

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par : MEHNANE Haounana
Spécialité : Physique

Option : Nanosciences des Matériaux, Nanotechnologies, et Nano-Métrieologie

Intitulée

Simulations de l'effet des défauts dans
les semi-conducteurs demi-Heusler

Soutenue le .../.../2017

Devant le jury composé de :

Président :

KACIMI Salima

Prof. (Université de Sidi Bel Abbès)

Examineurs :

BOUKORTT Abdelkader

Prof. (Université de Mostaganem)

MERABET Boualem

MCA. (Université de Mascara)

Directeur de thèse :

ZAOUI Ali

Prof. (Université de Sidi Bel Abbès)

Dédicace

A

La mémoire de mon très cher père

Ma très chère mère.

Mes frères et Ma sœur.

Tous qui me sont proches.

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire Physique computationnelle des Matériaux (LPCM) de l'Université de Sidi Bel-Abbes.

Je remercie ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Je suis tout particulièrement très reconnaissante au professeur **Ali ZAOU** de m'avoir orienté tout au long de ce travail et de m'avoir encouragé sans relâche. C'est grâce à ses qualités scientifiques et humaines que j'ai pu faire de ma thèse une priorité et de le mener à bien. Je la remercie pour toute l'attention et la compréhension dont il a fait preuve.

Je tiens à remercier le professeur **Salima KACIMI**, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury.

Je tiens à exprimer également ma gratitude au professeur **Abdelkader BOUKORTT** et le docteur **Boualem Merabet** qui ont accepté de faire partie du jury.

Je tiens également à exprimer mes remerciements aux membres du laboratoire Physique Computationnelle des Matériaux (LPCM) de l'Université de Sidi Bel Abbes.

Et la touche finale !!! Merci à tous mes proches, mes parents qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance, tous les membres de ma famille, et tous mes amis qui grâce à eux j'ai développé mes objectifs dans cette vie.

Merci...

Table des matières

Introduction générale	01
Bibliographie	06
I. Généralité	08
I.A.1. Les composés Heusler	08
I.A.2. Structure cristalline	08
I.A.3. Les applications	10
Références	16
II. Méthode et concepts	13
II.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité	13
II.1.1. Introduction	13
II.1.2. L'équation de Schrödinger et la fonction d'onde	14
II.1.3. Construction de l'opérateur Hamiltonien	14
II.1.4. Approximation de Born-Oppenheimer	15
II.1.5. Approximation de Hartree (électrons libres)	16
II.1.6. Théorèmes de Hohenberge et Kohn	17
II.1.7. Les équations de Kohn et Sham	18
II.1.8. La fonctionnelle d'échange et de corrélation	19
II.1.8.a. L'approximation de la densité locale (LDA)	20
II.1.8.b. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	21
II.1.9. Résolution des équations de Kohn-Sham	22
II.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées	24
II.2.1. Introduction	24
II.2.2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées	25
II.2.2.a. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	25
II.2.2.b. Principe de la méthode LAPW	27
II.2.2.c. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)	29
II.2.2.d. Développement en orbitales locales	29
II.2.3. La méthode LAPW+LO	30
II.2.4. La méthode APW+lo	30
II.2.5. Le concept de la méthode FP-LAPW	31
II.2.6. Le code Wien2k	32
II.2.6.a. L'initialisation	32

II.2.6.b. Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant)	33
II.2.6.c. Détermination des propriétés	33
Références	35
III. Résultats & discussions	37
III.1. Première partie : Les composés demi-Heusler de type I-II-V et I-III-IV pour des applications optoélectroniques: Étude comparative	37
III.1.1. Introduction.....	37
III.1.2. Détail de calcul	38
III.1.3. Détermination structurale	39
III.1.3.1. Structure cristalline	39
III.1.4. Paramètre d'équilibre.....	40
III.1.4.1. Paramètres de maille et les gaps d'énergie	40
III.1.4.2. Structures de bandes et les propriétés optiques	46
III.2. Deuxième partie : Simulations de l'effet des défauts dans les semi-conducteurs demi-Heusler	53
III.2.1. Introduction	53
III.2.2. Détail de calcul	54
III.2.3. Stabilité magnétique et propriétés d'équilibre	57
III.2.4. Densités d'états et structures de bandes	59
Références	62
Conclusion générale	65

Introduction générale

Introduction Générale

La science des matériaux est bien connue pour être l'une des sciences les plus interdisciplinaires. C'est son aspect qui a mené à beaucoup de découvertes passionnantes, de nouveaux matériaux et de nouvelles applications. Pour cela, la physique décrit de façon à la fois quantitative et conceptuelle les composants fondamentaux de l'univers, les forces qui s'y exercent et leurs effets. Elle développe des théories en utilisant des outils mathématiques pour décrire et prévoir l'évolution du système. Ce dernier, n'accepte comme résultat que ce qui est mesurable et reproductible par expérience. Donc, cette méthode permet de confirmer ou d'infirmer les hypothèses fondées sur une théorie donnée.

Actuellement, le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'état d'avancement des matériaux qui englobe un certain nombre de domaines, parmi lesquels ceux des polymères, des matériaux composites et des semi-conducteurs. Un intérêt particulier est porté sur les semi-conducteurs à cause de leur utilisation dans certaines industries, en électronique, en énergie solaire, ...etc. Ces matériaux jouent un rôle très important dans ces technologies de pointe et semblent avoir une importance capitale pour les industries de ce siècle.

Le développement et l'optimisation des dispositifs adaptés pour l'optoélectronique dépendent essentiellement à la disponibilité des matériaux semi-conducteurs. Durant les dernières années, il y a une nette tendance composée multiaxe, offrant un gap plus large des propriétés électriques, optiques et chimiques. De toute évidence, passant par les semi-conducteurs en silicium et les binaires telles que les II-VI et III-V, arrivant aux ternaires ou des matériaux multipares, le nombre de composés possibles croît fortement, offrant une grande variété de propriétés des matériaux avec une difficulté croissante, comparés au silicium qui est le semi-conducteur de choix pour l'électronique, à cause de son abondance et la très grande maîtrise de sa technologie poussée par des raisons économiques, doit atteindre ses limites. Depuis quelques années, des solutions alternatives à la microélectronique sont apparues à travers les II-VI et III-V qui présentent des avantages avérés dans des domaines tels que l'optoélectronique et l'électronique à composants rapides où les porteurs de charges doivent être très mobiles.

Les semi-conducteurs III-V et II-VI ont été très étudiés depuis le début des années 1980 pour leur intérêt dans le domaine des détecteurs : CdHgTe pour les détecteurs infrarouges, CdZnTe pour les détecteurs de rayons X. Par ailleurs, ils ont suscité beaucoup d'intérêt dans la recherche fondamentale pour différents domaines. Citons par exemple l'étude des semi-

conducteurs magnétiques dilués (Diluted Magnetic Semiconductors-D.M.S.-) et les alliages à base de manganèse ^[1], l'émission de photons uniques dans le visible avec les boîtes quantiques CdSe ^[2] ou la condensation de Bose des excitants dans des microcavités à base de CdTe ^[3], ou encore l'effet Aharonov-Böhm ^[4]. Le ZnS a un indice de réfraction et une transmittance élevés dans la gamme du visible ^[5-7] permettant de l'utiliser dans des dispositifs optoélectroniques. Cependant, ce qui rend ce matériau plus attractif, ce sont ses propriétés luminescentes. ZnS exhibe non seulement la photoluminescence ^[8] mais également la luminescence acoustique ^[9], la triboluminescence ^[10], l'électroluminescence ^[11], et la thermoluminescence ^[12]. Ce matériau offre une potentialité pour être employé dans des applications prometteuses, dans l'affichage sur les écrans plats, des sondes et des lasers. CdTe a un coefficient d'absorption optique élevé, ce qui le rend idéal pour la recherche dans les piles solaires et d'autres dispositifs ^[13]. ZnSe a un gap d'énergie direct de 2,8 eV ^[14] ce qui permet d'être un bon candidat dans le domaine photoélectrique ^[14] et pourrait être aussi employé dans des lasers de longueur d'onde courtes ^[15,16].

Les matériaux II-VI restent d'actualité comme des matériaux de pointe pour leurs énormes applications. Une centrale solaire de 40 MW est en construction en Allemagne avec des cellules à base de CdTe installées sur 2 km² ! Dans le domaine biomédical, l'équipe de Bawendi et *al.*, a mis récemment des boîtes quantiques CdTe/CdSe type-II émettant dans l'infrarouge pour l'imagerie biomédicale ^[17].

Les propriétés des piles solaires à base de certains composés II-VI, tels que le CdTe, sont limitées en particulier en raison de la nature poly-cristalline puisque les joints de grains sont des régions de désordres, caractérisés par la présence d'un grand nombre de défauts due à la rupture des liaisons atomiques et à la ségrégation des impuretés. Ces états pièges fonctionnent comme des pièges effectifs des porteurs de charges. Ceci conduit à l'apparition d'une barrière de potentiel qui empêche l'écoulement des porteurs majoritaires et minoritaires depuis un grain à un autre, et cause la perte d'électricité, donc affecte les propriétés électriques et optiques du matériau. Cet état critique rend la recherche de nouveaux semi-conducteurs pour des applications optoélectroniques, un enjeu majeur de la science des matériaux. On citera comme exemple, les chalcopyrites qui présentent un intérêt important puisqu'ils ressemblent beaucoup aux semi-conducteurs II-VI.

Au début des années cinquantes, Hahn et *al.* ^[18] ont publié le premier travail fondamental sur la composition et la caractérisation structurale des composés chalcopyrites. Plus tard, les travaux consacrés sur cette famille de composés ont été largement motivé par leur potentialité

dans les applications de l'optique non-linéaire, des émetteurs de lumière visible et des photo-détecteurs. Principalement, la structure de bande électronique d'un composé de chalcopyrite peut être dérivée de son analogue II-V, puisque la liaison chimique des deux structures zinc-blende et chalcopyrite est réalisée via l'hybridation des orbitales sp^3 .

D'autre part, les cristaux binaires de type zinc-blende, wurtzite et carborundum sont les structures les plus faiblement comblées, compatibles à la coordination tétraédrique pour les deux types d'atomes. Ce type de structure est caractérisé par l'existence de quatre sites vacants. Cependant, A. Zunger et ses collaborateurs [19, 20] ont expliqué la formation des composés ternaires obtenus par une substitution d'atomes dans un emplacement tétraédrique vide. Dans cette classe de matériaux, les sites interstitiels sont stœchiométriquement occupés.

Une autre classe particulièrement intéressante de matériaux ternaires s'appelle les demi-Heusler ou bien les composés "Juza-Nowotny" [21], avec une composition chimique XYZ . Si le nombre total des électrons de valence est égale à huit, la structure devient plus en plus stable à l'état fondamental. Donc, les composés demi-Heusler de huit électrons de valence incluent un grand nombre de semi-conducteurs, dont les gaps d'énergie varient dans une large gamme [22]. Dans un état stable similaire, les huit électrons de valence sont principalement le motif de l'existence d'un gap d'énergie dans un semi-conducteurs IV-IV, III-V ou II-VI. En générale, les matériaux demi-Heusler avec huit-électrons de valence, peuvent être de type I-I-IV, I-II-V, I-III-IV, II-II-IV et II-III-III.

Suite au premier intérêt stimulé par l'observation du comportement ferromagnétique demi-métallique dans les composés demi-Heusler [23], il y a eu une reprise d'intérêt important de ces composés qui peuvent, montrer les propriétés topologiques [24-26], être adaptés pour des usages dans les dispositifs de spintronique [27] et être des thermoélectriques à rendement élevé [28-30]. Comme les isolants, les demi-Heusler semi-conducteurs peuvent présenter des propriétés fonctionnelles associées à la polarisation électrique, mais ces propriétés quoique celles-ci ont attiré moins d'attention. Récemment, et à travers une étude de premier principe, A. Roy et al. [31] ont prédits la réponse piézoélectrique et leurs propriétés associées dans les composés demi-Heusler. Donc, la famille demi-Heusler est considérée aussi particulièrement polyvalente puisqu'elle montre une vaste gamme de fonctionnalité vis-à-vis leurs constantes de réseau et gaps d'énergie.

Un autre avancement théorique significatif est arrivé en 1985. Un calcul de premier principe a été présenté par Wood et al. [19] qui ont prédit des gaps d'énergie de l'ordre de 1 eV dans des composés demi-Heusler à base de Lithium (Li). Parmi ces composés les plus étudiés,

nous citerons le LiMgX, LiZnX (où X= N, P et As) et LiMgSb. Depuis l'observation expérimentale et théorique [32, 33] du demi-Heusler NiSnZr comme étant un semi-conducteur, beaucoup de systèmes semi-conducteurs additionnels ont été identifiés [22, 34, 35]. Certains d'entre eux, tels que le LiMgN et LiMgP, ont des gaps d'énergie importants qui peuvent les rendre appropriées aux applications de piles solaires [36-38].

Dans cette thèse, nous nous intéressons plus particulièrement aux demi-Heusler de type I-II-V et I-III-IV. L'objectif principal est de prédire de nouveaux semi-conducteurs adaptés à des applications optoélectroniques. Pour atteindre cet objectif, une étude détaillée de la structure électronique et des propriétés optiques de quatre vingt seize (96) matériaux demi-Heusler a été envisagée et une comparaison avec seize (16) semi-conducteurs II-VI serait d'une grande aide. En plus, l'effet du dopage dans ces systèmes serait aussi nécessaire pour la prédiction de nouveaux candidats pour la spintronique.

L'avancement technologique dans les différents domaines de la physique dépend du développement de nouveaux matériaux et des techniques de traitement de ces derniers. Ces techniques sont en général, basées sur des méthodes de calcul telle que la simulation numérique qui représente aux côtés de l'expérience et de la théorie, un moyen d'accès supplémentaire à la compréhension des systèmes physiques, où elle permet en effet la résolution approchée des problèmes mathématiques qui ne peuvent pas être traités analytiquement. Ces techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses et en particulier, les méthodes *ab-initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés physiques des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses où même irréalisables en laboratoire. Parmi ces méthodes *ab-initio*, la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) qui est l'une des méthodes les plus précises actuellement pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode FP-LAPW est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe. Il suffit en effet de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique. La physique de la matière condensée a pour objectif de décrire et d'expliquer les propriétés électroniques des systèmes d'électrons en interaction, de ce fait il nous a paru intéressant d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs demi-Heusler, III-V, II-VI par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) en utilisant l'approximation du gradient généralisé (PBE-

GGA) et la version modifiée du potentiel d'échange TB-MBJ proposée par Becker et Johnson. Les propriétés physiques du système LiZnAs dopé Mn sont également étudiées et comparées avec celles du semi-conducteur III-V GaAs dopé Mn pour montrer l'effet du dopage dans les demi-Heusler.

Dans cette thèse, nous nous concentrerons sur le calcul théorique des propriétés électroniques telles que la structure de bande et la densité d'états. Nous nous intéressons à l'étude des propriétés optiques des demi-Heusler, dans le but de comparer la fonction diélectrique de ces composés à celle des semi-conducteurs III-V et II-VI. Les coefficients de pression seraient aussi des paramètres utiles dans cette prédiction.

Ce manuscrit sera subdivisé en trois chapitres. Dans le premier, nous donnerons des généralités sur les structures cristallographiques des semi-conducteurs II-IV ainsi que les propriétés spécifiques de ces matériaux tels que les propriétés électriques et optiques. Dans le deuxième chapitre, nous fournirons l'ensemble des concepts théoriques nécessaires à la compréhension de la méthode de calcul utilisée. Dans le troisième chapitre, nous discuterons les résultats obtenus et enfin nous terminerons par une conclusion générale en évoquant les principaux résultats obtenus et leur rapport significatif sur ce vaste thème de recherche.

Bibliographies

- ^[1] J. K. Furdyna, *J. App. Phys.* **64**, R29, (1988).
- ^[2] K. Sebald, P. Michler, T. Passow, D. Hommel, G. Bacher, A. Forchel, *App. Phys. Lett.* **81**, 2920, (2002).
- ^[3] J. Kasprzak, M. Richard, S. Kundermann, A. Baas, P. Jeambrun, J. M. J. Keeling, F. M. Marchetti, M. H. Szymanska, R. Andre, J. L. Staehli, V. Savona, P. B. Littlewood, B. Deveaud, Le Si Dang, Bose-Einstein Condensation of Exciton Polaritons *Nature* **443**, 409, (2006).
- ^[4] I. R. Sellers, V. R. Whiteside, I. L. Kuskovsky, A. O. Govorov, B. D. McCombe, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136405, (2008).
- ^[5] X. Jiang, Y. Xie, J. Lu, L. Zhu, W. He and Y. Qian, *Chem. Mater.* **13**, 1213 (2001).
- ^[6] B. Elidrissi, M. Addou, M. Regragui, A. Bougrine, A. Kachoune and J.C. Bernecde, *Mater. Chem. Phys.* **68**, 175 (2001).
- ^[7] S. Yamaga, A. Yoshikawa, and H. Kasai *J. Cryst. Growth.* **86**, 252 (1998).
- ^[8] C. Falcony, M. Garcia, A. Ortiz, and J.C. Alonso, *J. Appl. Phys.* **72**, 1525 (1992).
- ^[9] T.V. Prevenslik, *J. Lumin.* **89**, 1210 (2000).
- ^[10] C.N. Xu, T. Watanabe, M. Akiyama and X.G. Zheng, *Mater. Res. Bull.* **34**, 1491 (1999).
- ^[11] W. Tang, and D.C. Cameron, *Thin Solid Films* **280**, 221 (1996).
- ^[12] W. Chen, Z. Wang, Z. Lin and L. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1465 (1995).
- ^[13] B.M. Basol, *Sol. Cells* **23**, 69 (1988).
- ^[14] K. Lischka, *Phys. Stat. Sol. B* **202**, 673 (1997).
- ^[15] K. Ando, H. Ishikura, Y. Fukunaga, T. Kubota, H. Maeta, T. Abe and Kasada, *Phys. Stat. Sol. B* **229**, 1065 (2002).
- ^[16] C. Ma, D. Moore, Y. Ding, J. Li and Z. L. Wang, *Int. J. Nanotechnology* **1**, 431 (2004).
- ^[17] Y. T. Lim, S. Kim, A. Nakayama, N. E. Stott, M. G. Bawendi and Frandioni, *Selection of Quantum Dot Wavelengths for Biomedical Assays and Imaging Molecular Imaging* **2**, 50 (2003).
- ^[18] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A.-D. Meyer, G. Störger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **271**, 153 (1953).
- ^[19] D. M. Wood, A. Zunger, and R. de Groot, *Phys. Rev. B* **31**, 2570 (1985).
- ^[20] S. H. Wei and A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 528 (1986).
- ^[21] H. Nowotny and K. Bachmayer, *Monatsch. Chem.* **81**, 488 (1950).
- ^[22] C. Kandpal, C. Felser, and R. Seshadri, *J. Phys. D* **39**, 776 (2006).
- ^[23] R. A. deGroot, F. M. Mueller, P. G. vanEngen, and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983).
- ^[24] S. Chadov, X. Qi, J. Kubler, G. H. Fecher, C. Felser, and S. C. Zhang, *Nature Mater.* **9**, 541 (2010).

