N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT de 3 ème Cycle

Présenté par: HAMRI.BOUABDALLAH

Domaine : Science de la Matière.
Filière : Sciences des Matériaux.
Intitulé de la formation : Modélisation et simulation numérique.

Intitulée

Investigation théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages heusler Ti_2VZ (Z=Ge, Sn, Pb)

Soutenue le
Devant le jury composé de :

Président : Mr Ameri Mohamed, Professeur à l'Université de SBA.
Examinateurs :
Mr Bouhafs Bachir, Professeur à l'Université de SBA.
Mr Ferhet Mohamed, Professeur à l'Université de Oran.
Mr Bentata Samir, Professeur à l'Université de Mostaganem.
Directeur de thèse : Professeur Abbar Boucif à l'université de SBA.

Dédicace

A mes parents.

A mes sœurs :Aida, Imene et Asmaa

A mes frères :Abdelhamid, Abdelkrim,

Abdelwahed, et Abdassalem

A mes belles nièces : Alaa, Amani et mon
Adorable neveu abelnnour

A toute ma famille.

A tous ceux qui me sont chers.

Remerciement

grand secours Dans ces quelques lignes, j'exprime toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse le Professeur Abbar Boucif à l'université de Sidi- Bel-Abbés, qui m'a dirigé et encadré durant mon travail ainsi que de m'avoir proposé un sujet aussi passionnant qu'intéressant. Leur disponibilité permanente, leur aide et leur compétence m'ont été d'un et soutien.

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des membres du jury. J'adresse toute ma reconnaissance à Mr Ameri Mohamed, Professeur à l'Université de Sidi- Bel-Abbés, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je tiens à exprimer ma gratitude à Mr Bouhafes Bachir, Professeur à l'Université de Sidi- Bel-Abbés, Mr Farhet Mohamed Professeur à l'Université de science et technologie Usto d'Oran, et Mr Bentata Samir Professeur à l'Université de Mostaganem pour avoir accepté d'être examinateurs de ce travail.

Mes sincères remerciements à toute personne ayant contribué à ce travail et plus particulièrement mes collègues en poste de graduation Mr et Mme Halouche ainsi qu'a tous ceux que j'ai rencontré durant ces années d'étude.

Un merci à Baraka Oussama de se tenir à mes côtés.

Enfin, je souhaite adresser mes derniers remerciements, mais non les moindres, à ma famille au grand complet, qui m'a toujours soutenu et à qui je dois tant.

A tous les autres que je n'ai pas pu les citer, mais qui m'ont encouragé tout au long de ce travail.

Table des matières

Dédicace.....i

Remerciment.....ii

Introduction générale…….……..……1

Chapitre I : Généralités sur les alliages Heusler…….……..5

I.1. Les différentes formes de magnétisme…….....6

I.1.1. Diamagnétisme…….……...…….6

I.1.2. Paramagnétisme……..…….....7

I.1.3 Ferromagnétisme……...……..7

I.1.4 Ferrimagnétisme.……..…….……..…..7

1.1.5 Antiferromagnétisme.…….……...…..8

I.2. Alliages d'Heusler et demi-Heusler……...…….……...…8

I.2.1. La Découverte……...……..8

I.2.2. Structure cristalline……...…….…9

I.2.2.1. Alliages demi-Heusler…...…….……..…….……9

I.2.2.2. Alliages Heusler…….…….....…….……11

I.3. Les Composés Heusler et le magnétisme…….……..…….……14

- La règle de Slatere Pauling……..……..…….....…….……14

I.4. Matériaux magnétiques pour la spintronique……17

I.4.1. Magnétorésistance Géante……18

I.4.2. Magnétorésistance Tunnel……...……18

I.5. Les applications…….....……..19

I.6. Les demi-métaux dans la spintronique…….....…….....21

I.6.1. L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin….....22

I.7 Composés Heusler pour Système thermoélectrique…….....……23

Référence……...……...25

Chapitre II Méthode et Concepts……...……28

II. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité…….....……...……..29

II.1. Introduction…...……...……...……29

II.2 Approximation de Born-Oppenheimer…...……...……....30

II.3 Approximation de Hartree (électron libre)…...……...……...…….30

II.4 Théorèmes de Hohenberg et Kohn…….....……..…32

II.5 Les équations de Kohn et Sham……...……...……33

II.6 La fonctionnelle d'échange et de corrélation……...……..34

II.6.1 L'approximation de la densité locale (LDA)……...……35

II.6.2 L'approximation de la densité locale de Spin…….....36

II.6.3 L'approximation du gradient généralisé (GGA)……37

II.6.4 L'approximation LSDA +U……...……..37

II.7 Résolution des équations de Kohn-Sham……...…38

II.8 Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées……41

II.8.1 Introduction……...……...….41

II.8.2 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées……...…….42

II.8.3 La méthode LAPW+LO……...…….47

II.8.4 La méthode APW+lo……..……...……47

II.8.5 Le concept de la méthode FP-LAPW……..……48

Référence……...……...49

Chapitre III Résultats et discussions…….51

III.1. Détail de calcul ……...…..…52

III.2. Structure cristalline …….…..53

III.3. Enthalpies de formation……...…….……..54

III.4. L'optimisation structurale et les propriétés magnétiques ……..….55

III.4.1. Propriétés structurales ……..55

III.4.2. Propriétés magnétiques …….60

III.5. Calcul des Propriétés élastiques …….……..…61

III.5.1 Méthode de calcule …….61

III.5.2 Résultats obtenus ……...……62

III.6 Etude Les propriétés électronique ……...…….…..64

III.6.1 La structure de bande …….64

III.6.2 Densités d'états électroniques……67

III.7. Etude de la structure électronique de Ti_2VZ sous pression……...70

III.7.1.Propriétés magnétiques……..71

III.7.2.Propriétés électroniques …….73

III.7.3. Les propriétés élastiques ……...81

Référence……..….82

Conclusion générale……...…….……..……..……84

Résumé.....85

Liste des tableaux

I.1 Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b **……9.**

III.1 : Les valeurs des enthalpies de formation pour Ti_2VZ (Z= Ge, Sn, et Pb) **……55**

III.2: Propriétés d'équilibre: paramètre de maille, a; module de compressibilité B ; première dérivée du module compressibilité, B'; et l'énergie de cohésion via la GGA et la. **……58**

III.3 : les moments magnétiques totaux et partiels calculés pour Ti_2VZ (Z=Ge, Sn, et Pb)**... 60**

III.4 : Les constants élastiques (C_{11}, C_{12}, C_{44}), le module de compressibilité (B), et le facteur d'anisotropie (A) pour Ti_2VGe, Ti_2VSn et Ti_2VPb en utilisant La GGA. **……..62**

III.5 : Le module de Young (E), le module de cisaillement (G), le coefficient de poisson (υ) et le rapport B/G pour Ni2MnSn, Pd2MnSn et Cu2MnSn en utilisant La GGA. **……64**

Introduction générale

Depuis les débuts de la microélectronique, la fonction de traitement des données est dissociée de la fonction de stockage de l'information. Cette distinction s'est imposée naturellement pour des raisons technologiques. En effet, la fonction de calcul et de traitement des données est assurée par des composants utilisant des transistors à base de matériaux semiconducteurs. Dans ces composants, l'information est véhiculée par des courants de charges dans des canaux de conduction. La seconde fonction, le stockage des informations, est en revanche réalisée sur des médias magnétiques, où l'information est codée dans l'aimantation des matériaux magnétiques, c'est-à-dire dans le spin des électrons de la couche d des atomes magnétiques qui les constituent. Si dans les unités de calcul, les propriétés de spin des porteurs ne sont pas utilisées, de la même façon, dans les matériaux magnétiques utilisés pour le stockage des données, les propriétés de conduction des électrons ne sont pas mises à profit **[1]**.

Depuis une vingtaine d'années, on assiste à un rapprochement de ces deux technologies et de leur physique respective au sein d'une nouvelle discipline : l'électronique de spin ou spintronique. En effet, cette discipline se fixe pour but la réalisation de dispositifs dans lesquels sont utilisées à la fois les propriétés de charge et de spin des porteurs. L'impact de cette nouvelle branche de l'électronique est déjà considérable, dans la mesure où toutes les têtes de lecture des disques durs actuels sont constituées de vannes de spin, l'un des premiers dispositifs appliqués issu de la spintronique. De plus, l'attribution en 2007 du prix Nobel de physique à Albert Fert et Peter Grünberg pour la découverte de l'effet GMR **[2]**, effet sur lequel sont basées les vannes de spin, montre également l'intérêt croissant porté par la communauté scientifique à l'électronique de spin.

Aujourd'hui, l'électronique de spin est à la recherche de nouveaux matériaux permettant de répondre à un certain nombre de défis technologiques qui conditionnent la réalisation de nouveaux dispositifs. Parmi ces matériaux, les matériaux semiconducteurs magnétiques font désormais l'objet de nombreuses études. En effet, le dopage d'un semiconducteur avec un élément magnétique est susceptible de lui conférer les propriétés d'un matériau ferromagnétique, tout en conservant le caractère semiconducteur. Cela permet de manipuler l'état de spin des porteurs ainsi que la densité de porteurs, par l'intermédiaire de champs magnétiques et électriques **[3]**.

Toutefois, un nouveau champ en électronique, la spintronique, a largement attiré l'attention récemment. Le fondement étant la vérité de base qu'un électron a un spin en plus de sa charge. Dans le contexte de l'électronique de spin, les spins des électrons et pas uniquement

leur charge électrique, sont contrôlés dans l'opération de transfert d'information dans les circuits. Les matériaux magnétiques et les semi-conducteurs se sont développés séparément pendant longtemps avec les matériaux magnétiques principalement utilisés pour le stockage de données comme dans les disques durs et les dispositifs à base de semi-conducteurs pour le traitement de ces données comme dans les processeurs. C'est un défi de taille d'intégrer les deux classes de matériaux pour le développement de dispositifs spintroniques. Les dispositifs spintroniques combinent les avantages des matériaux magnétiques et des semi-conducteurs pour être multilatéraux, rapides, et non volatiles. Actuellement les progrès technologiques et industriels dans différents domaines dépendent fortement de l'avancement de la recherche dans le domaine des matériaux magnétiques (de nouvelles caractéristiques des matériaux doivent être prises en compte : la polarisation de spin, la bande de conduction, la symétrie des porteurs polarisés, le magnétisme des interfaces…). L'une des applications électroniques de spin est l'utilisation des semi-métaux. Une des principales propriétés des ces matériaux est la « semi-métallicité », c'est-à-dire, les électrons de conduction qui sont 100% polarisés en spin en raison d'un écart au niveau de Fermi. Ce phénomène a simulé un grand intérêt dans le développement des matériaux qui possèdent cette propriété, une nouvelle classe a été prédite appelée les semi-métaux ferromagnétiques **[4]**. Tels que les matériaux qui sont des métaux pour le spin haut et un semi-conducteurs (ou isolanst) pour le spin bas, sont appelés ferromagnétiques demi-métalliques (HMF) **[5, 6]**. Déjà en 1983, les composés Heusler ont été considérés comme des bon condidats pour montrer cette propriété. Les calculs théoriques prédisaient une énergie de gap pour les électrons minoritaires pour le composé demi-heusler Ni_2MnSb**[5, 7]**, qui a été discuté controversé plus tard **[8-10]**. En même temps, Kübler et al. **[11]** reconnu que la densité d'étas de spin minoritaires sont disparu au voisinage de niveau de fermi (ε_F) pour le Co_2MnAl et le Co_2MnSn , les auteurs ont conclu que cela devrait conduire à des propriétés de transport particulières dans ces composés Heusler, parce que seulement les états de spin majoritaires qui contribuent au voisinage de niveau de Fermi (ε_F). Généralement, les composés Heusler appartiennent à un groupe de composés ternaires intermétallique avec une composition stœchiométrique X_2YZ avec une structure de type $L2_1$. un grand nombre de ces matériaux sont ferromagnétiques **[12]**. X et Y sont des métaux de transition et Z est un généralement un élément non magnétique de groupe V. Y peut être également remplacé par un élément des terre rares. La structure $L2_1$se compose d'une maille primitive *fcc* avec à base de quatre atomes. On remarque que le matériau Cu_2MnAl est ferromagnétique même que ses éléments constituants ne sont pas magnétique **[13]**.

