

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

Présentée par:
LORF AHMED

Spécialité : Sciences Physiques
Option : Physique des matériaux

Intitulée

Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et l'effet de la déformation hydrostatique et tétragonale sur la demi-métalllicité des composés half Heusler : Méthode de premier principe.

Soutenue le... 23 / 05 /2022

Devant le jury composé de :

<i>Président :</i>	<i>BOUHAÏFS BACHIR</i>	<i>Pr-UDL-SBA</i>
<i>Examineurs :</i>	<i>TAYEBI Nadjia</i>	<i>MCA- UDL-SBA</i>
	<i>BOUZOUIRA Noureddine</i>	<i>MCA-C.U El Bayadh</i>
	<i>BENCHERIF Kaddour</i>	<i>MCA-UAin Temouchent</i>
<i>Directeur de thèse :</i>	<i>BOUDIA Keltouma</i>	<i>Pr-U Tissemsilt</i>
<i>Co-Directeur de thèse :</i>	<i>AMERI Mohammed</i>	<i>Pr-UDL-SBA</i>

Année universitaire : 2021/2022

DÉDICACES

*Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à
tous ceux qui me sont chers :*

A mon meilleur exemple ma mère.

A l'âme de mon père (Allah yarham).

A mes frères et sœurs.

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

Loef Ahmed

Remerciements

*Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au laboratoire (L.p.c.m.a) (physico-chimie des matériaux avancés) du département de physique à l'Université des Sciences Djillali Liabés de Sidi Belabés, sous la direction de Monsieur le professeur **AMERI Mohammed**.*

*J'aimerais bien exprimer mon profond respect et ma reconnaissance à **M^{me}. BOUDIA Keltouma**, Professeur à l'Université de Tissemsilt, de m'avoir dirigé et encadré durant mon travail, et de m'avoir honoré en me proposant ce sujet de thèse. Je la remercie pour sa rigueur scientifique, son exigence, sa disponibilité, ses encouragements, en me faisant partager son expérience et ses connaissances, et aussi de m'avoir supporté durant ces années. Je désire vous témoigner toute ma gratitude pour la confiance que vous m'avez accordée, et je veux vous exprimer mes respects et mon affection. Je souhaite que ce travail soit à la hauteur de vos espérances.*

*Je tiens à remercier doublement le Professeur **AMERI Mohammed**, tout d'abord pour m'avoir accueilli dans le laboratoire. Je le remercie chaleureusement pour son aide, son écoute et ses conseils tout au long de cette étude, et d'avoir partie de ce Co-Directeur de thèse.*

*Je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude à notre honorable Monsieur **BOUHAFS Bachir**, Professeur à l'Université Djillali Liabés de Sidi Belabés, d'avoir accepté de présider le jury.*

*J'adresse mes sincères remerciements et mon profond respect à Madame **TAYEBI Nadja** maître de conférences classe A à l'Université Djillali Liabés de Sidi Belabés, à Monsieur **BOUZOUIRA Noureddine** maître de conférences classe A au Centre universitaire de El Bayadh, et Monsieur **BENCHERIF Kaddour** maître de conférences classe A à l'Université de Ain Temouchent d'avoir accepté d'examiner ce travail et me faire l'honneur de participer au jury.*

Je tiens à remercier très sincèrement tous les membres de laboratoire (physico-chimie des matériaux avancés), et tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Je remercie tous mes collègues et tous mes amies qui m'ont aidé de près ou de loin à réaliser ce travail.

*Je voudrais exprimer toute ma gratitude, mes vifs remerciements et ma reconnaissance à mes chers parents et à mes chers frères et mes sœurs, pour leur soutien financier et moral, pour leurs conseils, pour leur patience, et leurs encouragements, le long de ma vie, **'La vie sans vous n'a pas de sens'**.*

Merci ...

Lorf Ahmed

ملخص

في هذا العمل، استخدمنا طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً و الكمون الكامل (FP-LAPW) في إطار نظرية كثافة الدالة (DFT)، المدمجة في برنامج Wien2k بالاعتماد على التقريب التدرجي المعمم (GGA-PBE)، من أجل تحديد الخصائص البنيوية و الإلكترونية والمرونية والمغناطيسية لمركبات خلائط أنصاف هسلر (half Heusler) KNaAs و KRbAs و NaRbAs. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن المركبات الثلاثة أكثر استقراراً في الطور الفيررومغناطيسي و ذات بنية من النوع الأول $X(1/2, 1/2, 1/2)$ ، $Y(0, 0, 0)$ ، $Z(1/4, 1/4, 1/4)$. تم الحصول على الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية لجميع المواد المدروسة في هذه الأطروحة باستخدام إمكانية كمن التبادل والارتباط. تحليل نتائج نطاقات الطاقة وكثافة الحالات توضح أن هذه المركبات تملك خصائص نصف معدنية، تظهر فجوات طاغوية بالنسبة لسبين الأعلى، مباشر بالنسبة لـ KNaAs و قيمته 1.11eV و غير مباشر بالنسبة لـ KRbAs و NaRbAs بقيم 1.51eV و 1.47eV على التوالي. مع قيم طبيعية للعزوم المغناطيسية الكلية بالنسبة لكل مركب تساوي $1.00 \mu_B$ ، وهو ما يتطابق تماماً مع قاعدة Slater–Pauling. استقطاب السبين الإلكتروني عند مستوى فارمي مرتفع، يصل إلى 100٪ في جميع المواد التي قمنا بدراستها. مما يسمح باقتراحها كمركبات جديدة في تطبيقات سبينترونيك.

وفي دراستنا لتأثير تغير الضغط على النصف المعدني لمركبات KNaAs و KRbAs ، لقد لاحظنا أن المركب KNaAs احتفظ بهذه الخاصية حتى 50 (GPa) ، و من ناحية أخرى فإن المركب KRbAs يصل إلى 18 (GPa) .

أما بالنسبة لدراسة تأثير تشوه رباعي الزوايا على النصف المعدني لهذه المركبات بدلالة تغير النسبة c/a ، وجدنا أن المركب KNaAs يحتفظ بسلوكه النصف المعدني في النطاق من 0.4 إلى 1.4 ، و بالنسبة للمركب KRbAs في النطاق من 0.5 إلى 1.6 .

الكلمات المفتاحية: أنصاف هسلر، أنصاف المعادن، استقطاب السبين، طريقة المبدأ الأول، تباين الضغط، تشوه رباعي الزوايا.

Résumé

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarités à Potentiel Total (FP-LAPW), basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémenté dans le code Wien2k avec l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE), pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, élastiques et magnétiques des composés alliages half Heusler KNaAs, KRbAs et NaRbAs. Les résultats obtenus ont montré que les trois composés sont plus stables dans la phase ferromagnétique structure type I $X(1/2, 1/2, 1/2)$, $Y(0, 0, 0)$, et $Z(1/4, 1/4, 1/4)$. Les propriétés électroniques et magnétiques

des matériaux traités dans le cadre de cette thèse ont été obtenues en utilisant le potentiel d'échange et de corrélation. L'analyse des résultats des bandes d'énergie et des densités d'états prédits que ces composés ont des caractères demi-métallique présentant des gaps d'énergie suivant une chaîne de spins majoritaires, **1.11 eV** direct, **1.51 eV** et **1.47 eV** indirect pour **KNaAs**, **KRbAs** et **NaRbAs** respectivement. Avec des moments magnétiques totaux entiers égalent **1.00 μ_B** pour chaque composé, ce qui est en parfait accord avec la règle de Slater–Pauling. La polarisation de spin au niveau de Fermi est élevée, pouvant atteindre jusqu'à **100%** pour tous les matériaux étudiés ce qui permet de les proposer comme nouveaux candidats pour les applications spintronique.

Et dans notre étude de l'effet de la variation de pression sur la demi-métallique des composés KNaAs et KRbAs. Nous avons vu que le composé KNaAs conservé cette propriété jusqu'à 50 (GPa), et par contre le composé KRbAs jusqu'à 18 (GPa).

On ce qui concerne l'étude de l'effet de la déformation tétragonale sur la demi-métallique de ces composés en fonction du rapport **c/a**, nous avons trouvé que le composé **KNaAs** conserver son comportement demi-métallique dans l'intervalle de **0.4** à **1.4**, et pour **KRbAs** dans l'intervalle **0.5** à **1.6**.

Mots-clés: half-Heusler, demi-métallique, polarisation en spin, méthodes du premier-principe, déformation hydrostatique, déformation tétragonale.

Abstract

The Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves (**FP-LAPW**) method, within the density functional theory (**DFT**), has been used to investigate the structural and elastic properties of **KRbAs**, **KNaAs**, and **NaRbAs**. The obtained results, utilizing the generalized gradient approximation (**GGA**), revealed that all compounds prefer their type I structure ferromagnetic phase. However, only two among them, **KRbAs** and **KNaAs**, exhibit a mechanical stability thus the electronic and magnetic properties have been calculated for both compounds. In the electronic properties, we found that our compounds show a half-metallic character with direct gaps of **1.11 eV** and indirect gaps of **1.51 eV** and **1.47 eV**, in the spin-up channels, for **KNaAs**, **KRbAs** and **NaRbAs**, respectively. Thus, they may be utilized in

spintronic devices. Moreover, their calculated total magnetic moments are integers and equal to **1.00 μ_B** , which agree with the Slater-Pauli rule.

And in our study of the effect of pressure variation on the half-metallic behavior of **KNaAs** and **KRbAs** compounds. We have seen that the **KNaAs** compound retains the half-metallic behavior up to **50 (GPa)**, and **KRbAs** compound retains the half-metallic behavior up to **18 (GPa)**.

As for the study of the effect of tetragonal deformation on the half-metallic of these compounds in the range of the varying of **c/a** ratio, we found that the compound **KNaAs** retain its half-metallic behavior in the range of **0.4** to **1.4**, and for **KNaAS** from **0.5** to **1.6**.

Keywords: half-Heusler, half-metallic, spin-polarization, first principles method, Hydrostatic deformation, tetragonal deformation.

Table des matières

Sommaire	I
Liste des figures	VI
La liste des tableaux	XI
Introduction générale	01
Références	06

Chapitre I : Le magnétisme et la spintronique.

I.1. Introduction.....	07
I.2. Origines des moments magnétiques	07
I.3. Les différentes formes de magnétisme.....	08
I.3.1. Diamagnétisme.....	09
I.3.2. Paramagnétisme.....	09
I.3.3. Ferromagnétisme	09
I.3.4. Ferrimagnétisme.....	10
I.3.5. Antiferromagnétisme	11
I. 4. Interactions magnétiques.....	11
I. 4. 1. Echange direct	12
I. 4. 2. Super-échange	13
I. 4. 3. Echange dans les métaux <i>3d</i>	14
I. 4. 4. Double échange	15
I. 4. 5. Echange indirect Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY)	16

Table des matières.

I.5. Matériaux magnétiques pour la spintronique	17
I.5.1. La magnétorésistance géante (GMR)	18
I.5.2. La magnétorésistance tunnel (TMR)	19
I.6. La polarisation de spin	22
I.7. Les matériaux demi-métalliques	23
I.7.1. Définition d'un demi-métal	23
I.7.2. Quelques exemples de demi-métaux.....	24
I.7.3. Clasification des demi-métaux	25
Références.....	29

Chapitre II : Généralités sur les alliages Heusler.

II.1. Introduction	32
II.2. les alliages Heusler.....	33
II.2.1. La Découverte	33
II.2.2. Les alliages demi-Heusler (half-Heusler)	34
II.2.3. Les alliages Heusler (full-Heusler).....	35
II.2.4. Les alliages Heusler quaternaires	36
II.3. Classification et structure cristalline des alliages Heusler.....	36
II.3.1. Structure cristalline des alliages demi-Heusler (half-Heusler)	36
II.3.2. Structure cristalline des alliages full-Heusler	38
II.3.3. Structure cristalline des alliages Heusler quaternaires	39
II.4. Les propriétés structurales et les phénomènes ordre-désordre.....	39
II.4. 1. Composés demi-Heusler.....	40
II.4. 2. Composés full-Heusler	42
II.5. Le magnétisme et alliages Heusler.....	44

Table des matières.

II.5.1. Demi-métallicité des alliages Heusler	45
II.5.2. Le ferromagnétisme demi-métallique.....	46
II.5.3. La règle de Slater-Pauling	47
II.6. La relation entre le désordre et la polarisation de spin	50
II.7. Origine du gap dans les alliages demi-Heusler	51
II.8. Application des alliages Heusler pour les dispositifs magnéto-résistances	53
Références.....	56

Chapitre III : Théorie et méthodes de calculs.

III.1. Introduction	61
III.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin.....	62
III.3. L'approximation de Born-Oppenheimer	63
III.4. L'approximation de Hartree	64
III.4.1. formulation du potentiel effectif	65
III.4.2. L'équation d'onde dans l'approche de Hartree.....	66
III.5. L'approximation de Hartree-Fock	66
III.5.1. Le principe d'exclusion de Pauli et l'échange.....	67
III.6. La théorie de la fonctionnelle de la densité	69
III.6.1. L'approximation de Thomas-Fermi	69
III.6.2. L'approximation de Hohenberg et Kohn	70
III.6.3. Les équations de kohn-sham.....	74
III.6.3.1. Solution des équations de kohn-sham	77
III.6.4. L'auto-cohérence dans les calculs.....	78
III.6.5. L'énergie d'échange- corrélation	79

Table des matières.

III.7. L'approximation de la densité locale (LDA)	80
III.8. L'approximation de gradient généralisé (GGA).....	81
III.9. Les approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin	82
III.10. Les approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec la correction de Hubbard (LDA+U et GGA+U)	82
III.11. Méthode de calcul	84
III.11.1. Introduction	84
III.11.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	84
III.11.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	86
III.11.3.1. Les fonctions de base de la FP-LAPW	87
III.11.4. Les rôles des énergies de linéarisation E_l	88
III.11.5. Construction des fonctions radiales	88
III.11.5.1. Les fonctions radiales non relativistes	89
III.11.6. Résolution de l'équation de Poisson	90
III.11.7. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)	91
III.11.7.1. Les fenêtres d'énergies multiples	92
III.11.7.2. Développement en orbital local	92
III.11.8. Traitement des effets de spin-orbite	93
III.12. Le code WIEN2k	93
III.12.1. Initialisation	94
III.12.1. Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent)	94
III.12.3. Détermination des propriétés	95
Références.....	96

Chapitre IV : Résultats et discussions.

IV.1. Introduction	100
IV.2. Détails de calcul	101
IV.3. Propriétés structurales	102
IV.3.1. La structure cristalline des alliages Heusler et les sites préférés.....	102
IV.3.2. Optimisations structurales et ordre magnétique	103
IV.3.2. Energie de formation (ou L'enthalpie de formation) et l'énergie de cohésion.....	108
IV.4. Propriétés élastiques.....	109
IV.4.1. Température de Debye Θ_D et vitesses d'ondes élastiques	113
IV.4.2. Température de Curie.....	114
IV.5. Propriétés électroniques et magnétiques.....	115
IV.5.1. Propriétés électroniques	115
IV.5.1.1. Structure de bandes électroniques.....	115
IV.5.1.2. Densités d'états	119
IV.6. Propriétés magnétiques	122
IV.7. Effets de la déformation hydrostatique et tétragonale sur la demi-métallicité.....	124
IV.7.1. Contrainte hydrostatique sur la demi-métallicité	124
IV.7.2. Déformation tétragonale sur la demi-métallicité.....	125
Références	127
Conclusion générale	130

La liste des Figures

Figure I.1 : Moment magnétique	08
Figure I.2 : Types du magnétisme	08
Figure.I.3 : (a) Composé demi-Heusler XYZ , présente un seul sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) les composés X₂YZ , Heusler ont deux sous-réseaux magnétiques qui peuvent se couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique.....	11
Figure I.4 : La courbe de Bethe-Slater présente la relation de l'intégrale d'échange et le rapport de la distance interatomique r_{ij} au rayon de l'orbital « ra »	12
Figure I.5 : Ordre magnétique en fonction du type d'orbitale des cations avoisinants. L'angle entre deux cations est fixé à 180°	14
Figure I.6 : Double échange cas de deux ions Mn⁴⁺ et Mn³⁺ séparés par un ion oxygène. Au même moment où un électron de l'ion Mn⁴⁺ saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron vers l'autre ion Mn . Ceci n'est possible que si les deux ions de Mn ont leurs spins parallèles	15
Figure I.7 : Représentation schématique de l'interaction d'échange indirect RKKY . (+) et (-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement d de l'ion magnétique situé en site n₀ . \uparrow et \downarrow représentent l'orientation des moments magnétiques.....	16
Figure I.8 : Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante. (a) Magnétisation parallèle et (b) Magnétisation antiparallèle.....	19
Figure I.9 : Effet tunnel entre deux couches ferromagnétiques F₁ et F₂ séparées par une barrière isolante I du potentiel rectangulaire déformée par l'application d'une tension V	21

Liste des figures.

- Figure I.10 :** Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (**A**), d'un matériau ferromagnétique (**B**) et d'un matériau demi-métallique (**C**)..... 24
- Figure I.11 :** Densité d'états d'un demi-métal de type **I** ou **II**. Les demi-métaux de type **II** se distinguent de ceux de type **I** par le fait que la bande **d** est suffisamment resserrée pour que les électrons soient localisés. Les demi-métaux de type **A** ont une conduction par les électrons « **up** » et ceux de type **B** par les électrons « **down** » 26
- Figure I.12 :** Densité d'états d'un demi-métal de type **IIIA**. Il est de type **IIIA** car il y a des états disponibles au niveau de Fermi pour le spin « **up** » et le spin « **down** », mais les électrons de spin « **down** » sont ici localisés ce qui fait que ce sont les électrons « **up** » qui participent à la conduction..... 26
- Figure I.13 :** Densité d'états d'un demi-métal de type **IVA**. Le type **IV** concerne les demi-métaux semi-métalliques. Les électrons de spin « **up** » sont ici itinérants et ceux de spin «**down** » sont localisés..... 27
- Figure I.14 :** Deux types de densité d'états d'un demi-métal de type **VA**. Il concerne les semiconducteurs magnétiques, comme le comme (**GaMn**)**As**. A gauche, les bandes de conduction sont décalées pour les deux directions de spin, et le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour le spin « **down** ». A droite, les bandes du dopant sont décalées pour les deux directions de spin, et le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour le spin «**down**» 28
- Figure II.1 :** Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs..... 34
- Figure II.2 :** Schémas représentatifs des mailles cubiques d'un alliage Heusler (Full-Heusler) (gauche) et d'un demi Heusler (half- Heusler) (droite). 35
- Figure II.3 :** Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn_2 dépendant de la position de l'élément **Y** 38
- Figure II.4 :** Structure Heusler inverse **CuHg₂Ti** (**a**), structure quaternaire **LiMgPdSn** (**b**).....39

Liste des figures.

- Figure II.5 :** Vue d'ensemble des plus importants types de désordre pouvant survenir dans la structure demi-Heusler: (a) désordre de type CaF_2 , (b) désordre de type NaTl , (c) désordre de type Cu_2MnAl , (d) désordre de type CsCl , et (e) désordre de type tungstène. 41
- Figure II.6 :** Présentation des différents types de désordre pouvant survenir dans la structure Heusler: (a) désordre de type CsCl , (b) désordre de type BiF_3 de type (c) désordre de type NaTl , et (d) désordre de type tungstène. 43
- Figure II.7 :** Structure de bandes pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) demi-métallique..... 45
- Figure II.8 :** Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un ferromagnétique, (d) un ferromagnétique demi-métallique, et (e) un ferrimagnétique demi-métallique. 47
- Figure II.9 :** La courbe Slater-Pauling pour les métaux de transitions 3d et leurs alliages. Des valeurs expérimentales sont données pour quelque alliage Heusler à base de Co_2 pour la comparaison. (Les alliages A_{1-x}B_x sont abrégés par AB) 49
- Figure II.10 :** La courbe de Slater-Pauling, (a) le moment magnétique total des alliages demi Heusler (b) des alliages Heusler en fonction du nombre total d'électron de valence. La ligne en pointillé représente le comportement Slater-Pauling. Les cercles vides représentent les composés écartant de la courbe Slater-Pauling 50
- Figure II.11 :** Densité d'états de l'alliage demi-Heusler NiMnSb 51
- Figure II.12 :** L'origine du gap dans les états minoritaires pour un alliage demi-Heusler. 52
- Figure II.13 :** Illustration des dispositifs de base pour la spintronique. Dans la partie supérieure, des multicouches **GMR**. Dans la partie inférieure, un dispositif **TMR**..... 55
- Figure III.1 :** Diagramme de la résolution des équations de Kohn-Sham..... 79
- Figure III.2 :** Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle 85

Liste des figures.

Figure III.3 : Les fenêtres d'énergies multiples	92
Figure III.4 : Organisation des programmes dans WIEN2K	95
Figure IV.1 : Structures cristallines des composés KNaAs , KRbAs et NaRbAs	103
Figure IV.2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois configurations Possibles (type I , type II et type III) du composé KNaAs dans les phases FM , NM et AFM	105
Figure IV.3 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois configurations Possibles (type I , type II et type III) du composé KRbAs dans les phases FM , NM et AFM	105
Figure IV.4 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois configurations Possibles (type I , type II et type III) du composé NaRbAs dans les phases FM , NM et AFM	106
Figure IV.5 : Bandes de valence, bandes de conduction, bande interdite et le niveau de Fermi.....	116
Figure IV.6 : Structure de bande électronique des spins majoritaires et minoritaires du Composé half-Heusler KNaAs avec le paramètre de maille d'équilibre	118
Figure IV.7 : Structure de bande électronique des spins majoritaires et minoritaires du Composé half-Heusler KRbAs avec le paramètre de maille d'équilibre	118
Figure IV.8 : Structure de bande électronique des spins majoritaires et minoritaires du Composé half-Heusler NaRbAs avec le paramètre de maille d'équilibre	119
Figure IV.9 : Densités d'état totales et partielles des spins majoritaires et minoritaires du composé half-Heusler KNaAs avec le paramètre de maille d'équilibre	120
Figure IV.10 : Densités d'état totales et partielles des spins majoritaires et minoritaires du composé half-Heusler KRbAs avec le paramètre de maille d'équilibre	121
Figure IV.11: Densités d'état totales et partielles des spins majoritaires et minoritaires du composé half-Heusler NaRbAs avec le paramètre de maille d'équilibre	121

Liste des figures.

Figure IV.12 : Le moment magnétique total (en unité de μ_B), moments magnétiques atomiques, variation du maximum de la bande de valence (**BVM**) et le minimum de la bande de conduction (**BCM**) de spin up et la polarisation de spin en fonction de la pression pour les composés **KNaAs** et **KRbAs**..... 125

Figure IV.13 : représenté les variations des moments magnétiques totaux, moments magnétiques atomiques, variation du maximum de la bande de valence (**BVM**) et le minimum de la bande de conduction (**BCM**) de spin up et la polarisation de spin en fonction du rapport **c/a** de **0,4** à **1,5** pour le composé **KNaAs**, et de **0,4** à **1,8** pour le composé **KRbAs**..... 126

La liste des Tableaux

Tableau I.1 : Quelques exemples de demi-métaux avec leur structure, leur polarisation en spin mesurée, leur aimantation à saturation et leur température de Curie. La polarisation en spin est proche de 100 % à basse température et l'on espère obtenir une forte polarisation en spin à température ambiante lorsque la température de Curie est très élevée. Certains demi-métaux (type I et II, cf. I-5-3) ont la particularité d'avoir une aimantation égale à un nombre entier de magnétons de Bohr	24
Tableau II.1 : Les différents possibilités d'occupations des sites non équivalents dans la structure demi-Heusler C1_b	37
Tableau II.2 : Occupation des sites, formule générale, type de structure (selon différentes bases de données) pour différents ordres atomiques et l'espace groupe des composés demi-Heusler.....	40
Tableau II.3 : Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés full-Heusler	42
Tableau IV.1 : Les différents possibilités d'occupations des sites non équivalents dans la structure hlf-Heusler C1_b , pour les composés étudié KNaAs , KRbAs et NaRbAs	102
Tableau IV.2 : Le paramètre de réseau a₀(Å) , module de compressibilité B , dérivée B' , et l'énergie de l'état fondamental structural E_{min} . Pour chaque type des composés KNaAs , KRbAs , et NaRbAs , dans les phases FM , NM et AFM	107
Tableau IV.3 : Les valeurs des énergies de formation (E_{form} (Ry)), et l'énergie de cohésion E_{Coh} (eV/atome) des composés étudiés dans le type I et l'état ferromagnétique,	109
Tableau IV.4 : Constants élastiques, C₁₁ , C₁₂ et C₄₄ en (GPa), module de compressibilité B , module de cisaillement G , et module de Young E en (GPa), coefficient de Poisson ν et le paramètre d'anisotropie A et le rapport B/G , des composés KNaAs , KRbAs , et NaRbAs , dans la phase ferromagnétique pour la structure de type I	111

Liste des tableaux.

Tableau IV.5 : La vitesse du son longitudinale v_l et transversale v_t en (m/s), la vitesse moyenne de son v_m en (m/s), les températures de Debye (θ_D , en K), et les températures de fusion pour les composés **KNaAs**, **KRbAs**, et **NaRbAs**, dans leurs états de base structurels et magnétiques 114

Tableau IV.6 : Les valeurs calculées des gaps G_{Maj} et G_{HM} en (eV) 117

Tableau IV.7 : Les valeurs calculées du moment magnétique total M_{tot} en μ_B , les moments magnétiques partiels, et moment magnétique interstitiel pour les composés half-Heusler **KNaAs**, **KRbAs**, et **NaRbAs** dans leurs états fondamentaux structurels et magnétiques..... 123

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE

L'étude des propriétés magnétiques des solides est le domaine de la physique où l'on s'intéresse à l'interaction des moments magnétiques des particules qui constituent la matière. La connaissance des phénomènes magnétiques remonte à plus de 2500 ans où on utilisait déjà les forces attractives entre la magnétite et le fer. Au **XI^{ème}** et **XII^{ème}** siècle, on retrouve les aimants dans les boussoles servant d'aide à la navigation. Les premiers traités relevant du magnétisme et de ses applications sont publiés vers 1600. Les bases du magnétisme furent établies à la fin du **XVIII^{ème}** siècle par Coulomb et Poisson. Une grande avancée dans la théorie du magnétisme a eu lieu durant le **XIX^{ème}** siècle, notamment par le biais de la théorie de l'électromagnétisme de Maxwell, mais aussi par la découverte des phénomènes de paramagnétisme, diamagnétisme et ferromagnétisme par Curie.

Avec le début du **XX^{ème}** siècle on voit naître la théorie de Langevin sur le diamagnétisme et le paramagnétisme atomique et celle de Weiss sur le ferromagnétisme. Les applications magnétiques se développent suite à l'essor de l'électrotechnique et dans la première moitié du **XX^{ème}** siècle, Van Vleck établit la théorie quantique du diamagnétisme et du paramagnétisme. Heisenberg découvre que le ferromagnétisme prend sa source dans les échanges électroniques interatomiques et Dirac détermine le moment magnétique intrinsèque de l'électron. La structure des parois séparant des domaines magnétiques est décrite par Bloch et les notions d'antiferromagnétisme et de ferrimagnétisme sont établies par Néel. La compréhension du magnétisme a fait une avancée remarquable durant le **XX^{ème}** siècle, en particulier dans le domaine atomique où les règles de Hund permettent de décrire l'état magnétique d'un atome en phase gazeuse.

L'électronique de spin ou la spintronique est l'abréviation de spin transfer électronique. Ce terme a été introduit en 1996 avec le nom de **DARPA** (Defense Advanced Research Projects Agency) pour développer à la fois une mémoire vive magnétique non volatile (**MRAM** : Magnetic Random Access Memory) et des capteurs magnétiques pour des applications bien ciblées [1]. La spintronique est un domaine des nanosciences qui a vu le jour grâce à la découverte de la magnétorésistance géante (**GMR**) par deux équipes indépendantes, celle d'Albert Fert de l'Université de Paris sud-Orsay [2], et celle de Peter Grunberg du centre

Introduction générale.

de recherche de Jülich en Allemagne [3]. C'est une technique, qui contrairement à l'électronique classique, exploite le degré de liberté de spin des électrons dans le but de stocker des informations. Le point de départ de cette nouvelle discipline de la physique de la matière condensée est la mise en évidence expérimentale d'un transport électrique dépendant du spin dans des multicouches **Fe/Cr**. L'application de la spintronique la plus utilisée industriellement est ce que l'on appelle une vanne de spin. En prenant les applications principales : Les disques durs actuels : c'est le premier fait d'arme de la spintronique, des capteurs très sensibles : c'est un domaine d'application évident. **MRAM** : C'est le paradis de la spintronique en raison du progrès intrinsèque qu'elle apporte, comme du volume colossal du marché que représentent les mémoires. Les composants radiofréquence : c'est un domaine que l'électronique du spin va bouleverser. En effet, la spintronique se prête à réaliser des circuits résonnants se comportant comme une antenne.

Les alliages Heusler demi métalliques sont très utiles et trouvent beaucoup d'applications dans le domaine de jonctions tunnel magnétiques, magnétorésistance, et la magnétorésistance géante. Ce sont une catégorie particulière de composés intermétalliques nommés d'après Friedrich Heusler, qui en 1903 a rapporté que le **Cu₂MnAl** est un matériau ferromagnétique alors que ses constituants élémentaires ne sont pas ferromagnétiques [4]. Ce matériau remarquable et ses parents, qui comprennent une vaste collection de plus de 1000 composés, sont maintenant connus comme composés Heusler. Ce sont des matériaux semi-conducteurs ou métalliques ternaires avec un 1 ; 1 ; 1 (également connu sous le nom de « half-Heusler ») ou une stoechiométrie 2 ; 1 ; 1 (connu sous le nom full Heusler). Depuis la prédiction de la demi-métallicité, par de Groot et ses collaborateurs en 1983 [5], de l'alliage **NiMnSb**, 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. En plus de **NiMnSb**, plusieurs autres alliages Heusler ont été prédits, par des calculs ab-initio, comme des demi-métaux (100% de taux de polarisation en spin), tels que les alliages Heusler à base de **Co**, qui sont considérés comme des candidats prometteurs pour les applications de spintronique commerciaux, en raison notamment de leurs hautes températures de Curie.

Pour les matériaux demi-métalliques, les deux bandes de spin ont un comportement totalement différent. La bande de spin majoritaire montre le comportement typique métallique, et le groupe minoritaire de spin qui présente un comportement semi-conducteur avec un gap au niveau de Fermi. L'existence de l'écart conduit à 100% spin-polarisation au

niveau de Fermi et donc un spin totalement polarisé devrait être possible dans ces composés en maximisant l'efficacité des dispositifs magnétoélectriques [6, 7]. Bowen et al ont observé un tel courant dans les tricouches composées de demi-métallique $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ comme des électrodes et SrO_3 comme une barrière.

Actuellement les progrès technologiques et industriels dans différents domaines dépendent fortement de l'avancement de la recherche dans le domaine des matériaux magnétiques (de nouvelles caractéristiques des matériaux doivent être prises en compte : la polarisation de spin, la bande de conduction, la symétrie des porteurs polarisés, le magnétisme des interfaces...). L'une des applications électroniques de spin est l'utilisation des demi-métaux. Une des principales propriétés de ces matériaux est la « demi-métallicité », c'est-à-dire, les électrons de conduction qui sont 100% polarisés en spin en raison d'un écart au niveau de Fermi. Ce phénomène a suscité un grand intérêt dans le développement des matériaux qui possèdent cette propriété, une nouvelle classe a été prédite appelée demi-métaux ferromagnétiques.

La grande partie de ces découvertes et la bonne compréhension des propriétés physiques de ce type de matériaux reviennent aux calculs ab initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) (Density Fractionnel Théorie). Avec cet outil, le temps, les risques et les frais sont minimisés par rapport aux études expérimentales. Aussi, les résultats prédits dans les études menées par le calcul ab initio sont dans la majorité des cas en accord avec ceux trouvés expérimentalement. Au minimum, les calculs ab initio peuvent prédire les propriétés et par conséquent, ils peuvent orienter les travaux expérimentaux. A titre d'exemple, dans le domaine de la spintronique, la propriété la plus intéressante est la demi-métallicité, selon la littérature [5], cette propriété a été découverte pour la première fois par le calcul ab initio [8], et elle a été confirmée expérimentalement [9]. Dernièrement, le calcul ab initio a connu un développement remarquable, dû principalement à l'évolution spectaculaire des techniques de calcul et des ordinateurs. Parmi les méthodes ab-initio, la méthode **FP-LAPW** [10] (Full Potential – Linearized Augmented Plane Wave) est l'une des méthodes les plus utilisées dans le calcul de l'énergie totale des matériaux. Contrairement aux autres méthodes empiriques et semi- empirique qui utilisent des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres d'entrée, la méthode **FP-LAPW** n'utilise que les données intrinsèques des matériaux comme la charge électrique ou la masse des atomes constituant la cellule élémentaire.

Introduction générale.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes concentrés sur la recherche de nouveaux matériaux aux propriétés spécifiques à base des alliages Heusler pour la spintronique. La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques et/ou chimiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, et quelque soit les domaines d'applications considérés (micro-électronique, spintronique, énergie, matériaux). Aujourd'hui, l'électronique du spin est à la recherche de nouveaux matériaux permettant de répondre à certain nombre de défis technologiques qui conditionnent la réalisation de nouveaux dispositifs. Les alliages Heusler font objet de nombreuses études qui attirent l'intérêt de chimistes et physiciens pour leurs remarquables propriétés physiques et magnétiques fréquemment rencontrés.

Le but de notre travail est d'étudier par simulation en utilisant des méthodes ab-initio, dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (**DFT**), de la classe des alliages half Heusler **KNaAs**, **KRbAs** et **NaRbAs**, où nous proposons d'étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques et magnétiques et, en second, nous avons montré le caractère demi-métallique, et l'effet de la déformation hydrostatique et tétragonale sur la demi-métallicité de ces alliages.

Cette thèse est organisée comme suit :

Mises à part l'introduction et la conclusion générales, cette thèse s'articule autour de quatre chapitres:

- Dans le premier chapitre nous rappelons certaines notions liées au magnétisme ainsi que les différents types de magnétisme. Nous présentons également certaines applications liées aux composés ferromagnétiques dans la technologie telles que la **GMR** et la **TMR**.

- Le deuxième chapitre présente des généralités sur les alliages Heusler et leurs propriétés.

- Le troisième chapitre est dédié à la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) qui constitue la base du calcul ab initio, aux méthodes **FP-LAPW**, et aux différentes approximations utilisées dans notre étude. Enfin, un aperçu sur les fonctionnalités des différents programmes implémentés dans le code **Wien2K**, que nous avons utilisé, est présenté.

Introduction générale.

- Le quatrième chapitre sera consacré aux résultats de notre travail sur les composés half Heusler **KNaAs**, **KRbAs** et **NaRbAs**. Nous allons présenter toutes les propriétés, notamment les propriétés structurales, électroniques, élastiques et magnétiques obtenues en utilisant pour les interactions d'échange et de corrélations la méthode **GGA** (the General Gradient Approximation). Ensuite, nous allons déterminer l'effet de la déformation hydrostatique et tétragonale sur la demi-métallicité des composés étudiés.

Références

1. Wolf, S., et al., *Spintronics: a spin-based electronics vision for the future*. Science, 2001. **294**(5546): p. 1488-1495.
2. Baibich, M.N., et al., *Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices*. Physical review letters, 1988. **61**(21): p. 2472.
3. Binasch, G., et al., *Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange*. Physical Review B, 1989. **39**(7): p. 4828.
4. Heusler, F., W. Starck, and E. Haupt, *Magnetisch-chemische studien*. Verh. Dtsch. Phys. Ges, 1903. **5**: p. 219-232.
5. De Groot, R., et al., *New class of materials: half-metallic ferromagnets*. Physical review letters, 1983. **50**(25): p. 2024.
6. De Boeck, J., et al., *Technology and materials issues in semiconductor-based magnetoelectronics*. Semiconductor science and technology, 2002. **17**(4): p. 342.
7. De Boeck, J., et al., *Hybrid epitaxial structures for spintronics*. Thin Solid Films, 2002. **412**(1-2): p. 3-13.
8. Kübler, J., A. William, and C. Sommers, *Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys*. Physical Review B, 1983. **28**(4): p. 1745.
9. Borca, C., et al., *Evidence for temperature dependent moments ordering in ferromagnetic NiMnSb (100)*. Physical Review B, 2001. **64**(5): p. 052409.
10. Blaha, P., et al., *Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems*. Computer physics communications, 1990. **59**(2): p. 399-415.

CHAPITRE I

LE MAGNÉTISME ET LA SPINTRONIQUE

I.1. Introduction:

Le magnétisme est un phénomène physique par lequel se manifestent des forces attractives et répulsives d'un objet sur un autre ou avec des charges électriques en mouvement. Ces objets dits magnétisables sont susceptibles de réagir au champ magnétique par une réaction d'orientation et/ou de déplacement dépendante de la force d'orientation. Cette force s'effectue par l'intermédiaire d'un champ magnétique, et elle est produite par des charges en mouvement ou des aimants.

Au cours des années 1970 Albert Fert avait étudié la manière dont les électrons se déplacent, diffusent, dans une couche aimantée en fonction de l'orientation de leur propre « aimantation » ou spin .Il avait montré que la résistance que rencontre un électron qui traverse une couche aimantée dépend de l'orientation de son spin par rapport à celle de l'aimantation de la couche. On peut ranger en deux moitiés les électrons d'un courant électronique traversant une couche aimantée : ceux dont le spin est dans le même sens que l'aimantation de la couche ou « spin parallèle », et ceux dont l'aimantation est en sens opposé ou « spin antiparallèle ». On observe ainsi deux courants électriques indépendants qui traversent la couche magnétique. Dans la pratique, quelle que soit l'orientation de la couche, statistiquement, 50 % des spins électroniques sont « bien » orientés et ces électrons passent, 50 % sont « mal » orientés et sont bloqués. Ainsi, une fine couche magnétique placée sur le trajet d'un courant d'électrons « filtre » les spins laisse passer principalement un seul type de porteur, par exemple ceux dont le spin est parallèle à son aimantation, et bloque majoritairement les autres. Autrement dit, on peut « polariser en spin » un courant en interposant sur son passage une fine couche magnétique.

I.2. Origines des moments magnétiques:

Le magnétisme trouve essentiellement son origine dans les propriétés des électrons telles qu'elles sont expliquées par la physique quantique. Leur état quantique de spin avait deux parties responsables : la première partie c'est le magnétisme de spin et une deuxième partie est imputable au mouvement orbital des électrons autour du noyau de l'atome (magnétisme orbital) et également au magnétisme du noyau lui-même (magnétisme, nucléaire) on trouve ça dans les techniques d'imagerie médicale par résonance magnétique nucléaire **figure (I.1)**. Le magnétisme est donc produit par des charges électriques en

mouvement. La force agissant sur ces charges ce que nous appelons la force de Lorentz, traduit la présence d'un champ magnétique.

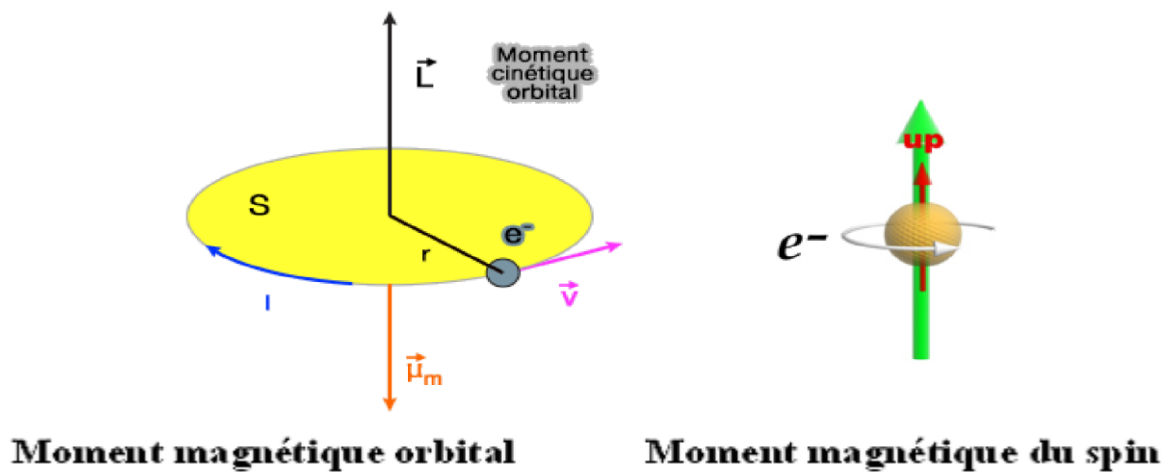


Figure (I.1): Moment magnétique.

I.3. Les différentes formes de magnétisme:

A l'état libre, nous disons qu'un atome est magnétique si elle possède un moment magnétique permanent représenté par un vecteur de module constant. Toute substance matérielle est formée d'un ensemble d'atomes qui peuvent être soit non magnétiques soit magnétiques; dans ce dernier cas, la direction et parfois le module du moment magnétique peuvent dépendre de l'environnement particulier de chaque atome (nature et position des atomes voisins, température, champs magnétiques appliqués).

Nous allons maintenant présenter très sommairement les principaux types de comportements magnétiques, ces principaux types de magnétisme sont les suivants: diamagnétisme, paramagnétisme, antiferromagnétisme, ferromagnétisme et ferrimagnétisme.

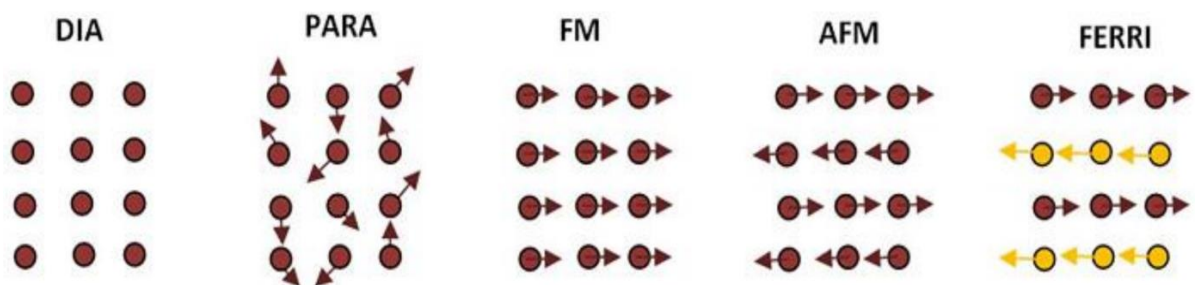


Figure (I.2): Types du magnétisme

I.3.1. Diamagnétisme:

Les matériaux diamagnétiques sont des matériaux ne comportant pas de moments magnétiques en absence de champ magnétique appliqué. Lors de l'application d'un champ, ils acquièrent une polarisation magnétique de sens opposé à la direction du champ. L'origine de ce phénomène provient d'une déformation des orbitales atomiques et cela peut se décrire par application de la loi de Lenz. Un matériau diamagnétique isotrope est donc caractérisé par une susceptibilité magnétique négative. En réalité, tout corps présente une réponse diamagnétique, cependant, ce dernier est souvent négligeable devant les autres formes de magnétisme. Le bismuth, le mercure et l'argent sont des exemples de matériaux diamagnétiques [1].

I.3.2. Paramagnétisme:

Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui possèdent un moment magnétique nul en absence de champ appliqué. A température ambiante, l'agitation thermique entraîne un arrangement désordonné des moments. Ces derniers se compensent mutuellement de telle façon que l'aimantation globale s'annule. Si un champ magnétique est appliqué, les moments magnétiques s'alignent avec la direction du champ. Ainsi, les matériaux paramagnétiques se caractérisent par une susceptibilité magnétique positive. L'aluminium, le manganèse et le tungstène sont des exemples de matériaux paramagnétiques

I.3.3. Ferromagnétisme:

Dans un matériau ferromagnétique, les moments magnétiques interagissent entre eux et tendent à s'aligner parallèlement les uns par rapport aux autres. Cette interaction des moments entre eux est appelée interaction d'échange. En absence de champ appliqué, les moments s'arrangent dans des géométries complexes, appelées domaines magnétiques **figure (I.2)**. Cet arrangement permet de diminuer l'énergie totale du système. Au sein d'un domaine, une multitude de moments sont alignés entre eux et la direction change rapidement dans les parois entre les domaines. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué sur un matériau ferromagnétique, les domaines magnétiques s'alignent progressivement avec la direction du champ. Si l'aimantation d'un matériau s'aligne facilement sous l'effet du champ, on dit que le matériau est doux. Ces matériaux sont caractérisés par des cycles d'hystérésis **figure (I.2)** étroits, et par conséquent, par des champs coercitifs faibles. Généralement, les matériaux doux possèdent des susceptibilités élevées du fait qu'ils réagissent facilement avec le champ. Si le matériau nécessite des champs importants pour aligner son aimantation, on dit alors qu'il

est dur. Ces matériaux sont caractérisés par des cycles d'hystérésis larges et par des champs coercitifs élevés. Ils sont souvent utilisés pour faire des aimants permanents.

