

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

Thèse de Doctorat en Sciences

Présentée par

Mr SEDDIK Larbi

Spécialité: Sciences Physiques

Option: Nanosciences des Matériaux

Intitulé

**Étude *ab-initio* du ferromagnétisme dans les
alliages Heusler à base du cobalt et du
manganèse**

Soutenu le 05/10/2020

Devant le jury composé de :

Président :

AMERI Mohammed

Professeur, U. SBA

Examineurs:

FERHAT Mohammed

Professeur, USTO Oran

BOUADJEMI Bouabdellah

MCA, U. Mostaganem

BENSTALI Wissam

MCA, U. Mostaganem

Encadreur :

BOUHAFS Bachir

Professeur, U. SBA

Année universitaire 2019-2020

Ce travail est dédié à ceux qui m'ont donné le goût de la recherche, et qui m'ont soutenu tout au long de mon parcours.

Cette mention aurait été incomplète sans une mention pour ma famille, pour tout ce qu'elle représente pour moi, A la mémoire de mon père, qui n'aura malheureusement pas pu voir la fin de ce travail.

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué dans le laboratoire de Modélisation et Simulation en Science des Matériaux (LMSSM) de l'Université de Sidi Bel-Abbès sous la direction du Prof. B. Bouhafs.

J'exprime mes remerciements à Mr AMERI Mohammed, Professeur à l'Université de Sidi Bel-Abbès, de présider le jury de cette soutenance.

Je remercie vivement Mr FERHAT Mohammed, Professeur à Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf d'Oran (USTOMB), et Mr BOUADJEMI Bouabdellah et Mr BENSTAALI Wissam, Maîtres de Conférences à l'Université de Mostaganem, en faisant parties de ce jury

Un remerciement très particulier va à Mr BOUHAFS Bachir, Professeur à l'Université de Sidi Bel-Abbès pour m'avoir permis de réaliser ce mémoire sous sa direction, pour sa disponibilité, son aide et surtout sa compréhension. Ainsi que de m'avoir proposé un sujet aussi passionnant qu'intéressant. Il m'a toujours encouragé et précieusement conseillé. Il m'a tout le temps réservé un accueil chaleureux et fructueux lors de toutes mes sollicitations. Je souhaite tout d'abord lui exprimer ma profonde gratitude.

Egalement, je tiens à remercier, Mme FARAOUN Houda Imane, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour la confiance qu'elle m'a accordée en acceptant de m'encadrer dans le cadre de préparation de mon mémoire de Magister. J'aimerais également lui dire à quel point, j'ai apprécié son respect, ses directives, et ses encouragements. Enfin, j'ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail.

Je tiens également à exprimer mes remerciements aux membres du laboratoire de Modélisation et Simulation en Sciences des Matériaux (LMSSM) de l'université de Sidi Bel Abbés

Enfin, que tous ceux qui directement ou indirectement m'ont apporté leur aide, trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

الملخص (بالعربية) :

في الجزء الأول من دراستنا، نقدم الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية المحسوبة لخليط Heusler $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$ باستخدام حسابات *ab-initio* مع طريقة الموجة المستوية المعززة ذات الإمكانية الكاملة (FP-LAPW) المدمجة في برنامج wien2k. قمنا بتقديم مختلف التركيبات الممكنة لمواقع Ni و Co في الشبكة البلورية $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$. يتم تحديد أدنى تكوين للطاقة المحسوبة استنادًا إلى اعتبارات الطاقة. حسابات الطاقة والعزم المغناطيسي متفقة بشكل معقول مع البيانات التجريبية المتوفرة. وجدنا أنه يمكن تفسير تغير العزم المغناطيسي الكلي كتغير خطي للحظة المغناطيسية لذرات المنغنيز (Mn) والكوبالت (Co).

في الجزء الثاني من دراستنا تم تطبيق هذه الطريقة أيضًا لتحقيق من الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية لـ $\text{Co}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x=0.25, 0.5, 1.0, 0.75$). وجدنا أن هذه المركبات ذات طبيعة معدنية مغناطيسية. إن المعلمات الهيكلية المحسوبة لهذه السبائك متوافقة بشكل معقول مع البيانات التجريبية والنظرية الأخرى المتاحة. لاحظنا أن معلمات الشبكة المحسوبة، مغنطة التشبع وقيم استقطاب السبين (spin) للسبائك $\text{Co}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ تزيد مع زيادة تركيز Sn في الشبكة. ومع ذلك يحدث العكس من حيث معامل الحجم، والتي تتناقص مع زيادة تركيز Sn في الشبكة. هذه المجموعة من المعادن المغناطيسية نصف معدنية لديها درجة حرارة عالية نسبيًا ويمكن أن تنتج تيارًا بنسبة 100% تقريبًا كما هو موضح لـ Co_2MnSn . ويمكن تطبيقه كحقق دوران متحملة لذاكرة الوصول العشوائي المغناطيسي (MRAM).

يوفر هذا التحليل النظري مزيدًا من التبصر في تطبيق السبائك القائمة على $\text{Co}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ باعتبارها مادة لـ سبينترونيك.

الكلمات الرئيسية: سبائك هاسلر المغناطيسية، منطاطات تركيب النطاق الإلكتروني، نظرية الدالة الوظيفية للكثافة

Résumé (en Français) :

Dans la première partie de cette étude, nous présentons les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage quaternaire $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$. En utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full potential Linearized Augmented Plane Waves : (FP-LAPW), nous avons évalué toutes les différentes configurations possibles des sites du nickel et du cobalt dans le réseau cristallographique $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$. La configuration atomique la plus stable est déterminée en fonction des considérations énergétiques. Les paramètres calculés, à savoir le paramètre de maille et les moments magnétiques sont en accord raisonnable avec les données expérimentales disponibles. Il est intéressant de noter que le changement de moment magnétique total peut être interprété comme une variation linéaire du moment magnétique des atomes du manganèse et du cobalt. Dans la deuxième partie, cette méthode a été aussi appliquée pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage quaternaire $\text{Co}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ (où $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1). Nous avons trouvé que ces composés sont de nature demi-métallique avec un état fondamental ferromagnétique. Les paramètres du réseau calculés pour ces alliages sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles et d'autres données théoriques. Nous avons trouvé que les paramètres du réseau calculé, la magnétisation de saturation et les valeurs de polarisation de spin de $\text{Co}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ augmentent avec l'augmentation de la concentration de Sn. Cependant, l'inverse se produit en termes de module de compressibilité, qui diminue avec l'augmentation de la concentration de Sn. Ce groupe des alliages ferromagnétiques demi-métalliques a une température de Curie relativement élevée et peut produire un courant de polarisation de spin jusqu'au près de 100% comme il a été démontré pour l'alliage Co_2MnSn . Ces alliages peuvent être appliqués en tant qu'injecteurs de spin pour la mémoire magnétique à accès aléatoire (MRAM).

Cette étude théorique fournit un aperçu supplémentaire de l'application d'alliage à base de $\text{Co}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ comme des matériaux en spintronique.

Les mots clés: Les alliages Heusler; Magnétisme; Structure de bande électronique; La théorie fonctionnelle de la densité.

Abstract (en Anglais) :

In the first part of this study, we present the calculated structural, electronic and magnetic properties of mixed Heusler alloys $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$. Using *ab-initio* calculations with the full-potential augmented plane-wave method (FP-LAPW), we evaluated the various possible configurations of Ni and Co sites in the $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$ crystallographic lattice. The lowest atomic configuration is based on energetic considerations. The calculated equilibrium lattice parameters and magnetic moments are in reasonable agreement with available experimental data. Of interest, we found that the change of total magnetic moment can be interpreted as a linear variation of the magnetic moment of manganese and cobalt atoms.

In the second part, this method was also applied to investigate the structural, electronic and magnetic properties of $\text{Co}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys (where $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1). We found that these compounds are half-metallic with ferromagnetic ground state. The calculated lattice parameters for these alloys are in reasonable agreement with available experimental and other theoretical data. We observed that the calculated lattice parameters, the saturation magnetization and the spin polarization values of the $\text{Co}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys increase with increasing Sn concentration in the lattice. However, the inverse occurs in terms of the bulk modulus and its derivatives is noticed, which decreases with increasing Sn concentration in the lattice. This group of half-metallic ferromagnetic has relatively high Curie temperature and can produce current nearly 100% spin-polarized as demonstrated for Co_2MnSn alloy. They can be applied as spin injectors for Magnetic Random Access Memory (MRAM).

This theoretical investigation provides further insight into the application of $\text{Co}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ based alloys as spintronic materials.

Keywords: Heusler alloys; magnetism; electronic band structure; density functional theory.

Sommaire

Chapitre I : Introduction générale	1
Chapitre II : Théorie et méthodes de calculs	7
I. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité	8
I.1. L'équation de Schrödinger à un électron - Hamiltonien exact du cristal	8
I.2. L'approximation de Born-Oppenheimer	8
II. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	9
II.1. Les équations de Kohn et Sham	10
II.2. La fonctionnelle d'échange et de corrélation	11
II.2.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	12
II.2.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	13
II.2.3. L'approximation DFT+U	13
II.3. La résolution des équations de Kohn-Sham	17
Chapitre III : La méthode FP-LAPW	19
I. Introduction	20
II. Les types de base des méthodes de premier principes	22
II.1. La base localisée autour d'un site atomique	22
II.2. La base délocalisée	22
II.3. La base mixte	23
III. Les caractéristiques générales de la méthode FP-LAPW	23
III.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	23
III.2. Le principe de la méthode LAPW	26
III.3. Les rôles des énergies de linéarisation E_l	28
III.4. Le développement en orbitales locales	28
IV. La méthode LAPW+LO	29
V. La méthode APW+lo	30

V.1. Le concept de la méthode FP-LAPW	30
V.2. Le code WIEN2K	31
V.2.1. L'initialisation	32
V.2.2. Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant)	32
V.2.3. La détermination des propriétés	32
Chapitre IV : Résultats et Interprétations	34
I. Structure cristalline	35
II. Détails de calcul	36
III. Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage quaternaire $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$	39
III.1 Introduction	39
III.2 Les propriétés structurales	39
III.3 Les propriétés électroniques	42
III.4 Les propriétés magnétiques	47
III.5 Conclusion	49
IV. Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage quaternaire $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)$	50
IV.1 Introduction	50
IV.2 Les propriétés structurales	50
IV.3 Les propriétés électroniques	54
IV.4 Les propriétés magnétiques	57
IV.5 Conclusion	60
Conclusion générale	61
Références	64

Liste des figures

Fig. II.1 : Cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn-Sham.....	18
Fig. III.1 : Les différents traitements de l'énergie cinétique électronique, du potentiel et des fonctions d'ondes.....	21
Fig. III.2 : (a) Approximation Muffin-tin de la forme du potentiel, (b) Forme de la fonction d'onde dans les deux régions.	24
Fig. III.3 : Potentiel «Muffin-Tin»	24
Fig. III.4 : (a) Potentiel muffin-tin, (b) Potentiel complet.	31
Fig. III.5 : L'organigramme du code Wien2k.	33
Fig. IV.1: La structure cristalline des alliages d'Heusler $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)\text{MnSn}$ et $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)$, montrant la distribution des atomes dans une structure cubique utilisée dans nos calculs.	36
Fig. IV.2: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle de l'alliage Ni_2MnSn en utilisant GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi (E_F). Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.	43
Fig. IV.3: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle de l'alliage Co_2MnSn en utilisant GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi (E_F). Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.	44
Fig. IV.4: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale de $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$ en utilisant GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi (E_F). Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.	45
Fig. IV.5: Calcul spin-polarisé de la densité d'états partielle de $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$ en utilisant GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi (E_F). Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.	46
Fig. IV.6: La variation des moments magnétiques (a) μ^{total} ($\mu_B/\text{molécule}$), et (b) par atomes des éléments Ni, Co, et Mn en fonction de la concentration du cobalt, de l'alliage quaternaire $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$. Les valeurs des moments magnétiques expérimentales et théoriques sont tirées des références [38] et [37].	48

Fig. IV.7: La variation du paramètre du réseau a et du module de compressibilité B en fonction de la concentration de Sn, de l'alliage quaternaire $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)$ en utilisant les deux méthode FP-LAPW et PAW. Les valeurs du paramètre du réseau a obtenues par la loi de Végard sont aussi reportées pour comparaison.	53
Fig. IV.8: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle des alliages ternaires Co_2MnGa et Co_2MnSn . La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi (E_F). Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.	55
Fig. IV.9: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale de l'alliage quaternaire $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)$. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi (E_F). Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.	56
Fig. IV.10: La variation du moment magnétique total μ^{Total} (en $\mu_B/\text{Cellule}$) en fonction de la concentration de Sn, de l'alliage quaternaire $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)$ en utilisant les deux méthodes FP-LAPW et PAW, comparés aux valeurs déduites en utilisant la règle de Slater-Pauling.	59
Fig. IV.11: La variation de la polarisation de spin (P en %) en fonction de la concentration de Sn, de l'alliage quaternaire $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)$ en utilisant les deux méthodes FP-LAPW et PAW.	59

Liste des tableaux

Tableau IV.1: Les différentes types d'occupations des sites de Ni et de Co pour $Ni_{1.5}Co_{0.5}MnSn$. Les configurations atomiques pour $Ni_{0.5}Co_{1.5}MnSn$ sont déterminés en remplaçant les atomes de Ni par les atomes de Co.	39
Tableau IV.2: Les différentes types d'occupations des sites de Ni et de Co pour $Ni_{1.25}Co_{0.75}MnSn$. Les configurations atomiques pour $Ni_{0.75}Co_{1.25}MnSn$ sont déterminés en remplaçant les atomes de Ni par les atomes de Co.....	40
Tableau IV.3: Les différentes types d'occupations des sites de Ni et de Co pour $NiCoMnSn$	40
Tableau IV.4: L'énergie relative ΔE_i (mRy/atome) de $(Ni_{1-x}Co_x)_2MnSn$, calculé en utilisant les configurations atomiques spécifiées dans les tableaux IV.1, IV.2 et IV.3.....	41
Tableau IV.5: Le paramètre du réseau a (en Å), le moment magnétique total μ^{Total} (en μ_B / Cellule) et les moments magnétiques par atome μ^{Mn} , μ^{Co} , μ^{Ni} (en μ_B /atome) de $(Ni_{1-x}Co_x)_2MnSn$, comparés avec les données expérimentales et théoriques disponibles.	41
Tableau IV.6: Le paramètre du réseau a (en Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' de l'alliage ternaire Co_2MnGa , comparés aux d'autres données expérimentales et théoriques correspondantes.	51
Tableau IV.8: Le paramètre du réseau a (en Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' , le moment magnétique total μ^{Total} (en μ_B / Cellule) et la densité d'états décomposé au niveau de Fermi ($N^\uparrow(E_F)$, $N^\downarrow(E_F)$) ainsi que la polarisation de spin (P en%) de l'alliage quaternaire $Co_2Mn(Ga_{1-x}Sn_x)$	52

Les valeurs du moment magnétique totale et les moments magnétiques par atomes calculés dans les sphères muffin-tin ainsi que la polarisation de spin des alliages ternaires Co_2MnGa et Co_2MnSn sont représentés dans les tableaux IV.9 et IV.10, respectivement. Le moment magnétique total calculé en utilisant l'approche FP-LAPW des alliages ternaire Co_2MnGa et Co_2MnSn est, respectivement, de $4.07 \mu_B$ et $5.2 \mu_B$. Ces valeurs sont cohérentes avec les mesures expérimentales. Il est bien clair que pour les deux alliages le moment magnétique total est prédominé par la contribution de l'atome de Mn ($2.74 \mu_B$ pour Co_2MnGa et $3.19 \mu_B$ pour Co_2MnSn), par rapport aux autres contributions de Co ($0.73 \mu_B$ pour Co_2MnGa et $0.95 \mu_B$ pour Co_2MnSn) et d'autre contribution de Ga (-0.07) pour Co_2MnGa et de Sn (-0.04) pour Co_2MnSn . Il y a une réduction observée du moment magnétique du manganèse (μ^{Mn}) dans les deux alliages par rapport au moment de l'atome isolé [28]. Ceci est attribué à l'hybridation des états 3d de Co et de Mn aux spins minoritaires, comme le montre la figure. IV.8. De plus, les électrons 3d

de Co et de Mn montrent un fort caractère localisé. Les atomes de Ga et de Sn ont des moments magnétiques partiellement très faibles, et qui sont antiparallèles aux atomes de Co ou Mn. Ces quantités magnétiques peuvent être attribuées au bruit numérique.57

Tableau IV.9: Le moment magnétique total μ^{Total} (en μ_B / Cellule) et les moments magnétiques par atome μ^{Co} , μ^{Mn} , μ^{Ga} (en μ_B /atome) des atomes de Co, Mn et Ga, respectivement, la densité d'états décomposé au niveau de Fermi ($N^\uparrow(E_F)$, $N^\downarrow(E_F)$) ainsi que la polarisation de spin (P en %) de l'alliage ternaire Co_2MnGa , comparés aux d'autres données expérimentales et théoriques correspondantes.58

Tableau IV.10: Le moment magnétique total μ^{Total} (en μ_B / Cellule) et les moments magnétiques par atome μ^{Co} , μ^{Mn} , μ^{Sn} (en μ_B /atome) des atomes de Co, Mn et Sn, respectivement, la densité d'états décomposé au niveau de Fermi ($N^\uparrow(E_F)$, $N^\downarrow(E_F)$) ainsi que la polarisation de spin (P en %) de l'alliage ternaire Co_2MnSn , comparés aux d'autres données expérimentales et théoriques correspondantes.58

Chapitre I : Introduction générale

Au cours des deux dernières décennies, les matériaux ferromagnétiques demi-métalliques (HMFs) ont été intensivement étudiés en raison de leur nombreuses application en tant que matériaux en spintroniques / magnéto-électroniques [1, 2]. Les HMFs ont un gap énergétique dans une direction de spin au niveau de Fermi (E_F), alors que l'autre direction est fortement métallique et ceci résulte une spin-polarisation des électrons de conduction. Les composés intermétalliques principalement connus sous le nom "les alliages d'Heusler" [3] ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs vastes applications dans le domaine de la spintroniques [4-8]. Cette classe de matériaux a d'abord été considérée par Heusler [9]. Fritz Heusler s'est concentré sur la particularité de ces alliages où ils sont fortement ferromagnétiques mais fabriqués en combinant avec des éléments qui à l'époque étaient considérés comme non magnétiques [10-12].

Les alliages d'Heusler constituent l'un des candidats les plus attrayants pour les matériaux ferromagnétiques à caractère demi-métallique (DM). L'histoire de ces composés remonte à 1903 [3]. Ils ont été classés en deux catégories. Les alliages full-Heusler avec la composition chimique X_2YZ . Ils contiennent quatre atomes qui forment la base de la cellule primitive cubique à faces centrées: deux atomes de X, un atome de Y et un atome de Z [9]. La deuxième catégorie est les alliages half-Heusler. Les alliages de cette famille prend la forme chimique XYZ et possède la structure cristalline $C1_b$ [11]. Dans les alliages half-Heusler, 50% des sites tétraédriques sont inoccupés. Dans les structures d'Heusler, X est un métal de transition, Z présent les éléments non magnétiques du groupe III, IV et V dans le tableau périodique et Y est un métal de transition magnétiquement actif tel que le manganèse.

Depuis la prédiction du ferromagnétisme à caractère demi-métallique dans les alliages d'Heusler, des recherches intensives sur cette famille ont été effectuées [13-18] [19]. Une classe intéressante des alliages d'Heusler, c'est celle à base du manganèse qui a reçu une attention considérable dans les études théoriques, cette classe et de type X_2MnZ , où X est souvent un métal de transition comme (Cu, Ni ou Co) et l'élément Z est un semiconducteur (Si, Al, Ge, Sn, Ga ou Sb). Plusieurs études ont été menées sur cette classe en mettant l'accent sur leurs propriétés magnétiques et leurs applications possibles en tant que matériaux en spintronique. Ces matériaux présentent donc un grand intérêt dans de nombreuses applications telles que les dispositifs de commutation magnétique et les mémoires magnétiques [20, 21], magnétorésistance tunnel (TMR) [22] ou magnétorésistance géante (GMR) [23, 24].