Une classe prometteuse parmi ces matériaux Heusler appelés les alliages Heusler ferrimagnétiques à base de Mn qui a reçu une attention considérable dans les études théoriques. Cette classe est de type Mn_2YZ, où Y = Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn, et Z représente les éléments du groupe III, IV ou V du tableau périodique **[14-17].** Ces matériaux sont beaucoup plus souhaitables que l'autre classe des alliages ferromagnétiques dans des applications magnéto-électroniques **[18].** Ceci est principalement dû à la compensation interne des spins menant à une petite valeur du moment magnétique total dans ces systèmes qui peut offrir des avantages supplémentaires.

L'objectif de cette thèse est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés mécaniques, magnétiques et electroniques des composés Heusler Ti_2VGe, Ti_2VSn et Ti_2VPb. A notre connaissance, il n'existe pas des travaux dans littérature qui ont touché nos les différentes propriétés physiques de nos matériaux sous pression et même des mesures expérimentales ou théoriques des constantes élastiques pour les cristaux Heusler étudiés.

Ainsi, dans cette thèse, deux approximations sont envisagées selon les phénomènes physiques que nous étudions. Les méthodes ab-initio nous permettent de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des premiers principes. Il suffit, en effet, de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique. Parmi les méthodes ab-initio, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode appropriée à la modélisation des solides, de par la simplification drastique qu'elle apporte à la résolution de l'équation de Schrödinger du système étudié. Cette théorie a été élaborée dans les années soixante par Hoenberg et Kohn **[27]**. Le principe de cette théorie est de montrer que l'énergie totale d'un système de N électrons en interaction, soumis à un potentiel extérieur, peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité, on peut donc obtenir la densité de l'état fondamental en minimisant l'énergie pour un potentiel extérieur quelconque ; ainsi, à partir de connaissances fondamentales et grâce à la finesse, la puissance et les performances d'outils récemment développés, exemple : code Wien2k **[28]**, associés à l'évolution foudroyant de la connaissance fondamentale de la matière, la DFT permet de prédire des comportements et de confronter les résultats obtenus à la réalité expérimentale.

Après cette introduction générale, ce manuscrit est organisé comme suit : le chapitre I présente des généralités sur les alliages d'Heusler et leurs propriétés. Dans le chapitre (II) nous présenterons le cadre théorique dans lequel à été effectué ce travail. Les fondements de la DFT sont exposés, et l'accent est porté sur la partie échange et corrélation de l'énergie, qui conditionne de façon cruciale la qualité des résultats obtenus. Le chapitre III regroupe l'essentiel du travail proprement dit. En l'occurrence, les principaux résultats des calculs abinitio. Enfin une conclusion récapitule l'essentiel des points abordés et liste les résultats les plus marquants, tout en proposant des voies d'explorations futures.

Référence

1. J. P. Teter, M. Wun-Fogle, A. E. Clark and K. Mahoney. J. of App. Phys **67**, 5004 (1990).

2 G. A. Prinz, Science, **282** (1998)1660

3. A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska and K. Ullakko. App. Phys. Letters **80,** 1746 (2002).

[4]. Youn SJ, Min BI (1995) Phys Rev B 51:10436

[5]. Ristoiu D, Nozieres JP, Borca CN, Borca B, Dowben PA (2000) Appl Phys Lett 76:2349

[6]. Ristoiu D, Nozieres JP, Borca CN, Komesu T, Jeong HK, Dowben PA (2000) Europhys Lett 49:624

[7]. Zhu W, Sinkovic B, Vescovo E, Tanaka C, Moodera JS (2001) Phys Rev B 64:R060403

[8]. Kübler J, Williams AR, Sommers CB (1983) Phys Rev B 28:1745

[9]. Webster PJ, Ziebeck KRA (1973) J Phys Chem Solids 34:1647

[10]. Heusler F (1903) Verh Dtsch Phys Ges 5:219

[11]. Block T, Felser C, Jakob G, Ensling J, Mühling B, Gütlich P, Beaumont V, Studer F, Cava RJ (2003) J Solid State Chem 176:646

[12]. Block T, Wurmehl S, Felser C, Windeln J (2006) Appl Phys Lett 88:202504

[13]. Inomata K, Okamura S, Goto R, Yezuka N (2003) Jpn J Appl Phys 42:L419

[14] S. Fujii, M. Okada, S. Ishida and S. Asano, J. Phys. Soc. Jpn 77 (2008) 74702.

[15] H. Z. Luo, Z. Y. Zhu, G. D. Liu, S. F. Xu, G.H. Wu, H.Y. Liu, J.P. Qu and Y.X. Li, J. Magn.Magn. Mater. 320 (2008) 421.

[16] S. Wurmehl, H. C. Kandpal, G. H. Fecher and C. Felser, J. Phys. Condens. Matter. 18 (2006) 6171.

[17] H. Z. Luo, H. W. Zhang, Z. Y. Zhu, L. Ma, S. F. Xu, G. H. Wu, X. X. Zhu, C. B. Jian and H.

[18] W. E. Pickett and J. S. Moodera, Physics Today 54 (2001) 39.

I.1 Les différant forme magnétisme

Le terme de magnétisme désigne l'ensemble de phénomènes que présentent les matériaux attirés ou repoussés à l'action d'un champ magnétique extérieur.
Le magnétisme est une propriété générale de la matière, mais elle ne se manifeste plus fort que dans certains matériaux appelés matériaux magnétiques Les responsables de ce phénomène sont les spins des électrons et, dans un faible mesure, leurs moments magnétiques orbitaux.

Dans un atome magnétique, la contribution prédominante à son moment total, provient du spin et du moment orbital des électrons. Toutefois, le spin du noyau peut être exploité, notamment via la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), qui est à la base des techniques d'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM). De manière générale, les électrons au sein d'un atome ont tendance à s'arranger suivant le principe d'exclusion de Pauli et les règles de Hund. Il s'avère que certains atomes présentent un moment magnétique total non nul comme le Fe, le Ni ou le Co, même sous forme de massif ou d'alliage. L'aimantation $\bar{M}$ est la grandeur macroscopique qui décrit le caractère magnétique d'un matériau. Elle est définie comme le moment magnétique total par unité de volume.

Une caractéristique fondamentale des matériaux magnétiques est leur réponse face à un champ magnétique $\bar{H}$ qui leur est appliqué. La susceptibilité magnétique $\bar{\chi}$ est la grandeur qui permet de décrire cette réponse. Elle est définie comme suit :

$$\chi=\lim_{H\to 0}\frac{\delta\bar{M}}{\delta\bar{H}}$$

D'une manière générale, $\bar{\chi}$ est un tenseur, mais si le matériau isotrope, la susceptibilité devient un scalaire χ.

I.1.1 Diamagnétisme

Les métaux diamagnétiques ont une susceptibilité très faible et négative aux champs magnétiques. Les matériaux diamagnétiques sont légèrement repoussés par un champ magnétique et le matériau ne conserve pas de propriétés magnétiques lorsque le champ magnétique extérieur est supprimé. Les matériaux magnétiques sont des solides ayant tous leurs électrons appariés et, par conséquent, pas de moment magnétique permanent par atome. Les propriétés magnétiques résultent du réalignement des orbites électroniques sous l'influence d'un champ magnétique extérieur. La majorité des éléments du tableau périodique, y compris : le cuivre, l'argent et l'or sont diamagnétiques.

I.1.2 Paramagnétisme

Le paramagnétisme, caractérisé par une susceptibilité positive faible, se manifeste dans les matériaux dont les atomes possèdent un moment magnétique permanent comme résultante des spins électroniques et des moments magnétiques orbitaux. L'agitation thermique s'oppose à la tendance de s'aligner des moments magnétiques le long du champ magnétique. Donc le paramagnétisme est habituellement sensible à la température. La susceptibilité varie comme inverse de la température. Le paramagnétisme domine le diamagnétisme dans les substances contenant des moments magnétiques permanents. La plupart des gaz certains métaux (Al, Mn, W), et les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques lorsque leur température dépasse le point Curie propre sont paramagnétiques.

I.1.3 Feromagnétisme

Les matériaux ferromagnétiques possèdent une susceptibilité grande et positive au champ magnétique extérieure. Ils présentent une forte attraction aux champs magnétiques et sont capables de conserver leurs propriétés magnétiques après suppression du champ magnétique externe. Les matériaux ferromagnétiques possèdent quelques électrons non appariés, aussi leurs atomes ont un moment magnétique net. Leurs fortes propriétés magnétiques sont dues à la présence de domaines magnétiques. Dans ces domaines, de grands nombres de moment d'atomes sont alignés parallèlement de sorte que la force magnétique dans ces domaines est élevée. Lorsqu'un matériau ferromagnétique n'est pas aimanté, les domaines sont presque aléatoirement organisés et le champ magnétique net de la pièce est globalement égal à zéro. Lorsqu'une force d'aimantation est appliqué, les domaines deviennent alignés pour produire un puissant champ magnétique dans la pièce. Le fer, le nickel et le cobalt sont des exemples de métaux ferromagnétiques. Des pièces, réalisés avec de tels métaux, sont habituellement
contrôlées par magnétoscopie.

I.1.4 Ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme est le magnétisme d'une classe d'oxydes connus sous le nom de ferrites. Dans leur structure on peut distinguer deux réseaux cristallins A et B, possédant les moments magnétiques $\boldsymbol{m}_A$ et $\boldsymbol{m}_B$ antiparallèles et le plus souvent différents, provoquant une aimantation spontanée qui diminue par l'accroissement de la température. Au-dessus de la température Curie ces matériaux deviennent paramagnétiques. Ces matériaux ont la

conductivité très faible, ayant une grande importance pratique à haute fréquence. Mais la perméabilité est plus faible, le champ coercitif est plus élevé et le champ à saturation est plus faible. Les ferrites sont doux et durs. Du point e vue mécanique, les ferrites sont durs et cassants.

I.1.5 L'antiferromagnétisme .

Ces matériaux ont même structure comme les matériaux ferrimagnétiques mais les moments $\boldsymbol{m}_A$ et $\boldsymbol{m}_B$ sont egals en module à 0 K. Lorsque la température augmente, l'alignement des moments est perturbé par l'agitation thermique et la susceptibilité magnétique χ_m croît jusqu'à une température Θ_N appelé température de Néel. Au-dessus de la température Néel, ces matériaux deviennent paramagnétiques. Les matériaux avec la température Néel basse (70…293)K sont utilisés pour la réalisation des circuits magnétiques avec réluctance élevée.