Si le matériau est isotrope, la susceptibilité magnétique est positive et elle est généralement plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des matériaux paramagnétiques. Pour donner une idée, la susceptibilité des matériaux paramagnétiques est comprise entre 10^{-5} et 10^{-3} , et celle des matériaux ferromagnétiques, elle est entre quelques unités et 10^4 [2]. A l'instar des paramagnétiques, l'agitation thermique joue un rôle important dans les matériaux ferromagnétiques. Au-delà d'une température critique, appelée température de Curie, l'interaction d'échange n'est pas suffisante pour maintenir alignés les moments magnétiques entre eux, et le matériau se comporte alors comme un paramagnétique. Le nickel, le cobalt et le fer, et certains de ses alliages comme le **NiFe** ou le **CoFe**, sont les matériaux ferromagnétiques les plus couramment utilisés.

I.3.4. Ferrimagnétisme:

Le ferrimagnétisme est une propriété magnétique de certains corps solides. Dans un matériau ferrimagnétique, les moments magnétiques sont antiparallèles mais d'amplitude différente. Il en résulte une aimantation spontanée du matériau, le moment magnétique total est différent de zéro. La substance est alors appelée ferrimagnétique. Il peut y avoir :

- a- Un nombre égale de sous-réseaux cristallins de directions opposées mais l'alignement magnétique d'un sous-ensemble peut être plus fort que l'autre. C'est le cas de l'ilménite, la magnétite, la titanomagnétite et les oxydes de fer et titane.
- b- Le nombre de sous-réseaux cristallins d'une direction est plus important que le nombre dans l'autre direction. C'est le cas de la pyrrhotite.

Le ferrimagnétisme disparaît si on dépasse une certaine température, appelée température de Curie.

I.3.5. Antiferromagnétisme:

Dans un matériau antiferromagnétique, on peut diviser la structure cristalline en plusieurs sous-réseaux de moments magnétiques différents, mais dont la somme vectorielle de ces moments est nulle. Si un composé est proche de l'équilibre, la susceptibilité résultante est très faible, de l'ordre des substances paramagnétiques. L'antiferromagnétisme disparaît si on dépasse une certaine température appelée température de Néel **figure (I.3)**.

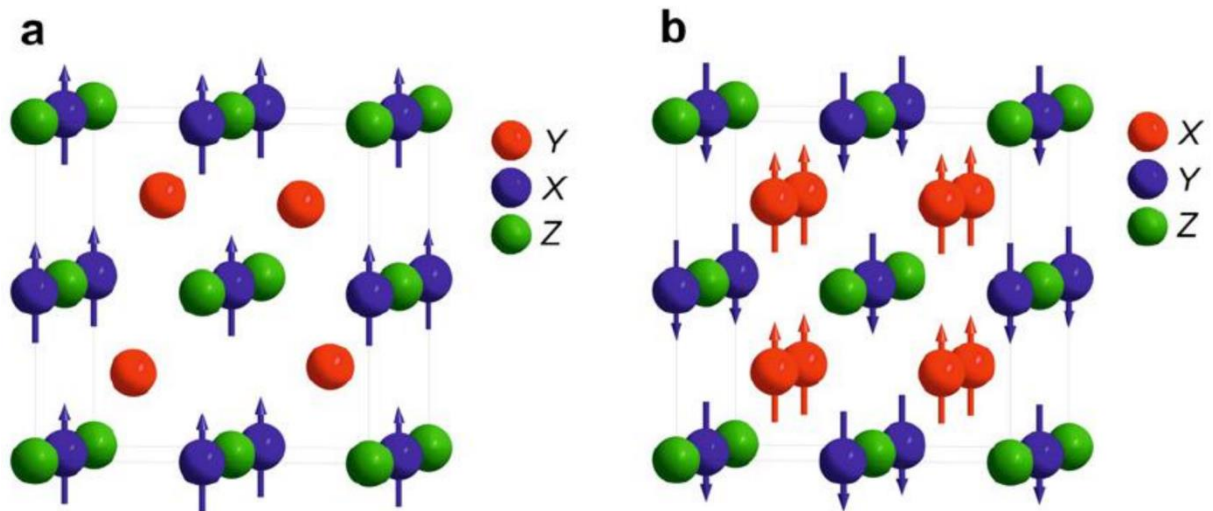


Figure. (I.3) : (a) Composé demi-Heusler XYZ , présente un seul sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques portent un moment magnétique localisé.

(b) les composés X_2YZ , Heusler ont deux sous-réseaux magnétiques qui peuvent se couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique [3].

I. 4. Interactions magnétiques:

On vient de voir qu'un matériau ferromagnétique possède un moment magnétique non nul et une aimantation spontanée même en l'absence du champ magnétique. Dans un matériau antiferromagnétique, il existe un motif ordonné entre les moments magnétiques même si le moment total est nul. En fait, l'orientation globale des moments dans un solide due à une interaction entre eux. Cette interaction est responsable de l'alignement des spins parallèlement (matériau ferromagnétique) ou antiparallèlement (matériau antiferromagnétique). Cette interaction est appelée interaction d'échange qui est un phénomène purement quantique découvert par Heisenberg. Dans la suite de cette section, nous allons présenter les mécanismes essentiels les plus utilisés pour décrire les interactions d'échange magnétiques.

I. 4. 1. Echange direct:

L'origine physique de l'interaction d'échange direct vient du principe de Pauli et de l'interaction coulombienne à courte portée (premiers voisins atomiques) entre des moments magnétiques individuels. Le principe de Pauli impose que l'interaction d'échange directe dépend de l'antisymétrie de ces fonctions de l'onde électronique.

Dans un système à deux spins, l'énergie d'échange est déterminée comme la différence d'énergie entre le spin parallèle et antiparallèle. Pour un système qui possède plusieurs électrons cette énergie est définie par l'Hamiltonien de Heisenberg :

$$H_{\text{éch}} = -2 \sum J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \quad (\text{I-1})$$

Où, J_{ij} est appelé l'intégrale d'échange reliée au recouvrement des orbitales et décrit le couplage entre les deux spins qui sont représentés par les opérateurs \vec{S}_i et \vec{S}_j . Elle dépend beaucoup de la distance interatomique (r_{ij}) entre les atomes. Si J_{ij} est positive, le terme d'énergie sera minimum lorsque tous les moments magnétiques de spin s'alignent parallèlement (matériaux ferromagnétiques). Si J_{ij} est négative, les moments de spin s'alignent de façon antiparallèle (matériaux antiferromagnétiques). L'évolution de J_{ij} peut être observée sur la courbe de Bethe-Slater **figure (I.4)**.

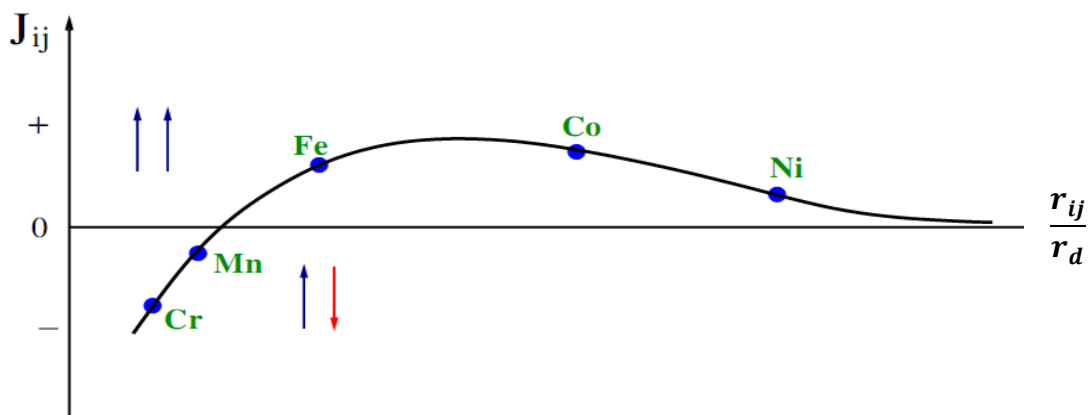


Figure (I.4): La courbe de Bethe-Slater présente la relation de l'intégrale d'échange et le rapport de la distance interatomique r_{ij} au rayon de l'orbital « r_d » [4]

I. 4. 2. Super-échange:

L'interaction de super-échange a été mise en évidence pour décrire l'antiferromagnétisme dans les cristaux de LaMnO_3 [5, 6]. C'est un processus indirect où deux ions magnétiques (cations), les plus proches voisins, interagissent via un ion d'oxygène (anion). Les moments magnétiques des ions sont corrélés par une interaction d'échange entre eux et la bande de valence p . Il n'y a pas dans ce cas de recouvrement orbital entre les ions magnétiques les plus proches voisins. Le super-échange ne nécessite pas la présence des porteurs de charges délocalisés.

Goodenough et al. [6] ont formalisé l'interaction de super-échange dans les matériaux isolants d'après la configuration des orbitales d des ions magnétiques et l'angle de la liaison (ion magnétique-oxygène-ion magnétique), ce qui a donné lieu aux règles de Goodenough-Kanamori. La **figure (I.5)**, donne les différentes configurations cation-anion-cation à 180° . Dans le cas où les deux cations ont une orbitale e_g à moitié pleine pointant dans la direction de l'anion, le couplage est direct par les règles de Hund et donne de l'antiferromagnétisme fort (cas 1). Le cas où les deux orbitales e_g sont vides (cas 2) donne également de l'antiferromagnétisme, mais faible. On peut imaginer que les électrons du cation ont une probabilité non nulle identique pour les deux cations de se trouver sur l'orbitale vide e_g . Ainsi, nous retrouvons le cas 1 mais uniquement pendant un temps très bref, ce qui explique pourquoi l'interaction est faible. Par contre, dans le cas 3, un des cations a une orbitale e_g à moitié pleine et l'autre vide. Dans ce cas, l'électron en question peut virtuellement passer d'un cation à l'autre à condition que les deux cations aient leurs spins parallèles. Ce passage virtuel donne naissance à l'interaction ferromagnétique faible.

Le champ cristallin dans ces trois cas est de symétrie octaédrique tandis que les ions cobalt, qui substituent ceux de zinc, dans le ZnO dopé au Co voit un champ cristallin de symétrie tétraédrique. Ceci mène à une position en énergie des orbitales e_g et e_{2g} inversée par rapport à ce premier cas, mais le même raisonnement sur l'ordre magnétique peut être toujours appliqué. Puisque la nature de couplage dépend de l'angle entre cations magnétiques et leurs concentrations, il est possible qu'il existe des cas où la concentration d'ions Co ainsi que l'angle entre eux donne une interaction ferromagnétique.

Cas	Configuration Orbitale	Couplage par Super-échange
1		Couplage antiferromagnétique fort
2		Couplage antiferromagnétique faible
3		Couplage ferromagnétique faible

Cation	Description
	Orbitales t_{2g} remplies et une orbitale e_g à demi-remplie pointant dans la direction de l'anion.
	Orbitales t_{2g} remplies et une orbitale e_g vide pointant dans la direction de l'anion.

Anion	Description
	Orbitale $p\sigma$

Figure (I.5): Ordre magnétique en fonction du type d'orbitale des cations avoisinants. L'angle entre deux cations est fixé à 180° [6].

I. 4. 3. Echange dans les métaux 3d :

Dans les métaux de transition comme (Co, Fe, Ni), les moments magnétiques proviennent d'une différence d'occupation des bandes de spin majoritaires \uparrow et spin minoritaires \downarrow . L'interaction entre ces moments se produit grâce au recouvrement entre les fonctions d'onde $3d$ des sites voisins.

I. 4. 4. Double échange:

Le modèle de double échange a été introduit par Zener [7, 8] en 1951 pour expliquer le ferromagnétisme dans les manganites (pérovskites de formule générale $A^{III}_x B^{II}_{1-x} MnO_{3-\alpha}$) comme $La_{0,7} Sr_{0,3} MnO_{3-\alpha}$ [5]. Ce modèle fait intervenir les ions d'oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations manganèse d'états de charges différents (charges (III) et (IV)), qui sont séparés par une distance trop grande et pour lesquels l'échange direct (cation-cation) est nul.

En utilisant les règles de Hund, Zener a considéré que l'état fondamental devrait être caractérisé par l'alignement parallèle des spins des électrons localisés. L'électron devrait donc se déplacer dans cet environnement de spins localisés parallèles conduisant ainsi à des interactions ferromagnétiques et, en même temps, à une délocalisation des électrons **figure (I.6)**. Cette interaction se distingue du super-échange par la présence des porteurs de charges libres. Ainsi, il est nécessaire que le composé soit métallique afin d'autoriser le transfert électronique d'un ion **Mn** vers l'autre.

La configuration du système, avant et après le transfert électronique, peut être décrite par les fonctions d'onde dégénérées :

$$\Psi_1: Mn^{+3} O^{-2} Mn^{+4}$$

$$\Psi_2: Mn^{+4} O^{-2} Mn^{+3}$$

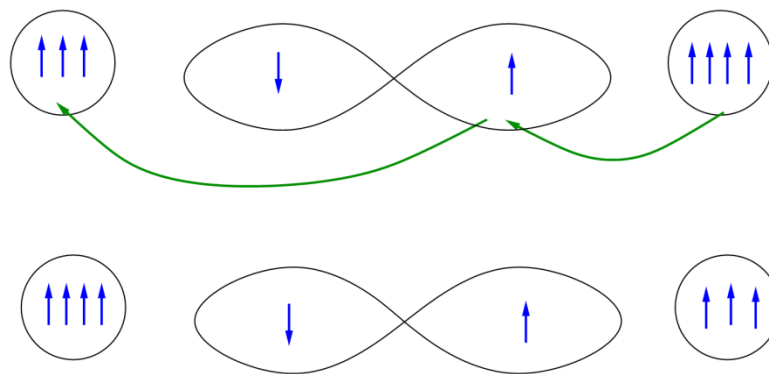


Figure (I.6): Double échange: cas de deux ions Mn^{4+} et Mn^{3+} séparés par un ion oxygène. Au même moment où un électron de l'ion Mn^{4+} saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron vers l'autre ion **Mn**. Ceci n'est possible que si les deux ions de **Mn** ont leurs spins parallèles.

I. 4. 5. Echange indirect Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY):

L'interaction **RKKY**, réalisée par l'intermédiaire des électrons de la bande de conduction, est une interaction d'échange indirecte très forte entre les moments localisés portés par les orbitales d de la couche interne.

Un spin d'électron d interagit avec un électron de conduction, ce dernier interagit avec un autre spin d'électron d créant ainsi une corrélation d'énergie entre les deux spins. Le spin de l'électron de conduction s'oriente dans l'environnement de l'ion magnétique et sa polarisation décroît avec l'éloignement par rapport à l'ion magnétique de manière oscillante. Ainsi, le signe du couplage J dépend de la densité électronique dans le gaz d'électrons libres et de la distance entre deux ions magnétiques, il est alternativement ferromagnétique et antiferromagnétique **figure (I.7)**. Ce type d'interaction nécessite la présence de porteurs de charges libres (électrons itinérants ou trou).

Ce modèle a ensuite été appliqué pour expliquer le couplage ferromagnétique/antiferromagnétique entre deux couches minces d'un métal ferromagnétique séparées par une couche mince d'un métal non-magnétique. Selon l'épaisseur de la couche non-magnétique on a un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique entre les deux couches [9].

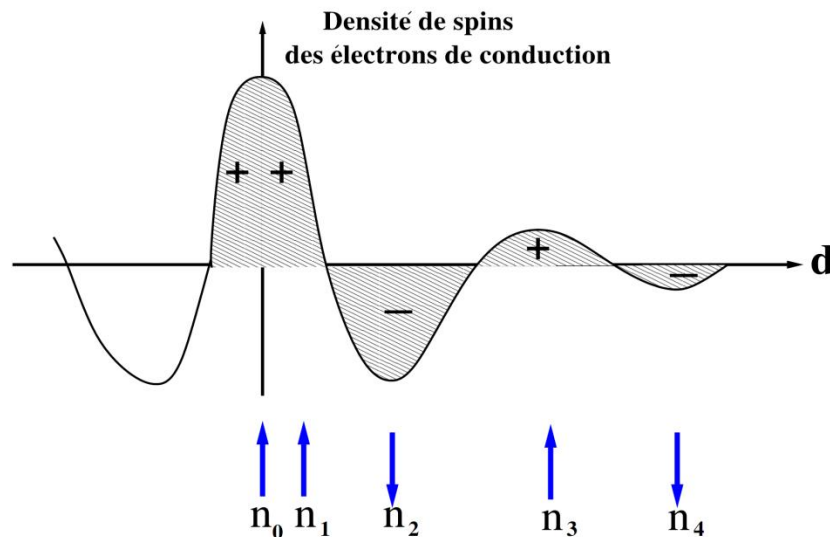


Figure (I.7): Représentation schématique de l'interaction d'échange indirect **RKKY**. (+) et (-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement d de l'ion magnétique situé en site n_0 . \uparrow et \downarrow représentent l'orientation des moments magnétiques.

I.5. Matériaux magnétiques pour la spintronique:

L'électronique traditionnelle est basée sur l'utilisation de semi-conducteurs et repose sur une propriété essentielle de l'électron, sa charge électrique. La spintronique (ou électronique de spin), aussi connue sous le nom de magnéto-électronique, est une technologie émergente qui exploite la propriété quantique du spin des électrons. Cette nouvelle branche de l'électronique, au lieu d'être basée uniquement sur la charge des porteurs comme dans l'électronique traditionnelle à base de semi-conducteurs, est basée sur l'état de spin « **up** » ou « **down** » des porteurs et sur la dépendance en spin de la conduction dans certains matériaux magnétiques. Elle ouvre des portes à des applications nouvelles, sans pour autant modifier totalement la technologie bien maîtrisée du silicium. Les origines de l'électronique de spin remontent à la découverte du couplage d'échange entre deux couches ferromagnétiques séparées par une couche non magnétique (Grünberg, Schreiber et al.1986), et à la découverte de la magnétorésistance géante dans des multicouches **Fe/Cr** en 1988 par deux équipes indépendantes, celle d'Albert Fert de l'Université de Paris Sud - Orsay, et celle de Peter Grünberg du Centre de recherche de Jülich en Allemagne (Baibich, Broto et al. 1988; Binash, Grünberg et al.1989). Une équipe de recherche d'IBM menée par Stuart Parkin a réalisé la même expérience sur des couches polycristallines en 1989, ouvrant la voie à des applications suffisamment peu chères pour envisager des applications commerciales. Les débouchés industriels ne se sont pas fait attendre. L'une des premières applications a été la réalisation d'un capteur de champ magnétique, conduisant à un nouveau type de tête de lecture dans les disques durs d'ordinateurs. Le premier dispositif utilisant la magnétorésistance géante a été commercialisé par **IBM** en 1997. Aujourd'hui, 90 % des nouveaux disques durs ont des têtes de lecture qui fonctionnent sur le principe de la magnétorésistance géante. De manière générale, les phénomènes de l'électronique de spin n'apparaissent que pour des longueurs d'échelle caractéristique ; par exemple, l'épaisseur des couches doit être inférieure au libre parcours moyen des électrons, d'où des épaisseurs souvent inférieures à **10 nm**.

L'essor de la magnétorésistance géante a été suivi par celui de la magnétorésistance tunnel observé dans des jonctions tunnel magnétiques, qui sont très prometteuses au niveau des applications. On peut ainsi citer le nouveau type de mémoire **MRAM** (Magnetic Random Access Memory). Celles-ci ont pour avantage d'être non volatiles et donc économes en énergie, d'être insensibles aux radiations ionisantes, et d'offrir des temps d'accès comparables

aux mémoires volatiles actuelles (**SRAM**, **DRAM**). La non-volatilité permet également de supprimer les délais, souvent longs, nécessaires à la mise en route des ordinateurs.

I.5.1. La magnétorésistance géante (GMR) :

Le principe de fonctionnement d'une **GMR** est basé sur un empilement de multicouches métalliques, ferromagnétiques et non magnétiques, par exemple de **Fe** et **Cr**[10, 11]. Un changement de résistance important est observé lorsque sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives, basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle aligné.

Afin d'illustrer le principe de fonctionnement de l'effet **GMR**, on considère deux configurations caractérisées par un empilement de deux couches ferromagnétiques à magnétisation parallèle **figure (I.8.a)** et antiparallèle **figure (I.8.b)** séparées par une couche conductrice non-magnétique [12]. Les électrons qui participent à la conduction électrique peuvent avoir un spin parallèle (majoritaire \uparrow) ou opposé (minoritaire \downarrow) par rapport à l'aimantation des couches. Les trajectoires des électrons sont déterminées par leur spin car les phénomènes de diffusion sont forts dans le cas d'un spin opposé à la magnétisation et plus faible dans le cas contraire. Dans la configuration avec des couches à magnétisation parallèle les électrons de spin majoritaire (e^{up}) passent à travers la structure presque sans diffusion (flèche verte), tandis que les électrons de spin minoritaire (e^{down}) sont plus fortement diffusés (flèche rouge). Dans la configuration antiparallèle, les électrons sont tous diffusés et donc la résistance de la structure est plus élevée.

Dans le cas d'absence de champ magnétique extérieur, les axes d'aimantation des couches ferromagnétiques successives sont opposés et la résistance est maximale alors qu'en présence d'un champ magnétique, les axes d'aimantation des couches ferromagnétiques s'alignent progressivement dans l'axe du champ magnétique appliqué et la résistance électrique de la structure diminue.

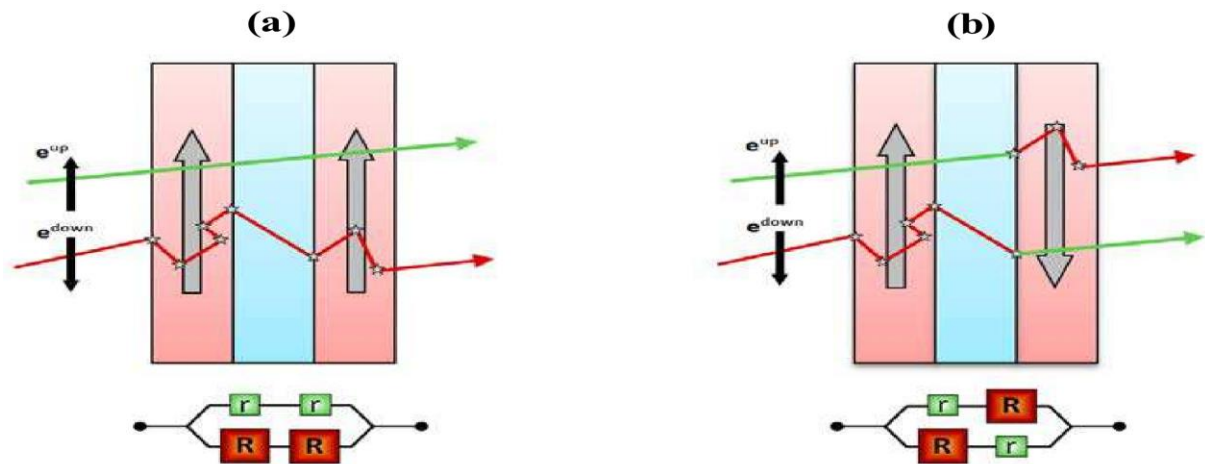


Figure (I.8): Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante. (a) Magnétisation parallèle et (b) Magnétisation antiparallèle.

I.5.2. La magnétorésistance tunnel (TMR):

Un effet similaire à la magnétorésistance géante, appelé magnétorésistance tunnel (TMR) a été observé dans des systèmes constitués de deux électrodes ferromagnétiques (couche libre et couche piégée) séparées par une fine couche isolante (appelée barrière tunnel) dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre. La couche piégée joue le rôle de couche de référence, son aimantation tant figée soit par couplage avec une couche fortement antiferromagnétique, soit du fait de son caractère magnétique plus dur (champ coercitif plus élevé). L'autre couche ferromagnétique conserve la possibilité de changer son orientation selon celle du champ magnétique appliqué.

En 1975, après les premières expériences de Tedrow et al. sur le transport tunnel dépendant du spin [13], Jullière [14] observe la magnétorésistance tunnel dans une tricouche **Fe/GeO_x/Co** (**GeO_x**: oxyde de germanium amorphe) à basse température. L'effet disparaît par application d'une faible tension ou par élévation de la température.

S'inspirant du travail de ses prédécesseurs, Jullière a développé un modèle basé sur deux hypothèses pour rendre compte de cette **TMR**. La première hypothèse est que le spin de l'électron est conservé lors du transport tunnel. La seconde est que la probabilité de transmission des électrons à travers la barrière est proportionnelle à la densité d'états au niveau de Fermi dans l'électrode réceptrice. Le nombre d'électrons candidats au passage est proportionnel à la densité d'états au niveau de Fermi dans l'électrode émettrice. Le courant

pour chaque canal de spin est donc proportionnel au produit des densités d'états au niveau de Fermi des deux électrodes.

La **figure (I.9)** est une représentation schématique du modèle de Jullière. Les densités d'états des électrons de spins majoritaire et minoritaire (n_{\downarrow} et n_{\uparrow}) sont représentées par des paraboles décalées en énergie. Ce décalage en énergie induit ce que Jullière définit comme la polarisation P des matériaux ferromagnétiques :

$$P = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n_{\uparrow} + n_{\downarrow}}$$

Dans une configuration parallèle des aimantations des deux matériaux ferromagnétiques, la densité d'état au niveau de Fermi des électrons de spin majoritaire est importante dans l'électrode émettrice F_1 et dans l'électrode réceptrice F_2 . La résistance correspondante est donc faible r_{\uparrow} pour ce canal de spin, alors que la densité d'état au niveau de Fermi des électrons de spin minoritaire est faible dans les deux électrodes, la résistance tunnel R_{\downarrow} dans ce cas est importante. Par conséquent, le courant est principalement dû au canal de spin majoritaire. La résistance globale de la jonction tunnel magnétique dans l'état parallèle est donnée par :

$$R_{\uparrow\uparrow} = \frac{r_{\downarrow} \cdot R_{\uparrow}}{r_{\downarrow} + R_{\uparrow}}$$

Dans la configuration d'aimantations antiparallèles, la densité d'état au niveau de Fermi des électrons de spin majoritaire ou minoritaire est faible soit dans l'électrode émettrice F_1 soit dans l'électrode réceptrice F_2 . Les deux canaux conduisent de façon équivalente et globalement plus faible que dans le cas d'aimantations parallèles. Par conséquent, les résistances tunnel des électrons de spins majoritaires R_{\uparrow} et spins mineurs R_{\downarrow} sont moyennes. La résistance totale de la jonction tunnel magnétique dans l'état antiparallèle est :

$$R_{\uparrow\downarrow} = \frac{R_{\downarrow} \cdot R_{\uparrow}}{R_{\downarrow} + R_{\uparrow}}$$

La faible résistance r_{\uparrow} rend $R_{\uparrow\uparrow}$ plus faible que $R_{\uparrow\downarrow}$. Un changement de configuration des aimantations d'un état parallèle vers un état antiparallèle entraîne donc un changement de courant électrique à travers la barrière tunnel.

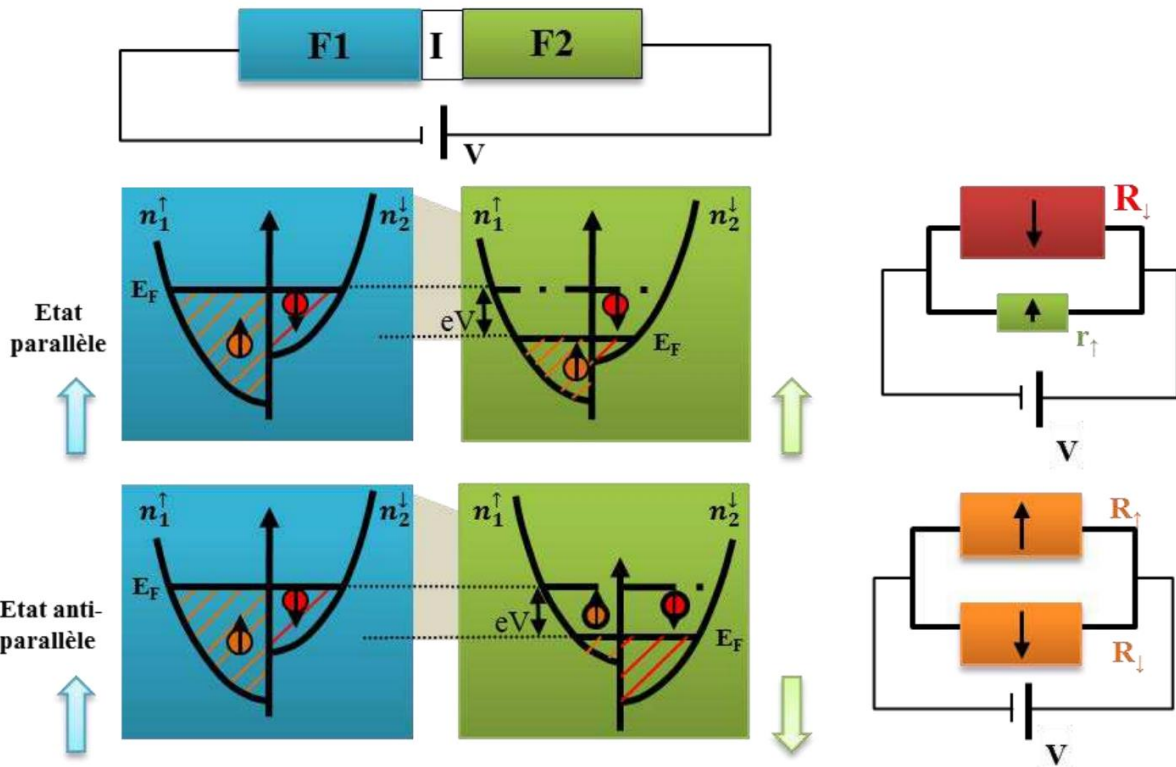


Figure (I.9): Effet tunnel entre deux couches ferromagnétiques F1 et F2 séparées par une barrière isolante I du potentiel rectangulaire déformée par l'application d'une tension V.

La magnétorésistance tunnel est définie comme la variation relative de la résistance du système entre ses deux valeurs extrêmes:

$$TMR = \frac{R_{\downarrow} - R_{\uparrow}}{R_{\uparrow}} = \frac{G_P - G_{AP}}{G_{AP}} = \frac{(n_1^{\uparrow}n_2^{\uparrow} + n_1^{\downarrow}n_2^{\downarrow}) - (n_1^{\uparrow}n_2^{\downarrow} + n_1^{\downarrow}n_2^{\uparrow})}{n_1^{\uparrow}n_2^{\downarrow} + n_1^{\downarrow}n_2^{\uparrow}} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2}$$

Où G est la conduction électrique de la jonction (G_P: configuration d'aimantations parallèle et G_{AP}: configuration d'aimantations antiparallèle), n_i[↑] et n_i[↓] avec i = 1 ou 2 représentent les densités d'états des électrons de spin majoritaire et minoritaire dans chaque électrode et P_j avec j = 1 ou 2 est la polarisation du courant dans chacune des électrodes au niveau de Fermi. Cette quantité est sans dimension et s'exprime couramment en %. Après plusieurs tentatives, ce n'est que vingt ans plus tard, en 1995 que Moodera et al. [15] ont pu observer une TMR conséquente à température ambiante mesurée sur une jonction de type CoFe/Al₂O₃/Co ou NiFe/Al₂O₃/Co. La TMR atteinte est 11.8% à 295 K.

I.6. La polarisation de spin:

La polarisation en spin est définie comme le degré d'asymétrie des densités d'états au niveau de Fermi pour le spin « **up** » et le spin « **down** ». Nous pouvons alors définir cette propriétés intrinsèque du matériau qui mesure l'asymétrie de spin par l'expression suivante:

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

Avec $N_{\uparrow}(E_F)$ et $N_{\downarrow}(E_F)$ sont les valeurs des densités d'états majoritaires et minoritaires, respectivement, au niveau de E_F . Généralement, les phénomènes de polarisation en spin sont extrêmement complexes et à ce jour aucun modèle ne permet d'unifier l'ensemble des résultats obtenus.

En effet, des expériences ont permis de montrer que la polarisation en spin d'une électrode dépend de l'interface ferromagnétique/isolant [16]. Le signe ou la valeur de la polarisation en spin d'une même électrode peut changer en fonction de la nature de la barrière. Par exemple, la polarisation en spin du cobalt dans des jonctions tunnel est positive avec une barrière d'alumine, mais négative avec une barrière de titanate de strontium [17]. Ainsi, parler de polarisation en spin d'un matériau n'a de sens que si l'on spécifie la nature de la barrière, voire même la nature de la seconde électrode. Pour compliquer encore les choses, la valeur de la polarisation dépend de la méthode de mesure, et également de la température. La détermination expérimentale de la polarisation en spin d'un matériau n'est donc pas aisée. Pour comparer le degré de polarisation en spin de plusieurs matériaux il faut donc utiliser rigoureusement la même technique de mesure et les mêmes dispositifs (par exemple la même barrière, la même électrode supérieure etc...).

La polarisation en spin peut être mesurée sur le matériau par réflexion d'Andreev à l'aide d'une pointe supraconductrice, ou encore par mesure de conductance ou de magnétorésistance sur des jonctions. Notons qu'il existe également une autre technique: la photoémission résolue en spin. Cette technique est très sensible à l'état de surface. Park et al. ont mis en évidence avec cette technique la demi-métallicité de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ [18].

I.7. Les matériaux demi-métalliques:

I.7.1. Définition d'un demi-métal:

Une hybridation entre un semiconducteur ou isolant avec un métal est l'origine de terme demi-métal. La première apparition du terme demi-métal date du début des années 1980 par Groot afin de caractériser la structure de bande des alliages Heusler [19]. Un demi-métal selon de Groot, est un matériau dans lequel une seule direction de spin existe pour les électrons de conduction, la deuxième direction de spin ayant un gap au niveau de Fermi. Autrement dit, les matériaux demi-métalliques ont une polarisation en spin de 100% puisque ne contribuent à la conduction que soit des électrons de spin up soit des électrons de spin down **figure (I.10)**.

Généralement, les demi-métaux se rencontrent dans les oxydes conducteurs (**Fe₃O₄** [20], **La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃** [21]) ou dans des alliages lacunaires (alliages demi-Heusler, par ex. **NiMnSb** [22]), où seule la bande d est présentée au niveau de Fermi. Dans ce qui suit, nous verrons que cette définition ainsi que le schéma **C** de la **figure (I.10)** sont incomplets car ils ne correspondent qu'un type particulier de demi-métal.

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

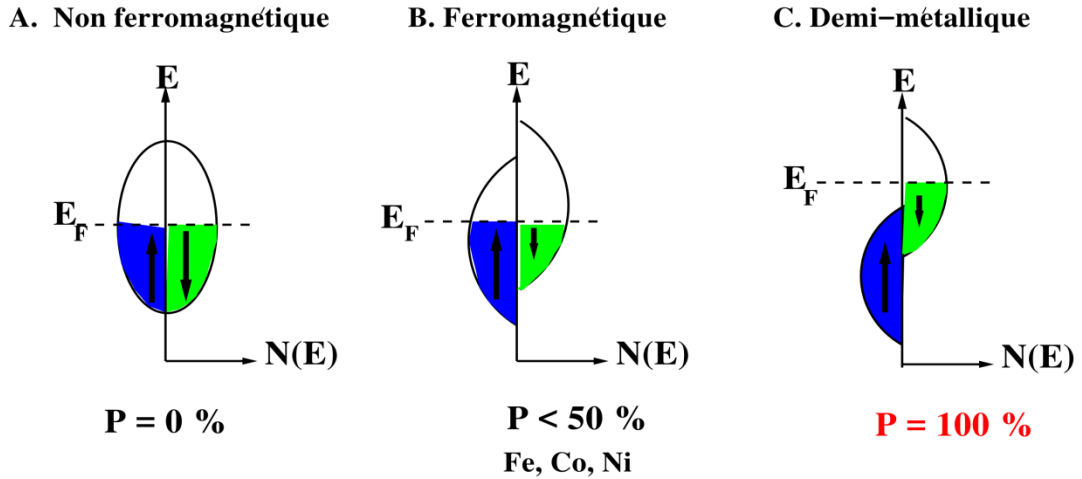


Figure (I.10): Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C).

I.7.2. Quelques exemples de demi-métaux :

Structure	Matériau	P à 5K	M_s ($\mu_B/u.f$)	T _c (K)	Références
Rutile AO_2	CrO_2	96%	2	390	[23]
Spinnelle AB_2O_4	Fe_3O_4	/	4	840	[20]
Heusler A_2MnB	Co_2MnSi	89%	5	985	[24]
Half Heusler $AMnB$	$NiMnSb$	/	4	730	[21]
Manganites $ABMnO_3$	$La_{1-x}Sr_xMnO_3$	95%	/	340	[25]
SC magnétiques dilués	$(Ga,Mn)As$	85%	/	110	[26]
Double pérovskite	Sr_2FeMoO_6	85%	4	415	[27]

Tableau (I.1) : Quelques exemples de demi-métaux avec leur structure, leur polarisation en spin mesurée, leur aimantation à saturation et leur température de Curie. La polarisation en spin est proche de 100 % à basse température et l'on espère obtenir une forte polarisation en spin à température ambiante lorsque la température de Curie est très élevée. Certains demi-métaux (**type I et II**, cf. I-7-3) ont la particularité d'avoir une aimantation égale à un nombre entier de magnétons de Bohr.

On peut remarquer tout d'abord que les matériaux du **tableau (I.1)** ne paraissent pas avoir grand-chose en commun au niveau de leur structure cristallographique, alors qu'ils sont tous demi-métalliques. Nous verrons plus loin que les mécanismes à l'origine de leur demi-métallicité sont multiples.

De plus, les demi-métaux dont on a pu mesurer une polarisation proche de 100 % sont peu nombreux. Cela est dû, d'une part à des difficultés expérimentales de synthèse des matériaux, et d'autre part à des difficultés de mesure de la polarisation. Beaucoup de demi-métaux (**type I** et **II**, cf. la partie suivante) ont la particularité d'avoir une aimantation égale à un nombre entier de magnétons de Bohr. Cela se comprend assez facilement en regardant le schéma précédent. En effet, $n = n\uparrow + n\downarrow$ est entier. Or, dans l'exemple de la **figure (I.10)**, $n\uparrow$ est un entier car tous les états sont occupés, donc $n\downarrow$ est aussi un entier. L'aimantation, qui se calcule par la formule $M_s = (n\uparrow - n\downarrow) \mu_B$, est donc bien égale à un nombre entier de magnétons de Bohr.

Enfin, on remarque que certains demi-métaux ont des températures de Curie plus élevées que d'autres. Les demi-métaux dont la température de Curie est supérieure à la température ambiante sont plus intéressants pour les applications. En effet, la perte de l'ordre ferromagnétique s'accompagne d'une décroissance de la polarisation [28]. Certains demi-métaux, comme la magnétite, offrent des températures de Curie très élevées, mais posent des problèmes d'élaboration sous forme de couches minces, par exemple à cause de phases parasites.

I.7.3. Classification des demi-métaux :

Nous présentons ici la classification des demi-métaux proposée par Coey et Venkatesan [29]. Ils distinguent cinq types de demi-métaux, et pour chaque type, une famille A correspondant à une conduction par les électrons « **up** » et une famille B correspondant à une conduction par les électrons « **down** ».

Demi-métaux Type-I : Dans ce cas, soit l'hybridation des niveaux $4s$ avec les états $2p$ de l'oxygène fait déplacer les niveaux $4s$ au-dessus du niveau de Fermi, soit l'hybridation $p-d$ fait descendre le niveau de Fermi dans la bande d bien en-dessous de la bande $4s$. Le **type IA** n'a que des électrons « **up** » au niveau de Fermi, comme CrO_2 et NiMnSb , et le **type IB**, des électrons « **down** », comme $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

Demi-métaux Type-II : Dans ce cas et contrairement au **type I**, les électrons sont localisés et la conduction se fait par saut (hopping) d'un site à l'autre avec le même spin. La magnétoite est de **type IIB**.

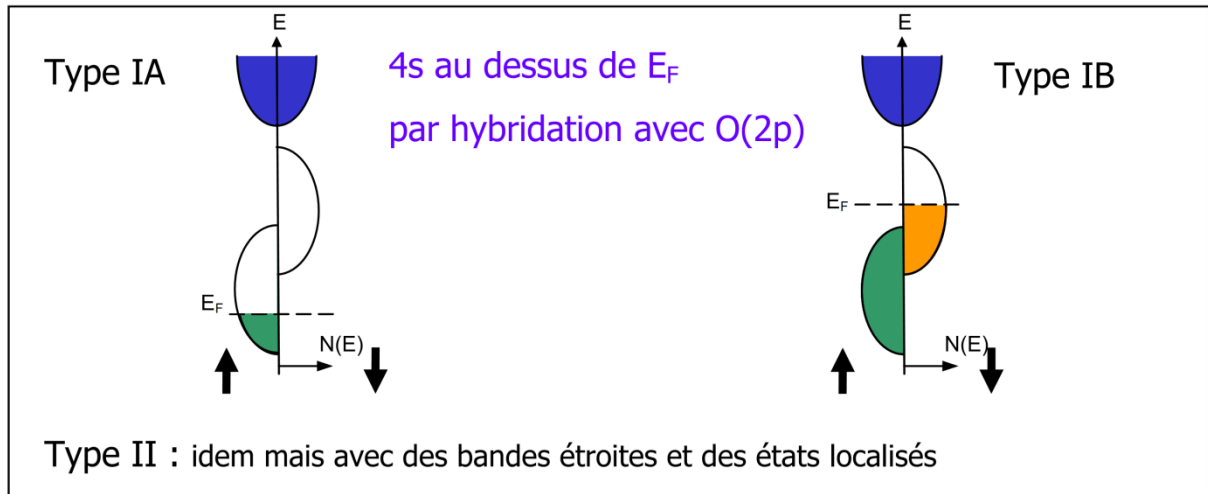


Figure (I.11) : Densité d'états d'un demi-métal de **type I** ou **II**. Les demi-métaux de **type II** se distinguent de ceux de **type I** par le fait que la bande d est suffisamment resserrée pour que les électrons soient localisés. Les demi-métaux de **type A** ont une conduction par les électrons « **up** » et ceux de **type B** par les électrons « **down** ».

Demi-métaux Type-III: Les électrons « **up** » au niveau de Fermi sont localisés et les « **down** » délocalisés ou vice-versa. Les électrons d'une seule orientation de spin contribuent de manière significative à la conduction, du fait d'une grande différence de masses effectives entre les électrons « **up** » et « **down** ». $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ est de **type IIIA** car ce sont les électrons « **up** » qui contribuent à la conduction.

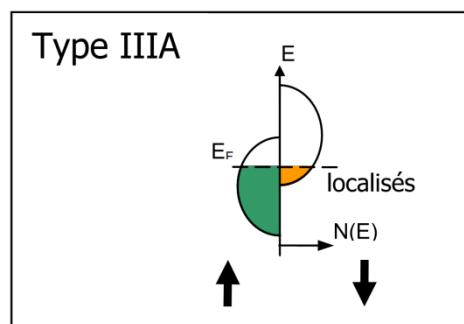


Figure (I.12) : Densité d'états d'un demi-métal de **type IIIA**. Il est de **type IIIA** car il y a des états disponibles au niveau de Fermi pour le spin « **up** » et le spin « **down** », mais les électrons de spin « **down** » sont ici localisés ce qui fait que ce sont les électrons « **up** » qui participent à la conduction.

Demi-métaux Type-IV : Il concerne les semi-métaux magnétiques avec une grande différence de masse effective entre par exemple les électrons de spin « **down** » et les trous de spin « **up** ». $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ est de **type IVB**, il s'agit pour l'instant du seul semi-métal ferromagnétique connu. Un semi-métal, comme le bismuth ou le graphite, est généralement non magnétique et possède un nombre faible et égal d'électrons et de trous du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction.

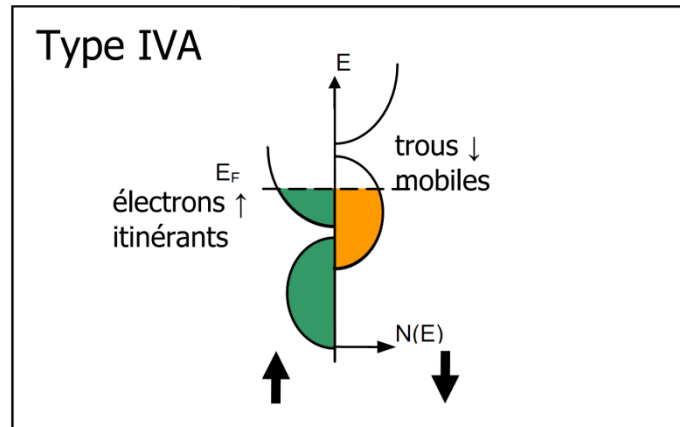


Figure (I.13): Densité d'états d'un demi-métal de **type IVA**. Le **type IV** concerne les demi-métaux semi-métalliques. Les électrons de spin « **up** » sont ici itinérants et ceux de spin « **down** » sont localisés.