Zayak *et al.* [25] ont étudié l'ordre et le désordre magnétique dans les alliages d'Heusler avec la composition X_2MnZ ($X = Co, Ni$ et $Z = Ga, Al, In, Ge$), en utilisant la méthode PAW (Projected Augmented Wave) du premier principe. Ils ont déduits que ces composés présentent un caractère ferromagnétique. Ağduk *et al.* [26], en utilisant la méthode de pseudo-potentiel (PP) *ab initio*, ont calculé les propriétés de phonons et les constantes élastiques des alliages d'Heusler de type Ni_2MnZ ($Z = Sn, Sb$). Li *et al.* [27] en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), ont étudié les propriétés thermodynamiques et magnétiques des alliages d'Heusler de type Ni_2MnZ ($Z = Ge, Sn, Sb$). Les propriétés magnétiques de ces composés indiquent que les atomes de Ni et de Mn, sont couplés ferromagnétiquement, avec un moment magnétique total d'environ $4.0 \mu_B$, qui est principalement porté par l'atome de Mn (environ $3.5 \mu_B$). Webster *et al.* [28] ont élaboré et étudié les propriétés structurales et magnétiques des alliages d'Heusler de type Co_2MnZ ($Z = Al, Si, Ga, Ge, Sn, Sb$), en utilisant les techniques de diffraction des rayons x et des neutrons. Ils ont montré que les alliages d'Heusler à base du cobalt et du manganèse présentent un comportement ferromagnétique avec des températures de curie entre 600° et 1000° . Ils ont également conclu que les alliages d'Heusler à base de Co et de Mn contenant des éléments du groupe IV ayant des propriétés magnétiques presque identiques. Valerio *et al.* [29] ont préparé des films à base d'alliage d'Heusler de type Co_2MnZ ($Z = Si, Ga, Ge, Sn, Sb, Sn$), par la méthode de dépôt laser pulsé (PLD), visant à être utilisés comme des dispositifs magnétiques en spintroniques. Kurtulus *et al.* [30], en utilisant la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO), ont étudié la structure électronique et les interactions magnétiques dans les alliages d'Heusler avec la composition X_2MnZ ($X = Co, Rh, Ni, Cu, Pd$ et $Z = Ga, Si, Ge, Sn, Pb$), en examinant le couplage et l'échange magnétique entre les atomes des métaux de transition. Mabsout *et al.* [31] ont déterminé les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermiques de l'alliage Co_2MnZ ($Z = Al, Ga$) en utilisant la méthode FP-LAPW. Ils ont montré que ces composés possèdent un caractère ferromagnétique demi-métallique avec un gap d'énergie au niveau de Fermi de 0.45 eV et 0.35 eV pour Co_2MnAl et Co_2MnGa , respectivement. Ishida *et al.* [14], en utilisant la méthode LMTO, ils ont calculé la structure électronique des alliages Co_2MnZ (Z présente les éléments *sp* du groupe III, IV et V), et en examinant l'effet des éléments *sp* sur la structure de bande, et en prouvant l'origine de la bande interdite, ils ont montré que les alliages quaternaires de substitution de type $Co_2Mn(Z_{1-x}Z'_x)$ peuvent obtenir, une augmentation de l'énergie de gap et un déplacement de la position du niveau de Fermi dans la structure de bande, par la substitution des éléments Z' à la place des atomes du constituant Z . Roy *et al.* [32] ont étudié l'effet de la substitution du Pt, Pd, Cu et du Mn au site Ni dans l'alliage Ni_2MnGa par la

méthode PAW. A partir de l'analyse de la densité d'états totale et partielle, ils observent une structure à double pic au niveau de Fermi et un pseudo-gap pour les alliages stables. Roy *et al.* [33], et en utilisant toujours la méthode PAW, ont étudié les propriétés mécaniques, électroniques et magnétiques des alliages d'Heusler avec la composition Ni_2BC et Co_2BC ($\text{B} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$ et Mn ainsi que $\text{Y}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}$ et Tc , $\text{C} = \text{Ga}$ et Sn). Ils ont montré que les alliages d'Heusler à base du nickel sont typiquement de nature métallique alors que tous les alliages d'Heusler à base du cobalt présentent une polarisation de spin significative au niveau de Fermi. Les interactions magnétiques dans les alliages ferromagnétiques d'Heusler avec la composition Co_2YZ ($\text{Y} = \text{Mn}, \text{Ti}$, $\text{Z} = \text{Sn}, \text{Al}$) ont été étudiées par Ishida *et al.* [34] à l'aide de la méthode de liaison à l'onde plan orthogonalisée (TB OPW). Cette étude a bien montré que les atomes du cobalt contribuent de façon significative au moment magnétique total dans les alliages Co_2MnSn et Co_2TiSn . Stager *et Campbell* [35] employant les techniques de diffraction des rayons x et des neutrons ils ont examiné l'ordre antiferromagnétique dans l'alliage d'Heusler à base de $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Mn}_x\text{Sn}_{1-x})$. Les propriétés magnétiques de ces alliages ordonnés indiquent que les atomes du manganèse, qui se substituent aux atomes de l'étain, sont couplés antiferromagnétiquement au sous-réseau ferromagnétique du manganèse. Pugaczowa-Michalska [36] ont étudié l'effet de la substitution des atomes du nickel sur les propriétés magnétiques de l'alliage d'Heusler à base de $(\text{Ni}_{2-x}\text{Mn}_{1-x})\text{Ge}$, en utilisant la méthode FPLO (full-potential local-orbitals) du premier principe. Pugaczowa-Michalska [37], en utilisant la méthode LMTO, ont aussi étudié l'effet de la substitution des atomes du cobalt sur les propriétés magnétiques de l'alliage d'Heusler à base de $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$. Les propriétés magnétiques de ces alliages indiquent une tendance décroissante du moment magnétique total en fonction de la concentration de nickel dans l'alliage $(\text{Ni}_{2-x}\text{Mn}_{1-x})\text{Ge}$, et une tendance inverse à été trouvée en fonction de la concentration de cobalt dans l'alliage $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$. E.Uhl [38] a préparé des films à base de $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$, par les techniques de diffraction des rayons x (XRD). Les propriétés magnétiques de ce composé montrent une variation linéaire du moment magnétique total, qui est superficiellement interpréter par la variation linéaire du moment magnétique du manganèse (entre $4.0 \mu_B$ pour l'alliage Ni_2MnSn à $3.6 \mu_B$ pour l'alliage Co_2MnSn). Cependant, l'atome du cobalt ayant un moment magnétique constant de $0,75 \mu_B$ dans tout l'intervalle de la concentration.

Dans ce travail, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage quaternaire $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$ ($x=0-1$). Avec une super-cellule de 16 atomes, nous avons pu

examiner les interactions et le couplage entre les éléments de transition. Nous avons trouvé que le moment magnétique total de l'alliage $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$ provient principalement des atomes du manganèse avec une contribution significative des atomes du cobalt dans la cellule.

Plusieurs auteurs [28, 31, 39-44] ont montré que les alliages d'Heusler de type Co_2MnZ est de nature demi-métallique. Ce groupe attire donc le plus d'attention. Ce sont des ferromagnétiques puissants qui possèdent des températures de Curie considérable, et qui ont des exigences essentielles pour une polarisation à haut spin. Les alliages d'Heusler à base du cobalt et du manganèse présentent de nombreuses caractéristiques intéressantes, notamment les propriétés magnéto-optiques, magnéto-caloriques et thermoélectriques, pour n'en citer que quelques unes [25, 28, 31, 39-53].

Okubo *et al* [39] ont fabriqué trois séries des alliages-quaternaires à base de $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Z}_x)$ ($\text{Z}=\text{Si}$, Ge , and Sn), la structure cristalline de chaque échantillon a été identifiée par les techniques de diffraction des rayons x (XRD). Ils ont montré que le moment magnétique total et la température de Curie des trois séries des alliages-quaternaires augmentent d'une façon linéaire avec l'augmentation de la concentration de Z. L'étude menée par Varaprasad *et al.* [43] consiste à mesurer la polarisation de spin de l'alliage-quaternaire $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{0.50}\text{Sn}_{0.50})$. Il s'est avéré être un demi-métal ferromagnétique, et un candidat intéressant pour des applications en spintronique.

Du côté théorique, à notre connaissance, il n'y a pas de données bibliographiques mené sur le composé $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{0.50}\text{Sn}_{0.50})$. Donc, la théorie de la fonctionnelle de la densité a été aussi appliquée pour explorer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage quaternaire $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)$ (où $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1). Pour les quaternaires $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{0.25}\text{Sn}_{0.75})$ et $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{0.75}\text{Sn}_{0.25})$, les résultats sont prometteurs.

Nous avons trouvé que, les alliages d'Heusler à base du cobalt et du manganèse est de nature demi-métallique avec un état fondamental ferromagnétique. Ce type de demi-métaux ferromagnétiques ont une température de Curie relativement élevée et peut produire un courant de polarisation de spin jusqu'au près de 100% comme il a été démontré pour l'alliage Co_2MnSn .

La thèse est organisé comme suit : Dans le deuxième chapitre, nous fournirons l'ensemble des concepts et fondements théoriques nécessaires à la compréhension de la méthode de calcul utilisée, à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité. Dans le troisième chapitre, nous rappelons le principe de base de la méthode FP-LAPW, ainsi que les étapes essentielles pour le calcul de la structure électronique dans les solides. Le quatrième chapitre englobe la structure

cristalline et les détails de calculs des composés réalisés à l'aide du code WIEN2K, ainsi que les résultats obtenus et leurs interprétations. Finalement, on terminera par une conclusion générale, résumant les principaux résultats obtenus.

Chapitre II : Théorie et méthodes de calculs

I. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I.1. L'équation de Schrödinger à un électron - Hamiltonien exact du cristal

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 intime 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 :

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

Où E est l'énergie totale du système, ψ sa fonction d'onde (fonction propre), et $\hat{H}$ son Hamiltonien.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'Hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$\hat{H}_T = T_n + T_e + T_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.2})$$

T_n : l'énergie cinétique des noyaux

T_e : l'énergie cinétique des électrons

T_{n-n} : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux

V_{n-e} : l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons

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

La résolution de l'équation (II.1) conduit à la résolution d'un problème à N corps, qui ne peut être résolue directement. Afin de trouver des états propres acceptables, des approximations ont été appliquées, parmi-elles l'approximation de Born-Oppenheimer [56].

I.2. L'approximation de Born-Oppenheimer

Selon, Born et Oppenheimer, le 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 T_n 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 :

$$\hat{H}_T = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.3})$$

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

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (II.3) 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 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 Kohn [57] et Kohn et Sham [58]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans son état fondamental sont en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ au lieu de la fonction d'onde.

II. Les 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 [57] et Kohn et Sham [58].

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 $\rho(\vec{r})$:

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.4})$$

Il est montré aussi 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.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.5})$$

ρ_0 : densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{II.6})$$

où:

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (\text{II.7})$$

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn $F[\rho]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons puisqu'elle ne dépend que de la densité des électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho]$ 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 $F[\rho]$.

II.1. Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham [58] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{V_{ext}}[\rho]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{V_{ext}}[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II.8})$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, V_H désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons), V_{xc} le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et 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 $E_{xc}[\rho]$.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle, \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{II.9})$$

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

$$\hat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.10})$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.11})$$

Les équations de type (II.9) correspondent aux équations de Kohn et Sham et doivent être résolues d'une façon auto cohérente, c'est-à-dire, en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel $V_{eff}(r)$ est obtenu pour lequel l'équation (II.8) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé.

Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint.

II.2. La fonctionnelle d'échange et de corrélation

L'élaboration des équations de Kohn et Sham permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et il est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en $\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin.

Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

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.

La fonctionnelle d'échange-corrélation doit tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

II.2.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(\vec{r})$, 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 :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.12})$$

Où $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange - corrélation d'un gaz d'électron uniforme.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA a été étendue à l'approximation de la densité locale de spin (LSDA), où l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.13})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle $\varepsilon_{xc}(r)$ est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}(r) = \varepsilon_x(\vec{r}) + \varepsilon_c(\vec{r}) \quad (\text{II.14})$$

ε_x est l'énergie d'échange et ε_c 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 [59], Cerperley et Alder [60], Perdew et Zunger [61], Hedin et Lundqvist [62] et Perdew et Wang [63].

II.2.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres, elle été moins exacte avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur le fait de compte des 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), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est exprimée en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.15})$$

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

Il existe plusieurs paramétrisations utilisées pour la GGA. Parmi elles celles de Perdew *et al.* [64, 65], Perdew et Wang [66] et Perdew [67].

II.2.3. L'approximation DFT+U

La méthode DFT+U propose un schéma de correction de l'erreur de auto-interaction basé sur l'introduction d'un terme effectif local (U_{eff}) appliqué aux orbitales de type d ou f . L'idée générale de la méthode DFT+U vient du modèle phénoménologique d'Hubbard dans lequel la répulsion bi-électronique est décomposée, comme dans la méthode HF, en deux termes : un terme de Coulomb (U) et un terme d'échange (J). Le premier est diagonal et correspond à l'énergie de répulsion associée à deux électrons sur un même site i , tandis que le second est hors-diagonal et représente l'énergie d'échange de deux spins sur les sites i et j . La valeur de J dicte alors si l'interaction entre ces états est de nature ferromagnétique ou antiferromagnétique.

Dans la version DFT+U proposée par Dudarev [68], les deux termes U et J du modèle de Hubbard sont pris en compte de manière globale et effective ($U_{eff} = U - J$). La correction U_{eff} apportée à la DFT conventionnelle par la DFT+U revient donc à diminuer le potentiel mono-électronique local des orbitales. La relocalisation qu'elle induit sur les orbitales (d ou f) a évidemment des conséquences directes sur les états de spin des métaux de transition d ou des éléments f . La méthode DFT+U devient donc aujourd'hui incontournable pour étudier les structures électroniques de solides périodiques basés sur des métaux de transition d (ou des éléments f) et est numériquement plus efficace que les méthodes hybrides DFT/HF.

Dans la méthode LDA+ U ou GGA+ U , une correction est apportée localement, uniquement sur les orbitales d dans le cas qui nous intéresse, par le biais de l'introduction d'un terme de type Hubbard $\frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j$. Une expression très générale de cette méthode peut ainsi être donnée par l'expression suivante :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + E_U - E_{dc} \quad (\text{II.16})$$

Cette équation montre que l'énergie du système obtenue par DFT+ U est calculée à partir de l'énergie provenant de l'approximation LSDA ou GGA à laquelle un terme correctif, E_U , est ajouté. Ce terme qui prend mieux en compte les corrélations électroniques va remplacer une partie de l'énergie mal calculée dans l'approximation LSDA ou GGA. La partie de l'énergie, appelée E_{dc} (pour double-counting) dans l'équation (II.16) devra être soustraite afin d'éviter de compter deux fois des termes équivalents.

Une des difficultés de la méthode DFT+ U réside dans l'identification de E_{dc} . Plusieurs versions de la méthode DFT+ U existent en raison des différentes expressions qui ont été proposées pour E_{dc} [69-72]. Les deux versions les plus couramment utilisées sont DFT+ U^{AMF} (Around Mean Field) et DFT+ U^{FLL} (Fully Localized Limit).

II.2.3.1 L'approximation DFT+ U^{AMF}

Les premiers développements sur la méthode DFT+ U ont été réalisés par Anisimov *et al.* [69]. Ces développements avaient abouti à une première expression pour l'énergie totale. Czyżyk and Sawatzky [71] ont par la suite repris cette expression de l'énergie pour y apporter quelques modifications. Ils ont d'une part proposé de remplacer les paramètres U et J introduits par Anisimov *et al.* par des matrices U_{mm} et J_{mm} , afin de tenir compte de l'anisotropie introduite par la structure du système. D'autre part, ils ont introduit le fait que l'occupation moyenne n_0 des orbitales atomiques sur lesquelles la correction est appliquée (orbitales d) est dépendante du spin de l'électron. L'équation ainsi obtenue est la suivante :

$$E_{LSDA/GGA+U}^{\text{AMF}} = E_{LSDA/GGA} + \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma} U_{m,m'} (n_{m\sigma} - n_{\sigma}^0) (n_{m'-\sigma} - n_{-\sigma}^0) + \frac{1}{2} \sum_{m,m' \neq m,\sigma} (U_{m,m'} - J_{m,m'}) (n_{m\sigma} - n_{\sigma}^0) (n_{m'\sigma} - n_{\sigma}^0) \quad (\text{II.17})$$

où $E_{LSDA/GGA}$ est l'énergie calculée dans l'approximation LSDA(GGA) et les $n_{m\sigma}$ correspondent aux occupations des différentes orbitales pour les états localisés (avec $n_{\sigma}^0 = 2(2l + 1) \sum_m n_{m\sigma}$, l'occupation moyenne sur ces orbitales pour un spin donné).

Cette formulation de l'énergie fait donc intervenir des termes qui vont permettre une polarisation des orbitales en développant une partie de l'énergie pour les états localisés autour de la solution en champ moyen. Par la suite Czyzyk et Sawatzky [71] ont reformulé l'équation (II.17) pour arriver à une expression ayant la même forme que l'équation (II.16). Les termes E_U et E_{dc} sont déterminés par les équations :

$$E_U = \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma} U_{m,m'} n_{m\sigma} n_{m'-\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{m,m' \neq m,\sigma} (U_{m,m'} - J_{mm'}) n_{m\sigma} n_{m'\sigma} \quad (II.18)$$

$$E_{dc}^{AMF} = UN_{\uparrow}N_{\downarrow} + \frac{1}{2} (N_{\uparrow}^2 + N_{\downarrow}^2) \frac{2l}{2l+1} (U - J) \quad (II.19)$$

où U et J correspondent à la moyenne des matrices $U_{m,m'}$ et $J_{mm'}$ sur toutes les paires mm' possibles, $N_{\sigma} = (2l + 1)n_{\sigma}^0$

II.2.3.2 L'approximation DFT+ U^{FLL}

La seconde version, que nous appellerons DFT+ U^{FLL} , est certainement la plus couramment utilisée. Elle a été proposée par Anisimov *et al.* [70] en 1993. Dans cette version, il est préconisé de soustraire un terme E_{dc} qui correspond à la limite atomique, c'est-à-dire, la valeur qu'aurait ce terme pour un atome isolé (équation II.20). Ce choix peut se justifier par le fait que la méthode DFT+ U est employée afin de mieux traiter les électrons des couches d ou f , alors que ces mêmes électrons sont plongés dans un réservoir d'électrons délocalisés s et p . Le terme E_{dc} proposé dans cette version paraît donc plus judicieux que celui proposé pour la version AMF dans la mesure où l'on souhaite bien distinguer la contribution d'électrons très localisés de celle d'électrons délocalisés. Le terme E_{dc} est donnée par :

$$E_{dc}^{FLL} = \frac{1}{2} UN(N - 1) - \frac{1}{4} JN(N - 2) \quad (II.20)$$

avec $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$ et $N_{\uparrow} = N_{\downarrow}$ car l'échange dans l'approximation LSDA (GGA) est partiellement pris en compte de façon à ce que les nombres d'électrons avec différentes projections de spin soient égaux.

Les deux variantes de la méthode DFT+ U ayant été exposées, nous pouvons maintenant nous attacher à voir quel sera l'effet de la correction introduite par cette méthode sur la structure électronique. Comme nous l'avons vu, cette correction fait intervenir deux paramètres U et J . D'après les équations précédentes, il est donc possible d'en déduire la correction apportée sur le potentiel pour les deux versions :

$$\Delta V_{m\sigma}^{AMF} = (U - J)(\langle n^\sigma \rangle - n_m^\sigma) \quad (\text{II.21})$$

$$\Delta V_{m\sigma}^{FLL} = (U - J)\left(\frac{1}{2} - n_m^\sigma\right) \quad (\text{II.22})$$

Les deux équations (II.21) et (II.22) permettent de voir plus simplement le principal effet de la méthode DFT+ U . Pour les deux expressions, les valeurs du potentiel V calculées seront à un facteur multiplicatif prêt, augmentées de $+(U - J)/2$ ou diminuées de $-(U - J)/2$. En d'autres termes, les bandes correspondant aux orbitales pour lesquelles la correction est utilisée seront décalées vers les hautes énergies lorsqu'elles sont inoccupées ou vers les basses énergies si elles sont occupées : la largeur de bande interdite au niveau de Fermi pour des matériaux isolants sera augmentée. La version FLL (équation II.22) décrit alors un comportement correct dans le cas d'une orbitale totalement occupée ($n_i = 1$) ou inoccupée ($n_i = 0$) et semble ainsi mieux convenir pour des systèmes fortement corrélés pour lesquels la méthode AMF donnera des résultats non réalistes. Un nouveau problème intervient alors, qui est celui du choix de la version de la méthode DFT+ U à utiliser, sachant que la majorité des cas étudiés sont des intermédiaires entre systèmes faiblement et fortement corrélés. Le choix de U dépend bien évidemment de la version utilisée. Certains cas ont montré que la méthode (FLL) pouvait donner des résultats similaires avec une valeur de U inférieure à ceux obtenus avec la méthode AMF [73].

Les deux paramètres U et J doivent être fixés par l'utilisateur. Ils sont généralement déduits de comparaisons entre calcul et expérience, grâce à des grandeurs pertinentes comme les largeurs de bande interdite au niveau de Fermi ou les valeurs de moments magnétiques par atome. Certains travaux ont également été réalisés pour tenter de calculer la valeur de l'interaction de coulomb effective $R_{U_{eff}} = U - J$.