- ^[25] H. Lin, A. Wray, Y. Xia, S. Xu, S. Jia, R. J. Cava, A. Bansil, and M. Z. Hasan, *Nature Mater.* **9**, 546 (2010).
- ^[26] H.-J. Zhang, S. Chadov, L. Muechler, B. Yan, X.-L. Qi, J. Kübler, S.-C. Zhang and C. Felser, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 156402 (2011).
- ^[27] C. Felser, G. H. Fecher, and B. Balke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 668 (2007).
- ^[28] Q. Shen, L. Chen, T. Goto, T. Hirai, J. Yang, G. P. Meisner, and C. Uher, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4165 (2001).
- ^[29] G. S. Nolas, J. Poon, and M. G. Kanatzidis, *MRS Bull.* **31**, 199 (2006).
- ^[30] B. Balke, J. Barth, M. Schwall, G. H. Fecher, and C. Felser, *J. Elec. Mat.* **40**, 702 (2011).
- ^[31] A. Roy, J. W. Bennett, K. M. Rabe and D. Vanderbilt, arXiv:1107.5078v1 (2011).
- ^[32] F. G. Aliev, N. B. Brandt, V. V. Kozyrkov, V. V. Moshchalkov, R. V. Skolozdra, U. V. Stadnik, and V. K. Pecharskii, *J. Exp. Theor. Phys. Lett.* **45**, 684 (1987).
- ^[33] S. Ogut and K. M. Rabe, *Phys. Rev. B.* **51**, 10443 (1995).
- ^[34] D. Kieven, R. Lenk, S. Naghavi, C. Felser, and T. Gruhn, *Phys. Rev. B.* **81**, 075208 (2010).
- ^[35] T. Gruhn, *Phys. Rev. B.* **82**, 125210 (2010).
- ^[36] F. Casper, R. Seshadri, and C. Felser, *Phys. Status Solidi A* **206**, 1090 (2009).
- ^[37] K. Kuriyama, K. Nagasawa, and K. Kushida, *J. Cryst. Growth.* **2019**, 237-239 (2002).
- ^[38] K. Kuriyama, K. Kushida, and R. Taguchi, *Solid State Comm.* **108**, 429 (1998).

Généralité sur les demi-Heuslers



I.A.1 -Les composés Heusler

Les Heuslers sont des composés ternaires de type ferromagnétique. Ils ont été découverts par Friedrich Heusler en 1903, en étudiant l'alliage Cu_2MnSb . La particularité de cette découverte vient du fait que trois matériaux non magnétiques présentent une aimantation non nulle en les combinant. C'est en 1963, qu'il a été montré que c'est principalement le Mn qui contribue au moment magnétique de spin dans ces alliages ^[1]. Il est intéressant de relever que le Mn pur présente un ordre de type antiferromagnétique. Les propriétés magnétiques des Heusler sont fortement dépendantes de la structure cristalline car c'est l'arrangement des atomes entre eux qui donne lieu au ferromagnétisme.

I.A.2 -Structure cristalline

Les composés Heusler sont classés en deux familles en fonction de leur composition chimique. La première famille est la famille des *Full-Heuslers*. Les matériaux appartenant à cette famille ont une formule chimique de la forme X_2YZ , où X est souvent un métal de transition comme Cu, Ni ou Co, Y est souvent Mn ou Fe, et Z est souvent un semi-conducteur. La deuxième famille est la famille des *Half-Heuslers*. Les composés de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ .

La maille cristalline des composés Heusler est cubique. Dans le cas des Full-Heusler, elle est formée par quatre mailles cubiques faces centrées (deux mailles d'atomes X, une d'atomes Y et une d'atomes Z). Un schéma des mailles d'un Full-Heusler et d'un Half-Heusler sont présentées sur la **Figure I.A.1**.

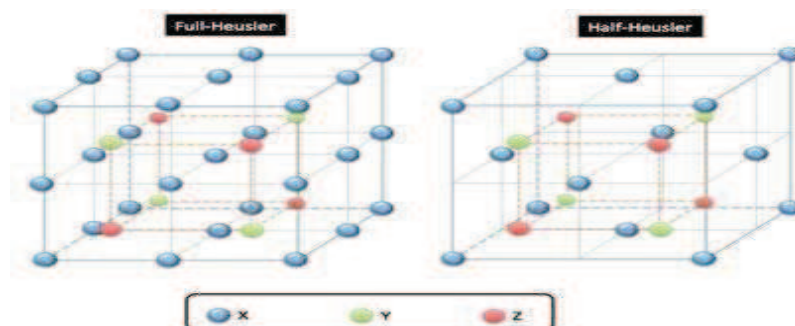


Figure I.A.1 – Schémas représentatifs des mailles cubiques d'un Full-Heusler (gauche) et d'un Half-Heusler (droite).

Une nouvelle classification se fait en fonction de l'ordre des atomes au sein de la maille cristalline. Les atomes peuvent s'arranger sous trois phases cristallographiques différentes. La première phase, est la phase $L2_1$ ou tous les atomes sont parfaitement arrangés. La deuxième phase, est la phase $B2$ ou les sites correspondants aux atomes Y et Z sont occupés de façon aléatoire par ces deux atomes. Finalement, la troisième phase, est la phase $A2$ ou tous les sites atomiques sont occupés aléatoirement par les trois types d'atomes. Les trois phases sont représentées sur la **Figure I.A.2**. L'ordre cristallographique peut modifier significativement les propriétés magnétiques des alliages Heusler comme l'aimantation à saturation ou la température de Curie.

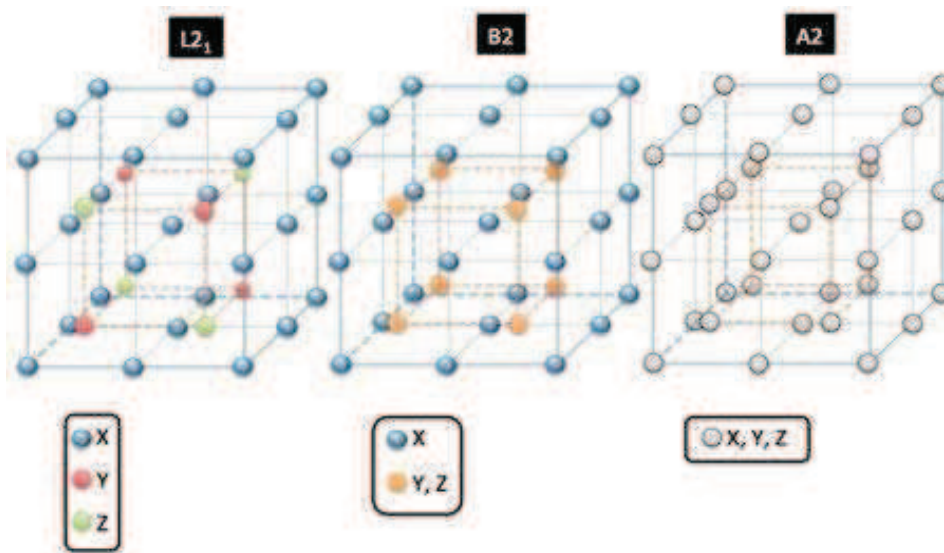


Figure I.A.2 – Schéma représentant les trois différentes phases cristallographiques dans un composé de type Full-Heusler. La phase $L2_1$ est à gauche, la phase $B2$ est au centre et la phase $A2$ est à droite.

I.A.3 -Les applications

Ces dernières décennies, les alliages Heusler ont reçu un grand intérêt qui s'explique par différentes propriétés qui sont bien adaptées pour des applications dans des dispositifs. L'une des propriétés qui a contribué à la multiplication des travaux sur ces alliages est le caractère demi-métallique. Ce caractère a été prédit par de Groot et *al.* en 1983, pour les Half-Heuslers ^[2]. Plus tard, en 2002, Galanakis et *al.* ^[3, 4] ont prédit que les alliages Full-Heusler sont également des demi-métaux. En effet, ce caractère les place comme des candidats idéaux pour des électrodes dans des Jonctions Tunnel Magnétiques.

Des travaux récents ont montré qu'en utilisant des matériaux Heusler comme des électrodes dans des MTJ permettent d'atteindre des valeurs élevées de TMR. Wang et *al.* ont mesuré une valeur de 330% avec une électrode de Co_2FeAl ^[5], et Ishikawa et *al.* une valeur de 182% avec des électrodes de Co_2MnSi et une barrière de MgO ^[6].

Bien que ces valeurs de TMR soient élevées, elles restent éloignées des attentes d'après la théorie. Cela montre que les mécanismes qui prennent place dans les Heusler ne sont pas totalement compris et justifie l'intérêt d'une recherche actuelle sur ces alliages.

Une autre caractéristique importante de ces alliages est leur température de Curie élevée, notamment dans les alliages Full-Heuslers. Cela s'explique par un couplage interatomique robuste entre les différentes espèces formant l'alliage, d'où le fait que les Full-Heuslers, dont la maille ne possède pas de sites vacants, montrent des températures de Curie plus élevées que les Half-Heuslers. Comme exemple, dans l'alliage Co_2MnSi , la température de Curie a été déterminée égale à 985 K et dans l'alliage Co_2FeGa , supérieure à 1100 K ^[7]. À différence d'autres demi-métaux comme la magnétite (Fe_3O_4), dont la température de Curie est proche de la température ambiante, la température de Curie élevée des alliages Heusler les rend intéressants, d'un point de vue de la stabilité thermique, pour les applications dans des dispositifs.

En plus de ces avantages, il a été prédit théoriquement que les alliages Heusler possèdent un facteur d'amortissement magnétique faible. En effet, Liu et *al.* ^[8], ont montré théoriquement, que le paramètre d'amortissement magnétique de l'alliage Co_2MnSi est de $0,6 \times 10^{-4}$. Le facteur d'amortissement est étroitement lié à la réponse en fréquence du matériau ainsi, ces alliages pourraient remplacer le YIG dans les dispositifs hyperfréquences actuels. Les valeurs

expérimentales les plus faibles rapportées concernent l'alliage Co_2FeAl , avec une valeur de 1×10^{-3} [9], et l'alliage Co_2MnSi avec une valeur de 3×10^{-3} [10]. Bien que faibles, les valeurs observées sur les alliages Heusler sont loin des prédictions théoriques. Cette différence est souvent attribuée à des défauts cristallins ou à du désordre présent dans les matériaux élaborés. Cependant, il reste beaucoup de mécanismes mal compris dans ces alliages et une meilleure compréhension devrait permettre de les rendre mieux adaptés aux besoins des technologies actuelles.

Une autre caractéristique qui mérite d'être mentionnée est la capacité de certains alliages Heusler à modifier leur forme avec un champ appliqué. Sous l'effet d'un champ magnétique, la maille cristalline se déforme et lorsque le champ est enlevé, l'alliage reprend sa forme originelle. Cette caractéristique, appelée *mémoire à forme magnétique*, a beaucoup été étudiée dans l'alliage Ni_2MnGa qui peut atteindre jusqu'à 9% de déformation sous des champs relativement faibles.

En 2010, Trudel et al. [11] ont effectué un article compilant la plupart des travaux concernant les alliages Full-Heusler à base de Co. ❌

Bibliographies

- ^[1] K. Endo, T. Ohoyama, and R. Kimura, *Journal of the Physical Society of Japan*, **19**, 1494–1495 (1964).
- ^[2] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 2024–2027, (1983).
- ^[3] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B*, **66**,134428 (2002).
- ^[4] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B*, **66**,174429 (2002).
- ^[5] W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, S. Mitani, and K. Inomata, *Applied Physics Letters*, **95**,182502 (2009).
- ^[6] T. Ishikawa, N. Itabashi, T. Taira, K. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto, *Journal of Applied Physics*, **105**, 07B110 (2009).
- ^[7] P. J. Brown, K. U. Neumann, P. J. Webster, and K. R. A. Ziebeck, *Journal of Physics : Condensed Matter*, **12**,1827 (2000).
- ^[8] Chunsheng Liu, Claudia K. A. Mewes, Mairbek Chshiev, Tim Mewes, and William H. Butler, *Applied Physics Letters*, **95**, 022509 (2009).
- ^[9] S. Mizukami, D. Watanabe, M. Oogane, Y. Ando, Y. Miura, M. Shirai, and T. Miyazaki, *Journal of Applied Physics*, **105**, 07D306 (2009).
- ^[10] R. Yilgin, Y. Sakuraba, M. Oogane, S. Mizukami, Y. Ando, and T. Miyazaki, *Japanese journal of applied physics*, **46**, L205–L208 (2007).
- ^[11] S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, and B. Hillebrands, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **43**,193001 (2010).

Méthode et Concepts

II.1 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

II.1.1 Introduction

Au début du XXème siècle, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne permettent pas de décrire le comportement des petites particules telles que les électrons ^[1], les noyaux ou les molécules. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires. Ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein de tels systèmes et peuvent être évaluées à l'aide des calculs de la dynamique moléculaire, des calculs de mécanique statistique et des calculs de structures électroniques. Ces derniers utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique décrite dans la partie suivante.

En principe, toutes les propriétés des matériaux peuvent être répertoriées si l'on dispose d'outils de calcul efficaces pour la résolution de ce problème. En fait, la connaissance des propriétés électroniques permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques structurales, mécaniques, électriques, vibrationnelles, thermiques et optiques. Cependant, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à corps multiples en fortes interactions, ce qui nous mène que la résolution directe de l'équation de Schrödinger est impossible. Ainsi, selon l'expression employée par Dirac en 1929 ^[2] : « tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation les plus précises possible ».

Le développement de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), et la démonstration de la traçabilité et de la précision de l'approximation de la densité locale (LDA) représente un appui essentiel pour la physique de la matière condensée. La DFT de Hohenberg et Kohn ^[3] a intégré la LDA, dont les premiers développements et applications sont dus à Slater [14] et à ses collègues ^[4]. Les premiers calculs quantiques basés sur la LDA sont devenus un des outils théoriques les plus communément utilisés en science des matériaux. Il faut néanmoins noter que la contribution effective de la LDA est restée limitée jusqu'à la fin des années 1970 quand de nombreux travaux ont démontré sa pertinence et sa précision dans la détermination des propriétés des solides ^[5]. On présente ci-après de manière brève les concepts de base de cette théorie.

II.1.2 L'équation de Schrödinger et la fonction d'onde

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. 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 classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$\mathbf{H}\Psi = \mathbf{E}\Psi \quad \text{II.1}$$

Où :

\mathbf{E} : Energie totale du système

Ψ : Fonction d'onde (fonction propre)

\mathbf{H} : Hamiltonien.

II.1.3. Construction de l'opérateur Hamiltonien

Il nous semble essentiel, dans un premier temps, de résumer les différentes étapes habituellement suivies lors de la résolution de cette équation pour un système quantique constitué de M noyaux de masse M_A , de charge $+Z_A e$ repérés par les vecteurs positions \mathbf{R}_A et de N électrons de masse m_e , de charge $-e$ et de position \mathbf{r}_i . Dans le cas le plus général, l'Hamiltonien électronique d'un système moléculaire s'écrit sous la forme d'une somme de contributions :

$$\mathbf{H} = \hat{\mathbf{T}}_n + \hat{\mathbf{T}}_e + \hat{\mathbf{V}}_{e-e} + \hat{\mathbf{V}}_{e-n} + \hat{\mathbf{V}}_{n-n} \quad \text{II.2}$$

Dans cette expression \mathbf{T}_n et \mathbf{T}_e sont les opérateurs énergie cinétique des noyaux et des électrons qui s'expriment tout deux sous la forme de sommes de contributions individuelles :

$$\hat{\mathbf{T}}_n = - \sum_A^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_{\mathbf{R}_A}^2 \quad \text{II.3}$$

$$\hat{\mathbf{T}}_e = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \quad \text{II.4}$$

Les opérateurs énergie potentielle électron-noyau, noyau-noyau et électron-électron sont les sommes des interactions coulombiennes entre particules chargées :

$$\bar{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^M \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|r_j - r_i|} \quad \text{II.5}$$

$$\bar{V}_{e-n} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_n e^2}{|r_i - R_A|} \quad \text{II.6}$$

$$\bar{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A Z_B e^2}{|R_B - R_A|} \quad \text{II.7}$$

La solution de l'équation (II.1) conduit à la résolution d'un problème à N corps. Il est hors de question de résoudre ce problème exactement. Afin de trouver des états propres approximatifs acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer ^[6].