Demi-métaux Type-V : Il concerne les semiconducteurs magnétiques, comme $(\text{GaMn})\text{As}$, pour lequel les bandes de valence pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre, ce qui crée par exemple des trous de spin « **down** ». EuO et GaN:Mn sont de **type VA** et $\text{SnO}_2:\text{Fe}$ de **type VB**. Un semiconducteur magnétique peut être un demi-métal si l'une de ces trois conditions est réunie: les bandes de valence pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre de telle sorte que le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin, les bandes de conduction pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre de telle sorte que le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin, le dopant crée une bande pour laquelle le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin.

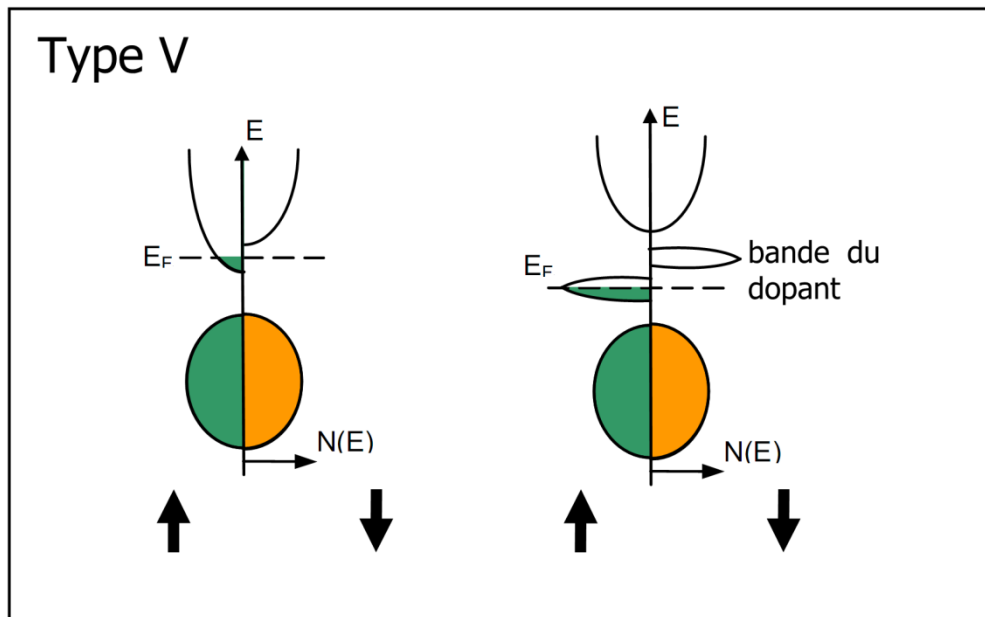


Figure (I.14): Deux types de densité d'états d'un demi-métal de **type VA**. Il concerne les semiconducteurs magnétiques, comme le cas de **(GaMn)As**. A gauche, les bandes de conduction sont décalées pour les deux directions de spin, et le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour le spin « **down** ». A droite, les bandes du dopant sont décalées pour les deux directions de spin, et le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour le spin «**down**».

En conclusion, il faut retenir qu'un demi-métal peut très bien avoir des états au niveau de Fermi pour les deux directions de spin, mais que dans ce cas les électrons d'une des deux directions de spin doivent être localisés. Un demi-métal n'a donc pas forcément une densité d'états demi-métallique comme celle donnée dans la **figure (I.10) C**, c'est-à-dire caractérisée par un gap au niveau de Fermi pour l'une des directions de spin. Un demi-métal n'a pas forcément une conduction de type métallique, elle peut être aussi de type semiconducteur, ou non métallique (hopping).

Références

1. Pauling, L.C., *The theoretical prediction of the physical properties of many electron atoms and ions. Mole refraction, diamagnetic susceptibility, and extension in space.* Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing papers of a mathematical and physical character, 1927. **114**(767): p. 181-211.
2. Jiles, D., *Magnetic evaluation of materials*, in *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials* 1998, Chapman & Hall. p. 423-454.
3. Takeda, T. and J. Kubler, *Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations.* Journal of Physics F: Metal Physics, 1979. **9**(4): p. 661.
4. Chikazumi, S., *Magnetism-From Fundamentals to Nanoscale Dynamics.* New York: Oxford University Press, 1999.
5. Jonker, G. and J. Van Santen, *Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure.* physica, 1950. **16**(3): p. 337-349.
6. Goodenough, J.B., et al., *Relationship between crystal symmetry and magnetic properties of ionic compounds containing Mn 3+.* Physical review, 1961. **124**(2): p. 373.
7. Zener, C., *Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure.* Physical review, 1951. **82**(3): p. 403.
8. Zener, C., *Interaction between the d shells in the transition metals.* Physical review, 1951. **81**(3): p. 440.
9. Bruno, e.P. and C. Chappert, *Oscillatory coupling between ferromagnetic layers separated by a nonmagnetic metal spacer.* Physical review letters, 1991. **67**(12): p. 1602.
10. Baibich, M.N., et al., *Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices.* Physical review letters, 1988. **61**(21): p. 2472.
11. Binasch, G., et al., *Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange.* Physical Review B, 1989. **39**(7): p. 4828.

12. Marins de Castro Souza, M., *Commutation précessionnelle de mémoire magnétique avec polariseur à anisotropie perpendiculaire*, 2011, Grenoble.
13. Tedrow, P.M. and R. Meservey, *Spin-dependent tunneling into ferromagnetic nickel*. Physical review letters, 1971. **26**(4): p. 192.
14. Julliere, M., *Tunneling between ferromagnetic films*. Physics letters A, 1975. **54**(3): p. 225-226.
15. Moodera, J.S., et al., *Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions*. Physical review letters, 1995. **74**(16): p. 3273.
16. De Teresa, J., et al., *Inverse tunnel magnetoresistance in Co/SrTiO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃: new ideas on spin-polarized tunneling*. Physical review letters, 1999. **82**(21): p. 4288.
17. De Teresa, J.M., et al., *Role of metal-oxide interface in determining the spin polarization of magnetic tunnel junctions*. Science, 1999. **286**(5439): p. 507-509.
18. Park, J.-H., et al., *Direct evidence for a half-metallic ferromagnet*. Nature, 1998. **392**(6678): p. 794-796.
19. De Groot, R., et al., *New class of materials: half-metallic ferromagnets*. Physical review letters, 1983. **50**(25): p. 2024.
20. Hu, G. and Y. Suzuki, *Negative Spin Polarization of Fe₃O₄ in Magnetite/Manganite-Based Junctions*. Physical review letters, 2002. **89**(27): p. 276601.
21. Soulen, R., et al., *Measuring the spin polarization of a metal with a superconducting point contact*. Science, 1998. **282**(5386): p. 85-88.
22. Gupta, A. and J. Sun, *Spin-polarized transport and magnetoresistance in magnetic oxides*. Journal of magnetism and magnetic materials, 1999. **200**(1-3): p. 24-43.
23. Ji, Y., et al., *Determination of the spin polarization of half-metallic CrO₂ by point contact Andreev reflection*. Physical review letters, 2001. **86**(24): p. 5585.
24. Sakuraba, Y., et al., *Huge spin-polarization of L21-ordered Co₂MnSi epitaxial Heusler alloy film*. Japanese journal of applied physics, 2005. **44**(8L): p. L1100.
25. Bowen, M., et al., *Nearly total spin polarization in La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ from tunneling experiments*. Applied physics letters, 2003. **82**(2): p. 233-235.
26. Braden, J., et al., *Direct measurement of the spin polarization of the magnetic semiconductor (Ga, Mn) As*. Physical review letters, 2003. **91**(5): p. 056602.

27. Bibes, M., et al., *Tunnel magnetoresistance in nanojunctions based on Sr₂FeMoO₆*. Applied physics letters, 2003. **83**(13): p. 2629-2631.
28. Choy, T.-S., J. Chen, and S. Hershfield, *Correlation between spin polarization and magnetic moment in ferromagnetic alloys*. Journal of Applied Physics, 1999. **86**(1): p. 562-564.
29. Coey, J. and M. Venkatesan, *half-metallic ferromagnetism: Example of CrO₂*. Journal of Applied Physics, 2002. **91**(10): p. 8345-8350.

CHAPITRE II

GÉNÉRALITÉS SUR LES ALLIAGES HEUSLER

II.1. Introduction :

Les alliages Heusler ternaires sont classés en deux principales catégories: les alliages half-Heusler et les alliages full-Heusler. Même si, initialement, les alliages half-Heusler se sont illustrés pour leur intérêt potentiel pour l'électronique de spin, ces derniers sont aujourd'hui de plus en plus étudiés pour des applications thermoélectriques ou solaires [1, 2]. La découverte de la famille des alliages Heusler remonte à 1903 [3]. L'ingénieur allemand Friedrich Heusler s'aperçoit alors que le composé **Cu₂MnAl** qu'il étudie présente un caractère ferromagnétique, alors qu'aucun des atomes le constituant n'est ferromagnétique. C'est en 1934 qu'une étude par rayons **X**, menée par Bradley et Rodger, montre que la phase ferromagnétique de ce type d'alliages cristallise dans une structure ordonnée à température ambiante [4]. Après un répit médiatique, cette famille de composés revient au premier plan en 1983, avec la prédiction théorique de la propriété de demi-métallicité pour le demi-Heusler **NiMnSb** [5]. Cette propriété électronique, caractérisée par la présence d'une bande interdite autour du niveau de Fermi dans le diagramme de bandes pour une des deux directions de spins, est intensément recherchée dans la communauté de l'électronique de spin, car elle pourrait maximiser l'efficacité de nombreux dispositifs de la spintronique.

L'électronique de spin profite du spin de l'électron pour transporter l'information. Les jonctions magnétiques tunnels sont considérées comme des candidats prometteurs pour la prochaine génération de composants spintroniques car elles présentent de larges taux de magnétorésistance tunnel (**TMR**) à température ambiante. Récemment, des taux de **TMR** excédant les 50% ont été obtenus en utilisant des barrières tunnels. D'autre part, ces dernières années le retournement de l'aimantation par courant polarisé en spin, en utilisant le couple de transfert de spin, a été mis en évidence. Dans ce mode de retournement à base de transfert de spin, la densité de courant est proportionnelle au constant amortissement de Gilbert et inversement proportionnelle à la polarisation en spin. Le développement de la spintronique nécessite par conséquent l'utilisation de matériaux à forte polarisation en spin et ayant de faibles coefficients d'amortissement. Les demi-métaux, caractérisés par un taux de 100% de polarisation en spin au niveau de Fermi présentant ainsi une faible résistance pour un type de spin et une grande résistance pour l'autre type de spin, possèdent donc un énorme potentiel pour être utilisés dans les composants spintroniques comme la logique magnétique et les mémoires magnétiques à accès aléatoires (**MRAM**). Ces matériaux sont donc des sources idéales pour les courants fortement polarisés en spin permettant de réaliser des taux de

magnétorésistance très élevés, une faible densité de courant de retournement d'aimantation dans les dispositifs à base de transfert de spin, et pour une injection efficace de spin dans les semi-conducteurs. Théoriquement, certains types de matériaux, tels que **Fe₃O₄** [6, 7] **CrO₂** [8] les perovskites à valence mixte [9] et les alliages Heusler [5, 10], ont été prédits comme étant des demi-métaux. En outre, cette propriété demi métallique a été démontrée expérimentalement à basse température. Toutefois, les oxydes demi-métalliques ont une faible température de Curie et donc la polarisation en spin doit être dérisoire à température ambiante. Les alliages Heusler, par contre, sont des matériaux prometteurs pour les applications spintroniques, parce qu'un certain nombre d'entre eux ont généralement des températures de Curie très élevées [11] et offrent donc une possibilité de posséder le caractère demi- métallique même à température ambiante. De plus, ils jouissent d'une structure cristallographique compatible avec celle des matériaux semi-conducteurs utilisés dans l'industrie et leurs champs coercitifs sont très faibles.

II.2. Les alliages Heusler :

II.2.1. La Découverte :

Depuis la découverte de la demi-métallicité ferromagnétique des alliages Heusler, ces derniers sont devenus un domaine d'intérêt de la recherche pour les applications de l'électronique de spin [5]. Le terme alliage Heusler est attribué à un groupe de composés qui contient à peu près 3000 composés identifiés. Ces composés remarquables ont été découverts la première fois par Fritz Heusler en 1903 tandis qu'il travaillait sur le ferromagnétisme de l'alliage **Cu₂MnAl** [3]. Grâce à un large éventail de propriétés, ces composés peuvent avoir le comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres. Ils se divisent en deux groupes: les demi-Heusler avec une formule chimique **XYZ** et les alliages Heusler complets avec une composition **X₂YZ**, où **X** et **Y** sont des métaux de transition et **Z** est un élément des groupes **III** à **V**. Les principales combinaisons des alliages Heusler sont présentées dans la **figure (II.1)**.

X₂YZ Heusler compounds

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

Figure (II.1) : Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs [12].

II.2.2. Les alliages demi-Heusler (half-Heusler):

La famille des alliages demi-Heusler a été largement étudiée ces dernières années et sont connus pour la richesse de leurs propriétés physiques, qui comprennent: le ferromagnétisme demi-métallique, les propriétés de la mémoire de forme, les propriétés semi-conductrices et thermoélectriques.

En général, les alliages demi-Heusler **XYZ** peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes **X** et **Y** ont un caractère cationique distinct, tandis que **Z** peut être considéré comme l'équivalent anionique **figure (II.1)**.

Généralement, l'élément le plus électropositif est placé au début de la formule. Il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares. Tandis que l'élément le plus électronégatif qui se trouve à la fin, est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple, **LiAlSi**, **ZrNiSn**, **LuAuSn** [13, 14].

II.2.3. Les alliages Heusler (full-Heusler) :

Dans le passé, les alliages Heusler ont souvent été compris comme alliages intermétalliques, bien que la description comme un composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur caractéristique d'ordre atomique. Les Heusler ou Full-Heusler ont la formule générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le Tableau périodique (voir **Figure (II.2)**). 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_2VAI [15, 16]. 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 [17]. Ici, l'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature l'Union Internationale de Chimie pure et Appliquée (UICPA).

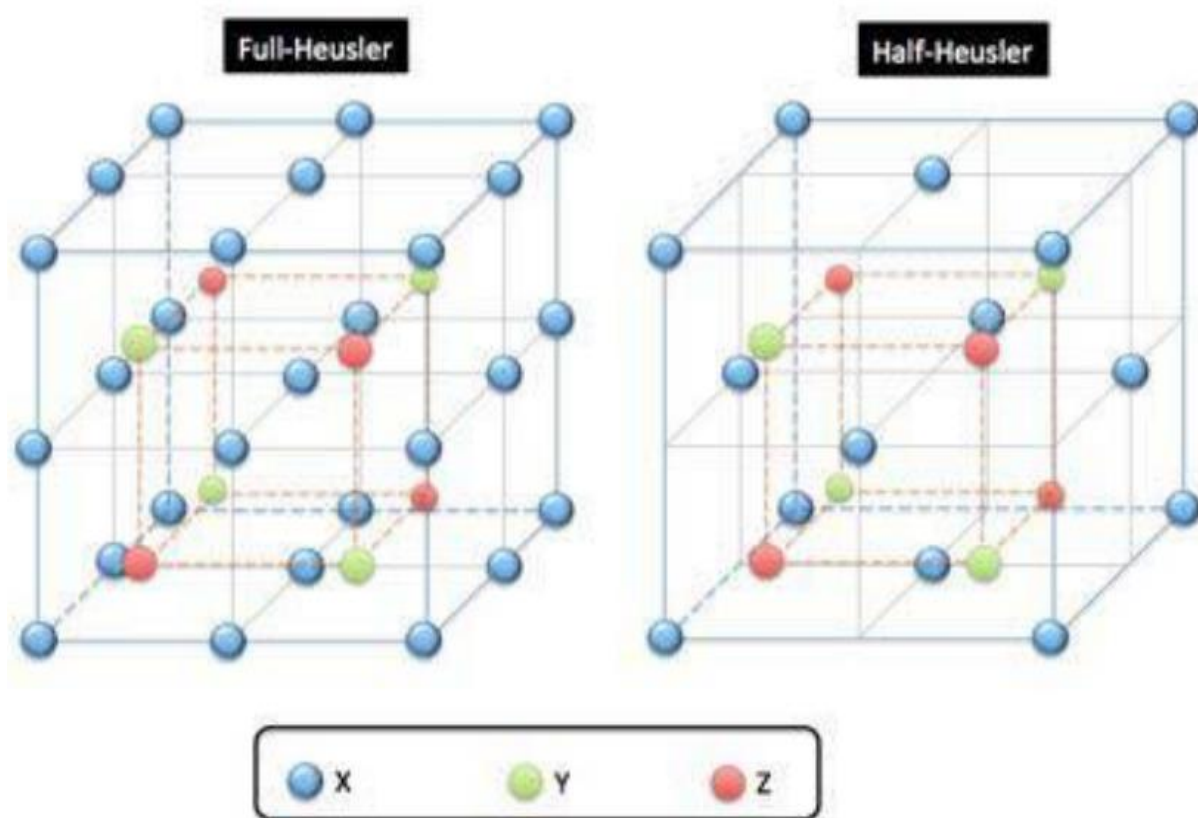


Figure (II.2) : Schémas représentatifs des mailles cubiques d'un alliage Heusler (Full-Heusler) (gauche) et d'un demi Heusler (half-Heusler) (droite).

II.2.4. Les Alliages Heusler quaternaires :

Une autre famille Heusler de type **LiMgPdSn**, également connue sous le nom de composés Heusler de type **LiMgPdSb** [18] appelés Heusler quaternaires. Ce sont des composés quaternaires de formule chimique **(XX') YZ** où **X**, **X'** et **Y** sont des atomes de métaux de transition. La valence de **X'** est plus basse que la valence de **X**, et la valence de l'élément **Y** est inférieure à la valence des deux **X** et **X'**. La séquence des atomes le long de la diagonale du cube à face centré (**FCC**) est **X-Y-X'-Z** qui est énergétiquement la plus stable [19].

II.3. Classification et structure cristalline des alliages Heusler :

Les alliages Heusler sont classés en deux grandes familles: selon la structure cristalline et la structure atomique désordonnée. Cette nouvelle classification se fait en fonction de l'ordre des atomes au sein de la maille cristalline. Les propriétés des alliages Heusler dépendent fortement de l'ordre atomique, les petites quantités de désordre au sein de la distribution des atomes sur les sites du réseau provoquent des changements notables dans leur structure électronique, et même un changement sur les propriétés magnétiques et celles du transport [20, 21]. Leurs atomes sont ordonnés en parfaite arrangement suivant les structures **C1_b**, **L2₁** pour le cas des demi-Heusler et **Y-type** pour le cas des full-Heusler.

II.3.1. Structure cristalline des alliages demi-Heusler (half-Heusler) :

Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme **XYZ**, les alliages demi-Heusler sont des alliages ternaires intermétalliques impliquant deux types différents de métaux de transition **X** et **Y**, mais **Z** est un élément de valence **sp**. Ces alliages cristallisent dans la structure cubique non-Centrosymétrique (groupe d'espace N° **216, F-43m**) connue sous la structure **C1_b** et qui est dérivée d'une structure tétraédrique de type **ZnS** par le remplissage des sites octaédriques du réseau **Figure (II.2)**. Ce type de structure 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** [22], selon les positions de Wyckoff suivantes; **4a (0,0, 0)**, **4b (1/2, 1/2, 1/2)**, et **4c (1/4, 1/4, 1/4)**. On peut associer trois arrangements atomiques non équivalents à ce type de structure (**C1_b**), le **tableau (II.1)** présente ces différentes possibilités.

Tableau (II. 1) : Les différents possibilités d'occupations des sites non équivalents dans la structure demi-Heusler **C1_b**.

	X	Y	Z
1 ^{er} arrangement	4a	4b	4c
2 ^{ème} arrangement	4b	4c	4a
3 ^{ème} arrangement	4c	4a	4b

La structure demi-Heusler **C1_b** est l'équivalent d'un sous-réseau **ZnS** avec les positions **4a** et **4c**, et même les sites octaédriques **4b** sont occupés. Cette description explique bien l'interaction de liaison covalente entre deux éléments dans cet alliage. Selon cette description, les atomes sur les sites **4a** et **4b** forment un sous-réseau de type Rock-Salt (**NaCl**), dont l'ordre ionique dépend de la nature chimique des éléments.

Généralement, le 1^{er} et le 2^{ème} arrangement sont souvent utilisés. Un prototype **MgAgAs** décrit généralement la structure **C1_b**, où les éléments **Y** et **Z** forment un sous réseau covalent de type **ZnS**, alors que **X** et **Y** forme une maille de type **NaCl** [23]. En fait, ce prototype ne coïncide pas avec la plupart des alliages demi-Heusler [24]. En réalité, la majorité des composés demi-Heusler suit l'arrangement atomique du composé **MgCuSb** [25], où les éléments **Y** et **Z** forment un sous réseau covalent de type **ZnS**, alors que **X** (électropositif) et **Y** (électronégatif) forme une maille de type **NaCl**. Dans l'exemple de **MgCuSb**, l'atome **Cu** est entouré par quatre atomes **Mg** et quatre atomes **Sb** sous la forme d'un cube idéal.

Les arrangements atomiques cités au-dessus dépendent en général de deux facteurs, le premier facteur est la différence de taille entre les atomes, et le deuxième est le type d'interactions interatomiques. La formation d'une liaison covalente dépend généralement de la nature chimique des éléments, certains parmi eux (**Mg**, **Ag**, **Al**, ...) ont une tendance de former ce type de liaison avec une maille covalente **ZnS**, comme **LiMgSb**. Dans l'exemple **MgCuSb**, l'anion **Sb** est entouré par quatre cations **Cu**, l'atome **Cu** lui-même est entouré par quatre anions et quatre cations et l'atome **Mg** est entouré par quatre cations. On trouve cette situation souvent dans les composés demi-Heusler à deux matériaux de transitions. Il est noté que la majorité des alliages demi-Heusler contiennent deux éléments de transition, et ils sont souvent désignés dans la littérature par le prototype **MgAgAs** [24].

II.3.2. Structure cristalline des alliages full-Heusler :

Les alliages full-Heusler sont connus sous la structure $L2_1$ est la plus connue découverte par Heusler. Cette famille de type X_2YZ qui cristallisent dans le groupe d'espace cubique $Fm-3m$ (groupe d'espace N° 225) avec un prototype Cu_2MnAl noté souvent ($L2_1$) [3, 4, 26, 27] sont présentées dans la **figure (II.3)**. Dans ce prototype les atomes X occupent la position $8c$ ($1/4, 1/4, 1/4$), les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions $4a$ ($0, 0, 0$) et $4b$ ($1/2, 1/2, 1/2$), respectivement. Deux sous-mailles sont occupées par le X et les deux autres sont occupées par les éléments Y et Z . La structure $L2_1$ présente une phase complètement ordonnée. La structure $L2_1$ reste la structure la plus favorable fréquemment observée dans la plupart des alliages Heusler, mais dans le cas où le numéro atomique de l'élément Y est supérieur à celui de l'élément X ($Z(Y) > Z(X)$), une structure inverse et différente est observée. Souvent, cette structure inverse est désignée dans la littérature par X_A , avec le prototype $CuHg_2Ti$ comme illustré dans la **figure (II.4)**. Cette structure cristallise dans le groupe d'espace cubique $F-43m$ (groupe d'espace N° 216) [28]. Dans tous les cas, l'élément X est plus électropositif que Y . Par conséquent, X et Z forment une structure rock salt pour réaliser une coordination octaédrique pour X . Les atomes X et les atomes Y restants occupent les sites tétraédriques à symétrie d'ordre 4. La structure est encore décrite par quatre sous-réseaux cfc qui s'interpénètrent, mais les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple. Au lieu de cela, ils sont placés sur les positions $4a$ ($0, 0, 0$) et $4d$ ($3/4, 3/4, 3/4$), tandis que les atomes Y et Z sont situés à $4b$ ($1/2, 1/2, 1/2$) et $4c$ ($1/4, 1/4, 1/4$), respectivement.

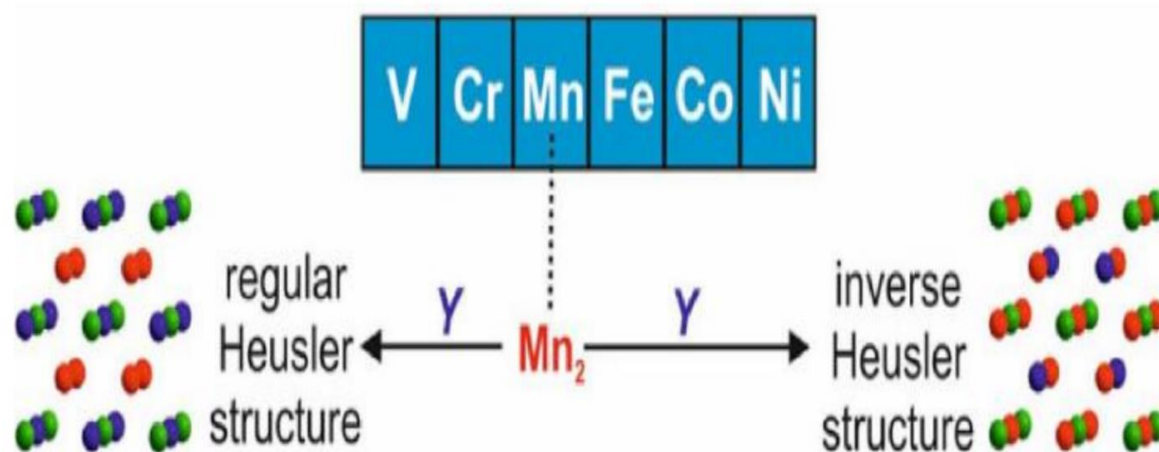


Figure (II.3) : Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn_2 dépendant de la position de l'élément Y .

Il est également possible de distinguer ces alliages Heusler inverses des alliages Heusler normaux par la formule $(XY) X'Z$. Cette structure Heusler inverse est souvent observée pour les matériaux à base de Mn_2 avec $Z (Y) > Z (Mn)$ comme illustré dans la **figure (II.3)**. Un exemple qui a été bien étudié est le Mn_2CoSn ou $(MnCo) Mn Sn$ [29, 30].

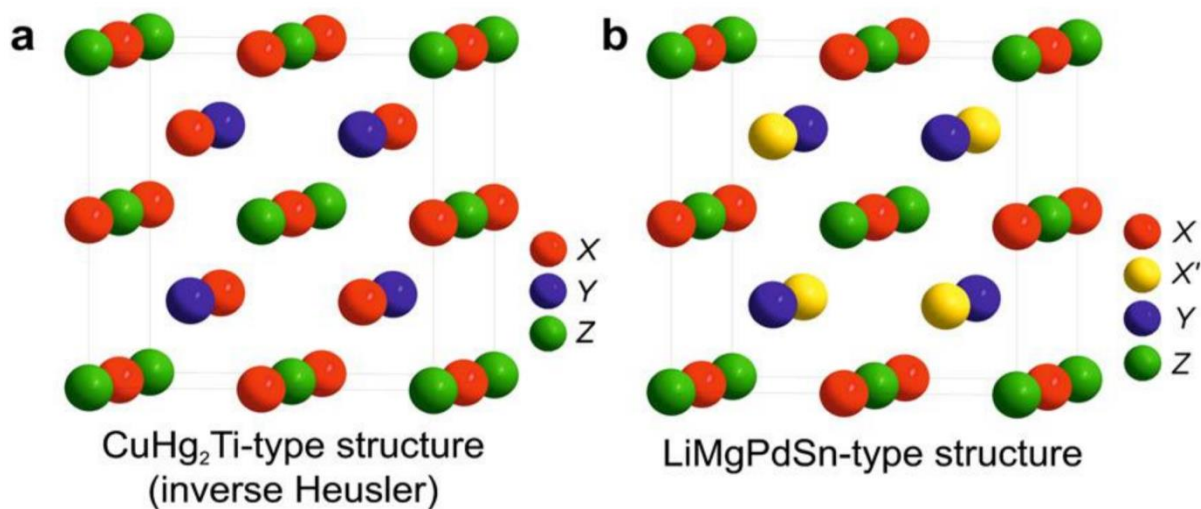


Figure (II.4): Structure Heusler inverse $CuHg_2Ti$ (a), structure quaternaire $LiMgPdSn$ (b) [31].

II.3.3. Structure cristalline des alliages Heusler quaternaires:

Une autre famille existe pour les alliages Heusler, c'est le cas de composés Heusler quaternaires, où il y a quatre atomes de nature chimique différentes, avec deux éléments différents X et X' . Ils sont situés dans les positions **4a** et **4d**, respectivement, l'élément Y est placé sur les positions **4b** tandis que l'élément Z sur les positions **4c**. Cette structure présente le prototype $LiMgPdSn$ et cristallisent dans le groupe d'espace cubique **F-43m** (groupe d'espace N° 216) comme illustré dans la **figure (II.4)**.

II.4. Les propriétés structurales et les phénomènes ordre-désordre :

Les propriétés des alliages Heusler sont décrites par leur arrangement atomique, dont une modification partielle dans l'empilement peut conduire à une autre structure électronique. Les alliages demi-Heusler sont des structures tétraédriques remplies, et de même ils sont liés aux semi-conducteurs binaires à une certaine limite. L'interaction de liaison covalente est importante dans ces composés, et leur ordre cristallin est conservé à la température de composition [32]. Ainsi, un désordre structural conduisant à une occupation des sites de

réseau vacants ne se produit que rarement dans les composés demi-Heusler, alors que les phases X_2YZ présentent souvent des quantités considérables de désordre atomique.

II.4. 1. Composés demi-Heusler :

Le tableau (II.2) résume les différents types de désordre atomique peuvent être observés pour la structure demi-Heusler $C1_b$ ainsi que les différentes notations en fonction de la base de données pour les structures du cristal inorganique « Inorganic crystal structure database » (ICSD): les rapports de structure « Strukturberichte » (SB), la base de données Pearson, ainsi que le groupe d'espace sont présentés pour l'ensemble des structures pour ces alliages Heusler. Un aperçu des types potentiels de désordre apparaît dans la figure (II.5), et une description détaillée de tous les arrangements atomiques possibles avec la structure Heusler peut être trouvée dans Référence [33].

Tableau (II.2): Occupation des sites, formule générale, type de structure (selon différentes bases de données) pour différents ordres atomiques et l'espace groupe des composés demi-Heusler.

Occupation des Sites	Formule générale	Type de structure			Groupe d'espace
		ICSD	SB	Pearson	
4a, 4b, 4c	XYZ	LiAlSi	$C1_b$	cF16	F-43m (N°. 216)
4a= 4b, 4c	XZ_2	CaF ₂	C1	cF12	Fm-3m (N°. 225)
4a, 4b, 4c=4d	X_2YZ	Cu ₂ MnAl	$L2_1$	cF16	Fm-3m (N°. 225)
4a= 4b, 4c=4d	XZ	CsCl	B2	cP2	Pm-3m (N°. 221)
4a= 4c, 4b=4d	YZ	NaTl	B32a	cF16	Fd-3m (N°. 227)
4a= 4b= 4c=4d	X	W	A2	cI2	Im-3m (N°. 229)

Un mélange dans les positions de Wyckoff **4a** et **4b** des atomes donne une structure de type CaF_2 ($C1$, groupe d'espace **Fm-3m**, n ° 225). Contrairement à cela, les sites vacants peuvent devenir partiellement occupés, alors que dans le même temps, les positions vacantes sont introduites dans les autres sous-réseaux. Ainsi, une occupation partielle des sites 4d accompagnée par des vides sur les sites **4c** donne une structure de type Cu_2MnAl ($L2_1$, groupe d'espace **Fm-3m**, n ° 225), et un mélange supplémentaire des atomes sur les positions **4a** et **4b** conduit à un désordre de type $CsCl$ ($B2$, **Pm-3m**, n ° 221). D'autre part, si le site du réseau vacant est occupé partiellement par des atomes à partir du site **4b** accompagné par un

brassage des positions de **4a** et **4c**, on obtient une structure de type **NaTl** (**B32a**, **Fd-3m**, n° 227). Enfin, une distribution totalement aléatoire des trois atomes sur les quatre positions possibles donne lieu à un désordre de type tungstène (**W**, **Im-3m**, n° 229).

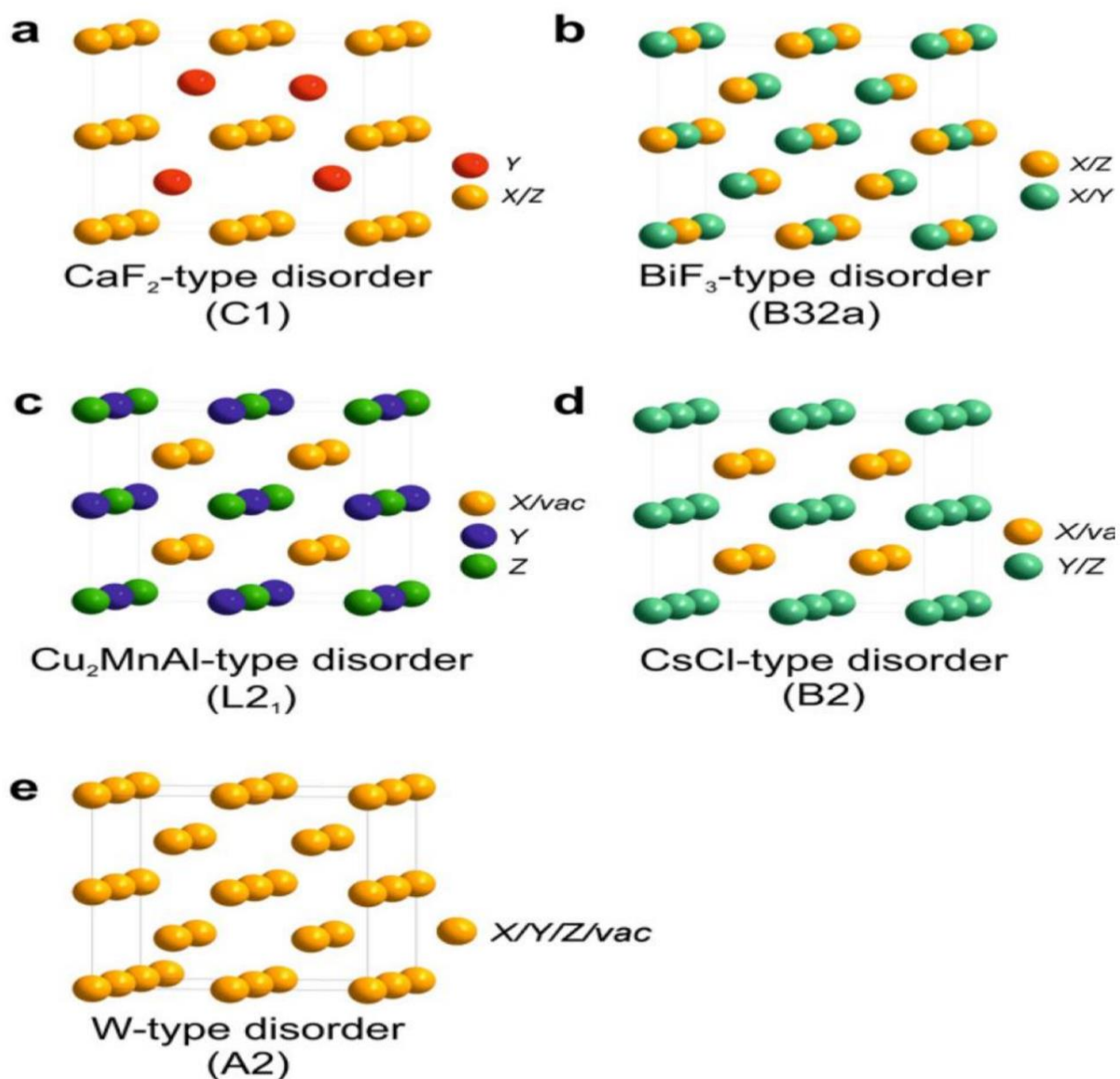


Figure (II.5) : Vue d'ensemble des plus importants types de désordre pouvant survenir dans la structure demi-Heusler: (a) désordre de type **CaF₂**, (b) désordre de type **NaTl**, (c) désordre de type **Cu₂MnAl**, (d) désordre de type **CsCl**, et (e) désordre de type tungstène.

II.4. 2. Composés full-Heusler :

Les propriétés des composés full-Heusler sont fortement dépendantes de l'ordre atomique. Ces alliages sont connus sous la structure **L2₁**, où tous les atomes sont bien arrangés mais il y a d'autres structures qui sont des résultats de désordre au sein de la distribution des atomes sur les sites du réseau. Ce désordre dans la structure peut modifier la structure électronique de manière distincte, aussi il a une influence sur les propriétés magnétiques et celles du transport [20, 21].

Plusieurs types de structures désordonnées ont été observés dans les alliages full-Heusler, tel que la structure **L2₁**, **Y**, **A2**, **DO₃**, et **B2** [31].

Les différentes structures possibles sont conformément à la base de données de la structure des cristaux inorganiques (**ICSD**), à la base de données Strukturberichte (**SB**) et à celle de Pearson [34] pour les alliages full-Heusler sont résumées dans le **tableau (II.3)**.

Tableau (II.3): Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés full-Heusler [34].

Occupation des Sites	Formule générale	Type de structure			Groupe d'espace
		ICSD	SB	Pearson	
X, X', Y, Z	XX'YZ	LiMgPdSn	Y	cF16	F-43m (N°. 216)
X=X', Y, Z	X ₂ YZ	Cu ₂ MnAl	L2 ₁	cF16	Fm-3m (N°. 225)
X, X'=Y, Z	XX' ₂ Z	CuHg ₂ Ti	X	cF16	F-43m (N°. 216)
X=X'=Y, Z	X ₃ Z	BiF ₃	DO ₃	cF16	Fm-3m (N°. 225)
X=X', Y=Z	X ₂ Y ₂	CsCl	B2	cP2	Pm-3m (N°. 221)
X=Y, X'=Z	X ₂ X' ₂	NaTl	B32a	cF16	Fd-3m (N°. 227)
X=X'=Y=Z	X ₄	W	A2	cI2	Im-3m (N°. 229)

Les structures cristallines correspondantes aux différents types de structures sont présentées dans la **figure (II.6)** [35].

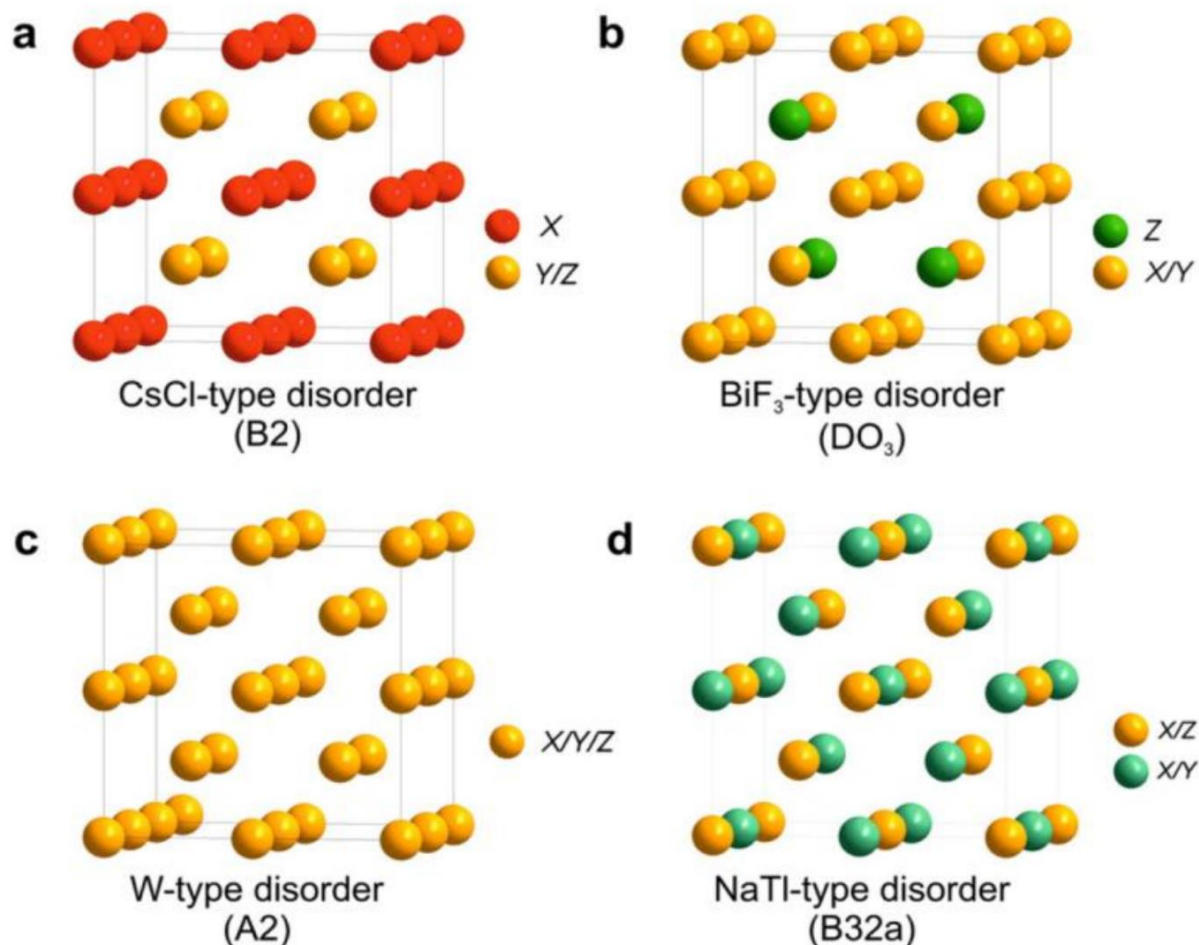


Figure (II.6): Présentation des différents types de désordre pouvant survenir dans la structure Heusler: (a) désordre de type **CsCl**, (b) désordre de type **BiF₃** de type (c) désordre de type **NaTl**, et (d) désordre de type tungstène.

La **figure (II.6)** montre la transition des structures Heusler ordonnées vers les structures désordonnées les plus importantes, qui seront expliquées dans ce qui suit [22, 33, 36]. Si les atomes **Y** et **Z** sont uniformément réparties, les positions **4a** et **4b** deviennent équivalentes. Ceci conduit à une structure de type **CsCl**, aussi appelé désordre de type **B2**. En conséquence, la symétrie est réduite et le groupe d'espace résultant est **Pm-3m**. D'autre part, la distribution aléatoire de **X** et **Y** ou **X** et **Z** conduit à un désordre de type **BiF₃** (groupe d'espace **Fm3m**, n° 216, **DO₃**). D'autres types de désordre existent, tels que la structure de type **NaTl**, mais qui est très rarement observée. Dans ce type de structure les atomes **X**, qui occupent l'un des sous-réseaux **cfc**, sont mélangés avec les atomes **Y**, alors que les atomes **X** sur le second sous-réseau sont mélangés avec les atomes **Z**. Ce type de désordre est également connu comme le désordre **B32a** (groupe d'espace **Fd-3m**, n° 227). Ici, les atomes **X** sont

placés dans la position de Wyckoff **8a** (**0, 0, 0**), tandis que **Y** et **Z** sont réparties de façon aléatoire dans la position **8b** (**1/2, 1/2, 1/2**). Contrairement à ces phénomènes de désordre partiel, toutes les positions deviennent équivalentes dans la structure de type tungstène avec un réseau **bcc** et une symétrie réduite (**Im-3m (A2)**).

II.5. Le magnétisme et les alliages Heusler :

Les alliages Heusler possèdent des propriétés magnétiques très intéressantes. On peut étudier dans la même famille d'alliages divers phénomènes magnétiques comme le magnétisme itinérant et localisé, l'antiferromagnétisme et le paramagnétisme de Pauli. Ce comportement magnétique diversifié reflète la nature complexe des interactions d'échange dans ces systèmes. Cependant, la majorité des alliages Heusler sont ferromagnétiques etaturent pour de faibles champs magnétiques appliqués. L'apparition du ferromagnétisme et du caractère demi-métallique dans ces alliages Heusler pose des questions subtiles et son explication est très compliquée. Récemment, Galanakis et al. ont discuté ce problème dans le détail [37]. Selon le nombre d'atomes magnétiques présents dans la cellule élémentaire, plusieurs mécanismes d'échange sont susceptibles de coexister et de se mélanger les uns avec les autres. Par exemple, dans les systèmes à base de **Mn** (**X₂MnZ**) où le moment magnétique total est confiné au **Mn**, le mécanisme d'échange indirect semble le plus probable en raison de la grande distance séparant les moments magnétiques de **Mn**. L'hypothèse d'un couplage d'échange indirect entre les atomes de **Mn** via les électrons de conduction permet d'expliquer qualitativement la nature du magnétisme pour ces systèmes. Cependant, dans plusieurs composés Heusler appartenant à cette famille (**X₂MnZ**, **X = Fe, Co, Ni, Rh**) les atomes **X** portent un moment magnétique substantiel. Dans ce cas, les choses se compliquent car il y a beaucoup d'interactions d'échange entre les différents atomes magnétiques dont chacune contribue à la formation de l'état magnétique d'une manière coopérative. Par exemple, les propriétés magnétiques du composé quaternaire **NiCoMnSb** avec trois atomes magnétiques au sein de la cellule élémentaire sont régies par au moins six interactions d'échange différentes.