II.3. La 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) :

$$\psi_j(k, r) = \sum C_{ji} \Phi_i(k, r) \quad (\text{II.23})$$

Où les $\psi_j(k, r)$ sont les fonctions de base et les C_{ji} 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 Kohn et Sham 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 II.1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (\text{II.24})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est déterminée avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui est obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.11).

Si la convergence n'est pas atteinte, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.25})$$

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.

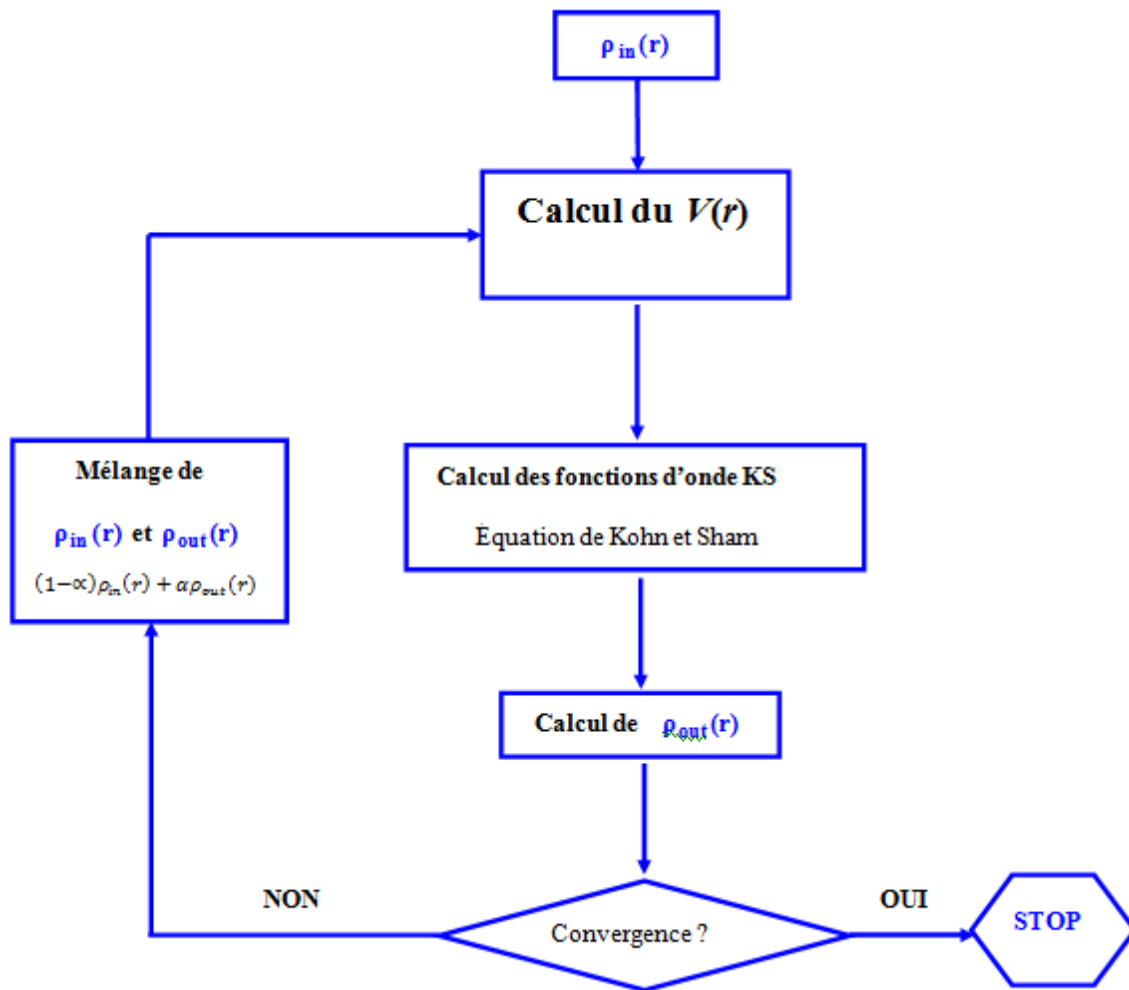


Fig. II.1 : Cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

Chapitre III : La méthode FP-LAPW

I. Introduction

Il existe plusieurs méthodes de calculs de la structure de bande, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils requièrent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes de premier principe pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Le point commun des méthodes de calculs de structures électroniques est la résolution des équations de Kohn et Sham de façon auto-cohérente. Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la façon de représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham. La figure III.1 donne un aperçu des différents traitements envisageables [74].

Les effets relativistes des électrons peuvent être pris en compte au niveau du terme de l'énergie cinétique des électrons indépendants. La périodicité ou non du composé peut être considérée. La forme du potentiel peut être plus ou moins précise, allant de la considération de pseudo potentiels, à des potentiels de type Muffin-tin entre autres. Différents niveaux d'approximations pour le potentiel d'échange et corrélation peuvent être disponibles. Des calculs tenant compte de l'état de spin des électrons peuvent être réalisés. Finalement, la base utilisée pour représenter les orbitales de Kohn et Sham peut être très variée. Elle peut être constituée de fonctions localisées ou non, mais également entièrement numérique. Dans ce dernier cas, les fonctions d'ondes ne sont pas construites à partir d'une base, mais elles sont définies sur une grille numérique. La base est primordiale, du fait qu'elle conditionne le champ d'investigation aussi bien du point de vue des systèmes étudiés que de leurs propriétés. De façon générale, une méthode est définie par sa base. A titre d'exemple, les trois méthodes les plus utilisées pour le calcul théorique sont la méthode LMTO, la méthode FP-LAPW et la méthode du pseudo potentiel à base d'ondes planes (PP/PW).

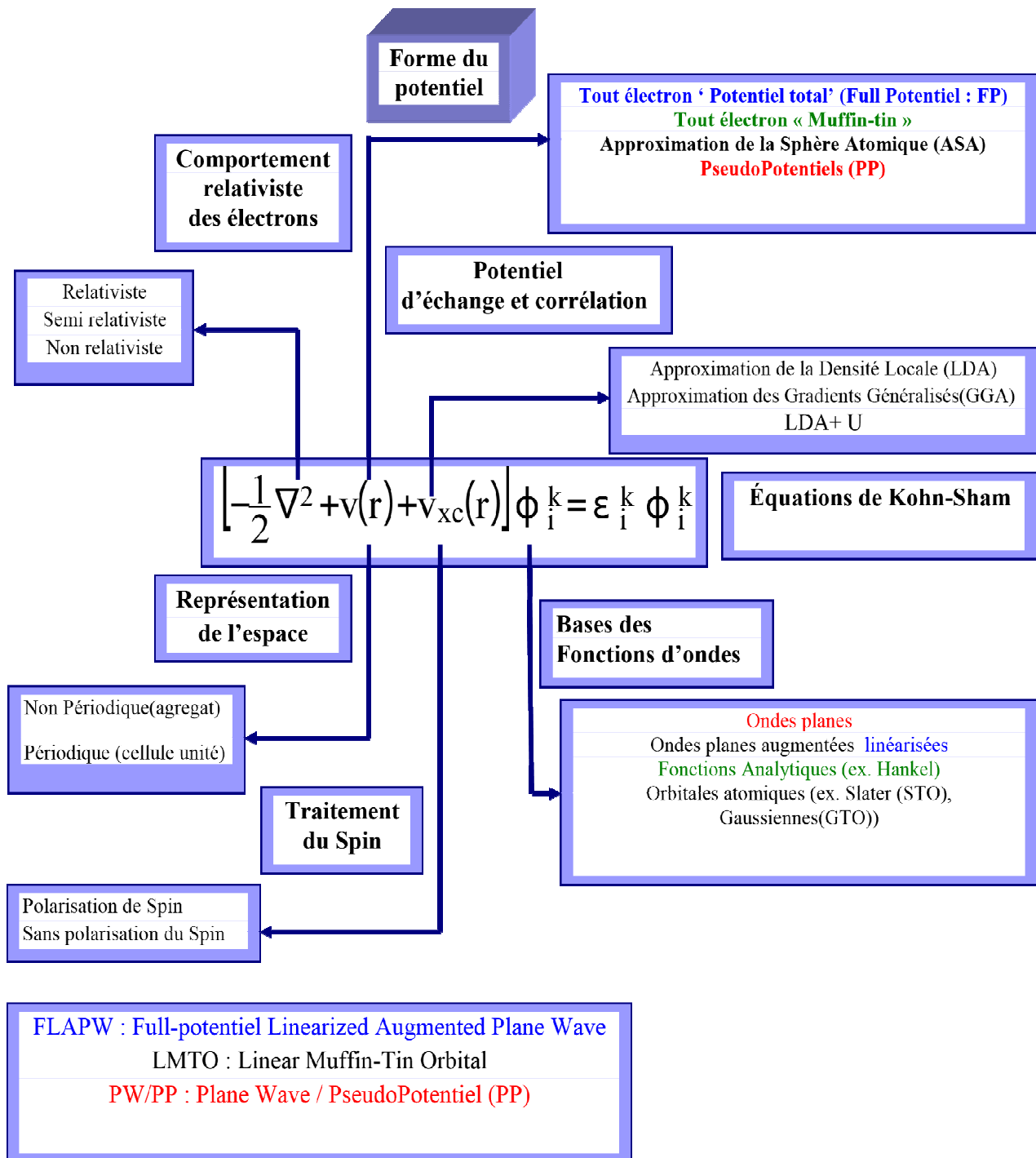


Fig. III.1 : Les différents traitements de l'énergie cinétique électronique, du potentiel et des fonctions d'ondes

La première abréviation signifie orbitales de type Muffin-tin linéarisées, la seconde indique que le potentiel est complet et que la base est constituée d'ondes planes augmentées linéarisées, et la troisième signifie que les fonctions de bases sont des ondes planes et que des pseudo-potentiels sont utilisés.

Les critères qualifiant une base sont, son efficacité, sa simplicité et son exactitude. Ces trois grandes caractéristiques vont se retrouver dans :

- Le nombre de fonctions de base nécessaires pour atteindre la convergence.
- Le fait que la base favorise plus certaines régions de l'espace que d'autres (en étant par exemple plus flexible près des noyaux).
- La difficulté à calculer les éléments de matrice des différents opérateurs.
- La possibilité d'améliorer ou non la base par l'ajout arbitraire de fonctions du même type.

II. Les types de base des méthodes de premier principes

Les bases disponibles peuvent être subdivisées en trois grandes catégories : les bases empreintes de la chimie, de la physique et mixtes [75].

II.1. La base localisée autour d'un site atomique

C'est par définition la base la plus proche des considérations de la chimie. En effet, la notion de caractère orbitalaire associé à un atome donné est aisément déductible d'une telle approche. Ces fonctions de base ont pour particularité d'être centrées sur les atomes. Elles sont de façon générale composées d'une partie radiale (Gaussienne, orbitales de Slater, etc.) et d'une partie angulaire (harmoniques sphériques). De ce fait, leur mise en équation est pénible. Par contre, elles donnent assez aisément accès au caractère des orbitales (bandes) en interaction, s , p , d et f .

II.2. La base délocalisée

Les ondes planes sont idéales du point de vue du physicien, car elles n'entrevoient en rien la forme de la fonction d'onde finale. Il est de plus aisé de les mettre en équation et l'augmentation du nombre d'ondes planes entraîne une plus grande précision dans le calcul. Partant des fonctions de Kohn et Sham définies à partir du théorème de Bloch :

$$\varphi_j^k(r) = u_j^k(r)\exp(ik \cdot r) \quad (\text{III.1})$$

Soit une fonction périodique multipliée par une onde plane. Si la fonction périodique est également une onde plane, alors la mise en équation sera beaucoup plus simple que dans le cas précédent (base localisée). C'est là le véritable avantage des méthodes ayant des ondes planes comme fonction de base, car elles sont les plus simples à mettre en œuvre.

II.3. La base mixte

Ce type de base est à la fois composé de fonctions localisées autour des sites atomiques et de fonctions délocalisées entre les atomes. Elles sont de ce point de vue à la limite entre les bases de la chimie et de la physique. En effet, elles offrent à la fois la possibilité d'utiliser un langage en terme d'orbitales et sont également suffisamment souples pour pouvoir décrire correctement la fonction d'onde près des noyaux et entre les atomes.

La raison de cette distinction dans les bases utilisées peut être trouvée à travers la manière de représenter le potentiel ionique. Selon qu'il est décrit dans sa totalité ou non, la description des quantités qui lui sont associées (φ_i et ρ) seront différentes. Dans le cas d'un potentiel traité de façon exacte, deux comportements nécessitent d'être pris en compte :

- i. sa forte variation (en $1/r$) à proximité des noyaux.
- ii. sa variation modérée entre les atomes (liaison chimique).

Dans ce cas précis, il se conçoit clairement qu'une base constituée de fonctions délocalisées telles que des ondes planes ne conviendra pas à la description de l'évolution de la fonction d'onde et de la densité électronique à proximité des noyaux. L'une des méthodes couplant base mixte et potentiel complet est la méthode dite FP-LAPW.

III. Les caractéristiques générales de la méthode FP-LAPW

La méthode FP-LAPW est principalement la méthode LAPW utilisée avec un potentiel complet qui résulte d'une modification améliorée de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [76]. Ainsi, avant de s'engager dans la description de la méthode FP-LAPW, nous devons revoir quelques aspects relevant de la méthode APW.

III.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater [77] formula au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) (figure III.2 (a)) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_a , alors que dans l'espace restant du solide, le potentiel peut être considéré comme étant constant. Ainsi, dans une région éloignée des noyaux, les

électrons sont *libres* et sont décrits par des ondes planes alors que près du noyau, les électrons se comportent comme dans un atome libre et peuvent être décrits plus efficacement par des fonctions atomiques (figure III.2 (b)). En effet, l'espace est divisé en deux régions et 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 III.3).

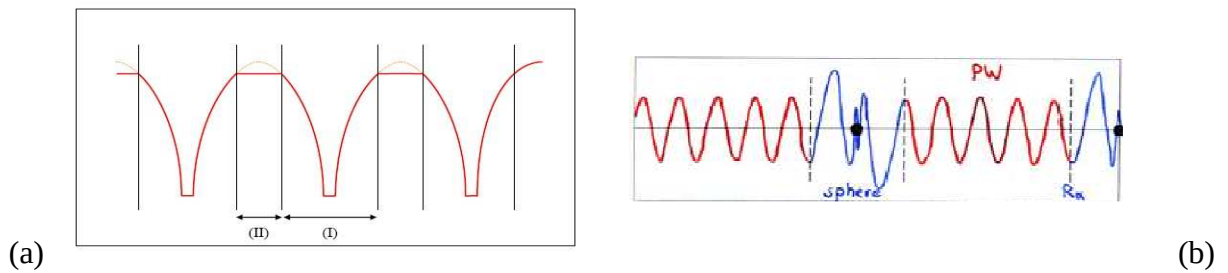


Fig. III.2 : (a) Approximation Muffin-tin de la forme du potentiel, (b) Forme de la fonction d'onde dans les deux régions.

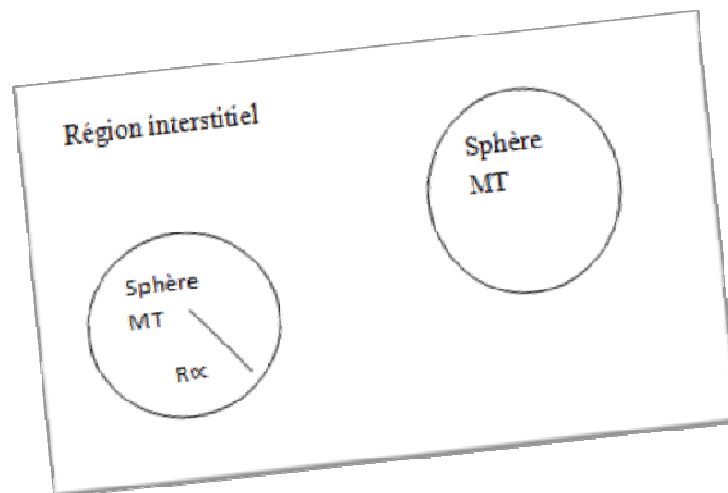


Fig. III.3 : Potentiel «Muffin-Tin»

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

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k).r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.2})$$

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{III.3})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.3) sont orthogonales à tout état propre du cœur mais Cette orthogonalité disparaît aux limites des sphères [78].

Slater a justifié 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 symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ceci est exprimé par l'expression suivante :

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

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 (APW).

Les fonctions APW 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.4). 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 MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [79] et par Andersen [78]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\varphi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

III.2. Le principe de la méthode LAPW

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{III.5})$$

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

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.6})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction U_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . 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 U_l et de l'énergie E_l :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{III.7})$$

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

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode 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 région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée U_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera plus.

Takeda et Kubler [80] 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_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [81] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de coupure des ondes planes.

En résumant quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note :

- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes au point k sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le temps de calcul est réduit car les énergies des bandes à un point donné (k) sont obtenues avec une seule diagonalisation, ce qui n'est pas le cas de la méthode APW.
- La convergence est devenue plus rapide dans LAPW en comparaison avec la méthode APW.
- Le problème de l'asymptote dans LAPW est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie qui garantit le bon couplage des ondes planes avec les fonctions radiales, en comparaison avec la méthode APW.

III.3. Les rôles des énergies de linéarisation E_l

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

Comme mentionné, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même l .

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de E_l . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes.

Ces derniers sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère l de l'état de cœur. Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égale à l'énergie de l'état du cœur.

III.4. Le 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 [78]. 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 : par exemple, les matériaux avec des orbitales $4f$ [81, 82] et les éléments des métaux de transition [83, 84]. C'est le problème fondamental de l'état semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation : l'usage des fenêtres d'énergie multiple, ou l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

IV. La méthode LAPW+LO

Les états électroniques sont classés en trois catégories : les états de cœur, les états semi-cœurs et les états de valence. Les états du cœur sont complètement enfermés à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin », ils sont caractérisés par le fait qu'ils ne participent pas directement dans la liaison chimique avec les autres atomes et ils sont traités comme s'ils étaient dans un atome libre, toutefois ils sont soumis à un potentiel extérieur due aux états de valence. Les états de valence sont situés à l'extérieur de la sphère « Muffin-tin » et participent directement à la liaison chimique. Les états semi-cœur sont des états intermédiaires entre ceux du cœur et ceux de valence, ils ont une énergie plus haute que celle des états du cœur avec un nombre quantique principal plus faible que celui des états de valence. On peut citer à titre d'exemple les états p du cuivre : une option est de traiter les états de faible énergie $3p$ comme des états de cœur en construisant une base incluant les états $4p$ dans la valence. Cependant, il existe, dans ce cas, une fraction non négligeable de charge en dehors de la sphère atomique « Muffin-tin » dans la mesure où les états $3p$ sont d'énergie trop élevée pour être confinés dans cette sphère. Ce problème est rencontré notamment lorsque les faibles distances de liaison ne permettent pas d'agrandir suffisamment la sphère « Muffin-tin », en particulier lorsque le composé est étudié en fonction de la pression ou lorsque les atomes sont déplacés de leurs positions d'équilibre afin d'étudier les vibrations du réseau. Une autre possibilité serait d'envisager le traitement des états $3p$ et $4p$ dans la région de valence mais la base manquerait alors de flexibilité pour traiter une telle situation. Pour résoudre ce problème, Singh [85] 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 c'est ce qu'on appelle le concept des orbitales locales (LO) et ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO.

$$\varphi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_m(r) \quad r < R_\alpha \quad (\text{III.8})$$

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.

V. 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 des fonctions de base.

Récemment, une approche alternative est proposée par Sjöstedt *et al.*[86] 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 des APW+lo contient les deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{lm} C_{G_l} e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

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

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r < R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l(\dot{r}, E_l)] Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

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 [54].

V.1. Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FPLAPW) [87] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel (figure III.4), ni sur 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 «*Potentiel total*».

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

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.11})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.12})$$



Fig. III.4 : (a) Potentiel muffin-tin, (b) Potentiel complet.

V.2. 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 [88]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [89], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2K [55]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure III.5. 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 :

V.2.1. 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 distance 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.

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

V.2.2. Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant)

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 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).

V.2.3. La 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.