II.1.4. Approximation de Born-Oppenheimer

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Selon *Born et Oppenheimer* ^[6], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (II.2) devient :

$$\hat{H}_{\text{tot}} = T_{\text{él}} + V_{\text{noy-él}} + V_{\text{él-él}} \quad \text{II.8}$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau; ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre.

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (II.8) dont les premières sont les méthodes de *Hartree-Fock* basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et

probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Son histoire revient à la première trentaine du 20^{ème} siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de *Hohenberg et Khon* ^[7]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ au lieu de sa fonction d'onde.

II.1.5. Approximation de Hartree (électron libre)

L'approximation de *Hartree* ^[8] consiste à chercher les fonctions propres de \hat{H} sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \Psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \Psi_N(\mathbf{r}_N) \quad \text{II.9}$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et les états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- ✓ La répulsion coulombienne totale $V_{\mathbf{e}\mathbf{1}-\mathbf{e}\mathbf{1}}$ du système électronique est surestimée.
- ✓ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de *Hartree-Fock* ^[9] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad \text{II.10}$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde $\Psi_i(\mathbf{r})$ doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne $\langle H \rangle$, être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule. Dans la suite du texte, nous utiliserons les unités atomique ($\hbar^2 = 2m = e^2/2 = 1$) avec la correspondance 1 u.a. de longueur = 0.529177 Å et 1 Ry=13.605814 eV.

$$[-\nabla^2 + W(\mathbf{r}) + U_i(\mathbf{r})]\Psi_i(\mathbf{r}) = E_i \Psi_i \quad \text{II.11}$$

Le premier terme de cette équation est le potentiel $W(\mathbf{r})$, il est issu directement du l'Hamiltonien \hat{H} . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme de l'équation (II.11), $U_i(\mathbf{r})$ appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état Ψ_j :

$$U_i(\mathbf{r}) = \iiint \frac{q^2 \rho_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad \text{II.12}$$

Avec la densité électronique au point \mathbf{r}'

$$\rho_i(\mathbf{r}') = \sum_{j \neq i} |\Psi_j(\mathbf{r}')|^2 \quad \text{II.13}$$

Il existe N équations de la forme (II.11) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $\mathbf{U}(\mathbf{r})$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par des approximations successives :

II.1.6. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn*.

Premièrement, *Hohenberg* et *Kohn* ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$:

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{II.14}$$

Deuxièmement, *Hohenberg* et *Kohn* montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$\mathbf{E}(\rho_0) = \min \mathbf{E}(\rho) \quad \text{II.15}$$

ρ_0 : densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$\mathbf{E}[\rho(\mathbf{r})] = \mathbf{F}[\rho(\mathbf{r})] + \int \hat{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad \text{II.16}$$

Où :

$$\mathbf{F}[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad \text{II.17}$$

La fonctionnelle $\mathbf{F}[\rho]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons puisqu'elle ne dépend que de la densité des électrons. Si la fonctionnelle $\mathbf{F}[\rho]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de *Hohenberg et Kohn* ne donne aucune indication sur la forme de $\mathbf{F}[\rho]$.

II.1.7. Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham ^[10] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres. Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $\mathbf{E}_{\text{xc}}[\rho]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $\mathbf{E}_{\text{Vext}}[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$\mathbf{E}_{\text{Vext}}[\rho] = \mathbf{T}_0[\rho] + \mathbf{V}_H[\rho] + \mathbf{V}_{\text{xc}}[\rho] + \mathbf{V}_{\text{ext}}[\rho] \quad \text{II.18}$$

Où \mathbf{T}_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, \mathbf{V}_H désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons), \mathbf{V}_{xc} le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et \mathbf{V}_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de *Hartree* sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $\mathbf{E}_{\text{xc}}[\rho]$.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{\text{xc}} + \hat{V}_{\text{ext}} \right] |\phi_i(\vec{r})\rangle = \epsilon_i |\phi_i(\vec{r})\rangle \quad \text{II.19}$$

Tel que : $i = 1, \dots, N$

Où :

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$\bar{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad \text{II.20}$$

et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}) * \phi_i(\vec{r}) \quad \text{II.21}$$

La détermination de l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (II.19), appelé équations de *Kohn* et *Sham*. La somme des trois termes $V_H + V_{xc} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

II.1.8. La fonctionnelle d'échange et de corrélation

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories :

L'effet d'échange

Encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de *Hartree-Fock* ^[9] le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde ϕ .

La corrélation de coulomb

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

La correction de self-interaction

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de self-interaction, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

L'approche de *Khon-Sham* ^[10] impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde.

II.1.8.a. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) repose sur l'hypothèse que 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.

L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad \text{II.22}$$

Où :

$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$: est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons homogène avec une densité constante ρ . Où le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} est obtenu par l'équation (II.23).

L'énergie d'échange-corrélation du gaz d'électrons homogène est connue avec grande précision.

$$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \epsilon_{xc}}{\delta \rho} \quad \text{II.23}$$

L'approximation de la densité locale suppose que la fonctionnelle $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ est purement local. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \epsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \epsilon_c[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{II.24}$$

Où :

$\epsilon_x[\rho(\mathbf{r})]$: est l'énergie d'échange.

$\epsilon_c[\rho(\mathbf{r})]$: est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle ϵ_{xc} peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de *Wigner* ^[11], *Ceperly et Alder* ^[12], *Perdew et Zunger* ^[13], *Kohn et Sham* ^[10], *Hedin et Lundqvist* ^[14] et *Perdew et Wang* ^[15].

II.1.8.b. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres, elle est moins exacte avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consiste de tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|] d^3\mathbf{r} \quad \text{II.25}$$

Où : $\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|]$, étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient, et si on tenant compte de spin, l'équation (II.24) s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d^3\mathbf{r} \epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}] \quad \text{II.26}$$

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de *Perdew et al.* (1992) ^[16], et *Perdew et al.* (1996) ^[17]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de *Perdew et Wang* ^[18] et *Perdew* ^[19].

II.1.9. Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de *Kohn-Sham*, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelé orbitales de *Kohn-Sham* (KS) :

$$\Psi_j(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = \sum c_{ji} \Phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad \text{II.27}$$

Où :

$\Phi_i(\mathbf{K}, \mathbf{r})$: sont les fonctions de base.

c_{ji} : sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* revient à déterminer les coefficients c_{ji} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent (figure I.1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(\mathbf{H} - \epsilon_i \mathbf{S}) = \mathbf{0} \quad \text{II.28}$$

Où :

\mathbf{H} : représente la matrice Hamiltonienne

\mathbf{S} : La matrice de recouvrement

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.21).

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad \text{II.29}$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée

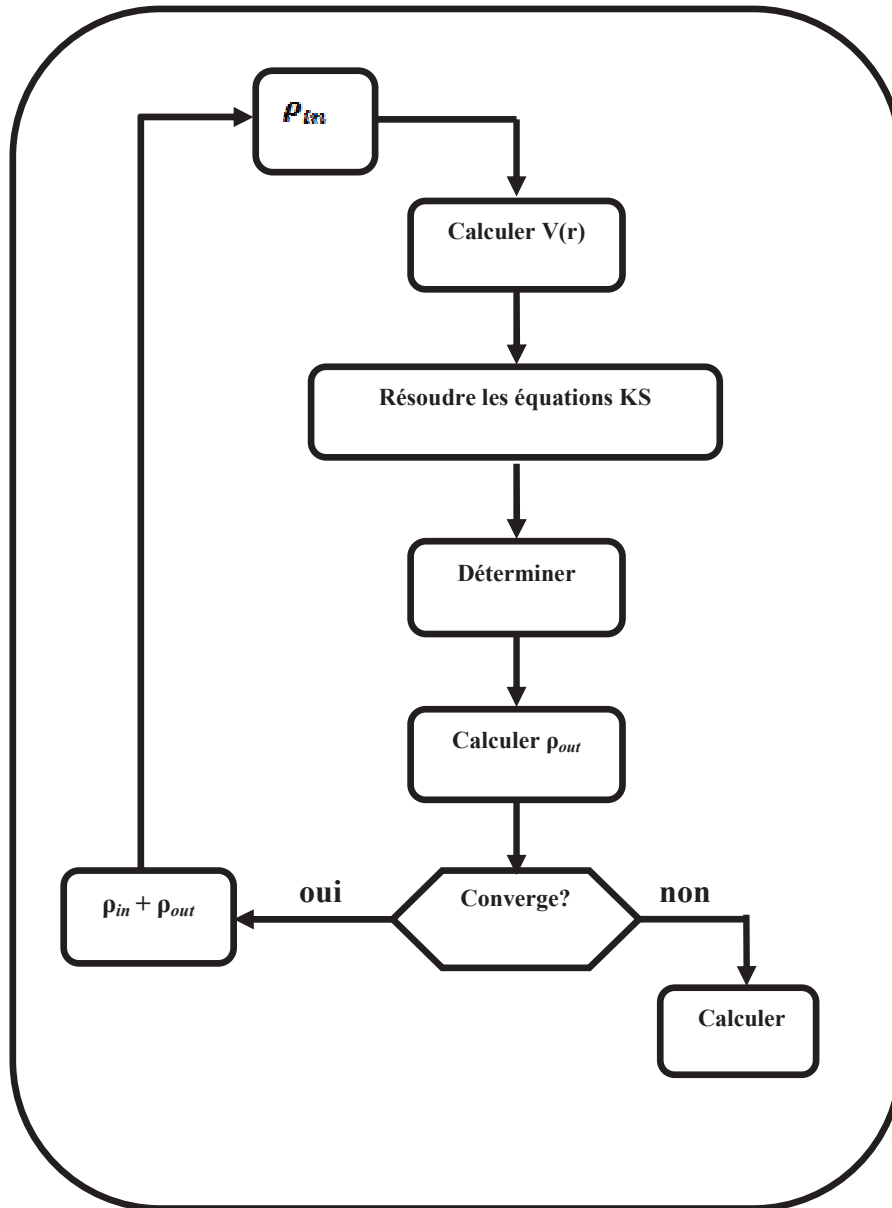


Figure II.1. Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées

II.2.1. Introduction

Afin de mieux comprendre les propriétés électroniques, optiques, thermiques, mécaniques ou magnétiques des matériaux, plusieurs et différentes méthodes de calcul des structures électroniques ont été élaborées et mises à la disponibilité de tout chercheur physicien, chimiste ou biologiste.

✓ Les méthodes empiriques : qui utilisent l'expérience pour trouver les valeurs des paramètres, et qui peuvent être appliquées à des processus de formation des matériaux (écoulements, pulvérisation, cristallisation).

✓ Les méthodes semi-empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement et qui permettent d'étudier également des systèmes complexes et parfois, quelques propriétés moléculaires

✓ Les méthodes *ab-initio* (ou du premier-principes) : utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger et qui sont plus limitées par la taille du système à étudier, mais permettent de déterminer avec précision les propriétés spectroscopiques, structurales et énergétiques.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principes, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger, basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

✓ Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) ^[20, 21], utilisable, par exemple, pour les bandes «*d*» des métaux de transition.

✓ Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) ^[21, 22] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère «*s-p*» des métaux simples.

✓ Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) ^[23] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) ^[24,25] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen ^[26] : Ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II.2.2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater ^[27], ^[28], ^[29]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

II.2.2.a. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article ^[26]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_{α} . Entre atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses.

En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure I-2).

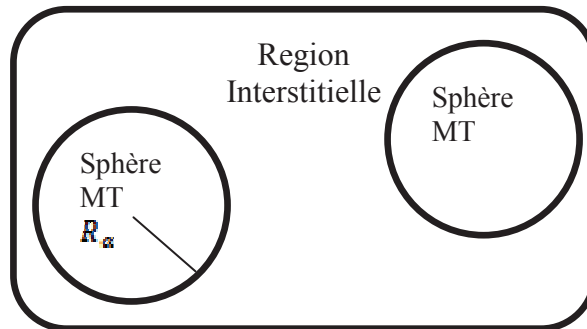


Figure II.2. Potentiel « Muffin-Tin » (MT)

Alors la fonction d'onde $\phi(r)$ est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad \text{II.30}$$

Où, Ω : Le volume de la cellule. C_G et A_{lm} : les coefficients du développement en Harmoniques sphériques Y_{lm} . La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad \text{II.31}$$

Où :

$V(r)$: représente le potentiel muffin-tin.

E_l : représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par l'éq. (II.31) sont orthogonales à tout état propre du cœur mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère ^[26] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2r.U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2r.U_2}{dr^2} \quad \text{II.32}$$

Où :

U_1 et U_2 : sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.32) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\Psi(r)$ à la surface de la sphère muffin-tin, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_G)} \sum_G C_G j_l(|K+g|R_G) Y_{lm}^*(K+G) \quad \text{II.33}$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G. Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.33). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère muffin-tin, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par *Koelling* ^[29] et par *Andersen* ^[26]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r})$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.2.2.b. Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères muffin-tin sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (II.32) et la fonction $\dot{U}Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad \text{II.34}$$

Dans les cas non relativiste, ces fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère muffin-tin, la continuité avec les ondes planes à l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{l,m} [A_{l,m} U_l(\mathbf{r}) + B_{l,m} \dot{U}_l(\mathbf{r})] Y_{l,m}(\mathbf{r}) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad \text{II.35}$$

Où :

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

$$U_l(E, \mathbf{r}) = U_l(E_l, \mathbf{r}) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, \mathbf{r}) + O[(E - E_l)^2] \quad \text{II.36}$$

Où :

Le terme $O[(E - E_l)^2]$: représente l'erreur quadratique énergétique.

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

Takeda et Kubler ^[30] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N - 1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N = 2$ et E_{l_1} proche de E_{l_2} , tandis que pour

$N \gg 2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh ^[31] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

II.2.2.c. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère muffin-tin. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définies indépendamment les unes des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisie la plus proche possible de l'énergie de la bande, si la bande a le même l .

II.2.2.d. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bandes précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l ^[26]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas des matériaux ayant des orbitales $4f$ ^[28, 29] et les métaux de transition ^[32, 33]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.2.3. La méthode LAPW+LO

Dans notre cas le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes des bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Singh ^[31] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO:

$$\Phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad r < R_\alpha \quad \text{II.37}$$

Où, les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

II.2.4. La méthode APW+lo

Le problème de la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO, au prix d'un plus grand ensemble de fonctions de base.

Récemment, une approche alternative est proposée par *Sjösted et al* ^[34] nommée la méthode APW+lo. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Dans ce sens, APW+lo combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

L'ensemble des fonctions de base d'APW+lo contient deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{g}} C_{\mathbf{g}} e^{i(\mathbf{g}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.38}$$

Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (lo) différentes de celles de la méthode LAPW+LO, définies par :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.39}$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW ^[35].

II.2.5. Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) ^[36] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles, ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

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

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.40}$$

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

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} \rho_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.41}$$

II.2.6. Le code Wien2k :

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs ^[37]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures ^[38], les minéraux ^[39], les surfaces des métaux de transition ^[40], les oxydes non ferromagnétiques ^[41], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique ^[42].

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 ^[43], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k ^[44]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure (I-7). Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

II.2.6.a L'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 : un sous-programme permettant de vérifier les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEN : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

DSART : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

II.2.6.b Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent) :

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

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).

II.2.6.c 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.

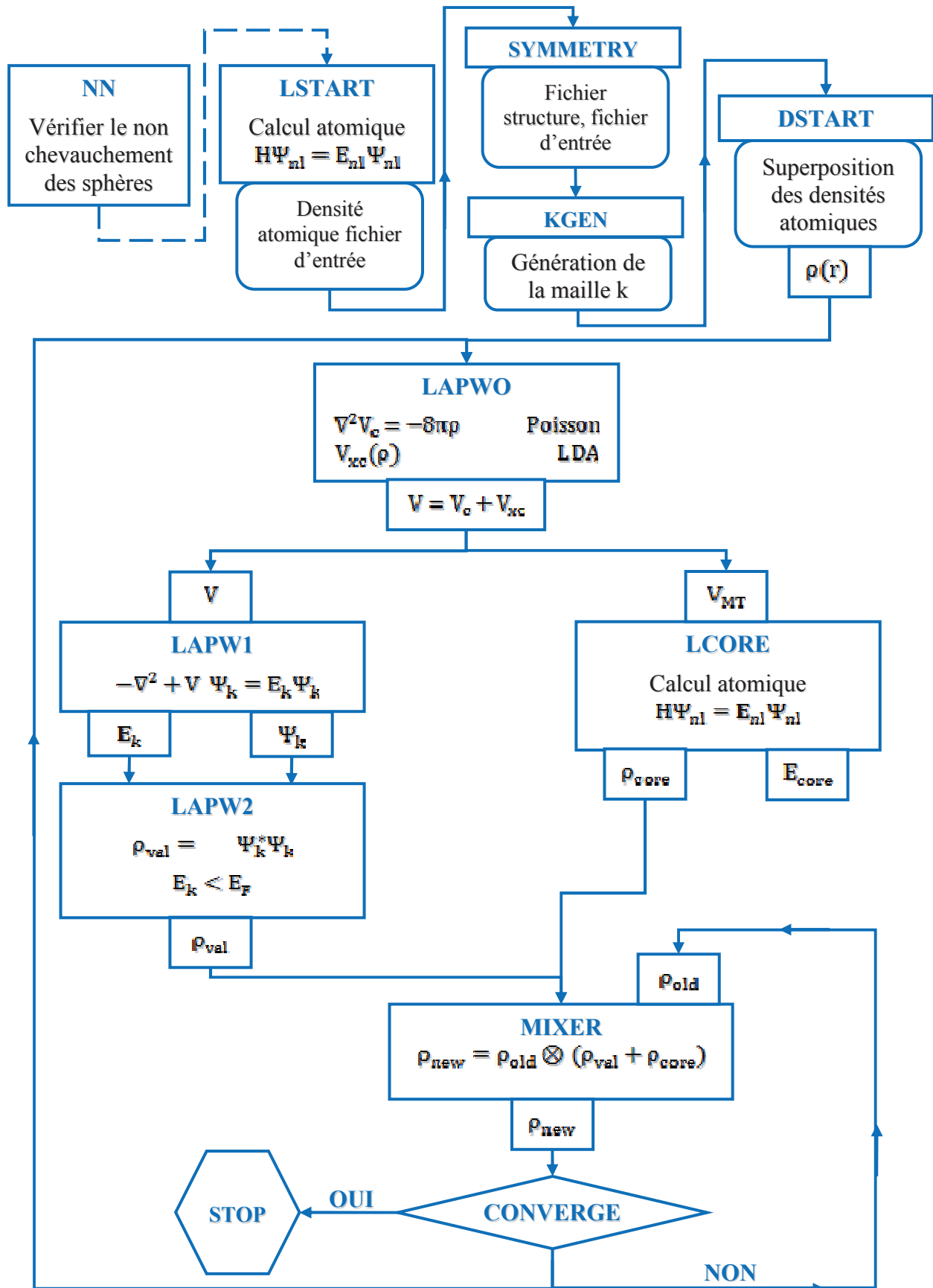


Figure II.3. L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K)

Références

- [1] L. De Broglie, *Ann. Phys.* **3**, 22 (1925).
- [2] Dirac, *Proc. Roy. Londres*, **123**, 714 (1929).
- [3] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [4] J. C. Slater, *The self consistent field molecules and solids*, Edited Mc Graw Hill, New York (1974).
- [5] A. Zunger, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B*, **16**, 2901 (1977).
- [6] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **87**, 457 (1927).
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [8] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos.Soc.* **24**, 89 (1928).
- [9] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930) ; *ibid* **62**, 795 (1930).
- [10] W. Kohn L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [11] E. Wigner, , *Phys. Rev.* **46**, 1001 (1934).
- [12] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [13] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [14] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
- [15] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [16] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C.Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [17] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [18] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [19] J. P. Perdew in ‘*Electronic Structure of Solids*’, Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [20] F. Bloch, *Z. Phys.* **52**, 555(1928).
- [21] J. C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965).
- [22] C. Herring, *Phys. Rev.* **57**, 1169 (1940).
- [23] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [24] J. Korryng, *Physica* **13**, 392 (1947).
- [25] F. S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* **124**, 1786 (1961).
- [26] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [27] D. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
- [28] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **44**, 7451 (1991).
- [29] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* **42**, 8858 (1990).