En conclusion, une description exacte du couplage ferromagnétique dans les alliages Heusler n'est pas véritablement établie. Cependant, dans les études récentes, trois différents mécanismes du couplage [38, 39] ont été pris en compte pour obtenir un bon accord avec les données expérimentales.

I.5.1. Demi-métallicité des alliages Heusler :

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par Groot et al [13], en s'intéressant au calcul de la structure de bande d'alliages demi-Heusler : **NiMnSb** [40]. 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 : $N_\downarrow(E_F)$). Nous pouvons alors définir la polarisation P en spin, qui mesure l'asymétrie en spin, par l'expression [41]:

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

Les matériaux demi-métalliques ($P = 1$) 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% **Figure (II.7)**.

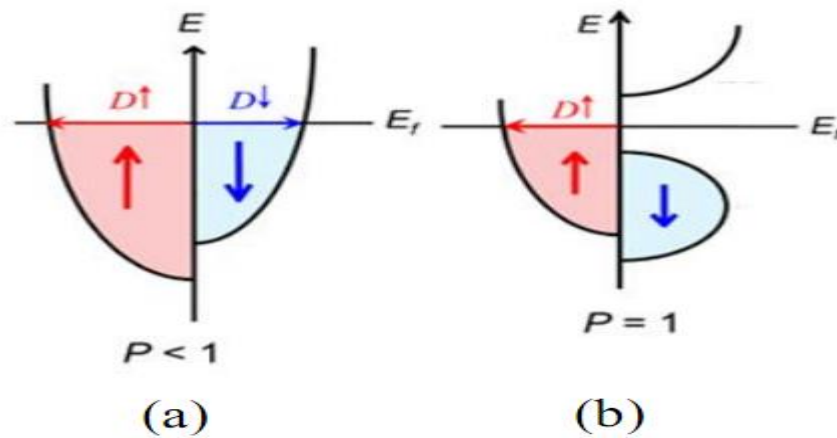


Figure (II.7) : Structure de bandes pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) demi-métallique [42].

Depuis l'étude de Groot [40], un grand nombre de composés, tels que les alliages Heusler, **CrO₂** [43] ou le graphène [44] sont prédits comme étant des demi-métaux. Grâce aux propriétés de conduction, les matériaux demi-métalliques peuvent potentiellement posséder une polarisation en spin de 100%, envisageant alors de forts effets magnétorésistifs (magnétorésistance tunnel et magnétorésistance géante).

La structure électronique joue un rôle important dans la détermination des propriétés magnétiques et de demi-métallicité des alliages Heusler, par conséquent, les calculs de structure de bande prennent une place importante. Après les premières synthèses des alliages Heusler à base de cobalt, dans les années 70, les premières indications de demi-métallicité sont rapportées sur les couches de **Co₂MnAl** et de **Co₂MnSn** par Kübler [38] et de **Co₂MnSi**, **Co₂MnGe** par Ishida [45]. Le composé **Co₂FeSi** [46, 47] présente aussi, expérimentalement et théoriquement, un comportement demi-métallique.

Les alliages Heusler sont généralement connus sous la forme de composés ternaires mais ils peuvent aussi être sous forme quaternaire comme, par exemple, les alliages **Co₂Fe (Al, Si)** [47] et **Co₂ (Fe, Cr) Al** [20, 48]. Gercsi et ses collaborateurs [47] ont étudié les alliages à base de cobalt, de forme quaternaire tel que le **Co₂FeSi_{1-x}Al_x** et ont montré que la largeur de la bande interdite (gap) de spin minoritaire diminue avec l'addition de l'Al. **Xu** et ses collaborateurs ont étudié la demi-métallicité de **Co₂FeAl** sous forme de massif et de couche mince, respectivement et ont montré que la demi-métallicité' atténue avec la réduction de taille. Cette diminution est généralement associée au désordre chimique [48].

I.5.2. Le ferromagnétisme demi-métallique :

Les propriétés magnéto-optiques inhabituelles de plusieurs composés Heusler ont motivé l'étude de leur structure électronique, qui a conduit à un résultat inattendu. Selon l'orientation de spin, certains matériaux Heusler se montrent métalliques et en même temps ils montrent des propriétés isolantes dans l'autre orientation de spin, une fonctionnalité appelée ferromagnétisme demi-métallique [5, 38]. De Groot et al. ont mis au point un système de classification en distinguant trois types différents de ferromagnétisme demi-métallique [49]. La **figure (II.8)** donne une représentation schématique de la densité d'états (**DOS**) de: **(a)** un métal avec une densité d'états au niveau de Fermi, et **(b)** une représentation avec spin polarisé d'un métal: les deux états sont identiques dans les deux directions de spin et tout aussi occupés, **(c)** montre le **DOS** d'un matériau ferromagnétique, dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, conduisant à une aimantation mesurable. **(d)** un demi-métal ferromagnétique (**HMF**) qui se comporte comme un métal pour une orientation de spin et comme un isolant pour l'autre orientation de spin. Formellement, la polarisation de spin complète de porteurs de charge dans un **HMF** n'est atteinte que dans le cas limite de la température zéro et la disparition des interactions spin-orbite. Comme la plupart des composés Heusler ne contiennent que des éléments **3d** donc ne

présentent aucun couplage spin-orbite, ils sont des candidats idéaux pour présenter le ferromagnétisme demi-métallique.

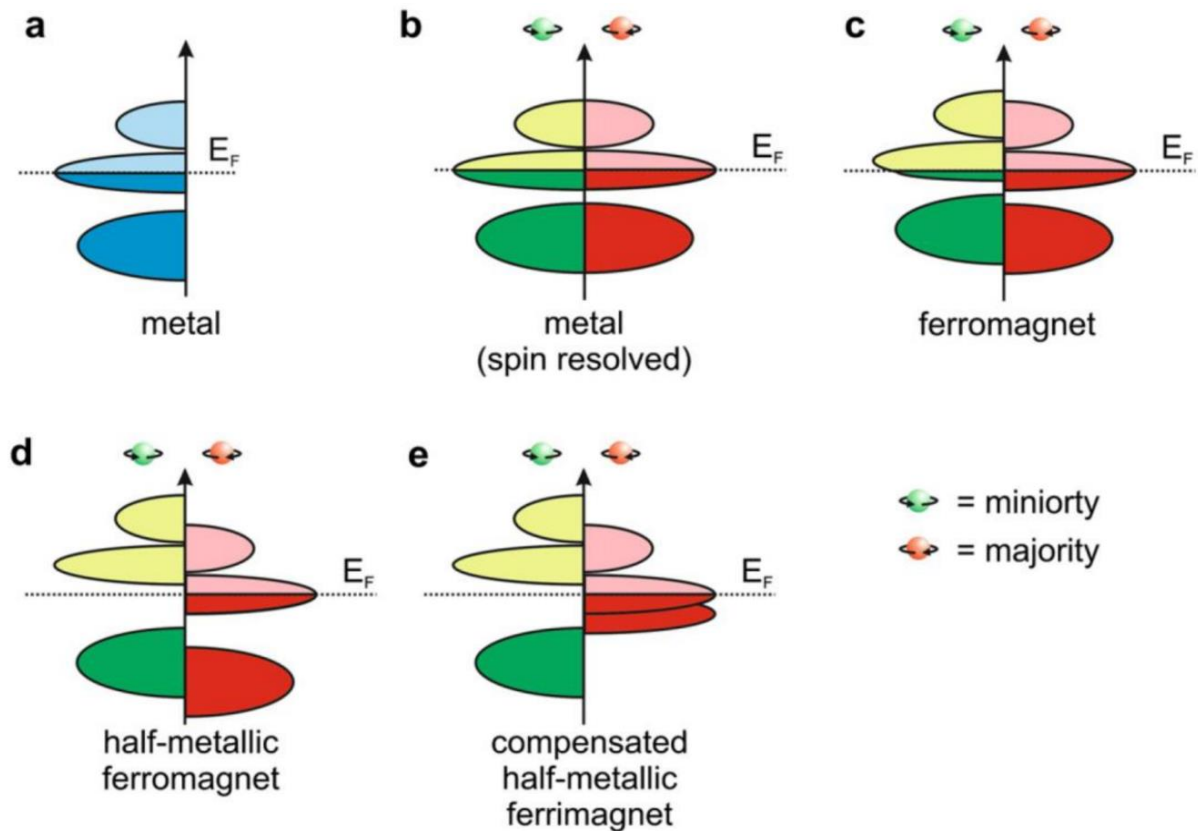


Figure (II.8) : Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un ferromagnétique, (d) un ferromagnétique demi-métallique, et (e) un ferrimagnétique demi-métallique.

I.5.3. La règle de Slater-Pauling :

Après la découverte de Slater - Pauling, le moment magnétique m des éléments $3d$ et de leurs alliages binaires peut être prédit ou estimé à travers le nombre moyen des électrons de valence (\bar{n}_v) par atome [50, 51]. Slater et Pauling ont établi une courbe présentant deux zones qui sont en fonction de m (\bar{n}_v). La première zone de cette courbe est le domaine des faibles concentrations d'électrons de valence ($\bar{n}_v \leq 8$), et du magnétisme localisé, avec des structures **bcc**. La deuxième zone est le domaine des concentrations élevées d'électrons de valence ($\bar{n}_v \geq 8$), et du magnétisme itinérant, avec des structures **cfc** et **hcp**. Au milieu de cette courbe, on trouve le fer avec $\bar{n}_v = 8$, entre le magnétisme localisé et itinérant.

La **figure (II.9)** montre la courbe Slater-Pauling pour les métaux de transition et certains alliages. Les alliages Heusler sont situés dans la zone du magnétisme localisé de cette courbe dont la partie qui nous intéresse. Le moment magnétique est donné par l'équation [52]:

$$\mathbf{m} \approx \mathbf{n}_v - \mathbf{6} \quad (\text{II.1})$$

Où \mathbf{n}_v est le nombre d'électron de valence par atome (la moyenne de valence entre les atomes constituant le composé), et $\mathbf{6}$ est le double de la moyenne des états minoritaires occupés.

La courbe Slater-Pauling [50, 51] est un simple moyen pour étudier l'interaction entre la concentration des électrons de valence et le moment magnétique dans les alliages ferromagnétiques. Les composés Heusler à base de \mathbf{Co}_2 suit la règle de Slater-Pauling pour l'estimation de leur moment magnétique de spin [53] qui varie linéairement avec le nombre d'électron de valence. Ces composés se trouvent dans la zone du magnétisme localisé dans la courbe Slater-Pauling [54, 55] où le moment magnétique augmente pour une augmentation du nombre d'électrons de valence.

En cas de plusieurs types d'atomes, il est préférable de placer tous ces atomes dans une cellule unitaire. Pour le cas de quatre atomes par cellule unitaire (le cas des alliages Heusler), nous faisons la soustraction de $\mathbf{24}$ ($\mathbf{6}$ multiplié par le nombre d'atomes) par le nombre d'électrons de valence \mathbf{n}_v (les électrons s, d dans les métaux de transitions et s, p pour le reste) pour déduire le moment magnétique (\mathbf{m}) par cellule unitaire.

$$\mathbf{m} = \mathbf{n}_v - \mathbf{24} \quad (\text{II.2})$$

Avec \mathbf{n}_v le nombre des 'électrons de valence dans chaque cellule unitaire qui contient les quatre atomes.

Quant aux alliages Heusler, le nombre $\mathbf{24}$ s'élève à partir du nombre des états minoritaires occupés complètement qui vaut $\mathbf{12}$ dans un état demi- métallique, donc un s ($\mathbf{a_{1g}}$), trois p ($\mathbf{t_{1u}}$), et huit d états [55, 56].

Le dernier contient un triplet dégénéré avec une symétrie $\mathbf{t_{2g}}$ et un doublet dégénéré avec une symétrie $\mathbf{e_g}$.

Une règle analogue pour les composés $C1_b$ est mentionnée par Kübler [56] avec trois atomes par cellule unitaire :

$$m = n_v - 18 \quad (II.3)$$

Dans les deux cas ($L2_1$ et $C1_b$), le moment magnétique total doit être entier pour un composé demi-métal (voir figure (II.10)).

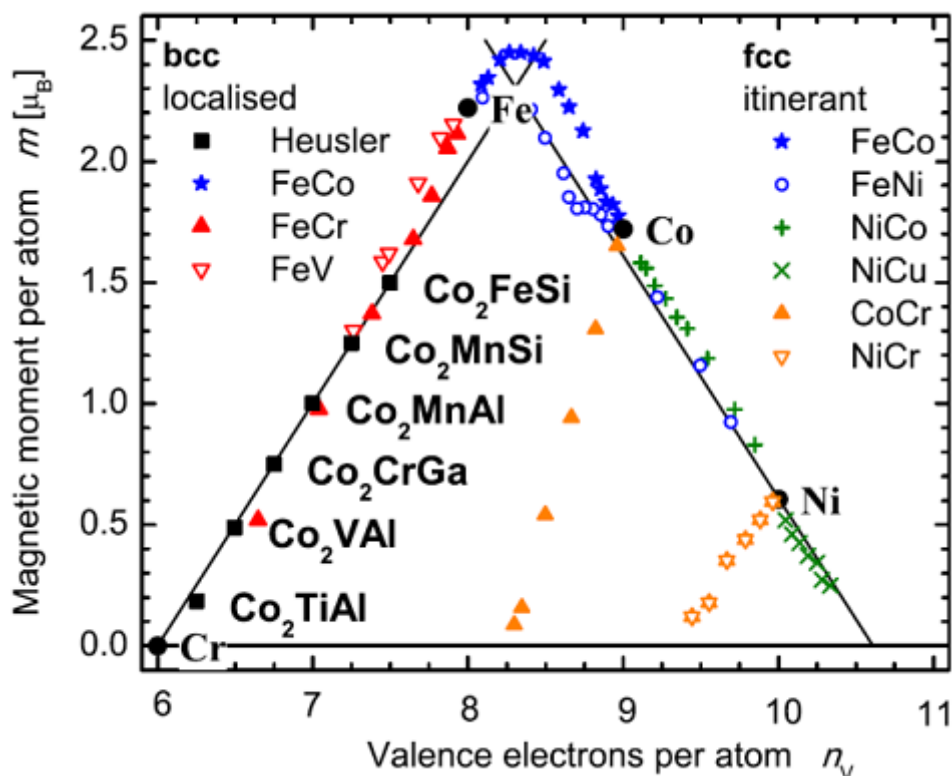


Figure (II.9) : La courbe Slater-Pauling pour les métaux de transitions $3d$ et leurs alliages. Des valeurs expérimentales sont données pour quelque alliage Heusler à base de Co_2 pour la comparaison. (Les alliages $A_{1-x}B_x$ sont abrégés par AB) [52].

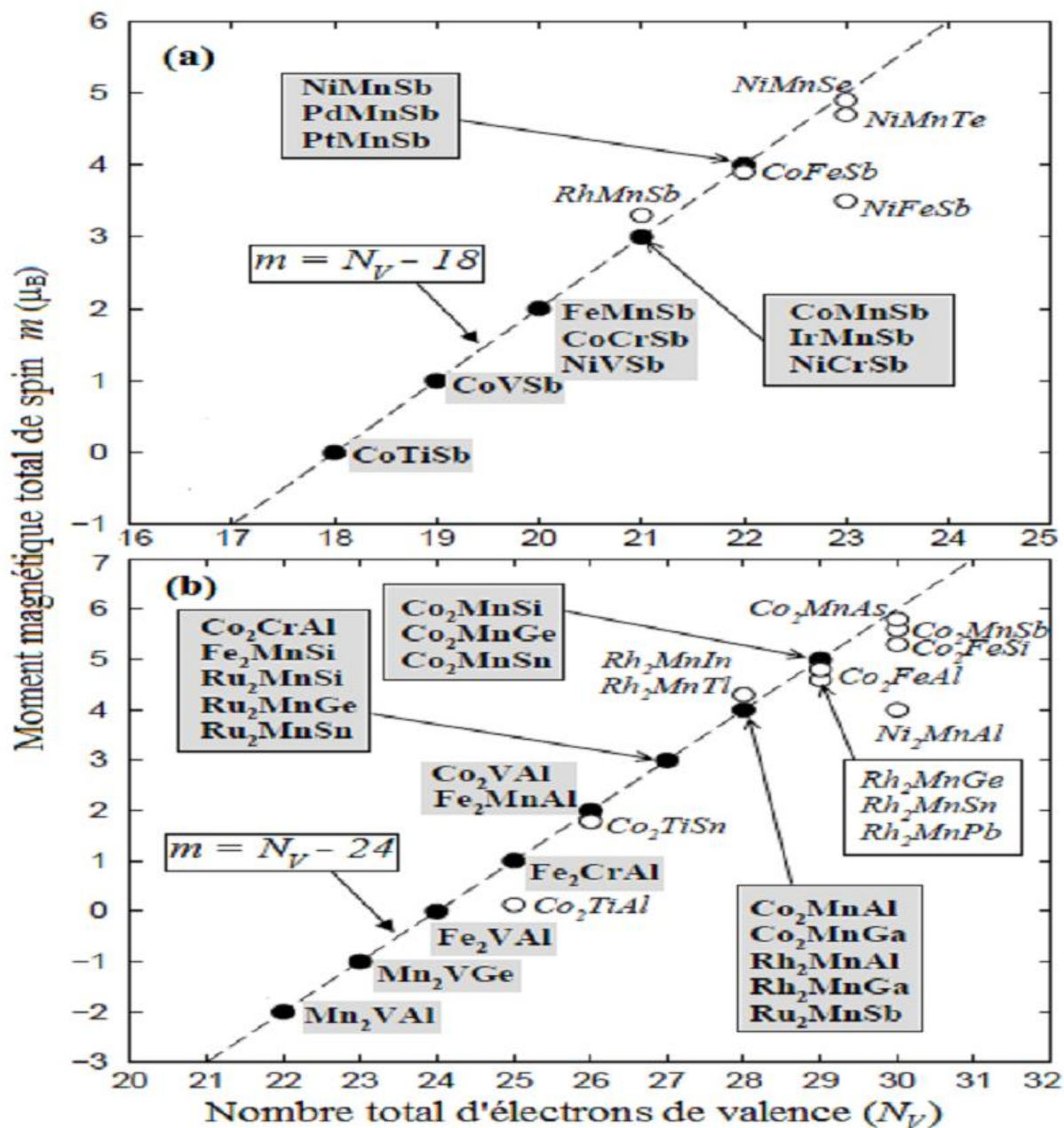


Figure (II.10) : La courbe de Slater-Pauling, (a) le moment magnétique total des alliages demi Heusler (b) des alliages Heusler en fonction du nombre total des électrons de valence [53]. La ligne en pointillé représente le comportement Slater-Pauling. Les cercles vides représentent les composés écartant de la courbe Slater-Pauling.

I.5.4. La relation entre le désordre et la polarisation de spin :

Pour mieux comprendre la relation entre le désordre atomique et la polarisation de spin, des études théoriques ont été faites par Miura et ses collaborateurs [20] concernant la structure électronique dans l'alliage Heusler $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$, basées sur le premier principe.

Ces études révèlent que la polarisation de spin reste élevée (plus de 90%) pour le composé parent Co_2CrAl , même si on fait un échange complet entre les atomes **Cr** et **Al**. Ce désordre n'a pas d'effet remarquable quant à la structure électronique autour du niveau de Fermi, ce qui veut dire que le caractère semi-conducteur des états minoritaires est toujours conservé, soit dans la structure L2_1 , soit dans la structure désordonnée B_2 . D'un autre côté, l'augmentation de la concentration de **Fe** dans la structure L2_1 , et la structure désordonnée B_2 réduit la polarisation du spin dans l'alliage $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$. Cette polarisation a été évaluée à 90% et 70% pour les structures L2_1 et B_2 , respectivement [57]. Un échange entre les atomes **Co** et **Cr** à un caractère différent, une réduction considérable de la polarisation de spin a été remarquée, et de même le moment magnétique total est réduit linéairement de $3\mu_B$ par unité de formule avec une quantité croissante de désordre **Co-Cr**.

I.5.5. Origine du gap dans les alliages demi-Heusler :

L'étude de l'origine de la bande interdite (gap) des alliages Heusler complets à base de cobalt a été introduite par Galanakis et ses collaborateurs sur le composé Co_2MnGe [37, 58]. Les auteurs ont commencé par calculer l'hybridation des orbitales d de l'état minoritaire.

Pour donner une idée sur l'origine du gap dans les alliages demi-Heusler, on prend l'exemple de la densité d'états de l'alliage demi-Heusler le plus connu NiMnSb figure (II.11).

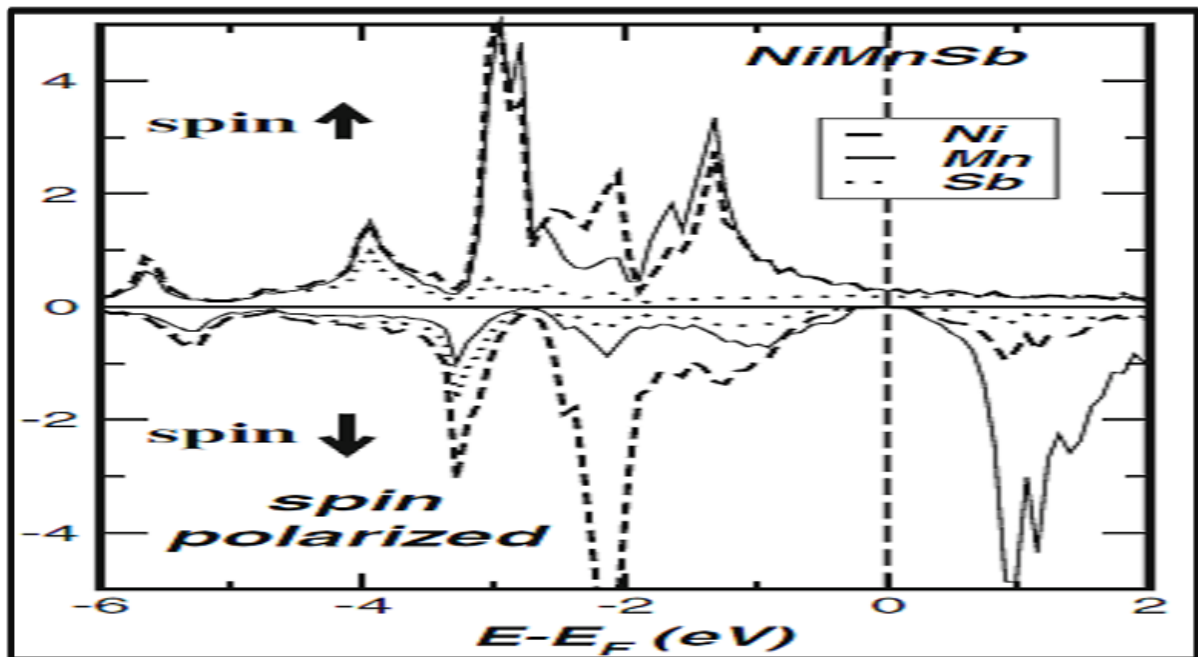


Figure (II.11): Densité d'états de l'alliage demi-Heusler NiMnSb [37].

Dans les alliages demi-Heusler, le gap provient essentiellement de la forte hybridation entre les états d de plus basse énergie du métal de transition à haute valence comme **Ni** et les états d de plus haute énergie du métal de transition à basse valence comme **Mn**, ceci mène à la formation des orbitales liantes et antiliantes séparées par un gap, comme il est représenté schématiquement sur la **figure (II.12)**.

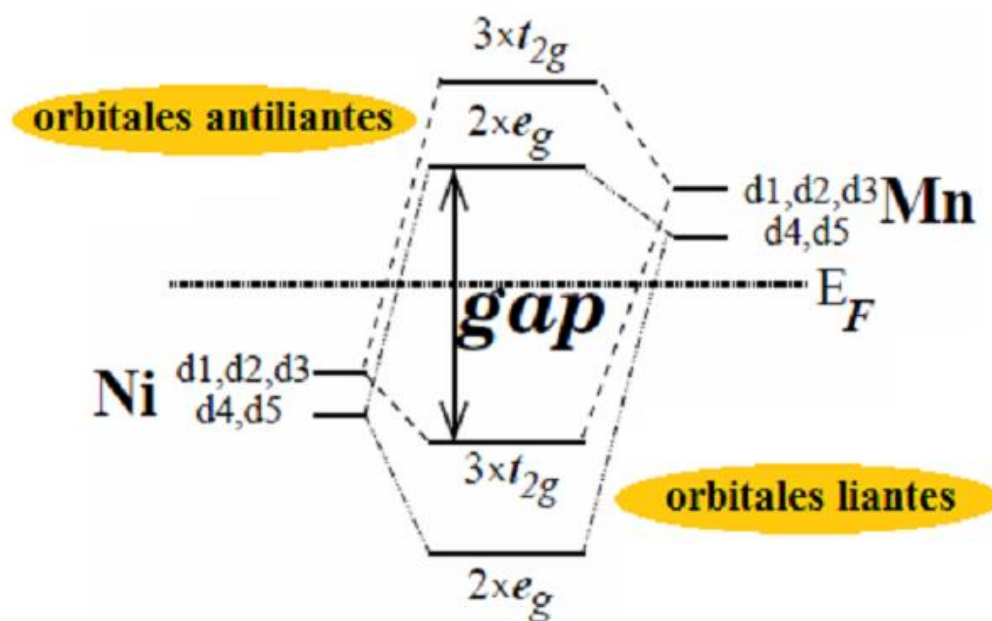


Figure (II.12): L'origine du gap dans les états minoritaires pour un alliage demi-Heusler [37].

Le gap du composé demi-Heusler **NiMnSb** demi-métalliques de structure **C1_b** est un gap indirect, entre le maximum de la bande de valence et au minimum de la bande de conduction.

Dans la structure **C1_b**, le nickel **Ni** à une configuration électronique (**Ar 3d⁸ 4s²**) avec dix électrons de valence, le manganèse **Mn** (**Ar 3d⁵ 4s²**) avec sept électrons de valence, et enfin l'antimoine **Sb** (**Kr 4d¹⁰ 5s² 5p³**) avec cinq électrons de valence, en général ce composé à 22 électrons dans la bande de valence. Selon la règle Slater Pauling, le moment magnétique du spin doit être (22-18) qui vaut $4\mu_B$. Dans ce cas, l'interaction de **Mn** avec les orbitales **Sb-p** divise les orbitales **Mn-3d** en un triplet d'orbitales t_{2g} de faible énergie (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) et un doublet d'orbitales e_g de haute énergie ($d_{x^2-y^2}$, $d_{3z^2-r^2}$). Cette division ou dégénérescence est partiellement due aux différentes répulsions électrostatiques, qui sont très fortes pour les états e_g qui pointent directement aux atomes **Sb**. Dans le cas des électrons majoritaires, les orbitales **Mn-3d** sont décalées vers des faibles énergies et forment un orbital **3d** commun avec **Ni-3d**. Tandis que pour les électrons minoritaires, les orbitales **Mn-3d** sont décalées vers des hautes

énergies et sont inoccupées, d'où la formation, autour du niveau de Fermi E_F , d'un gap d'énergie qui sépare les orbitales liantes occupées d aux orbitales anti-liantes inoccupées d . Par suite, le composé **NiMnSb** est un demi-métal avec un gap à E_F pour électrons minoritaires et une densité d'état (**DOS**) métallique autour du niveau de Fermi pour les électrons majoritaires.

I.6. Application des alliages Heusler pour les dispositifs magnétorésistances :

La découverte de l'effet de magnétorésistance géante (**GMR**) dans les multicouches et sandwiches magnétiques en 1986 par P. Grünberg et A. Fert [59, 60] a révolutionné le domaine de la technologie de l'information. Pour cette découverte exceptionnelle, ils ont reçu le prix Nobel de physique en 2007.

Aujourd'hui, nous sommes en contact avec la spintronique dans notre vie quotidienne, par les vanes de spin basées sur l'effet **GMR**, qui sont utilisées dans les disques durs magnétiques. Dans une telle vane de spin, deux couches magnétiques prennent en sandwich une très mince entretoise métallique non magnétique. Si l'aimantation des deux couches ferromagnétiques est alignée dans la direction parallèle, la résistance du dispositif est faible, tandis que la résistance est élevée, si les couches ferromagnétiques sont alignées antiparallèlement.

En haut de la **figure (II.13)** un exemple d'un tel système **Fe-Cr-Fe** multicouche est présenté [60]. En appliquant un champ magnétique, la résistivité de ces empilements peut être diminuée par des ordres de grandeur. En fonction de l'épaisseur des couches d'espacement **Cr**, l'échange entre les couches de couplage entre les couches de **Fe** passe d'un état ferromagnétique (parallèle) à un état antiferromagnétique (anti-parallèle).

Les mesures de la résistivité électrique montrent qu'un échange antiferromagnétique conduit à une forte résistance, qui peut être modifiée en appliquant des champs magnétiques externes. La résistivité diminue lorsque la configuration de l'aimantation dans les couches voisines de **Fe** est changée de l'état antiparallèle à l'état parallèle. Les électrons orientés de spin des couches de **Fe** sont accélérés par un champ électrique appliqué, jusqu'à ce qu'ils rencontrent un centre de diffusion. À condition que l'épaisseur de la couche intermédiaire soit inférieure à la longueur de cohérence, l'électron arrive à l'interface de la couche ferromagnétique voisine, portant toujours son orientation de spin initiale. Dans le cas des couches ferromagnétiques couplées de **Fe**, nous avons une forte probabilité pour que l'électron entre dans la couche adjacente, grâce à l'orientation de spin correspondante. Si le

couplage d'échange est antiferromagnétique, les électrons sont fortement dispersés à l'interface, résultant en une résistance élevée. Le ratio de magnéto-résistance d'une multicouche **Fe-Cr-Fe** atteint 79% à 4 K et 20% à la température ambiante pour des systèmes avec une couche **Cr** d'épaisseur 9 Å [60].

D'autre part, une tête de lecture ou un dispositif de détection magnétique est constitué d'un matériau de film mince multicouche avec une alternance de métaux ferromagnétiques et non magnétiques. En fait, **IBM** a introduit ces appareils en 1997 [61]. Dans un dispositif **GMR** le courant peut circuler soit d'une façon perpendiculaire aux interfaces (**CPP**, current-perpendicular-to-plane), ou parallèlement aux interfaces (**CIP**, current-inplane).

La **GMR** a été découverte dans une configuration **CIP**, mais la configuration **CPP** montre des effets encore plus importants. Une vanne de spin est constituée de deux couches ferromagnétiques prenant en sandwich une couche de métal non magnétique mince. L'une des couches magnétiques est «épinglée» par un matériau antiferromagnétique, et est donc insensible aux champs magnétiques modérés, la seconde couche est "libre", c'est à dire son aimantation peut être orientée par l'application de petits champs magnétiques.

Les vannes de spin **GMR** ont conduit à une augmentation spectaculaire de la densité de stockage, mais le développement des nouvelles technologies avec des vitesses incroyablement élevées, l'ère de la **GMR** est remplacée par des dispositifs à effet tunnel dépendant du spin. Le remplacement de l'entretoise métallique par un cordon de matériau isolant résulte en une augmentation de la magnéto-résistance par un facteur de 10 par rapport aux vannes de spin **GMR**. Comme l'effet est basé sur l'effet tunnel des électrons à travers une barrière isolante, ces nouveaux appareils sont connus comme des jonctions tunnel magnétiques (**MTJs**) ou appareils à magnéto-résistance tunnel (**TMR**) **figure (II.13)** [62].

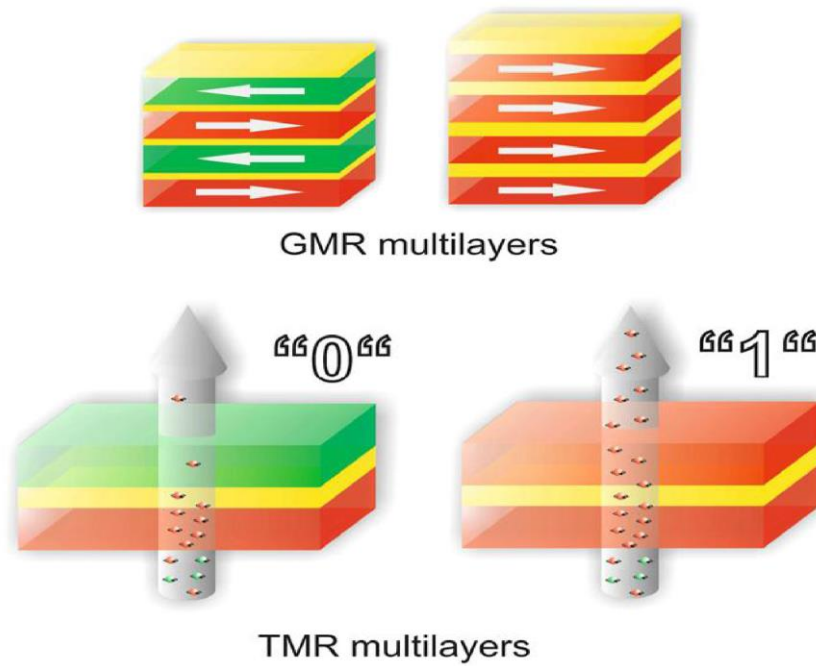


Figure (II.13) : Illustration des dispositifs de base pour la spintronique. Dans la partie supérieure, des multicouches **GMR**. Dans la partie inférieure, un dispositif **TMR**.

Le fait intéressant, le but ultime de la spintronique repose sur quelques points, c'est-à-dire un dispositif tunnel avec un effet de magnétorésistance de plusieurs milliers de pour cent, peut être atteint par deux techniques différentes. La première consiste à concevoir la barrière d'isolation, et l'autre à développer de nouveaux matériaux d'électrodes avec 100 % de polarisation de spin. Les candidats potentiels sont les oxydes ferromagnétiques demi-métalliques ainsi que des métaux ferromagnétiques demi-métalliques, tels que les composés Heusler. En particulier, les matériaux Heusler à base de **Co₂** ont été intensément étudiés en raison de leur fort potentiel de nouveaux matériaux d'électrodes dans des dispositifs spintroniques, tels que les jonctions tunnel magnétiques (**MTJs**) [63, 64], les appareils à magnétorésistance géante (**GMR**) [65, 66], et pour l'injection de spin des électrodes ferromagnétiques dans les semi-conducteurs [67].

Références

1. Casper, F., et al., *half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications. Semiconductor science and technology*, 2012. 27(6): p. 063001.
2. Bartholomé, K., et al., *Thermoelectric modules based on half-Heusler materials produced in large quantities. Journal of electronic materials*, 2014. 43(6): p. 1775-1781.
3. Heusler, F., *Über magnetische manganlegierungen. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 1903. 5: p. 219.
4. Bradley, A.J. and J. Rodgers, *The crystal structure of the Heusler alloys. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing papers of a mathematical and physical character*, 1934. 144(852): p. 340-359.
5. De Groot, R., et al., *New class of materials: half-metallic ferromagnets. Physical review letters*, 1983. 50(25): p. 2024.
6. Yanase, A. and K. Siratori, *Band structure in the high temperature phase of Fe₃O₄. Journal of the Physical Society of Japan*, 1984. 53(1): p. 312-317.
7. Zhang, Z. and S. Satpathy, *Electron states, magnetism, and the Verwey transition in magnetite. Physical Review B*, 1991. 44(24): p. 13319.
8. Schwarz, K., *CrO₂ predicted as a half-metallic ferromagnet. Journal of Physics F: Metal Physics*, 1986. 16(9): p. L211.
9. Park, J.-H., et al., *Direct evidence for a half-metallic ferromagnet. Nature*, 1998. 392(6678): p. 794-796.
10. Kandpal, H.C., G.H. Fecher, and C. Felser, *Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based Heusler compounds. Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007. 40(6): p. 1507.
11. Trudel, S., et al., *Magnetic anisotropy, exchange and damping in cobalt-based full-Heusler compounds: an experimental review. Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010. 43(19): p. 193001.
12. Hirohata, A., et al., *Heusler alloy/semiconductor hybrid structures. Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2006. 10(2): p. 93-107.

13. Schuster, H., et al., *Investigations on neutron diffraction of the phases LiAlSi and LiAlGe*. *Z. Naturforsch., B*, 1976. 31(11): p. 1540-1541.
14. Sebastian, C.P., et al., *Crystal chemistry and spectroscopic properties of ScAuSn, YAuSn, and LuAuSn*. *Solid state sciences*, 2006. 8(5): p. 560-566.
15. Ritchie, L., et al., *Magnetic, structural, and transport properties of the Heusler alloys Co₂MnSi and NiMnSb*. *Physical Review B*, 2003. 68(10): p. 104430.
16. Nishino, Y., et al., *Semiconductorlike behavior of electrical resistivity in Heusler-type Fe₂VAl compound*. *Physical review letters*, 1997. 79(10): p. 1909.
17. Amira, B., *MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADIMIQUE*.
18. Dai, X., et al., *New quaternary half metallic material CoFeMnSi*. *Journal of Applied Physics*, 2009. 105(7): p. 07E901.
19. Alijani, V., et al., *Quaternary half-metallic Heusler ferromagnets for spintronics applications*. *Physical Review B*, 2011. 83(18): p. 184428.
20. Miura, Y., K. Nagao, and M. Shirai, *Atomic disorder effects on half-metallicity of the full-Heusler alloys Co₂(Cr_{1-x}Fe_x)Al: A first-principles study*. *Physical Review B*, 2004. 69(14): p. 144413.
21. Picozzi, S., A. Continenza, and A.J. Freeman, *Role of structural defects on the half-metallic character of Co₂MnGe and Co₂MnSi Heusler alloys*. *Physical Review B*, 2004. 69(9): p. 094423.
22. Webster, P. and K. Ziebeck, *Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements, Part 2 (Landolt-Börnstein New Series Group III vol 19/c) ed HRJ Wijn*, 1988, Berlin: Springer.
23. Nowotny, H. and W. Sibert, *Ternäre Valenzverbindungen in den Systemen Kupfer (Silber)-Arsen (Antimon, Wismut)-Magnesium*. *Z. Metallkd*, 1941. 33: p. 391-394.
24. Villars, P. and L. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Compounds*, 1991, Materials Park, Ohio, USA: American Society for Metals.
25. Nuss, J. and M. Jansen, *Zur Abgrenzung der PbFCl- und Cu₂Sb-Strukturfamilien: Neubestimmung und Verfeinerung der Kristallstrukturen von CuMgSb, Cu₂Sb und CuMgAs*. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2002. 628(5): p. 1152-1157.
26. Heusler, F., W. Starck, and E. Haupt, *Über magnetische maganlegierun*. *Verh. DPG*, 1903. 5: p. 220.

27. Heusler, O., *Crystal structure and the iron magnetism of manganese-aluminium-copper alloys*. *Ann. Phys*, 1934. 19: p. 155-201.
28. Pušelj, M. and Z. Ban, *The crystal structure of TiCuHg₂*. *Croatica Chemica Acta*, 1969. 41(2): p. 79-83.
29. Surikov, V., V. Zhordochkin, and T.Y. Astakhova, *Hyperfine fields in a new Heusler alloy Mn₂CoSn*. *Hyperfine Interactions*, 1990. 59(1): p. 469-472.
30. Lakshmi, N., A. Pandey, and K. Venugopalan, *Hyperfine field distributions in disordered Mn₂CoSn and Mn₂NiSn Heusler alloys*. *Bulletin of Materials Science*, 2002. 25(4): p. 309-313.
31. Graf, T., C. Felser, and S.S. Parkin, *Simple rules for the understanding of Heusler compounds*. *Progress in solid state chemistry*, 2011. 39(1): p. 1-50.
32. Skovsen, I., et al., *Multi-temperature synchrotron PXRD and physical properties study of half-Heusler TiCoSb*. *Dalton transactions*, 2010. 39(42): p. 10154-10159.
33. Bacon, G. and J. Plant, *Chemical ordering in Heusler alloys with the general formula A₂BC or ABC*. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 1971. 1(4): p. 524.
34. Graf, T., et al., *Crystal structure of new Heusler compounds*. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2009. 635(6-7): p. 976-981.
35. Bainsla, L. and K. Suresh, *Equiatomic quaternary Heusler alloys: A material perspective for spintronic applications*. *Applied Physics Reviews*, 2016. 3(3): p. 031101.
36. Webster, P.J., *Heusler alloys*. *Contemporary Physics*, 1969. 10(6): p. 559-577.
37. Galanakis, I., P. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys*. *Physical Review B*, 2002. 66(17): p. 174429.
38. Kübler, J., A. William, and C. Sommers, *Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys*. *Physical Review B*, 1983. 28(4): p. 1745.
39. Picozzi, S., A. Continenza, and A.J. Freeman, *Co₂MnX (X= Si, Ge, Sn) Heusler compounds: An ab initio study of their structural, electronic, and magnetic properties at zero and elevated pressure*. *Physical Review B*, 2002. 66(9): p. 094421.
40. Moodera, J.S., et al., *Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions*. *Physical review letters*, 1995. 74(16): p. 3273.

41. HEHN, M., F. MONTAIGNE, and A. SCHUHL, Magnéto-résistance géante et électronique de spin. *Techniques de l'ingénieur. Electronique*, 2002. 3(E2135): p. 1-15.
42. Tuzcuoglu, H., *Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de Co₂FeAl*, 2014, Université Paris-Nord-Paris XIII.
43. Coey, J. and M. Venkatesan, half-metallic ferromagnetism: Example of CrO₂. *Journal of Applied Physics*, 2002. 91(10): p. 8345-8350.
44. Son, Y.-W., M.L. Cohen, and S.G. Louie, half-metallic graphene nanoribbons. *Nature*, 2006. 444(7117): p. 347-349.
45. Ishida, S., et al., Theoretical search for half-metallic films of Co₂MnZ (Z = Si, Ge). *Physica B: Condensed Matter*, 1998. 245(1): p. 1-8.
46. Inomata, K., et al., Structural and magnetic properties and tunnel magnetoresistance for Co₂(Cr, Fe)Al and Co₂FeSi full-Heusler alloys. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006. 39(5): p. 816.
47. Gercsi, Z. and K. Hono, Ab initio predictions for the effect of disorder and quaternary alloying on the half-metallic properties of selected Co₂Fe-based Heusler alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2007. 19(32): p. 326216.
48. Xu, X., et al. Electronic structures and the spin polarization of Heusler alloy Co₂FeAl surface. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2011. IOP Publishing.
49. Fang, C.M., G. De Wijs, and R. De Groot, Spin-polarization in half-metals. *Journal of Applied Physics*, 2002. 91(10): p. 8340-8344.
50. Slater, J.C., The ferromagnetism of nickel. *Physical review*, 1936. 49(7): p. 537.
51. Pauling, L., The nature of the interatomic forces in metals. *Physical review*, 1938. 54(11): p. 899.
52. Balke, B., et al., Rational design of new materials for spintronics: Co₂FeZ (Z= Al, Ga, Si, Ge). *Science and Technology of advanced Materials*, 2008. 9(1): p. 014102.
53. Galanakis, I., P. Dederichs, and N. Papanikolaou, Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys. *Physical Review B*, 2002. 66(13): p. 134428.
54. Kübler, J., *Theory of itinerant electron magnetism*. Clarendon, 2000, Oxford.
55. Fecher, G.H., et al., Slater-Pauling rule and Curie temperature of Co₂-based Heusler compounds. *Journal of Applied Physics*, 2006. 99(8): p. 08J106.