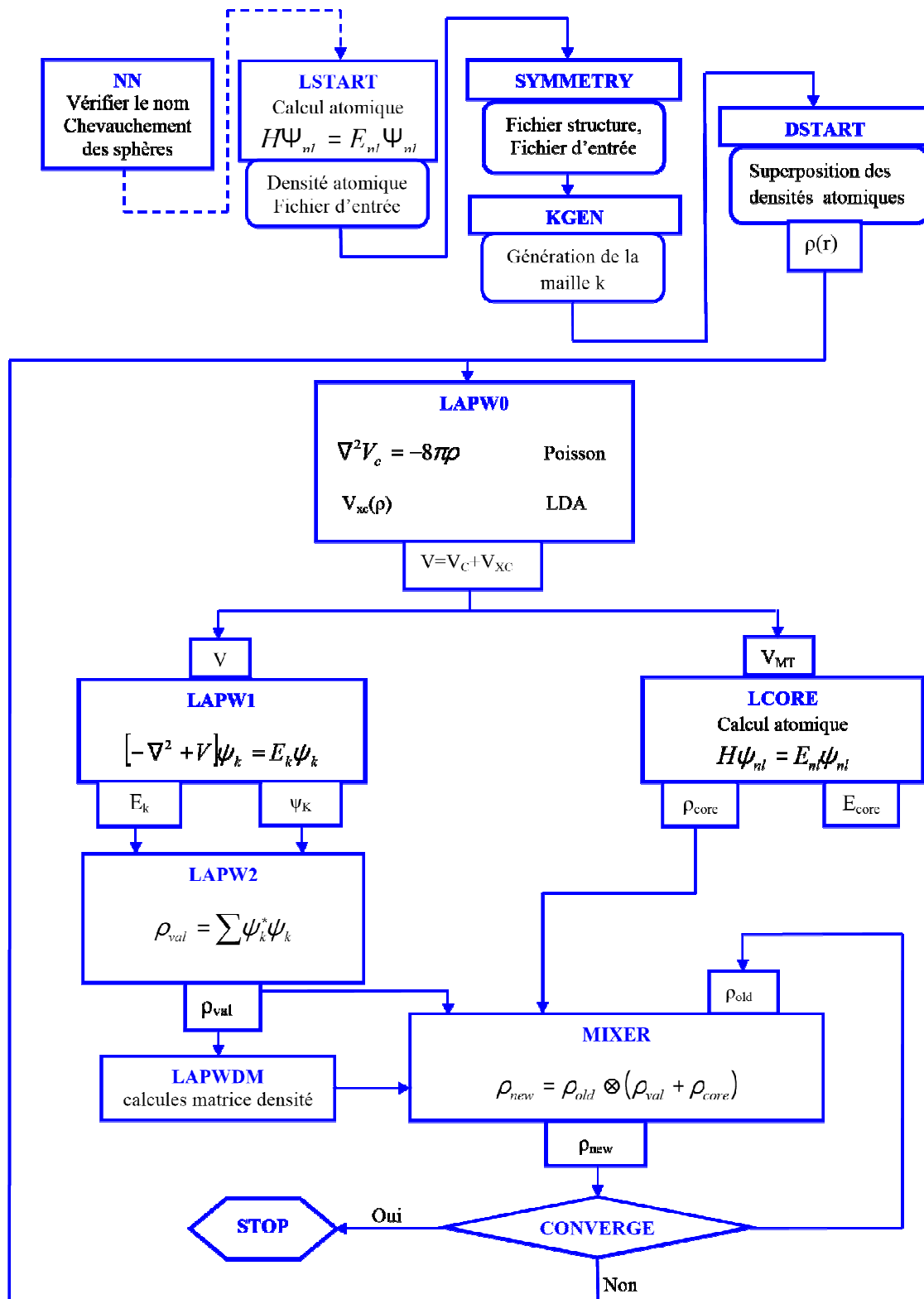


Fig. III.5 : L'organigramme du code Wien2k.

Chapitre IV : Résultats et Interprétations

L'étude menée au cours de cette thèse est subdivisée en deux parties :

Dans la première partie, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'alliage quaternaire $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$ dans l'intervalle de la concentration du cobalt, variant de 0 à 1, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour modéliser ce quaternaire, nous avons utilisés une super-cellule de 16 atomes, afin d'analyser la variation de leurs propriétés structurales, électroniques et magnétiques en fonction de la concentration.

Dans la deuxième partie, nous avons utilisés deux méthodes complémentaires construites au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité, pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage quaternaire $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)$ (où $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1). Pour les alliages ternaires, beaucoup de calculs ont été effectués en utilisant différentes méthodes [16, 19, 25, 30, 31, 46-51]. Par contre, peu d'étude existe sur les alliages quaternaires. Avec une super-cellule de 16 atomes, la variation des propriétés fondamentales en fonction de la concentration de l'alliage quaternaire $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)$ à été démontrée.

I. Structure cristalline

Il existe deux familles distinctes des alliages d'Heusler. Les alliages half-Heusler avec la composition chimique XYZ qui cristallisent dans la structure cubique C1_b ($F\bar{4}3m$, groupe d'espace N°216) [11] avec des positions atomiques 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), and 4c (1/4, 1/4, 1/4) occupés par Z, X, Y respectivement. Les alliages full-Heusler avec la composition chimique X_2YZ , représentent la deuxième famille d'alliages d'Heusler. Ils cristallisent dans la phase cubique L2_1 ($Fm\bar{3}m$, groupe d'espace N° 225) [9]. Les atomes X occupent la position 8c (1/4, 1/4, 1/4), les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2), respectivement. Lorsque l'un des deux atomes de X est substitué par un autre métal de transition X', un alliage quaternaire-d'Heusler de la formule $\text{XX}'\text{YZ}$ est généré. Ce sont des composés intermétalliques qui cristallisent dans une structure cubique notée type-Y ($F\bar{4}3m$, groupe d'espace N°216). Deux superstructures non équivalentes possibles en fonction des différentes positions de X et des atomes Y existent pour ce type de structure. Les deux cellules cubiques d'inégalité sont occupées avec les positions de Wyckoff, qui sont : X : (1/4, 1/4, 1/4), X' : (3/4, 3/4, 3/4), Y : (1/2, 1/2, 1/2), Z : (0, 0, 0) pour le Y-type I, comparées au Y-type II, pour lequel les atomes X et Y changent leur occupation.

Dans cette étude, nous avons utilisés une super-cellule de 16 atomes ordonnés dans la structure $L2_1$. Les atomes Y et Z occupent les positions atomiques fixes : $(0, 0, 0)$, $(0, 1/2, 1/2)$, $(1/2, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$ et $(1/2, 0, 0)$, $(0, 1/2, 0)$, $(0, 0, 1/2)$, $(1/2, 1/2, 1/2)$, respectivement. Alors que les atomes X et X' peuvent être situés aux : $(1/4, 1/4, 1/4)$, $(1/4, 3/4, 3/4)$, $(3/4, 1/4, 3/4)$, $(3/4, 3/4, 1/4)$, $(3/4, 3/4, 3/4)$, $(3/4, 1/4, 1/4)$, $(1/4, 3/4, 1/4)$, $(1/4, 1/4, 3/4)$ (Fig. IV.1).

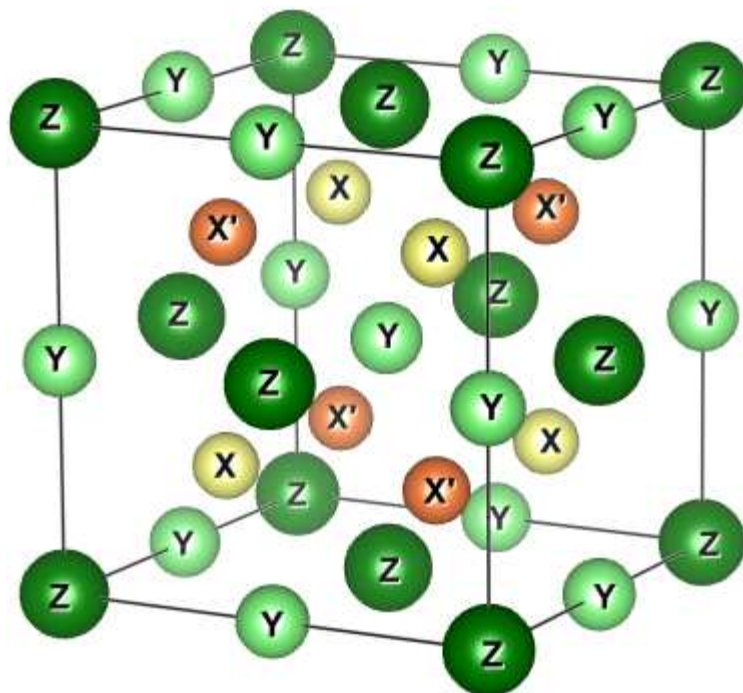


Fig. IV.1: La structure cristalline des alliages d'Heusler : $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)\text{MnSn}$ et $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)$, montrant la distribution des atomes dans une structure cubique utilisée dans nos calculs.

II. Détails de calcul

Dans ce travail, les calculs ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [54, 86, 90, 91] implémentée dans le code WIEN2K [55]. Cette méthode est basée sur des ondes planes augmentées avec linéarisation, associées avec des orbitales locales, pour permettre le calcul non spin-polarisé et spin-polarisé des structures de bandes électroniques, des densités d'états, des densités de charges électroniques etc... d'un cristal périodique en utilisant comme point de départ le réseau de Bravais ainsi que le groupe de symétrie spatial. La maille est divisée en deux régions, la région représentée par des 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 les interstices, elle est décrite par des ondes planes. D'un point de vue physique, ceci veut dire que tous les électrons (de cœur et de valence) sont pris en compte dans le calcul et qu'il n'est pas fait d'approximation sur le potentiel autour des noyaux. Il s'agit donc d'une méthode dite «tous électron» et à «potentiel complet», et c'est pour cette raison que cette approche est l'une des méthodes les plus exactes disponibles actuellement.

Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques jusqu'à $l=10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure $R_{MT} \times K_{MAX}=8$. ($R_{MT} \times K_{MAX}$ détermine les fonctions de base ou la taille de la matrice avec R_{MT} le plus petit rayon muffin-tin et K_{MAX} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres).

La zone de Brillouin a été échantillonnée suivant les schémas de Monkhorst et Pack [92], et pour nos composés, on a utilisé 1500 points dans la zone de Brillouin totale (BZ), qui correspondent à 112 points dans la zone irréductible de Brillouin (IBZ).

Un test de convergence des différents paramètres de calcul a été effectué, en l'occurrence pour $R_{MT} \times K_{MAX}$ qui détermine les fonctions de base où la taille de la matrice, et le nombre des points k dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ). L'optimisation structurale consiste à déterminer l'état fondamental, le procédé d'itérations est répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge à moins de 0.01 mRyd.

Un choix particulier des rayons Muffin-Tin R_{MT} a été effectué dont le but d'éliminer tout recouvrement entre les sphères Muffin-Tin, et que la région interstitielle entre les sphères soit la plus petites possible afin d'avoir une convergence rapide. Les valeurs moyennes des rayons Muffin-Tin (en unité atomique) et propres à chaque type d'atome sont de 2.1 a.u. pour Ni et Co, de 2,2 a.u. pour Mn, Ga, et Sn.

Pour le traitement du potentiel d'échange et corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) telle que développée par Perdew-Burke-Ernzerhof en 1996 (qu'on note généralement PBE) [65].

Les calculs à spin polarisé, ont été effectués en utilisant deux densités, de spin majoritaire (spin-haut) et de spin minoritaire (spin-bas), et deux équations à une particule ont été résolus d'une manière auto-cohérente.

Un autre calcul été effectuée par le code VASP [93-97], avec l'application de la méthode PAW (Projected Augmented Wave) [98], pour lesquelles les fonctions d'onde électronique sont représentées sur des bases d'ondes planes. Dans ce calcul, l'échange et la corrélation ont été traités par l'approximation de gradient généralisée (GGA) en utilisant la fonction d'échange et de corrélation de Perdew et Wang (PW91) [63]. La zone de Brillouin est échantillonnée suivant la méthode de Monkhorst-Pack [92]. L'énergie de cut-off a été prise 350 eV et un maillage 11×11×11 de la ZB. L'optimisation des paramètres structuraux a été effectuée jusqu'à ce que les forces sur les atomes soient inférieures à 0.02 eV/Å et que tous les composants de contrainte soient inférieurs à 3 meV/Å³.

Pour l'étude des propriétés structurales à l'équilibre, il est nécessaires dans un premier temps d'effectuer un calcul auto cohérent de l'énergie totale (calcul self consistent) et ceci pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau (valeurs voisines de la valeur expérimentale).

La procédure utilisée pour la détermination des propriétés structurales au voisinage de l'équilibre, consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs de volume. La seconde étape consiste à déterminer les données structurales, à savoir le paramètre du réseau de l'équilibre a , le module de compressibilité B et sa dérivée B' , par ajustement de l'énergie totale à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [99] donnée par:

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

La constante du réseau de l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$ et le module de compressibilité B est déterminé par:

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

La dérivé du module de compressibilité B' est déterminé par :

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

avec V_0 : le volume d'équilibre à l'état fondamental.

III. Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage quaternaire $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$

III.1 Introduction

Dans cette étude, nous présentons les résultats de calcul des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage quaternaire $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$ (où $x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.50, 0.625, 0.75, 0.875$ et 1) et ceci en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les paramètres calculés, à savoir, le paramètre du mail a et le moment magnétique total μ^{Total} sont en accord raisonnable avec les données expérimentales et théoriques disponibles. Il est intéressant de noter que le changement du moment magnétique total peut être interprété comme une variation linéaire du moment magnétique local des métaux de transition.

III.2 Les propriétés structurales

Dans un premier temps, nous avons déterminé les différentes combinaisons atomiques de l'alliage quaternaire $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$ (où $x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.50, 0.625, 0.75, 0.875$ et 1). Par la suite, nous avons évalués toutes les différentes types d'occupations des sites du nickel et du cobalt dans le réseau cristallin $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$ (Tableaux IV.1, IV.2 et IV.3). Nous avons identifiés qu'une seule configuration atomique pour les concentrations $x = 0, 0.125, 0.875$ et 1 , et trois (3) configurations atomiques pour les concentrations $x = 0.25, 0.75, 0.375$ et 0.625 . Cependant, nous avons déterminé six (6) configurations atomiques pour la structure cubique de l'alliage quaternaire NiCoMnSn .

Tableau IV.1: Les différentes types d'occupations des sites de Ni et de Co pour $\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{MnSn}$. Les configurations atomiques pour $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{MnSn}$ sont déterminés en remplaçant les atomes de Ni par les atomes de Co.

Sites	I	II	III
(1/4, 1/4, 1/4) (1)	Ni	Ni	Ni
(1/4, 3/4, 3/4) (2)	Ni	Ni	Ni
(3/4, 1/4, 3/4) (3)	Ni	Ni	Ni
(3/4, 3/4, 1/4) (4)	Ni	Co	Ni
(3/4, 3/4, 3/4) (5)	Ni	Co	Co
(3/4, 1/4, 1/4) (6)	Co	Ni	Co
(1/4, 3/4, 1/4) (7)	Co	Ni	Ni
(1/4, 1/4, 3/4) (8)	Ni	Ni	Ni

Tableau IV.2: Les différents types d'occupations des sites de Ni et de Co pour $\text{Ni}_{1.25}\text{Co}_{0.75}\text{MnSn}$. Les configurations atomiques pour $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{1.25}\text{MnSn}$ sont déterminés en remplaçant les atomes de Ni par les atomes de Co.

Sites	I	II	III
(1/4, 1/4, 1/4) (1)	Ni	Ni	Ni
(1/4, 3/4, 3/4) (2)	Ni	Ni	Co
(3/4, 1/4, 3/4) (3)	Ni	Ni	Ni
(3/4, 3/4, 1/4) (4)	Co	Co	Co
(3/4, 3/4, 3/4) (5)	Co	Ni	Ni
(3/4, 1/4, 1/4) (6)	Co	Co	Co
(1/4, 3/4, 1/4) (7)	Ni	Co	Ni
(1/4, 1/4, 3/4) (8)	Ni	Ni	Ni

Tableau IV.3: Les différents types d'occupations des sites de Ni et de Co pour NiCoMnSn .

Sites	I	II	III	IV	V	VI
(1/4, 1/4, 1/4) (1)	Ni	Ni	Ni	Co	Ni	Ni
(1/4, 3/4, 3/4) (2)	Co	Co	Ni	Ni	Co	Co
(3/4, 1/4, 3/4) (3)	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Co
(3/4, 3/4, 1/4) (4)	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni
(3/4, 3/4, 3/4) (5)	Co	Co	Co	Co	Ni	Co
(3/4, 1/4, 1/4) (6)	Ni	Co	Co	Co	Co	Ni
(1/4, 3/4, 1/4) (7)	Co	Co	Co	Co	Ni	Ni
(1/4, 1/4, 3/4) (8)	Ni	Ni	Ni	Ni	Co	Co

Pour toutes les configurations atomique spécifiées dans cette étude, nous avons calculés les valeurs des énergies relative ΔE : $\Delta E_i = E_i - E_0$, où E_i est l'énergie total de la configuration atomique initial et E_0 représente l'énergie total de la configuration atomique éloigné. Les valeurs des énergies relative pour toutes les différentes configurations atomiques du quaternaire $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$ où $x = 0.25, 0.375, 0.50, 0.625$ et 0.75 sont donnés dans le tableau IV.4.

A partir du tableau IV.4, on constate que la configuration atomique III des concentrations $x = 0.25, 0.75, 0.375$ et 0.625 est plus stable par rapport aux configurations I et II, car cette configuration fournisse l'énergie total le plus bas. Par ailleurs, la cinquième (V) configuration atomique de la concentration $x = 0.5$ est énergétiquement stable par rapport aux autres configurations spécifiées dans le tableau ci-dessus.

Tableau IV.4: L'énergie relative ΔE_i (mRy/atome) de $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$, calculé en utilisant les configurations atomiques spécifiées dans les tableaux IV.1, IV.2 et IV.3.

x	Composition	ΔE_I	ΔE_{II}	ΔE_{III}	ΔE_{IV}	ΔE_V	ΔE_{VI}
0.25	$\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{MnSn}$	8.25	7.6	0			
0.375	$\text{Ni}_{1.25}\text{Co}_{0.75}\text{MnSn}$	6.6	15.5	0			
0.5	NiCoMnSn	14.35	6.0	13.6	8.0	0	30.5
0.625	$\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{1.25}\text{MnSn}$	7.0	14.0	0			
0.75	$\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{MnSn}$	6.0	7.25	0			

Les paramètres du mail du quaternaire $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$ (où $x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.50, 0.625, 0.75, 0.875, 1$) ont été déterminés après avoir étudié la stabilité structurale de toutes les différentes concentration du cobalt. Il est a noter qu'il y a très peu d'études portant sur les propriétés structurales de l'alliage quaternaire $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$. Les résultats sont reportés dans le tableau IV.5.

Nos calculs indiquent une légère diminution du paramètre du mail avec l'augmentation de la concentration du cobalt, et ce rapport est en bon accord avec ceux qui ont été obtenus par E.Uhl [38]. Nous avons également reportés les valeurs calculées du moment magnétique total et les moments magnétiques par atome des éléments Mn, Co, et Ni dans le tableau IV.5, comparés avec les données expérimentales et théoriques disponibles.

Tableau IV.5: Le paramètre du mail a (en Å), le moment magnétique total μ^{Total} (en μ_B / Cellule) et les moments magnétiques par atome $\mu^{\text{Mn}}, \mu^{\text{Co}}, \mu^{\text{Ni}}$ (en μ_B /atome) de $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$, comparés avec les données expérimentales et théoriques disponibles.

x	Composition	a		μ^{Total}		Exp. [38]	μ^{Mn}	μ^{Co}	μ^{Ni}
		Exp. [38]	Autres. [37]	Exp. [38]	Autres. [37]		Exp. [38]	Autres. [37]	Exp. [38]
0	Ni_2MnSn	6.054	6.052	4.00	4.063	3.98	3.38		0.23
0.125	$\text{Ni}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{MnSn}$	6.050	6.046	4.10	4.09		3.33	1.28	0.28
0.25	$\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{MnSn}$	6.046	6.040	4.51	4.26	4.28	3.33	1.26	0.28
0.375	$\text{Ni}_{1.25}\text{Co}_{0.75}\text{MnSn}$	6.041	6.033	4.60	4.41		3.27	1.23	0.32
0.5	NiCoMnSn	6.032	6.027	4.91	4.51	4.55	3.26	1.22	0.33
0.625	$\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{1.25}\text{MnSn}$	6.024	6.020	5.11	4.70		3.22	1.20	0.39
0.75	$\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{MnSn}$	6.012	6.013	5.21	4.86	4.89	3.16	1.16	0.43
0.875	$\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{1.75}\text{MnSn}$	5.999	6.007	5.20	4.99		3.13	1.10	0.51
1	Co_2MnSn	5.985	5.999	5.09	5.02	5.02	3.00	1.05	-

III.3 Les propriétés électroniques

En utilisant les paramètres de l'équilibre, nous avons tracés les densités d'états totale (DOS) et partielle (PDOS), calculées avec la polarisation de spin (pour les spins majoritaires et minoritaires), qui sont données dans les figures IV.2 et IV.3 pour les alliages ternaires Ni_2MnSn / Co_2MnSn et les figures IV.4 et IV.5 pour l'alliage quaternaire $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$, respectivement. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin majoritaires et spin minoritaires, respectivement.