I.2 Alliages d'Heusler et demi-Heusler

I.2.1 La Découverte

Le terme est nommé d'après l'ingénieur minier allemand Friedrich Heusler, qui étudia un tel alliage en 1903 **[1-3]**. Cet alliage contenait du cuivre, du manganèse et de l'étain en proportion Cu_2MnSn. Ses propriétés magnétiques varient considérablement avec la température ou la composition **[4]**; Il possède une induction à saturation d'environ 8000 gauss, c'est-à-dire plus que celle du nickel (6100 gauss), mais moins que celle du fer (21500 gauss).

En 1934, Bradley et Rogers ont montré que la phase ferromagnétique à température ambiance était une structure parfaitement ordonnée de type $L2_1$ **[5]**. Il s'agit d'une structure cubique primitive formée par les atomes de cuivre, de paramètre de maille 5,95 Ångströms, dont le centre est occupé alternativement par les atomes de manganèse et d'aluminium.

L'alliage fondu a une température de solidus d'environ 910 °C. Refroidi en-dessous de cette température, il cristallise dans un solide désordonné dans une structure cubique à faces centrées. En-dessous de 750 °C se forme une structure cubique formée par les atomes de cuivre dont le centre est occupé par les atomes de manganèse et d'aluminium de manière désordonnée **[4, 6]**. Un refroidissement en-dessous de 610 °C provoque la transition vers la structure $L2_1$ avec la mise en ordre des atomes d'aluminium et de manganèse sur leurs sous-

réseaux **[4, 7]**. Dans les alliages non stoechiométriques, cette température de mise en ordre décroît, et la gamme de températures de recuit pour lesquelles l'alliages ne forme pas de micro-précipités est plus réduite **[4, 8, 9]**.

Oxley mesura une température de Curie de l'alliage, c'est-à-dire la température en-dessous de laquelle il devient ferromagnétique, de 357 °C **[10]**. La diffraction neutronique et d'autres techniques ont montré l'existence d'un moment magnétique de 3,7 magnétons de Bohr, porté presque uniquement par les atomes de manganèse **[4, 11]**. Ces atomes étant distants de 4,2 Angströms, l'interaction d'échange qui aligne les spins probablement indirect et transmise par les électrons de conductions, ou par les atomes de cuivre et d'aluminium **[10, 12]**. Une autre classe utile d'alliages de Heusler sont les alliages ferromagnétiques à mémoire de forme. Ils sont généralement composés de nickel, de manganèse et de gallium et peuvent voir leur longueur varier de plusieurs pourcents sous l'effet d'un champ magnétique **[13]**.

I.2.2 Structure cristalline

I.2.2.1 Alliages demi-Heusler

Les alliages demi-Heusler ont la formule générale XYZ et cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe spatial numéro 216, F-43m, $C1_b$) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau (Figure I.1). Ce type de structure semi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z **[14].** Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure tels que résumés dans le Tableau I.1.

Tableau I.1 : Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type $C1_b$.

	4a	4b	4c
I	X	Y	Z
II	Z	X	Y
III	Y	Z	X

Généralement, la structure semi-Heusler peut être considérée comme un sous-réseau ZnS (positions de Wyckoff 4a et 4c) dans lequel les sites octaédriques (4b) sont occupés.Cette description met l'accent sur l'interaction de liaison covalente entre deux des élémentscontenus

et qui joue un rôle majeur dans les propriétés électroniques du matériau. En revanche, il est intéressant de mentionner que les atomes sur les sites 4a et 4b construisent un sous-réseau de type NaCl, à savoir leur interaction a un fort caractère ionique. L'ordre spécifique des atomes dépend beaucoup de la nature chimique des éléments.

En règle générale, l'ordre atomique selon deux types I et II (voir le tableau I.1) est fréquemment observé. Dans MgAgAs, les atomes Ag et As forment un sous réseau covalent de type ZnS, tandis que Mg et Ag construisent une maille de type NaCl **[15].**

Même si MgAgAs est le prototype même de tous les composés semi-Heusler, il doit être précisé que ce matériau cristallise en fait avec un ordre atomique différent de la plupart des autres composés semi-Heusler **[16].**

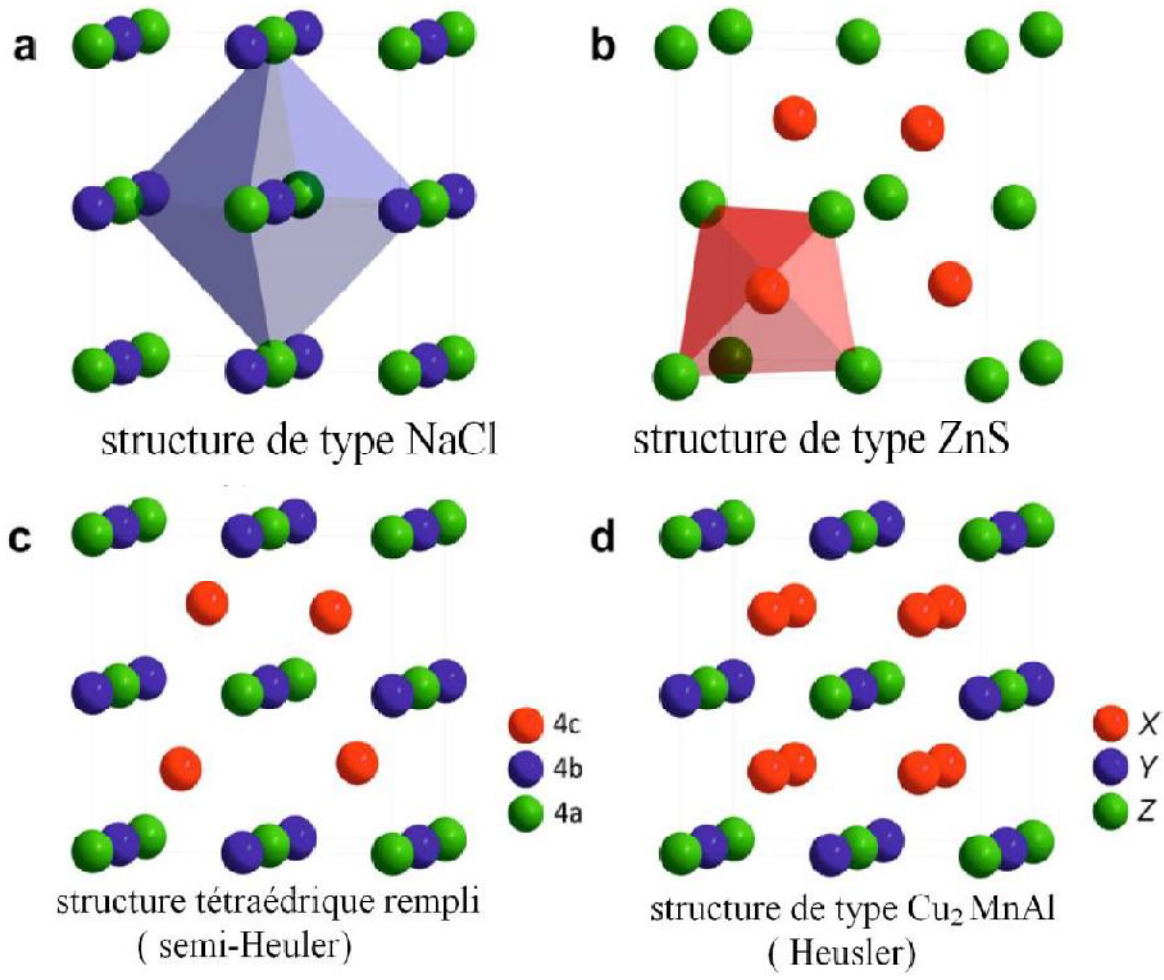


Figure I.1 : (a) la structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d).

Dans ce cas, une situation particulière se présente, le prototype attribué lui-même est une exception! MgCuSb est un exemple qui représente l'arrangement atomique dans la plupart des alliages semi-Heusler **[15,17],** ici, le Cu et le Sb anionique forment le sous réseau ZnS, et le Mg (électropositif) et Sb (électronégatif) occupent le sous-réseau ionique de type NaCl. Ainsi, Cu est entouré par quatre atomes Mg et quatre atomes Sb sous la forme d'un cube idéal.

Ces deux arrangements atomiques préférés qui sont décrits dépendent d'une part de la différence de taille entre des atomes impliqués, et d'autre part du type des interactions interatomiques. Si la différence de taille des cations est plutôt petite (Mg, Ag), l'anion a huit cations dans cette coordination sphérique et chaque cation est entouré par quatre anions.
L'anion (Sb) est entouré par quatre cations (Cu), l'atome Cu est entouré par quatre anions et quatre cations et l'atome Mg par quatre cations. D'autres exemples de ce genre d'ordre sont tous les composés semi-Heusler contenant deux métaux de transition.

Dans la littérature, deux variantes sont identifiées avec le même prototype LiAlSi **[16].** La plupart des composés semi-Heusler contenant deux métaux de transition, cependant, ils sont désignés par la structure de type MgAgAs **[16]**, qui est en fait inexact. Nous tenons à souligner que la bonne affectation des positions du réseau est essentielle pour comprendre la relation entre les propriétés structurales de ces matériaux et un soin particulier doit être pris lors de la réalisation des études théoriques pour obtenir des résultats corrects.

I.2.2.2 Alliages Heusler

Des alliages Heusler ou full-Heusler ont la formule générale X_2YZ qui cristallisent dans le groupe d'espace cubique Fm-3m (groupe d'espace N° 225) avec Cu2MnAl (L21) comme prototype **[18-21]**. 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. Semblable aux semi-Heusler, cette structure se compose de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, deux sont occupés par l'atome X. Une structure de type rock salt est formée par les éléments les moins et les plus électropositifs (atomes Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments ont les coordonnées octaédriques. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome X. Cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende. Ces relations sont illustrées dans la figure 2. Dans la littérature, les composés Heusler sont souvent décrits par une superstructure CsCl.

Ceci est raisonnable dans l'hypothèse de désordre sur les sites Z et Y, et si les arêtes des cellules unitaires de l'alliage Heusler sont déplacées de (1/4, 1/4, 1/4) par rapport à la cellule

Fm-3m. La combinaison des deux réseaux cfc de site X conduit à un réseau cubique simple. Les atomes Y et Z occupent les centres du réseau cubique simple, ce qui conduit à la superstructure de type CsCl. Ce type de désordre entre les sites Y et Z est souvent observé dans les systèmes Heusler semi-métalliques mais heureusement il n'affecte pas les propriétés de manière significative. La cellule Heusler décalée, ainsi que la structure de CsCl, sont présentées dans la Figure I.2.