- ^[30] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* **5**, 661 (1979).
- ^[31] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
- ^[32] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* **43**, 1441 (1991).
- ^[33] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* **46**, 5849 (1992).
- ^[34] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* **114**, 15 (2000).
- ^[35] G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, *Phys. Rev. B.* **64**, 195134 (2001).
- ^[36] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **212**, 662 (1979).
- ^[37] P. Blaha, K. Schwarz, R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University.
- ^[38] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, *Phys. Rev. B*, **42**, 2051 (1990).
- ^[39] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, *Am. Mineralogist*, **81**, 545 (1996).
- ^[40] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 1387 (1995).
- ^[41] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1038 (1998).
- ^[41] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 3545 (1995).
- ^[42] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek, J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).
- ^[43] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2 (2001).

Résultats et discussions

III. Résultats & discussions

Première partie : Les composés demi-Heusler de type I-II-V et I-III-IV pour des applications optoélectroniques: Étude comparative

III.1.1 Introduction

La recherche de nouveaux matériaux semi-conducteurs ayant des propriétés structurales et électroniques pour l'avancement des applications optoélectroniques, tels que les cellules solaires en couches minces ou les diodes laser, constitue l'un des défis majeurs en science des matériaux. Les semi-conducteurs III-V et II-VI ont longtemps été considérés comme des matériaux prometteurs pour diverses applications dans les technologies électroniques et optoélectroniques. Un grand nombre de ces semi-conducteurs binaires cristallisent dans une structure zinc blende cubique. Les applications limitées de certains semi-conducteurs binaires dans divers domaines ont incité les scientifiques à chercher d'autres axes de matériaux prometteurs. Une classe particulièrement intéressante de matériaux appartient à des composés demi-Heusler ou "Nowotny-Juza", ^[1] avec une composition chimique XYZ. Par exemple, dans les composés III-V, la structure cristalline des composés Nowotny-Juza peut être obtenue en transmutant les atomes du groupe III en une paire isovalente I + II, qui se trouvent cristallisés principalement dans les structures cubiques de type zinc blende ^[1-3]. Donc, si les éléments X, Y et Z ont un nombre total de huit électrons de valence, ils forment une structure stable; et l'élément le plus électropositif X donne ses électrons de valence aux éléments les plus électronégatifs Y et Z. Par conséquent, la classe demi-Heusler de huit électrons comprend un grand nombre de semi-conducteurs, dont la bande interdite varie dans une large gamme ^[4]. Les états des huit d'électrons causent des gaps dans les semi-conducteurs binaires de types III-V ou II-VI. Jusqu'à présent, seul un petit nombre de l'immense classe de composés possibles de huit électrons demi-Heusler de types I-II-V et I-III-IV ont été synthétisés ^[1, 5-22], et ont été également étudié avec les méthodes ab initio ^[4, 23-33]. La similarité des propriétés physiques et des informations obtenues pour les deux composés demi-Heusler et les semi-conducteurs binaires nous a permis de trouver de nouveaux semi-conducteurs demi-Heusler favorables pour des applications optoélectroniques. Dans cette première partie, nous étudions un ensemble de 96 composés demi-Heusler en

utilisant des calculs de la théorie de la fonctionnelle de densité. La sélection des composés se concentre sur les matériaux qui sont particulièrement pertinents pour leurs applications industrielles. Par conséquent, nous avons éliminé les éléments fortement toxiques, dangereux, rares, chers et lourds de cette sélection.

Une détermination précise des gaps est toujours un défi. Pour prédire les bandes interdites, la version modifiée du potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson ^[34] se présente comme un facteur déterminant pour cette tâche.

III.1.2 Détails de calculs

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs scalaires relativistes des propriétés structurales, électroniques et optiques des demi-Heuslers XYZ de type I-II-V et I-III-IV, en utilisant le code Wien2k ^[35]. La maille est divisée en deux régions, les sphères atomiques (dites sphères muffin-tin), centrées sur les noyaux, et la région interstitielle située entre les sphères. Dans les sphères muffin-tin, la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors que dans la région interstitielle elle est décrite par des ondes planes. Il s'agit d'une méthode dite « tous électrons » et à « potentiel complet », c'est pour cette raison que cette approche est l'une des plus précises disponibles actuellement.

Le code Wien2k, qui est une application directe de la méthode (linéaire) des ondes planes augmentées et à potentiel total plus les orbitales locales L/APW+lo ^[36], permet de calculer l'énergie totale, la structure de bande électronique, la densité d'état et la densité de charge électronique d'un cristal périodique en utilisant le réseau de Bravais ainsi que le groupe de symétrie spatial. L'algorithme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La fonctionnelle d'échange et de corrélation est décrite par l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrisée par Perdew, Burk et Ernzerhof ^[37] et la version modifiée du potentiel d'échange TB-mBJ proposée par Becker et Johnson ^[34]. Ces approches donnent la solution self-consistante des équations de Kohn et Sham ^[38] qui décrivent l'électron de valence dans un potentiel créé par un réseau périodique. Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont étendus en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques (les sphères atomiques) avec un cutoff $l_{\max} = 10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle. Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec une énergie cutoff $R_{\text{MT}} \times k_{\text{MAX}}$ égale à 9 (où R_{MT} est le rayon moyen des sphères muffin-tin).

Dans ces calculs, nous avons utilisé une énergie de séparation de -6,0 Ry entre les états de valence et les états de cœur. Les rayons muffin-tin sont pris entre 1.5 et 2.5 Bohr et cela dépend de l'élément choisi. L'intégration k sur la zone de Brillouin a été effectuée en utilisant le schéma de *Monkhorst et Pack* ^[39]. La convergence est atteinte avec toutes ces valeurs citées ci-dessus.

III.1.3 Détermination structurale

La compréhension profonde de la structure électronique des demi-Heuslers exige l'étude et la connaissance parfaite du milieu physique qui est le siège du déplacement des porteurs de charge, en d'autres termes connaître la façon sous laquelle les atomes sont placés et disposés. A ce moment, la connaissance des propriétés structurales des matériaux est d'importance capitale dans les calculs pour la prédiction et la compréhension de ces systèmes de point de vue microscopique.

III.1.3.1 Structure cristalline

Les composés demi-Heuslers XYZ cristallisent dans une structure cubique zinc-blende d'un groupe d'espace " $F\bar{4}3m$ ". Les éléments les moins électronégatifs X occupent la position wyckoff 4b $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, alors que l'élément Z occupe la position wyckoff 4a $(0,0,0)$ et forme ainsi le paramètre de maille a . Les éléments Y occupent la position wyckoff 4c $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ et sont placés au centre des sites tétraédriques formés par les atomes Z et X (**Figure III.1**).

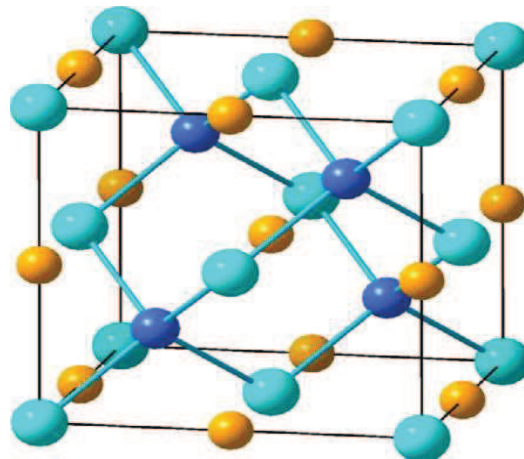


Figure III.1 Structure cristalline XYZ demi-Heusler dans le groupe d'espace $F\bar{4}3m$. Les atomes Z sont à l'origine (Cyan), X à $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ (orange) et Y à $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ (bleu).

III.1.4 Paramètres d'équilibre

La détermination des structures d'équilibre constitue l'étape fondamentale dans tout calcul. L'énergie totale a été calculée en variant le volume dans le but de déterminer le paramètre de réseau d'équilibre a et le module de compressibilité B .

Les courbes obtenues ont été ajustées par l'équation d'état de *Murnaghan* ^[40] donnée par :

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

B est donné par l'équation suivante :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

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

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III.3})$$

Où V_0 : Le volume d'équilibre à l'état fondamental.

Dans cette thèse, nous avons étudié la structure électronique de 96 demi-Heuslers choisis parmi les types I-II-V et I-III-IV. Nous avons utilisé l'approche PBE-GGA pour l'optimisation de la structure et l'approche TB-mBJ pour les structures de bandes. A titre de comparaison, nous avons examiné plusieurs composés III-V et II-VI dans la structure zinc blende.

III.1.4.1 Paramètres de maille et les gaps d'énergie

Dans un premier temps, les calculs de l'énergie totale (E_{tot}) en fonction de volume ont été effectués pour déterminer les paramètres structuraux d'équilibre. Nos résultats de paramètres structuraux (constantes de réseau a et modules de compressibilité B) et les propriétés électroniques (bande interdite) sont répertoriés dans le **Tableau III.1**.

La constante de réseau calculée et le module de compressibilité des semi-conducteurs zinc-blende III-V et II-VI sont en bon accord avec les valeurs mesurées expérimentalement ^[9, 10, 17-22]. En raison de la relation entre la structure zinc-blende et la structure demi-Heusler, les propriétés structurales et électroniques devraient être directement comparables.

Tableau III.1 La constante de réseau d'équilibre (a_{cal}) et la valeur du gap ($E_{\text{g cal.}}$) des semi-conducteurs cubiques III-V et II-VI et de 96 half Heusler son calculées en utilisant les deux approches PBE-GGA et TB-mBJ et comparées avec d'autres résultats expérimentaux.

Comps.	GGA				MBJ		
	a_{exp}	a_{calc}	$E_{\text{g cal.}}$	Nat./Gap	$E_{\text{g exp.}}$	$E_{\text{g cal.}}$	Nat./Gap
II-VI							
CaO		5,248	3,265	X- Γ		6,135	X- Γ
CaS		6,305	3,629	X- Γ		5,269	X-X
CaSe		6,591	3,172	L- Γ		4,725	W-X
CaTe		7,108	3,088	L- Γ		4,011	L-X
CdO		5,142	0	Γ - Γ	0.840 ^[47]	1,638	Γ - Γ
CdS	5.818 ^[40]	5,944	1,010	Γ - Γ	2.550 ^[40]	2,559	Γ - Γ
CdSe	6.052 ^[40]	6,209	0,475	Γ - Γ	1.900 ^[40]	1,877	Γ - Γ
CdTe	6.480 ^[40]	6,626	0,557	Γ - Γ	1.920 ^[40]	1,646	Γ - Γ
MgO		4,616	3,455	Γ - Γ		5,861	Γ - Γ
MgS	5.660 ^[41]	5,700	3.356	Γ - Γ	4.500 ^[48]	5,023	Γ - Γ
MgSe	5.890 ^[41]	5,998	2,527	Γ - Γ	3.600 ^[48]	3,982	Γ - Γ
MgTe	6.360 ^[41]	6,511	2,324	Γ - Γ	3.470 ^[48]	3,431	Γ - Γ
ZnO		4,643	0,635	Γ - Γ	3.440 ^[47]	2,536	Γ - Γ
ZnS	5.409 ^[40]	5,470	1,939	Γ - Γ	3.800 ^[40]	3,537	Γ - Γ
ZnSe	5.668 ^[40]	5,757	1,087	Γ - Γ	2.960 ^[40]	2,584	Γ - Γ
ZnTe	6.089 ^[40]	6,208	0,980	Γ - Γ	2.710 ^[40]	2,183	Γ - Γ
III-V							
AlAs	5.660 ^[42]	5,731	1,500	Γ -X	2.950 ^[49]	2,202	Γ -X
AlN	4.370 ^[43]	4,407	3,297	Γ -X		4,826	Γ -X
AlP	5.467 ^[42]	5,507	1,629	Γ -X	2.520 ^[50]	2,364	Γ -X
AlSb	6.136 ^[42]	6,228	1,227	Γ -L	1.680 ^[51]	1,836	Γ -X
GaAs	5.649 ^[42]	5,753	0,126	Γ - Γ	1.420 ^[51]	1,226	Γ - Γ
GaN	4.500 ^[44]	4,581	1,405	Γ - Γ	3.300 ^[52]	2,603	Γ - Γ
GaP	5.450 ^[45]	5,517	1,522	Γ - Γ		2,311	Γ -X
GaSb	6.095 ^[42]	6,224	0	Γ - Γ	0.820 ^[50]	0,503	Γ - Γ
InAs	5.058 ^[42]	6,198	0	Γ - Γ	0.420 ^[50]	0,323	Γ - Γ
InN	4.980 ^[46]	5,078	0	Γ - Γ		0,464	Γ - Γ
InP	5.868 ^[42]	5,970	0,401	Γ - Γ	1.350 ^[49]	1,342	Γ - Γ
InSb	6.479 ^[42]	6,643	0	Γ - Γ	0.240 ^[50]	0,052	Γ - Γ
ScAs		6,022	1,510	X-X		2,049	X-X
ScN		4,894	2,419	X-W		3,623	X-W
ScP		5,932	1,627	X-X		2,180	X-X
ScSb		6,612	1,413	X-X		1,786	X-W
I-II-V							
KBeAs		6,598	0,508	Γ - Γ		1,287	Γ - Γ

KBeN		5,672	0,355	X- Γ		1.304	X- Γ
KBeP		6,414	1,109	Γ - Γ		1,982	Γ - Γ
KBeSb		6,992	0,547	Γ - Γ		1,182	Γ - Γ
KCaAs		7,385	1,233	X- Γ		2,557	X- Γ
KCaN		6,288	0,659	X- Γ		2,421	X- Γ
KCaP		7,212	1,522	X- Γ		2,667	X-X
KCaSb		7,812	1,501	L- Γ		2,375	X-X
KCdAs		7,066	0	Γ - Γ		0	Γ - Γ
KCdN		6,197	0	Γ - Γ		0,020	Γ - Γ
KCdP		6,891	0	Γ - Γ		0,719	Γ - Γ
KCdSb		7,448	0	Γ - Γ		0,375	L- Γ
KMgAs		7,030	0,469	Γ - Γ		1.4609	Γ - Γ
KMgN		6,005	0,103	X- Γ		1,3774	X- Γ
KMgP		6,846	0,965	Γ - Γ		2,031	Γ - Γ
KMgSb		7,444	0,599	Γ - Γ		1,405	Γ - Γ
KZnAs		6,861	0	Γ - Γ		0,390	Γ - Γ
KZnN		5,962	0	Γ - Γ		0,297	Γ - Γ
KZnP		6,674	0	Γ - Γ		0,949	Γ - Γ
KZnSb		7,254	0	Γ - Γ		0,258	Γ - Γ
LiBeAs		5,578	0,990	Γ -X		1,614	Γ -X
LiBeN		4,364	2,829	Γ -X		4,252	Γ -X
LiBeP		5,368	1,179	Γ -X		1,782	Γ -X
LiBeSb		6,042	0,818	Γ -X		1,294	Γ -X
LiCaAs		6,673	1,836	Γ -X		2,537	Γ -X
LiCaN		5,544	2,294	X- Γ		3,671	X- Γ
LiCaP		6,493	1,957	Γ -X		2,719	Γ -X
LiCaSb		7,118	1,608	Γ -X		2,156	Γ -X
LiCdAs	6.23 ^[17]	6,345	0	Γ - Γ		0,789	Γ - Γ
LiCdN		5,387	0	Γ - Γ		0,202	Γ - Γ
LiCdP	6.100 ^[10]	6,137	0,555	Γ - Γ	0.850 ^[4]	1,504	Γ - Γ
LiCdSb		6,744	0,176	Γ - Γ		0,910	Γ - Γ
LiMgAs	6.180 ^[18]	6,205	1,374	Γ -X	2.380 ^[33]	2,069	Γ -X
LiMgN	4.955 ^[19]	5,010	2,291	Γ - Γ	3.230 ^[16]	3,677	Γ - Γ
LiMgP	6.005 ^[18]	6,010	1,542	Γ -X	2.430 ^[18]	2,274	Γ -X
LiMgSb		6,666	1,201	Γ -X		1,746	Γ -X
LiZnAs	5.940 ^[6]	5,980	0,491	Γ - Γ	1.510 ^[6]	1,581	Γ - Γ
LiZnN	4.910 ^[20]	4,928	0,516	Γ - Γ	1.910 ^[20]	1,719	Γ - Γ
LiZnP	5.765 ^[11]	5,765	1,353	Γ -X	2.040 ^[11]	1,986	Γ -X
LiZnSb		6,411	0,550	Γ - Γ		1,427	Γ - Γ
NaBeAs		6,038	1,308	Γ - Γ		2,215	Γ -X
NaBeN		4,970	1,826	Γ - Γ		3,083	Γ - Γ
NaBeP		5,845	1,315	Γ -X		2,154	Γ -X
NaBeSb		6,464	1,218	Γ -X		1,806	Γ -X

