)	V <sub>0</sub>	B (GPa)	B'	E (Ry)	
LiBaGa	GGA(NM)	Structure 1(Type.A)	7.535	721.932	17.004	3.766	-20182.050
		Structure 2(Type.B)	7.310	659.105	18.165	3.943	-20182.036
		Structure 3(Type.C)	7.650	755.505	12.979	4.001	-20181.979
NaBaGa	GGA(NM)	Structure 1(Type.A)	7.787	796.815	15.082	3.836	-20491.879
		Structure 2(Type.B)	7.636	751.230	14.420	4.591	-20491.841
		Structure 3(Type.C)	7.906	833.762	11.232	4.173	-20491.810
KBaGa	GGA (NM)	Structure 1(Type.A)	8.209	933.303	12.028	3.674	-21371.246
		Structure 2(Type.B)	8.002	864.620	9.788	3.723	-21371.179
		Structure 3(Type.C)	8.144	911.524	9.827	4.292	-21371.184
RbBaGa	GGA(NM)	Structure 1(Type.A)	8.378	992.283	10.922	3.909	-26129.946
		Structure 2(Type.B)	8.154	914.940	9.187	3.925	-26129.874
		Structure 3(Type.C)	8.265	952.757	9.269	3.857	-26129.890

**Tableau III.4 :** les paramètres du réseau  $a_0$ , les modules de compressibilité  $B$  et leurs dérivées  $B'$ , l'énergie minimale  $E_0$  du LiBaGa, NaBaGa, KBaGa et RbBaGa dans la structure cubique a face centré (CFC) calculés pour les trois états de figures (A), (B) et (C).

Les résultats montrent clairement que la configuration NM type (A) est la plus stable. Dans cette structure, les atomes X, Y et Z placés sur les positions  $(3/4,3/4,3/4)$ ,  $(1/4,1/4,1/4)$ ,  $(0, 0,0)$  est la stable pour les deux composés semi heusler comme le montre dans la figure III.2.

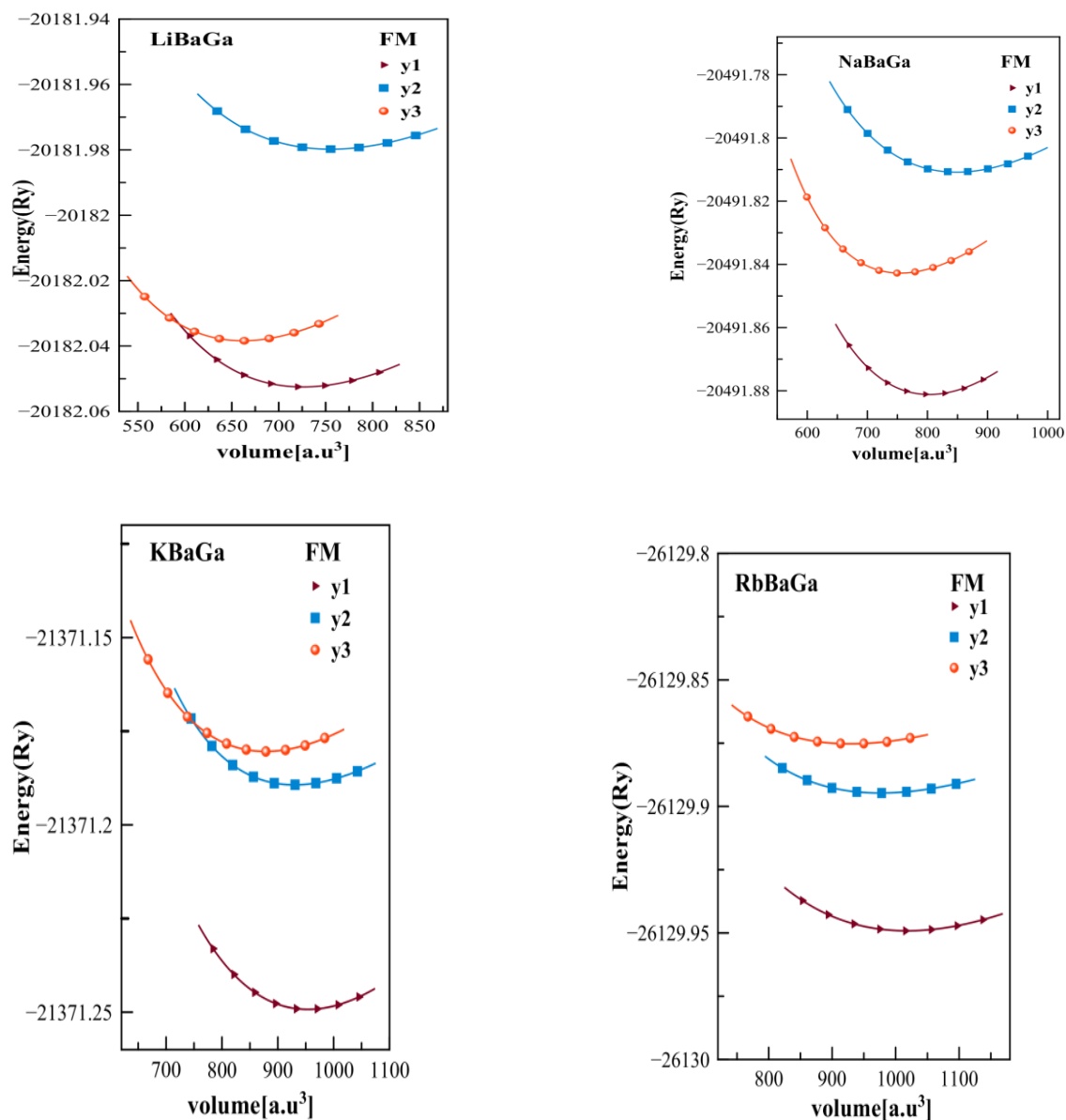


**Figure III.3 :** la variation de l'énergie totale (Ry) en fonction du volume (a.u.<sup>3</sup>) pour les composés LiBaGa, NaBaGa, KBaGa et RbBaGa type (y1), type (y2), type (y3), dans les phases non-magnétique(NM).