56. Kübler, J., *First principle theory of metallic magnetism. Physica B+ C*, 1984. 127(1-3): p. 257-263.
57. Miura, Y., M. Shirai, and K. Nagao, *First-principles study on half-metallicity of disordered Co₂ (Cr_{1-x}Fe_x) Al. Journal of Applied Physics*, 2004. 95(11): p. 7225-7227.
58. Galanakis, I., P. Mavropoulos, and P.H. Dederichs, *Electronic structure and Slater-Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles. Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006. 39(5): p. 765.
59. Grünberg, P., et al., *Layered magnetic structures: Evidence for antiferromagnetic coupling of Fe layers across Cr interlayers. Physical review letters*, 1986. 57(19): p. 2442.
60. Baibich, M.N., et al., *Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices. Physical review letters*, 1988. 61(21): p. 2472.
61. Ball, P., *Meet the spin doctors...*, 2000, Nature Publishing Group.
62. Moodera, J.S., J. Nassar, and G. Mathon, *Spin-tunneling in ferromagnetic junctions. Annual Review of Materials Science*, 1999. 29(1): p. 381-432.
63. Inomata, K., et al., *Large tunneling magnetoresistance at room temperature using a Heusler alloy with the B2 structure. Japanese journal of applied physics*, 2003. 42(4B): p. L419.
64. Kämmerer, S., et al., *Co₂ Mn Si Heusler alloy as magnetic electrodes in magnetic tunnel junctions. Applied physics letters*, 2004. 85(1): p. 79-81.
65. Yakushiji, K., et al., *Current-perpendicular-to-plane magnetoresistance in epitaxial Co₂ Mn Si/ Cr/ Co₂ Mn Si trilayers. Applied physics letters*, 2006. 88(22): p. 222504.
66. Nikolaev, K., et al., *"All-Heusler alloy" current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance. Applied physics letters*, 2009. 94(22): p. 222501.
67. Dong, X., et al., *Spin injection from the Heusler alloy Co₂ MnGe into Al_{0.1} Ga_{0.9} As/ GaAs heterostructures. Applied physics letters*, 2005. 86(10): p. 102107.

CHAPITRE III

THÉORIE ET MÉTHODES DE CALCULS.

III.1. Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) est une des méthodes quantiques les plus couramment employées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination des grandeurs physiques et quantiques d'un système (et particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons), telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation ... etc. C'est une méthode dite de premier principe. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées. Pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience [1].

Le développement de la mécanique quantique a commencé au début du vingtième siècle (**XX^e**) avec la découverte de la quantification du rayonnement du corps noir par le physicien allemand Max Planck en passant par l'explication donnée par Albert Einstein sur le phénomène de l'effet photoélectrique. Après ce dernier phénomène et ses conséquences, le modèle atomique de Bohr (1913) [2, 3] constitue une révolution par l'application des idées de Planck et d'Einstein sur la quantification de l'énergie. L'atome devient un objet connaissable par la science. Il était devenu clair que la lumière présente une dualité onde-corpusculaire.

La résolution de l'équation de Schrödinger d'un système complexe, nécessite l'introduction de différents niveaux d'approximations. Les approximations communes aux deux méthodes **HF** et **DFT** sont l'approximation adiabatique de (Born-Oppenheimer) et l'approximation « orbitale ». L'approximation adiabatique permet de séparer le mouvement électronique du mouvement nucléaire. La deuxième approximation, découle du fait qu'on peut toujours ramener un système où les particules sont en interaction à un système où les particules sont indépendantes. Cette approximation se révèle dans la méthode de **HF** à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spinorbitales monoélectroniques, alors que dans la **DFT**, c'est la densité électronique du système qui est exprimée comme une somme des densités associées à chaque particule.

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

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions (noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique quantique exige la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \tag{III-1}$$

Où H est l'Hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et potentielle), aussi bien ceux apportés par les noyaux que ceux apportés par les électrons. E est l'énergie totale du cristal, et ψ est la fonction d'onde du système, elle contient toute l'information du système.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \dots, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \dots, \dots, \vec{R}_{N_\alpha}) \tag{III-2}$$

\vec{r}_i ($i = 1 \dots N_e$) représente les coordonnées des électrons, N_e est le nombre d'électrons et \vec{R}_i ($i = 1 \dots N_\alpha$) sont les coordonnées des noyaux, N_α est le nombre d'atomes dans le système.

L'opérateur Hamiltonien comprend toutes les formes d'énergie notamment :

1- L'énergie cinétique totale des électrons :

$$T_e = \sum_{i=0}^{N_e} T_i = \sum_{i=0}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right) \tag{III-3}$$

Avec m la masse de l'électron.

2- L'énergie cinétique totale des noyaux :

$$T_z = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha=0}^{N_{\alpha}} \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} \right) \tag{III-4}$$

Avec M_{α} la masse du noyau.

3- L'énergie d'interaction des électrons deux par deux: $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} U_{ij} \tag{III-5}$$

L'énergie d'interaction des noyaux deux par deux :

$$U_z = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^k \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^k U_{\alpha\beta} \quad (\text{III-6})$$

Z_α et Z_β sont les nombres atomiques des noyaux α et β

4- L'énergie d'interaction noyaux-électrons :

$$U_{ez} = - \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{\alpha=1}^{N\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} = \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{\alpha=1}^{N\alpha} U_{i\alpha} \quad (\text{III-7})$$

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

$$(T_e + T_z + U_e + U_z + U_{ez}) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad (\text{III-8})$$

Cette équation contient $3(Z + I) N_\alpha$ variables, et puisque on trouve dans un cm^3 d'un solide cristallin près de 10^{22} atomes, il est plus qu'évident que l'on ne saurait obtenir une solution car il s'agit d'un problème à N corps qui n'est résolu qu'en moyennant un certain nombre d'approximations, la première c'est l'approximation de Born-Oppenheimer (approximation adiabatique).

III.3. L'approximation de Born-Oppenheimer :

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur l'approximation Born-Oppenheimer [4]. Cette approximation consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus supérieure à celle des électrons. Ces électrons se trouvent à tout moment dans l'état fondamental correspondant à la position courante des noyaux, c.-à-d. pour des particules aussi rapides que le sont les électrons se sont les positions instantanées des noyaux qui importent. Quand aux noyaux, leur mouvement ne pourra être affecté par la position instantanée de chacun des électrons, ce n'est que la moyenne des mouvements de l'ensemble des électrons qui peut avoir de l'importance.

L'hypothèse la plus grossière que l'on pourrait faire est celle qui imposerait que les noyaux atomiques soient immobiles. En adoptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante, mais que l'on peut rendre nulle par un choix convenable de l'origine.

Compte tenu de ce que $T_z = 0$ et $U_z = 0$ nous pouvons définir une fonction d'onde ψ_e comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau Hamiltonien, c'est l'Hamiltonien des électrons qui est donné par:

$$H_e = T_e + U_e + U_{ez} \quad (\text{III-9})$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit:

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{III-10})$$

$$\left[\sum_{i=0}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right] \psi_e(\vec{r}, \vec{R}_\alpha^0) = E_e(\vec{R}_\alpha^0) \psi_e(\vec{r}, \vec{R}_\alpha^0) \quad (\text{III-11})$$

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

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

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction ψ . En outre, tous les termes de l'Hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree-Fock

III.4. L'approximation de Hartree :

L'approximation de Born-Oppenheimer montre que la fonction d'onde des électrons doit satisfaire aux équations (III-10):

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e$$

Cette équation ne peut-elle non plus ; être résolue à moins de la réduire à une équation concernant une seule particule, il faut donc trouver un moyen qui permettrait de tenir compte des interactions entre les électrons. Tout en substituant un système d'électrons indépendant à un système d'électrons en interaction [5].

Supposons que nous pouvons trouver un champ qui crée à l'emplacement de l'électron i un champ identique à celui produit par tous les autres électrons et désignons par Ω_i l'énergie

potentielle de l'électron dans ce champ. Il est évident que cette énergie ne dépend que des coordonnées de l'électron i considéré, $\Omega_i = \Omega_i(\vec{r}_i)$.

L'énergie d'interaction de toutes ces paires d'électrons du cristal peut être mise sous la forme d'une somme des termes Ω_i :

$$\frac{1}{2} \times \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rightarrow \sum_{i=1}^{Ne} \Omega(\vec{r}_i) \quad (\text{III-12})$$

L'énergie potentielle $\Omega_i(\vec{r}_i)$ d'un électron i dépend non seulement des mouvements de tous les autres électrons, mais indirectement de son propre mouvement. On peut déduire que le champ $\Omega_i(\vec{r}_i)$ non seulement détermine le mouvement de l'électron (i), mais il est à son tour une fonction.

Admettant que la valeur de ce champ soit déjà déterminée, nous pourrions alors mettre l'Hamiltonien H_e sous la forme.

$$H_e = \left[\sum_{i=1}^{Ne} \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{Ne} U_{ij} + \sum_{i\alpha} U_{i\alpha} \right] = \sum_{i=1}^{Ne} \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right) + \sum_{i=1}^{Ne} \Omega_i(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^{Ne} \left(\sum_{\alpha=1}^{N\alpha} U_{i\alpha} \right) = \sum_{i=1}^{Ne} H_i \quad (\text{III-13})$$

Où : H_i l'Hamiltonien correspondant à l'électron i :

$$H_i = \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right) + \Omega_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \quad (\text{III-14})$$

III.4.1. Formulation du potentiel effectif :

Le potentiel $U_i(\vec{r}_i)$ de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charge négative $\rho(\vec{r}')$ c'est-à-dire que l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(\vec{r})$ provenant de l'ensemble des électrons voisins, le potentiel résultant est exprimé par le terme direct, ce dernier effet est plus délicat apprendre en compte [5]:

$$U_i(\vec{r}_i) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (\text{III-15})$$

$U_i(\vec{r}_i)$ Le potentiel qui subit l'électron i dans le champ de tous les noyaux α .

$$\Omega_i(\vec{r}_i) = V_H(\vec{r}_i) = -e \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} \quad (\text{III-16})$$

$\Omega_i(\vec{r}_i)$ C'est le potentiel de Hartree. Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(\vec{r}_i) = \Omega_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \quad (\text{III-17})$$

Le terme (III.15) est à un seul centre en r , alors que (III.16) est à deux centre en r et r' . Nous en verrons la conséquence dans les approches suivantes.

III.4.2. L'équation d'onde dans l'approche de Hartree :

L'équation de Schrödinger pour un électron indépendant i s'écrit

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2\right) \psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{III-18})$$

Le terme $\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2$ correspond à l'énergie cinétique et $V_{eff}(\vec{r})$ est le potentiel effectif exprimé en (III-17).

Les fonctions propres $\psi_i(\vec{r})$ résultantes de la solution permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{III-19})$$

Ceci sous-tend bien le cycle auto-cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont interdépendantes. Un grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique.

III.5. L'approximation de Hartree-Fock :

Dans l'approximation de Hartree la description du système électronique incomplète. Ainsi peut-on présenter par la différence entre l'énergie du système multiélectronique réel et celle obtenue dans l'approximation de Hartree comme celle qui représente le restant des interactions électroniques. Une des interactions ainsi manquantes est l'échange [5, 6]. C'est l'effet qui exprime 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 :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots; \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{Ne}) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots; \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{Ne}) \quad (\text{III-20})$$

Où $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{Ne})$ est la fonction d'onde du système à N corps résultant de la combinaison linéaire de fonctions mono électroniques.

III.5.1. Le principe d'exclusion de Pauli et l'échange :

En 1930, Fock [6, 7] a montré que la fonction d'onde de Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli car elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconque. Il a corrigé ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde totale est donc remplacée par un déterminant de Slater de fonction mono-électronique et antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons.

Le principe d'exclusion de Pauli est la cause directe de cette antisymétrie. La conséquence essentielle est que le mouvement des paires d'électrons de même spin est corrélé [8]. On peut montrer l'antisymétrie de la fonction d'onde par une séparation spatiale entre les électrons de même spin d'un système à N électrons et cette fonction d'onde décrite par une combinaison linéaire de fonctions mono-électroniques avec en plus la prise en compte de l'antisymétrie de l'ensemble. Ceci ne peut être obtenu avec un produit de fonctions comme celui donné dans l'équation (III-1). Une généralisation permettant d'incorporer l'antisymétrie est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater [9].

$$\psi(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{N_e}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \dots & \psi_1(\vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) \\ \psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \dots & \psi_2(\vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_e(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_e(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \dots & \psi_e(\vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) \end{vmatrix} \quad (\text{III-21})$$

Où N_e est le nombre d'électrons, S (le spin) représente σ_i et ψ_i est la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales \vec{r}_i du spin des électrons σ_i .

Ce déterminant comprend des fonctions d'onde mono électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree dans lesquelles des permutations de modulées par des poids ± 1 sont effectuées de manière à obéir à la règle d'exclusion de Pauli (III-21). Suivant une procédure variationnelle les équations de Hartree-Fock [5, 6] :

$$\begin{aligned} \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi_i(\vec{r}) + V_N(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) - \sum_j \int \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j^*(\vec{r}')\psi_j(\vec{r})\psi_j^*(\vec{r}) \\ = E_e \psi_e(\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{III-22})$$

Les équations de Hartree-Fock (III-22) diffèrent de celles de Hartree par le terme d'échange (dernier terme avant le signe d'égalité) avec une forme intégrale d'opérateur, il est non linéaire en ψ_i . La complexité ajoutée par la prise en compte de l'échange est considérable. Elle rend les calculs de type Hartree-Fock difficiles à mener pour des systèmes dépassant les petits ensembles de molécules.

On voit donc que l'Hamiltonien mono électronique contient un terme qui décrit l'interaction coulombienne classique entre électrons (terme de Hartree) et un terme purement quantique (terme d'échange) qui résulte de l'application du principe de Pauli, ce terme qui est attractif atténue le caractère répulsif des interactions coulombiennes entre électrons [10]. Il traduit le fait que deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même position. Ainsi chaque électron est entouré d'un trou d'échange qui maintient les autres électrons à une certaine distance, ce qui diminue la répulsion coulombienne et qui est une fonction décroissante de la distance entre particules ayant une charge de même signe. L'approximation de Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un seul corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons. C'est pourquoi il faut résoudre l'équation de Schrödinger de façon auto cohérente à partir d'un ensemble d'états initiaux, pour cela on procède de la façon suivante :

a- On suppose une distinction spatiale des électrons, ce qui détermine l'énergie d'interaction entre électrons ainsi que le potentiel de Hartree en tout point de l'espace.

b- On résout de façons cohérentes les équations mono électroniques (III.12).

- Pour cela on choisit une base initiale d'orbitales, généralement des orbitales atomiques ou ondes planes, à l'aide de cette base on calcule les potentiels d'interaction $V_H(\vec{r})$ et $V_X(\vec{r})$ que l'on introduit dans les équations mono électronique.
- La résolution, des équations mono électroniques est alors possible et fournit une deuxième fonction mono électroniques à partir desquelles on réévalue les termes $V_H(\vec{r})$ et $V_X(\vec{r})$.
- On réitère la procédure jusqu'à ce que l'on obtienne une fonction, mono électroniques ainsi que les valeurs propres qui n'évoluent plus (valeurs stationnaires).

c- On calcule alors l'énergie totale du système d'atomes de façon à minimiser cette énergie totale.

Cette méthode qui est assez lourde, n'est pas pour autant exacte. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonction beaucoup plus étendues que celui couvert par un déterminant de Slater [10]. Ainsi en utilisant la fonction d'essai (III-22) on ne peut espérer qu'à obtenir une borne supérieure de l'énergie de l'état fondamental. On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant ψ comme une somme de déterminants de Slater cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

III.6. La théorie de la fonctionnelle de la densité :

La théorie de la fonctionnelle de la densité, **DFT** 'Density Functional Theory', est l'une des méthodes les plus largement utilisées dans les calculs ab initio de la structure d'atomes, de molécules, de cristaux et de surfaces. Une première approche a été proposée par Thomas et Fermi dans les années 1920 [11, 12]. Un pas important a été franchi dans l'étude de la structure électronique avec la formulation de cette théorie par Hohenberg et Kohn [10].

III.6.1. L'approximation de Thomas-Fermi :

Au début des années 1920, Lewellyn Thomas et Enrico Fermi [11, 12] ont proposé d'utiliser la densité électronique notée $\rho(\mathbf{r})$ qui ne dépend que de **3** variables à la place de la fonction d'onde qui dépend de **3N** variables pour déterminer les propriétés d'un système de **N** électrons. Pour les systèmes magnétiques, lorsque les deux orientations de spin (**up** et **down**) sont présent en compte, la densité électronique ne dépend que de **6** variables tandis que la fonction d'onde dépend de **6N** variables.

La théorie de Thomas et Fermi est une véritable théorie de la fonctionnelle de la densité. En ce sens que toutes ces contributions à l'énergie électronique totale (cinétique aussi bien qu'électrostatique) sont exprimées en termes de la densité électronique, elle subdivise le système inhomogène en petite boites en volumes élémentaires d^3r , dans les quelles les électrons ont un comportement d'un gaz homogène de densité constante. L'énergie de l'état fondamental E^{TF} s'obtient en minimisant ρ suivant [8] :

$$E^{TF}(\rho) = A_0 \int_{R^3} \rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}} \cdot d\vec{r} + \int_{R^3} V(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}) \cdot d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint_{R^3 R^3} \frac{\rho(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \cdot d\mathbf{r} \cdot d\mathbf{r}' \quad (\text{III-23})$$

Avec A_0 est une constante.

Le premier terme serait l'énergie exacte d'un gaz d'électron non interagissant. Lorsque l'on considère un système avec noyau [4], il devient alors nécessaire d'introduire une correction. Ce que fait Von Weizsäcker en 1935 permettant ainsi la stabilité des molécules [8].

$$E^{TFW} = E^{TF}[\rho] + A_2 \int_{R^3} |\nabla \cdot \sqrt{\rho}|^2 \cdot dr \quad (\text{III-24})$$

Cette idée forme la base de la méthode de Tomas-Fermi, il considère un système d'électrons en interaction dans un champ de Coulomb $V(\vec{r})$ gérée par ensemble de noyau fixé.

L'énergie totale du système se constitue de :

- L'énergie cinétique des électrons.
- Leur interaction coulombienne.
- Leur interaction avec noyaux.
- L'énergie d'échange et corrélation.

Pour simplifier l'écriture de cette énergie totale, la théorie a fait une approximation très draconienne, et représente l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme. On sait que l'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité ρ des électrons donnés comme suit [11, 12]:

$$E = 3(3\pi^2)^{2/3} \cdot \hbar^2 \cdot \rho^{3/5} / 10m \quad (\text{III-25})$$

III .6.2. L'approximation de Hohenberg et Kohn :

Au début des années 1960, Hohenberg-Kohn et Kohn-Sham [10, 13] publient deux articles qui donnent lieu à la naissance d'une nouvelle théorie nommée la théorie de la fonctionnelle de la densité **DFT**, basée sur les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn et les équations de Kohn-Sham.

Hohenberg et Kohn énoncent deux théorèmes s'appliquant à tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ décrit par l'hamiltonien :

L'Hamiltonien générale est écrit dans l'approximation de Born-Oppenheimer en négligeant les interactions entre les cœurs d'atomes. Il est composé de trois parties : L'énergie cinétique, le potentiel et l'interaction de Hartree.

$$H = T + V + U \quad (\text{III-26})$$

$$T = - \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \quad (\text{III-27})$$

$$V = \sum_{i=1}^n V_{ext}(\vec{r}_i) \quad (\text{III-28})$$

$$U = \sum_{i \neq j}^n V_{el-el}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (\text{III-29})$$

$$V_{el-el}(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = \left[\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] = \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{III-30})$$

Les deux premiers termes (cinétique et potentiel) sont à un seul centre alors que le troisième terme (interaction coulombienne) est à deux centres. Cette remarque verra son importance dans la suite du développement.

Premier Théorème :

Pour un système à plusieurs électrons en interaction dans un potentiel externe V_{ext} , l'énergie totale de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ représentée comme suit:

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) \cdot V_{ext}(\vec{r}) \cdot d^3r \quad (\text{III-31})$$

$$F(\rho) = \langle \varphi | u + T | \varphi \rangle \quad (\text{III-32})$$

T et u sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter particulaire qui ne dépend pas du potentiel extérieur.

On fait appel à l'approximation de Hartree, on trouve :

$$F[\rho] = T[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \cdot d^3r \cdot d^3r' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III-33})$$

$F[\rho(\vec{r})]$: est une fonctionnelle universelle inconnue a cause du 3^{ème} terme de l'égalité $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$

Touts les autres quantités peuvent être calculés exactement parce qu'elles correspondent a un terme précédemment d'écrits (III-30) pour la partie énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ et celle de répulsion colombienne (terme Hartree) :

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \cdot d^3r \cdot d^3r' \quad (\text{III-34})$$

Le troisième terme de l'égalité dans (III-33) c'est l'énergie d'échange corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ apparaît comme la différence entre la vraie énergie cinétique et celle d'un gaz d'électrons sans interaction et celle de Hartree, d'autre part, comprenant ainsi toutes les contributions multi-corps.

Deuxième théorème :

Ce théorème montre que la fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité des particules de l'état fondamental [14].

$$E(\rho_0) = \min. E(\rho) \quad (\text{III-35})$$

La vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E(\rho)$, et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

$$\left. \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{\rho_0} = 0 \quad (\text{III-36})$$

Pour un potentiel externe V_{ext} et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

Selon les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, la résolution de l'équation de Schrödinger consiste à chercher la minimisation de $E[\rho(\vec{r})]$:

$$\frac{\delta E}{\delta \rho(\vec{r})} = 0 \quad (\text{III-37})$$

En appliquant la contrainte de conservation du nombre total de particules :

$$\int \rho(\vec{r}). d\mathbf{r} = N \quad (\text{III-38})$$

Ce problème peut être résolu en faisant appel aux multiplicateurs de Lagrange [15] :

$$G[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}). d\mathbf{r} - N \quad (\text{III-39})$$

La contrainte devient dans ce cas :

$$G[\rho(\vec{r})] = 0 \quad (\text{III-40})$$

Et si l'on introduit une fonction auxiliaire $A[\rho(\mathbf{r})]$ telle que:

$$A[\rho(\vec{r})] = E[\rho(\vec{r})] - \mu G[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III-41})$$

Où μ est un multiplicateur de Lagrange, le problème à résoudre devient [15] :

$$\delta A[\rho(\mathbf{r})] = \int \frac{\delta A[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \delta \rho d\mathbf{r} = 0 \quad (\text{III-42})$$

Soit :

$$G[\rho(\mathbf{r})] = \delta \{E[\rho(\mathbf{r})] - \mu [\int \rho(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} - N]\} = 0 \quad (\text{III-43})$$

Il faut alors calculer la dérivée fonctionnelle de $A[\rho(\mathbf{r})]$:

$$\begin{aligned} \frac{\delta A[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} &= \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left\{ E[\rho(\mathbf{r})] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} - N \right] \right\} = \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} - \mu \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \int \rho(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} \\ &= \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} - \mu \end{aligned} \quad (\text{III-44})$$

Si l'on remplace cette dernière expression dans l'expression de $\delta A[\rho(\mathbf{r})]$, il vient :

$$\delta A[\rho(\mathbf{r})] = \int \left[\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} - \mu \right] \delta \rho \cdot d\mathbf{r} = 0 \quad (\text{III-45})$$

$$G[\rho(\mathbf{r})] = 0 \Leftrightarrow \int \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \delta \rho d\mathbf{r} = \int \mu \delta \rho d\mathbf{r} \quad (\text{III-46})$$

$$\Leftrightarrow \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \mu \quad (\text{III-47})$$

Il reste alors à calculer la dérivée fonctionnelle de $E[\rho(\mathbf{r})]$. D'après l'équation (III.33), cette dérivée fonctionnelle s'exprime selon :

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{III-48})$$

En remplaçant l'équation (III-47) dans l'expression (III-48), on obtient l'équation suivante :

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{III-49})$$

Dans laquelle la quantité représente le potentiel chimique du système. Cette équation de type Euler-Lagrange, constitue l'équation fondamentale du formalisme **DFT**.

L'analyse menée ci-dessus a permis de souligner le fait que la connaissance de la fonctionnelle $F[\rho]$ suffirait à déterminer l'énergie totale du système ainsi que ses propriétés à l'état fondamental. Cependant, cette fonctionnelle demeure inconnue à l'heure actuelle de façon exacte. Il est par conséquent nécessaire de recourir à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn et Sham établies dans l'objectif de fournir les fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

III.6.3. Les équations de Kohn-Sham :

Les équations de Kohn-Sham publiées en 1965 [13], ont permis de faire de la **DFT** un outil pratique pour obtenir l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique. Kohn et Sham remplacent le système réel d'électrons en interaction dans un potentiel externe par un autre système fictif d'électrons non-interagissant baignons dans un potentiel effectif, dont les deux systèmes ont la même densité $\rho(\mathbf{r})$.

Kohn et Sham[16] ont considéré un tel système (de référence) dont l'Hamiltonien :

$$H_s = T + V \tag{III-50}$$

$$H_s = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\nabla_i^2}{2} + V_s(\vec{r}_i) \right] \tag{III-51}$$

Ne contient pas de termes de répulsion électron-électron. Dans ce schéma, l'état fondamental ψ_s correspond à un déterminant de Slater

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{N}} \mathit{det}[\psi_1 \psi_2 \dots \dots \dots \psi_N] \tag{III-52}$$

Obtenu en remplissant, selon le principe d'exclusion de Pauli, l'orbital correspondant aux états propres définis par l'équation de Schrödinger

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} + V_s(\vec{r}_i) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \tag{III-53}$$

Ainsi, la densité correspondante est donnée par

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \tag{III-54}$$

Et l'énergie cinétique est

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i \left| \frac{-\nabla_i^2}{2} \right| \psi_i \rangle \quad (\text{III-55})$$

$T_s[\rho]$ Ne représente pas la vraie (exacte) fonctionnelle énergie cinétique. Kohn et Sham [16] ont résolu le problème de façon à faire correspondre $T_s[\rho]$ à l'énergie cinétique exacte. Ces auteurs ont défini une fonctionnelle $T_{xc}[\rho]$, qui correspond à l'échange corrélation, par :

$$F[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r \cdot d^3r' + E_{xc}[\rho] \quad (\text{III-56})$$

D'après les équations (III-31) et (III-32)

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + W_{ee}[\rho] \quad (\text{III-57})$$

Avec $W_{ee}[\rho]$: c'est la partie non classique de l'interaction électron-électron.

Cela signifie que la fonctionnelle énergie d'échange -corrélation contient la différence entre $T[\rho]$ et $T_s[\rho]$, vraisemblablement assez petite, et la partie non classique de l'interaction électron-électron.

En appliquant le principe variationnel à l'équation (III.24) avec la définition de $F[\rho]$ dans l'équation (III-31) et (III-33) on trouve:

$$\frac{\delta \varepsilon[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{III-58})$$

Si on compare l'équation (III-58) ci-dessus à l'équation similaire pour un système d'électrons non interagissant, se déplaçant dans un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$.

$$\frac{\delta \varepsilon[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{eff}(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{III-59})$$

On trouve que les deux équations sont identiques sous la condition

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{III-60})$$

Ainsi, la densité d'électrons qui satisfait l'équation (III-59) peut être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger à un électron, correspondant à des électrons non interagissant se déplaçant dans le potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$.

$$H_s \psi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{III-61})$$

Tel que :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2$$

Où la somme est sur les N états occupés dans le cas à une particule.

Les équations (III-61) et (III-62) doivent être résolues de façon auto-cohérente, i.e. la densité $\rho(\vec{r})$ doit correspondre au potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$ exact. L'énergie de l'état fondamental est, donc, donnée par [15] :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_H(\vec{r}) + V_{ion}(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{III-62})$$

$\psi_i(\vec{r})$: La fonction d'onde de l'électron i

$V_{ion}(\vec{r})$: représente le potentiel ionique.

$V_H(\vec{r})$: représente le terme de Hartree.

$$\text{Avec} \quad V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{III-63})$$

$V_{XC}(\vec{r})$: est le potentiel d'échange-corrélation.

L'opérateur H_s , défini par les équations (III-61), est appelé Hamiltonien de Kohn-Sham. Seule la somme de ses valeurs propres ε_i , a une signification comme étant une partie de l'expression de l'énergie totale de l'état fondamental.

Cependant, déterminer la fonctionnelle $F[\rho]$ de l'équation (III-56) ou la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ de façon exacte est équivalent à trouver la solution exacte du problème à N électrons, impossible jusqu'à maintenant. Ainsi, le but est de trouver des approximations judicieuses, pour cette fonctionnelle, qui peuvent en même temps aboutir à des procédures pratiques et simples.

Les équations (III-61) et (III-62) de Kohn-Sham ont la même forme que celle de Hartree, mais sont beaucoup plus pratiques et restent convenables pour encore plus d'amélioration chaque fois qu'une approximation meilleure est utilisée pour E_{xc} . De plus, elles pourraient donner les valeurs exactes de ρ et de ε si E_{xc} était connue avec précision.

III.6.3. 1. Solution des équations de Kohn-Sham :

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour représenter la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, le potentiel $V(\mathbf{r})$ et les orbitales de Kohn-Sham.

L'Hamiltonien de Kohn-Sham :

$$H_{K-S} = V_{XC} + V_{ext} - \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (\text{III-64})$$

L'équation de Schrödinger s'obtient comme suivant :

$$|H_{KS}\psi_i\rangle = |E_i\psi_i\rangle \quad (\text{III-65})$$

Les différentes méthodes de calcul de la structure électronique et qui sont fondés sur la DFT peuvent être classifiées selon les représentations utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn-sham. Ces dernières sont décrites par :

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{III-66})$$

$\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$: sont les fonctions de base

C_{ij} : Les coefficients de développement.

La résolution de l'équation de Kohn-Sham consiste alors à déterminer les coefficients C_p^m

Ayant choisi une base et une valeur finie de P , l'équation (III-64) se transforme sous la forme séculaire :

$$S_g = \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle [\langle \phi_i^b | \hat{H} | \phi_j^b \rangle - \epsilon \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle] \begin{bmatrix} C_1^m \\ \vdots \\ C_p^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{III-67})$$

Dans laquelle apparaissent les éléments de matrice de l'Hamiltonien H mono-particules et les éléments de la matrice de recouvrement S , c'est-à-dire :

$$(H_g - \epsilon_i S_g) C_p^i = 0 \quad (\text{III-68})$$

$$H_g = \langle \phi_i^b | \hat{H} | \phi_j^b \rangle \quad (\text{III-69})$$

$$S_g = \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle \quad (\text{III-70})$$

Ou $\phi_m(\mathbf{r})$ sont les fonctions formant la base et les C_{ij} les coefficients du développement.

Pour un solide, ces équations doivent être résolues pour chaque point k dans la zone de Brillouin irréductible. La fonction propre est approchée de façon d'autant plus précise que la valeur de P est importante mais le temps de diagonalisation de la matrice est également d'autant plus élevé. La résolution des équations de Kohn-Sham pour les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution de ces équations se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la **figure (III-1)**. on commence d'abord par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} , construire à partir d'une superposition de densités atomiques:

$$\rho_{in} = \rho_{cristal} = \sum_{at} \rho_{at} \quad (\text{III-71})$$

Ensuite, les orbitales sont occupées et une nouvelle densité est déterminée comme suit :

$$\rho_{out}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{III-72})$$

III.6.4. L'auto-cohérence dans les calculs :

Pour simplifier les calculs, on résout les équations de **K-S** pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la **figure (III-1)**, on commence par une densité d'essai ρ_{in} pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcule les équations de Kohn-Sham et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de Kohn-Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité ρ_{out} si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{III-73})$$

i : représente la i^{eme} itération.

α : un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à la convergence soit réalisée. On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après.

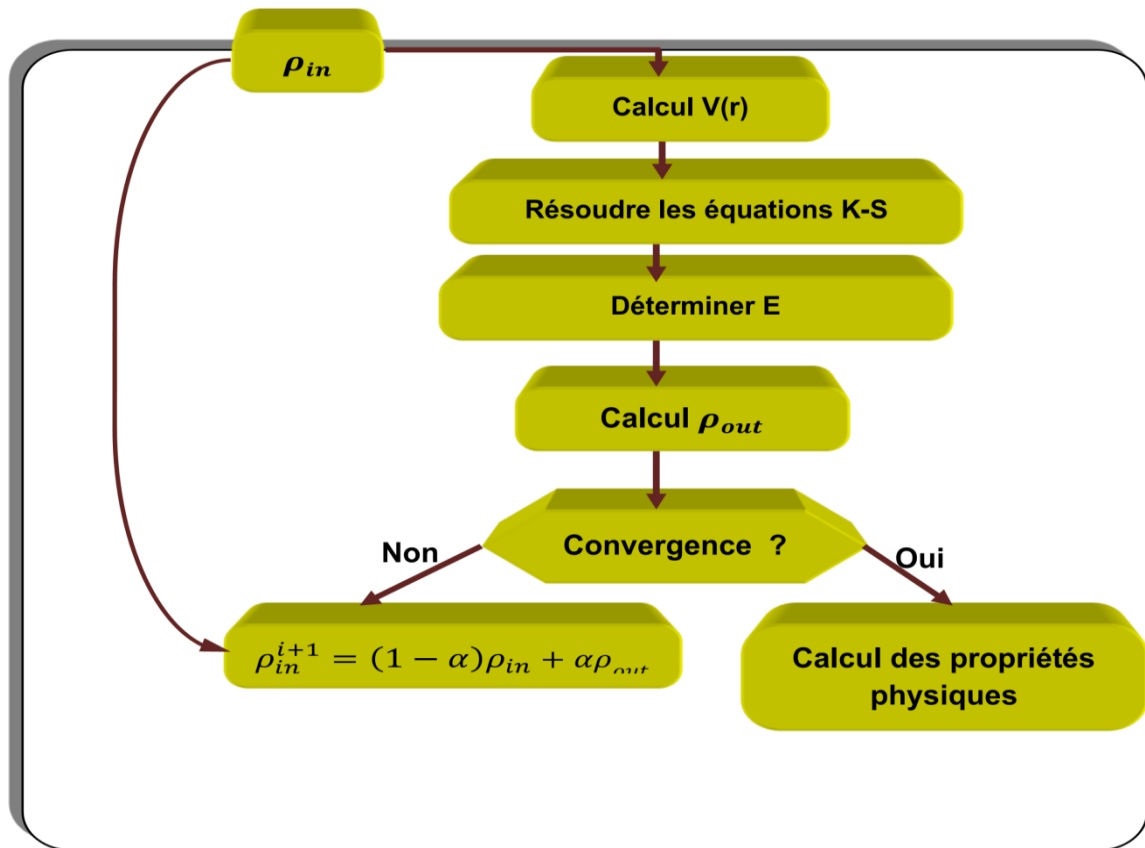


Figure (III-1) : Diagramme de la résolution des équations de Kohn-Sham [8]

III.6.5. L'énergie d'échange- corrélation :

Comme nous l'avons vu précédemment, la résolution des équations de Kohn-Sham dans le but de déterminer la structure électronique nécessite la connaissance du potentiel d'échange-corrélation, dont l'expression analytique reste malheureusement inconnue. Il est donc indispensable de donner une forme approchée. Nous allons présenter deux célèbres approximations permettant d'estimer ce fameux potentiel : l'approximation de la densité locale ou **LDA** et l'approximation du gradient généralisé ou **GGA**.

Le principe d'exclusion de Pauli et la corrélation inter-électronique jouent le rôle d'interdire la présence d'électron de spin $S(S = \pm 1/2)$ dans une même région de l'espace au moyen du trou d'échange-corrélation. Cette section qui précède le détail des fonctionnels est destinée à expliciter davantage les propriétés de cet espace d'échange-corrélation.

En termes de probabilité d'occupation spatiale, ceci s'écrit [15] :

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho\left(\frac{\mathbf{r}_1}{2}\right) \quad (\text{III-74})$$

L'équation (III-74) signifie que deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même position. L'élaboration des équations de Kohn et Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonction de la densité qui demeure inconnue le fait que la seule fonction d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. Pour résoudre les équations de Kohn et Sham diverses fonctionnelles d'échange – corrélation ont été envisagés. Les effets qui résultent des itérations entre les électrons sont de trois catégories: l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique. L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale, il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une problématique nulle de se trouver en même endroit, L'effet de corrélation désigne la répulsion entre les mouvements électroniques résultat de la répulsion inter-électronique coulombienne, il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électronique sont formulées en termes de particules indépendantes qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électron.

III.7. L'approximation de la densité locale (LDA) :

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

La fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est ainsi remplacée par celui d'un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$ [17].

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) E_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{III-75})$$

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

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

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III-76})$$

Avec $E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right]^{1/3}$ d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac [18]

Les calculs Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [17] ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises du $E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$. Ces valeurs ont été ensuite interpolées par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) et par Perdew et Zunger [19, 20] pour aboutir à une forme analytique de $E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$.

Rappelons que la **LDA** permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bande d'énergies interdites des semi-conducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à forts effets de corrélations (bandes **f** ou **d** étroites), l'approximation **LDA** ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolants de Mott-Hubbard ou isolants à transfert de charge sont prédits métalliques.

III.8. L'approximation de gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé (**GGA** : Generalized Gradient Approximations) [21, 22] apporte une amélioration par rapport à la **LDA**. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité $\rho(\vec{r})$ alors que dans l'approximation **GGA**, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale $\rho(\vec{r})$ et de son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{III-77})$$

$f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient.

Il existe plusieurs versions de la **GGA** les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (**PW91**) [23, 24] et Perdew, Burke et Ernzerhof [25, 26]. Dans de nombreux cas, l'approximation **GGA** permet d'obtenir de meilleurs résultats que la **LDA** pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules d'incompressibilité. Toutefois, les largeurs de bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs restent beaucoup trop faibles. Les systèmes à fortes corrélations (bandes **d** ou **f** étroites) sont mal décrits.

III.9. Les approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin :

Dans le cas des matériaux magnétiques, les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin : $\rho(\uparrow)$ qui est différente de $\rho(\downarrow)$ et qui représentent respectivement les densités électroniques de spin majoritaire et minoritaire. L'énergie d'échange et de corrélation est donnée par les expressions suivantes selon que les corrections de gradient sont introduites ou non:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\uparrow), \rho(\downarrow)] = \int \rho(\vec{r}) E_{xc}[\rho(\uparrow), \rho(\downarrow)] d\vec{r} \quad (\text{III-78})$$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\uparrow), \rho(\downarrow)] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\uparrow)(\vec{r}), \rho(\downarrow)(\vec{r}), \nabla\rho(\uparrow)(\vec{r}), \nabla\rho(\downarrow)(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{III-79})$$

III.10. Les approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec la correction de Hubbard (LDA+U et GGA+U) :

Le modèle d'Hubbard est un modèle appliqué en théorie de la matière condensée. Il décrit des fermions (généralement des électrons) sur un réseau (en général les atomes qui forment un solide), qui interagissent uniquement lorsqu'ils se trouvent sur le même site (c'est-à-dire sur le même atome). Ce modèle a été introduit en 1963 à peu près simultanément par John Hubbard.

Pour les systèmes à orbitales **d** ou **f** fortement localisées, la répulsion coulombienne effective intra-site entre électrons localisés, représentée par **U**, terme d'Hubbard, est fort devant la largeur de bande. La méthode **LDA** est alors insuffisante et les corrélations intra atomiques doivent être prises en compte. Les isolants de Mott Hubbard tels que les composés de métaux de transition de la fin de la série **3d**, de terres rares, ou d'actinides sont en effet obtenus métalliques en **LDA**.

Cette description erronée des systèmes à forte corrélation vient du fait que dans la méthode **LDA**, la densité de charge est définie par une occupation moyennée sur toutes les orbitales de même nombre quantique orbital *l*, le potentiel effectif mono électronique qui est une fonctionnelle de la densité de charge, est donc identique pour toutes les orbitales ayant la même valeur de *l*. Ceci viole la deuxième règle de Hund associée à la polarisation orbitale et responsable des moments locaux.

Les fortes interactions coulombiennes intra-site écrantées entre électrons \mathbf{d} ont été introduites selon l'approche désignée sous le nom de méthode **DFT+U** qui combine la méthode **DFT** (**LSDA** ou **GGA** avec polarisation du spin) avec un Hamiltonien de Hubbard H_{Hubbard} [27, 28]. Ainsi, nous avons utilisé une version de **DFT+U** simple, proposée par Dudarev et al. [29], basée sur un Hamiltonien de la forme :

$$H_{\text{Hubbard}} = \frac{U}{2} \sum_{m,m'} \mathbf{n}_{m(\uparrow)} \mathbf{n}_{m'(\downarrow)} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m \neq m'} \mathbf{n}_{m(\uparrow)} \mathbf{n}_{m'(\downarrow)} \quad (\text{III-80})$$

Où $\mathbf{n}_{m\uparrow}$ est l'opérateur qui donne le nombre d'électrons occupant une orbitale de nombre quantique magnétique $m(\uparrow)$ et de spin sur un site particulier. U est le paramètre de Hubbard moyenné sphériquement, qui décrit le coût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur un site particulier.

$$U = E(f^{n+1}) + E(f^{n-1}) - 2E(f^n) \quad (\text{III-81})$$

J représente l'énergie d'échange écrantée. U dépend de l'extension spatiale des fonctions d'onde et de l'écrantage, J est une approximation du paramètre d'échange de Stoner. Les paramètres U et J caractérisent la répulsion coulombienne intrasite.

L'Hamiltonien de Mott-Hubbard contient les contributions de l'énergie déjà comptabilisées par la fonctionnelle **DFT**. Après soustraction des termes comptés deux fois à l'énergie donnée par la méthode **DFT** classique, l'énergie de la fonctionnelle **DFT+U** en polarisation de spin de Dudarev et al. [29, 30] est obtenue :

$$E_{\text{DFT+U}} = E_{\text{DFT}} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m(\uparrow)} (\mathbf{n}_{m(\uparrow)} - \mathbf{n}_{m(\uparrow)}^2) \quad (\text{III-82})$$

Dans cette approche U et J n'interviennent pas séparément mais par leur différence ($U_{\text{eff}} = U - J$).

III.11. Méthode de calcul :

III.11.1. Introduction :

La **DFT** est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de Kohn-Sham. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elles les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (**LCAO**) [31], permettent de traiter les métaux de transition. Les méthodes des ondes planes orthogonalisées (**OPW**) et leurs dérivées [31, 32] applicables aux bandes de conduction de caractère « **s-p** » des métaux simples. Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (**APW**) [33]. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [34]: ondes planes augmentées linéarisées (**LAPW**) et orbitales «muffin-tin» linéarisées (**LMTO**), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : **FP-LAPW**), où aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge [35].

III.11.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Proposée pour la première fois par Slater en 1937 [33], la base des ondes planes augmentées (augmented plane waves : **APW**) comme fonction de base pour résoudre l'équation de Schrödinger à un électron [33, 36] qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham, dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. L'idée de cette méthode (**APW**) est que la cellule primitive illustrée sur la **figure (III-2)** est divisée en deux types de régions : région de cœur et région interstitielle, La région près du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (**S**) de rayon r_0 et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad \text{(III-83)}$$

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

C_G : Coefficients de développement.

$U_l(\mathbf{r})$: La solution régulière de l'équation suivante [37] :

$$\left\{ \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{d^2}{dr^2} + V(\mathbf{r}) - E_l \right\} rU_l(\mathbf{r}) = 0 \quad \text{(III-84)}$$

Où E_l : paramètre d'énergie.

$V(\mathbf{r})$: Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

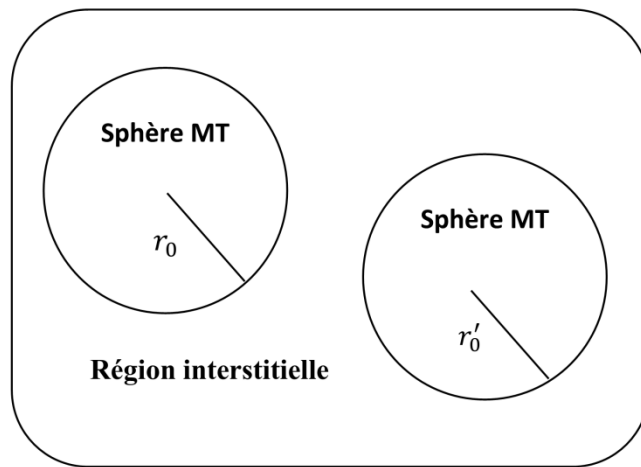


Figure (III-2): Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle [38].

Les fonctions radiales définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [33]. Comme le montre l'équation suivante :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad \text{(III-85)}$$

U_1, U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergies E_1 et E_2 respectivement.

Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que E_l est égale à la valeur propre E .

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau [33].

Pour assurer la continuité de la fonction $\varnothing(\vec{r})$ à la surface de la sphère **MT**, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [37], nous trouvons que:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(r_l)} \sum_G C_G j_l(|K + G|r_l) Y_{lm}^*(K + G) \quad \text{(III-86)}$$

j_l : La fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et r_l est son rayon, Ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et les paramètres d'énergie E_l sont des coefficients variationnels dans la méthode (**APW**). Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales.

Pour l'énergie E_l , Les fonctions **APW** sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec E_l est égale à la bande d'énergie indiquée par G . ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction $U_l(\mathbf{r})$ qui apparaît dans l'équation (III.83) est dépendante de E_l , et peut devenir nulle à la surface de la sphère **MT**, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode **APW**. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [34], ainsi que celui de Koelling et Abrman [35]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\varnothing(\vec{r})$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(\mathbf{r})$ et de leurs dérivés $\dot{U}_l(\mathbf{r})$ par rapport à l'énergie.

III.11.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (**FP-LAPW**) est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (**APW**) faites par Anderson. Elle fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins.

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions: la première région est la sphère du Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (**FP-LAPW**) possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales dans les sphères.