NaCaAs		6,960	1,598	L- Γ		2,673	L-X
NaCaN		5,855	1,154	X- Γ		2,843	X- Γ
NaCaP		6,784	1,940	L-X		2,813	L-X
NaCaSb		7,397	1,694	Γ -X		2,322	Γ -X
NaCdAs		6,633	0	Γ - Γ		0,464	Γ - Γ
NaCdN		5,702	0	Γ - Γ		0	Γ - Γ
NaCdP		6,442	0,011	Γ - Γ		1,082	Γ - Γ
NaCdSb		7,031	0	Γ - Γ		0,555	Γ - Γ
NaMgAs		6,555	0,833	Γ - Γ		1,922	Γ - Γ
NaMgN		5,448	0,762	Γ - Γ		2,193	Γ - Γ
NaMgP		6,368	1,481	Γ - Γ		2,62	Γ - Γ
NaMgSb		6,995	1,013	Γ - Γ		1,873	Γ - Γ
NaZnAs	5.912 ^[22]	6,348	0	Γ - Γ		0,897	Γ - Γ
NaZnN		5,362	0	Γ - Γ		0,749	Γ - Γ
NaZnP		6,145	0,460	Γ - Γ		1,687	Γ - Γ
NaZnSb		6,763	0	Γ - Γ		0,813	Γ - Γ
I-III-IV							
KAIC		6,010	0	Γ - Γ		0,293	Γ - Γ
KAlGe		6,866	0	Γ - Γ		0	Γ - Γ
KAlSi		6,756	0	Γ - Γ		0,688	Γ - Γ
KGaC		6,090	0	Γ - Γ		0	Γ - Γ
KGaGe		6,906	0	Γ - Γ		0	Γ - Γ
KGaSi		6,783	0	Γ - Γ		0	Γ - Γ
KInC		6,325	0	Γ - Γ		0	Γ - Γ
KInGe		7,133	0	Γ - Γ		0	Γ - Γ
KInSi		7,022	0	Γ - Γ		0	Γ - Γ
KScC		6,165	0,212	X-X		1,062	X-X
KScGe		7,133	0,429	X-X		0,950	X-X
KScSi		7,005	0,377	X-X		0,948	X-X
LiAlC		7,254	0,814	Γ -X		1,639	Γ -X
LiAlGe	5.960 ^[9]	4,920	0,053	Γ -X		0,520	Γ -X
LiAlSi	5.930 ^[22]	6,020	0,118	Γ -X		0,514	Γ -X
LiGaC		4,998	1,022	Γ -X		1,712	Γ -X
LiGaGe		6,040	0	Γ - Γ		0,485	Γ - Γ
LiGaSi	6.060 ^[9]	5,911	0,216	Γ -X		0,595	Γ -X
LiInC		5,429	0	Γ - Γ		0,562	Γ - Γ
LiInGe	6.300 ^[13]	6,401	0	Γ - Γ		0	Γ - Γ
LiInSi		6,281	0,241	Γ -X		0,609	Γ -X
LiScC		5,321	0,980	X-X		1,634	X-X
LiScGe		6,306	0,805	X-X		1,052	X-X
LiScSi		6,267	0,717	X-X		0,948	X-X
NaAlC		5,396	1,128	Γ - Γ		1,944	Γ -X
NaAlGe		6,386	0,029	Γ - Γ		0,834	Γ - Γ

NaAlSi		6,294	0,462	Γ -X		0,999	Γ -X
NaGaC		5,455	0	Γ - Γ		0,535	Γ - Γ
NaGaGe		6,419	0	Γ - Γ		0	Γ - Γ
NaGaSi		6,289	0	Γ - Γ		0,597	Γ - Γ
NaInC		5,791	0	Γ - Γ		0	Γ - Γ
NaInGe		6,712	0	Γ - Γ		0	Γ - Γ
NaInSi		6,595	0	Γ - Γ		0,266	Γ - Γ
NaScC		5,680	0,668	X-X		1,431	X-X
NaScGe		6,645	0,681	X-X		1,046	X-X
NaScSi		6,605	0,639	X-X		1,003	X-X

Nous considérons que le paramètre de réseau et la largeur de bande d'énergie comme étant deux critères de base pour exclure plusieurs composés et par conséquent pour sélectionner les composés demi Heusler similaires au semi-conducteurs III-V et II-VI. Les constantes de réseau calculées des systèmes XYZ ne diffèrent que légèrement de leurs analogues expérimentales ^[9, 10, 17-22] (voir le **Tableau III.1**).

Nous avons aussi obtenu avec précision les gaps des semi-conducteurs avec le potentiel d'échange-corrélation TB-MBJ qui dépend cependant des quantités semi-locales par rapport à l'approche locale PBE-GGA utilisée pour la détermination des constantes de réseau. Le gap direct le plus élevé est de 4,25 eV a été obtenue pour le composé LiBeN, alors que de très petits gaps et des bandes de valence et de conduction presque chevauchées ont été trouvés pour plusieurs composés ternaires de type I-II-V: KCdAs, KCdN, NaCdN, et de type I-III-IV: KAlGe, KGaC, KGaGe, KGaSi, KInC, KInGe, KInSi, LiInGe, NaGaGe, NaInC, NaInGe].

A partir du **Tableau III.1**, les pourcentages de tous les types de matériaux semi-conducteurs demi-Heusler peuvent être déduits. On trouve que 86% de ces composés sont semi-conducteurs, tandis que seulement 14% sont demi métalliques. On remarque également que presque tous les composés du type I-II-V sont des semi-conducteurs, alors que seulement 69% des composés I-III-IV ont une largeur de bande E_g (TB-MBJ) > 0. Les gaps calculés couvrent la gamme de 0 à 4,30 eV. Nous remarquons que le remplacement de N avec les pnictogènes plus lourds P, As, ou Sb réduit le gap, et cela est due à l'augmentation de la largeur des bandes de valence et de conduction.

Cette tendance est assurée, quand on remplace C par les atomes Si ou Ge. En outre, si les ions X et Z sont maintenues constantes, comme dans LiMgP et LiCdP, nous observons que le remplacement du Mg plus ionique par le Cd plus doux entraîne également une réduction du gap. Ainsi, les composés demi-Heusler de huit électrons peuvent être utilisés pour plusieurs applications appropriées.

Pour établir une comparaison détaillée pour plusieurs semi-conducteurs III-V et II-VI, les paramètres de réseau calculés et les largeurs de bande d'énergie des composés demi-Heusler sont illustrés sur la **Figure III.2**.

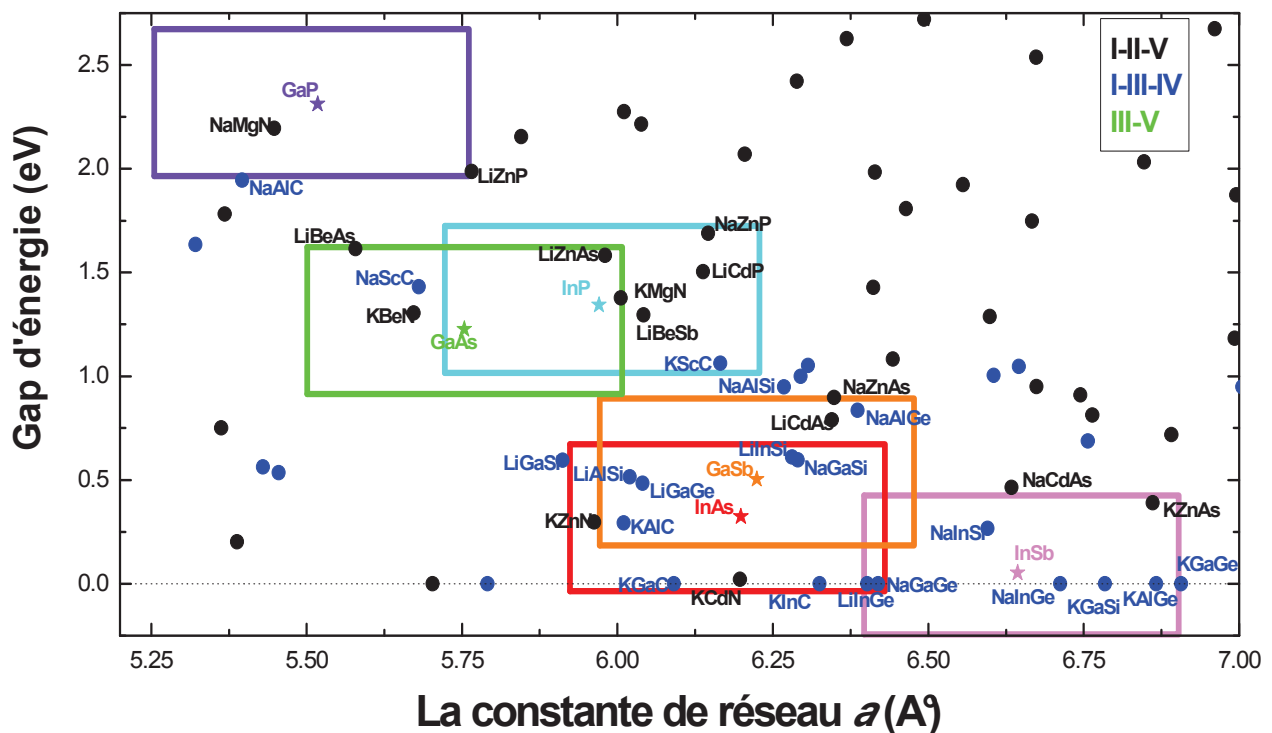


Figure III.2 Schéma des constantes de réseau a et des largeurs de bande calculées E_g des composés demi-Heusler dans la gamme de $5 < a < 7 \text{ \AA}$ et $E_g < 3 \text{ eV}$. Des variations de $\pm 0,25$ dans le paramètre de maille et de $\pm 0,2 \text{ eV}$ dans la bande interdite ont été trouvées, en comparant avec les composés binaires.

Dans le **Tableau III.2**, nous avons limité nos recherches aux substances sélectionnées, qui possèdent des propriétés physiques comparables à celles des semi-conducteurs III-V et II-VI avec seulement une variation de $\pm 0,25$ en paramètre de maille, et une variation de $\pm 0,2 \text{ eV}$ en bande interdite. Cela est dû au même environnement structural des composés binaires et ternaires et à l'efficacité de l'approximation utilisée dans cette étude.

III.1.4.2 Structures de bandes et les propriétés optiques

D'autres critères ont été également utilisés dans cette étude comme, la structure chimique (zinc-blende), les propriétés optiques statiques (même ordre de grandeurs) et la nature du gap (direct ou indirect), qui sont d'une grande aide pour prédire de nouveaux semi-conducteurs XYZ. En outre, nous avons éliminé les éléments toxiques, dangereux, rares et coûteux. Avec toutes les informations mentionnées ci-dessus, nous sélectionnons le principal groupe des composés demi-Heusler: (LiZnAs \approx GaAs), (LiZnP, NaAlC \approx GaP), (LiZnAs \approx InP), (NaGaSi, KAlC \approx InAs), (NaGaSi \approx GaSb) et (NaInSi \approx InSb).

Table III. 2: Les résultats obtenus des semi-conducteurs et des demi-Heusler sélectionnés. Les constantes de réseau d'équilibre a_{cal} et les gaps calculés $E_{g_{cal}}$ et la constante diélectrique statique et l'indice de réfraction correspondant en utilisant les deux approches PBE-GGA et TB-mBJ.

	a_{PBE} (Å)	$E_{g_{TB-mBJ}}$ (eV)	Directivité	$\epsilon_1(0)_{TB-mBJ}$	$n(0)_{TB-mBJ}$
Première zone					
LiScC	5,32	1,63	X-X	9,09	3,02
NaAlC	5,40	1,94	Γ -X	7,16	2,68
NaScC	5,68	1,43	X-X	9,08	3,01
KScC	6,17	1,06	X-X	10,50	3,24
LiBeP	5,37	1,78	Γ -X	7,44	2,73
LiBeAs	5,58	1,61	Γ -X	7,91	2,81
LiBeSb	6,04	1,29	Γ -X	9,62	3,10
KBeN	5,67	1,30	X- Γ	6,05	2,46
LiZnP	5,77	1,97	Γ -X	7,91	2,81
LiZnAs	5,98	1,58	Γ-Γ	9,00	3,00
LiCdP	6,14	1,50	Γ - Γ	8,10	2,85
NaZnP	6,15	1,69	Γ - Γ	7,47	2,73
KMgN	6,01	1,38	X- Γ	9,29	7,71
GaAs	5,75	1,23	Γ-Γ	10,11	3,18
Deuxième zone					
NaMgN	5,45	2,19	Γ - Γ	49,96	7,08
LiZnP	5,77	1,99	Γ-X	7,91	2,81
NaAlC	5,40	1,94	Γ-X	7,16	2,68
GaP	5,52	2,31	Γ-X	8,29	2,88
Troisième zone					
LiBeSb	6,04	1,29	Γ -X	9,62	3,10
LiZnAs	5,98	1,58	Γ-Γ	9,00	3,00
NaScC	5,68	1,43	X-X	9,08	3,01
KBeN	5,67	1,30	X- Γ	6,05	2,46
NaZnP	6,15	1,69	Γ - Γ	7,47	2,73
LiCdP	6,14	1,50	Γ - Γ	8,10	2,85

KScC	6,17	1,06	X-X	10,50	3,24
InP	5,97	1,34	Γ-Γ	8,47	2,91
Quatrième zone					
LiInSi	6,28	0,61	Γ-X	16,56	4,07
NaGaSi	6,29	0,60	Γ-Γ	15,86	3,98
LiAlSi	6,02	0,51	Γ-X	13,03	3,61
LiGaGe	6,04	0,49	Γ-Γ	18,75	4,33
KAIC	6,01	0,29	Γ-Γ	11,71	3,42
KZnN	5,96	0,30	Γ-Γ	8,82	2,79
LiGaSi	5,91	0,60	Γ-X	15,78	3,97
LiInGe	6,40	0,00	Γ-Γ	21,76	4,67
KInC	6,33	0,00	Γ-Γ	24,19	4,93
KGaC	6,09	0,00	Γ-Γ	22,99	4,80
KCdN	6,20	0,02	Γ-Γ	16,14	4,03
InAs	6,20	0,32	Γ-Γ	11,30	3,36
Cinquième zone					
LiInSi	6,28	0,61	Γ-X	16,56	4,07
NaGaSi	6,29	0,60	Γ-Γ	15,86	3,98
NaAlSi	6,29	1,00	Γ-X	12,07	3,47
LiGaGe	6,04	0,49	Γ-Γ	18,75	4,33
KAIC	6,01	0,29	Γ-Γ	11,71	3,42
KZnN	5,96	0,30	Γ-Γ	8,82	2,79
LiCdAs	6,35	0,79	Γ-Γ	9,68	3,11
NaZnAs	6,35	0,90	Γ-Γ	9,08	3,01
NaAlGe	6,39	0,83	Γ-Γ	13,87	3,72
GaSb	6,22	0,50	Γ-Γ	13,58	3,68
Sixième zone					
KZnAs	6,86	0,39	Γ-Γ	10,21	3,20
NaCdAs	6,63	0,46	Γ-Γ	9,81	3,13
NaInSi	6,60	0,27	Γ-Γ	17,10	4,14
NaInGe	6,71	0,00	Γ-Γ	25,79	5,08
KGaSi	6,78	0,00	Γ-Γ	20,99	4,58
KAlGe	6,87	0,00	Γ-Γ	17,65	4,21
KGaGe	6,91	0,00	Γ-Γ	29,99	5,49
NaGaGe	6,42	0,00	Γ-Γ	23,63	4,86
LiInGe	6,40	0,00	Γ-Γ	21,76	4,67
InSb	6,64	0,05	Γ-Γ	15,27	3,91

Sur la **Figure III.3**, les structures de bandes des composés XYZ sont présentées et comparées aux semi-conducteurs aux points de haute symétrie en utilisant les deux approches PBE-GGA et MBJ. On remarque que les structures de bandes des composés demi-Heusler montrent de grandes ressemblances à celles des composés binaires. Proche de la bande interdite, les structures de bande des composés choisis sont également similaires à celles des semi-conducteurs, ce qui suggère que (YZ)⁻ peuvent être considérés comme des semi-conducteurs III-V. Pour tous les semi-conducteurs qui possèdent des gaps indirectes avec un

minimum de la bande de conduction au point X, en changement de X^+ (par exemple Na par Li) conduit à des semi-conducteurs de gaps directs avec un minimum de bande de conduction au point Γ .