Matériaux			a(Å)	V <sub>0</sub>	B(GPa)	B'	E (Ry)
LiBaGa	GGA(FM)	Structure					
		1(Type.A)	7.548	725.757	17.024	3.802	-20182.052
		Structure					
		2(Type.B)	7.320	661.805	18.239	3.663	-20182.038
		Structure					
		3(Type.C)	7.650	755.446	13.466	3.566	-20181.979
NaBaGa	GGA(FM)	Structure					
		1(Type.A)	7.807	802.929	15.977	3.141	-20491.881
		Structure					
		2(Type.B)	7.648	754.744	14.627	4.191	-20491.842
		Structure					
		3(Type.C)	7.953	8048.642	10.635	3.160	-20491.810
KBaGa	GGA(FM)	Structure					
		1(Type.A)	8.268	953.615	12.412	2.664	-21371.249
		Structure					
		2(Type.B)	8.043	877.810	9.5034	3.369	-21371.180
		Structure					
		3(Type.C)	8.198	929.595	9.506	4.179	-21371.189
RbBaGa	GGA(FM)	Structure					
		1(Type.A)	8.449	1017.860	10.536	2.760	-26129.949
		Structure					
		2(Type.B)	8.195	928.508	8.153	3.968	-26129.875
		Structure					
		3(Type.C)	8.331	975.706	8.830	4.062	-26129.894

**Tableau III.5** : la variation de l'énergie totale (Ry) en fonction du volume (a.u<sup>3</sup>) pour les composés LiBaGa, NaBaGa, KBaGa et RbBaGa type (y1), type (y2), type (y3), dans les phases non-magnétique(FM).

les résultats montrent clairement que la configuration FM type (y1) et la plus stable par report à type (y2, y3) il est trouvé dan la figure III.4.



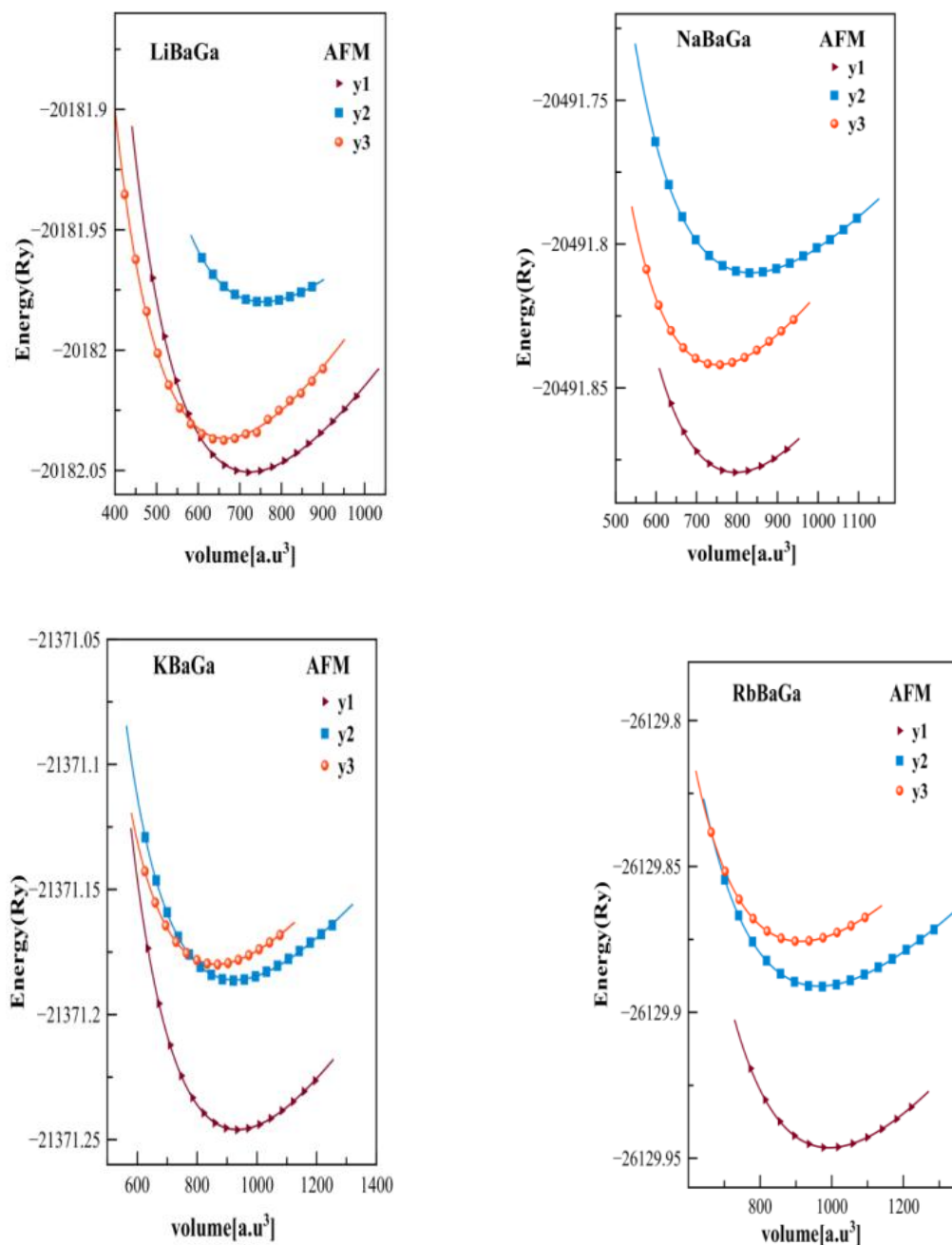
**Figure III.4 :** la variation de l'énergie totale (Ry) en fonction du volume (a.u.<sup>3</sup>) pour les composés LiBaGa, NaBaGa, KBaGa et RbBaGa type (y1), type (y2), type (y3), dans les phases ferromagnétique (FM).