Cette description fournit une approche intuitive pour une règle de conception: La combinaison de deux alliages binaires qui cristallisant dans la structure de type CsCl conduit à la formation de composés Heusler **[22].**

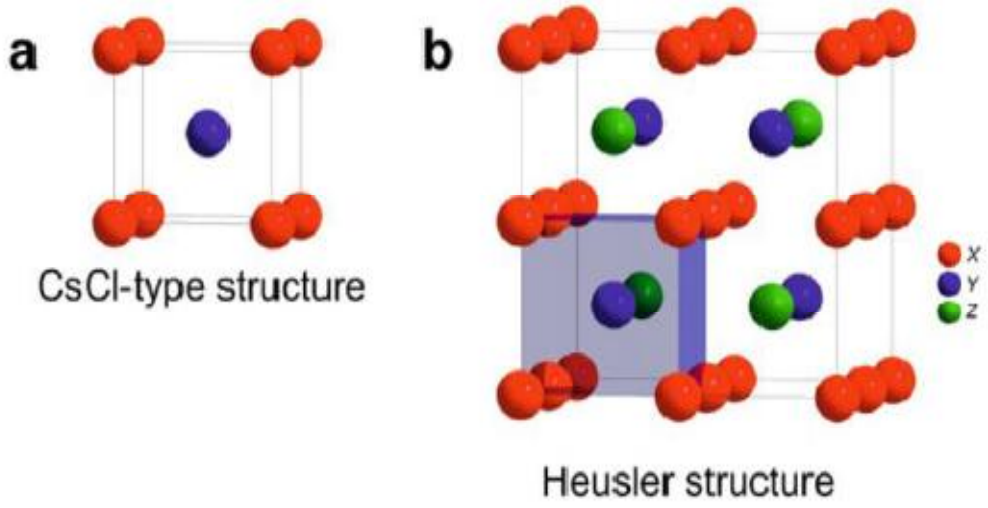


Figure I.2 : (a) structure de type CsCl, (b) une structure Heusler décalée de (1/4, 1/4, 1/4) par rapport à la cellule standard pour rendre la superstructure de CsCl visible.

En plus de la structure décrite ci-dessus, une structure Heusler inverse est observée, si le numéro atomique de Y est plus élevé que celui de X de la même période (Z (Y)> Z (X)), mais il peut aussi apparaître dans les composés des métaux de transition de différentes périodes **[23]**. Dans tous les cas, l'élément X est plus électropositif que Y. Par conséquent, X et Z forment une structure rock salt pour réaliser une coordination octaédrique pour X. Les atomes X et les atomes Y restants occupent les sites tétraédriques à symétrie d'ordre 4. La structure est encore décrite par quatre sous-réseaux cfc qui s'interpénètrent, mais les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple. Au lieu de cela, ils sont placés sur les positions 4a (0, 0, 0) et 4d (3/4, 3/4, 3/4), tandis que les atomes Y et Z sont situés à 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4), respectivement.

Il est également possible de distinguer ces alliages Heusler inverses des alliages Heusler normaux par la formule (XY) X'Z. Cette structure Heusler inverse est souvent observée pour les matériaux à base de Mn_2 avec Z (Y)>Z (Mn) comme illustré dans la figure I.3. Un exemple qui a été bien étudié est le Mn_2CoSn ou (MnCo)MnSn **[24,25]**.

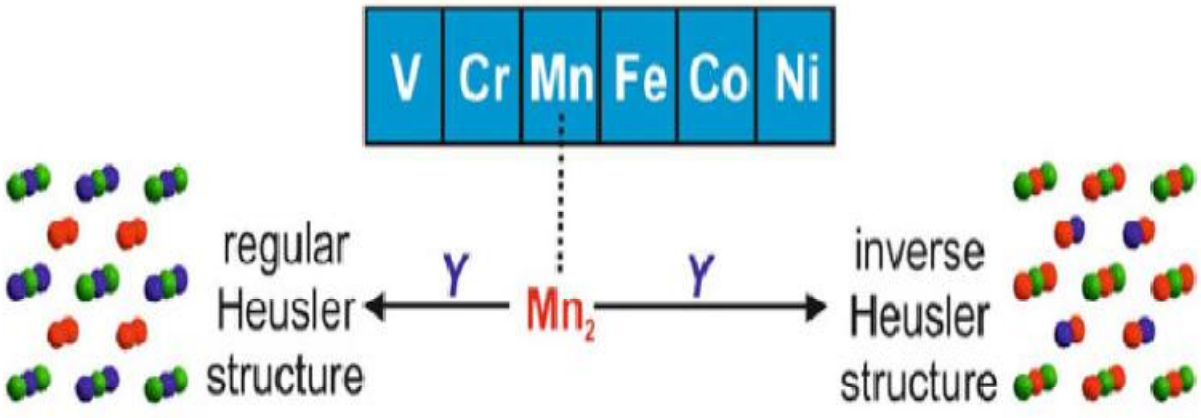


Figure I.3 : Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn_2 dépendant de la position de l'élément Y.

Dans le cas de composés Heusler quaternaires, il y a deux éléments différents X et X'. Ils sont situés dans les positions 4a et 4d, respectivement, Y est placé sur les positions 4b et Z sur les positions 4c. Cette structure présente le prototype LiMgPdSn. Une illustration de la structure Heusler inverse et l'alliage Heusler quaternaire est donné dans la figure I.4.

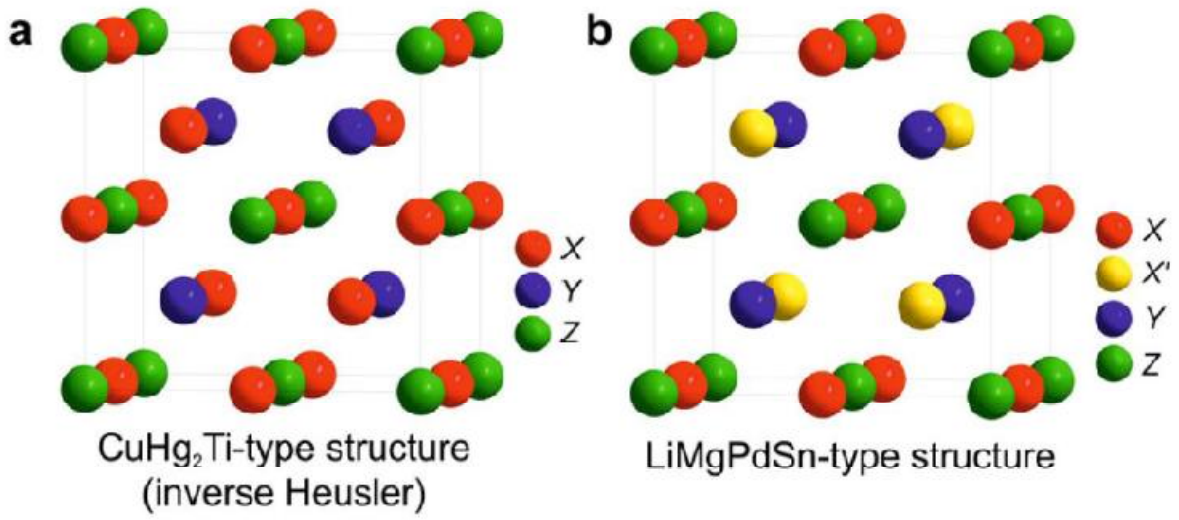


Figure I.4: Structure Heusler inverse $CuHg_2Ti$ (a), structure quaternaire LiMgPdSn (b).

I.3 Les Composés Heusler et le magnétisme

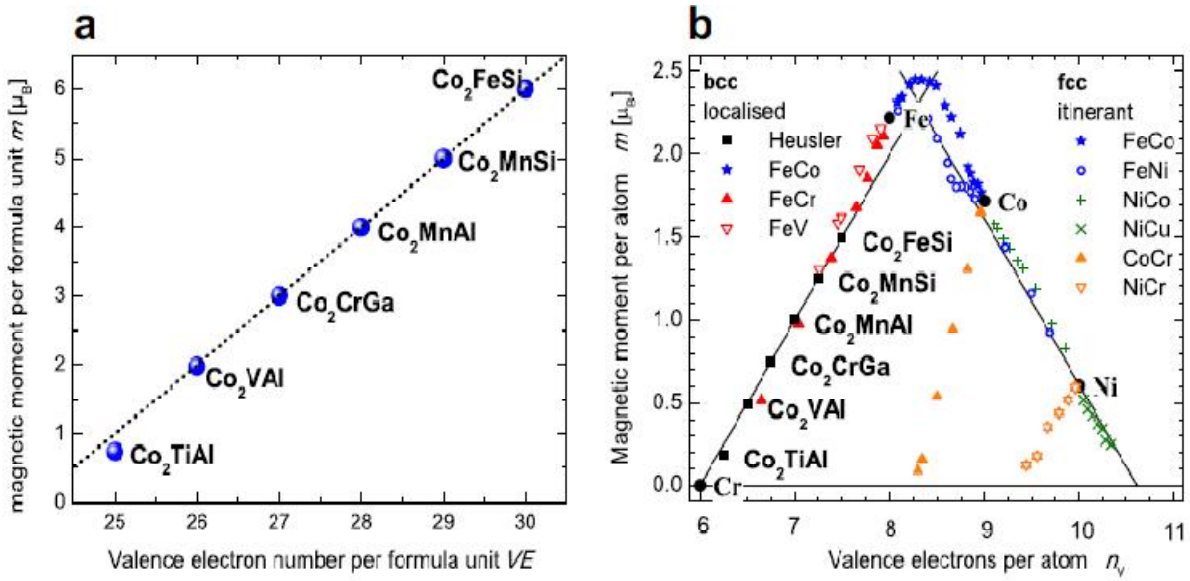
- **La règle de Slatere Pauling**

Slater et Pauling ont découvert que le moment magnétique m des éléments 3d et leurs alliages binaires peut être estimé sur la base du nombre d'électrons de valence moyen (V_E) par atome [26, 27]. Les matériaux sont divisés en deux zones en fonction de m (V_E): La première zone de la courbe de Slater Pauling représente le domaine de faible concentration d'électrons de valence ($V_E \leq 8$) et du magnétisme localisé. Ici, les structures liées principalement à bcc sont trouvés. Le second domaine est le domaine de concentrations d'électrons de valence élevé ($V_E \geq 8$) et du magnétisme itinérant. Dans cette région, les systèmes ayant des structures remplies fermées (cfc et hcp) sont trouvées. Le fer est situé à la frontière entre le magnétisme localisé et itinérant. Figure I.5b montre la courbe de Slater Pauling pour les métaux de transition et certains alliages. Les composés Heusler sont situés dans la partie localisée de cette courbe. Donc, nous nous focalisons sur cette partie de la courbe. Le moment magnétique dans des multiples de magnétons de Bohr μ_B est donnée par $m = V_E - 2n\downarrow$ Où $2n\downarrow$ désigne le nombre d'électrons dans les états minoritaires. Le minimum de la densité d'état minoritaire force le nombre d'électrons dans la bande minoritaire d pour être approximativement trois. En négligeant les électrons s et p, le moment magnétique dans la région localisée de la courbe de Slater Pauling peut être calculé selon $m \approx V_E - 6$. Dans le cas des matériaux Heusler X_2YZ, il

ya quatre atomes par maille menant à la formule $m_{X2YZ} = V_E - 24$. Le moment magnétique en fonction du nombre d'électrons valence par unité de formule est représenté dans la figure I.10.

Fig.I.5 : (a) le moment magnétique par unité de formule des composés Heusler à base de Co_2 est proportionnel au nombre d'électrons de valence et suivant la courbe Slater Pauling qui est illustrée en (b). Les valeurs de métaux de transition 3d et leurs alliages sont donnés à titre de comparaison. (Note: Les alliages $A_{1-x}B_x$ sont donnés comme AB).