III.11.3.1. Les fonctions de base de la FP-LAPW :

Les fonctions de base dans les sphères **MT** pour un potentiel ayant une symétrie sphérique sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r) Y_{lm}(r)$ et leurs dérivés $\dot{U}_l(r) Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie.

Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode (**APW**) et la fonction $\dot{U}_l(r) Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante [37]:

$$\left\{ \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{d^2}{dr^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad \text{(III-87)}$$

La fonction d'onde s'écrit comme suit :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > r_0 \\ \sum_{lm} (A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad \text{(III-88)}$$

Où A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction U_l .

B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction \dot{U}_l .

Les fonctions (**FP-LAPW**) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode **APW**. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l comme suit [38]:

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad \text{(III-89)}$$

avec : $O(E - E_l)^2$ dénote l'erreur quadratique commise.

La méthode (**FP-LAPW**) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre $O(E - E_l)^4$ [37]. Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par un seul E_l . Dans le cas de l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique en deux parties.

III.11.4. Les rôles des énergies de linéarisation E_l :

Les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et dans les bandes d'énergie de l'ordre de $O(E - E_l)^4$, ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre E_l près du central de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres.

La raison de cet échec est décrite dans la présence et l'étendue de l'état du cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments en particulier: métal alcalin, les terres rares, récemment les métaux de transitions et les actinides.

Comme mentionné, les fonctions augmentées $U_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r})$ et $\dot{U}_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r})$ sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même l . Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles au choix de E_l . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes. Ces dernières sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère l de l'état de cœur. Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égal à l'énergie de l'état du cœur.

III.11.5. Construction des fonctions radiales :

Les fonctions de base dans la méthode ondes planes linéairement augmentée, sont des ondes planes dans la région interstitielle et sont égales aux fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition que les fonctions de base et leurs dérivées premières soient continues à la limite. Donc, la synthèse des fonctions de base dans cette méthode revient à déterminer:

- 1- les fonctions radiales $U_l(\mathbf{r})$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(\mathbf{r})$.
- 2- les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfient aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du Cutoff du moment angulaire l_{max} et pour la représentation du cutoff G_{max} des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon R_α . une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tels que $R_\alpha G_{max} = l_{max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour $R_\alpha G_{max}$ compris entre 7 et 9.

III.11.5.1. Les fonctions radiales non relativistes :

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales U_l sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et une énergie fixe E_l .

$$\left\{ \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{d^2}{dr^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad \text{(III-90)}$$

Où $V(r)$: est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT. La dérivée par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$ d'après [37] est :

$$\left\{ \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{d^2}{dr^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad \text{(III-91)}$$

La normalisation de $U_l(r)$ et de $\dot{U}_l(r)$ d'après [37] est donné :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad \text{(III-92)}$$

Avec le choix de la norme permet l'indication de rang pour lequel la linéarisation de l'énergie sera une bonne approximation. En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson [34].

$$\| \dot{U}_l \| \cdot |E_l - E| \leq 1 \quad \text{(III-93)}$$

Où E_l : est le paramètre d'énergie et E l'énergie des bandes. Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- 1- On divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.
- 2- On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).
- 3- On réduit la taille de la sphère. Donc, on réduit la norme de la dérivée.

Dans la suite, on va exposer les deux premières méthodes, la troisième option a été appliquée par Goedeker [39].

III.11.6. Résolution de l'équation de Poisson :

Le potentiel utilisé dans les équations de Khon Sham contient le terme d'échange et de corrélation, et le terme Coulombien .Le terme Coulombien est la somme du potentiel de Hartree et du potentiel nucléaire.

À l'aide de l'équation de Poisson. On peut déterminer le potentiel coulombien.

On a:

$$\nabla^2 V_c(\mathbf{r}) = 4\pi\rho(\mathbf{r}) \tag{III-94}$$

On peut résoudre cette équation dans le réseau réciproque. Pour faire cela Hamenn [35] et Weinert [40] ont proposé une méthode de résolution dite " pseudo-charge", elle est essentiellement basée sur les deux observations suivantes.

1- La densité de charge est continuée et varie lentement dans les régions interstitielles. Par contre, elle varié rapidement dans la région de cœur.

2- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle ne dépend pas seulement des charges dans cette région, mais aussi, des charges dans la région de cœur.

La densité de charge est décrite par une série de Fourier dans la région interstitielle comme suit :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho(\vec{\mathbf{G}}) e^{i\vec{\mathbf{G}}\vec{r}} \tag{III-95}$$

Le développement de la fonction de Bessel Je permet de calculer les ondes planes

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(\vec{\mathbf{G}}\vec{r}) d\vec{r} = \begin{cases} R^{l+3} \frac{J_l(\vec{\mathbf{G}}R)}{Gr} & \mathbf{G} \neq \mathbf{0} \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{l,0} & \mathbf{G} = \mathbf{0} \end{cases} \tag{III-96}$$

Alors :

$$e^{i\vec{\mathbf{G}}\vec{r}} e = 4\pi e^{i\vec{\mathbf{G}}\vec{r}_\alpha} \sum_{lm} i^l J_l(|\vec{\mathbf{G}}||\vec{r} - \vec{r}_\alpha|) Y_{lm}^*(\vec{\mathbf{G}}) Y_{lm}(\vec{r} - \vec{r}_\alpha) \tag{III-97}$$

Où r : est la coordonnée radiale.

r_α : est la position de la sphère.

Le potentiel coulombien devient :

$$V_c(\vec{G}) = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{G^2} \quad (\text{III-98})$$

En intégrant l'équation (III.26), on trouve :

$$V_{PW_e} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_V V_V^{PW}(r) K_V(r) \quad (\text{III-99})$$

Où : V_{PW} Le potentiel interstitiel.

Soit :

$$V_{PW}(r) = \sum_{lm} C_{lm} Y_{lm}(r) \quad (\text{III-100})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère **MT** par l'utilisation de la fonction de Green.

$$V_V(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right] + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^x dr' r'^{l+2} \rho_V(r') + r^l \int_0^R dr' r'^{l-1} \rho_V(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{R^x} dr' r'^{l+2} \rho_V(r') \right\} \quad (\text{III-101})$$

Où : $\rho_V(r')$ sont les parties radiales de la densité de charge.

III.11.7. Amélioration de la méthode (FP-LAPW) :

L'énergie de linéarisation E_l est d'une grande importance dans la méthode (FP LAPW). Puisque, le but principal de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [34]. Ces énergies sont choisies au voisinage du centre des bandes dans la majorité des matériaux. Il n'est pas toujours ainsi, car le choix d'une seule valeur de E_l , pour certains matériaux, n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales **4f** [41, 42] et les métaux de transition [43, 44].

C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur, il est utile d'utiliser l'un des deux moyens : l'usage de fenêtres d'énergies multiples, ou le développement en orbitales locales.

III.11.7.1. Les fenêtres d'énergies multiples :

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [34]. Cette procédure de traitement est illustrée dans (la **figure III-3**).

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode **FP LAPW**, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode **FP-LAPW** est basée sur le fait que les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

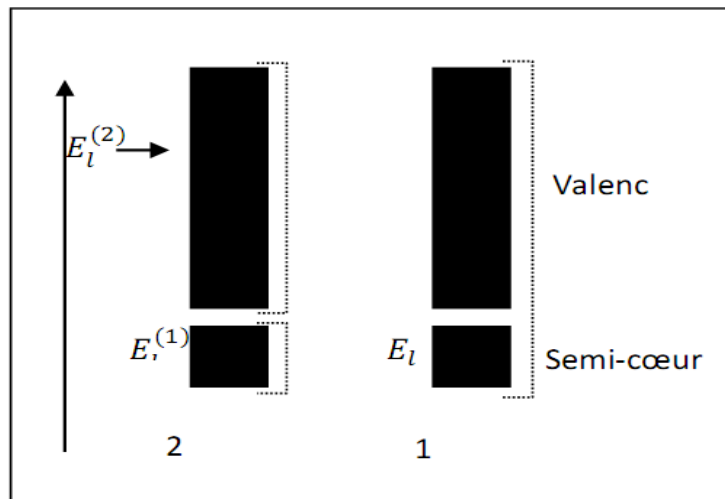


Figure (III.3): Les fenêtres d'énergies multiples

III.11.7.2. Développement en orbital local :

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda [45], Pertu [46], smrka [47], Evans [48] et Singh [41] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes. La fonction propre à la forme suivante :

$$\phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad \text{(III-102)}$$

Où C_{lm} : sont ses coefficients possédant la même nature de coefficients A_{lm} et B_{lm} .

III.11.8. Traitement des effets de spin-orbite :

Dans l'étude non relativiste Le terme spin-orbit est important pour le calcul de la structure de bandes et des propriétés électroniques des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou des substances magnétiques.

Les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère peuvent être calculés, à priori, comme suit [49]:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_G^\sigma | H^{SO} | \varphi_G^{\sigma'} \rangle = & \sum_{lm l'm'} \left[A_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \right] \\ & + B_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle + A_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \\ & + B_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \end{aligned} \quad (\text{III-103})$$

Avec

$$\langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle = 4\pi\sigma_{ll'} \left(X_\sigma^+ Y_{ml}^* \sigma \cdot LY_{l'm'} X_{\sigma'} \int dr P_l P_{l'} \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right) \quad (\text{III-104})$$

Où P_l est la partie la plus importante de la fonction radiale U_l et V la partie sphérique du potentiel.

III.12. Le code WIEN2k :

Le code **WIEN2k** est un programme écrit en **FORTRAN**, et fonctionne sous un système d'exploitation **UNIX**. Il été élaborés par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche) [50].

La méthode **FP-LAPW** a été implémentée dans le code **WIEN**, qui permis d'effectuer des calculs quantiques dans le but d'étudier les différentes propriétés structurales, mécaniques, électriques, magnétiques...etc, des solides périodiques. Dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (**DFT**).

Le code **WIEN2k** est formé de plusieurs programmes indépendants (**figure (III-4)**) qui sont liés par **C. Shell Script**. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

III.12.1. Initialisation :

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent:

NN : cette commande va calculer, à partir du fichier "case.struct", les distances interatomiques et vérifier que les sphères atomiques de la base **LAPW** ne se chevauchent pas. Ainsi déterminer le rayon atomique des sphères.

LSTART : ce programme génère les densités atomiques, et détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques 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 le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

DSTART : cet exécutable va générer la densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle **SCF**) par la superposition des densités atomiques générées dans **LSTART**.

III.12.1. Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent) :

Les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées au cours d'un cycle auto-cohérent (ou self-consistent, noté **SCF**). Ce cycle est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence (sur l'énergie, la densité de charge, les forces, etc...) soit atteint. Un second ensemble de sous programmes est alors utilisé :

LAPW0 : il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité

LAPW1 : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : il calcule les états et les densités de cœur.

MIXER : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

III.12.3. Détermination des propriétés :

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

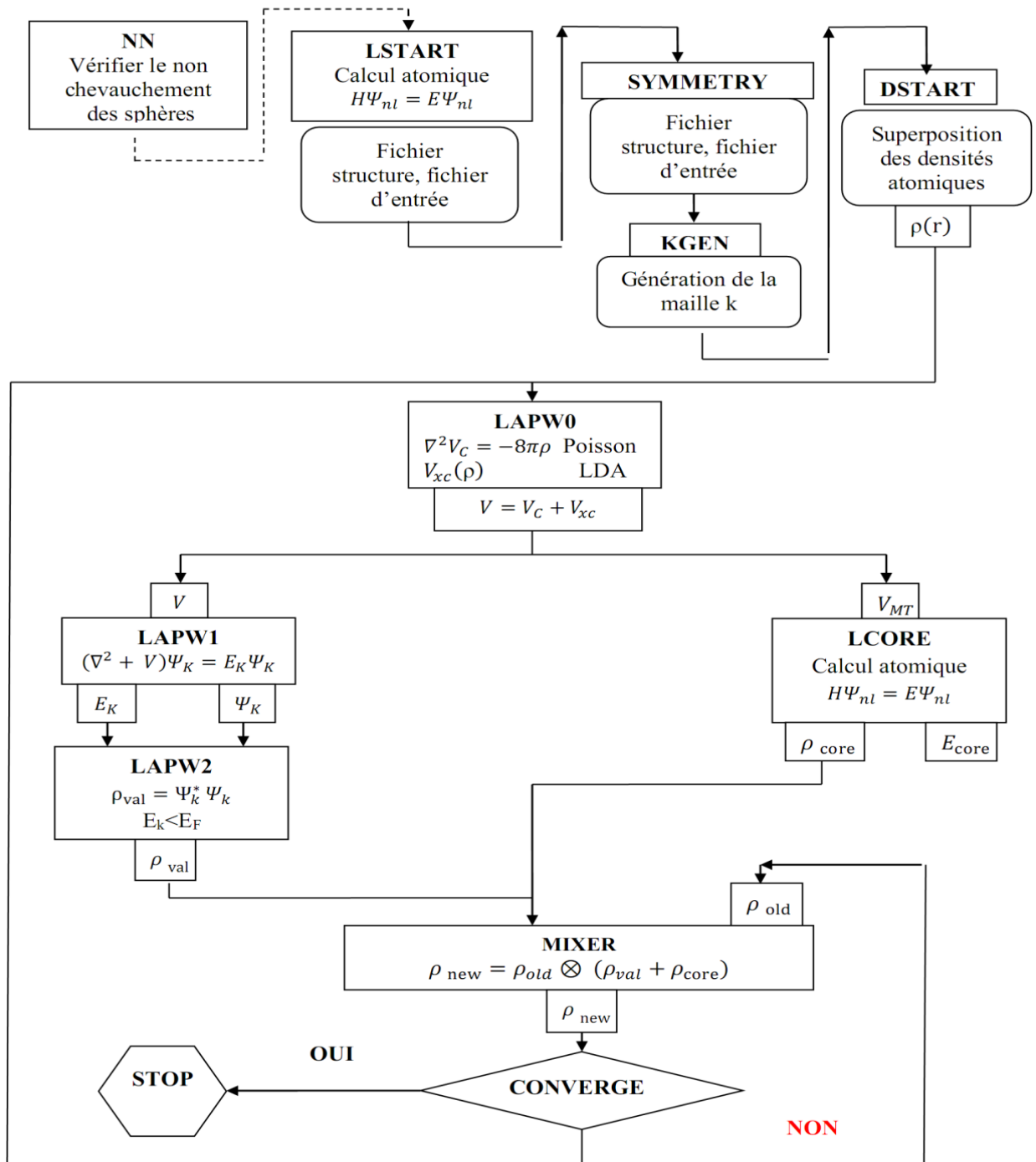


Figure (III-4) : Organisation des programmes dans WIEN2K [51].

Références

1. Lardjane, S., *Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué: ZnO dopé au cobalt*, 2013, Belfort-Montbéliard.
2. Bohr, N., *I. On the constitution of atoms and molecules*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1913. **26**(151): p. 1-25.
3. Bohr, N., *LXXIII. On the constitution of atoms and molecules*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1913. **26**(155): p. 857-875.
4. Born, M. and R. Oppenheimer, *Zur quantentheorie der molekeln*. Annalen der physik, 1927. **389**(20): p. 457-484.
5. Hartree, D.R., *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods*. Сборник статей к мультимедийному электронному учебно-методическому комплексу по дисциплине «физика атома и атомных явлений»/отв. ред. Шундалов МБ; БГУ, Физический факультет, 1928.
6. Fock, V., „*Selfconsistent field "mit Austausch für Natrium*. Zeitschrift für Physik, 1930. **62**(11-12): p. 795-805.
7. Fock, V., *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems*. Zeitschrift für Physik, 1930. **61**(1-2): p. 126-148.
8. Chauvin, C., *Wavelets as basis functions in electronic structure calculations; Les ondelettes comme fonction de base dans le calcul de structures électroniques*. 2005.
9. Slater, J.C., *A simplification of the Hartree-Fock method*. Physical review, 1951. **81**(3): p. 385.
10. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. Physical review, 1964. **136**(3B): p. B864.
11. Thomas, L.H. *The calculation of atomic fields*. in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1927. Cambridge University Press.
12. Fermi, E., *Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente*. Zeitschrift für Physik, 1928. **48**(1-2): p. 73-79.

13. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical review, 1965. **140**(4A): p. A1133.
14. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Density functional theory (DFT)*. Phys. Rev, 1964. **136**: p. B864.
15. Aicha, B., *Les adventices des cultures fauchées: cas de La luzerne pérenne (Hassi Ben Abdallah Ouargla)*, 2010.
16. Kohn, W. and L. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133, 1965.
17. Ceperley, D.M. and B.J. Alder, *Ground state of the electron gas by a stochastic method*. Physical review letters, 1980. **45**(7): p. 566.
18. Dirac, P.A.M., *Quantum mechanics of many-electron systems*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing papers of a mathematical and physical character, 1929. **123**(792): p. 714-733.
19. Vosko, S.H., L. Wilk, and M. Nusair, *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*. Canadian Journal of physics, 1980. **58**(8): p. 1200-1211.
20. Perdew, J.P. and A. Zunger, *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. Physical Review B, 1981. **23**(10): p. 5048.
21. Perdew, J.P., *Accurate density functional for the energy: Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole*. Physical review letters, 1985. **55**(16): p. 1665.
22. Perdew, J.P., *Generalized gradient approximations for exchange and correlation: A look backward and forward*. Physica B: Condensed Matter, 1991. **172**(1-2): p. 1-6.
23. Perdew, J.P., et al., *Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*. Physical Review B, 1992. **46**(11): p. 6671.
24. Perdew, J.P., et al., *Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*. Physical Review B, 1993. **48**(7): p. 4978.
25. Perdew, J., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Re V. Lett.* 1996, **77**, 3865. *Erratum*. Phys. Rev. Lett, 1997. **78**: p. 1396.
26. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*. Physical review letters, 1996. **77**(18): p. 3865.

27. Anisimov, V.I., J. Zaanen, and O.K. Andersen, *Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I*. Physical Review B, 1991. **44**(3): p. 943.
28. Liechtenstein, A., V.I. Anisimov, and J. Zaanen, *Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators*. Physical Review B, 1995. **52**(8): p. R5467.
29. Dudarev, S., et al., *Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study*. Physical Review B, 1998. **57**(3): p. 1505.
30. Dudarev, S., et al., *Surface states on NiO (100) and the origin of the contrast reversal in atomically resolved scanning tunneling microscope images*. Physical Review B, 1997. **56**(8): p. 4900.
31. Slater, J.C., *Quantum Theory of Molecules and Solids. Vol. 2: Symmetry and Energy Bands in Crystals* 1965: New York.
32. Herring, C., *A new method for calculating wave functions in crystals*. Physical review, 1940. **57**(12): p. 1169.
33. Slater, J.C., *Wave functions in a periodic potential*. Physical review, 1937. **51**(10): p. 846.
34. Andersen, O.K., *Linear methods in band theory*. Physical Review B, 1975. **12**(8): p. 3060.
35. Hamann, D., *Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials*. Physical review letters, 1979. **42**(10): p. 662.
36. Slater, J., *Energy band calculations by the augmented plane wave method*, in *Advances in quantum chemistry* 1964, Elsevier. p. 35-58.
37. Kanoun, M.B., *First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN: Mn and GaN: Mn systems*, 2004, Université de Tlemcen.
38. Cottenier, S., *Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction*. Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium, 2002. **4**(0): p. 41.
39. Goedecker, S., *Treatment of semicore states in the linearized augmented-plane-wave method and other linearized electronic-structure methods*. Physical Review B, 1993. **47**(15): p. 9881.
40. Weinert, M., *Solution of Poisson's equation: Beyond Ewald-type methods*. Journal of Mathematical Physics, 1981. **22**(11): p. 2433-2439.

41. Singh, D., *Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states*. Physical Review B, 1991. **43**(8): p. 6388.
42. Singh, D., K. Schwarz, and P. Blaha, *Electric-field gradients in YBa₂Cu₃O₇: Discrepancy between experimental and local-density-approximation charge distributions*. Physical Review B, 1992. **46**(9): p. 5849.
43. Singh, D., *Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd*. Physical Review B, 1991. **44**(14): p. 7451.
44. Goedecker, S. and K. Maschke, *Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials*. Physical Review B, 1990. **42**(14): p. 8858.
45. Takeda, T. and J. Kubler, *Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations*. Journal of Physics F: Metal Physics, 1979. **9**(4): p. 661.
46. Petrů, J. and L. Smrčka, *Quadratic augmented plane wave method for self-consistent band structure calculations*. Czechoslovak Journal of Physics B, 1985. **35**(1): p. 62-71.
47. Smrčka, L., *Linearized augmented plane wave method utilizing the quadratic energy expansion of radial wave functions*. Czechoslovak Journal of Physics B, 1984. **34**(7): p. 694-704.
48. Shaughnessy, D., G. Evans, and M. Darby, *An improved LAPW method for the calculation of self-consistent electronic band structures*. Journal of Physics F: Metal Physics, 1987. **17**(8): p. 1671.
49. Fock, V., „*Selfconsistent field "mit Austausch für Natrium*“. Zeitschrift für Physik, 1930. **62**(11): p. 795-805.
50. Blaha, P., *Improved and updated Unix version of the original copyrighted WIEN-code, which was published by P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and SB Trickey*. Comput. Phys. Commun, 1990. **59**: p. 339.
51. Blaha, P., et al., *wien2k*. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 2001.

CHAPITRE IV

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS.

IV.1. Introduction :

Les alliages Heusler jouent un rôle important dans la physique de la spintronique parce qu'ils peuvent être magnétiques et présenter une structure électronique très différente selon le spin. Ces alliages présentent aussi un aspect attractif comme candidats potentiels pour les applications technologiques en raison de leur température de Curie largement supérieure à la température ambiante, et leur structure cohérente avec la structure zinc blende des semi-conducteurs binaires utilisés industriellement.

Le développement rapide de l'électronique de spin [1, 2] a fourni une grande motivation pour la construction de nouveaux matériaux magnétiques. Intérêt particulier les demi -métaux sont des composés pour lesquels une seule direction de spin présente un gap au niveau de Fermi (E_F), tandis que l'autre a un caractère métallique et, par conséquent, ils peuvent présenter une polarisation de spin de 100%. Le comportement de matériaux demi -métalliques ferromagnétiques (**DMFs**) a été prédit par de Groot et al [3]. Sur la base des calculs de bandes pour les alliages half Heusler **NiMnSb** et **PtMnSb**.

Pour les alliages half Heusler **NiMnSb** et **PtMnSb**. Les **DMFs**, comme le **NiMnSb**, restent attractifs en raison de leur potentiel pour des applications technologiques notamment dans le domaine de la spintronique, par exemple, des électrodes dans des jonctions tunnel magnétiques, des vannes de spin [4, 5], et à cause de leurs températures de Curie relativement élevées ($T_C = 730 \text{ K}$). Le ferromagnétisme demi -métallique (**DM**) observé dans le **NiMnSb** a motivé les activités théoriques et expérimentales de recherches dans les alliages half Heusler **XYZ**. En effet, Zhang et al [6]. Ont démontré le caractère demi-métallique des alliages **NiCrM** ($M = \text{P, As, Sb, S, Se et Te}$) par la méthode **FPLAPW** avec le formalisme **LSDA**. Plus tard, Dinh et al [7]. Ont étudié les alliages **NiMnZ** ($Z = \text{Si, P, Ge, As}$) qui présentent des températures T_C (715-1050K), en utilisant la technique de simulation de Monte-Carlo. De plus, le ferromagnétisme **DM** avec des températures T_C supérieures à la température ambiante était prévu même si l'atome **Cr** remplace l'atome **Mn** dans les half Heusler **NiMnZ**. En effet, ceci a été prouvé par Dinh et al [8]. Dans les alliages **NiCrZ** ($Z = \text{Si, P, Ge, As et Te}$). Ensuite, Galanakis et al [9]. Ont prédit que **NiCrSi** et **NiMnSi** sont des **DMFs** par des calculs ab initio en utilisant les méthodes **FPLO** (full-potential non-orthogonal local orbital minimum-basis band structure scheme) et **FSKKR** (full -potential screened korringa-kohn-rostoker) avec l'approximation de la densité de spin locale (**LSDA**).

Dans cette partie, nous présentons les différents résultats obtenus par les calculs ab-initio [10] des propriétés structurales, électroniques, élastiques et magnétiques des alliages half Heusler **KNaAs**, **KRbAs**, et **NaRbAs** dans la structure **C1b**. Aucune donnée expérimentale ou théorique n'est disponible pour ces systèmes.

IV.2. Détails de calcul :

L'objectif de cette thèse est de déterminer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et l'effet de la déformation hydrostatique et tétragonale sur la demi-métallicité des composés half Heusler **KNaAs**, **KRbAs**, et **NaRbAs** par la méthode de premier principe.

L'optimisation structurale, les calculs de la structure électronique et l'étude des propriétés magnétiques des composés half Heusler **KNaAs**, **KRbAs**, et **NaRbAs** sont effectuées par la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total (**FP-LAPW**) [11], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) implémenté dans le code **WIEN2k** [12]. Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé par l'approximation du gradient généralisé (**GGA**) [13] paramétrée par Perdew-Burke-Ernzerhof [14]. Dans cette méthode la cellule unitaire est divisée en deux régions :

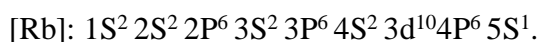
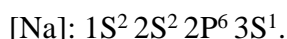
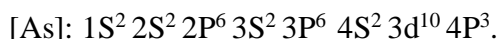
1- Les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome de rayon R_{MT} .

2- La région interstitielle.

Les fonctions de base, les densités des électrons et le potentiel sont calculés avec la géométrie du champ auto-cohérent (self-consistent). Ces quantités sont développées en combinaison harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cutoff (rayon de coupure) $l_{max}=10$ et en séries de Fourier dans la région interstitielle. L'énergie de coupure des ondes planes de la zone interstitielle est choisie de sorte que $R_{MT} * K_{max} = 8$. Le paramètre $R_{MT} * K_{max}$ détermine la taille de la base dans la région interstitielle où R_{MT} est le plus petit rayon muffin-tin et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres. Les rayons de muffin-tin (R_{MT}) sont choisis d'être **2.03**, **2.20**, **2.23** et **2.20 u.a (ou Bohr)** pour **Na**, **Rb**, **K**, et **As**, respectivement. Ainsi que la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges G_{max} a été choisi $G_{max}=12$.

Nous avons utilisé pour l'échantillonnage de zone de Brillouin une grille de 15 x 15 x 15 est nécessaire pour converger l'énergie totale dans le cas de la stabilité magnétique. On a utilisé **3000** points dans la première zone de Brillouin correspondant à **104** points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin. Dans tous les calculs, les convergences imposées dans le cycle auto-cohérent sont **10⁻⁵ Ry**, **10⁻⁴ eV** pour l'énergie, et la charge, respectivement.

La configuration électronique de chaque élément est :



IV-3. Propriétés structurales :

IV-3. 1. La structure cristalline des alliages Heusler et les sites préférés :

Les alliages Heusler sont des intermétalliques magnétiques avec une structure cristalline cubique à face centrée, et une composition de **XYZ** avec stochiométrie 1: 1:1 (half-Heusler), où **X** et **Y** sont les métaux de transition et **Z** est un élément du groupe III, IV ou V [15]. Ces alliages cristallisent dans une maille cubique **C1_b** (**F-43m**, groupe spatial **n⁰ 216**).

La structure half Heusler est caractérisée par l'interpénétration de trois sous réseaux cubique à faces centrées [16]. En principe trois arrangements atomiques non équivalents (type **I**, type **II**, et type **III**) sont possibles dans ce type de structure. Comme indiqué dans le **tableau (IV.1)**.

Tableau (IV.1): Les différents possibilités d'occupations des sites non équivalents dans la structure hlef-Heusler **C1_b**, pour les composés étudié **KNaAs**, **KRbAs**, et **NaRbAs**.

Structure	KNaAs			KRbAs			NaRbAs		
	K	Na	As	K	Rb	As	Na	Rb	As
Type I	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	(0,0,0)	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	(0,0,0)	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	(0,0,0)	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$
Type II	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	(0,0,0)	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	(0,0,0)	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	(0,0,0)
Type III	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	(0,0,0)	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	(0,0,0)	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	(0,0,0)

IV-3. 2. Optimisations structurales et ordre magnétique.

L'étape la plus importante dans un calcul de premier principe est la détermination de la structure la plus stable et le paramètre de maille d'équilibre du matériau étudié. La connaissance de ces informations va nous permettre d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (mécaniques, électroniques, magnétiques,...).

Pour déterminer la structure ainsi que la phase magnétique les plus stables des composés **KNaAs**, **KRbAs**, et **NaRbAs**, nous avons effectué des optimisations structurales de chaque type de structure (voir **figure (IV.1)**), pour trois phases magnétiques: la phase non magnétique (NM) et la phase ferromagnétique (FM), ainsi que la phase antiferromagnétique (AFM).

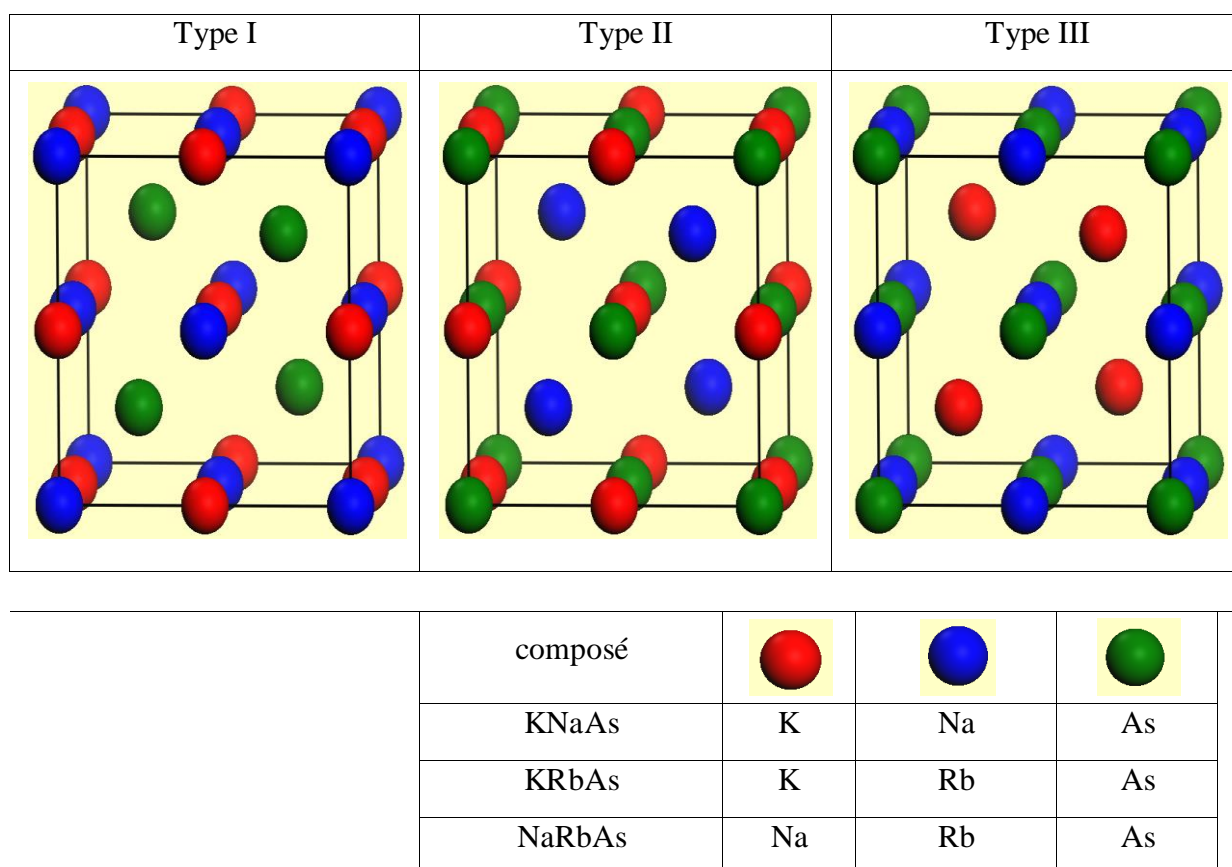


Figure (IV.1): Structures cristallines des composés **KNaAs**, **KRbAs**, et **NaRbAs**.

L'optimisation structural s'effectue en minimisant l'énergie totale **E** en fonction de volume **V**. le cycle d'optimisation est reproduit jusqu'à l'obtention de la convergence imposée.

Le module de compressibilité à l'équilibre est évalué en ajustant la courbe de variation de l'énergie en fonction de volume sur l'équation de Birch-Murnaghan [17] donnée par :

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

Où $E(V)$ représente l'énergie de l'état fondamental avec un volume de cellule V et V_0 le volume de la cellule unité à une pression nulle, B_0 et B'_0 sont le module de compressibilité et sa dérivée, respectivement.

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E(V)$, et le module de compressibilité B_0 et sa dérivée sont déterminés par :

$$B_0 = V \left(\frac{d^2E}{dV^2} \right)_V = V_0 \quad (\text{IV-2})$$

$$B'_0 = \left(\frac{\partial B}{\partial p} \right)_p = 0 \quad (\text{IV-3})$$

Dans les **figures (IV.2, IV.3, et IV.4)** nous représentons la variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume, à température nulle, dans l'état magnétique des composés.

Nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés **KNaAs**, **KRbAs**, et **NaRbAs**, par l'approximation **GGA**, pour trois phases magnétiques: la phase non magnétique (**NM**), la phase ferromagnétique (**FM**), et la phase antiferromagnétique (**AFM**). Les résultats obtenus représentent sur les **figures (IV.2, IV.3, et IV.4)** et le **tableau (IV.2)**.

Les **figures (IV.2, IV.3, et IV.4)** présente les résultats de l'optimisation structurale et magnétique effectuée pour chaque composé. Les résultats obtenus montrent bien que la configuration magnétique la plus stable est la configuration ferromagnétique **FM** pour les trois composés pour les trois types. On peut aussi remarquer que pour les trois composés l'énergie d'équilibre de type **(I)** est inférieures à celle du type **(III)** et de type **(II)**, ce qui indique que la structure de type **(I)** est énergétiquement plus stable. Donc la structure de type **(I)** dans sa phase ferromagnétique est la plus stable (**FM-I**).

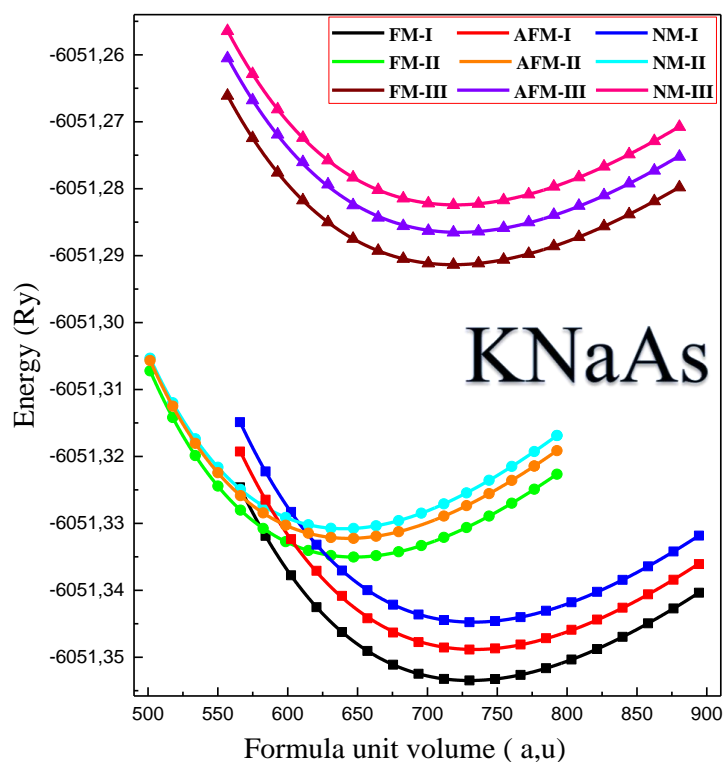


Figure (IV.2) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois configurations possibles (type I, type II, et type III) du composé KNaAs dans les phases FM, NM, et AFM.

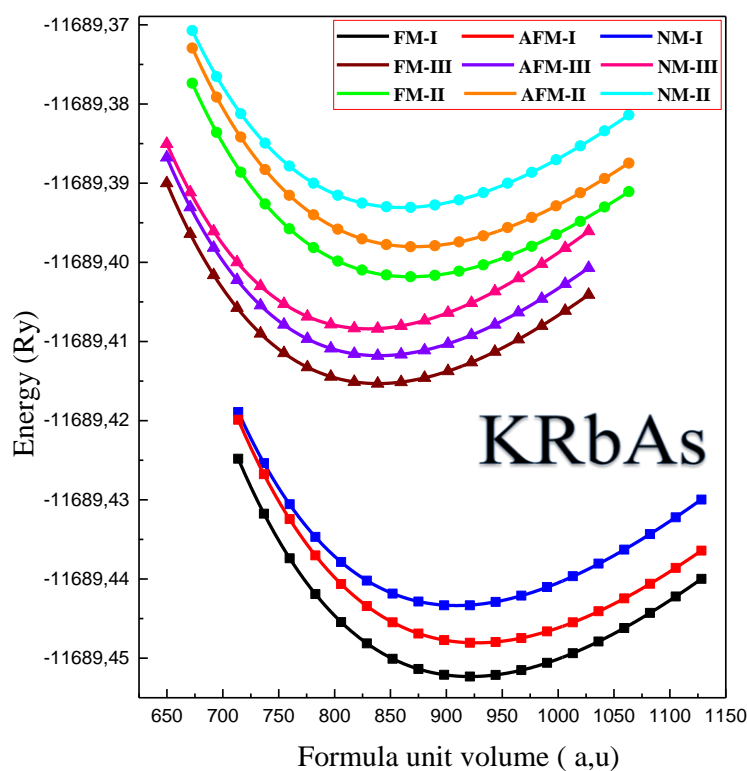


Figure (IV.3) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois configurations possibles (type I, type II, et type III) du composé KRbAs dans les phases FM, NM, et AFM.

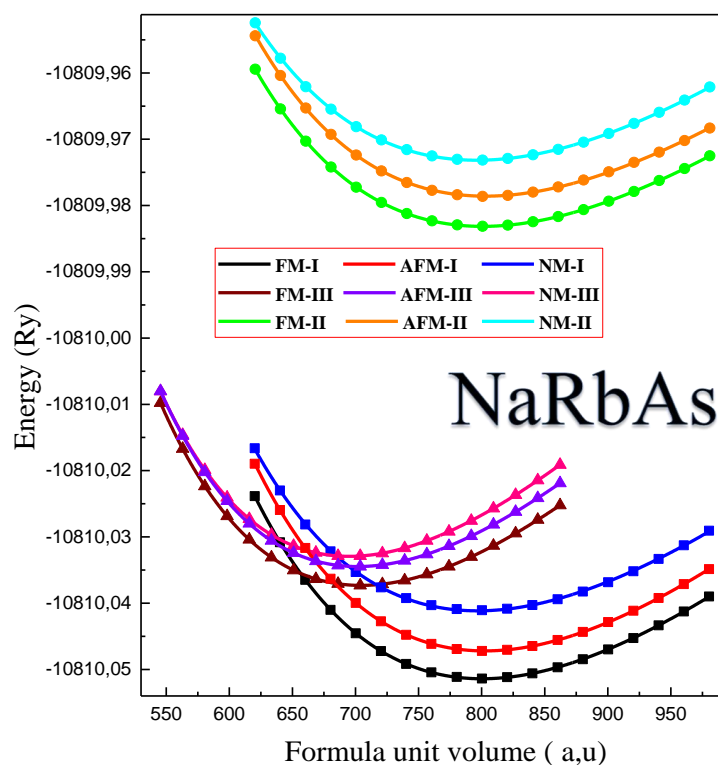


Figure (IV.4) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois configurations possibles (type **I**, type **II**, et type **III**) du composé **NaRbAs** dans les phases **FM**, **NM**, et **AFM**.

Dans le **tableau (IV.2)**. Nous avons regroupés les résultats des valeurs obtenues des propriétés structurales : Le paramètre de maille à l'équilibre $a_0(\text{\AA})$, le module de compressibilité $B(\text{GPa})$, la dérivée du module de compressibilité B' , et l'énergie de l'état fondamental structural $E_{\min}(\text{Ry})$ des composés **KNaAs**, **KRbAs**, et **NaRbAs** pour chaque type pour les trois phases **FM**, **NM**, et **AFM**. Ces résultats montrent clairement que la structure de type **I** dans la phase ferromagnétique est la plus stable. Donc dans la suite, pour déterminer les autres propriétés physique qui se basée sur la structure de type **I**.

Tableau (IV.2) : Le paramètre de réseau $a_0(\text{Å})$, module de compressibilité B , dérivée B' , et l'énergie de l'état fondamental structural E_{\min} . Pour chaque type des composés KNaAs , KRbAs , et NaRbAs dans les phases **FM**, **NM**, et **AFM**.

composés	Structure	Phase	$a_0(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	B'	$E_{\min}(\text{Ry})$
KNaAs	Type I	FM	7.5641	14.8345	4.1659	-6051.353478
		NM	7.5730	14.9721	4.0864	-6051.344757
		AFM	7,5764	14.8814	3.9309	-6051,348843
	Type II	FM	7.2679	15.9359	4.2108	-6051.335033
		NM	7.2396	16.3452	4.2150	-6051.330803
		AFM	7,2526	16.1017	4.2673	-6051,332246
	Type III	FM	7.5242	13.2478	4.1139	-6051.291356
		NM	7.5291	13.5054	4.0211	-6051.282421
		AFM	7,5372	13.3970	3.8381	-6051,286523
KRbAs	Type I	FM	8.1730	11.1166	4.2527	-11689.452322
		NM	8.1377	11.0557	4.4427	-11689.443353
		AFM	8,1901	10.9312	4.0552	-11689,448070
	Type II	FM	8.0128	10.3518	4.3943	-11689.401820
		NM	7.9898	10.4379	4.2483	-11689.393078
		AFM	8,0246	10.4147	4.1643	-11689,398020
	Type III	FM	7.9217	11.1564	4.3153	-11689.415315
		NM	7.8952	11.3422	4.3442	-11689.408402
		AFM	7,9254	11.0412	4.1593	-11689,411790
NaRbAs	Type I	FM	7.7985	12.8197	4.2587	-10810.051402
		NM	7.7875	11.9303	4.1775	-10810.041156
		AFM	7,8059	12.9749	4.1130	-10810,047200
	Type II	FM	7.8002	11.0137	4.2627	-10809.983146
		NM	7.7854	10.5815	3.7991	-10809.973166
		AFM	7,8078	10.9438	4.2763	-10809,978590
	Type III	FM	7.4741	14.3930	4.2917	-10810.037317
		NM	7.4410	14.8164	4.2979	-10810.032931
		AFM	7,4644	14.4458	4.2252	-10810,034470

IV.3. 2. Energie de formation (ou L'enthalpie de formation) et l'énergie de cohésion:

L'enthalpie de formation d'un cristal est définie comme étant la différence entre l'énergie du cristal et la somme des énergies des éléments constituant ce cristal dans leurs états standards (un corps est dit à l'état standard lorsqu'il est pur, non mélangé et il est dans son état physique le plus stable).

Pour déterminer la stabilité thermodynamique et estimer la possibilité de synthétiser ces composés, nous avons calculé l'énergie de formation pour tous les composés étudiés, dans la structure de type **I** avec la phase **FM**.

L'énergie de formation sera donnée par l'équation suivante :

$$E_{Formation}^{XYZ} = E_{Total}^{XYZ} - (E_{bulk}^X + E_{bulk}^Y + E_{bulk}^Z) \quad (IV-4)$$

Où E_{Total}^{XYZ} est l'énergie totale d'équilibre des composés **XYZ** présents dans la phase **C1_b**, et E_{bulk}^X , E_{bulk}^Y , et E_{bulk}^Z sont les énergies totales calculées (par atome à $T = 0$ K) des atomes dans leurs états standards.

Les valeurs des énergies de formations pour les composés étudiés sont représentées dans le **tableau (IV.3)**. Nous pouvons constater que les énergies de formation prennent des valeurs négatives, pour tout les composés étudiés, cela signifie l'existence de la stabilité et qu'il est possible de synthétiser ces alliages expérimentalement.

Dans le but d'estimer la stabilité chimique des composés **KNaAs**, **KRbAs**, et **NaRbAs**. On a calculé l'énergie de cohésion E_{coh} , en utilisant la relation suivante:

$$E_{coh}^{XYZ} = (E_{total}^{XYZ} - E_X - E_Y - E_Z)/3 \quad (IV-5)$$

Les valeurs des énergies de cohésion obtenues pour nos matériaux étudiés sont présentées dans le **tableau (IV.3)**. Toutes les valeurs sont positives, qui garantit la stabilité chimique de ces composés.

Tableau (IV.3) : Les valeurs des énergies de formation (E_{form} (eV)), et l'énergie de cohésion E_{coh} (eV/atome) des composés étudiés dans le type **I** et l'état ferromagnétique.