Pour l'alliage ternaire Ni_2MnSn , les spectres de la densité d'états totale ne présentent aucun gap, puisque cette densité d'états indique une valeur non nulle dans les deux directions de spin majoritaire et minoritaire, ce qui atteste du caractère métallique de cet alliage. Cette densité est identique à celles obtenus précédemment par Li *et al.* [27] et Roy *et al.* [33]. D'après la figure IV.2 on observe deux pics principaux situés au-dessous du niveau de Fermi (E_F), et qui proviennent principalement des états $3d$ des atomes de Mn et de Ni. Pour les deux directions de spin minoritaire et majoritaire, nous avons observés également une contribution minimale des états sp des atomes de Sn.

La figure IV.3 montre que les spectres de la densité d'états totale associée à l'alliage ternaire Co_2MnSn , présentent un gap dans la direction de spin minoritaire, puisque cette densité d'états indique une valeur nulle au niveau de Fermi, et une densité d'état non nulle dans la direction de spin majoritaire. Autour de niveau de Fermi, et dans les deux directions de spin minoritaire et majoritaire, la densité d'état totale (DOS) de l'alliage Co_2MnSn est fortement dominée par les états $3d$ des atomes de Mn et des atomes de Co, et que les états de spin majoritaires sont presque entièrement occupés. Semblablement, à l'alliage Ni_2MnSn , la densité d'état total (DOS) de l'alliage Co_2MnSn est formée par deux pics principaux situés au-dessous du niveau de Fermi, ce qui prouve le couplage entre les orbitales des atomes de transitions [27, 30].

A partir des figures IV.2 et IV.3, on remarque aussi une différence remarquable entre les états $3d$ des atomes de Mn et de Ni dans Ni_2MnSn et les états $3d$ des atomes de Mn et de Co dans Co_2MnSn , selon les deux directions de spin majoritaire et minoritaire. Par conséquent, on peut confirmer que l'origine du magnétisme dans ces alliages est due essentiellement aux orbitales $3d$ des métaux de transition. Contrairement à l'alliage Ni_2MnSn , le décalage des piques des états $3d$ des atomes de Mn et de Co est beaucoup plus important pour l'alliage Co_2MnSn (Voir figure IV.3), ce qui l'origine du caractère demi-métallique dans cet alliage. [16] [30] [46] [47] [44].

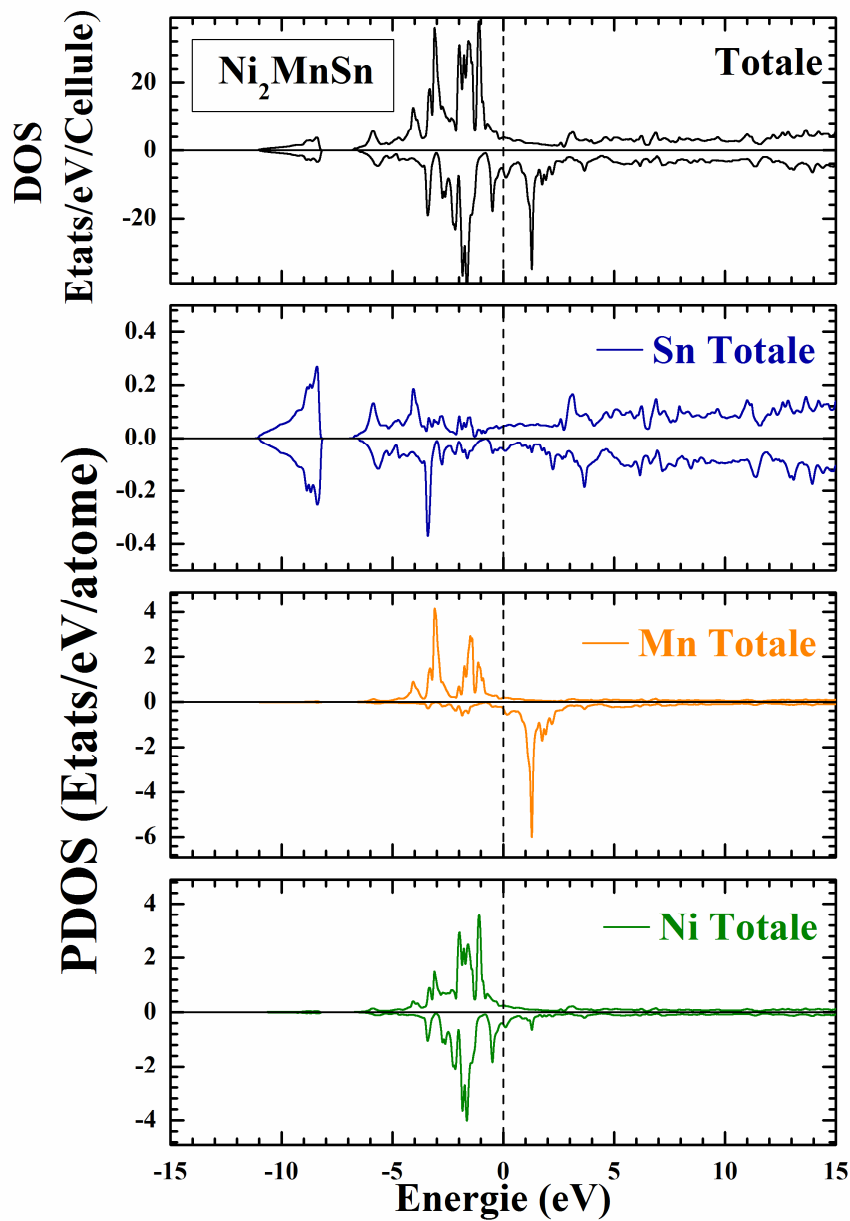


Fig. IV.2: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle de l'alliage Ni_2MnSn en utilisant GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi (E_F). Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.

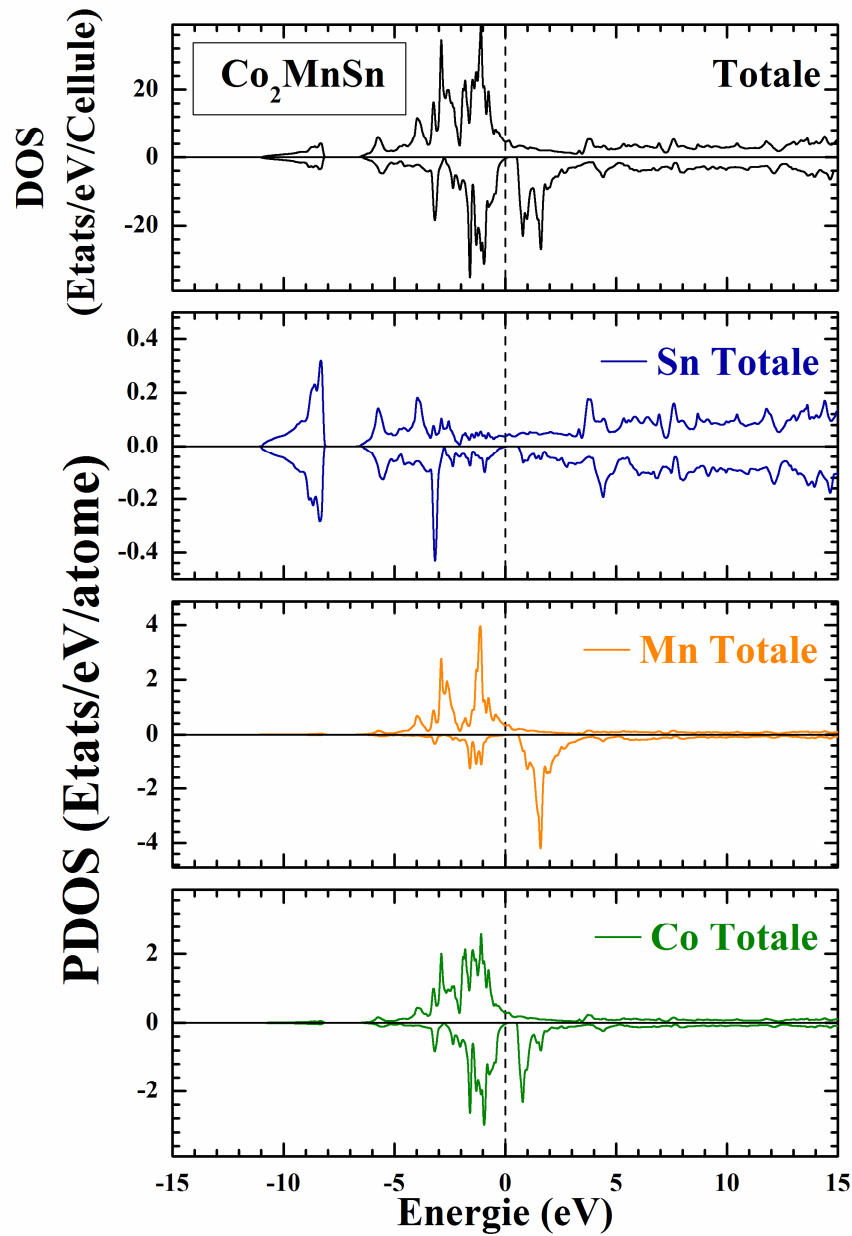


Fig. IV.3: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle de l'alliage Co_2MnSn en utilisant GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi (E_F). Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.

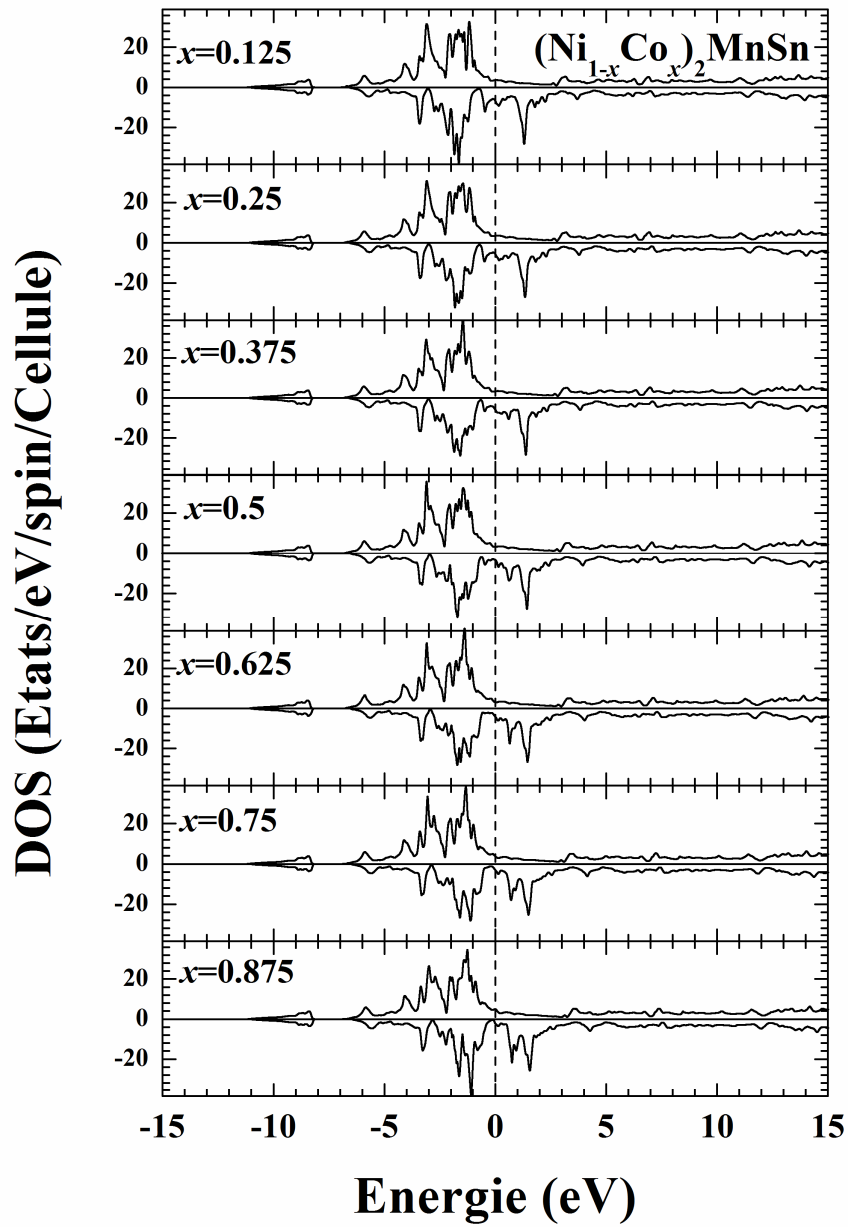


Fig. IV.4: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale de $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$ en utilisant GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi (E_F). Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.

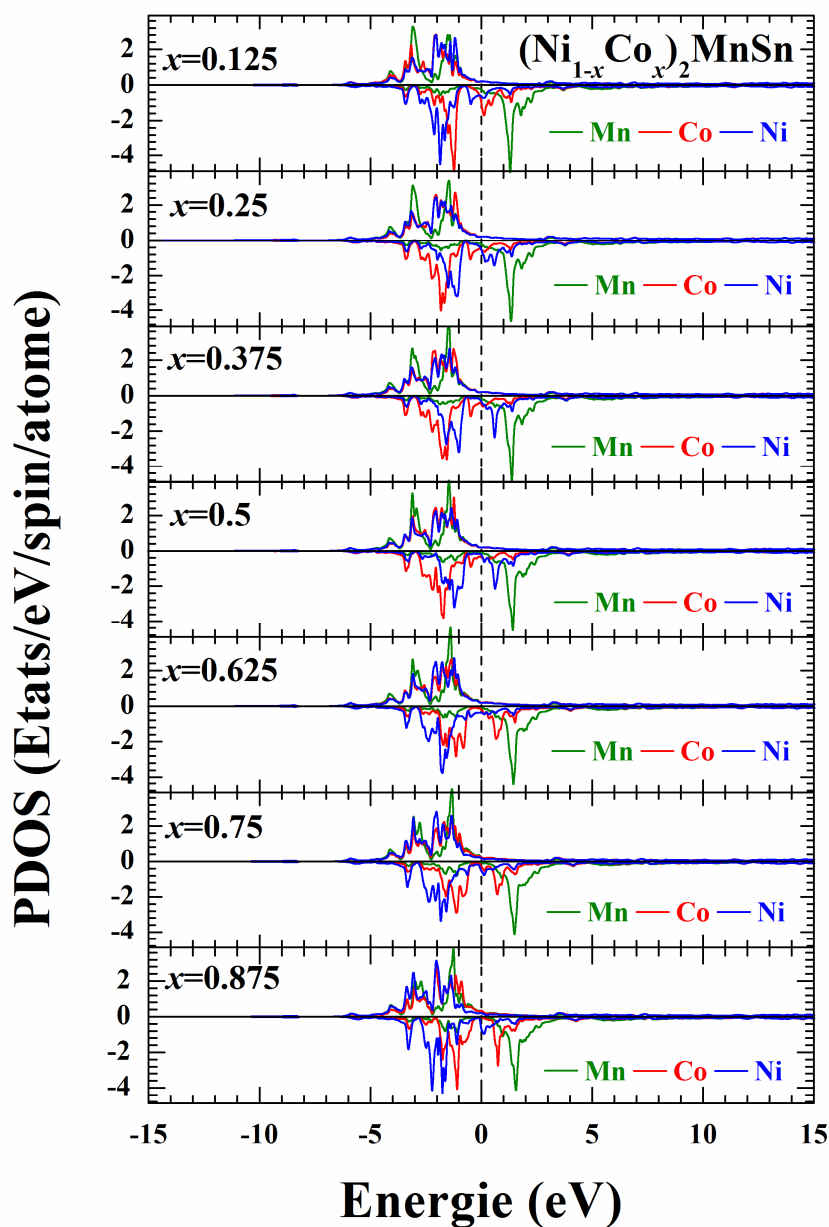


Fig. IV.5: Calcul spin-polarisé de la densité d'états partielle de $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$ en utilisant GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi (E_F). Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.

La densité d'états totale (DOS) de l'alliage quaternaire $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$ (Figure IV.4) indique que, les états $3d$ des atomes de Mn, Co et de Ni régissent le caractère électronique dans ces alliages. En outre, une hybridation significative est observée entre les atomes des métaux de transition. Le caractère pour toutes les différentes concentrations du cobalt est significativement différent pour les états de spin-haut et spin-bas autour du niveau de Fermi. La densité d'états partielle des différentes concentrations (Figure IV.5) montre une contribution significative des états $3d$ des atomes de Mn. Ainsi, il y a une grande division d'échange des états $3d$ des atomes de Mn est attribués. Le grand fractionnement d'échange se traduit par un grand moment de rotation localisé aux sites de Mn avec une contribution minimal des états sp des atomes de Sn. L'existence de ces moments localisés a été vérifiée expérimentalement par Uhl [38]. On voit clairement d'après la figure IV.5 que, lorsque la concentration du cobalt change de 0.625 à 0.875, la structure électronique change légèrement. D'autre part, la densité d'états totale de l'alliage $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$ est sensiblement modifiée au dessous de niveau de Fermi, lorsque les atomes du cobalt sont complètement incorporés. Par ailleurs, les pics qui apparaissent au dessous de niveau de Fermi à partir de la concentration 0.625% proviennent directement des états $3d$ des atomes de Co, ce qui est l'origine de l'hybridation entre les orbitales $3d$ des atomes du cobalt et du manganèse.

III.4 Les propriétés magnétiques

Le moment magnétique total de l'alliage quaternaire $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$ et les moments magnétiques par atome des éléments Ni, Co, et Mn sont présentés dans le tableau IV.5. L'augmentation de la concentration du cobalt entraîne une augmentation significative du moment magnétique total (Figure IV.6 (a)). Nos calculs montrent une augmentation relative du moment magnétique total par rapport à celle obtenus par Uhl [38] et Pugaczowa-Michalska [37]. Cette augmentation est due principalement à l'augmentation du moment magnétique local des atomes de Co dans la cellule, ainsi que de l'augmentation des interactions entre les atomes de Ni/Co et Mn près du niveau de Fermi, ce qui est clairement visible sur la figure IV.5. Ces calculs montrent également qu'il y a une petite diminution du moment magnétique du manganèse et cette réduction est attribuée à la forte hybridation entre les états $3d$ des atomes de Mn et les états sp des atomes de Sn. Les atomes de Sn ne contribuent pas d'une façon significative au moment magnétique total (-0.05 , $-0.07 \mu_B/\text{atome}$) et il est intéressant de noter que le moment magnétique des atomes de Ni est plus faible que les moments magnétiques des atomes de Mn et de Co, et augmente lentement (de 0.23 à $0.51 \mu_B/\text{atome}$) en fonction de la concentration (Figure IV.6 (b)). Cependant, une telle variation des propriétés magnétiques locales ne joue habituellement qu'un rôle mineur dans la détermination du moment magnétique total observé expérimentalement.

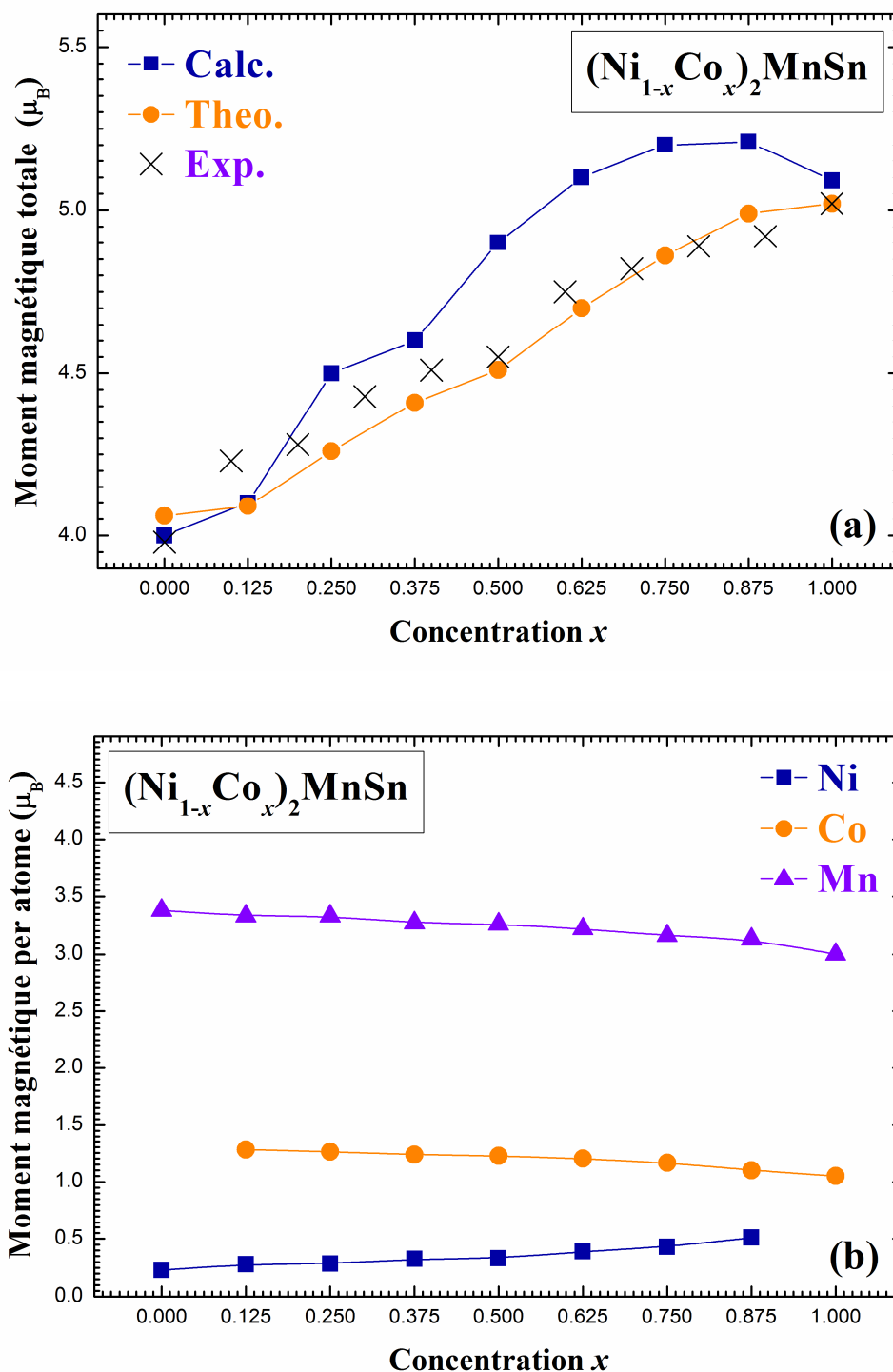


Fig. IV.6: La variation des moments magnétiques (a) μ^{total} ($\mu_B/\text{molécule}$), et (b) par atomes des éléments Ni, Co, et Mn en fonction de la concentration du cobalt, de l'alliage quaternaire $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$. Les valeurs des moments magnétiques expérimentales et théoriques sont tirées des références [38] et [37].