Pour les composés Heusler X_2YZ et comme un exemple à discuter le Co_2MnSi ($V_E = 29$) détaillé dans le schéma d'hybridation (figure I.6). Co et Si, qui sont situés dans le sous-réseau zinc blende forment deux ensembles de liaison et anti-liaison t_2 et les orbitales a_1. Les orbitales atomiques d d



e la substructure [CoSi] et le second atome Co construit deux ensembles des orbitales hybridées t_{2g} et le Mn, situé sur le site du réseau octaédrique, insère son état d entre ces états hybrides. Ces orbitales moléculaires sont remplies avec 29 électrons de valence selon la règle de Hund et le principe de Pauli. Allant jusqu'à 24 électrons de valence, les orbitales sont double occupées, entraînant une configuration électronique identique au semi-conducteur Fe_2VAl. Cette similitude entre Fe_2VAl et Co_2MnSi a été récemment confirmée par des calculs de structure de bande, révélant que la structure de bande minoritaire ne change guère lorsqu'on passe d'un composé Heusler semi-conducteurs à un ferromagnétique semi-métallique [28]. Par conséquent, le moment magnétique des matériaux Heusler semi-métalliques échelles linéairement avec le nombre d'électrons de valence selon $m = V_E\text{-}24$ comme indiqué dans la figure I.5. Seuls quelques-uns d'entre eux avec $V_E \leq 24$ sont connus, ex. Mn_2VAl qui est un Semi-métallique ferromagnétique avec 22 électrons de valence. En

remplaçant la moitié de Co sur les atomes de Mn dans la position X à un composé non magnétique $(Co_{0.5}Mn_{0.5})_2VAl$ avec 24 électrons [29].

Cet exemple montre que la règle de Slatere Pauling est également valable pour les composés Heusler quaternaires. En outre, la température de Curie (T_C) des composés Heusler à base de Co_2 montre une dépendance linéaire du moment magnétique [30] (figure.I.6). En raison du comportement Slater Pauling du moment magnétique, T_C suit une tendance linéaire, considérée comme une fonction d'électrons de valence, comme indiqué dans la figure.I.6. La tendance linéaire est interrompue pour des matériaux ayant V_E= 27. Des études théoriques ont révélé que les moments magnétiques sur les sites de Co et Y augmentent en même temps que V_E qui conduit à une tendance non-linéarité avec m. Ceci est compensé par les variations de la moyenne de l'échange de Heisenberg entraînant une linéaire dépendance sur V_E [31, 32]. Il convient de noter que l'aimantation en fonction de la température diminue très lentement. Pour Co_2MnSi une réduction de moins de 1% est observée lors du changement de la température de 5 K à la température ambiante. En fait, Co_2FeSi est un composé Heusler avec un moment magnétique élevé de 5,97 μ_B à 5 K et une température de Curie plus élevée que 1100 K [33].

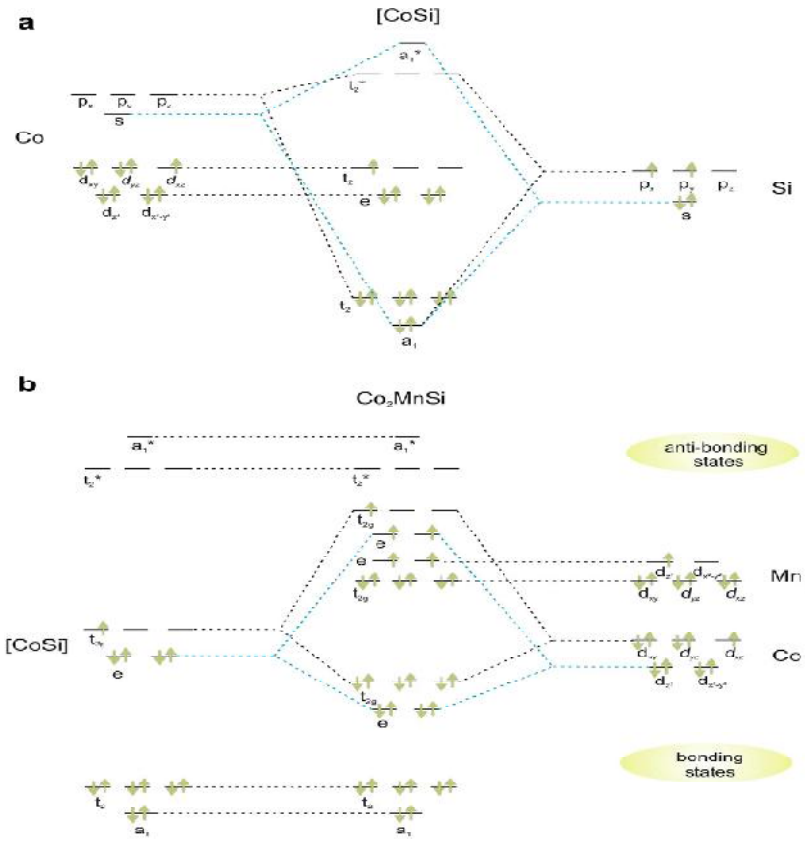


Fig.I.6 : Diagramme des orbitales moléculaires de Co_2MnSi.

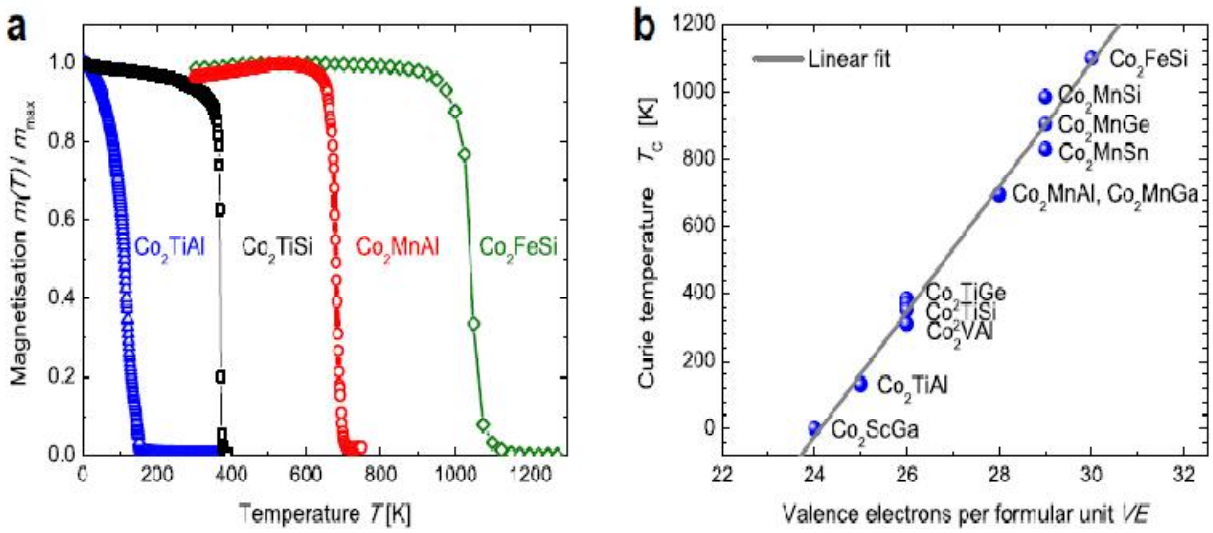


Fig.I.7 : (a) Mesures de température de magnétisation dépendante des composés Heusler à base de CO_2 sélectionnés et (b) la température de Curie des composés Heusler à base de CO_2 dépendante au nombre d'électrons de valence linéairement.

I.4 Matériaux magnétiques pour la spintronique

Ces dernières années, la spintronique, ou électronique de spin, est devenue incontournable dans le domaine du stockage de l'information. Bien que cette thèse se focalise principalement sur l'étude de matériaux magnétiques pour les hyperfréquences, nous avons décidé de présenter cette section en raison de l'importance de la spintronique dans le développement de nouveaux matériaux magnétiques.

La spintronique est une nouvelle technologie qui met a profit le spin de l'electron et plus précisément, le phénomène de courant polarise en spin. Les travaux fondateurs de la spintronique concerne la Magnétorésistance Tunnel (TMR pour Tunneling Magnétorésistance), découverte par Jullière en 1975 **[34]**, l'injection de courant polarise en spin d'un matériau ferromagnétique vers un métal non-magnétique, observe par Johnson and Silsbee en 1985 **[35]**, et notamment, la Magnétorésistance Géante (GMR pour Géant Magnétorésistance) découvert par Fert. et al. en 1988 **[36]**, et Grunber et al. en 1989 **[37]**.

Dans les matériaux ferromagnétiques comme le Fe ou le Co, les bandes *d*, des électrons up et des électrons down, sont dissymétriques, c'est-a-dire que la densité d'états électroniques pour les spin up et pour les spin down sont différentes. On parle alors de spin majoritaires et spin minoritaires. Cela implique qu'un électron traversant un matériau ferromagnétique aura une probabilité de diffusion differente selon son etat de spin, se traduisant par une difference de resistivite electrique des spin up et des spin down. Ainsi, un courant electrique, passant a travers un materiaux ferromagnetique, voit sa quantite d'electrons avec spin up et spin down

modifiee : on dit que le courant est polarise en spin. Cet effet est a la base des phenomenes de MagnetoResistance Geante (GMR) et de MagnetoResistance Tunnel (TMR).

I.4.1. Magnétorésistance Géante

La GMR peut etre observee dans un empilement de type Ferro/Metal/Ferro. Elle se manifeste comme une difference de resistance electrique entre une configuration ou les aimantations des couches ferromagnetiques sont paralleles, et une configuration ou les aimantations sont antiparalleles. Le rapport de magnetoresistance *MR* est donne par la relation suivante :

$MR = R\uparrow\downarrow - R\uparrow\uparrow / R\uparrow\uparrow$ (1.3)

ou $R\uparrow\downarrow$ et $R\uparrow\uparrow$ sont la resistivite pour la configuration antiparallele et la configuration parallele respectivement.

Un dispositif qui met a profit le phenomene de GMR, et qui est grandement utilise dans les tetes de lecture des disques durs, est la vanne de spin. Une vanne de spin est typiquement formee par une empilement Ferro/Metal/Ferro ou les materiaux ferromagnetiques sont les electrodes. L'une des couches ferromagnetiques doit etre capable des'orienter facilement avec un champ applique d'intensite faible. Cette couche est appelee "douce". Generalement, des materiaux avec un coercitif faible sont utilises comme par exemple, le NiFe ou le CoFeB. La deuxieme couche ferromagnetique doit garder une aimantation independante de la couche douce et la direction de son aimantation doit rester fixe pour des champ magnetiques de faibles intensites. Cette couche est appelee "dure".

D'une maniere generale, des materiaux ferromagnetiques avec des coercitifs plus eleves que ceux de la couche douce sont utilises, mais la difference de coercitif peut aussi etre obtenue par "durcissement" a l'aide d'un couplage ferro-antiferro, permettant de decaler le cycle d'hysteresis des couches ferromagnetiques.

I.4.2. Magnétorésistance Tunnel

La TMR peut être observé dans les systèmes Ferro/Isolant/Ferro. Elle se manifeste comme une variation de résistance électrique, d'un courant traversant l'isolant par effet tunnel, en fonction de la configuration de matériaux ferromagnétiques. La conduction purement quantique entre les deux matériaux ferromagnétiques implique que la TMR est liée à la différence d'états disponibles pour les spin up et pour les spin down, de part et d'autre de la barrière.