		E_{form}	E_{coh}
	FM	-0.35	1.88
KNaAs	AFM	//	//
	NM	//	//
	FM	-0.36	1.80
KRbAs	AFM	//	//
	NM	//	//
	FM	-0.29	1.79
NaRbAs	AFM	//	//
	NM	//	//

IV.4. Propriétés élastiques:

Les propriétés élastiques, comme on le sait bien, jouent un rôle important dans la description des propriétés mécanique des matériaux solides. Elles nous renseignent sur l'énergie d'un corps solide en subissant de légères déformations, quand il est soumis à des contraintes mécaniques extérieures. Les informations sur le caractère contraignant entre les plans atomiques, le caractère anisotrope et le type de liaisons dans la cellule cristalline, sont fournies par les propriétés élastiques qui sont d'une importance capitale.

Dans le but d'évaluer les propriétés mécaniques des systèmes étudiés, nous avons calculé leurs constantes élastiques du composé **KNaAs**, **KRbAs**, et **NaRbAs**, dans la phase ferromagnétique pour la structure de type **I**. On a utilisé la méthode de Mehl [18, 19].

Dans le cas d'un cristal cubique, le nombre de modules d'élasticité peut être réduit à trois constantes indépendantes non nulles C_{11} , C_{12} , et C_{44} . On a évalué ces coefficients par un calcul de l'énergie totale pour un système perturbé [20]. Un ensemble de trois équations est nécessaire pour déterminer les trois constantes [21], ce qui signifie que trois types de déformation doivent être appliqués aux cristaux de départ.

Pour le calcul des coefficients C_{11} et C_{12} on applique un tenseur de contrainte orthorhombique à volume conservé donné par l'expression suivante :

$$\vec{\epsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (\text{IV-6})$$

Où δ est la contrainte appliquée. La valeur de l'énergie totale est modifiée par cette contrainte comme suit:

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V_0\delta^2 + O(\delta^4) \quad (\text{IV-7})$$

$E(0)$ désigne l'énergie du cristal sans contraintes et V_0 le volume de la maille élémentaire sans contrainte.

Pour le coefficient C_{44} , on utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé donné par l'expression suivante :

$$\vec{\epsilon} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (\text{IV-8})$$

La forme diagonalisée de ce tenseur est donnée par :

$$\vec{\epsilon} = \begin{bmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (\text{IV-9})$$

Dans ce cas, l'expression de l'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2}C_{44}V_0\delta^2 + O(\delta^4) \quad (\text{IV-10})$$

Pour un cristal cubique isotrope, le module de compression s'écrit en fonction de C_{11} et C_{12} comme suit :

$$B = \frac{C_{11}+2C_{12}}{3} \quad (\text{IV-11})$$

En combinant les équations (IV-7) et (IV-11), on peut déterminer facilement les deux constantes élastiques C_{11} et C_{12} . La constante élastique C_{44} est déduite directement de l'équation (IV-10).

A partir de la détermination des constantes élastiques C_{11} , C_{12} , et C_{44} , il est possible de calculer d'autres constantes mécaniques (élastiques) :

Le Facteur d'anisotropie de Zener A :
$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad (\text{IV-12})$$

Le Module de Young E :
$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{IV-13})$$

Le Module de cisaillement G :
$$G = \frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5} \quad (\text{IV-14})$$

Le Coefficient de poisson ν :
$$\nu = \frac{3B-E}{6B} \quad (\text{IV-15})$$

A cause de leur intérêt dans la description des propriétés mécaniques et de la stabilité structurale des matériaux solides, on a calculé les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , et C_{44} en ajustant l'énergie totale du cristal déformé. Les valeurs obtenues sont présentées dans le **tableau (IV.4)**, et l'autres paramètres d'élasticité le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , module de Young E , le coefficient de Poisson ν et le paramètre d'anisotropie A et le rapport B/G .

Tableau (IV.4) : Constants élastiques, C_{11} , C_{12} , et C_{44} en (GPa), module de compressibilité B , module de cisaillement G , et module de Young E en (GPa), coefficient de Poisson ν et le paramètre d'anisotropie A et le rapport B/G , des composés **KNaAs**, **KRbAs**, et **NaRbAs** dans la phase ferromagnétique pour la structure de type **I**.

	B	C_{11}	C_{12}	C_{44}	G	E	A	B/G	ν
KNaAs	14.200	16.403	13.099	4.458	2.994	8.392	2.699	4.743	0.401
KRbAs	12.081	17.964	9.1395	4.163	4.260	11.435	0.944	2.836	0.342
NaRbAs	12.512	11.709	12.914	1.029	//	//	//	//	//

La stabilité mécanique pour un cristal cubique dans les conditions ambiantes implique les critères de stabilité suivants:

$$C_{11} - C_{12} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{11} > 0, \quad C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad \text{et} \quad C_{12} < B < C_{11}$$

D'après le **tableau (IV.4)**, les constantes élastiques calculées sont positives et elles vérifient les critères de stabilité, ce qui indique que les deux composés **KNaAs** et **KRbAs** sont stables mécaniquement par contre la structure **NaRbAs** est instable. On peut noter aussi que les valeurs de module de compressibilité **B**, calculées à partir des constantes élastiques, sont presque les mêmes valeurs que celles obtenues à partir des points de lissage **E (V)** en utilisant l'équation d'état de Birch-Murnaghan.

Pour calculer l'anisotropie élastique des composés étudiés, nous avons calculé le facteur d'anisotropie de Zener **A** à partir des valeurs des constantes élastiques obtenues. La valeur du facteur d'anisotropie **A** est **1** pour un matériau complètement isotrope, autrement, le matériau est anisotrope ($A < 1$ ou $A > 1$). Le **tableau (IV.4)** montre clairement que les deux composés **KNaAs** et **KRbAs** étudiés sont élastiquement anisotropes.

Le module de Young **E** est utilisé pour analyser la rigidité du solide, plus la valeur est élevée plus le matériau est rigide. Dans notre calcul la valeur du module de Young pour le composé **KRbAs** est plus élevée que celle de **KNaAs**. Nous concluons que **KRbAs** est le matériau le plus rigide parmi nos composés. Les valeurs du module de Young sont mentionnées sur le **tableau (IV.4)**.

Pour déterminer la nature ductile ou fragile de nos matériaux, nous avons fait appel à la relation empirique de Pugh. Cette relation qui relie les propriétés plastiques des matériaux avec leurs constantes élastiques. Un matériau est ductile si le rapport **B/G** est élevé, alors qu'il est dit fragile si la valeur de ce rapport est faible. La valeur critique qui sépare les matériaux ductiles et fragiles est d'environ **1.75** (**fragile** < 1.75 **< ductile**). D'après le **tableau (IV.4)**, les ratios **B/G** calculés sont **4.743** et **2.836** pour **KNaAs** et **KRbAs**, respectivement. Ces valeurs sont supérieures à la valeur critique **1.75**, ce qui nous permet de dire que ces composés sont ductiles. Par ailleurs pour distinguent la ductilité et la fragilité des matériaux selon la valeur de coefficient de Poisson ν . Ces auteurs considèrent que le matériau est fragile ou ductile en comparant la valeur du coefficient de Poisson ν avec une valeur critique égale à **0.25**. Quand ν est inférieur à **0.25**, le matériau est considéré comme ductile et quand ν est supérieur à **0.25**, le matériau est considéré comme fragile. Pour nos composés, les valeurs de ν sont toutes supérieures à **0.25**, donc ils sont ductiles, et indiquant une contribution métallique dans les liaisons interatomique. Nous avons aussi calculé le module de cisaillement **G** en général, le module de cisaillement **G** indique la résistance à la déformation plastique alors que **B** représente la résistance à la fracture.

IV.4.1. Température de Debye Θ_D et vitesses d'ondes élastiques :

Par l'intermédiaire du module de Young E , le module de compressibilité B et le module de cisaillement G , nous pouvons obtenir la température de Debye Θ_D , qui est un paramètre important, fondamentale et étroitement lié à plusieurs propriétés physiques tel que la chaleur spécifique ou la température de fusion. A basse température, les excitations vibratoires résultent seulement des vibrations acoustiques. Par conséquent, la détermination de la température de Debye à partir des constantes élastiques est identique à celle déterminée à partir de la mesure spécifique à basse température. Une des méthodes standard pour calculer la température de Debye Θ_D déduites des constantes élastiques, est le lien qui existe entre la vitesse moyenne de propagation du son v_m et Θ_D obtenues à partir de la relation Anderson [22, 23] .

Dans un solide, la vitesse des ondes mécaniques est dépendante de la masse volumique ρ et des constantes d'élasticité. Dans le cas des ondes de compression se propageant sans engendrer de déformation transverse c'est le module de Young E qui entre en compte. On définit trois vitesse de propagations du son à partir de l'équation de Navier [24, 25]:

$$\text{Vitesse de propagation du son (Longitudinale) : } v_l = \left(\frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV-16})$$

$$\text{Vitesse de propagation du son (Transversale): } v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV-17})$$

$$\text{Vitesse de son moyenne : } v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{IV-18})$$

Avec ρ : la masse volumique

La température de Debye Θ_D est estimée à partir de la vitesse moyenne du son, en utilisant l'équation :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi V_a} \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (\text{IV-19})$$

Où θ_D est la température de Debye, h est la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann, V_a est le volume atomique, et n est le nombre d'atomes par unité de volume.

La température de Debye est généralement liée à la force des liaisons chimiques et elle est proportionnelle à la vitesse du son qui augmente avec la dureté du matériau [26]. La valeur de θ_D peut évoluer fortement d'un matériau à l'autre, principalement en fonction du type de liaison. Plus la liaison chimique est rigide plus θ_D sera élevée.

En outre, on a déduit la température de fusion, en utilisant l'expression pour les métaux cubiques [27]:

$$T_m = 553 + 5.91C_{11} \quad (\text{IV-20})$$

Les résultats de nos calculs sont indiqués dans le **tableau (IV.5)**. Il est à noter qu'il n'y a pas des données expérimentales ou théoriques dans la littérature pour la comparaison de nos résultats.

Tableau (IV.5): La vitesse du son longitudinale v_l et transversale v_t en (m/s), la vitesse moyenne de son v_m en (m/s), les températures de Debye (θ_D , en K), et les températures de fusion pour les composés **KNaAs**, **KRbAs**, et **NaRbAs** dans leurs états de base structurels et magnétiques

composés	v_l (m/s)	v_t (m/s)	v_m (m/s)	θ_D (K)	T_M
KNaAs	2941.36	1193.26	1351.07	121.746	649.9393
KRbAs	2705.1	1324.81	1487.96	124.094	622.1995

IV.4.2. Température de Curie :

Un point crucial dans le développement de matériaux demi-métalliques magnétiques est leur température de Curie T_c [28]. Cette température est appelée température de Curie T_c pour les matériaux ferromagnétiques, alors que pour les matériaux antiferromagnétiques, est appelée température de Néel T_N . Au dessous de la température de Curie T_c , pour les matériaux ferromagnétiques, les atomes sont alignés et parallèles, provoquant un magnétisme spontané. Au dessus de la température de Curie, les atomes perdent leurs moments magnétiques ordonnés. Par conséquent, le matériau subit une transition de phase [29]. Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la température de Curie.

Nous avons estimé approximativement T_C par la différence énergétique, pour tous les alliages étudiés [30].

$$T_C = \frac{2 \Delta E}{3 k_B} \quad (\text{IV-21})$$

Où ΔE est la différence d'énergie totale entre la phase ferromagnétique et la phase métastable la plus proche avec un moment magnétique total nul. $\Delta E = |E_{FM} - E_{AFM}|$, et k_B est la constante de Boltzmann. Nous pouvons remarquer que les températures de Curie obtenues sont **488K**, **447K**, et **442K** pour les composés **KNaAs**, **KRbAs**, et **NaRbAs** respectivement.

La température de Curie élevée, ce qui permet de les proposer comme des bons nouveaux candidats pour les applications technologiques en spintronique.

IV.5. Propriétés électroniques et magnétiques :

Dans cette section nous présenterons les propriétés structures électroniques et magnétiques des matériaux étudiés à savoir la structure de bandes et les densités d'états totale et partielle à leurs états structurales fondamentaux pour les spins majoritaires et minoritaires le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, en utilisant l'approximation gradient généralisé (**GGA-PBE**). Nous allons analyser les structures électroniques pour comprendre la nature et l'origine du comportement demi-métallique et l'influence des fortes corrélations sur l'énergie de gap dans les composés half Heusler étudiés.

IV.5.1. Propriétés électroniques :

IV.5.1.1. Structure de bandes électroniques :

Le calcul de la structure électronique joue un rôle important dans la détermination des propriétés magnétiques des composés half Heusler et, en particulier, dans la prédiction du ferromagnétisme demi-métallique. En utilisant les calculs de la structure électronique, on peut concevoir des matériaux pour des applications spintroniques spécifiques.

Pour cela, nous étudions les structures de bandes des composés **KNaAs**, **KRbAs**, et **NaRbAs** les structures de bandes électroniques sont calculées le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, pour les bandes majoritaires et minoritaires des trois composés, calculées à leurs paramètres de maille d'équilibre dans leurs états de base structurels et magnétiques, représentées sur ces **figures (IV.6, IV.7, et IV.8)**.

L'analyse des structures électroniques permet de comprendre si le composé a un caractère isolant, conducteur, semi-conducteur ou demi-métallique. En fonction de la largeur des bandes et la position du niveau de Fermi [31]. Les niveaux et les bandes d'énergie sont représentés sur un diagramme vertical **figure (IV.5)**, suivant les énergies croissantes. Les deux bandes d'énergie les plus élevées sont les bandes de valence et les bandes de conduction séparées par une zone interdite ou un gap énergétique. On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction

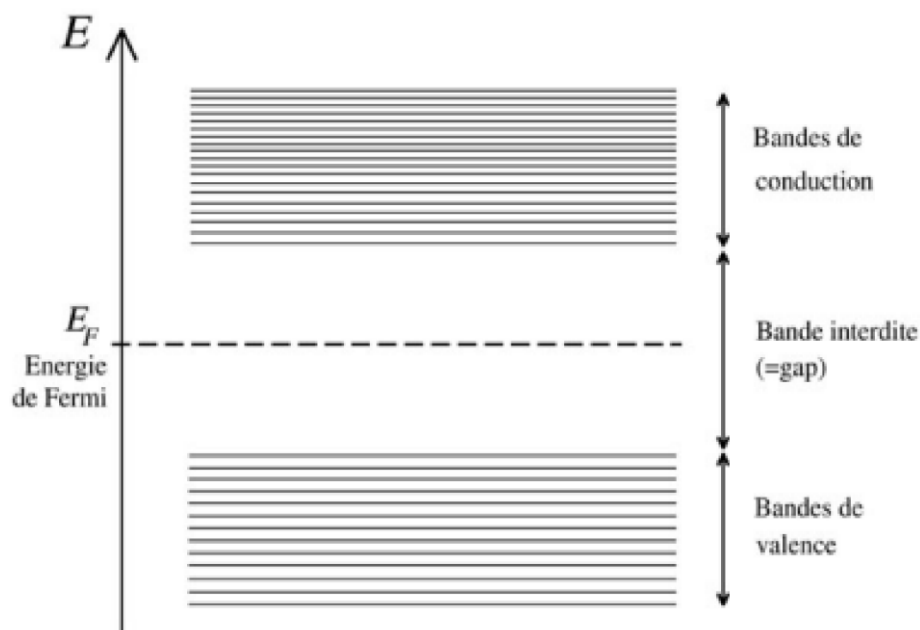


Figure (IV.5): Bandes de valence, bandes de conduction, bande interdite et le niveau de Fermi.

Les **figures (IV.6, IV.7, et IV.8)** représentent les structures de bandes polarisées en spin (spin-up et spin-down) des trois composés, et le niveau de Fermi (E_F) est indiqué par une ligne horizontale rouge, le spin-up par des lignes continues, et le spin-down par des lignes discontinues.

On remarque que les caractéristiques générales des structures de bandes pour les trois composés étudiés sont qualitativement semblables en raison de la similarité de leur structure cristalline et leur environnement chimique, alors qu'il existe quelques différences dans les détails de structures. Pour les trois composés étudiés, les structures de bandes pour la direction des spins minoritaires (**down**) ont révélé des comportements métalliques à cause de présence des intersections des bandes avec au niveau de Fermi.

Tandis que la structure de bande électronique dans la direction des spins majoritaires (**up**), révèle que les composés étudiés possèdent un gap d'énergie indiquant la nature semiconductrice au niveau de Fermi:

Pour le composé **KNaAs** un gap d'énergie direct de valeur **1.11 eV**, ce gap d'énergie se produit entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction au point Γ .

Pour les deux composés **KRbAs** et **NaRbAs**, un gap d'énergie indirect des valeurs **1.51 eV** et **1.47 eV** respectivement, à cause de la bande de valence maximale (au point **X**) qui ne coïncide pas avec la bande de conduction minimale (au point Γ).

Dans le **tableau (IV.6)**. On présente les valeurs de, G_{MAJ} le gap d'énergie des spins majoritaire, et G_{HM} le gap demi-métallique est déterminé comme le minimum entre la plus basse énergie de bande de conduction par rapport au niveau de Fermi et la valeur absolue de la bande de valence de spins majoritaires. Malheureusement, il n'y a pas de données expérimentales ou théoriques pour la comparaison.

Les résultats obtenus de la structure de bandes pour ces composés étudiés, on constate que la chaîne de spins minoritaires est métallique alors que dans la chaîne de spins majoritaires il présente un gap d'énergie G_{Maj} ce qui conduit à une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi de ces alliages. Cela implique que les half Heusler **KNaAs**, **KRbAs**, et **NaRbAs**, sont des demi- métaux ferromagnétiques **DMF**.

Tableau (IV.6) : Les valeurs calculées des gaps G_{Maj} et G_{HM} en (eV).

Composé	Energie du gap G_{MAJ} (eV)	Energie du gap G_{HM} (eV)
KNaAs	1.11	0.47
KRbAs	1.514	0.47
NaRbAs	1.47	0.56

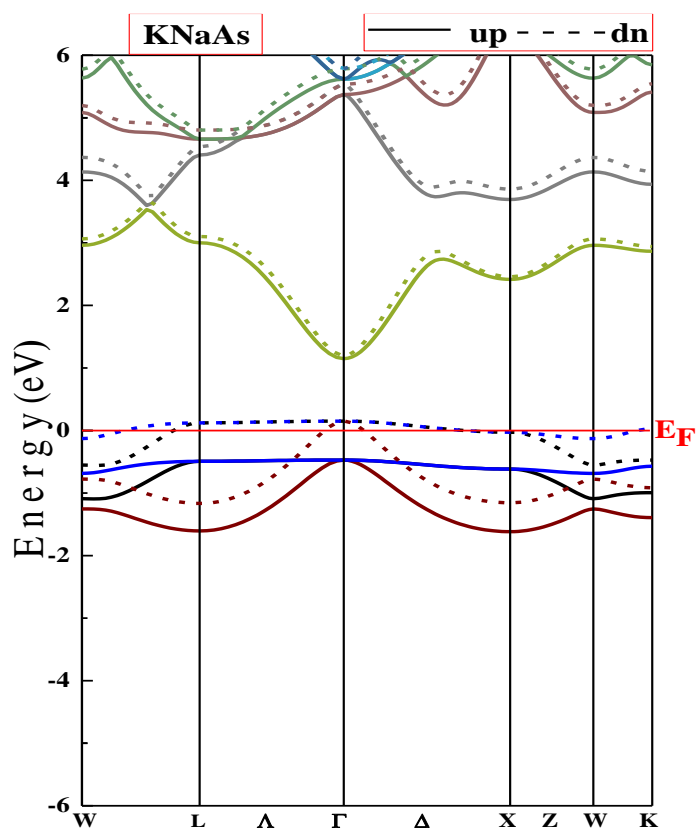


Figure (IV.6) : Structure de bande électronique des spins majoritaires et minoritaires du composé half-Heusler **KNaAs** avec le paramètre de maille d'équilibre.

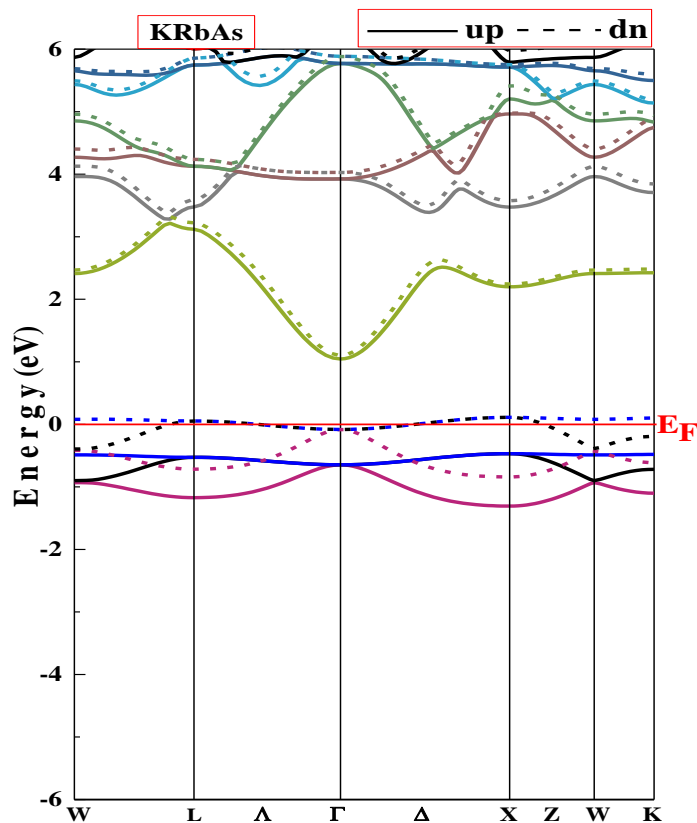


Figure (IV.7) : Structure de bande électronique des spins majoritaires et minoritaires du composé half-Heusler **KRbAs** avec le paramètre de maille d'équilibre.

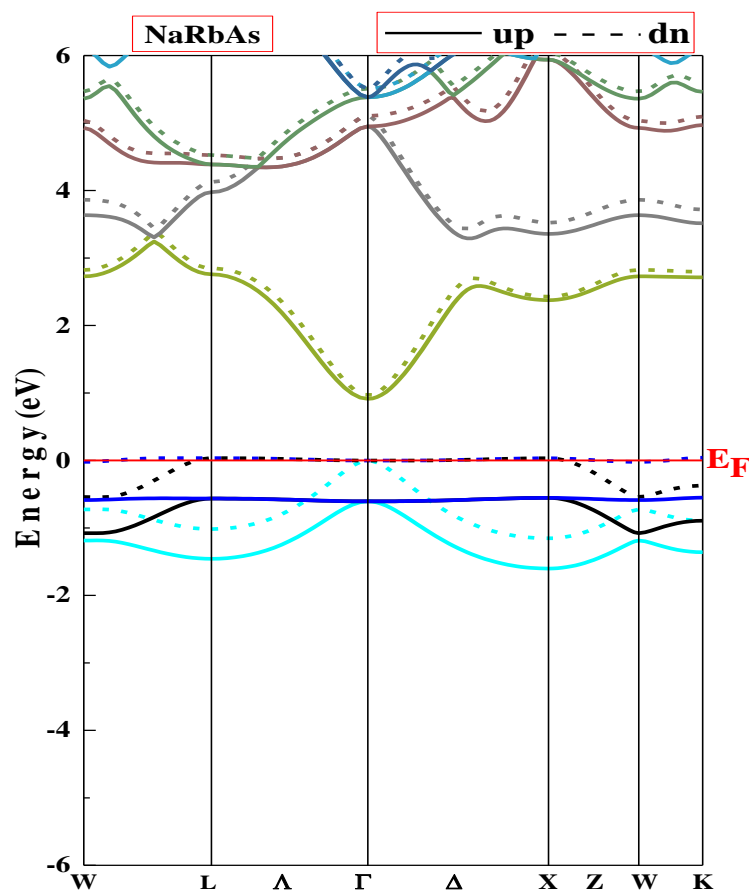


Figure (IV.8) : Structure de bande électronique des spins majoritaires et minoritaires du composé half-Heusler **NaRbAs** avec le paramètre de maille d'équilibre.

IV.5.1.2. Densités d'états :

La densité d'états électroniques (**DOS**) est une grandeur essentielle pour calculer la distribution d'énergie des électrons dans les bandes de valence et de conduction. La densité d'état totale (**TDOS**) permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné, à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type *s*, *p*, *d* ou *f*. On obtient ainsi les densités d'état partielles (**PDOS**) qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'état partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative [32].

Les **figures (IV.9, IV.10, et IV.11)**, représentent les densités des états électroniques des composés half Heusler **KNaAs**, **KRbAs**, et **NaRbAs**, respectivement, elles sont calculées

avec l'approximation gradient généralisée (GGA). La ligne verticale en rouge indique le niveau de Fermi (E_F).

On voit qu'il existe un gap d'énergie autour de niveau de Fermi E_F dans la DOS majoritaire indiquant un caractère semi-conducteur tandis que pour les spins minoritaires, il existe un pic de DOS ce qui conduit à une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi. Cela implique que les trois composés étudiés sont des demi-métaux ferromagnétiques.

Pour les composés des half Heusler **KNaAs**, **KRbAs**, et **NaRbAs**, on remarque ce qui suit :

L'atome **As** a une contribution majoritaire dans la densité d'états totale (DOS) des spins majoritaires et des spins minoritaires autour du niveau de Fermi, cette contribution due aux électrons **p-As**, tandis que les autres états comme: **d-K** et **p-K** pour **KNaAs**, **d-Rb** et **p-Rb** pour **KRbAs**, et **d-Rb** et **p-Rb** pour **NaRbAs**, ont une faible contribution dans la DOS sur toute la gamme d'énergie, et dans la gamme $\ll \sim -0.25 \text{ eV} ; \sim -1.5 \text{ eV} \gg$ presque négligeable.

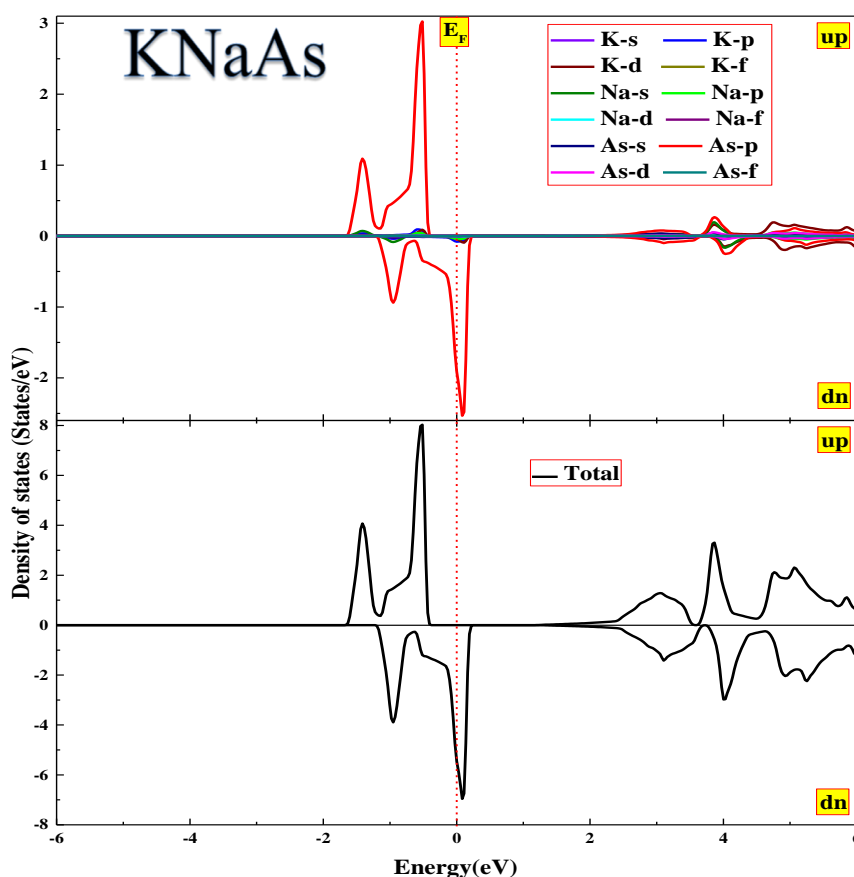


Figure (IV.9) : Densités d'état totales et partielles des spins majoritaires et minoritaires du composé half-Heusler **KNaAs** avec le paramètre de maille d'équilibre.

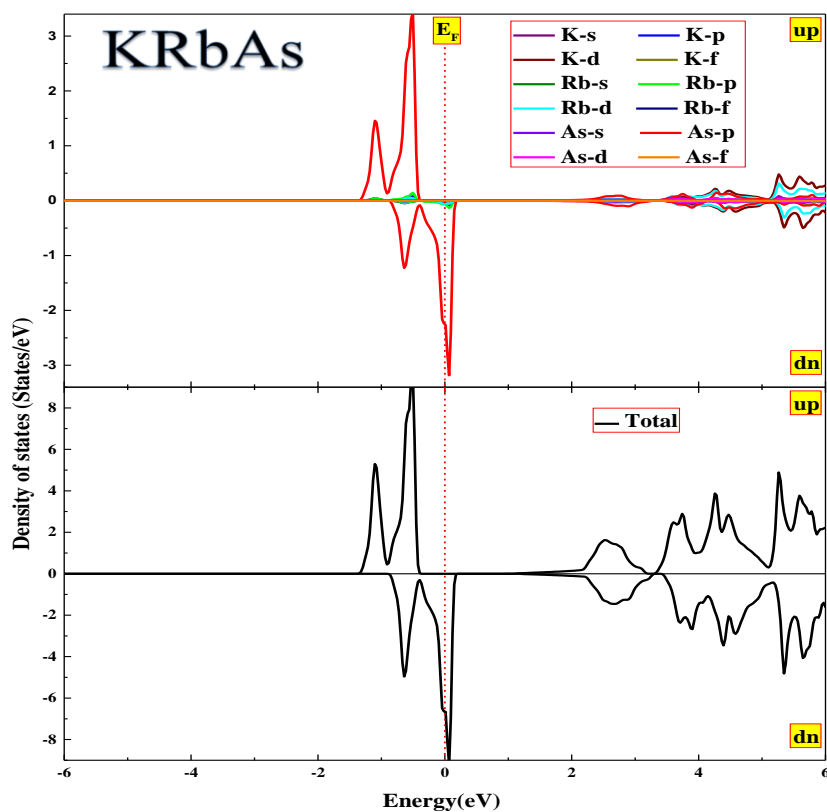


Figure (IV.10) : Densités d'état totales et partielles des spins majoritaires et minoritaires du composé half-Heusler **KRbAs** avec le paramètre de maille d'équilibre.

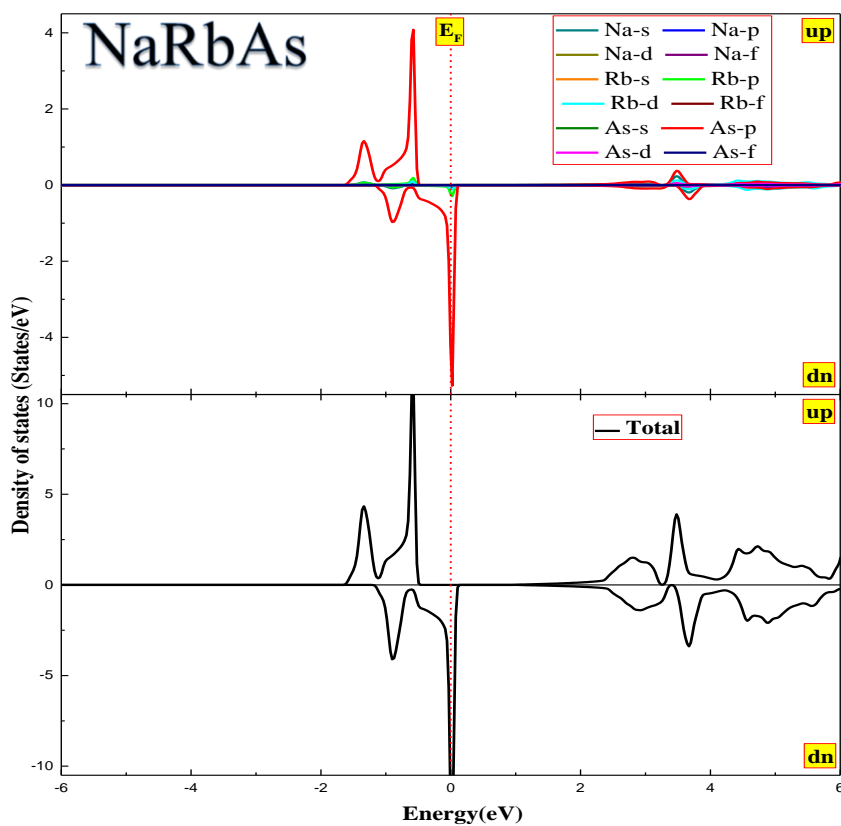


Figure (IV.11): Densités d'état totales et partielles des spins majoritaires et minoritaires du composé half-Heusler **NaRbAs** avec le paramètre de maille d'équilibre.

IV.6. Propriétés magnétiques :

Dans cette partie on va discuter les propriétés magnétiques des éléments étudiés. Tous les résultats des composés calculés par l'approximation **GGA**, du moment magnétique total et partiel.

Galanakis et al. Ont montrés que dans le cas des composés half Heusler demi-métalliques, le moment magnétique total de spin suit une relation bien définie dite règle de Slater Pauling [33]. Dans cette règle, le moment magnétique total \mathbf{M}_{tot} , par unité de formule, est lié au nombre total, N_V , des électrons de valence dans la maille élémentaire par :

$$\mathbf{M}_{\text{tot}} = (N_V - 18)\mu_B \quad (\text{IV-22})$$

En effet, le nombre total des électrons de valence, N_V , est donné par la somme du nombre des électrons de spin **up** et de spin **down**, tandis que le moment magnétique total \mathbf{M}_{tot} , est donné par leur différence, c.-à-d., \mathbf{M}_{tot} est le nombre de spins non compensés. Il en résulte que:

$$\mathbf{M}_{\text{tot}} = (N_{\text{maj}} - N_{\text{min}})\mu_B = (N_V - 2N_{\text{maj}})\mu_B \quad (\text{IV-23})$$

Où N_{maj} et N_{min} sont les nombres d'états occupés de spins majoritaires et minoritaires, respectivement.

Ainsi, la relation pour tels composés signifie que le moment magnétique total \mathbf{M}_{tot} est donné par le nombre total des électrons de valence N_V moins deux fois le nombre des états majoritaires occupés puisque le gap d'énergie à E_F se trouve dans les bandes de spins majoritaires. Par conséquent, dans les trois composés des half Heusler demi-métalliques étudiés, les bandes sont entièrement occupées par un totale de neuf bandes, qui peuvent accueillir neuf électrons, de spin up par maille élémentaire ce qui conduit à l'équation (IV-23).

On considère le cas de nos composés étudiés, **KNaAs**, **KRbAs**, et **NaRbAs**, qui ont **19** électrons de valence par maille élémentaire, $N_V = 19$. **5** électrons de l'atome **As** ($4S^2 4P^3$), **7** électrons de **K** ($3P^6 4S^1$), **7** électrons de l'atome **Rb** ($4P^6 5S^1$) et **7** électrons de l'atome **Na** ($4P^6 5S^1$). Le moment magnétique total est exacte **1.00 μ_B** pour les trois composés étudiés, **KNaAs**, **KRbAs**, et **NaRbAs** par maille élémentaire. Cette valeur du moment magnétique total est en très bon accord avec nos résultats ab-initio qui représenté dans le **tableau (IV.7)**.

Tableau (IV.7) : Les valeurs calculées du moment magnétique total M_{tot} en μ_B , les moments magnétiques partiels, et moment magnétique interstitiel pour les composés half-Heusler **KNaAs**, **KRbAs**, et **NaRbAs** dans leurs états fondamentaux structuraux et magnétiques.

KNaAs	M_{tot}	M_K	M_{Na}	M_{As}	M_{int}
	1.0	0.02	0.0	0.42	0.56
KRbAs	M_{tot}	M_K	M_{Rb}	M_{As}	M_{int}
	1.0	0.01	0.02	0.40	0.57
NaRbAs	M_{tot}	M_{Na}	M_{Rb}	M_{As}	M_{int}
	1.0	0.0	0.02	0.41	0.56

D'après le **tableau (IV.7)**, le moment magnétique total des composés half-Heusler **KNaAs**, **KRbAs**, et **NaRbAs**, calculé par maille élémentaire aux paramètres d'équilibre, est exactement **1.0 μ_B** . Une valeur entière du moment magnétique traduit le caractère demi-métallique de ces composés [3].

On peut noter que les atomes **As** contribuent largement au moment magnétique total. Ceci est attribué au large splitting d'échange entre les états de spins majoritaire et minoritaire des atomes **As**. On remarque aussi que les moments partiels des atomes **Rb** et **K** sont très petits et ne contribuent pas considérablement au moment total. Mais, l'environnement de ces atomes affecte la largeur du gap de la bande minoritaire en le diminuant lorsque le rayon atomique de l'atome **As** devient plus grand. Les atomes **Na** portent un moment magnétique négligeable dans les deux composés **KNaAs** et **NaRbAs** qui ne contribue pas considérablement au moment total. On trouve aussi une valeur importante du moment magnétique dans la région interstitielle.

IV.7. Effets de la déformation hydrostatique et tétragonale sur la demi-métallicité :**IV.7.1. Contrainte hydrostatique sur la demi-métallicité :**

Afin de mieux comprendre les propriétés magnétiques intrinsèques et en particulier l'effet du volume (via l'application de pression) dans la stabilité du moment magnétique des composés half Heusler demi-métalliques étudiés, sur le magnétisme de ces derniers, nous avons étudié l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés magnétiques.

La croissance des matériaux en couche mince devient possible par les techniques modernes. Il est connu que les demi-métaux sont habituellement préparés sous forme de couches minces pour des applications dans des dispositifs spintroniques. Leurs paramètres de mailles sont influencés par ceux des substrats ce qui conduit à une déviation de leurs paramètres d'équilibre. Ce petit changement dans le paramètre de maille peut changer l'emplacement du gap par rapport au niveau de Fermi E_F , ce qui affecte évidemment le caractère demi -métallique. Ceci conduit aussi au changement de la polarisation de spin, et il est donc utile d'étudier la relation entre le caractère demi -métallique et l'effet d'une pression hydrostatique pour un matériau donné. La pression provoque la réduction du volume du système. Cette réduction se traduit par une diminution des distances intra-atomiques, variation angulaire et provoque une modification de l'énergie de liaison entre les constituants [34]. A partir d'un certain seuil, les liaisons se brisent et le système rejoint un nouvel état d'équilibre créé par un autre arrangement atomique plus favorable en termes d'énergie minimale.

La **figure (IV.12)**, représenté les variations des moments magnétiques totaux, moments magnétiques atomiques, variation du maximum de la bande de valence (**BVM**) et le minimum de la bande de conduction (**BCM**) de spin up et la polarisation de spin en fonction de la pression pour les composés half-Heusler demi-métalliques **KNaAs** et **KRbAs**.

On remarque de la **figure (IV.12)** que les moments magnétiques totaux restent entiers avec la contraction des réseaux par rapport aux structures d'équilibre sur un intervalle relativement large, indiquant leur stabilité contre les pressions. En effet, les composés **KNaAs** et **KRbAs** peuvent garder leur demi-métallicité quand les réseaux d'équilibre sont comprimés jusqu'aux pressions de **44GPa** et **18GPa** respectivement. Il peut y avoir des changements importants des moments atomiques, mais le moment total reste constant puisque E_F se situe dans le gap. Ainsi que la polarisation restent constante pour la variation de pression.

Afin de tester la stabilité du comportement demi-métallique, nous avons tracé l'évolution du maximum de la bande de valence (**BVM**) et le minimum de la bande de conduction (**BCM**) en fonction de la pression pour nos matériaux. Le courbe montre bien que les composés half-Heusler **KNaAs** et **KRbAs** gardes leurs caractère demi-métallique à haute pression jusqu'aux pressions **44GPa** et **18GPa**, puisque E_F se situe dans le gap, cela nous permet de dire qu'ils sont de très bons candidats pour les applications en spintronique.

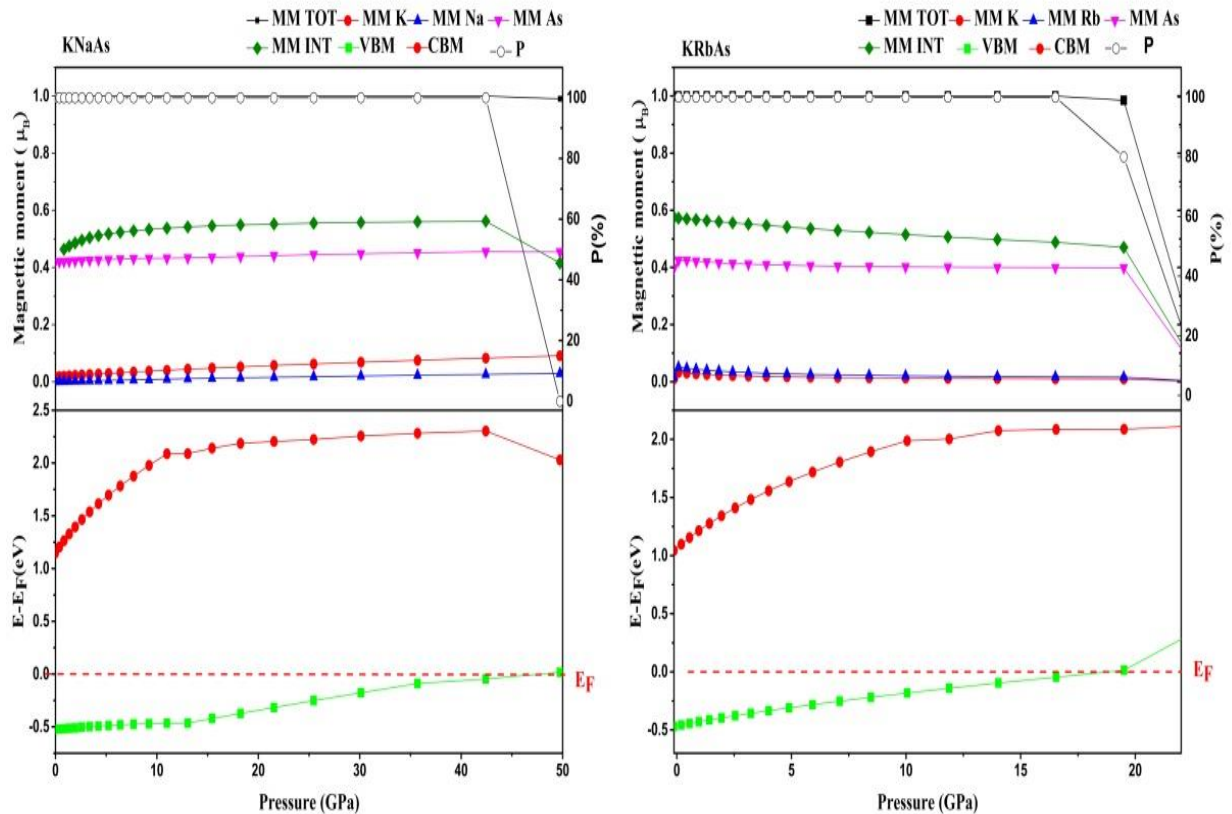


Figure (IV.12) : Le moment magnétique total (en unité de μ_B), moments magnétiques atomiques, variation du maximum de la bande de valence (**BVM**) et le minimum de la bande de conduction (**BCM**) de spin up et la polarisation de spin en fonction de la pression pour les composés **KNaAs** et **KRbAs**.

IV.7.2. Déformation tétragonale sur la demi-métallicité :

Nous étudions dans cette partie, l'influence des déformations tétragonales sur la demi-métallicité des Alliages **KNaAs** et **KRbAs**. Pour faire le calcul de la déformation tétragonale, nous avons fixé le volume de la cellule unitaire dans le volume apparent d'équilibre a^3 puis modifier le rapport c/a .

La **figure (IV.13)**, représenté les variations des moments magnétiques totaux, moments magnétiques atomiques, variation du maximum de la bande de valence (**BVM**) et le minimum de la bande de conduction (**BCM**) de spin **up** et la polarisation de spin en fonction du rapport **c/a** de **0,4** à **1,5** pour le composé **KNaAs**, et de **0,4** à **1,8** pour le composé **KRbAs**.

On voit des courbes :

Que le moment magnétique total restent entiers est égale à **1.00 μ_B** , ainsi que la polarisation restent constante, indiquant que les deux composés **KNaAs** et **KRbAs** conserver leurs comportement demi-métallique dans l'intervalle **0,4** à **1,4** pour **KNaAS**, et de **0,5** à **1,6** pour **KRbAs**.

Et la largeur de la bande interdite est la plus large lorsque le rapport **c/a = 1**, pour les deux compose **KNaAS**, et **KRbAS** dans la structure cubique, par rapport à la déformation tétragonale.