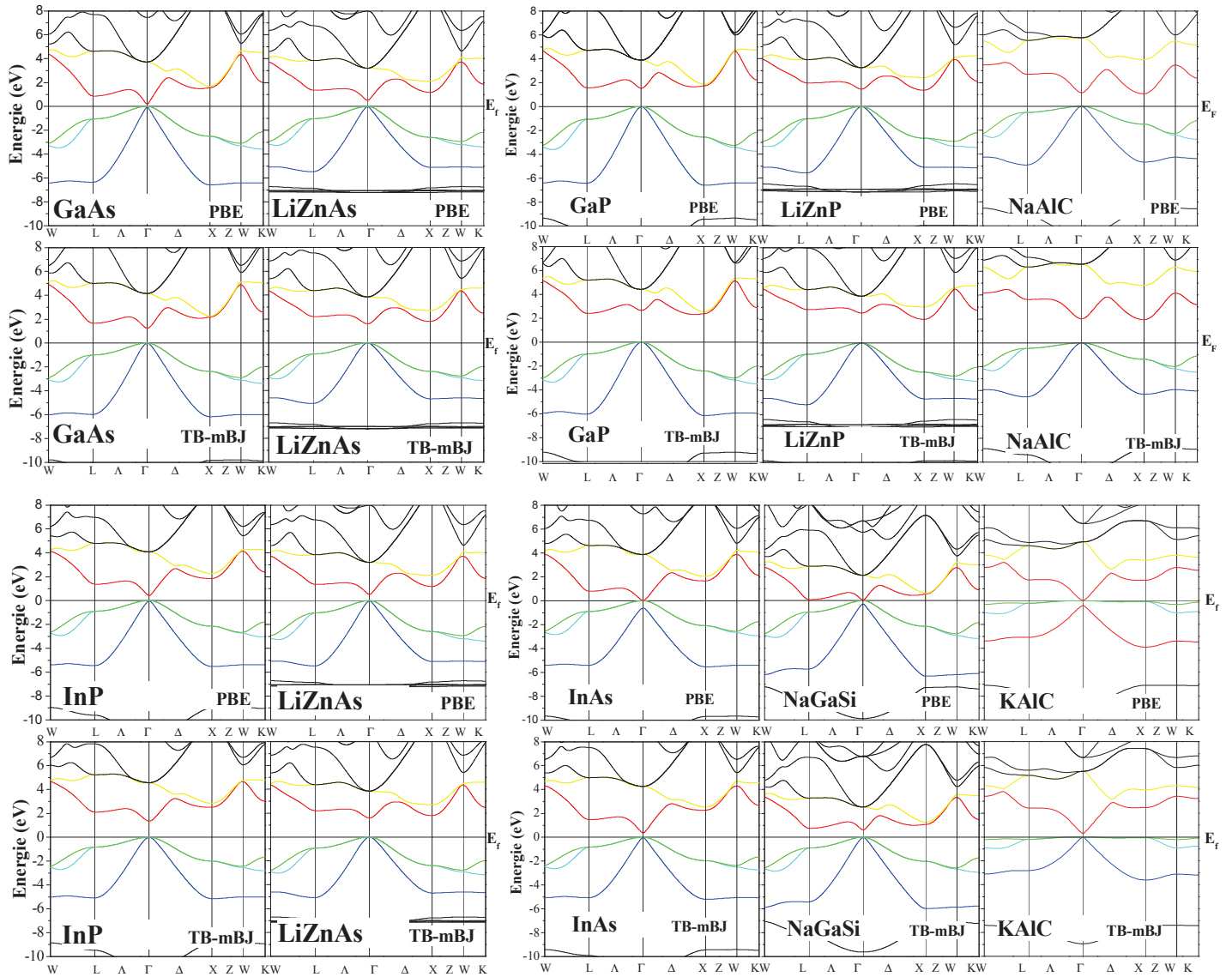


Figure III. 3 Structures de bandes le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin pour les demi-Heusler sélectionnés et leurs analogues semi-conducteurs binaires.

Dans les composés binaires analogues III-V, les bandes d sont plus profondes en énergie par rapport à celles des ternaires; cela rend l'interaction p - d plus forte. Ce couplage p -

d , qui est inclus dans les calculs, affecte les propriétés électroniques et structurales des composés Nowotny-Juza en diminuant le paramètre de réseau et le gap. Par exemple, pendant que l'atome de zinc possède une couche électronique supplémentaire que l'atome de Mg, le paramètre de maille du LiZnN (4,91 Å) ^[20] est inférieur à celui de LiMgN (4,95 Å) ^[16] et sa largeur de bande est également plus petite 1,91 eV ^[20] pour LiZnN et 3,23 eV ^[16] pour LiMgN. A partir de ces résultats, la structure électronique des demi-Heuslers, qui peut être manipulée par l'insertion des différents éléments contenus dans les sites tétraédriques, offre un avantage remarquable au demi-Heusler par rapport aux semi-conducteurs III-V et II-VI.

Les calculs de la structure de bandes indiquent que tous les composés demi-Heusler étudiés possèdent un gap direct au point Γ , sauf pour LiZnP et NaAlC, où le maximum de bande de valence est au point Γ et le minimum de la bande de conduction est à X. Finalement, nous pouvons en déduire que l'approche TB-MBJ ouvre un gap au niveau de Fermi E_F au point Γ .

L'étude des propriétés optiques des semi-conducteurs est consacrée à la compréhension des phénomènes d'interaction d'une radiation lumineuse avec la matière, notamment l'interaction des photons avec le solide. Dans cette partie, on compare les différentes propriétés optiques des semi-conducteurs I-II-V et I-III-IV avec celles des III-V et II-VI qui présentent un intérêt technologique très important à cause de leurs applications optoélectroniques.

La fonction diélectrique des cristaux est déterminée surtout par les transitions entre les bandes de valence et celles de conduction, selon la théorie de perturbation ^[53], qui est exprimée par :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{3m^2 \omega^2} \sum_{l,n} \int_{\text{BZ}} \frac{2}{(2\pi)^3} d^3k |P_{nl}|^2 \times \delta[E_l(k) - E_n(k) - \hbar\omega] \quad \text{III - 1}$$

m : est la masse de l'électron.

e : est la charge électrique d'électron.

$\sum_{l,n}$: est la sommation entre tous les bandes de conduction (l) et les bandes de valence (n).

P_{nl} : exprime les éléments de la matrice du moment dipolaire qui est proposé par Voon et Ram-Mohan ^[54] sous la forme suivante :

$$P_{nl} = \frac{m}{\hbar} \langle nk | \nabla_k H(k) | lk \rangle \quad \text{III - 2}$$

$H(k)$: est l'hamiltonien.

$\langle nk |$ et $|lk \rangle$: sont les fonctions d'ondes dans l'espace k dont lesquelles peuvent être obtenues par $H(k)$.

Alors, avec les paramètres de FP-LAPW on peut calculer directement P_{nl} .

En ce qui concerne la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$, on utilise la transformation de *Kramers-Kronig* ^[55].

Pour évaluer l'équation (III-2), il faut d'abord calculer la structure de bande et la quantité $\langle nk | \nabla_k H(k) | lk \rangle$ pour un nombre très élevé de vecteurs d'ondes k dans la zone de Brillouin. Ainsi la détermination des deux parties de la fonction diélectrique réelle et imaginaire nous a permis d'évaluer d'autres propriétés optiques telles que :

- ❖ La réflectivité R .
- ❖ La conductivité optique.
- ❖ L'indice de réfraction n .

En effet, les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sont reliées par la relation *Kramers-Kronig* ^[55] et données par les équations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\omega} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \end{array} \right. \quad \text{III - 3}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon_2(\omega) = 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^{\omega} \frac{\omega' \epsilon_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \end{array} \right. \quad \text{III - 4}$$

Dans le cas d'un champ statique, ϵ est une grandeur réelle tandis qu'elle est une fonction complexe dans le cas d'un champ dynamique où elle peut être exprimée par la relation suivante ^[56, 57] :

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad \text{III - 5}$$

Une autre grandeur complexe liée à ϵ est utilisée pour décrire le milieu, c'est l'indice de réfraction complexe, égal à :

$$\begin{cases} \varepsilon = N^2 & \text{III - 6} \\ N = n + ik & \text{III - 7} \end{cases}$$

Où n : est l'indice de réfraction.

k : est le coefficient d'absorption.

On utilisant les trois équations (III.5-6-7), il est possible de relier les parties réelle et imaginaire entre elles selon les formules suivantes:

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = n^2 - k^2 & \text{III - 8} \\ \varepsilon_2 = 2nk & \text{III - 9} \end{cases}$$

Et de la même façon on peut avoir les relations suivantes :

$$\begin{cases} n(\omega) = \frac{1}{2} [(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{1/2} + \varepsilon_1(\omega)]^{1/2} & \text{III - 10} \\ k(\omega) = \frac{1}{2} [(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{1/2} - \varepsilon_1(\omega)]^{1/2} & \text{III - 11} \end{cases}$$

Les fonctions diélectriques réelles $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaires $\varepsilon_2(\omega)$ des composés demi-Heusler et leurs analogues semi-conducteurs binaires sont présentées sur la **Figure III.3**. La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ est obtenue directement à partir des calculs de la structure électronique. A partir des résultats, la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ est déterminée en utilisant la relation de dispersion Kramers-Kronig. À première vue, les fonctions diélectriques de tous les composés demi-Heusler et les semi-conducteurs III-V sélectionnés sont presque similaires. Dans la gamme d'énergie du photon 0-15 eV, les composés binaires et ternaires possèdent les mêmes pics, qui sont représentés sur la **Figure III.4**, et pouvant être affectés aux mêmes transitions des points spécifiques dans la zone de Brillouin (BZ). La fonction diélectrique réelle calculée et les valeurs d'indice de réfraction à la fréquence zéro pour les composés XYZ indiqués dans le **Tableau III.2**, sont bien comparables à celles des semi-conducteurs III-V. Ces résultats fournissent une autre voix prometteuse pour les applications optoélectroniques futures.

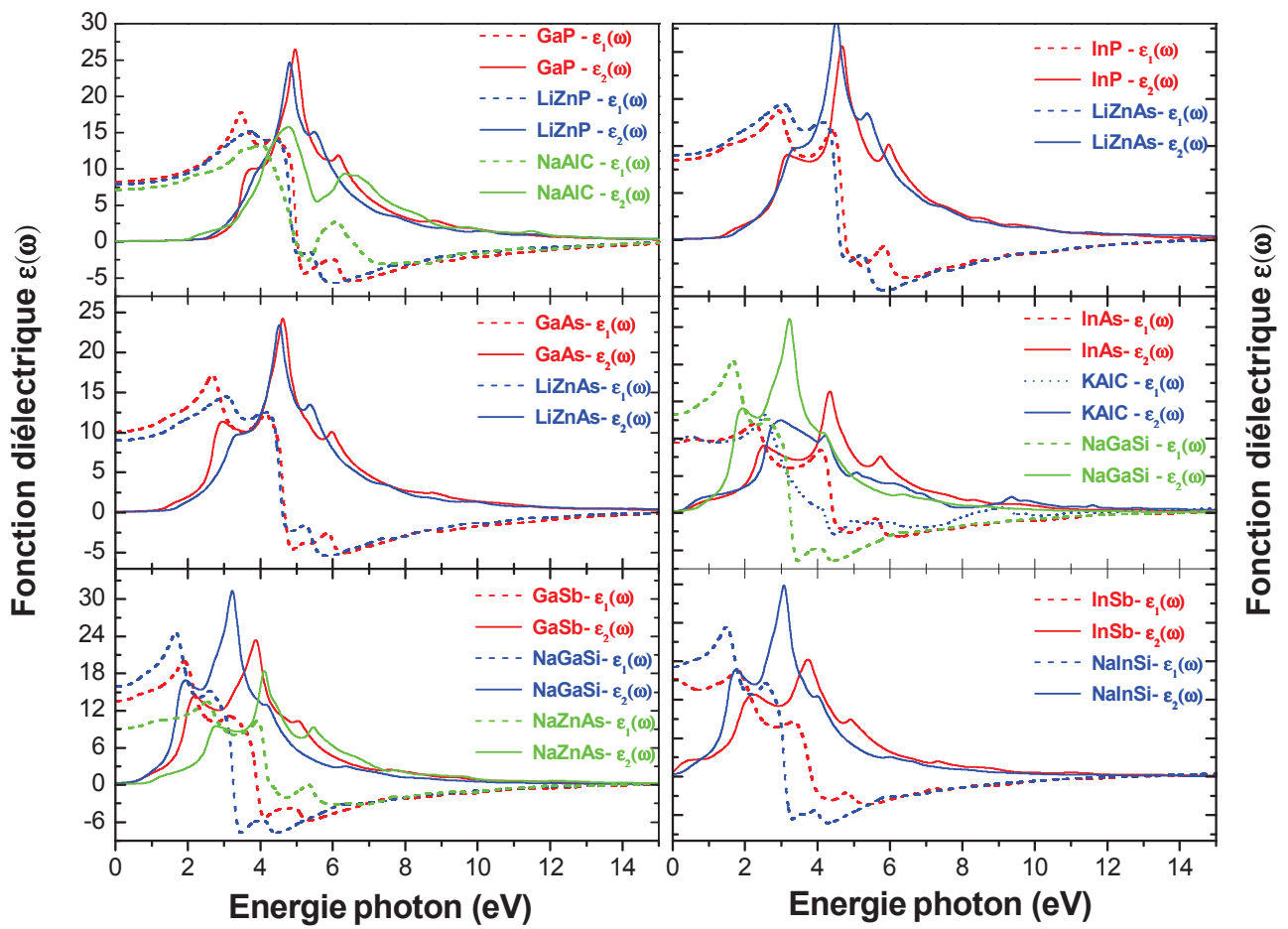


Figure III.4 Les parties imaginaires et réelles de la fonction diélectrique des composés half-Heusler sélectionnés XYZ et leurs analogues semi-conducteurs III-V.

Deuxième partie : Simulations de l'effet des défauts dans les semi-conducteurs demi-Heusler

III.2.1 Introduction

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) ont attiré des attentions considérables à cause de leurs applications potentielles en spintronique [58]. Comme des matériaux prometteurs pour la spintronique, les composés à base de semi-conducteurs III-V ont été étudiés intensivement [59]. (Ga, Mn)As, l'un des matériaux spintroniques à base de composés III-V, dans lequel l'ion Ga^{3+} est substitué par Mn^{2+} , devient ferromagnétique de type p où des trous sont introduits dans les interactions ferromagnétiques [60]. Cependant, le développement de (Ga, Mn) As est limitée par la concentration de dopage faible et par des spécimens métastables disponibles seulement comme des films minces [61]. L'autre limite de ce matériau est que la substitution des atomes divalents de Mn fournit à la fois des spins et des trous locaux, conduisant à l'absence de contrôle indépendant de moments locaux et de porteurs de concentration. Pour surmonter ces difficultés, des chercheurs [62] ont proposé théoriquement des systèmes à base d'un semi-conducteur I-II-V: LiZnAs, où l'élément du groupe III (Ga) dans (Ga, Mn) As est simplement substitué par un autre élément du groupe I (Li) et un autre du groupe II (Zn). Les atomes Mn offrent un moment magnétique de spin. Les ions Mn^{2+} occupent les sites de Zn^{2+} , qui sont bivalents, et une grande solubilité de Mn dans le composé est constatée [62]. La structure cristalline et la structure de bande de Li ZnAs et de Li (Zn, Mn) As, sont très semblables à celles de GaAs et de (Ga, Mn) As [63], ce qui rend Li (Zn, Mn) un système ferromagnétisme analogue à (Ga, Mn) As. Expérimentalement, Deng et al. [64] ont synthétisé $\text{LiZn}_{1-x}\text{Mn}_x$. Ils ont trouvé ce matériau ferromagnétique avec une température critique de 50 K. Le système Li(Zn, Mn)As fournit une opportunité pour la recherche de nouveaux matériaux de spintronique et est considéré comme une nouvelle génération ferromagnétique. Toutefois, la bonne comparaison avec le GaAs dopé Mn, le composé Li(Zn, Mn)As fournit également un défi de comprendre l'origine du magnétisme dans ces matériaux. Dans cette partie, nous présentons une étude systématique des structures électronique et magnétique du système Li(Zn, Mn)As, dans le but de comprendre le mécanisme ferromagnétique de ce matériau.

III.2.2 Détails de calcul

Les impuretés de Mn ont été étudiées en effectuant des calculs à base de super-cellules. Dans ce travail les défauts substitutionnels sont pris en considération. La super-cellule est réalisée par des multiples des vecteurs de réseau a , b , c , comme une super-cellule $2 \times 2 \times 2$ (64 atomes) pour la phase cubique de GaAs : Mn et une super-cellule $3 \times 3 \times 3$ (96 atomes) pour la phase cubique de LiZnAs : Mn. Les deux ions de Mn dans les sites de Zn et de Ga ont été substitués. Avec cette construction, les composés $\text{Ga}_{30}\text{Mn}_2\text{As}_{32}$ et $\text{Li}_{32}\text{Zn}_{30}\text{Mn}_2\text{As}_{32}$ ont été réalisés dans la phase cubique (voir **Figure III-5**).