Matériaux		a(Å)	V <sub>0</sub>	B (GPa)	B'	E (Ry)	
LiBaGa	GGA (AFM)	Structure 1(Type.A)	7.5405	2893.27	16.321	3.804	-20182.0506
		Structure 2(Type.B)	7.6516	3023.051	12.895	4.109	-20181.979
		Structure 3(Type.C)	7.3377	2666.107	16.8020	3.468	-20182.0372
NaBaGa	GGA (AFM)	Structure 1(Type.A)	7.786	3186.1837	14.8310	3.933	-20491.8793
		Structure 2(Type.B)	7.9111	3341.266	10.745	2.212	-20491.8099
		Structure 3(Type.C)	7.6388	3007.968	14.416	4.3016	-20491.8419
KBaGa	GGA (AFM)	Structure 1(Type.A)	8.213	3739.005	11.650	3.725	-21371.2459
		Structure 2(Type.B)	8.184	3699.603	9.0150	3.799	-21371.1861
		Structure 3(Type.C)	8.001	3457.060	9.4626	3.933	-21371.1799
RbBaGa	GGA (AFM)	Structure 1(Type.A)	8.380	3971.576	10.7825	3.9059	-26129.9463
		Structure 2(Type.B)	8.3015	3860.750	8.5535	3.9497	-26129.8910
		Structure 3(Type.C)	8.1482	3650.797	9.1437	4.0734	-26129.8756

**Tableau III.6** : la variation de l'énergie totale (Ry) en fonction du volume (a.u<sup>3</sup>) pour les composés LiBaGa, NaBaGa, KBaGa et RbBaGa type (y1), type (y2), type (y3), dans les phases non-magnétique(AFM).

dans ce calcul l'énergie en fonction de volume dans état AFM et plus stable dan type (y1) qui est représenté dans la figure III.5.



**Figure III.5 :** la variation de l'énergie totale (Ry) en fonction du volume ( $\text{a.u.}^3$ ) pour les composés LiBaGa, NaBaGa, KBaGa et RbBaGa type (y1), type (y2), type (y3), dans les phases Antiferromagnétique (AFM).

Un autre calcul nous a permis une comparaison entre la configuration non –spin polarisé (NM), Ferromagnétique (FM) et Antiferromagnétique (AFM) pour les semi-

heusler XBaGa (X=Li, Na, K et Rb). On trouve comme répertorié sur le tableau III.7 pour les quatre matériaux que la configuration FM est la plus stable par rapport la configuration NM et Antiferromagnétique AFM

Matériaux	Paramètre de maille (Å)	Paramètre de maille (Å)		V <sub>0</sub>	B (GPa)	B'	E (Ry)	ΔE (Ry)
		Nos calculs	Autres calculs					
		GGA	GGA [3]					
LiBaGa	NM	7.535	/	721.932	17.004	3.766	-20182.050	
	FM	7.548	7.383	725.757	17.024	3.802	-20182.052	0.002
	AFM	a=7.540	/	2893.27	16.321	3.804	-20182.0506	
NaBaGa	NM	7.787	/	796.815	15.082	3.836	-20491.879	
	FM	7.807	7.547	802.929	15.977	3.141	-20491.881	0.002
	AFM	a=7.786	/	3186.13	14.831	3.933	-20491.8793	
KBaGa	NM	8.209	/	933.303	12.028	3.674	-21371.246	
	FM	8.268	7.936	953.615	12.412	2.664	-21371.249	0.003
	AFM	a=8.211	/	3739.00	11.650	3.725	-21371.2459	
RbBaGa	NM	8.378	/	992.283	10.922	3.909	-26129.946	
	FM	8.449		1017.86	10.536	2.760	-26129.949	0.003
	AFM	a=8.380	/	3971.57	10.7825	3.9059	-26129.9463	

**Tableau III.7** : le paramètre du réseau a, le module de compressibilité B et la première dérivée du module de compressibilité B' pour les composés XBaGa (X= Li, Na, K et Rb) dans les phases non-magnétique (NM), ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM)

Dans le but d'étudier la stabilité des ces composés, l'estimation de l'énergie de formation (E<sub>f</sub>) de ces composés est importante et elle est donnée par la relation III.2

$$E_f^{XBaGa} = E_{tot}^{XBaGa} - (E_X^{bulk} + E_{Ba}^{bulk} + E_{Ga}^{bulk}) ; X= Li, Na, K, Rb \quad III.2$$

Ou E<sub>tot</sub><sup>XBaGa</sup> est l'énergie totale calculée à l'équilibre, E<sub>X</sub><sup>bulk</sup>, E<sub>Ba</sub><sup>bulk</sup>, E<sub>Ga</sub><sup>bulk</sup> sont les énergies totales de l'état fondamentale des atomes (Li, Na, K, Ga, Rb, Ba) dans leur structures cristalline respectives à l'état pur. La valeur négative de l'énergie de formation de ces composés indique qu'ils peuvent être stables s'ils sont synthétisés

expérimentalement et ne se décomposent par une fois qu'ils ont été formés. On constate que toutes nos valeurs de l'énergie de formation sont négatives, ce qui induit que tous nos composés peuvent être stables s'ils sont synthétisés expérimentalement. Aussi l'énergie de formation correspondant à la structure type (y1) FM est la plus intéresser par rapport les autres calcules.

composer	$E_f$	Autres calculs [3]
LiBaGa	-0.471	-0.351
NaBaGa	-0.430	-0.242
KBaGa	-0.3944	-0.544
RbBaGa	-0.3944	-1.421

**Tableau III .8** : énergie de formation  $E_f$  (en eV) pour des composée semi-heusler XBaGa (X=Li, Na, K, Rb).

Les valeurs trouvées pour l'énergie de formation sont différentes de celles trouvées par J. Ma et al [4], cette différence peut être exige au fait qu'il a utilisé une méthode différent à la notre, à savoir la méthode des potentiels basé sur les ondes planes projetées (PAW). Toutefois, nos résultats doivent relativisées à l'ensemble de tous les 4 composés. En effet la tendance dans l'énergie de formation  $E_f$  diminué des composés LiBaGa  $\rightarrow$  NaBaGa  $\rightarrow$  KBaGa  $\rightarrow$  RbBaGa différent par rapport à autres calculs.

### III.5 les propriétés élastique :

#### III.5.1 Rappel théorique :

La connaissance des propriétés élastiques des matériaux a une importance capitale tant sur le plan de recherche fondamentale, notamment pour la compréhension des mécanismes des liaisons entre les atomes, que sur celui de la recherche appliquée où il s'agit de dimensionner des systèmes pour des applications spécifiques. Sur un autre plan, les propriétés élastiques permettent de prédire, au travers de leur variation, l'évolution d'autres propriétés.