Le dispositif le plus utilisé dans les technologies actuelles (mémoires MRAM par exemple), exploitant la TMR, est la Jonction Tunnel Magnétique (MTJ pour Magnetic Tunnel Junction). Elle est formée par deux électrodes ferromagnétiques, séparés par une barrière diélectrique, typiquement du MgO ou du Al_2O. Bien que les premières observations de cet effet ont été faites en 1975 par Julliere **[34]**, ce n'est qu'à partir de 1995, assisté par les travaux de Moodera et al. sur des empilements Co/Al_2O_3/ CoFe **[38]**, que la TMR a connu un regain d'intérêt.

Depuis les années 2000, de nombreuses équipes se sont concentrées sur l'étude de la TMR avec différents types de matériaux ferromagnétiques. En 2004, Parkin et al. **[39]**, et Yuasa et al. **[40]** ont observé une TMR de 200%, à température ambiante, pour un empilement Fe/MgO/Fe. Puis en 2009, Ikeda et al. **[41]**, ont observé une TMR de 600%, à température ambiante, dans un empilement FeCoB/MgO/FeCoB.

Si un matériau présentait, à l'énergie de Fermi, une densité électronique nulle pour un type de spin et non nulle pour l'autre (matériaux demi-métalliques), la TMR serait théoriquement infinie et le courant serait polarisé à 100%. Les matériaux qui ont été prédits comme étant demi-métalliques les plus connus sont le Fe_3O_4, le CrO_2 ou les alliages Heusler. Ces derniers ont suscité un grand intérêt ces dernières années. Même si des TMR élevées ont été observées dans des MTJ avec des électrodes d'alliage Heusler (330% à température ambiante **[42]**), les performances restent, à l'heure actuelle, éloignées des prédictions théoriques.

I.5 Les applications

Ces dernières décennies, les alliages Heusler ont reçu un grand intérêt qui s'explique par différentes propriétés qui sont bien adaptées pour des applications dans des dispositifs. L'une des propriétés qui a contribue à la multiplication des travaux sur ces alliages est le caractère demi-métallique. Ce caractère a été prédit par de Groot et al. en 1983, pour les Half-Heuslers **[43]**. Plus tard, en 2002, Galanakis et al. **[45, 46]** ont prédit que les alliages Full-Heusler sont également des demi-métaux. En effet, ce caractère les place comme des candidats idéaux pour des électrodes dans des Jonctions Tunnel Magnétiques.

Des travaux récents ont montré qu'en utilisant des matériaux Heusler comme des électrodes dans des MTJ permettent d'atteindre des valeurs élevées de TMR. Wang et al. ont mesuré une valeur de 330% avec une électrode de Co_2FeAl **[42]**, et Ishikawa et al. une valeur

de 182% avec des électrodes de Co_2MnSi et une barrière de MgO **[46]**. Bien que ces valeurs de TMR soient élevées, elles restent éloignées des attentes d'après la théorie. Cela montre que les mécanismes qui prennent place dans les Heusler ne sont pas totalement compris et justifie l'intérêt d'une recherche actuelle sur ces alliages.

Une autre caractéristique importante de ces alliages est leur température de Curie élevée, notamment dans les alliages Full-Heuslers. Cela s'explique par un couplage interatomique robuste entre les différentes espèces formant l'alliage, d'où le fait que les Full-Heuslers, dont la maille ne possède pas de site vacants, montrent des températures de Curie plus élevées que les Half-Heuslers. Comme exemple, dans l'alliage Co_2MnSi, la température de Curie a été déterminée égale à 985 K et dans l'alliage Co_2FeGa, supérieure à 1100 K **[47]**. A différence d'autres demi-métaux comme la magnétite (Fe_3O_4), dont la température de Curie est proche de la température ambiante, la température de Curie élevée des alliages Heusler les rend intéressants, d'un point de vue de la stabilité thermique, pour les applications dans des dispositifs.

En plus de ces avantages, il a été prédit théoriquement que les alliages Heusler possèdent un facteur d'amortissement magnétique faible. En effet, Liu et al. **[48]**, ont montré théoriquement, que le paramètre d'amortissement magnétique de l'alliage Co_2MnSi est de 0, 6 $\times 10^{-4}$. Le facteur d'amortissement est étroitement lié à la réponse en fréquence du matériau, ainsi, ces alliages pourraient remplacer le YIG dans les dispositifs hyperfréquences actuels. Les valeurs expérimentales les plus faibles rapportées concernent l'alliage Co_2FeAl, avec une valeur de 1×10^{-3} **[49]**, et l'alliage Co_2MnSi avec une valeur de 3×10^{-3} **[50]**. Bien que faibles, les valeurs observées sur les alliages Heusler sont loin des prédictions théoriques. Cette différence est souvent attribuée à des défauts cristallins ou à du désordre présent dans les matériaux élaborés. Cependant, il reste beaucoup de mécanismes mal compris dans ces alliages et une meilleure compréhension devrait permettre de les rendre mieux adaptés aux besoins des technologies actuelles.

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

En 2010, Trudel et al. **[51]** ont effectué un article compilant la plupart des travaux concernant les alliages Full-Heusler à base de Co. Nous invitons tout lecteur intéressé pour ces alliages à regarder ce travail.

I.6 Les demi-métaux dans la spintronique

La première apparition du terme « demi-métal » date du début des années 1980 (de Groot et al. 1983). Dans un demi-métal, d'après de Groot, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (« up » ou « down ») sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque ne contribuent à la conduction que soit des électrons de spin « up » soit des électrons de spin « down » (Figure I.8).

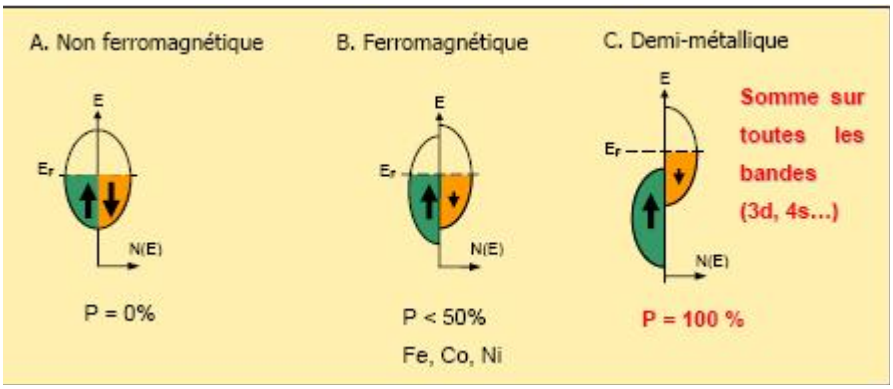


Fig I.8 : représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demimétallique (C).

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

Les demi-métaux ne doivent pas non plus être confondus avec les semi-métaux, comme le bismuth, qui ont un nombre égal de trous et d'électrons du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction.

I.6.1. L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin

l'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin. Intéressons-nous au cas des jonctions tunnel magnétiques, dans le cas où les deux électrodes sont des électrodes ferromagnétiques classiques (non demimétalliques) et dans le cas où ces deux électrodes ferromagnétiques sont demi-métalliques.

Si l'on considère que le spin de l'électron est conservé lors du processus tunnel, les électrons de spin « up » et de spin « down » peuvent traverser la barrière tunnel de manière indépendante. On peut donc modéliser la conduction dans la jonction tunnel par un réseau de deux résistances électriques en parallèle, où chaque résistance correspond à un canal de spin (Tisuan 2000). La résistance totale va différer selon que les aimantations des deux électrodes sont en configuration parallèle ou antiparallèle. On suppose également que la conductivité est proportionnelle au produit des densités d'états de chaque côté de la barrière sans tenir compte de la probabilité de transmission par effet tunnel pour les électrons de chaque direction de spin. Intéressons-nous à la Figure I.9 : dans le cas d'un matériau ferromagnétique classique, pour lequel les deux électrodes ont leur aimantation dans une configuration parallèle (Figure I.9), les densités d'états de spin « up » sont majoritaires dans les deux électrodes. Le courant de spin est donc important et la résistance de ce canal est faible. Les densités d'états de spin « down » sont minoritaires dans les deux électrodes, ainsi le courant de spin est faible et donc la résistance est élevée pour ce canal de spin. La résistance totale de la jonction, qui provient des résistances des deux canaux de spin mises en parallèle, est donc faible.

Dans la configuration antiparallèle (Figure I.9), les électrons de spin « up » ou « down » sont majoritaires pour une électrode, mais minoritaires pour l'autre, et vice-versa. Les résistances correspondant à chaque canal de spin sont élevées, ainsi que la résistance totale de la jonction. C'est l'existence de ces deux états de résistance, faible ou élevée, qui permet l'utilisation des jonctions tunnel magnétiques dans des mémoires ou des capteurs.

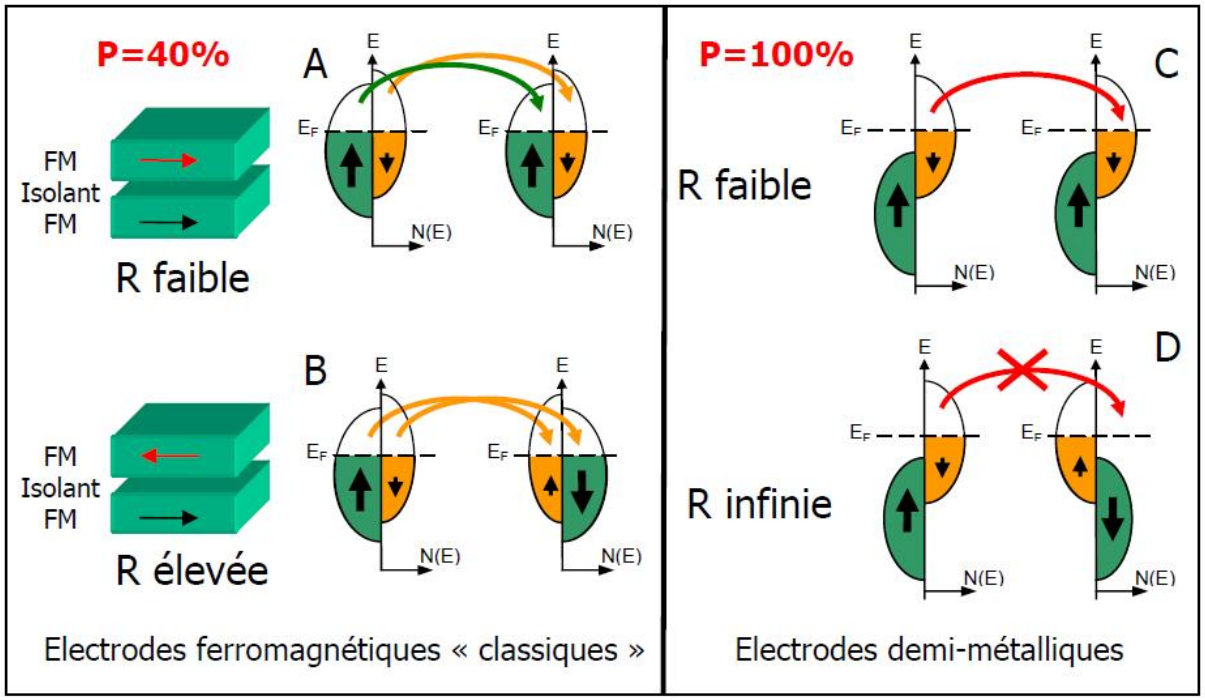


Fig I.9 : diagramme expliquant l'origine de la magnétorésistance dans le cas d'un matériau ferromagnétique et dans le cas d'un demi-métal et pour des électrodes demi-métalliques,

I.7 Composés Heusler pour Système thermoélectrique

En dehors de la spintronique, les entreprises sont très intéressées par l'incorporation des matériaux demi-Heusler dans les éléments thermoélectriques. Surtout les matériaux à base de TiNiSn qui sont parmi les candidats les plus prometteurs pour les applications thermoélectriques de type n, car ils sont constitués d'éléments non toxiques et faciles à produire et à traiter. Sur la base des calculs ab-initio, Toyota conçu avec succès un nouveau matériau Y-Sb dopé-Co $Ti_{0.5}Zr_{0.25}Hf_{0.25}NiSn$, qui a atteint une valeur ZT de 0,96 à 773 K [52]. Récemment, une découverte d'un matériau à base de TiNiSn, avec diverses substitutions possibles sur les trois positions du réseau, ainsi qu'un procédé de fabrication [53]. En outre, il a été observé que ZrNiSn peut être converti à partir d'un matériau de type n à un matériau de type p par addition de Co et Ir qui réduit simultanément la conductivité thermique par l'effet de solution solide due à l'occupation du site vide de Co et Ir [54].