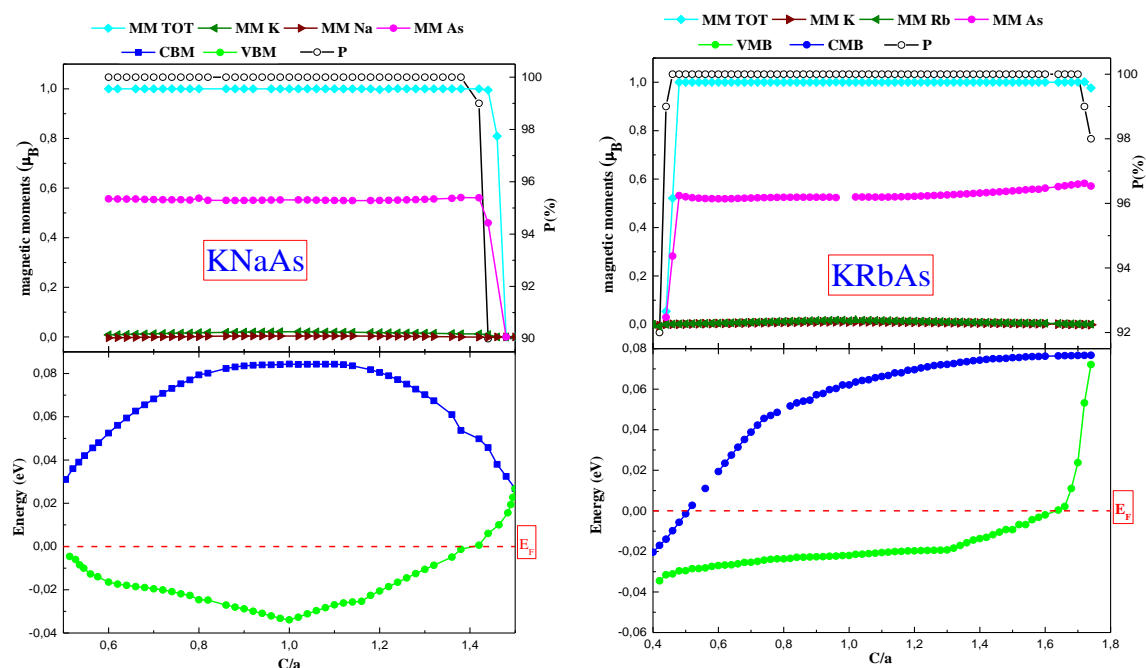


Figure IV.13 : représenté les variations des moments magnétiques totaux, moments magnétiques atomiques, variation du maximum de la bande de valence (**BVM**) et le minimum de la bande de conduction (**BCM**) de spin **up** et la polarisation de spin en fonction du rapport **c/a** de **0,4** à **1,5** pour le composé **KNaAs**, et de **0,4** à **1,8** pour le composé **KRbAs**.

Références

1. Prinz, G.A., *Magnetoelectronics*. Science, 1998. **282**(5394): p. 1660-1663.
2. De Boeck, J., et al., *Technology and materials issues in semiconductor-based magnetoelectronics*. Semiconductor science and technology, 2002. **17**(4): p. 342.
3. De Groot, R., et al., *New class of materials: half-metallic ferromagnets*. Physical review letters, 1983. **50**(25): p. 2024.
4. Datta, S. and B. Das, *Electronic analog of the electro-optic modulator*. Applied physics letters, 1990. **56**(7): p. 665-667.
5. Galanakis, I. and P.H. Dederichs, *half-metallicity and Slater-Pauling behavior in the ferromagnetic Heusler alloys*, in *half-metallic Alloys 2005*, Springer. p. 1-39.
6. Zhang, M., et al., *Search for new half-metallic ferromagnets in semi-Heusler alloys NiCrM (M= P, As, Sb, S, Se and Te)*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2003. **15**(46): p. 7891.
7. An Dinh, V., K. Sato, and H. Katayama-Yoshida, *New High-T_c half-Heusler Ferromagnets NiMnZ (Z= Si, P, Ge, As)*. Journal of the Physical Society of Japan, 2008. **77**(1): p. 014705.
8. Dinh, V.A., K. Sato, and H. Katayama-Yoshida, *Structural and magnetic properties of half-Heusler alloys NiCrZ (Z= Si, P, Ge, As, Te): First principle study*. arXiv preprint arXiv:0801.2222, 2008.
9. Galanakis, I., K. Özdoğan, and E. Şaşıoğlu, *Ab initio electronic and magnetic properties of half-metallic NiCrSi and NiMnSi Heusler alloys: The role of defects and interfaces*. Journal of Applied Physics, 2008. **104**(8): p. 083916.
10. Dirac, P.A.M., *Quantum mechanics of many-electron systems*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing papers of a mathematical and physical character, 1929. **123**(792): p. 714-733.
11. Singh, D., *Planes Waves, Pseudopotentials and the LAPW*, 1994, Method, Kluwer Academic.
12. Blaha, P., et al., *wien2k*. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 2001.

13. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*. Physical review letters, 1996. **77**(18): p. 3865.
14. Perdew, J. and K. Burke, *unpublished; JP Perdew and Y. Wang*. Phys. Rev. B, 1992. **45**: p. 13244.
15. Heusler, F., *Über magnetische manganlegierungen*. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 1903. **5**: p. 219.
16. de Groot, R., *ef crf*. Appfe, Phys, 1984. **55**: p. 2151.
17. Birch, F., *Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300 K*. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1978. **83**(B3): p. 1257-1268.
18. Mehl, M.J., *Pressure dependence of the elastic moduli in aluminum-rich Al-Li compounds*. Physical Review B, 1993. **47**(5): p. 2493.
19. Schreiber, E., et al., *Elastic constants and their measurement*. 1975.
20. Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics, 6th edn., translated by Y. Uno, N. Tsuya, A. Morita and J. Yamashita*,(Maruzen, Tokyo, 1986) pp, 1986: p. 124-129.
21. Saib, S. and N. Bouarissa, *High-pressure band parameters for GaAs: first principles calculations*. Solid-state electronics, 2006. **50**(5): p. 763-768.
22. Anderson, O.L., *A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1963. **24**(7): p. 909-917.
23. Watt, J.P. and L. Peselnick, *Clarification of the Hashin-Shtrikman bounds on the effective elastic moduli of polycrystals with hexagonal, trigonal, and tetragonal symmetries*. Journal of Applied Physics, 1980. **51**(3): p. 1525-1531.
24. Blanco, M., E. Francisco, and V. Luana, *GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model*. Computer physics communications, 2004. **158**(1): p. 57-72.
25. Shein, I.R. and A.L. Ivanovskii, *Elastic properties of mono-and polycrystalline hexagonal AlB₂-like diborides of s, p and d metals from first-principles calculations*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2008. **20**(41): p. 415218.
26. Ravindran, P., et al., *Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to TiSi₂*. Journal of Applied Physics, 1998. **84**(9): p. 4891-4904.

27. Fine, M., L. Brown, and H. Marcus, *Elastic constants versus melting temperature in metals*. Scripta metallurgica, 1984. **18**(9): p. 951-956.
28. Wurmehl, S., et al., *Investigation of Co₂FeSi: The Heusler compound with highest Curie temperature and magnetic moment*. Applied physics letters, 2006. **88**(3): p. 032503.
29. Cusack, N., *The electrical and magnetic properties of solids: an introductory textbook*1963: John Wiley.
30. Sato, K., et al., *Exchange interactions in diluted magnetic semiconductors*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2004. **16**(48): p. S5491.
31. Fais, J., *Introduction à la physique des semi-conducteurs*. University de neuchatel, 2001.
32. OUAHRANI, T., *CALCUL DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES, THERMIQUES ET OPTIQUES DES COMPOSÉS CHALCOPYRITES PAR LA MÉTHODE FP-(L) APW*, 2011.
33. Galanakis, I., P. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys*. Physical Review B, 2002. **66**(17): p. 174429.
34. Zaoui, A., et al., *On the high pressure structural phase transition and the chemical bonding in III-V compounds*. Solid state communications, 1996. **99**(9): p. 659-664.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

L'objectif de notre recherche consiste à chercher de nouveaux matériaux regroupant à la fois les propriétés ferromagnétiques demi-métallique qui peuvent être de bons matériaux pour des applications technologie en spintronique. Notre contribution à l'étude théorique des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, et élastiques d'une classe de matériaux dite demi-métaux, cela en se basant sur la méthode du premier principe. Nous avons utilisé dans nos calculs la méthode **FP-LAPW** basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité **DFT** et implémentée dans le code **WIEN2k**. La fonctionnelle d'échange et de corrélation est traitée par l'approximation du gradient généralisé **GGA-PBE96**.

Nous avons porté notre attention sur l'étude des composés half Heusler **KNaAs**, **KRbAs**, et **NaRbAs** dans la structure Cl_b avec trois arrangements atomiques possibles dans ce type de structure (**type I**, **type II** et **type III**). Dans différentes configurations magnétiques: la phase non magnétique (**NM**) et la phase ferromagnétique (**FM**), ainsi que la phase antiferromagnétique (**AFM**).

Les principaux résultats sont résumés comme suit :

Pour les propriétés structurales : Nous avons montré que ces alliages half Heusler **KNaAs**, **KRbAs**, et **NaRbAs** sont des alliages ferromagnétiques. À partir des calculs effectués sur nos alliages, pour les trois composés on a déterminé les paramètres structuraux de l'équilibre, dans les trois types de structure, pour les phases magnétiques : ferromagnétique, non magnétique et antiferromagnétique. Les résultats montrent que la structure de type I dans la phase ferromagnétique est la plus stable pour tous les alliages étudiés. Pour confirmer nos résultats, nous avons calculé les énergies de formation de chaque composé et l'énergie de cohésion, les valeurs obtenus garantissent la stabilité chimique de ces composés. Nos calculs permettent de confirmer la possibilité de synthèse de ces matériaux expérimentalement.

Dans l'étude bibliographique, nous n'avons trouvé aucune valeur expérimentale ou théorique qui nous permet de faire la comparaison avec nos résultats calculés de nos alliages

KNaAs, **KRbAs**, et **NaRbAs**. Nous considérons que nos valeurs serviront comme une base de données pour la prévision dans l'étude de ces matériaux.

Pour les propriétés élastiques: Nous avons effectué une étude des propriétés élastiques, en calculant les constantes élastiques C_{ij} (C_{11} , C_{12} et C_{44}), de chaque composé pour la structure et la phase la plus stable. Les calculs de ces constantes nous ont permis de déterminer d'autres grandeurs mécaniques telles que le module de cisaillement G , le module de Young E , le coefficient de Poisson (ν) et le facteur d'anisotropie A . ainsi que la température de Debye et les vitesses de propagation de son longitudinale, transversale, et moyenne.

Les constants élastiques obtenus obéissent aux conditions de stabilité mécanique et par conséquent nos deux alliages (**KNaAs** et **KRbAs**) étudiés sont mécaniquement stables, les valeurs calculées de A indiquent que nos alliages sont élastiquement anisotropes. L'analyse de la rigidité de nos matériaux montre que **KRbAs** est plus rigide que **KNaAs**. Nous concluons aussi que tous les alliages étudiés sont des matériaux ductiles, à partir de la valeur de rapport B/G de chaque composé.

Pour les propriétés électroniques et magnétiques : pour déterminer ces propriétés, nous avons calculé les structures de bande, les densités d'états partielles et totales.

Les propriétés électroniques montrent clairement le caractère demi-métallique de ces alliages vu l'existence d'un gap au niveau de Fermi dans la direction de spin up ainsi qu'un caractère fortement métallique dans l'autre direction de spin. Pour le type **KNaAs** un gap direct de valeur **1.11 eV**, et les deux type **KRbAs** et **NaRbAs**, un gap indirect des valeurs **1.51 eV** et **1.47 eV** respectivement.

Pour les propriétés magnétiques nous avons obtenu des moments magnétiques totaux entiers avec une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi. Ce qui signifie que les composés étudiés sont de vrai demi- métaux ferromagnétique. Ceci permet de les proposer comme candidats à l'utilisation dans les jonctions tunnels.

On a trouvé aussi que le moment magnétique total calculé de **KNaAs**, **KRbAs** et **NaRbAs** est exactement **1.000 μ_B** par unité de formule, pour chaque composé, ce qui est en parfait accord avec la règle de Slater Pauling $M_{tot} = (N_V - 18)\mu_B$ pour les alliages half Heusler.

Conclusion générale.

Et enfin pour tester la stabilité du comportement demi-métallique, nous avons étudié l'effet hydrostatique et tétragonale sur la demi-métallicité des composés **KNaAs** et **KRbAs**.

L'examen des résultats de l'effet d'une pression hydrostatique sur le moment magnétique et la polarisation, ne montre aucun changement provoqué par l'effet de l'augmentation de la pression. On peut confirmer que les alliages half Heusler **KNaAs** et **KRbAs** gardent une polarisation de spin au niveau de Fermi de 100% pour les intervalles cités.

Et pour l'effet de la déformation tétragonale sur la demi-métallicité des composés **KNaAs** et **KRbAs**. Nous avons aussi pu montrer que ces alliages conservent leurs comportements demi-métalliques lorsque le rapport c/a varie entre 0,4 à 1,4 pour le composé **KNaAs**, et entre 0,5 à 1,6 pour le composé **KRbAs**.

Ce travail ouvre des perspectives en sciences des matériaux pour l'intégration de ces composés demi-métalliques puisqu'il est possible de les utiliser, avec des conditions adaptées, comme de nouveaux candidats pour des applications dans le domaine des dispositifs spintroniques.

PUBLICATION

Structural and Half-Metallic Stabilities of the Half-Heusler Alloys KNaAs, KRbAs and NaRbAs: First Principles Method

Ahmed Lorf*, Keltouma Boudia^{*,†}, Friha Khelifaoui^{‡,¶}, Kadda Amara[‡],
Ouafaa Sadouki[§] and Mohammed Ameri^{*}

**Laboratory of Physico-chemistry of Advanced Materials
University of Djillali Liabes, BP 89, Sidi-Bel-Abbes 22000, Algeria*

†University Center Ahmed Ben Yahia El-Wanchrissi Tissemsilt, Algeria

*‡Laboratory of Physicochemical Studies
University of Saida-Dr. Moulay Tahar, Saida 20000, Algeria*

*§Department of Physics, Faculty of Sciences
University of Saida – Dr. Moulay Tahar, 20000 Saida, Algeria*

¶friha.khelifaoui@univ-saida.dz

Received 6 October 2020

Accepted 9 December 2020

Published 16 February 2021

The full-potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW) method, within the density functional theory (DFT), has been used to investigate the structural and elastic properties of KRbAs, KNaAs and NaRbAs. The obtained results, utilizing the generalized gradient approximation (GGA), revealed that all compounds prefer their type-I structure ferromagnetic (FM) phase. However, only two among them, KRbAs and KNaAs, exhibit a mechanical stability thus the electronic and magnetic properties have been calculated for both compounds. In the electronic properties, we found that both compounds show a half-metallic character with direct gaps of 1.114 eV and 1.514 eV, in the spin-up channel, for KNaAs and KRbAs, respectively. Thus, they may be potential candidates for spin injection in the field of spintronic applications. Moreover, their integer calculated total magnetic moment of $1 \mu_B$ agrees with the Slater–Pauling rule.

Keywords: Half-Heusler; half-metallic; spin-polarization; first-principles method.

1. Introduction

The development of spin-based electronics, or spintronics, promises numerous applications in information storage and processing, and could improve the energy efficiency of electronic devices and open up remarkable possibilities.¹ The

half-metallic ferromagnets have 100% spin polarization for the conduction electrons, thus they offer potential technological applications such as a single-spin electron source and high-efficiency magnetic sensors.² They should hence be ideal materials for spintronics, which have prompted researchers to

[¶]Corresponding author.

focus their work on the design of new materials based on the half-metallic character. This behavior was first discovered by Groot *et al.* in a half-Heusler alloy in 1983.³ The half-metallic ferromagnets (HMFs) are the extremely strong ferromagnets that have electrons at the Fermi level in a single spin state, either spin up or spin down. In other words, they are metals in one spin channel and semiconductors or insulators for the other spin channel. Various HMFs have been discovered, such as full-Heusler alloys e.g., Co_2MnSi ,⁴ Fe_2MnP ,^{5,6} Co_2ScSb ,^{7,8} Co_2CrAl ,⁹ rutile-type CrO_2 ,⁹ spinel Fe_3O ,¹⁰ pyrite structure CoS_2 ,¹¹ double perovskite SrFeMoO_6 ,¹² perovskite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$,² and some diluted magnetic semiconductors.^{13–16} The Heusler compounds were classified into two families. The first one was called full-Heusler alloys, defined and identified in 1903 by Fritz Heusler. They have general chemical formula X_2YZ , and crystallize in Cu_2MnAl -($\text{L}2_1$) or in Hg_2CuTi -type ($\text{C}1_b$) structures. The second one, called half-Heusler XYZ alloys, crystallize in $\text{C}1_b$ structure, where X and Y are transition-metal elements and Z is an sp-element.¹⁷ Recently, researchers concentrated their interest to new compounds without transition metals called sp-ferromagnets, which are mainly based on alkalin and alkaline earth metals and show HM behavior.¹⁸ In some example of sp electron half Heusler compounds, the origin of the bandgap and the functionality of half-Heusler semiconducting compounds have been presented by Claudia Felser *et al.*^{19,20}

The half Heusler NiMnSb has been synthesized and shown to be ferromagnetic (FM) material with a total magnetic moment of $4.04 \mu_B$ by Webster *et al.*²¹ Van Engen *et al.* experimentally showed that the magnetization of PdMnSb , NiMnSb and PtMnSn could be completely aligned normal of surface during the magneto-optical measurements.²² The ferrimagnetic half-metallicity, mechanical, thermal and phonon properties of FeCrZ ($Z = \text{Te}, \text{Se}$) half-Heusler alloys have recently been investigated by Paudel *et al.*²³ In addition, Malsawmtluanga *et al.* found that both GeKCa and SnKCa are half-metallic ferromagnets (HMF) with an integer magnetic moment of $1.00 \mu_B$.²⁴

Umamaheswari *et al.* focused their study on understanding the structural, electronic and magnetic properties of $s-p$ electron systems (XCaB and XSrB ($X = \text{Li}, \text{Na}$ and K)). They showed that these compounds exhibit HMF behavior with an integer

magnetic moment of $2.0 \mu_B$ per formula unit.²⁵ Following the same path, we have investigated the structural and mechanical stabilities of NaRbAs , KNaAs and KRbAs half Heusler alloys leading us to study the electronic and magnetic properties of the mechanical stable among them. We have organized our paper as follows. Section 2 shows the employed computational method. Section 3 shows and analyzes the results of the calculations. Finally, Sec. 4 regroups the conclusions drawn from the acquired results.

2. Computational Method

First principles total energy calculations within the framework of generalized gradient approximation (GGA) to density functional theory (DFT) have been performed. The full-potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW) plus Local Orbitals method (FP-LAPW + LO) with the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) exchange–correlation functional,²⁶ implemented in the Wien2k code,²⁷ has been employed. In this method, the unit cell is divided into nonoverlapping so-called Muffin-Tin (MT) spheres centered at each atomic nucleus and an interstitial region (IR) between the spheres, where the wave function, charge density and potential are expanded into linear combination of spherical harmonic times radial function inside MT spheres and Fourier series in the IR. The radius of the Muffin-Tin sphere (RMT) was chosen to be 2.03, 2.20, 2.23 and 2.20, for Na, Rb, K and As, respectively. The Taken maximum angular momentum value, inside MT spheres for the expansion of wave functions, is $L_{\text{max}} = 10$. The convergence of the basis set, in the IR, was controlled by a cutoff parameter $R_{\text{MT}}K_{\text{max}} = 8$, and by $G_{\text{max}} = 12$, which is the magnitude of the largest wave vector, used for Fourier expansion in the charge density. A mesh of $15 \times 15 \times 15$ k -point is used for the integration in the irreducible Brillouin zone. The convergence criteria for the integrated charge and energy differences between successive iterations are set to less than $10^{-4}e$ and 10^{-5}Ry , respectively.

3. Results and Discussions

3.1. Structural properties

The study of structural properties is the most important step to investigate the structural stability

of a compound, which will allow us to calculate other significant physical properties. Half-Heusler alloys XYZ crystallize in the C1b structure,²⁷ where X and Y are transition elements and Z is an sp-element.¹⁷ As shown in Table 1, three possible nonequivalent structures, based on the exchange of atom's positions, exist for the studied alloys. We begin our work by calculating the energy versus volume for their three type structures for nonmagnetic (NM), FM and anti-ferromagnetic (AFM) phases, and fit them with Birch–Murnaghan²⁸ equation, as seen in Fig. 1.

The results show that the FM-phase in type I-structure is the most favorable for all compounds. The lattice parameter, bulk modulus, its derivative and lowest energy for different magnetic phases of the studied alloys are presented in Table 2. In addition, we calculated the formation energy for all compounds, to indicate the relative stability, using the following equation:

$$E_{\text{Formation}}^{\text{XYZ}} = E_{\text{Total}}^{\text{XYZ}} - (E_{\text{bulk}}^{\text{X}} + E_{\text{bulk}}^{\text{Y}} + E_{\text{bulk}}^{\text{Z}}), \quad (1)$$

where $E_{\text{Total}}^{\text{XYZ}}$, $E_{\text{bulk}}^{\text{X}}$, $E_{\text{bulk}}^{\text{Y}}$ and $E_{\text{bulk}}^{\text{Z}}$ are the total equilibrium energies of XYZ compound, and total

energies of X, Y and Z atoms in their bulk states, respectively. From Table 2, we can see that the formation energy of all compounds has negative values, indicating their thermodynamic stability and their possibility of being synthesized.

The computed formation energies are consistent with those of the Open Quantum Materials Database (OQMD),²⁹ as shown in Table 2. We include the formation energies of corresponding full Heusler X_2YZ , with same compositions, as also presented in Table 2, for completeness, and because it is sometimes difficult to differentiate between the full Heusler ($L2_1$) and half Heusler ($C1_b$) phases during experimental characterization.³⁰ However, the reported formation energies for these $L2_1$ phases predict all of them to be less stable.

Furthermore, the cohesive energy of the ternary alloys XYZ is expressed by the following relation:

$$E_{\text{coh}}^{\text{XYZ}} = (E_{\text{Total}}^{\text{XYZ}} - E_{\text{X}} - E_{\text{Y}} - E_{\text{Z}})/3, \quad (2)$$

where E_{X} , E_{Y} and E_{Z} are the energies of the isolated atoms X, Y and Z, respectively. The obtained negative cohesive energies for our studied materials, as presented in Table 2, indicate the chemical stability of these alloys.

Table 1. Possible atomic arrangements of the Half Heusler compounds KNaAs, KRbAs and NaRbAs.

Type	Rb	As	K	Na
Type I	(0,0,0)	(1/4,1/4,1/4)	(1/2,1/2,1/2)	(1/2,1/2,1/2)
Type II	(1/4,1/4,1/4)	(0,0,0)	(1/4,1/4,1/4)	(1/2,1/2,1/2)
Type III	(1/2,1/2,1/2)	(0,0,0)	(1/4,1/4,1/4)	(1/4,1/4,1/4)

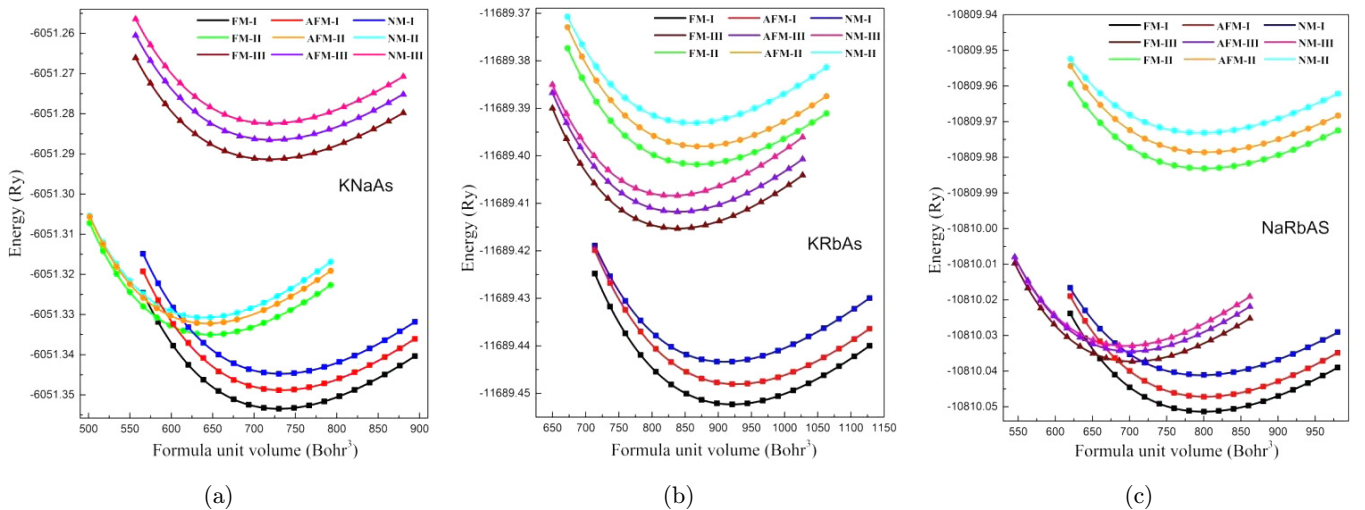


Fig. 1. Total energy as a function of formula unit volume of KNaAs, KRbAs and NaRbAs for FM, NM and AFM phases in their three type structures.

Table 2. Calculated lattice parameters a (in Å), bulk moduli B (in GPa), their derivative pressure B' , for type-I structure of KNaAs, KRbAs and NaRbAs in their FM, NM and AFM phases, formation (E_{form}) and cohesive (E_{coh}) energies (in eV/atom) of their FM phases and formation energies (in eV/atom) of the full Heusler X_2YZ with same compositions.

XYZ		a	B	B'	E_{form}	E_{coh}	X_2YZ	E_{form} reported by OQMD ²⁹	
KNaAs	FM	7.564	14.835	4.166	-0.35	-0.46 ²⁹	-1.88	K ₂ NaAs	-0.25
	AFM	7.576	14.881	3.931				Na ₂ KAs	-0.456
	NM	7.573	14.972	4.086				As ₂ KNa	-0.456
KRbAs	FM	8.173	11.117	4.253	-0.36	-0.36 ²⁹	-1.80	K ₂ RbAs	-0.27
	AFM	10.32	10.931	4.055				Rb ₂ KAs	-0.21
	NM	8.138	11.056	4.443				As ₂ RbK	+0.17
NaRbAs	FM	7.799	12.820	4.259	-0.29	-0.43 ²⁹	-1.79	Na ₂ RbAs	-0.37
	AFM	7.806	12.975	4.113				Rb ₂ NaAs	-0.15
	NM	7.788	11.930	4.178				As ₂ RbNa	+0.14

3.2. Elastic properties

The elastic properties are closely linked to the mechanical behavior of crystals; they allow us to investigate important information on the mechanical stability and to know the nature of forces in materials. The elastic properties of materials are investigated via their calculated elastic constants.³¹

In the case of a cubic crystal, the number of elastic constants can be reduced to three independent constants (C_{11} , C_{12} and C_{44}), determined by calculating the total energy as a function of strain³²:

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V_0\delta^2 + O(\delta^4), \quad (3)$$

where $E(0)$ is the total energy of undisturbed lattice, V_0 is equilibrium volume and C_{ij} is elastic constants. To obtain C_{11} and C_{12} , we apply an orthorhombic strain tensor with conserved volume, given by the following expression:

$$\bar{\epsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1 - \delta^2)} \end{bmatrix}. \quad (4)$$

For an isotropic cubic crystal, the bulk modulus B is written as a function of C_{11} and C_{12} , as follows:

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}. \quad (5)$$

A monoclinic strain with conserved volume is given by

$$\bar{\epsilon} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{4}{(4 - \delta^2)} \end{bmatrix}. \quad (6)$$

Then, the expression of the total energy becomes:

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2}C_{44}V_0\delta^2 + O(\delta^4). \quad (7)$$

Once the elastic constants C_{11} , C_{12} and C_{44} are determined, other mechanical parameters like bulk modulus B , shear modulus G , Young's modulus E , Poisson's ratio ν , B/G ratio and Zener anisotropy factor A , can be calculated, using the following expressions:

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}, \quad (8)$$

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

$$E = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + C_{12}}, \quad (10)$$

$$\nu = \frac{9BG}{3B + G}. \quad (11)$$

From Table 3, we can see that only KNaAs and KRbAs compounds are mechanically stable since

Table 3. Calculated elastic constants C_{11} , C_{12} , C_{44} , bulk B, shear G, Young E moduli (in GPa), anisotropic parameter A, B/G ratio and Poisson's ratio ν for KNaAs, KRbAs and NaRbAs in their structural and magnetic ground states.

Compound	B	C_{11}	C_{12}	C_{44}	G	E	A	B/G	ν
KNaAs	14.200	16.403	13.099	4.458	2.994	8.392	2.699	4.743	0.401
KRbAs	12.081	17.964	9.1395	4.163	4.260	11.435	0.944	2.836	0.342
NaRbAs	12.512	11.709	12.914	1.029	/	/	/	/	/

they verify the mechanical stability criteria $C_{11} > 0$, $C_{11} + C_{12} > 0$, $C_{11} - C_{12} < 0$.³³ We can also notice that the values of bulk modulus B for KNaAs, KRbAs and NaRbAs alloys are similar to those obtained from the structural properties. The calculated values of B/G ratio for both KNaAs, and KRbAs are greater than the critical value 1.75 which divides ductile/brittle behaviors (brittle $< 1.75 <$ ductile), leading us to classify them as a ductile material. The obtained Poisson's ratios confirm that their interatomic forces are centrals. Young's modulus E indicates the stiffness of a compound. Thus, we remark, from Table 3, that KRbAs have the highest value, which means that KRbAs is the stiffest one. For a completely isotropic material, A takes the value "1", while any value lower or higher than the unit indicates the anisotropy of a material. In our case, the values of Zener anisotropy factor (A) are greater than the unit, so we can assume that our compounds are elastically anisotropic. The Debye temperature θ_D is an important parameter related to other physical properties such as the speed of sound and melting temperature. This parameter is given as a function of the mean average of sound's velocity:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3}{4\pi V_0} \right]^{\frac{1}{3}} \nu_m, \quad (12)$$

where h is Plank's constant, k_B is the Boltzmann constant and V_0 is atomic volume. We can easily calculate the average speed of sound, using the following equation:

$$\nu_m = \frac{1}{3} \left[\frac{2}{\nu_t^3} + \frac{1}{\nu_l^3} \right]^{\frac{-1}{3}}, \quad (13)$$

where ν_l and ν_t are the longitudinal and transverse speeds, respectively, and are expressed by.³⁴

$$\nu_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (14)$$

$$\nu_1 = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (15)$$

For both mechanically stable alloys, the latter calculated parameters and the melting temperatures are presented in Table 4. Curie temperature is the temperature at which FM becomes antiferromagnet (AFM). Having high Curie temperature makes the compounds good candidate for spintronic applications. It can be calculated by the mean field approximation (MFA).³⁵:

$$T_C = \frac{2 \Delta E}{3 k_B}, \quad (16)$$

where ΔE is the total energy difference between the AFM and FM states ($\Delta E = E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$). They have been found to be 488 K and 447 K for KNaAs and KRbAs, respectively.

3.3. Electronic and magnetic properties

The analysis of the electronic structures helps to understand whether the compound has insulator, conductor, semiconductor or half-metallic characters. It is also related directly to other physical properties.

In order to discuss the electronic structures in depth, we have calculated the band structure, total and partial densities of states (DOS) for KNaAs, and KRbAs compounds.

In the first step, we have calculated the spin polarized band structures of KNaAs, and KRbAs compounds along the high symmetry path of the first Brillouin zone. As shown in Fig. 2, for both alloys, bands of spin-dn cross the Fermi level, which correspond to a metallic behavior. Whereas, no spin-up band crosses the Fermi level leading to a semiconductor behavior with direct gaps of 1.114 eV and 1.514 eV for KNaAs, and KRbAs, respectively, where the valence band maximum (VBM) and the conduction band minimum (CBM) are located at Γ . Thus, our compounds exhibit half-metallic behavior.

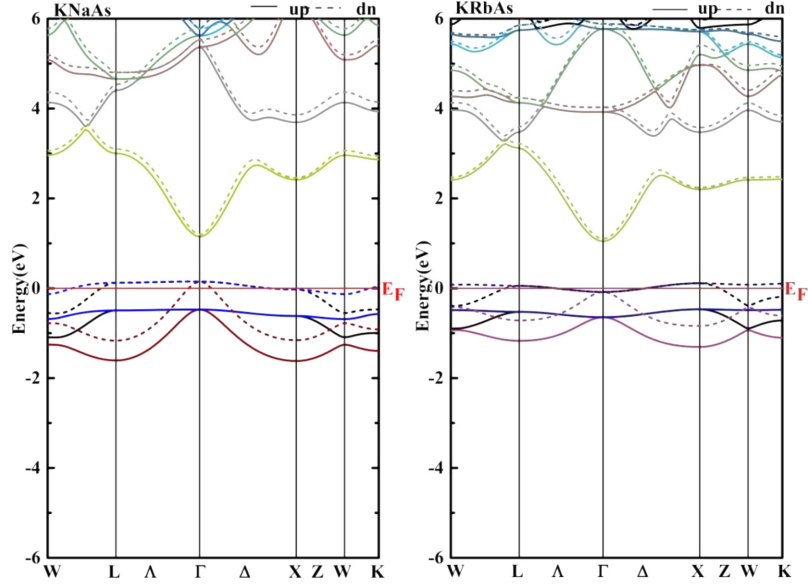


Fig. 2. Calculated spin-polarized band structures for KNaAs and KRbAs at their equilibrium lattices constants.

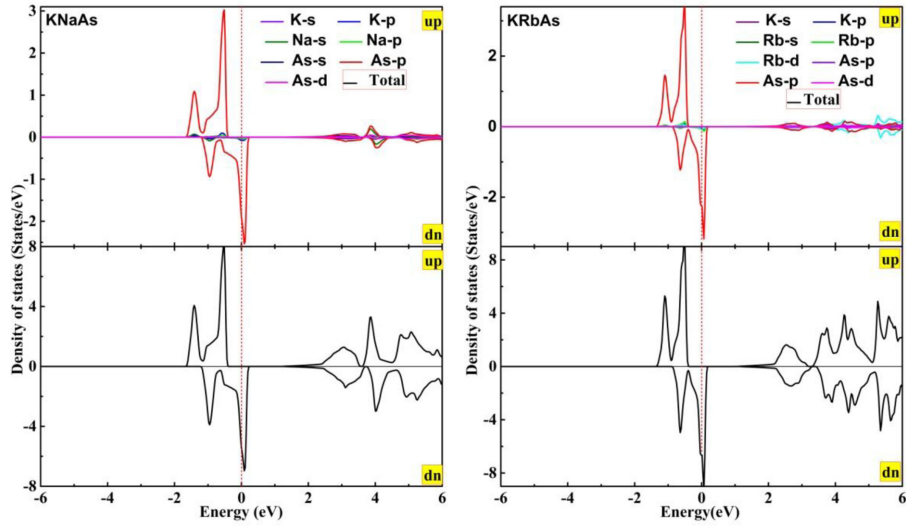


Fig. 3. Total and partial spin-dependent densities of states for KNaAs and KRbAs at their equilibrium lattice constants.

Table 4. Calculated longitudinal (v_l), transverse elastic wave velocities (v_t), average acoustic (v_m) velocities (in m/s), Debye (θ_D) and melting (T_M) temperatures (in K) of KNaAs, and KRbAs in their structural and magnetic ground states.

Compound	v_l	v_t	v_m	θ_D	T_M
KNaAs	2941.36	1193.26	1351.07	121.746	649.9393
KRbAs	2705.1	1324.81	1487.96	124.094	622.1995

Table 5. Calculated total, atom-resolved and interstitial magnetic moments (in μ_B) in the unit cell for KNaAs, and KRbAs in their structural and magnetic ground states.

Compound	M_{tot}	M_K	M_{Na}	M_{Rb}	M_{As}	M_{int}
KNaAs	1.0	0.02	0.0		0.42	0.56
KRbAs	1.0	0.01		0.02	0.40	0.57

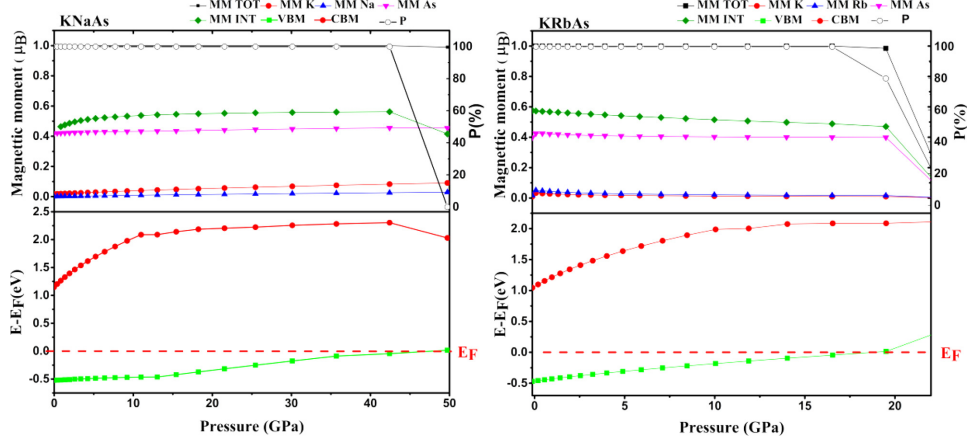


Fig. 4. (Color online) Total and atomic magnetic moments, CBM and VBM in spin-up channel, and spin polarization as function of pressure for KNaAs and KRbAs alloys.

In the second step, we have determined the DOS to understand the electronic structure in detail. From Fig. 3, it is clear that for both KNaAs, and KRbAs, the contribution of electronic states differs from one atom to another. It shows clearly an exchange splitting of As-p, around the Fermi level, between the spin-up and spin-down channels, leading to a half-metallic behavior of our considered materials. Spin-up DOSs of KNaAs and KRbAs compounds point up As-p picks, corresponding to quasi-flat bands, as shown in Fig. 2, at -0.48 eV and -0.55 eV, respectively, while other states like Rb-d and Rb-p exhibit negligible contributions.

Thus, both compounds are candidates for half-metallic ferromagnets without magnetic elements and they may provide an experimental platform for a quasi-flat-band, originated by a V-group element (As atom). This phenomena has been investigated in $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{N}$ and $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{N}$ compounds³⁶ in which N atom is the cause of a flat-band.

The calculated total and atomic magnetic moments of both alloys are reported in Table 5. The total magnetic moment of KNaAs and KRbAs is $1 \mu_B$, which allows us to confirm their classification as half-metallic materials. We can also observe for both alloys that As atom makes a greater contri-

bution to the total magnetic moment, while the Rb and K atoms presents negligible contributions, confirming the later obtained DOSs.

3.4. Hydrostatic strain on the half-metallicity

In this part, we want to see how the variation of pressure will influence the half-metallic behavior of KNaAs and NaRbAs compounds. We have plotted the total and partial magnetic moments, CBM and VBM in the spin-up channel, and spin-polarization as function of pressure for KNaAs and KRbAs compounds. From Fig. 4, We can see that the total magnetic moment maintains its value of $1 \mu_B$ up to 50 (GPa), and 19 (GPa) for KNaAs and KRbAs, respectively. Thus, above these pressure values, the compounds lose their half-metallic character. We can also note that the maximum valence bands VBM cross the Fermi level at the same values of pressure.

4. Conclusion

In this paper, by applying the FPLAPW method with PBE-GGA exchange-correlation, the

structural and half-metallic stabilities have been investigated in the half Heusler alloys KNaAs, KRbAs and NaRbAs. The results reveal that these compounds prefer the FM phase of their type-I structure. Among them, KNaAs and KRbAs are mechanically stable and both are ductile and stiffer materials. Their electronic structures exhibit a metallic nature for the spin-down channel and a semi-conducting one for the spin-up direction, characterizing a half-metallic behavior. This character originates from the spin polarization of As-p orbitals for both compounds. According to the magnetic results, KNaAs, and KRbAs maintain an integer value of $1\mu_B$ as their total magnetic moment, up to 50 GPa and 19 GPa, respectively. We conclude our work by suggesting both compounds as potential candidates for spintronic applications due to their very interesting magnetic behavior.

References

1. S. Wolf, D. Awschalom, R. Buhrman, J. Daughton, V. S. von Molnár, M. Roukes, A. Y. Chtchelkanova and D. Treger, *Science*, **294**, 1488 (2001).
2. J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh and T. Venkatesan, *Nature*, **392**, 794 (1998).
3. R. De Groot, F. Mueller, P. Van Engen and K. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983).
4. E. Şaşıoğlu, L. Sandratskii, P. Bruno and I. Galanakis, *Phys. Rev. B* **72**, 184415 (2005).
5. R. Paudel and J. Zhu, *Vacuum*, **164**, 336 (2019).
6. N. Kervan and S. Kervan, *Intermetallics*, **24**, 56 (2012).
7. R. Paudel and J. Zhu, *Vacuum*, **169**, 108931 (2019).
8. S. Kervan and N. Kervan, *Intermetallics*, **19**, 1642 (2011).
9. I. Galanakis, P. Dederichs and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* **66**, 174429 (2002).
10. S. Soeya, J. Hayakawa, H. Takahashi, K. Ito, C. Yamamoto, A. Kida, H. Asano and M. Matsui, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 823 (2002).
11. T. Shishidou, A. J. Freeman and R. Asahi, *Phys. Rev. B* **64**, 180401 (2001).
12. Y. Tomioka, T. Okuda, Y. Okimoto, R. Kumai, K.-I. Kobayashi and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **61**, 422 (2000).
13. L. Kronik, M. Jain and J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **66**, 041203 (2002).
14. Y. Liu and B.-G. Liu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 6791 (2007).
15. H. Pan, Y. P. Feng, Q. Y. Wu, Z. G. Huang and J. Lin, *Phys. Rev. B* **77**, 125211 (2008).
16. K. Yao, G. Gao, Z. Liu, L. Zhu and Y. Li, *Phys. B: Condens. Matter*, **366**, 62 (2005).
17. L. Feng, E. Liu, W. Zhang, W. Wang and G. Wu, *J. Magn. Magn. Mater.* **351**, 92 (2014).
18. S. Dong, X.-S. Song and H. Zhao, *Phys. Lett. A* **378**, 1208 (2014).
19. C. Felser and A. Hirohata, *Heusler Alloys* (Springer, 2015).
20. F. Casper, T. Graf, S. Chadov, B. Balke and C. Felser, *Semicond. Sci. Technol.* **27**, 063001 (2012).
21. P. Webster and R. Mankikar, *J. Magn. Magn. Mater.* **42**, 300 (1984).
22. P. Van Engen, K. Buschow, R. Jongebreur and M. Erman, *Appl. Phys. Lett.* **42**, 202 (1983).
23. R. Paudel, G. C. Kaphle, M. Batouche and J. Zhu, *Int. J. Quantum Chem.* **120**, e26417 (2020).
24. J. Chen, G. Gao, K. Yao and M. Song, *J. Alloys Compds.* **509**, 10172 (2011).
25. R. Umamaheswari, M. Yogeswari and G. Kalpana, *J. Magn. Magn. Mater.* **350**, 167 (2014).
26. J. Paier, R. Hirschl, M. Marsman and G. Kresse, *J. Chem. Phys.* **122**, 234102 (2005).
27. H. Ozisik, K. Colakoglu and H. B. Ozisik, *Fizika*, **16**, 154 (2010).
28. F. Birch, *Phys. Rev.* **71**, 809 (1947).
29. S. Kirklin, J. E. Saal, B. Meredig, A. Thompson, J. W. Doak, M. Aykol, S. Rühl and C. Wolverton, *npj Comput. Mater.* **1**, 1 (2015).
30. J. Ma, V. I. Hegde, K. Munira, Y. Xie, S. Keshavarz, D. T. Mildebrath, C. Wolverton, A. W. Ghosh and W. Butler, *Phys. Rev. B* **95**, 024411 (2017).
31. G. Simmons, *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties*, 2nd edn. (Southern Methodist University of Dallas, Texas, 1965).
32. M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* **47**, 2493 (1993).
33. M. Born, On the stability of crystal lattices. I, in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Cambridge University Press, 1940), pp. 160–172.
34. O. L. Anderson, *Equations of State of Solids for Geophysics and Ceramic Science* (Oxford University Press, 1995).
35. K. Sato, P. Dederichs, H. Katayama-Yoshida and J. Kudrnovský, *J. Phys. Condens. Matter*, **16**, S5491 (2004).
36. I. Hase, T. Yanagisawa, Y. Aiura and K. Kawashima, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 196401 (2018).