Le domaine dans lequel la relation entre force et déformation est linéaire et réversible est dit domaine d'élasticité où les déformations sont petites et le solide reprend sa forme initiale lorsqu'on cesse la force. La loi de Hooke établit que la déformation est directement proportionnelle à la contrainte [5]. La constante de proportionnalité présente les modules d'élasticité  $C_{ij}$  [6].

Cette loi est représentée par la relation suivante :

$$\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j \quad (i, j = 1, 2 \text{ et } 3) \quad \text{III.3}$$

Les modules d'élasticité  $C_{ij}$  sont liés à la force de cohésion interatomique et à la nature des liaisons dans un solide. Pour un matériau donné, ils sont donc le reflet de tous les changements microstructuraux causés par exemple par des traitements thermique [7] ou des changements de pression [8,9].

Dans le but de comprendre la stabilité mécanique nous avons étudié les constantes élastiques pour les composés LiBaGa, NaBaGa, KBaGa et RbBaGa, dans la phase cubique. Le système cubique est caractérisé par trois modules d'élasticités indépendantes :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ , et la matrice des  $C_{ij}$  peut s'écrire sous la forme :

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad \text{III.4}$$

La constante  $C_{11}$  est la mesure de la résistance à la déformation produite par une contrainte appliquée sur le plan (100), (010) et (001) suivant les direction  $\langle 100 \rangle$  (élasticité de la longueur).

$C_{44}$  représente la mesure de la résistance à la déformation dans le cas d'une contrainte de cisaillement appliquée sur les plans (100), (010) et (001) suivant les diagonales (élasticité de la forme).

La stabilité de la structure d'un solide est requise à partir des quantités d'élasticité. Le besoin d'une stabilité mécanique dans un cristal cubique mène à des restrictions au niveau des constantes élastiques données par :

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad \text{III.5}$$

le  $C_{12}$  ne possède aucune interprétation physique simple, mais ces combinaisons linéaires avec le  $C_{11}$  nous donnent le module de compression B. le module de compression est défini comme le rapport de la pression (l'élasticité en volume). L'expression de ce module est donnée par relation suivante :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + C_{12}) \quad \text{III.6}$$

La connaissance de l'anisotropie élastique d'un cristal est d'une grande importance car elle nous renseigne sur la possibilité de formation de microfissure où d'anisotropie pour de cristaux cubiques s'écrit :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad \text{III.7}$$

Pour un matériau ayant une parfaite isotropie élastique  $A=1$ . L'écart positif ou négatif de la valeur de A par rapport à l'unité est une mesure du degré d'anisotropie élastique du matériau considéré.

### III.5.2 les constants élastiques :

Dans le but d'évaluer les propriétés mécaniques des systèmes étudiés, nous avons calculé leurs constants élastiques, modules de compressibilités et facteurs d'anisotropie. Les résultats de nos calculs sont reportés ci-dessous dans le tableau III.9.

	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	B	G	E	$\nu$	A	$G_v$	$G_R$	B/G
LiBaGa	29.06	13.74	10.76	18.49	4.865	13.418	0.37	1.51	9.31	0.41	1.834
NaBaGa	26.195	9.089	6.8950	14.71	7.516	15.005	0.28	0.80	7.58	7.44	1.967
KBaGa	25.371	6.087	5.6416	12.51	7.004	15.303	0.11	0.58	7.24	6.76	1.787
RbBaGa	19.524	4.620	4.0328	9.588	5.225	2.684	0.26	0.54	5.51	4.93	1.835

**Tableau III.9** : propriétés élastiques du LiBaGa, NaBaGa, KBaGa, RbBaGa.

Les constantes élastiques des composés LiBaGa, NaBaGa, KBaGa, RbBaGa obéissent aux critères de stabilité (III.4), imposant le fait que  $C_{12}$  devrait être plus petite que  $C_{11}$ . Par conséquent, les composés sont mécaniquement stables. Il est à notre aussi que les composés ont un facteur d'anisotropiques  $A$  supérieur à la valeur critique ( $A=1$ ) séparant les matériaux isotropiques et anisotropes. De ce fait on peut déduire que LiBaGa sont anisotropes et les trois autre composé ( NaBaGa, KBaGa, RbBaGa) sont légèrement isotropiques.

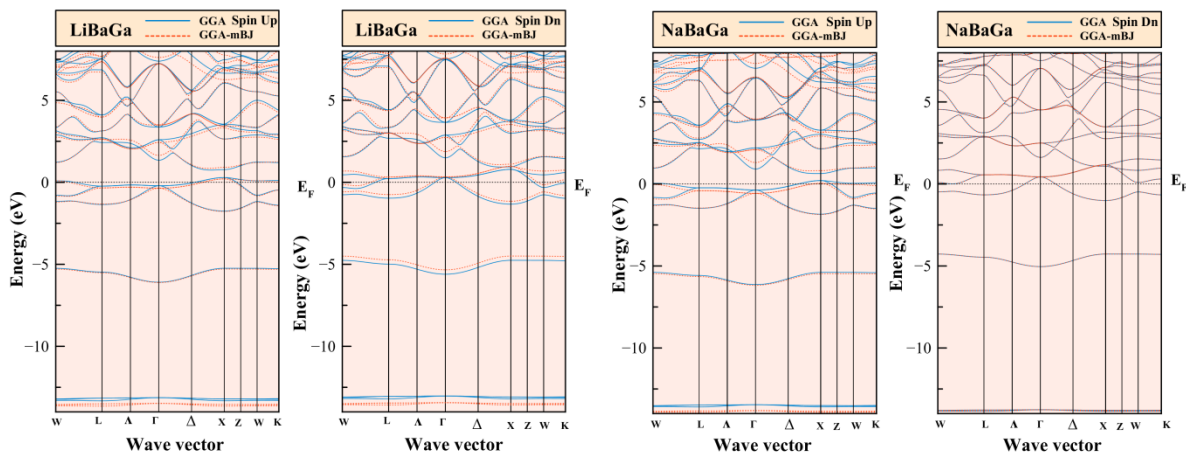
### III.6 les propriétés électroniques :