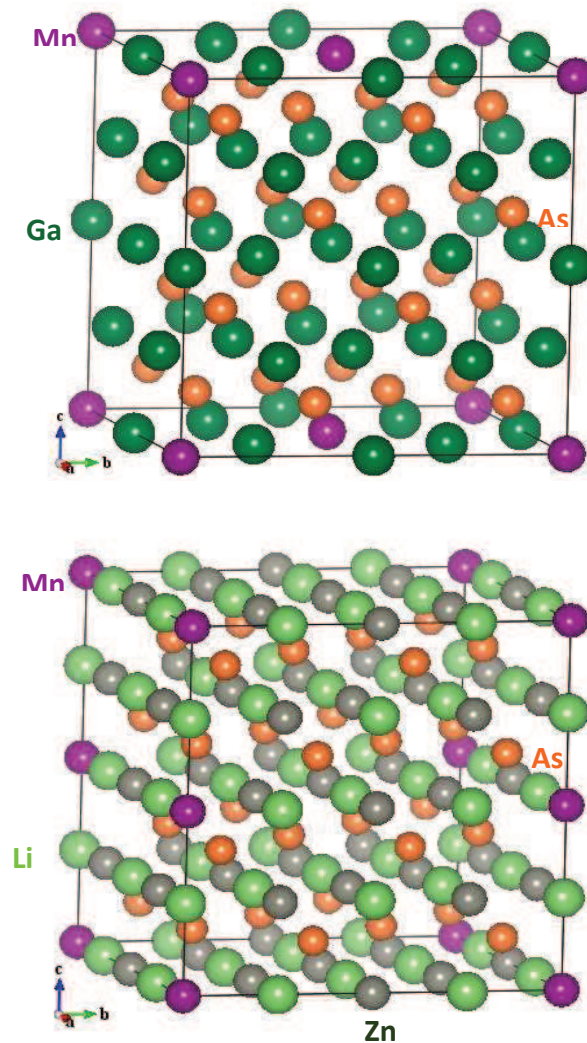


Figure III.5 Structure cristalline des composés $\text{Ga}_{30}\text{Mn}_2\text{As}_{32}$ et $\text{Li}_{32}\text{Zn}_{30}\text{Mn}_2\text{As}_{32}$ avec une paire de Mn.

Nous avons ensuite considéré deux impuretés de Manganèse dans ces super-cellules de 64 et 96 atomes pour les composés zinc blende $\text{Ga}_{30}\text{Mn}_2\text{As}_{32}$ et demi-Heusler $\text{Li}_{32}\text{Zn}_{30}\text{Mn}_2\text{As}_{32}$, respectivement, afin d'étudier les deux états magnétiques : ferromagnétiques (FM) et antiferromagnétique (AFM) illustrées dans la **Figure III.6**.

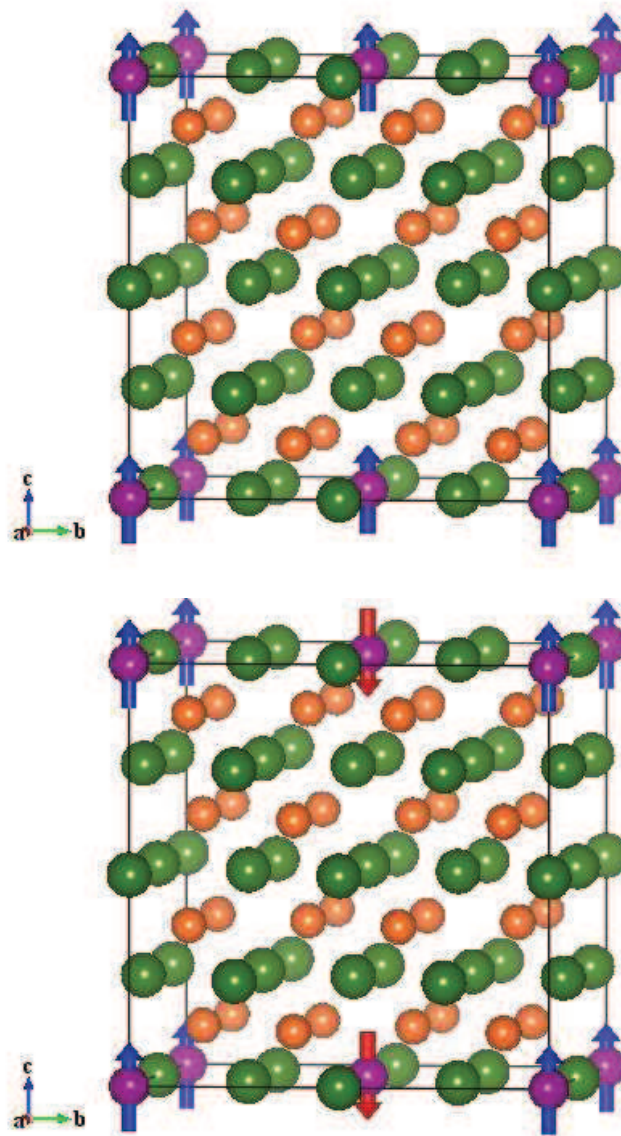


Figure III.6 Représentations schématiques de l'arrangement de spin de l'élément du Manganèse Mn dans le composé $\text{Ga}_{30}\text{Mn}_2\text{As}_{32}$ avec les états ferromagnétique et antiferromagnétique.

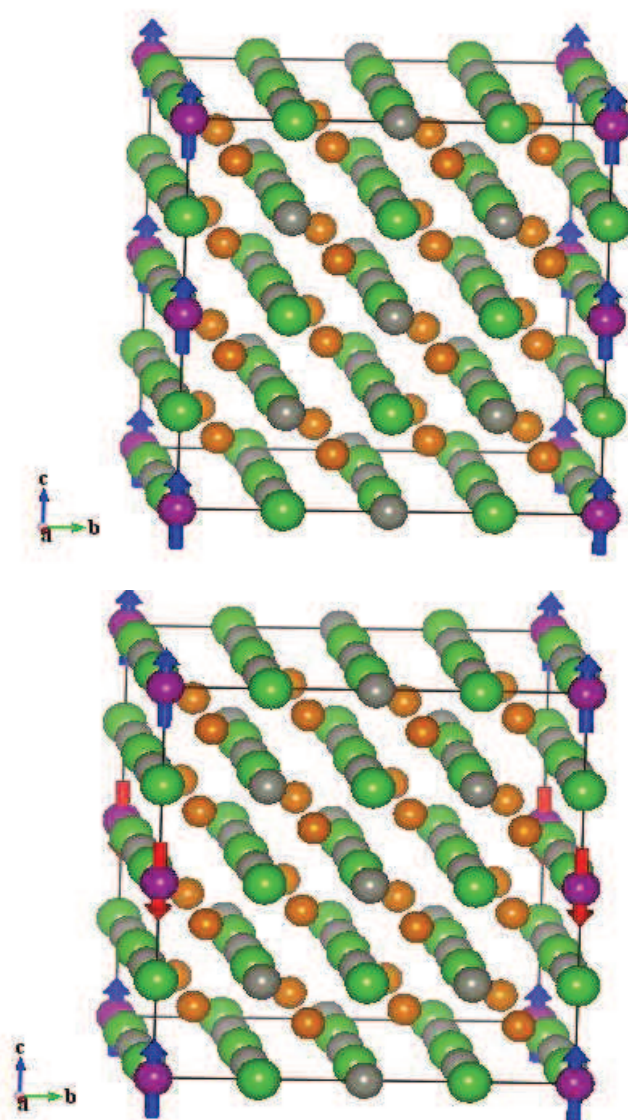


Figure III.7 Représentations schématiques de l'arrangement de spin de l'élément du Manganèse Mn dans le composé $\text{Li}_{32}\text{Zn}_{30}\text{Mn}_2\text{As}_{32}$ avec les états ferromagnétique et antiferromagnétique.

III. 2. 3 Stabilité magnétique et propriétés d'équilibre

Pour étudier la stabilité de l'état FM par rapport à l'état AFM dans le système Li(Zn, Mn) As, nous avons effectué d'autres calculs avec deux atomes Zn substitués par des atomes Mn. La différence d'énergie entre les couplages FM et AFM des deux atomes Mn est définie comme $\Delta E_{\text{AFM-FM}}$. Si ΔE est positive, le ferromagnétisme est plus stable, sinon l'antiferromagnétique l'est. Les résultats de calcul sont présentés dans le **tableau 1**.

Composé	$\Delta E_{\text{AFM-FM}}$	Etat fondamental	Moment magnétique μ_B			
			Li	Mn	Zn	As
Li ₃₂ Zn ₃₀ Mn ₂ As ₃₂	0.069	FM	0.1	3.51	0.031	0.022
	0.078 ^[65]	FM ^[65]	0.1 ^[65]	3.58 ^[65]	0.04 ^[65]	0.04 ^[65]

Le calcul de l'énergie totale en fonction du volume des composés cubiques Ga₃₀Mn₂As₃₂ et Li₃₂Zn₃₀Mn₂As₃₂ pour les deux configurations magnétiques considérées, ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM), est illustré par la **Figure III.8**. Les résultats montrent que les moments magnétiques des deux atomes dopés du manganèse pour les deux structures zinc blende et demi-Heusler, favorisent le couplage FM et son énergie est inférieure à celle de l'état AFM correspondant. L'énergie totale de l'état FM est 0.069 eV, inférieure à celle de l'état AFM, indiquant que l'état FM est l'état fondamental le plus fiable, ce qui est cohérent avec les résultats de Deng et *al.* ^[64]. Le paramètre de réseau d'équilibre du composé Li₃₂Zn₃₀Mn₂As₃₂, calculé par l'approximation GGA+U ($U_{\text{eff}}=3$ eV) est de l'ordre de 6.07 Å.

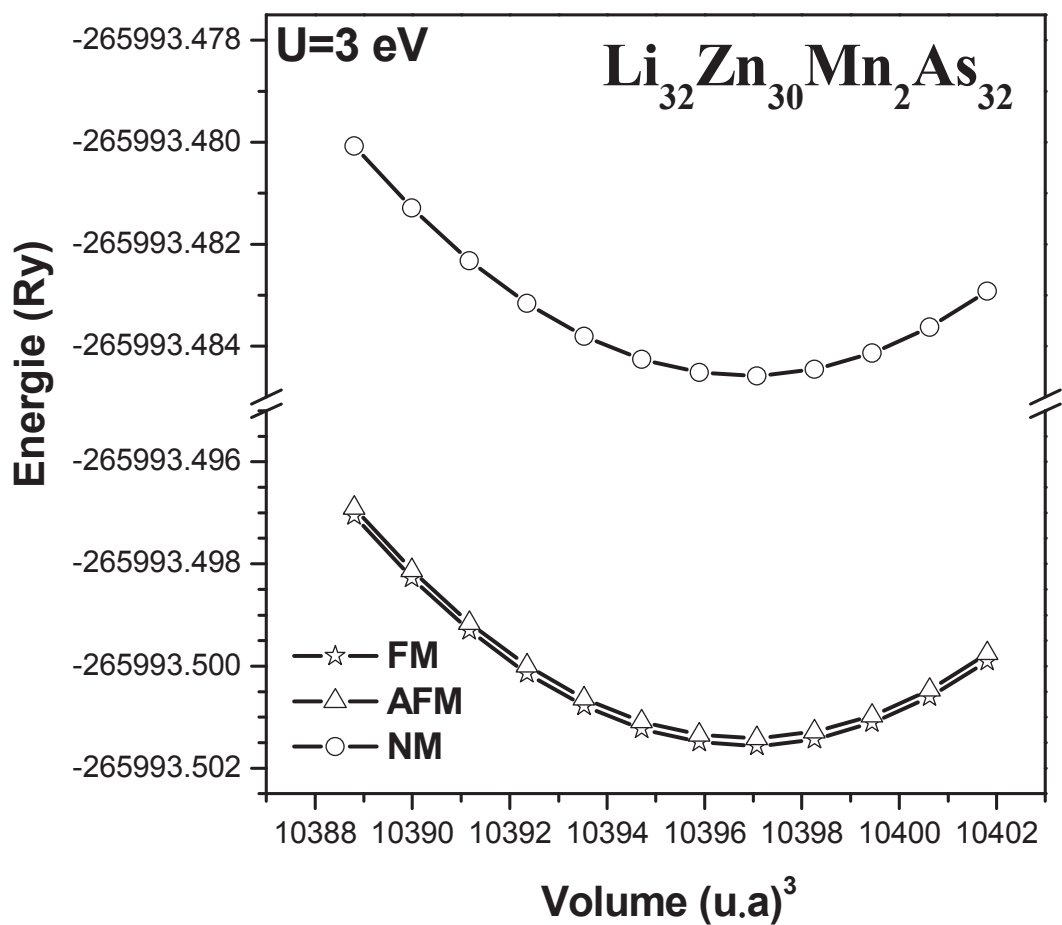


Figure III.8 Stabilité magnétique du composé Li₃₂Zn₃₀Mn₂As₃₂ en utilisant l'approche GGA+U

III.2.4 Densités d'états et structures de bandes

On sait que la description théorique des systèmes magnétiques basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) nécessite un traitement du problème d'auto-interaction en utilisant l'approche DFT+ U [66, 67]. Par conséquent, les méthodes GGA et GGA+ U sont utilisées dans le calcul pour tester la performance de la corrélation sur site par un terme U effectif d'Hubbard (U_{eff}). Considérons que le paramètre U_{eff} est appliqué à des orbitales localisées d'atomes spécifiques (normalement les niveaux d ou f du métal de transition ou d'ions de terres rares), on choisit un paramètre d'interaction effectif $U_{\text{eff}} = 3,0$ eV pour les électrons Mn- $3d$ dans nos calculs sur la base d'un article récemment publié [62]. Comme le montre la **Figure 9**, nous comparons les densités d'états (DOS) obtenues par GGA et GGA+ U de $\text{Li}_{32}\text{Zn}_{30}\text{Mn}_2\text{As}_{32}$ et de $\text{Ga}_{30}\text{Mn}_2\text{As}_{32}$, les deux sont ferromagnétiques. Le pic principal dans la DOS de spin majoritaire de l'orbitale d est bien juste en dessous du niveau de Fermi. Le paramètre U fait que les états $3d$ -Mn soient plus séparés, et occupent le bas de la bande de valence, ce qui conduit à des états proches de l'énergie de Fermi ayant un caractère ferromagnétique prédominant de type p . Les méthodes GGA et GGA+ U ne font pas beaucoup de différence sur les propriétés électroniques et magnétiques du système $\text{Li}_{32}\text{Zn}_{30}\text{Mn}_2\text{As}_{32}$. Il est clair que les deux systèmes sont ferromagnétiques. Les calculs GGA, montrent qu'autour du niveau de Fermi, les électrons de spins majoritaires pour le composé $\text{Ga}_{30}\text{Mn}_2\text{As}_{32}$, présentent un comportement métallique, alors qu'il existe un gap d'énergie autour du niveau de Fermi (E_{F}) dans les bandes spins minoritaires. Cette situation n'est pas conservée puisque le composé $\text{Li}_{32}\text{Zn}_{30}\text{Mn}_2\text{As}_{32}$ est trouvé semi-conducteur. Donc, les deux systèmes $\text{Ga}_{30}\text{Mn}_2\text{As}_{32}$ et $\text{Li}_{32}\text{Zn}_{30}\text{Mn}_2\text{As}_{32}$ présentent un caractère demi-métal et semi-conducteur respectivement (Voir **Figure 10**).

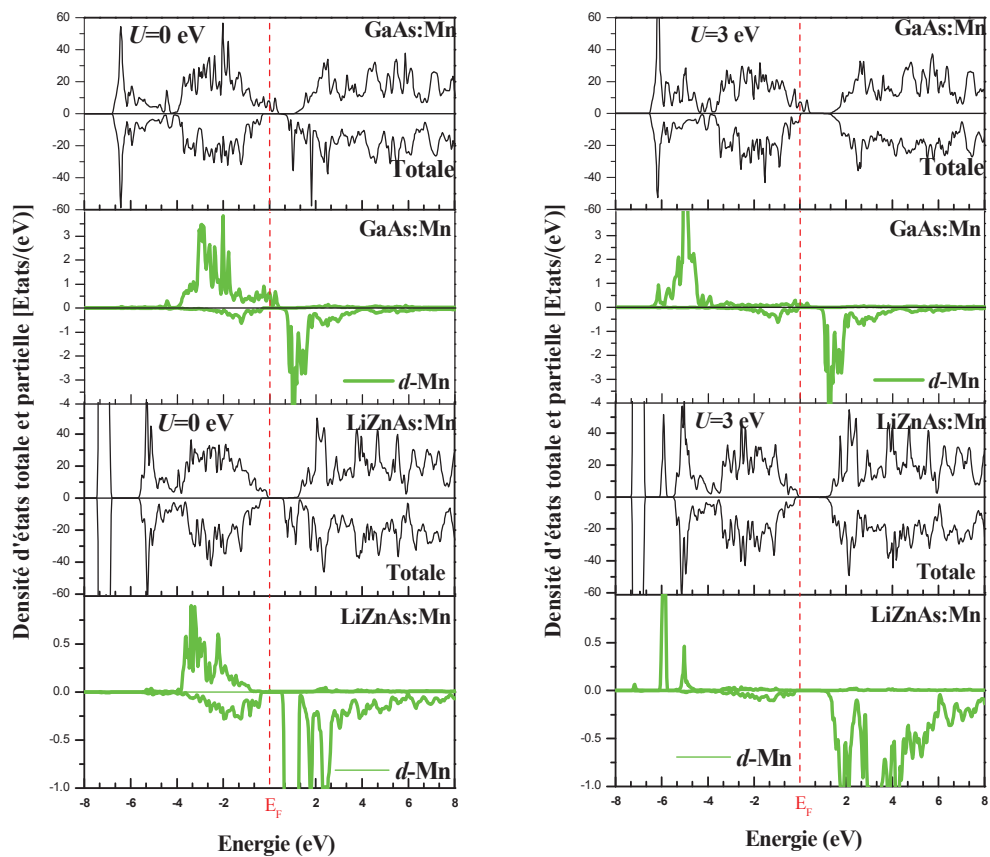


Figure III.9 Densités d'états totale et partielle (Mn-3d) du composé $\text{Li}_{32}\text{Zn}_{30}\text{Mn}_2\text{As}_{32}$ calculées par GGA et GGA+U. Le niveau de Fermi E_F est choisi à zéro.