Parmi les composés Heusler, la famille Co_2TiZ (Z = Al, Si, Ge, Sn) montre des propriétés de transport inhabituels [55]. Par exemple, le coefficient Seebeck demeure constant dans une large gamme de température supérieure à la température de Curie en les

rendant des matériaux candidats prometteurs pour une application dans les thermocouples due à la dépendance linéaire de la tension thermoélectrique par rapport à la température. En outre, la gamme de fonctionnement de ces matériaux peut être ajustée en changeant le nombre d'électrons de valence [56]. Le système Co_2TiZ présente des coefficients Seebeck très élevés dans un système métallique et donc, est considérée comme un matériau potentiel pour la combinaison de semi-métallique à effet thermoélectrique dans des nouveaux domaines de recherches de spincalorics [57].

Référence :

1 F. Heusler , « Über magnetische Manganlegierungen », dans Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, vol. 5, 1903, p. 219

2 A.A. Knowlton and O.C. Clifford, « The Heusler alloys », dans Trans. Faraday Soc., vol. 8, 1912, p. 195–206

3 M. Richard and Bozorth, Ferromagnetism, Wiley-VCH, 201 p.

4 M. Bouchard, thèse de doctorat, Imperial College London, 1970

5 A.J. Bradley and J.W. Rogers, « The Crystal Structure of the Heusler Alloys » vol. A144, n° 852, 1934, p. 340–359

6 Y.H.G. Nesterenko, I.A. Osipenko and S.A. Firstov, Fiz. Metal. Metalloved., vol. 27, 1969, p. 135

7 T. Ohoyama, P.J. Webster and K.C. Williams, J. Phys. D, vol. 1, n° 7, 1968, p. 951

8 D.R.F. West and D.L. loyd Thomas, Journal of Industrial Metals, vol. 85, 1956, p. 97

9 G.B. Johnston and E.O. Hall, J. Phys. Chem. Solids, vol. 29, n° 2, 1968, p. 193-201

10 D.P. Oxley, R.S. Tebble and K.C. Williams, J. Appl. Phys., vol. 34, n° 4, 1963, p. 1362

11 K. Endo, T. Ohoyama, and R. Kimura, J. Phys. Soc. Japan, vol. 19, n° 8, 1964, p. 1494–1495

12 D.J.W. Geldart and P. Ganguly, Physical Review, vol. B1, n° 7, 1970, p. 3101

13 K. Ramesh Kumar, IEEE Transactions on Magnetics, vol. 45, 2009, p. 3997

14 P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer; 1988. 75-184.

15 H. Nowotny, W. Sibert, Z. Metallkunde 33 (1941) 391.

16 P. Villars, L.D Calvert. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. American Society of Metals; 1991.

17 J. Nuss, M. Jansen, Z Anorg Allg Chem 628 (2002) 1152.

18 F. Heusler,W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.

19 F. Heusler, Verh DPG 5(1903) 219.

20 O. Heusler, Ann Phys 19 (1934) 155.

21 A.J. Bradley, J.W. Rodgers, Proc Roy Soc A 144 (1934) 340.

22 W.H. Butler, C.K.A. Mewes, C. Liu, T. Xu, arXiv:1103.3855v1.

23 M. Puselj, Z. Ban, Croat Chem Acta 41 (1969) 79.

24 V.V. Surikov, V.N. Zhordochkin, T.Y. Astakhova, Hyperfine Interact 59 (1990)469.

25 N. Lakshmi, A. Pandey, K. Venugopalan, Bull Mater Sci 25 (2002) 309.

26 Slater JC. Phys Rev 49, 537 (1936).

27 Pauling L. Phys Rev 54, 899 (1938).

28 Kübler J, Fecher GH, Felser C. Private communication.

29 Galanakis I, Dederichs P. Halfmetallic alloys (lecture notes in physics). Berlin: Springer Verlag, 676 (2005).

30 Wurmehl S, Fecher GH, Kandpal HC, Ksenofontov V, Felser C, Lin H-J. Appl Phys Lett 88, 032503 (2006).

31 Kübler J, Fecher GH, Felser C. Phys Rev B 76, 024414 (2007).

32 Fecher GH, Kandpal HC, Wurmehl S, Felser C, Schönhense G. J Appl Phys 99, 08J106 (2006).

33 Wurmehl S, Fecher GH, Ksenofontov V, Casper F, Stumm U, Felser C, et al. J Appl Phys 99, 08J103 (2006).

34 M. Julliere.. Physics Letters A, 54 :225 –226, 1975.

35 M. Johnson and R. H. Silsbee.. Phys. Rev. Lett., 55 :1790–1793, Oct1985.

36 M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne,G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Phys. Rev. Lett., 61 :2472–2475, Nov 1988.

37 G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Phys. Rev. B, 39 :4828–4830, Mar 1989.

38 J. S. Moodera, L. R. Kinder, J. Nowak, P. LeClair, and R. Meservey. Applied Physics Letters, 69 :708–710, 1996.

39 S.S.P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P.M. Rice, B. Hughes, M. Samant, and S.H. Yang. Nature materials, 3 :862–867, 2004.

40 S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando. Nature materials, 3 :868–871, 2004.

41 S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa, Y. M. Lee, K. Miura, H. Hasegawa, M. Tsunoda, F. Matsukura, and H. Ohno. Applied Physics Letters, 93 :082508, 2008.

42 W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, S. Mitani, and K. Inomata. Applied Physics Letters, 95 :182502, 2009.

43 R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. Phys. Rev. Lett., 50 :2024–2027, Jun 1983.

44 I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou.. Phys. Rev. B, 66 :134428, 2002.

45 I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. Phys. Rev. B, 66 :174429, 2002.

46 T. Ishikawa, N. Itabashi, T. Taira, K. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto. Journal of Applied Physics, 105 :07B110, 2009.

47 P. J. Brown, K. U. Neumann, P. J. Webster, and K. R. A. Ziebeck. Journal of Physics : Condensed Matter, 12 :1827, 2000.

48 Chunsheng Liu, Claudia K. A. Mewes, Mairbek Chshiev, Tim Mewes, and William H. Butler.. Applied Physics Letters, 95 :022509, 2009.

49 S. Mizukami, D. Watanabe, M. Oogane, Y. Ando, Y. Miura, M. Shirai, and T. Miyazaki. . Journal of Applied Physics, 105 :07D306, 2009.

50 R. Yilgin, Y. Sakuraba, M. Oogane, S. Mizukami, Y. Ando, and T. Miyazaki. Japanese journal of applied physics, 46 :L205–L208, 2007.

51 S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, and B. Hillebrands. Journal of Physics D : Applied Physics, 43 :193001, 2010.

52 Asahi R, Morikawa T, Hazama H, Matsubara M. J Phys Condens Matter 20, 064227 (2008).

53 Matsubara M, Hazama H, Asahi R. US Patent 0147352, (2010).

54 Kimura Y, Toshiyasu T, Kita T. Acta Mater 58, 4354-61 (2010).

55 Barth J, Fecher GH, Balke B, Ouardi S, Graf T, Felser C, et al. Phys Rev B 81, 064404 (2010).

56 Graf T, Barth J, Balke B, Populoh S, Weidenkaff A, Felser C. Scr Mater 63, 925-8 (2010).

57 Balke B, Ouardi S, Graf T, Barth J, Blum CGF, Fecher GH, et al. Solid State Commun 150, 529-32 (2010).

II.1 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

II.1.1 Introduction

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes *ab-initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes ; elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont pu parfois remplacer des expériences très couteuses ou même irréalisables en laboratoire.

La compréhension des propriétés des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constituent. Malheureusement la résolution de l'équation Schrödinger (équation I.1) pour un tel système est extrêmement difficile, comme l'a déclaré Dirac en 1929.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \qquad \text{I. 1}$$

Où :

E : Energie totale du système

Ψ: Fonction d'onde (fonction propre)

Ĥ: Hamiltonien.

Un solide est une collection de particules lourdes, chargées positivement (noyaux) et de particules légères, chargées négativement (électrons). Si nous avons N noyaux, nous sommes confrontés à un problème de N particules en interaction électromagnétique. C'est un problème à plusieurs corps. L'hamiltonien exact pour ce système est :

$$\hat{H}_{tot} = T_{noy} + T_{él} + V_{noy\text{-}noy} + V_{noy\text{-}él} + V_{él\text{-}él} \qquad \text{I.2}$$

Où, T_{noy} l'énergie cinétique des noyaux, $V_{noy-noy}$ l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, $V_{noy-él}$ l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, $V_{él-él}$ l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et $T_{él}$ l'énergie cinétique des électrons. La solution de l'équation (I.2) conduit à la résolution d'un problème à N corps. Il est hors de question de résoudre ce problème exactement. Afin de trouver des états propres approximés acceptables,

nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de *Born-Oppenheimer* **[1].**

II.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Selon *Born* et *Oppenheimer* **[1]**, et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (I.2) devient :

$$\hat{H}_{tot} = T_{él} + V_{noy\text{-}él} + V_{él\text{-}él} \qquad \text{I.3}$$

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

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (I.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 atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Son histoire revient à la première trentaine du 20^{eme} siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de *Hohenberg* et *Khon* **[2]**. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique ρ(r) au lieu de sa fonction d'onde.

II.1.3 Approximation de Hartree (électron libre)

L'approximation de *Hartree* **[3]** consiste à chercher les fonctions propres de $\hat{H}$ sous la forme approchée :

$$\Psi_{approchée} = \Psi_1(r_1)\,\Psi_2(r_2)\,\ldots\ldots\ldots\,\Psi_N(r_N) \qquad \text{I.4}$$

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

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

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de *Hartree-Fock* **[4]** a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \qquad \text{I.5}$$

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

$$\left| -\nabla^2 + W(r) + U_i(r) \right| \Psi_i(r) = E_i \Psi_i \qquad \text{I.6}$$

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

Le second terme de l'équation **(I.6)**, $U_i(r)$ appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons j≠i, chacun étant dans son état Ψ'_j :

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(r')}{|r-i|} d^2 r' \qquad \text{I.7}$$

Avec la densité électronique au point r'

$$\rho_i(r') = \sum_{j \neq ci} |\Psi_j(r')|^2 \qquad \text{I.8}$$

Il existe N équations de la forme **(I.6)** (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(r)$. Le calcul est donc sans solution en

pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par des approximations successives :

II.1.4 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 *Khon*.