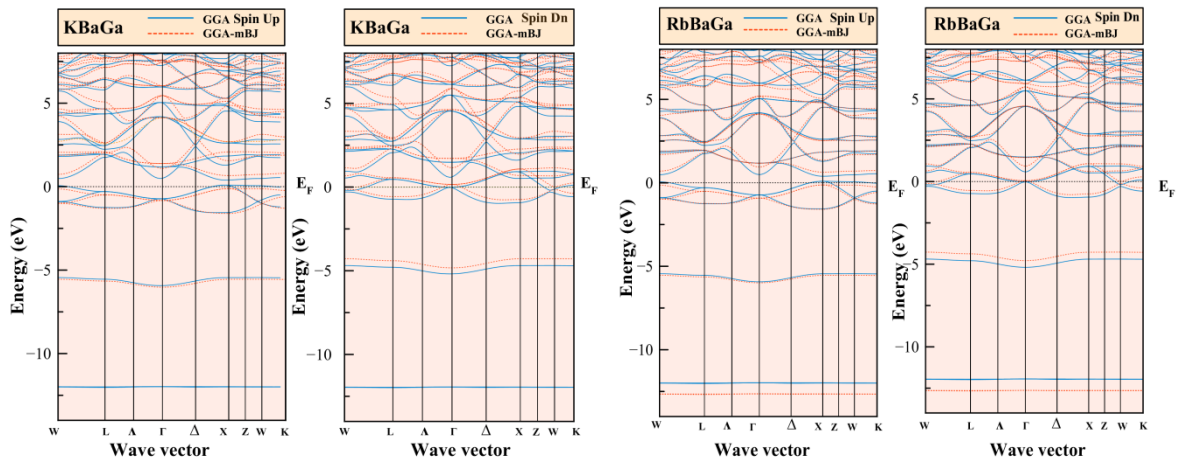
L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents atomes de ce matériau.

#### III.6.1 structure de bande :

Les propriétés électroniques d'un matériau étudié sont obtenues en utilisant un calcul relativiste basé sur la méthode FPLAPW, en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par la GGA, et l'approximation modifiée GGA-mbj.

Les figure III.6 montrent les structures de bandes électroniques pour les composés XBaGa ( $X= Li, Na, K, Rb$ ) par spin minoritaire et majoritaire de l'approximation GGA et GGA-mbj.





**Figure III.6 :** La structure de bande du XBaGa pour les spins majoritaire (up) et les spins minoritaires (down) en utilisant les deux calculs GGA et GGA-mbj.

Sachant que les conducteurs se caractérisent par chevauchement des bandes de valence et de conduction pour les spins majoritaires (up) et dilatation dans les spins minoritaire (down), nous pouvons dire que les deux semi heusler XBaGa sont des conducteurs. Nous remarquons la présence d'états électroniques au niveau de fermi dans la structure de bandes des électrons à spin-up et celle des électrons à spin-down. Ce la signifie que le système présente un caractère métallique et par conséquent il possède un état d'égalité des spins.

D'après les figure III.6 ci-dessus, nous pouvons constaté immédiatement que les composés kBaGa, RbBaGa sont des semi-heusler dont le spectre est caractérisé par la présence de bande de conduction et par un gap direct  $x \rightarrow x$  dans l'approximation GGA-mbj.

Les valeurs des énergies des bandes interdites (gap) sont présentées dans le tableau suivant.



Les composés	$V_{xc}$	$E_g(\text{ev})$	$E_{HM}$	Bande de transition (Gap direct)
		Nos calculs	No calculs	
	GGA-mBJ	0.779	0.116	$x \rightarrow x$
	GGA-mBJ	0.769	0.126	$x \rightarrow x$

**Tableau III.10:** valeurs des énergies des bandes interdites calculées avec GGA et GGA-mbj pour KBaGa et RbBaGa et comparés à d'autres valeurs expérimental.

D'après le tableau ci-dessus, nous remarquons que les valeurs des énergies du gap calculées par l'approximation GGA-mbj une amélioration satisfaisante par rapport à autres calculs.

D'après le tableau ci-dessus, nous remarquons que les valeurs des énergies du gap calculées par l'approximation GGA ne possède pas un gap par rapport approximation GGA-mbj donne amélioration satisfaisante.