III.5 Conclusion

Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage quaternaire $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$ dans l'intervalle de la concentration du cobalt variant de 0 à 1, ont été étudiées par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous avons présentés toutes les différents types d'occupations des sites du nickel et du cobalt dans le réseau cristallin $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$ (où $x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.50, 0.625, 0.75, 0.875$ et 1). La configuration atomique la plus stable est déterminée en fonction d'énergie minimale. Nous avons trouvés, que le paramètre du mail a diminue proportionnellement avec l'augmentation de la concentration du cobalt. L'analyse de la densité d'états totale indique que l'alliage ternaire Ni_2MnSn est de nature métallique alors que l'alliage Co_2MnSn contient un gap d'énergie au niveau de Fermi. Pour les propriétés magnétiques, nous avons constatés, que le moment magnétique total de quaternaire $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$ provient principalement des atomes du manganèse avec une contribution significative des atomes du cobalt dans la cellule.

IV. Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage quaternaire $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)$

IV.1 Introduction

Dans cette étude, deux méthodes complémentaires construites au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité ont été utilisés : (i) la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), (ii) la méthode des ondes augmentées par protecteur (PAW), et ceci pour donner une description détaillée de la structure électronique et les propriétés magnétiques du quaternaire $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)$ (où $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1). Une augmentation proportionnelle et d'une façon linéaire du paramètre du mail a , du moment magnétique total μ^{Total} et de la polarisation de spin P avec l'augmentation de la concentration de Sn a été démontrée. Il convient de noter également, que la polarisation de spin de ce quaternaire a augmenté de 65 à 85% avec l'augmentation de la concentration de Sn.

IV.2 Les propriétés structurales

Nous sommes intéressé dans cette partie à déterminer les paramètres d'équilibre des alliages ternaires Co_2MnGa / Co_2MnSn et de l'alliage quaternaire $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)$. Tous les alliages considérés dans ce travail ont été étudiés dans la phase ferromagnétique [16, 25, 30, 31, 41, 46-51].

Commençant par les alliages ternaire : les propriétés structurales calculées, incluant les paramètres du mail a , les modules de compressibilité B et leurs dérivées B' pour les alliages purs sont donnés dans les tableaux IV.6 et IV.7, respectivement. Les résultats expérimentaux et théoriques sont donnés à titre de comparaison.

Les paramètres du mail a et les modules de compressibilité B calculés en utilisant l'approche FP-LAPW concordent parfaitement avec ceux obtenus par la méthode PAW. Pour l'alliage Co_2MnGa , les paramètres du mail sont en parfait accord avec ceux d'Ayuela *et al.* [45], et de Candan *et al.* [49] et de Zayak *et al.* [25]. Par ailleurs, les paramètres du mail calculés pour Co_2MnSn s'accorde parfaitement avec ceux de Varaprasad *et al.* [43] et de Kurtulus *et al.* [30]. Comparativement aux travaux expérimentaux et théoriques menés par d'autres auteurs, nos résultats sont en excellente accord.

Tableau IV.6: Le paramètre du mail a (en Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' de l'alliage ternaire Co_2MnGa , comparés aux d'autres données expérimentales et théoriques correspondantes.

		<i>Réf.</i>	<i>a</i>	<i>B</i>	<i>B'</i>
Notre Calc.	FP-LAPW		5.718	205	4.90
	PAW		5.719	195	4.48
D'autres Calc.		[45]	5.72	199	
		[47]	5.73		
		[49]	5.72	187	
		[48]	5.77		
		[25]	5.71		
		[31]	5.65	229	
Exp.		[43]	5.77		
		[28]	5.77		
		[44]	5.77		

Tableau IV.7: Le paramètre du mail a (en Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' de l'alliage ternaire Co_2MnSn , comparés aux d'autres données expérimentales et théoriques correspondantes.

		<i>Réf.</i>	<i>a</i>	<i>B</i>	<i>B'</i>
Notre Calc.	FP-LAPW		5.988	175	4.02
	PAW		5.989	176	4.42
		[16]	5.96		
D'autres Calc.		[30]	5.99		
		[47]	5.98		
		[48]	6.00		
		[40]	5.98		
Exp.		[43]	5.99		
		[28]	6.00		
		[44]	6.00		

Les paramètres du mail a , les modules de compressibilité B et leurs dérivées B' ont été également calculés pour les alliages quaternaires : $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{0.75}\text{Sn}_{0.25})$, $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{0.50}\text{Sn}_{0.50})$ et $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{0.25}\text{Sn}_{0.75})$. Nous reportons les résultats dans le tableau IV.8. Pour chaque quaternaires, le paramètre du mail a obtenu par l'approche FP-LAPW concordes étroitement avec celui obtenu par la méthode PAW, et celui déterminé par la loi de Végard [100]. Pour $\text{Co}_2\text{MnGa}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$, le paramètre du mail calculé est en bon accord avec celui de Varaprasad *et al.* [43]. Pour les alliages quaternaires $\text{Co}_2\text{MnGa}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}$ et $\text{Co}_2\text{MnGa}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}$, aucun résultat n'est disponible pour une comparaison. Par ailleurs, nous avons observés une augmentation du paramètre du mail avec l'augmentation de la concentration de Sn du quaternaire $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)$. Tandis que, l'inverse se produit avec le module de compressibilité, qui diminue avec l'augmentation de la concentration de Sn (Figure VI.7).

Tableau IV.8: Le paramètre du réseau a (en Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' , le moment magnétique total μ^{Total} (en μ_B / Cellule) et la densité d'états décomposé au niveau de Fermi ($N^\uparrow(E_F)$, $N^\downarrow(E_F)$) ainsi que la polarisation de spin (P en%) de l'alliage quaternaire $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)$.

Composition		a	B	B'	μ^{Total}	$N^\uparrow(E_F)$	$N^\downarrow(E_F)$	P (%)
$\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{0.75}\text{Sn}_{0.25})$	FP-LAPW	5.794	198	4.14	4.325	1.67	0.28	71.13
	PAW	5.785	189	4.66	4.336	1.62	0.27	72.77
	SP				4.25			
	VCA	5.785						
$\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{0.50}\text{Sn}_{0.50})$	FP-LAPW	5.864	184	4.05	4.558	1.60	0.22	75.7
	PAW	5.879	188	3.98	4.564	1.56	0.21	76.51
	SP				4.50			
	VCA	5.853						
	Exp. [43]	5.89			4.58			72
$\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{0.25}\text{Sn}_{0.75})$	FP-LAPW	5.928	181	4.00	4.787	1.533	0.179	79.08
	PAW	5.938	182	3.63	4.798	1.481	0.164	80.06
	SP				4.75			
	VCA	5.92						

(SP): la règle de Slater-Pauling

VCA : Loi de végard

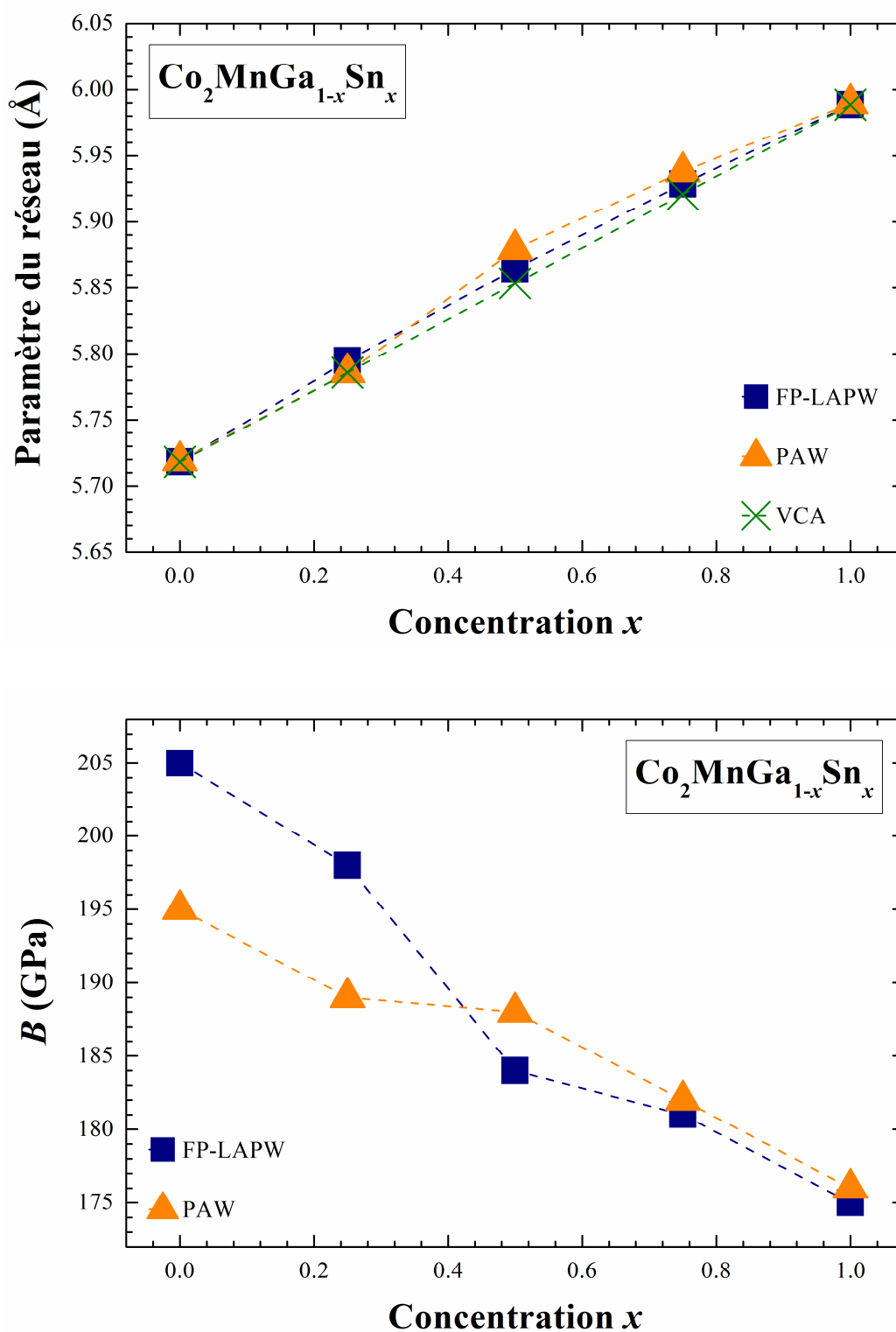


Fig. IV.7: La variation du paramètre du mail a et du module de compressibilité B en fonction de la concentration de Sn pour $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)$ en utilisant deux méthodes FP-LAPW et PAW. Les valeurs du paramètre du mail a obtenues par la loi de Végard sont aussi reportées pour comparaison.

IV.3 Les propriétés électroniques

Dans cette partie, nous avons étudiés la structure électronique des alliages présentés précédemment. En utilisant les paramètres de l'équilibre, nous avons calculés les densités d'états des alliages purs $\text{Co}_2\text{MnGa}/\text{Co}_2\text{MnSn}$ et de l'alliages quaternaire $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)$, qui sont données dans les figures IV.8 et IV.9, respectivement. Les calculs à spins polarisés sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin-haut et à spin-bas séparément.

La figure IV.8, montre clairement qu'il y a un grand splitting d'échange entre les électrons de spins majoritaires et les électrons de spins minoritaires, alors que la bande de spin majoritaire est métalliques et qu'il y a un écart d'énergie à l'énergie de Fermi (E_F) dans la bande de spin minoritaire. Par conséquent, ces calculs nous révèlent que, ces alliages présentent un caractère demi métallique (DM). La densité d'états partielle montre clairement que les pics au dessous de niveau de Fermi proviennent principalement des états $3d$ des atomes du cobalt et du manganèse. En outre, le caractère global de la bande de conduction est dominé par les états $3d$ des atomes de Co avec une hybridation significative des états $3d$ des atomes de Mn et qu'il y a une contribution presque égale de ces états dans la bande de valence. Par conséquent, l'intensité de la densité d'états partielle (PDOS) pour les atomes du Galium et de l'étain est très faible par rapport aux PDOS des métaux de transition. L'écartement des états $3d$ des atomes du cobalt et du manganèse étant l'origine de gap énergétique et confirme bien le caractère demi-métallique dans ces alliages.

Pour les différentes concentrations de Sn (25%, 50%, 75%), l'alliage quaternaire $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)$ s'est avéré être de nature demi-métallique avec un caractère électronique similaire aux alliages purs (La bande de spin minoritaire contient un gap d'énergie au niveau de Fermi, tandis que la bande de spin majoritaire est métallique). par ailleurs, il est claire d'après la figure IV.9 que lorsque la concentration de Sn augmente, la structure électronique de quaternaire $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)$ change légèrement, en particulier celle autour de niveau Fermi, et ceci et attribuer essentiellement à l'hybridation des états sp des atomes de Sn et les états $3d$ des atomes de Co et de Mn.

Nous avons démontrés dans cette étude, que l'alliage quaternaire $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)$ peut obtenir, une augmentation de l'énergie de gap et un déplacement de la position du niveau de Fermi, par la substitution des atomes de l'étain à la place des atomes du galium.

A travers nos calculs, nous avons constatés, que la stabilisation de la phase ferromagnétique dans ces alliages est provoquée par le couplage entre les états $3d$ des atomes des métaux de transition et les états sp des éléments non magnétiques [10, 12, 14]. D'une manière générale, ces alliages sont

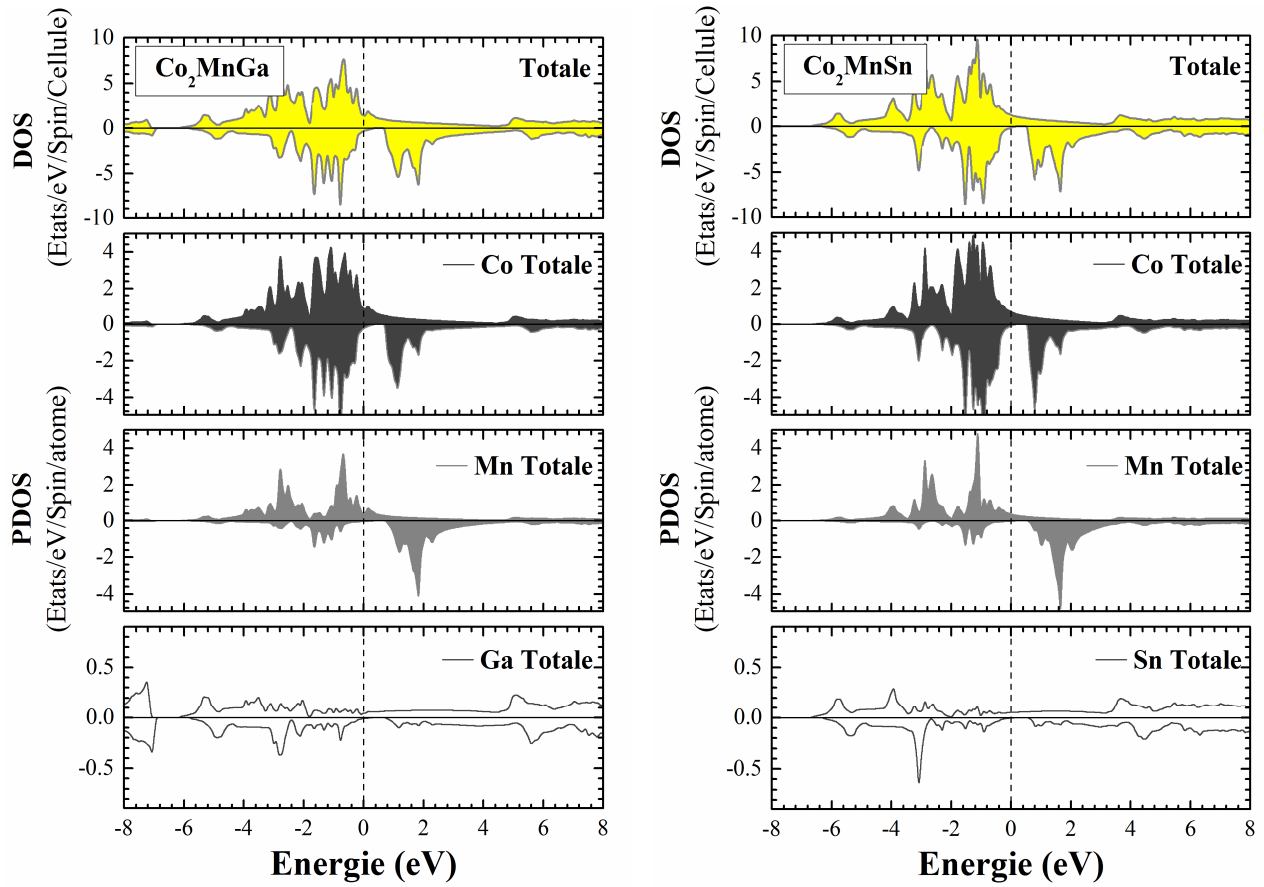


Fig. IV.8: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle des alliages ternaires Co_2MnGa et Co_2MnSn . La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi (E_F). Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.