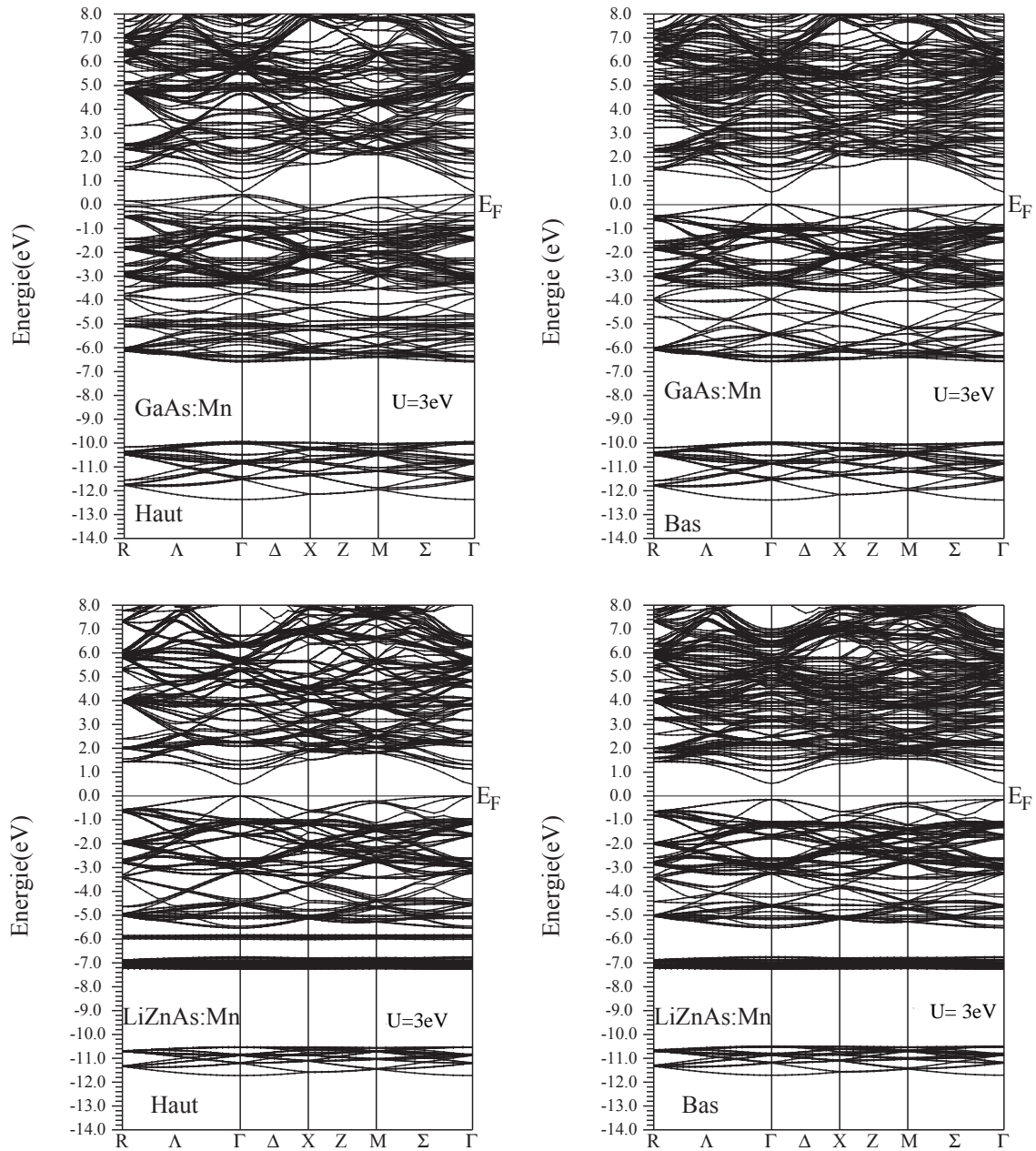


Figure III. 10 Structure de bandes du composé $\text{Li}_{32}\text{Zn}_{30}\text{Mn}_2\text{As}_{32}$ calculée par GGA et GGA+U. Le niveau de Fermi E_F est mis à zéro.

Références

- [¹] H. Nowotny, K. Bachmayer, *Monatsch. Chem.* **81** (1950) 488.
- [²] H. Nowotny, B. Glatzl, *Monatsh. Chem.* **82** (1950) 720.
- [³] R. Juza, F. Hund, *Z. Anorg. Chem.* **257** (1) (1948); R. Juza, W. Dethlefsen, H. Seidel, K. Benda, *Anorg. Allg. Chem.* **356** (1968) 253.
- [⁴] C. Kandpal, C. Felser, R. Seshadri, *J. Phys. D* **39** (2006) 776.
- [⁵] R. Juza, K. Langer, K.V. Benda, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 360.
- [⁶] K. Kuriyama, T. Kato, K. Kawada, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 11452.
- [⁷] K. Kuriyama, R. Taguchi, K. Kushida, K. Ushiyama, *J. Cryst. Growth* **198–199** (1999) 802.
- [⁸] K. Kuriyama, Y. Yamashita, T. Ishikawa, K. Kushida, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 233204.
- [⁹] H. Nowotny, F. Holub, *Monatsch. Chem.* **91** (1960) 877.
- [¹⁰] R. Bacewicz, T.F. Cizek, *Appl. Phys. Lett.* **52** (1988) 1150.
- [¹¹] L. Spina, Y.-Z. Jia, B. Ducourant, M. Tillard, C. Belin, *Z. Kristallogr.* **218** (2003) 740.
- [¹²] W. Blase, G. Cordier, R. Kniep, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619** (1993) 1161.
- [¹³] W. Bockelmann, H.-U. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **410** (1974) 241.
- [¹⁴] U. Eberz, W. Seelentag, H.U. Schuster, *Z. Naturforsch., B* **35** (1980) 1341.
- [¹⁵] R. Marazza, D. Rossi, R. Ferro, *J. Less-Common Met.* **138** (1988) 189.
- [¹⁶] K. Kuriyama, K. Nagasawa, K. Kushida, *J. Cryst. Growth* **237–239** (2002) 2019-2022.
- [¹⁷] R. Bacewicz, T.F. Cizek, *Mater. Res. Bull.* **23** (1988) 1247.
- [¹⁸] K. Kuriyama, K. Kushida, R. Taguchi, *Solid State Comm.* **108** (1998) 429.
- [¹⁹] K. Kuriyama, R. Taguchi, K. Kushida, K. Ushiyama, *J. Cryst. Growth* **802** (1999) 198.
- [²⁰] K. Kuriyama, T. Kato, T. Tanaka, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 4511.
- [²¹] K. Kuriyama, T. Katoh, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 7140.
- [²²] P. Villars, L.D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, second ed., ASM International, Materials Park, OH, 1996.
- [²³] H. Mehnane, B. Bekkouche, S. Kacimi, A. Hallouche, M. Djermouni, A. Zaoui, *Superlattices Microstruct.* **51** (2012) 772–784.
- [²⁴] F. Kalarasse, B. Benecer, *J. Phys. Chem. Solids* **67** (2006) 1850.
- [²⁵] G. Jaiganesh, T.M.A. Britto, R.D. Eithiraj, G. Kalpana, *J. Phys.: Condens. Matter* **20** (2008) 085220.
- [²⁶] L.H. Yu, K.L. Yao, Z.L. Liu, Y.S. Zhang, *Phys. Lett. A* **367** (2007) 389.

- ^[27] S.-H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 528.
- ^[28] S. Curtarolo, G.L.W. Hart, M.B. Nardelli, N. Mingo, S. Sanvito, O. Levy, *Nat. Mater.* **12** (2013) 181.
- ^[29] S. Ogut, K.M. Rabe, *Phys. Rev. B.* **51** (1995) 10443.
- ^[30] D. Kieven, R. Lenk, S. Naghavi, C. Felser, T. Gruhn, *Phys. Rev. B.* **81** (2010) 075208.
- ^[31] T. Gruhn, *Phys. Rev. B.* **82** (2010) 125210.
- ^[32] F. Casper, R. Seshadri, C. Felser, *Phys. Status Solidi A* **206** (2009) 1090.
- ^[33] A. Roy, J.W. Bennett, K.M. Rabe, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **109** (2012) 037602.
- ^[34] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 226401.
- ^[35] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *Wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology, Vienna, 2001.
- ^[36] E. Sjöstedt, L. Nordstrom, D.J. Singh, *Solid State Commun.* **114** (2000) 15.
- ^[37] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
- ^[38] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **30** (1944) 5390.
- ^[39] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 5188.
- ^[40] O. Zakharov, A. Rubio, X. Blase, M.L. Cohen, S.G. Louie, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 10780.
- ^[41] H. Okuyama, K. Nakano, T. Miyajima, K. Akimoto, *J. Cryst. Growth* **117** (139) (1992); A. Waag, H. Heinke, S. Scholl, C.R. Becker, G. Landwehr, *J. Cryst. Growth* **131** (607) (1993); L. Konczenwicz, P. Bigenwal, T. Cloitre, M. Chibane, R. Ricou, P. Testuo, O. Briot, R.L. Aulombard, *J. Cryst. Growth* **159** (117) (1996).
- ^[42] K. H Hellwege, O. Madelung, *Landolt–Brönstein New Series Group III*, Vol. **17a**, Springer, Berlin, 1982.
- ^[43] J.H. Edgar, *Properties of Group III Nitrides (Electronic Materials Information Service (EMIS) Datareviews Series)*, Institution of Electrical Engineers, London, 1994.
- ^[44] T. Lei, T.D. Moustakas, R.J. Graham, Y. He, S.J. Berkowitz, *J. Appl. Phys.* **71** (1992) 4933.
- ^[45] M. Levinstein, S. Rumyantsev, M. Shur, *Handbook Series on Semiconductor Parameters*, Vols. 1–2, World Scientific, London, 1999.
- ^[46] S. Strite, J. Ruan, D.J. Smith, J. Sariel, N. Manning, H. Chen, *Bull. Am. Phys. Soc.* **37** (1992) 346.
- ^[47] A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 245212.

- ^[48] H. Okuyama, K. Nakano, T. Miyajima, K. Akimoto, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 230*, L1620 (1991); S. G. Parker, A. R. Reinberg, J. E. Pinnell, and W. C. Holton, *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) 979.
- ^[49] S. Adachi, *J. Appl. Phys.* **61** (1987) 4869.
- ^[50] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 5815.
- ^[51] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt Rinehart and Winston, New York, 1976.
- ^[52] W.R.L. Lambrecht, b. Segall, S. Strite, G. Martin, A. Agarwal, H. Morkoc, A. Rockett, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 14155.
- ^[53] H. Ehrenreich, H. R. Philips, *Phys. Rev.* **128**, 1622 (1962).
- ^[54] L. C. Lew Yav Voon, L. R. Ram-Mohan, *Phys. Rev. B* **47**, 15500 (1993).
- ^[55] H. R. Riedl, J. R. Dixon, et R. B. Shoolar, *Phys. Rev.* **131**, 2082 (1963).
- ^[56] J.S. Tell, *Phys. Rev.* **104**, 1760 (1956).
- ^[57] R.De.L. Kronig, *J. Opt. Soc. Am.* **12**, 547 (1926).
- ^[58] H. Ohno, *Science* **281**, 951 (1998).
- ^[59] K. Sato, P.H. Dederichs, H. Katayama-Yoshida, J. Kudrnovsky, *Physica B* **340**, 863 (2003).
- ^[60] M. Takahashi, K. Kubo, *Phys. Rev. B* **66** 153202 (2002).
- ^[61] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 363 (1996).
- ^[62] J. Mašek, J. Kudrnovský, F. Máca, B.L. Gallagher, R.P. Campion, D.H. Gregory, T. Jungwirth, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 067202 (2007).
- ^[63] D.M. Wood, W.H. Strohmayer, *Phys. Rev. B* **71**, 193201 (2005).
- ^[64] Z. Deng, C.Q. Jin, Q.Q. Liu, X.C. Wang, J.L. Zhu, S.M. Feng, L.C. Chen, R.C. Yu, C. Arguello, T. Goko, Fanlong Ning, Jinsong Zhang, Yayu Wang, A.A. Aczel, T. Munsie, T.J. Williams, G.M. Luke, T. Kakeshita, S. Uchida, W. Higemoto, T.U. Ito, BoGu, S. Maekawa, G.D. Morris, Y.J. Uemura, *Nature Commun.***2**, 422 (2011).
- ^[65] H.L. Tao, Z.H. Zhang, L.L. Pan, M. Heib, B. Song, *Solid State Commun.* **177**, 113–116 (2014)
- ^[66] C. Loschen, J. Carrasco, K.M. Neyman, F. Illas, *Phys. Rev. B* **75**, 035115 (2007).
- ^[67] T. Chanier, M. Sargolzaei, I. Opahle, R. Hayn, K. Koepernik, *Phys. Rev. B* **73**, 134418 (2006).

Conclusion générale

Conclusion Générale

Cette thèse de doctorat a pour objectif d'étudier la structure électronique des demi-Heuslers de type I-II-V and I-III-IV et d'établir une comparaison des résultats obtenus à ceux des semi-conducteurs de type III-V et II-VI afin de prédire de nouveaux semi-conducteurs au future avec des nouvelles applications optoélectroniques. Pour cela, les propriétés structurales, électroniques et optiques ont été étudiées.

La méthode L/APW+lo basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité a été utilisée dans ce travail. Nos résultats obtenus sont énumérés comme suit :

Première partie : Les composés demi-Heusler de type I-II-V et I-III-IV pour des applications optoélectroniques: Étude comparative

Les paramètres de réseau d'équilibre et les modules de compressibilité sont très bien reproduits par les approximations PBE-GGA et TB-mBJ. Les paramètres de réseau d'équilibres ont été trouvés en bon accord avec ceux donnés par l'expérience et par d'autres travaux théoriques. Plusieurs matériaux de type III-V et II-VI ressemblent aux composés III-V et II-VI de point de vue quantitatif. Ici le paramètre de réseau, qui représente un premier critère dans cette étude.

Les structures de bandes des différents composés ont été également calculées. Une grande ressemblance topologique entre les différentes structures de bande des demi-Heuslers de type III-V et II-VI et les semi-conducteurs III-V et II-VI. Nous avons réussi à sélectionner les composés (LiZnAs \approx GaAs), (LiZnP, NaAlC \approx GaP), (LiZnAs \approx InP), (NaGaSi, KAlC \approx InAs), (NaGaSi \approx GaSb) et (NaInSi \approx InSb) pour être des candidats idéaux des semi-conducteurs III-V en utilisant la constante de réseau et le gap d'énergie comme critères de base dans cette étude.

Nous avons remarqué que la structure électronique des demi-Heusler peut être manipulée par l'insertion des différents éléments dans les sites tétraédriques. Cette caractéristique présente un avantage remarquable de ces matériaux par rapport aux semi-conducteurs III-V et II-VI.

On sait que les propriétés optiques d'un matériau sont très importantes de point de vue optoélectronique, pour cela une étude qualitative de la fonction diélectrique réelle et imaginaire a été présentée. On en déduit que les propriétés optiques des deux types de composés sont comparables.

En tenant compte de toutes ces propriétés physiques obtenues dans ce travail, seulement six composés demi-Heusler (LiZnAs, LiZnP, NaAlC, NaGaSi, NaInSi, and KAlC) présentent les mêmes caractéristiques des composés III-V (GaAs, GaP, InP, InAs, GaSb et InSb).

Deuxième partie : Simulations de l'effet des défauts dans les semi-conducteurs demi-Heusler

Les calculs théoriques des structures électroniques et la stabilité ferromagnétique du composé Li(Zn, Mn)As ont été réalisés en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité. En calculant la différence d'énergie entre les couplages FM et AFM des atomes de Mn, le ferromagnétisme est considéré comme étant l'état fondamental le plus stable. Les densités d'états partielles et totales indiquent qu'il existe une forte hybridation entre le dopant Mn et ses atomes voisins As et Li. Les états de spin des atomes As et Li dans la région intermédiaire servent de médiateur à l'interaction d'échange entre les électrons Mn-3*d* localisés. Ainsi, on suggère que le mécanisme d'échange *sp-d* domine alors le semi-conducteur magnétique Li(Zn, Mn)As.

Résumé

Nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques des composés demi-Heusler comparés avec les semi-conducteurs III-V en utilisant des calculs de premier principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité. Dans ce travail, nous démontrons la similarité de la structure électronique de ces matériaux à celle des semi-conducteurs III-V à travers l'analyse des paramètres de maille, des gaps d'énergie et des constantes diélectriques statique à la pression ambiante pour prévoir de nouveaux candidats pour les dispositifs optoélectroniques.

First-principle study of demi-Heusler compounds under hydrostatic pressure**Abstract**

We have investigated the structural, electronic and optical properties of half-Heusler compounds in comparison with III-V semiconductors using the first-principles calculations based on the theory functional theory. In this work, we demonstrate the similarity in the electronic structure of these materials to III-V semiconductors through the analysis of lattice parameters, band gaps and static dielectric constants at ambient pressure to predict new candidates for the optoelectronic devices.

ملخص

لقد قمنا بدراسة الخصائص البنيوية و الالكترونية للمركبات نصف-هوسلار مقارنة مع أشباه النواقل 3-5 باستخدام عمليات حسابية-مبدئية استنادا إلى نظرية دالية الكثافة. في هذا العمل، سنوضح تشابه البنية الإلكترونية لهذه المواد مع أشباه النواقل 3-5 من خلال تحليل ثوابت الشبكة البلورية، الموانع الطاقية و الثوابت العازلة الساكنة في الضغط الاعتيادي لتقديم مرشحين جدد للأجهزة الالكتروضوئية .