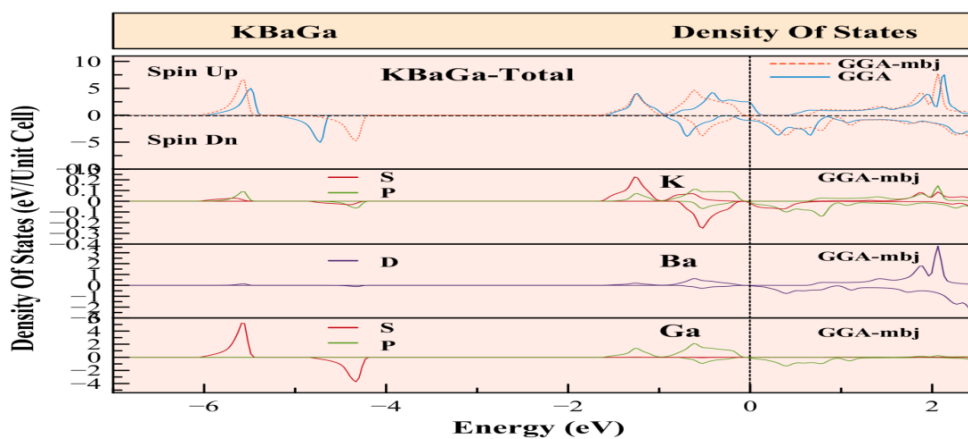
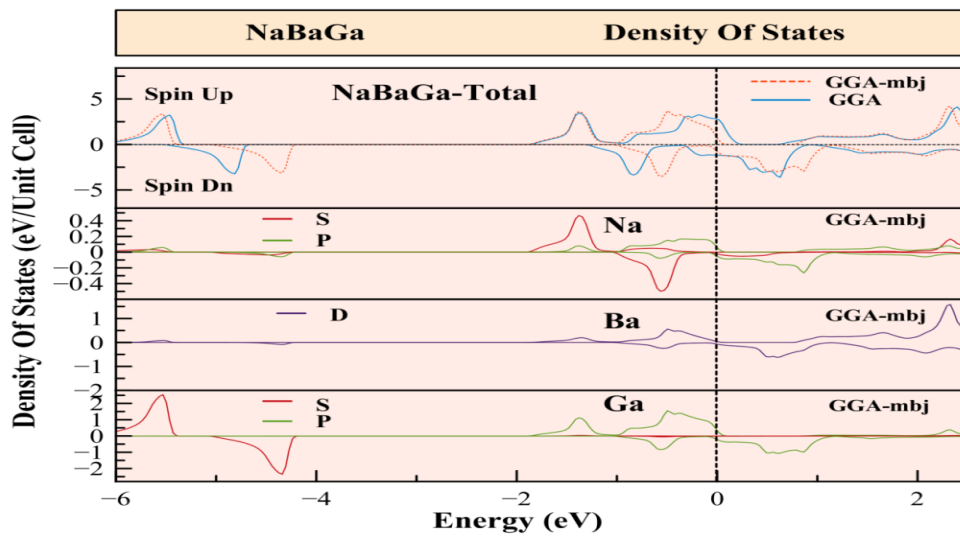
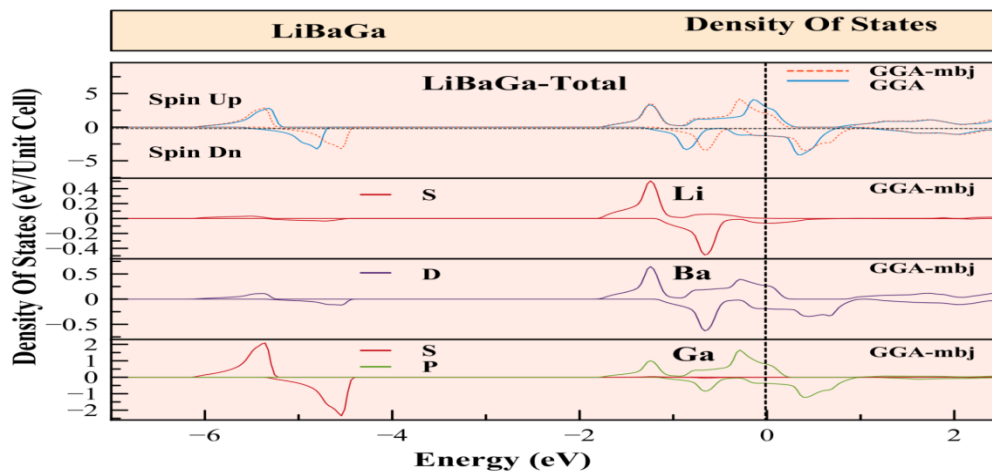
### III.6.2 densités d'états totales et partiels:

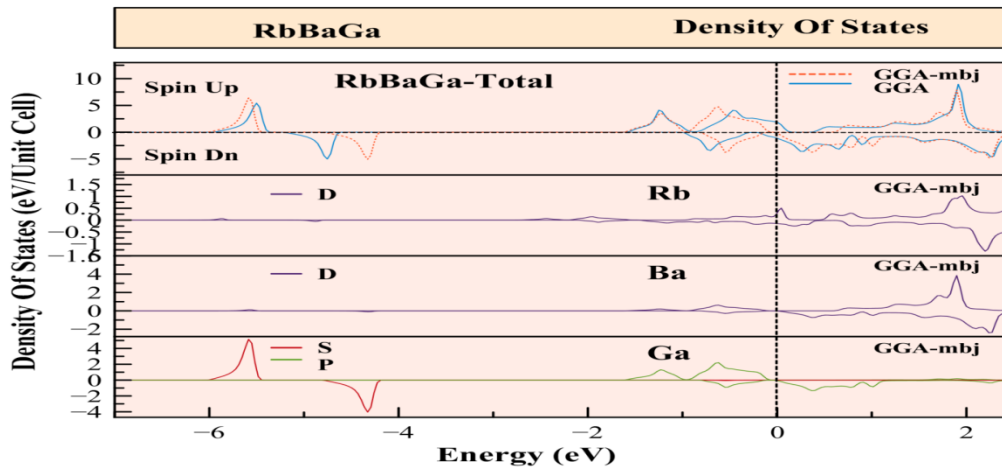
La densité d'états (en anglais Density of States) ou DOS est une grandeur physique importante pour comprendre la nature de la structure de bandes électroniques d'un composé en détail. En tenant compte de la polarisation en spin, il est intéressant de déterminer les spectres de densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) afin d'analyser et connaître le type d'hybridation et les états responsables des liaisons.

Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) des composés XBaGa (X=Li, Na, K et Rb) dans la phase ferromagnétique sont calculées à leurs états d'équilibre par les deux approximations (GGA) et (GGA+mBJ), les courbes sont similaires avec quelques différences dans les détails. Où elles sont illustrées dans Les figures (III.7).

Nous comparons le DOS avec la structure de la bande (Figure III.6), La présentation des courbes des densités d'états partielles (PDOS) obtenues montrent que les états les plus bas pour le spin up et spin down sont dû aux électrons des orbitales d des atomes

non métaux alcalino-terreux d (Ba) et métaux alcalins (Li, Na, K, Rb) et s- p métaux pauvres Ga. L'interprétation des figures est comme suit:





**Figure III.7 :** Densité d'états totale et partielle de XBaGa obtenue par l'approximation GGA et GGA-mbj.

La figure III.7 représente les densités d'états totales et partielles des quatre composés ternaires LiBaGa, NaBaGa, KBaGa et RbBaGa. Cette densité est caractérisée par régions. A partir de la densité d'état partielle, nous pouvons définir le caractère de chaque région de ces composés

#### Dans le spin majoritaire $\uparrow$ :

Le figure III.7 représentent les densités d'état totales et partielles des quatre composés ternaires LiBaGa, NaBaGa, KBaGa et RbBaGa. Cette densité d'état est caractérisée par quatre régions. A partir de la densité d'état partielle, nous pouvons définir le caractère de chaque région de ces composés. La première région est dominée par le caractère par le caractère S d'atome Ga. la seconde région est caractérisée par les états S en-2V des atome (Li, Na, K) . pour la région qui se suit juste avant le niveau de fermi  $E_F$ , elle est prédominé par les états p de Ga en juste dan le niveau de fermi  $E_F$  , les états p-Ga dominant .