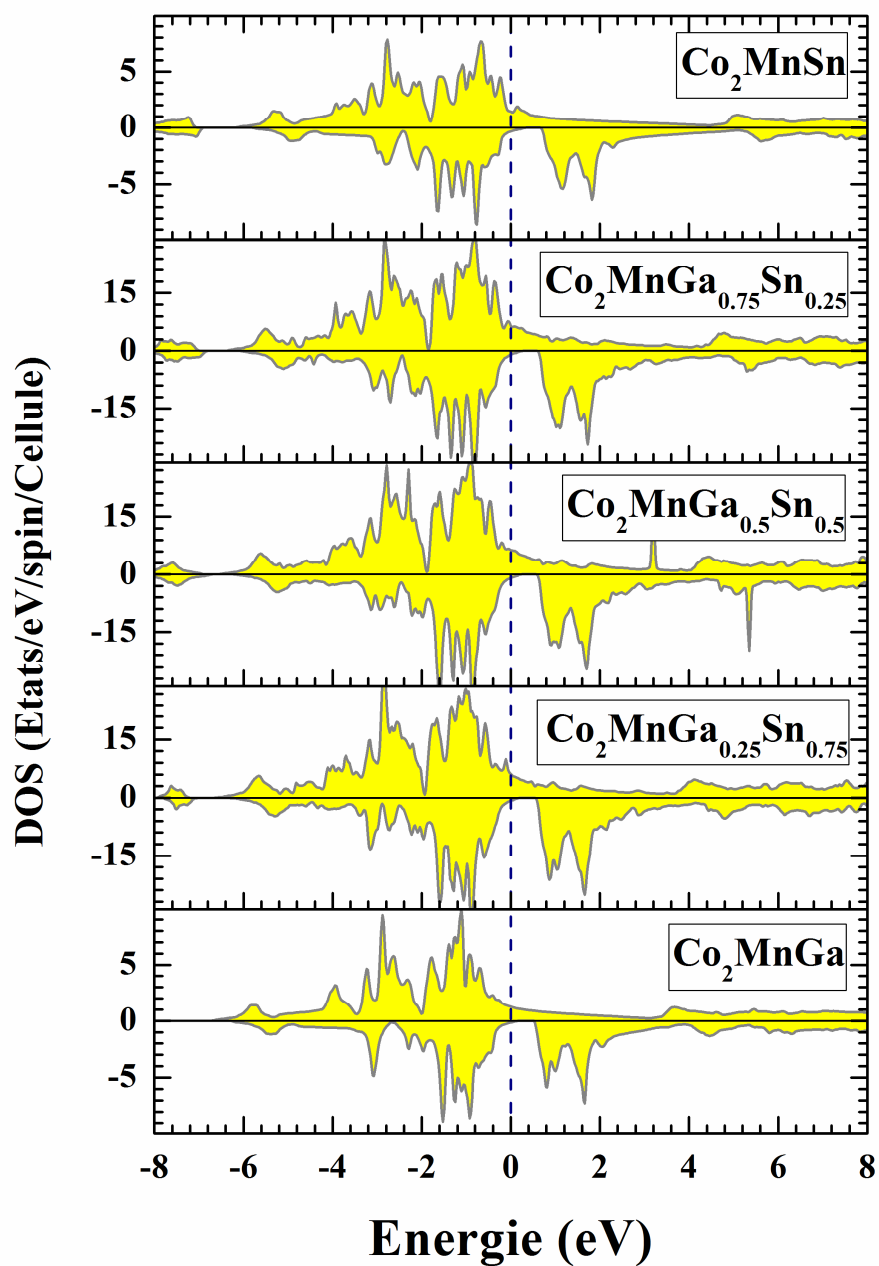


Fig. IV.9: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale de l'alliage quaternaire $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)$. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi (E_F). Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.

fortement ferromagnétiques avec des températures de Curie relativement élevée observés expérimentalement [28, 39], et qu'ils peuvent produire un courant de polarisation de spin assez importante pour des applications en spintronique [43, 50].

IV.4 Les propriétés magnétiques

Les valeurs du moment magnétique totale et les moments magnétiques par atomes calculés dans les sphères muffin-tin ainsi que la polarisation de spin des alliages purs sont présentés dans les tableaux IV.9 et IV.10, respectivement. Le moment magnétique total calculé en utilisant l'approche FP-LAPW des alliages purs est de $4.07 \mu_B$ pour Co_2MnGa et $5.2 \mu_B$ pour Co_2MnSn . Ces valeurs sont cohérentes avec les mesures expérimentales. Par ailleurs, il est bien clair que pour les deux alliages le moment magnétique total est prédominé par la contribution des atomes du manganèse ($2.74 \mu_B$ pour Co_2MnGa et $3.19 \mu_B$ pour Co_2MnSn), par rapport aux autres contributions des atomes du cobalt ($0.73 \mu_B$ pour Co_2MnGa et $0.95 \mu_B$ pour Co_2MnSn) et d'autre contribution des atomes du gallium (-0.07) pour Co_2MnGa et des atomes de l'étain (-0.04) pour Co_2MnSn . Cependant il y a une réduction observée du moment magnétique de l'atome du manganèse par rapport au moment magnétique de l'atome isolé [28] et ceci est attribué essentiellement à l'hybridation des états sp des atomes non-magnétique et les états $3d$ des métaux de transition. De plus, les électrons $3d$ des atomes de Co et de Mn montrent un fort caractère localisé dans tout l'espace. Les atomes de Ga et de Sn ont des moments magnétiques partiellement très faibles, et qui sont antiparallèles aux atomes de Mn ou Co. Ces quantités magnétiques peuvent être attribuées au bruit numérique.

Le calcul de la polarisation de spin au niveau de Fermi (E_F) est définie par l'équation suivante [100]:

$$P = \frac{D^\uparrow(E_F) - D^\downarrow(E_F)}{D^\uparrow(E_F) + D^\downarrow(E_F)} \quad (\text{IV-4})$$

Où $D^\uparrow(E_F)$ et $D^\downarrow(E_F)$ représentent les densités d'état au niveau de Fermi, $\uparrow$ et $\downarrow$ indiquent les états majoritaire et minoritaire, respectivement. L'effet du couplage spin-orbite n'a pas été pris en compte dans cette étude.

Les valeurs des moments magnétiques totaux μ^{Total} ainsi que la polarisation de spin P calculés pour les deux alliages en utilisant l'approche FP-LAPW concordent parfaitement avec ceux obtenus par la méthode PAW. Les résultats obtenus dans notre calcul sont en bon accord avec les mesures expérimentales et la bonne concordance de nos résultats est remarquée avec les travaux théoriques.

Tableau IV.9: Le moment magnétique total μ^{Total} (en μ_B / Cellule) et les moments magnétiques par atome μ^{Co} , μ^{Mn} , μ^{Ga} (en μ_B /atome) des atomes de Co, Mn et Ga, respectivement, la densité d'états décomposé au niveau de Fermi ($N^\uparrow(E_F)$, $N^\downarrow(E_F)$) ainsi que la polarisation de spin (P en %) de l'alliage ternaire Co_2MnGa , comparés aux d'autres données expérimentales et théoriques correspondantes.

		<i>Réf.</i>	μ^{Total}	μ^{Co}	μ^{Mn}	μ^{Ga}	$N^\uparrow(E_F)$	$N^\downarrow(E_F)$	P (%)
Notre Calc.	FP-LAPW		4.07	0.73	2.74	-0.07	1.49	0.31	65.6
	PAW		4.08				1.43	0.30	65.7
	SP		4.00						
D'autres Calc.		[45]	4.08	0.76	2.72	-0.07			
		[46]	4.06	0.69	2.78	-0.09			
		[47]	4.09	0.76	2.75	-0.08			
		[48]	4.13	0.75	2.79	-0.06	1.83	0.37	66
		[49]	4.16				1.70	0.38	63
		[41]	4.09	0.65	2.88				
		[31]	4.07	0.80	2.62	-0.03			
Exp.		[43]	4.04						
		[28]	4.05	0.52	3.01				
		[44]	4.55	0.98	2.41	-0.14			

(SP) : la règle de Slater-Pauling

Tableau IV.10: Le moment magnétique total μ^{Total} (en μ_B / Cellule) et les moments magnétiques par atome μ^{Co} , μ^{Mn} , μ^{Sn} (en μ_B /atome) des atomes de Co, Mn et Sn, respectivement, la densité d'états décomposé au niveau de Fermi ($N^\uparrow(E_F)$, $N^\downarrow(E_F)$) ainsi que la polarisation de spin (P en %) de l'alliage ternaire Co_2MnSn , comparés aux d'autres données expérimentales et théoriques correspondantes.

		<i>Réf.</i>	μ^{Total}	μ^{Co}	μ^{Mn}	μ^{Sn}	$N^\uparrow(E_F)$	$N^\downarrow(E_F)$	P (%)
Notre Calc.	FP-LAPW		5.02	0.95	3.19	-0.04	1.34	0.11	84.2
	PAW		5.03				1.28	0.10	85.3
	SP		5.00						
D'autres Calc.		[46]	4.98	0.93	3.20	-0.08			
		[47]	4.99	0.95	3.19	-0.09			
		[48]	5.03	0.97	3.24	-0.05	1.21	0.17	75
		[40]	5.00						82
		[41]	5.02	0.89	3.32	-0.08			
Exp.		[43]	4.96						
		[28]	5.08	0.75	3.58				
		[44]	5.12	0.85	3.12	0.09			

(SP) : la règle de Slater-Pauling

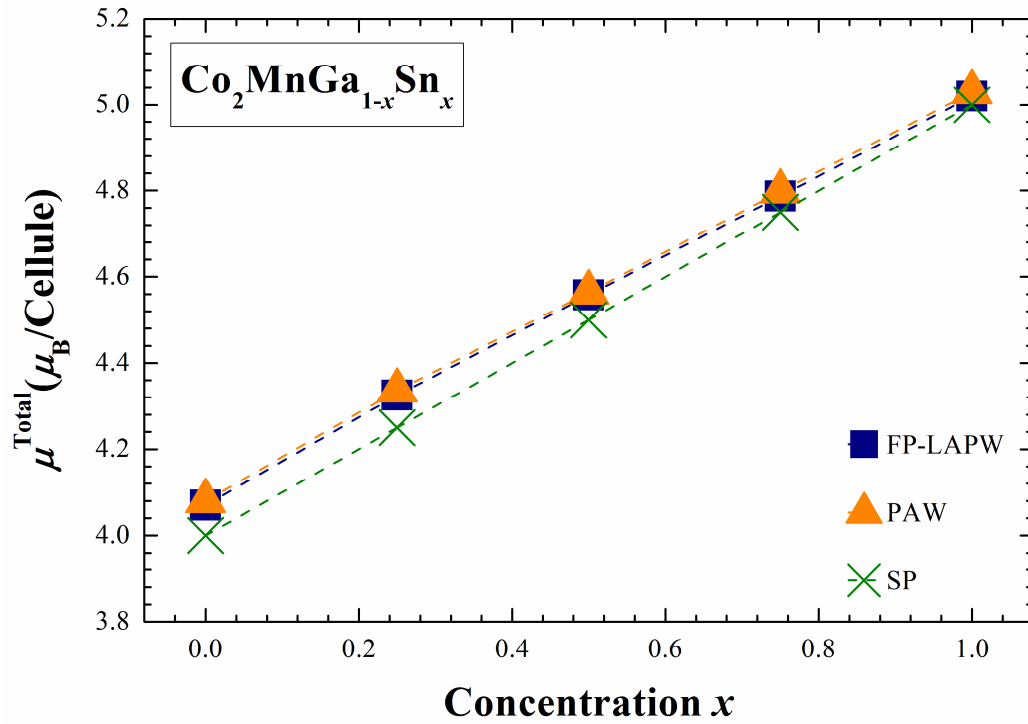


Fig. IV.10: La variation du moment magnétique total μ^{Total} (en $\mu_B/\text{Cellule}$) en fonction de la concentration de Sn, de l'alliage quaternaire $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)$ en utilisant les deux méthodes FP-LAPW et PAW, comparés aux valeurs déduites en utilisant la règle de Slater-Pauling.

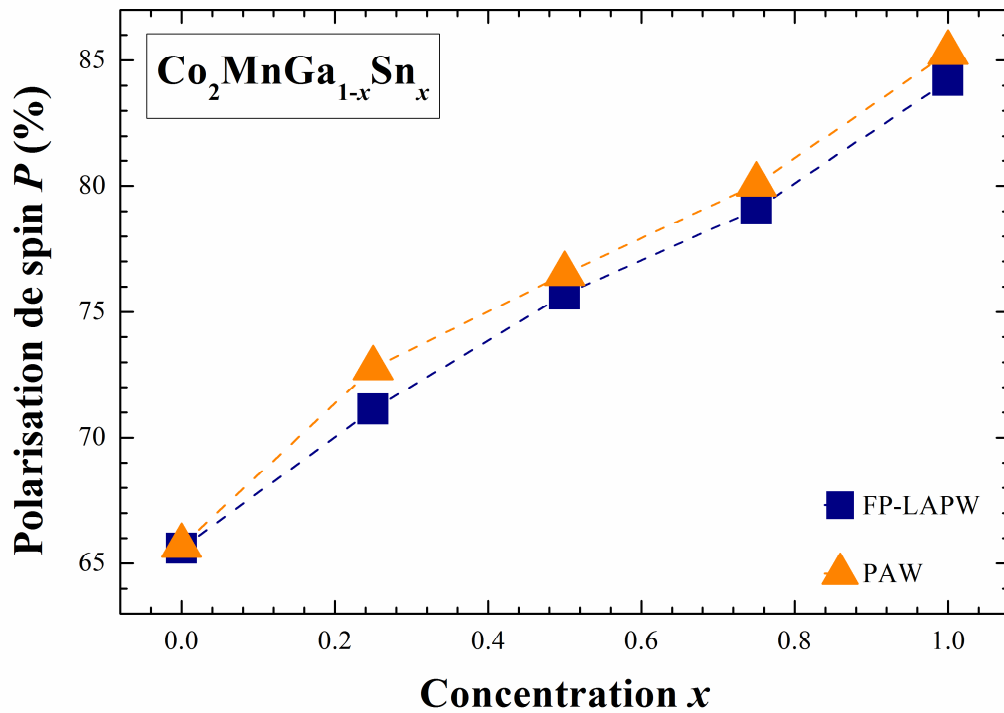


Fig. IV.11: La variation de la polarisation de spin (P en %) en fonction de la concentration de Sn, de l'alliage quaternaire $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)$ en utilisant les deux méthodes FP-LAPW et PAW.

Nous avons présentés également, les calculs des moments magnétiques totaux et les valeurs de la polarisation de spin des trois alliages quaternaires : $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{0.75}\text{Sn}_{0.25})$, $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{0.50}\text{Sn}_{0.50})$ et $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{0.25}\text{Sn}_{0.75})$ (Tableau IV.8). Pour $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})$, le moment magnétique total et la valeur de la polarisation de spin obtenus par les deux approches, sont en bon accord avec ceux de Varaprasad *et al.* [43]. Nous avons constatés également, que l'augmentation de la concentration de Sn augmente la valeur du moment magnétique total de l'alliage quaternaire $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)$ (Figure IV.10), et donne un très bon accord avec la théorie selon la règle de Slater-Pauling $M_{\text{tot}} = (Z_t - 24) \mu_B$, [46] où Z_t est le nombre d'électrons de valence dans la cellule. De même, l'augmentation de la concentration de Sn augmente également la valeur de la polarisation de spin de 65 à 85% .

En général, les résultats obtenus par l'approche FP-LAPW sont en excellent accord avec ceux déterminés en utilisant la méthode PAW, et cela donne de la crédibilité à l'augmentation globale du moment magnétique total et de la polarisation de spin avec l'augmentation de la concentration de Sn.

IV.5 Conclusion

Dans ce travail, et en utilisant deux méthodes du premier principe, nous avons étudiés les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage quaternaire $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)$ ordonnés dans la structure $L2_1$. Les résultats obtenus, à savoir, le paramètre du mail, le moment magnétique total et la polarisation de spin sont en bon accord avec les mesures expérimentales et la bonne concordance de nos résultats est remarquée avec les travaux théoriques. L'analyse de la densité d'état révèle que tous les alliages considérés dans cette étude sont des matériaux ferromagnétiques demi-métallique et la polarisation de spin a été observée pour toutes les compositions. Pour les propriétés magnétiques, on a constaté que le magnétisme dans ces alliages provient principalement des atomes du manganèse, par rapport aux autres contributions des atomes de Co, Ga et de Sn.

En général, nous avons constatés que, le paramètre du mail, le moment magnétique total et la polarisation de spin du quaternaire $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)$ augmentent proportionnellement et d'une façon linéaire avec l'augmentation de la concentration de Sn. Cependant, l'inverse se produit en termes du module de compressibilité B , qui diminue avec l'augmentation de la concentration de Sn.

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire s'est porté sur une étude théorique basée sur des calculs *ab-initio* pour l'exploration du caractère demi-métallique dans les alliages d'Heusler à base du cobalt et du manganèse. A cet effet, on a choisi de travailler avec la méthode FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, en utilisant l'approximation GGA-PBE, et en tenant compte de la polarisation de spin.

Dans la première partie de cette thèse, nous avons effectués des calculs de l'énergie totale, de la densité d'états et des moment magnétique du quaternaire $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$ dans l'intervalle de la concentration du cobalt variant de 0 à 1.

Nous avons d'abord présentés les différents types d'occupations des sites du cobalt et du nickel dans le réseau cristallin $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$, et cela pour toutes les différentes concentration du cobalt. La configuration atomique la plus stable est déterminée en fonction d'énergie minimale. Les paramètres du mail calculés avec la GGA-PBE sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles.

Les calculs effectués sur la structure électronique à travers les densités d'états totale (DOS) et partielles (PDOS), ont montrés que l'alliage Ni_2MnSn est de nature métallique alors que l'alliage Co_2MnSn contient un gap d'énergie au niveau de Fermi. Nous avons conclu également, que lorsque la concentration du cobalt change de 0.625 à 0.875, la structure électronique change légèrement. Par ailleurs, une hybridation profonde entre les orbitales $3d$ des atomes de Co et de Mn a été observée à partir de la concentration 0.625%.

Les propriétés magnétiques de ces alliages ont été étudiés par le calcul du moment magnétique total et les moments magnétiques par atome des éléments Ni, Co, et Mn. Nous avons trouvés que le moment magnétique le plus important est essentiellement dû aux atomes du manganèse avec une contribution significative des atomes du cobalt, par rapport aux atomes du nickel.

Dans la seconde partie de cette thèse, nous avons présentés d'autres études *ab-initio*, c'est celle du quaternaire $\text{Co}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$. Pour cette étude nous avons utilisées deux méthodes complémentaires construites au sein de la DFT : (i) FP-LAPW et (ii) PAW, afin de donner une description détaillée de la structure électronique et les propriétés magnétiques de ces alliages. Les propriétés structurales calculées en utilisant les deux approches ont montrés un bon accord avec les données expérimentales et théoriques correspondantes.

Nous avons également constatés que, le paramètre du mail calculé s'augmente avec l'augmentation de la concentration de Sn. Cependant, l'inverse se produit en termes de module de compressibilité, qui diminue avec l'augmentation de la concentration de Sn.

A partir du calcul de la structure électronique, nous avons trouvés que, tous les alliages considérés dans cette étude sont des demi-métaux avec un état fondamental ferromagnétique. La densité d'états de spin majoritaire est métallique, tandis que la densité d'états de spin minoritaire présente un gap énergétique au niveau de Fermi. Nous avons conclu également que, le moment magnétique total du quaternaire $\text{Co}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ est prédominé par la contribution des atomes de Mn, par rapport aux autres contributions des atomes de Co, Ga et de Sn.

Nous avons démontrés dans cette étude que, l'alliage quaternaire $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)$ peut obtenir, une augmentation du moment magnétique total et de la polarisation de spin, par la substitution des atomes de l'étain à la place des atomes du galium.

En général, nous avons démontrés dans cette étude que, le paramètre du mail, le moment magnétique total et la polarisation de spin de l'alliage quaternaire $\text{Co}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ augmentent linéairement avec l'augmentation de la concentration de Sn. De même, les valeurs de la polarisation se situent entre 65 et 85%. Le moment magnétique le plus élevée est trouvée pour Co_2MnSn . En se basant sur nos résultats, cette classe de matériaux est d'un intérêt pour des applications en spintronique.

Références

- [1] I. Žutić, J. Fabian, and S. D. Sarma, "Spintronics: Fundamentals and applications," *Reviews of Modern Physics*, vol. 76, p. 323, 2004.
- [2] A. Hirohata and K. Takanashi, "Future perspectives for spintronic devices," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 47, p. 193001, 2014.
- [3] F. Heusler, "Magnetic Manganese Alloys," *Verhandl Deuts Phys Ges*, vol. 5, p. 219, 1903.
- [4] I. Galanakis, "Theory of Heusler and Full-Heusler Compounds," in *Heusler Alloys*. vol. 222, C. Felser and A. Hirohata, Eds., ed: Springer International Publishing, 2016, pp. 3-36.
- [5] A. Hirohata, J. Sagar, L. Lari, L. R. Fleet, and V. K. Lazarov, "Heusler-alloy films for spintronic devices," *Applied Physics A*, vol. 111, pp. 423-430, 2013.
- [6] K. Westerholt, A. Bergmann, J. Grabis, A. Nefedov, and H. Zabel, "Half-Metallic Alloys: Fundamentals and Applications," *Springer Lecture Notes in Physics*, vol. 676, 2005.
- [7] G. Bacon and J. Plant, "Chemical ordering in Heusler alloys with the general formula A_2BC or ABC ," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 1, p. 524, 1971.
- [8] J. Dubowik, I. Goscińska, A. Szlaferek, and Y. Kudryavtsev, "Films of Heusler alloys," *MATERIALS SCIENCE-WROCLAW*, vol. 25, p. 583, 2007.
- [9] F. Heusler and E. Take, "The nature of the Heusler alloys," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 8, pp. 169-184, 1912.
- [10] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. V. Engen, and K. H. J. Buschow, "New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets," *Physical Review Letters*, vol. 50, pp. 2024-2027, 1983.
- [11] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck, "Co₂YZ with Y = 3d element: Datasheet from Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter · Volume 19C: "Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements. Part 2" in SpringerMaterials (http://dx.doi.org/10.1007/10353201_48)," H. P. J. Wijn, Ed., ed: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1988.
- [12] P. Webster and K. Ziebeck, "K.-U. Neumann in Magnetic Properties of Metals, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 32/c, ed by HRJ Wijn," ed: Springer, Berlin, 2001.
- [13] T. Lantiri, S. Bentata, B. Bouadjemi, W. Benstaali, B. Bouhafs, A. Abbad, and A. Zitouni, "Effect of Coulomb interactions and Hartree-Fock exchange on structural, elastic, optoelectronic and magnetic properties of Co₂MnSi Heusler: A comparative study," *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 419, pp. 74-83, 2016/12/01/ 2016.
- [14] S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi, and S. Asano, "Search for half-metallic compounds in Co₂MnZ (Z= IIIb, IVb, Vb element)," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 64, pp. 2152-2157, 1995.
- [15] S. Fujii, S. Sugimura, and S. Asano, "Hyperfine fields and electronic structures of the Heusler alloys Co₂MnX (X= Al, Ga, Si, Ge, Sn)," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 2, p. 8583, 1990.
- [16] S. Picozzi, A. Continenza, and A. Freeman, "Co₂MnX (X= Si, Ge, Sn) Heusler compounds: An ab initio study of their structural, electronic, and magnetic properties at zero and elevated pressure," *Physical Review B*, vol. 66, p. 094421, 2002.
- [17] P. Webster and K. Ziebeck, "Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and titanium," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 34, pp. 1647-1654, 1973.
- [18] I. Galanakis and P. Mavropoulos, "Spin-polarization and electronic properties of half-metallic Heusler alloys calculated from first principles," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, p. 315213, 2007.
- [19] I. Galanakis, P. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, "Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, p. 765, 2006.
- [20] W. Thomson, "XIX. On the electro-dynamic qualities of metals:—Effects of magnetization on the electric conductivity of nickel and of iron," *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. 8, pp. 546-550, 1857.