#### Dans le spin minoritaire $\downarrow$ :

Le figure III.7 représentent les densités d'état totales et partielles des quatre composés ternaires LiBaGa, NaBaGa, KBaGa et RbBaGa. Cette densité d'état est caractérisée par quatre régions. A partir de la densité d'état partielle, nous pouvons définir le

caractère de chaque région de ces composés. La première région est dominée par le caractère par le caractère S d'atome Ga. la seconde région est caractérisée par les états S en-2V des atome (Li, Na, K) . pour la région qui se suit juste avant le niveau de fermi  $E_F$ , elle est prédominé par les états p de Ga en juste dan le niveau de fermi  $E_F$ , les états p-Ga dominant mais juste après, ils sont prédominés .

### III.6.3 polarisation de spin :

La polarisation de spin  $P(E)$  des composés  $XBaGa$  ( $X=Li, Na, k$  et  $Rb$ ) à une énergie  $E$  (en particulier au niveau de fermi  $E_F$ ) est en relation avec les densités d'états électroniques DOS dépendant du spin par l'expression suivante :

$$P(E_F) = \frac{n\uparrow(E_F) - n\downarrow(E_F)}{n\uparrow(E_F) + n\downarrow(E_F)} \quad \text{III.8}$$

Les valeurs de polarisation sont représentées dans le tableau III.10.

	GGA	GGA-mbj
LiBaGa	36.02	16.30
NaBaGa	41.27	29.96
KBaGa	45.24	100
RbBaGa	33.55	100

**Tableau III.11:** polarisation da spin du LiBaGa, NaBaGa, KBaGa, RbBaGa calculées par l'approximation GGA et GGA-mbj.

On peut constater que, pour les composés étudiés, la polarisation de spin au niveau de Fermi est égale à 100%.

Un ferromagnétisme semi-métalique agit comme un filtre à spin qui fournit au courant un degré élevé de polarisation de spin. Ceci conduit à une polarisation de spin complète 100%. Des électrons au niveau de Fermi et donc la conduction viennent des porteurs d'un seul spin. Ce résultat permet de proposer ces deux alliages (KBaGa, RbBaGa) comme candidats à utilisation dans jonctions tunnels magnétiques.

### III.6.4 les propriétés magnétiques :

Les composés demi-Heusler possèdent des propriétés magnétiques très intéressantes. En fait le moment magnétique est un facteur très important lors d'une étude des propriétés magnétiques d'un matériau il est représenté par le moment magnétique de spin défini par le nombre d'occupation total des orbitales à spin majoritaires diminué du nombre d'occupation total des orbitales à spin minoritaires, il nous informe sur le taux du champ magnétique que le matériau possède ou les éléments qu'ils le constituent, pour cela il est indispensable de montrer les résultats obtenus pour chaque matériau.

Dans les composés demi- métalliques le moment de spin par unité de formule est un nombre entier (en  $\mu_B$ ).

Nous avons étudié les propriétés magnétiques des quatre composés en utilisant les deux approximations GGA et GGA+mBJ puis nous avons regroupé les résultats obtenus pour les moments magnétiques partiels et moment magnétique totale de chaque composé dans les tableaux III.11.

	VXC	mtot	mx	mBa	mGa	mI	Tc
LiBaGa	GGA	1.086	0.115	0.450	0.165	0.354	210.48
	mBJ- GGA	1.50	0.168	0.632	0.216	0.485	
	Other work [1]	0.500	0.038	0.132	0.310	0.019	
NaBaGa	GGA	1.381	0.099	0.609	0.212	0.459	233.47
	mBJ- GGA	1.977	0.146	0.914	0.275	0.641	
KBaGa	GGA	1.742	0.112	0.838	0.260	0.532	315.72
	mBJ- GGA	2.0	0.122	1.048	0.282	0.546	
RbBaGa	GGA	1.752	0.104	0.882	0.268	0.496	315.72
	mBJ- GGA	2.00	0.110	1.090	0.291	0.574	

**Tableaux III.12 :** le moment magnétique avec (GGA) et (GGA-mbj), les moments magnétique total  $\mu_{tot}$  (en  $\mu_B$ ), le moment magnétique partiel  $\mu_x$  par atome (Li, Na, K,

Rb, Ba, Ga) et le moment magnétique interstitiel  $\mu_{\text{int}}$ ,  $T_c$  la température de curie en ( $k^0$ ) des composés demi-heusler  $\text{XBaGa}$  ( $X = \text{Li, Na, K et Rb}$ ).

Nous avons calculé le moment magnétique total dans la sphère atomique en utilisant les deux approximations GGA et GGA-*mbj*. Les résultats sont rapportés dans le tableau (III.11). pour les deux approches utilisées, la partie majeure de ces moments magnétiques est fortement localisées dans le site de l'élément TM (Ba) avec des faible contributions de Ga, Li, Na, K et Rb. les moment magnétiques calculés sont en bon accord avec les résultats disponibles.

Des propriétés intéressantes de ces matériaux résultent des interactions d'échange entre les électrons et les trous à proximité des bandes. Dans un champ cristallin tétraédrique. Les états avec la même symétrie forment une forte hybridation réduit le moment magnétique.

Finalement, la détermination de la température de curie ( $T_c$ ) qui est une grandeur macroscopique est un aspect important dans les applications spintroniques de nos 4 matériaux. Le problème est alors de trouver un semi-conducteur magnétique dont la température de curie est suffisamment haute pour permettre son utilisation dans des conditions normales de température. Donc un semi-conducteur magnétique « idéal » aurait une température de curie ( $T_c$ ) élevée et sera capable de garder ses propriétés magnétiques même à des températures supérieures à la température ambiante.