- [21] I. Genish, Y. Kats, L. Klein, J. W. Reiner, and M. Beasley, "Paramagnetic anisotropic magnetoresistance in thin films of SrRuO₃," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, pp. 6681-6683, 2004.
- [22] J. S. Moodera, J. Nassar, and G. Mathon, "Spin-tunneling in ferromagnetic junctions," *Annual Review of Materials Science*, vol. 29, pp. 381-432, 1999.
- [23] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. Brodsky, and H. Sowers, "Layered magnetic structures: evidence for antiferromagnetic coupling of Fe layers across Cr interlayers," *Physical Review Letters*, vol. 57, p. 2442, 1986.
- [24] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, "Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices," *Physical Review Letters*, vol. 61, p. 2472, 1988.
- [25] A. Zayak, P. Entel, K. Rabe, W. Adeagbo, and M. Acet, "Anomalous vibrational effects in nonmagnetic and magnetic Heusler alloys," *Physical Review B*, vol. 72, p. 054113, 2005.
- [26] S. Ağduk and G. Gökoğlu, "Ab initio lattice dynamics of Ni₂MnX (X= Sn, Sb) magnetic shape memory alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 511, pp. 9-13, 2012.
- [27] J. Li, Z. Zhang, Y. Sun, J. Zhang, G. Zhou, H. Luo, and G. Liu, "The thermodynamic, electronic and magnetic properties of Ni₂MnX (X= Ge, Sn, Sb) Heusler alloys: a quasi-harmonic Debye model and first principles study," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 409, pp. 35-41, 2013.
- [28] P. Webster, "Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 32, pp. 1221-1231, 1971.
- [29] E. Valerio, C. Grigorescu, S. Manea, F. Guinneton, W. Branford, and M. Autric, "Pulsed laser deposition of thin films of various full Heusler alloys Co₂MnX (X= Si, Ga, Ge, Sn, SbSn) at moderate temperature," *Applied Surface Science*, vol. 247, pp. 151-156, 2005.
- [30] Y. Kurtulus, R. Dronskowski, G. D. Samolyuk, and V. P. Antropov, "Electronic structure and magnetic exchange coupling in ferromagnetic full Heusler alloys," *Physical Review B*, vol. 71, p. 014425, 2005.
- [31] R. Mebsout, S. Amari, S. Méçabih, B. Abbar, and B. Bouhafs, "Spin-Polarized Calculations of Magnetic and Thermodynamic Properties of the Full-Heusler Co₂MnZ (Z = Al, Ga)," *International Journal of Thermophysics*, vol. 34, pp. 507-520, 2013/03/01 2013.
- [32] T. Roy, M. E. Gruner, P. Entel, and A. Chakrabarti, "Effect of substitution on elastic stability, electronic structure and magnetic property of Ni–Mn based Heusler alloys: An ab initio comparison," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 632, pp. 822-829, 2015.
- [33] T. Roy, D. Pandey, and A. Chakrabarti, "Probing the possibility of coexistence of martensite transition and half-metallicity in Ni and Co-based full-Heusler alloys: An ab initio calculation," *Physical Review B*, vol. 93, p. 184102, 2016.
- [34] S. Ishida, Y. Otsuka, Y. Kubo, and J. Ishida, "Orbital angular momentum in Co₂MnSn," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 13, p. 1173, 1983.
- [35] C. Stager and C. Campbell, "Antiferromagnetic order in the Heusler alloy, Ni₂Mn (Mn x Sn_{1-x})," *Canadian Journal of Physics*, vol. 56, pp. 674-677, 1978.
- [36] M. Pugaczowa-Michalska, "Effect of Ni-substitution on Ni₂MnGe Heusler alloys: Ab initio study," *Computational Materials Science*, vol. 50, pp. 15-19, 2010.
- [37] M. Pugaczowa-Michalska, "Effect of local environment on the magnetic properties of the (Ni_{1-x}Co_x)₂MnSn alloy," *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 185, pp. 35-42, 1998.
- [38] E. Uhl, "The ferromagnetic and paramagnetic properties of heusler alloys (Ni_{1-x}Co_x)₂MnSn," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 43, pp. 354-358, 1982.
- [39] M. Baral, S. Banik, A. Chakrabarti, D. Phase, and T. Ganguli, "Study of electronic structure of Co₂MnSn Heusler alloy by resonant photoemission spectroscopy and ab initio calculations," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 645, pp. 112-117, 2015.
- [40] J. Kübler and C. Felser, "Berry curvature and the anomalous Hall effect in Heusler compounds," *Physical Review B*, vol. 85, p. 012405, 2012.
- [41] I. Galanakis, K. Özdoğan, B. Aktaş, and E. Şaşıoğlu, "Effect of doping and disorder on the half metallicity of full Heusler alloys," *Applied Physics Letters*, vol. 89, p. 042502, 2006.

- [42] S. Amari, R. Mebsout, S. Méçabih, B. Abbar, and B. Bouhafs, "First-principle study of magnetic, elastic and thermal properties of full Heusler Co_2MnSi ," *Intermetallics*, vol. 44, pp. 26-30, 2014/01/01/ 2014.
- [43] B. C. S. Varaprasad, A. Rajanikanth, Y. Takahashi, and K. Hono, "Spin polarization measurements of $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})$ thin films," *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 323, pp. 3092-3097, 2011.
- [44] P. Brown, K.-U. Neumann, P. Webster, and K. Ziebeck, "The magnetization distributions in some Heusler alloys proposed as half-metallic ferromagnets," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 12, p. 1827, 2000.
- [45] A. Ayuela, J. Enkovaara, K. Ullakko, and R. Nieminen, "Structural properties of magnetic Heusler alloys," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 11, p. 2017, 1999.
- [46] I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, "Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys," *Physical Review B*, vol. 66, p. 174429, 2002.
- [47] S. E. Kulkova, S. V. Ereameev, T. Kakeshita, S. S. Kulkov, and G. E. Rudenski, "The electronic structure and magnetic properties of full-and half-Heusler alloys," *Materials transactions*, vol. 47, pp. 599-606, 2006.
- [48] J.-C. Tung and G.-Y. Guo, "High spin polarization of the anomalous Hall current in Co-based Heusler compounds," *New journal of physics*, vol. 15, p. 033014, 2013.
- [49] A. Candan, G. Uğur, Z. Charifi, H. Baaziz, and M. Ellialtıoğlu, "Electronic structure and vibrational properties in cobalt-based full-Heusler compounds: A first principle study of Co_2MnX ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Al}, \text{Ga}$)," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 560, pp. 215-222, 2013.
- [50] M. Sargolzaei, M. Richter, K. Koepernik, I. Opahle, H. Eschrig, and I. Chaplygin, "Spin and orbital magnetism in full Heusler alloys: A density functional theory study of Co_2YZ ($\text{Y} = \text{Mn}, \text{Fe}$; $\text{Z} = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}$)," *Physical Review B*, vol. 74, p. 224410, 2006.
- [51] K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, B. Aktaş, and I. Galanakis, "Doping and disorder in the Co_2MnAl and Co_2MnGa half-metallic Heusler alloys," *Physical Review B*, vol. 74, p. 172412, 2006.
- [52] A. Hirohata, M. Kikuchi, N. Tezuka, K. Inomata, J. Claydon, Y. Xu, and G. Van der Laan, "Heusler alloy/semiconductor hybrid structures," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 10, pp. 93-107, 2006.
- [53] M. Yin, S. Chen, and P. Nash, "Enthalpies of formation of selected Co_2YZ Heusler compounds," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 577, pp. 49-56, 2013.
- [54] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nordström, "Efficient linearization of the augmented plane-wave method," *Physical Review B*, vol. 64, p. 195134, 2001.
- [55] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*: Vienna University of Technology, Austria, 2012.
- [56] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln," *Annalen der Physik*, vol. 389, pp. 457-484, 1927.
- [57] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol. 136, pp. B864-B871, 1964.
- [58] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical Review*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [59] E. Wigner, "On the Interaction of Electrons in Metals," *Physical Review*, vol. 46, pp. 1002-1011, 1934.
- [60] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method," *Physical Review Letters*, vol. 45, pp. 566-569, 1980.
- [61] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Physical Review B*, vol. 23, pp. 5048-5079, 1981.
- [62] L. Hedin and B. I. Lundqvist, "Explicit local exchange-correlation potentials," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 4, p. 2064, 1971.
- [63] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Physical Review B*, vol. 45, pp. 13244-13249, 1992.

- [64] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Physical Review B*, vol. 46, pp. 6671-6687, 1992.
- [65] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Physical Review Letters*, vol. 77, pp. 3865-3868, 1996.
- [66] J. P. Perdew and W. Yue, "Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation," *Physical Review B*, vol. 33, pp. 8800-8802, 1986.
- [67] J. Perdew, "Electronic Structure of Solids' 91 ed P Ziesche and H Eschrig (Berlin: Akademie) Perdew JP, Chevary JA, Vosko SH, Jackson KA, Pederson MR, Singh DJ and Fiolhais C 1992," *Phys. Rev. B*, vol. 46, p. 6671, 1991.
- [68] S. Dudarev, G. Botton, S. Savrasov, C. Humphreys, and A. Sutton, "Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study," *Physical Review B*, vol. 57, p. 1505, 1998.
- [69] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, "Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I ," *Physical Review B*, vol. 44, pp. 943-954, 1991.
- [70] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk, and G. A. Sawatzky, "Density-functional theory and NiO photoemission spectra," *Physical Review B*, vol. 48, pp. 16929-16934, 1993.
- [71] M. T. Czyżyk and G. A. Sawatzky, "Local-density functional and on-site correlations: The electronic structure of La_2CuO_4 and LaCuO_3 ," *Physical Review B*, vol. 49, pp. 14211-14228, 1994.
- [72] A. G. Petukhov, I. I. Mazin, L. Chioncel, and A. I. Lichtenstein, "Correlated metals and the $\text{LDA}+\text{U}$ method," *Physical Review B*, vol. 67, p. 153106, 2003.
- [73] P. Novák, F. Boucher, P. Gressier, P. Blaha, and K. Schwarz, "Electronic structure of the mixed valence system Y_2BaNiO_5 ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$)," *Physical Review B*, vol. 63, p. 235114, 2001.
- [74] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, "Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O_2 molecule," *Physical Review B*, vol. 24, pp. 864-875, 1981.
- [75] D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism," *Physical Review B*, vol. 41, pp. 7892-7895, 1990.
- [76] J. Slater, "Energy band calculations by the augmented plane wave method," *Advances in quantum chemistry*, vol. 1, p. 35, 1964.
- [77] J. Slater, "Wave functions in a periodic potential," *Physical Review*, vol. 51, p. 846, 1937.
- [78] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Physical Review B*, vol. 12, pp. 3060-3083, 1975.
- [79] D. Koelling and G. Arbman, "Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 5, p. 2041, 1975.
- [80] T. Takeda and J. Kubler, "Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 9, p. 661, 1979.
- [81] D. J. Singh, "Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd," *Physical Review B*, vol. 44, pp. 7451-7454, 1991.
- [82] S. Goedecker and K. Maschke, "Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials," *Physical Review B*, vol. 42, pp. 8858-8863, 1990.
- [83] D. Singh, "Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states," *Physical Review B*, vol. 43, pp. 6388-6392, 1991.
- [84] D. J. Singh, K. Schwarz, and P. Blaha, "Electric-field gradients in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: Discrepancy between experimental and local-density-approximation charge distributions," *Physical Review B*, vol. 46, pp. 5849-5852, 1992.
- [85] D. Singh and H. Krakauer, " H -point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations," *Physical Review B*, vol. 43, pp. 1441-1445, 1991.

- [86] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. J. Singh, "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method," *Solid State Communications*, vol. 114, pp. 15-20, 2000.
- [87] D. R. Hamann, "Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials," *Physical Review Letters*, vol. 42, pp. 662-665, 1979.
- [88] P. Blaha and K. Schwarz, "Electron densities and chemical bonding in TiC, TiN, and TiO derived from energy band calculations," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 23, pp. 1535-1552, 1983.
- [89] A. WIEN, "Improving the efficiency of FP-LAPW calculations. M. Petersen, F. Wagner, L. Hufnagel, M. Scheffler, P. Blaha, K. Schwarz."
- [90] K. Schwarz, P. Blaha, and S. Trickey, "Electronic structure of solids with WIEN2k," *Molecular Physics*, vol. 108, pp. 3147-3166, 2010.
- [91] K. Schwarz and P. Blaha, "Solid state calculations using WIEN2k," *Computational Materials Science*, vol. 28, pp. 259-273, 2003.
- [92] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 13, pp. 5188-5192, 1976.
- [93] G. Kresse and J. Hafner, "Ab initio molecular dynamics for liquid metals," *Physical Review B*, vol. 47, p. 558, 1993.
- [94] G. Kresse and J. Hafner, "Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals," *Physical Review B*, vol. 48, p. 13115, 1993.
- [95] G. Kresse and J. Hafner, "Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium," *Physical Review B*, vol. 49, p. 14251, 1994.
- [96] G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set," *Computational Materials Science*, vol. 6, pp. 15-50, 1996.
- [97] G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set," *Physical Review B*, vol. 54, p. 11169, 1996.
- [98] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, "Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 49, p. 16223, 1994.
- [99] F. D. Murnaghan, "The Compressibility of Media under Extreme Pressures," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 30, pp. 244-247, September 15, 1944 1944.
- [100] C. M. Fang, G. De Wijs, and R. De Groot, "Spin-polarization in half-metals," *Journal of Applied Physics*, vol. 91, pp. 8340-8344, 2002.

Liste des publications et des communications

I- Publications :

-  L. Seddik, S. Amari, K. O. Obodo, L. Beldi, H. I. Faraoun and B. Bouhafs, "Structural Stability, Electronic and Magnetic Properties of $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$ Quaternary Heusler Alloys,"
Spin. Vol. 7. No. 04. World Scientific Publishing Company, 2017
-  Kamel Benyelloul, Larbi Seddik, Youcef Bouhadda, Mohamed Bououdina, Hafid Aourag, Khadidja Khodja, "Effect of pressure on structural, elastic and mechanical properties of transition metal hydrides $\text{Mg}_7\text{TMH}_{16}$ (TM = Sc, Ti, V, Y, Zr and Nb): First-principles investigation,"
Journal of Physics and Chemistry of Solids 111 (2017): 229-237.
-  K. Benyelloul, L. Seddik, Y. Bouhadda, M. Bououdina, N. Fenineche, H. Aourag, B. Bouhafs, "A datamining approach to predict the formation enthalpy for rare-earth dihydrides REH_2 (RE = Ce, Pr, Dy),"
International Journal of Hydrogen Energy 41.26 (2016): 11254-11263.
-  Khadidja Khodja, Youcef Bouhadda, Larbi Seddik, and Kamel Benyelloul, "Solid-State structures and properties of Scandium hydride; hydrogen storage and switchable mirrors application,"
The European Physical Journal Applied Physics 74.2 (2016): 24614.
-  K. Benyelloul, Y. Bouhadda, M. Bououdina, H.I. Faraoun, H. Aourag, L. Seddik, "The effect of hydrogen on the mechanical properties of FeTi for hydrogen storage applications,"
International Journal of Hydrogen Energy 39.24 (2014): 12667-12675.

II- Communications:

-  L. Seddik et H.I. faraoun, "Etude ab-initio des propriétés électroniques et magnetiques des alliages Heusler $\text{Co}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$.".
Colloque National sur les Techniques de Modélisation et de Simulation en Science des Matériaux, CN-TMSSM, Sidi Bel Abbès 2009.
-  2^{ème} école d'été de Physique, Tizi-Ouzou 2010.
-  L. Seddik, " Electronic and magnetic properties of $\text{Co}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ from first principle calculations".
Le 4^{ème} Congrès Algérien de Cristallographie, CRAC-4, Khenchela 2011.
-  L. Seddik, " Structural, electronic, and magnetic properties of $\text{Co}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ ".
First International Conference on New Materials and Active Devices, NMCA, Oum El-Bouaghi 2011.
-  18^{ème} École de Linux et des Logiciels Libres, Borjd Bou Arréridj 2011.
-  L. Seddik, B. Bouhafs et H.I. faraoun, "First-principles study for electronic structure and magntic property of Co-and Mn- based Heusler alloys".
Le 2^{ème} Séminaire National sur les Matériaux et leurs Application, SENAMAP, Alger 2012.

- ✚ L. Seddik, B. Bouhafs et H.I. faraoun, "First-principles study for electronic structure and magntic property of Co-and Mn- based Heusler alloys".
10^{èmes} Journées de Chimie Théorique et Computationnelle, JCTC, Oran 2012.
- ✚ L. Seddik, "Proprietes structural et enthalpie de formation de MgH_2 ".
1^{ère} Journées Internationales de Physique, PJIP, Constantine 2013.
- ✚ L. Seddik, S. Djellab, "Full potential linearized augmented plane wave calculations of structure, electronic and thermodynamic properties of $EuMg_2H_6$ complex".
International Conference on Nanostructures for Sensing and Energy Conversion, NaSEC, Alger 2014.
- ✚ L. Seddik, " Modélisation au sein de la DFT des propriétés physico-chimique d'hydrure de magnésium".
Séminaire National sur les Matériaux – Procédés et Environnement, SNMPE, Boumerdés 2014.
- ✚ K. Khodja, L. Seddik. Y. Bouhadda, "Solid-State structures and properties of Yttrium Hydride ".
Séminaire International sur les Energies Nouvelles et Renouvelables, SIENR, Ghardaïa 2014.
- ✚ K.Khodja, L.Seddik, Y.Bouhadda, K.Benyelloul, " Solid-State structures and properties of Scandium hydride; hydrogen storage application".
International Conference on Materials and Energy, ICOMÉ, Tetouan, Morocco 2015.
- ✚ K. Benyelloul, L. Seddik, Y. Bouhadda, H. Aourag, " A new methods to estimate the formation enthalpy for rare-earth dihydrides CeH_2 and DyH_2 : Hydrogen storage technologies".
International Symposium on Sustainable Hydrogen, ISSH2, Alger 2016.
- ✚ K. Benyelloul, L. Seddik, Y. Bouhadda, K. Khodja, " A principal compound analysis and artificial neural network to predict the formation enthalpy for rare-earth dihydrides CeH_2 ".
Quatrième Séminaire International sur les Energies Nouvelles et Renouvelables, SIENR, Ghardaïa 2016.
- ✚ K. Benyelloul, L. Seddik, Y. Bouhadda, K. Khodja, " A descriptive predictive datamining tools to predict the formation enthalpy for rare-earth dihydrides CeH_2 ".
International Seminar on the Apport of the Simulation in Technological Innovation, SIASIT, Ghardaïa 2017.
- ✚ Y. Zaoui, L. Seddik, H. Bendaoud, L. Beldi, B. Bouhafs, "First principles study of high spin polarization in quaternary Heusler alloys $Co_2MnGa_{1-x}Sn_x$ ".
Fourth International Conference on Energy, Materials, Applied Energetics and Pollution, ICEMAP, Constantine 2018.
- ✚ Y. Zaoui, L. Seddik, L. Beldi, S. Amari, B. Bouhafs, " The effect of disorder on electronic and magnetic properties of $(Ni_{1-x}Co_x)_2MnSn$ quaternary Heusler alloyes".
Congrès International de Physique et Chimie Quantique, CIPCQ, Béjaïa 2019.