Pour cela, on a utilisé l'approximation du champ moyen (Mean Field Approximation : MFA) [10]. Notre utilisation de ce modèle est réconforté par le fait que la température de curie calculer par ce modèle pour le composé full-heusler  $\text{Mn}_2\text{VAl}$  qui est égale à  $638 \text{ }^0\text{K}$  est en bon accord avec celle trouvée expérimentalement  $760 \text{ }^0\text{K}$ . Dans cette approximation, la température de curie ( $T_c$ ) est calculée comme suit :

$$T_c = \frac{2\Delta E}{3K_B} \quad \text{III.9}$$

Ou  $\Delta E$  est différence d'énergie entre l'état non-magnétique (NM) et l'état ferromagnétique (FM) ( $\Delta E = E_{\text{NM}} - E_{\text{FM}}$ ) et  $K_B$  es la constante de boltzmann. Les résultats trouvés pout  $T_c$  sont donnés dans le tableau III.11 et sont  $210.48 \text{ }^0\text{K}$ ,  $233.47$

$^0\text{K}$ ,  $315.72^0\text{K}$ ,  $315.72^0\text{K}$  pour les composés demi-heusler LiBaGa, NaBaGa, KBaGa et RbBaGa, respectivement. Ces valeurs sont trouvées être deux composé (KBaGa et RbBaGa) supérieures à la température ambiante ( $300^0\text{K}$ ), ce qui implique que les deux composés sont souhaitables dans les applications spintroniques.

**Références :**

- [1] F. D. Murnaghan, *proc. Natl. Acad. Sci. USA* 3051944- 5390 (1940).
- [2] L. Feng, E.K. Liu, W.H. Wang, G.H. Wu First-principles investigation of half-metallic ferromagnetism of half-Heusler compounds XYZ (2013).
- [3] R. Umamaheswari, M. Yogeswari, G. Kalpana (2013), Ab-initio investigation of half-metallic ferromagnetism in half-Heusler compounds XYZ (  $X^{1/4}\text{Li}$ , Na, K and Rb;  $Y^{1/4}\text{Mg}$ , Ca, Sr and Ba;  $Z^{1/4}\text{B}$ , Al and Ga)
- [4] J. Ma, V.I. Hegde, Y. Xie, S. Keshavarz, D.T. Mildebrath, C. Wolverton, A. W. Ghosh, and W. H. Butler, *Phys. Rev. B* 95, (2017) 204411.
- [5] C. Kittel, *physique de l'état solide*, 7th édition (Dunod, Paris 1998).
- [6] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin, *Physique des solides* (EDP Science, 2002).
- [7] R. C. Bradt, "Elastic moduli, Strength and fracture characteristics of refractories, "Key Engineering Materials vol. 88, 165-192(1993).
- [8] H. J. HcSKimin, P. andreath Jr. and R. N. Thurston, *J. Appl. Phys. Vol. 36*, N<sup>o</sup> 5 1624-1632 (1965).
- [9] K. Weishaupt, H. Krbecek, M. Pietralla, H. D. Hochheimer and P. Mayr, *polymer Vol. 36*, N<sup>o</sup> 17 3267- 3271(1965).
- [10] E. Sasioglu, L. M. Sandratskii, P. Bruno, *J. Phys. : Condens. Matter*, 17, (2005)



## Conclusion :

Au cours de l'établissement de cette thèse, nous avons cherché à comprendre les propriétés structurales électroniques élastiques magnétiques des semi heuser en utilisant la méthode du premier principe (*ab-initio*) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code wein2k qui permet d'obtenir les propriétés physiques de différents matériaux, par simulations informatique, avec une grande facilité et un temps de calculs très court par rapport à d'autres méthodes.

Nous avons tout d'abord calculé les propriétés structurales de nos composés. Les résultats ont montré trois structure cristalline l'état ferromagnétique (FM) est plus stable par rapport à celle de l'état non magnétique (NM) et antiferromagnétique (AFM). On a pu ainsi déterminer les paramètres du réseau, l'énergie totale minimale  $E_{tot}$ , et le module de compressibilité  $B_0$  et l'énergie de formation  $E_f$  en utilisant l'approximation GGA. Correspondants à cette structure. On a remarqué que le paramètre de maille  $a_0$  augmente du composé XBaGa (X= Li Na K et Rb) avec une décroissance en contrepartie du module de compressibilité  $B_0$ . Comme conséquence, on peut noter toutefois que nos paramètres de maille calculés pour la structure de (type Y1 FM) sont en bon accord avec ceux trouvés très récemment théoriquement.

Les énergies de formation  $E_f$  trouvées sont négatives, ce qui implique que tous nos composés peuvent être stables s'ils sont synthétisés expérimentalement. On remarque aussi que l'énergie de formation correspondant à la structure (type Y1 FM) pour les trois composés.

Nous avons aussi calculé les constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ ), les modules de compressibilités (B). Ces valeurs confirment que les deux composés sont mécaniquement stables. Les facteurs d'anisotropie élastique (A) calculés nous permettent de trouver que les ces deux matériaux sont légèrement anisotropes.

A travers le calcul de la structure de bande et de la densité d'états électronique, nous avons constaté que les deux composés possèdent une direction de spin, qui est dans la direction des spins up. Les valeurs de bande interdite calculé sont : 0,779 ev pour le

KBaGa, 0,768 eV pour le RbBaGa. Nous avons calculé aussi l'énergie half-métallique pour les deux matériaux : 0,116 eV et 0,126 eV pour KBaGa et RbBaGa respectivement.

Nous avons remarqué que la polarisation de spin au niveau de Fermi est élevée pour les deux composés. Un ferromagnétisme semi-métallique agit comme un filtre à spin qui fournit au courant un degré élevé de polarisation de spin. Ceci conduit à une polarisation de spin complète 100% des électrons au niveau de Fermi. Donc la conduction vient des porteurs d'un seul spin. Ce résultat permet de les proposer comme candidats à l'utilisation dans les jonctions tunnels magnétiques.

Nous avons remarqué aussi que les moments magnétiques des composés sont des entiers ( $\mu_{tot} \approx 1.5$  pour LiBaGa,  $\mu_{tot} \approx 1.9$  pour NaBaGa,  $\mu_{tot} \approx 2$  pour KBaGa,  $\mu_{tot} \approx 2$  pour RbBaGa). Ces moments obéissent à la règle de Slater-Pauling dans l'approximation GGA-mbj.

Néanmoins, de manière sont du même ordre de grandeur comparée à ceux déjà établis, qui ont utilisé une méthode similaire basée sur la technique FP-LAPW avec l'approximation GGA.

Ce travail reste très modeste en comparaison avec ce qui peut réellement être accompli, il reste donc ouvert à tous critiques scientifiques, mais a le mérite de pouvoir être un point de départ pour poursuivre des investigations sur ces alliages pour des applications en spintronique.