Premièrement, *Hohenberg* et *Khon* 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 $\rho(r)$:

$$E=E[\rho(r)] \qquad I.9$$

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

$$E(\rho_0)=\min E(\rho) \qquad I.10$$

ρ_0 : densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho(r)]=F[\rho(r)]+\int \hat{V}_{ext}(r)\rho(r)d^3r \qquad I.11$$

Où :

$$F[\rho(r)]=\langle\Psi|\hat{T}+\hat{V}|\Psi\rangle \qquad I.12$$

La fonctionnelle $F[\rho]$ 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.1.5 Les équations de Kohn et Sham

Kohn et *Sham* **[5]** ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres. Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{Vext}[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{Vext}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \qquad \text{I.13}$$

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:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int \frac{\rho(r')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}dr' + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext}\right]\phi_i(r) = \varepsilon_i|\phi_i(\vec{r})| \qquad \text{I.14}$$

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

Où :

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

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} \qquad \text{I.15}$$

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

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N} \phi_i(r)\,\phi_i(r) \qquad \text{I.16}$$

La détermination de l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations **(I.14)**, appelé équations de *Kohn* et *Sham*. La

somme des trois termes $V_H + V_{xc} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff}. Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

II.1.6 La fonctionnelle d'échange et de corrélation

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

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

L'effet d'échange

Encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de *Hartree-Fock* [4] le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde ϕ.

La corrélation de coulomb

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

La correction de self-interaction

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

L'approche de *Khon- Sham* **[5]** impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde.

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations parmi eux : L(S)DA, GGA et LDA+U…ect.

II.1.6.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$; 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 :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \qquad I.17$$

Où :

$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$: est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons homogène avec une densité constante ρ. Où le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} est obtenu par l'équation **(I.18)**.

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

$$V_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_{xc}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}}{\delta \rho} \qquad I.18$$

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

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_{x}[\rho(r)] + \varepsilon_{c}[\rho(r)] \qquad I.19$$

Où :

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

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

La fonctionnelle ε_{xc} peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de *Wigner* **[6]**, *Ceperly* et *Alder* **[7]**, *Perdew* et *Zunger* **[8]**, *Kohn* et *Sham* **[5]**, *Hedin* et *Lundqvist* **[9]** et *Perdew* et *Wang* **[10]**.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation),

II.1.6.2. L'approximation de la densité locale de Spin L(S)DA

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit naturellement à la LSDA ou S désigne le spin électronique.

Pour les systèmes magnétiques, les propriétés de l'état fondamental sont dues à la différence de population des niveaux de spin haut et bas. Pour décrire ces systèmes, on a recours à l'approximation de la densité locale polarisée en spin (LSDA). La LSDA utilise le même principe que la LDA en différenciant les populations électroniques de spin haut et bas par des densités $\rho_\uparrow$ et $\rho_\downarrow$ dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation. L'énergie d'échange-corrélation est alors décrite par une fonctionnelle qui dépend à la fois des densités de spin haut et de spin bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}[\rho_\uparrow(r), \rho_\downarrow(r)]d^3r \qquad \text{I.20}$$

Il y a donc deux équations de *Kohn-Sham*, qui sont de la forme :

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + V_{eff}^{\uparrow}\right]\Psi_i = \varepsilon_i^{\uparrow}\Psi_i \qquad \text{I.21}$$

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + V_{eff}^{\downarrow}\right]\Psi_i = \varepsilon_i^{\downarrow}\Psi_i \qquad \text{I.22}$$

Avec :

$$V_{eff}^{\uparrow}[\rho(r)] = V_{ext}[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_\uparrow}[\rho_\uparrow(r), \rho_\downarrow(r)] \qquad \text{I.23}$$

Et :

$$V_{eff}^{\downarrow}[\rho(r)] = V_{ext}[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_\downarrow}[\rho_\uparrow(r), \rho_\downarrow(r)] \qquad \text{I.24}$$

On peut ensuite définir l'aimantation M en tout point r de l'espace, laquelle est donnée par la différence entre les densités de spin haut et de spin bas :

$$M(r) = \rho_\uparrow(r) - \rho_\downarrow(r) \qquad \text{I.25}$$

La L(S)DA décrit correctement les systèmes physiques dont la densité électronique varie faiblement, comme dans le cas des métaux alcalins mais donne des résultats moins convaincants pour les isolants et les semi-conducteurs. L'application de la LDA à ces systèmes conduit à une sous-estimation de la valeur de la bande interdite, ce qui est un défaut bien connu de la DFT **[11, 12].** la L(S)DA est particulièrement insuffisante pour décrire

correctement les systèmes fortement corrèles. Pour ces systèmes, des techniques ont été élaborées.

II.1.6.3. 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 l'idée consiste de tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]d^3r \qquad \text{I.26}$$

Où : $\varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$, étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient, et si on tenant compte de spin, l'équation **(I.19)** s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int d^3\varepsilon_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, \nabla\rho_\uparrow, \nabla\rho_\downarrow] \qquad \text{I.27}$$

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de *Perdew* et *al*. (1992) **[13]**, et *Perdew* et *al*. (1996) **[14]**. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de *Perdew* et *Wang* **[15]** et *Perdew* **[16]**.

II.1.6.4. L'approximation LSDA +U

Par sa construction, il est clair que la LSDA traite correctement les effets de la corrélation pour les systèmes dont la densité électronique est presque homogène comme les métaux alcalins. Ce n'est pas le cas pour des composés comme les isolants de Mott tels que les oxydes de métaux de transition et de terres rares pour lesquels la LSDA est insuffisante. La LSDA ne prend pas en compte des effets de corrélation existant dans les couches 3*d* (métaux de transition) et 4*f* (terres rares) partiellement remplies. Dans ces systèmes, une modification de la LSDA est nécessaire. Pour ce faire, on ajoute aux fonctionnelles de la LSDA l'interaction coulombienne de type Hubbard plus explicitement. Ce terme est ajouté au potentiel d'échange-corrélation des électrons des couches *d* et *f* incomplètes.

Le modèle d'Hubbard est l'un des modèles les plus répandus en physique d'électrons fortement corrélés. Il fournit probablement la description quantique la plus simple incluant le mouvement des électrons et leurs interactions mutuelles sur le réseau. En dépit de cette simplicité structurelle, des résultats exacts sont seulement connus dans des conditions très particulières, par exemple à une dimension **[17]**. Depuis son introduction par Hubbard jusqu' à nos jours, ce terme représente un modèle robuste pour la recherche de nouvelles méthodes à N corps**.** Alors, nous devons expliquer le lien entre le problème électronique dans un solide réaliste et le modèle d'Hubbard.

Ce paramètre de Hubbard **[18, 19]** est ajouté à l'Hamiltonien de *Kohn-Sham* :

$$E_U = \frac{U}{2}\sum_{i\neq j} n_i n_j \qquad \text{I.28}$$

Où :

E_U: ajouté au terme d'échange et de corrélation E_{xc}, de la DFT.

n_i: le nombre d'occupation des orbitales $i = \{m_i, \sigma\}$ dans l'état *l*.

A l'origine, cette méthode est connue sous le nom LDA+U, fut développé pour rendre compte aussi du caractère isolant dans les isolants de Mott.

II.1.7 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) :

$$\Psi_j(K, r) = \sum C_{ji}\Phi_i(k, r) \qquad \text{I.29}$$

Où :

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

C_{ji} : sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* revient à déterminer les coefficients C_{ji} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto

cohérent (figure I.1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \qquad \text{I.30}$$

Où :

H : représente la matrice Hamiltonienne

S : La matrice de recouvrement

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées **(I.16)**.

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^{i} + \alpha\rho_{out}^{i} \qquad \text{I.31}$$

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

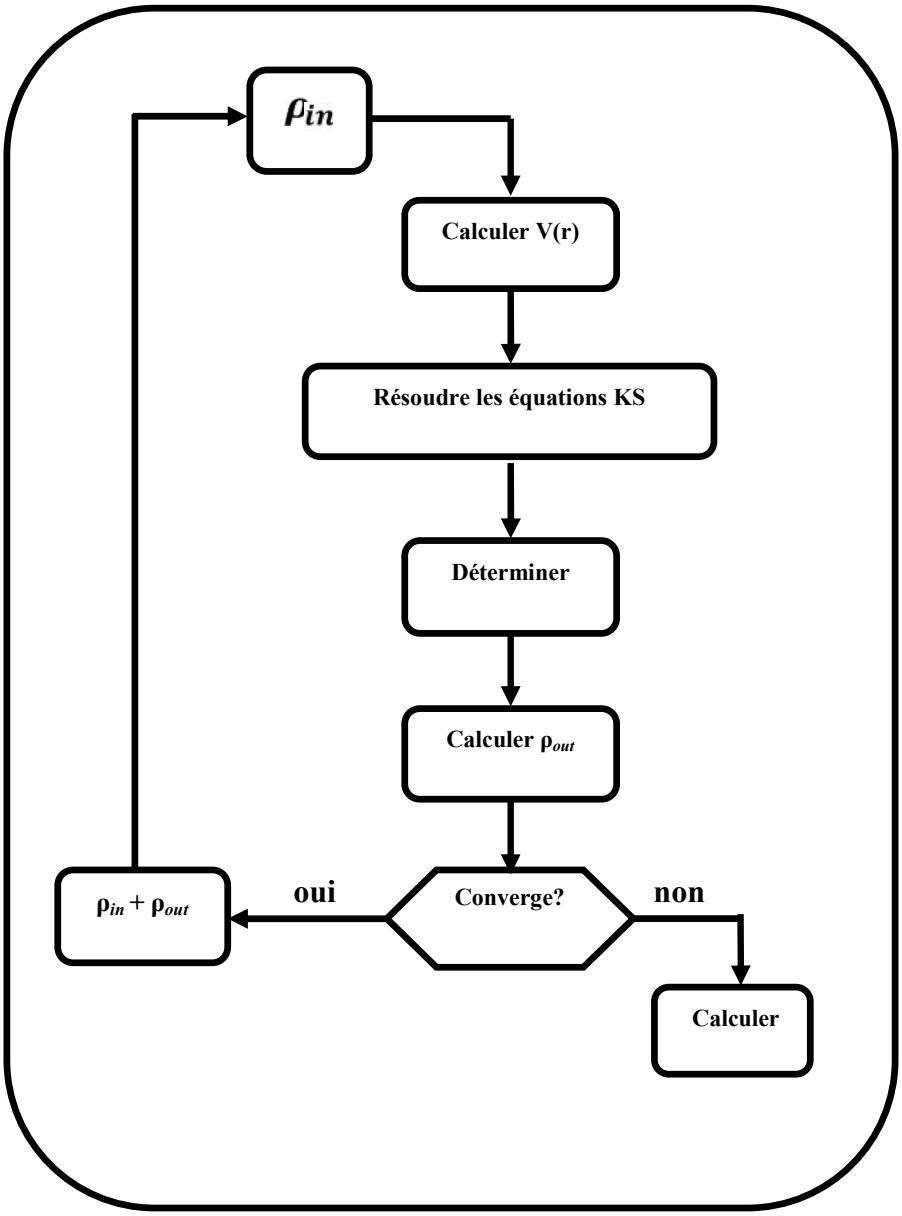


Figure II.1 : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.1.8 Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées

II.1.8.1 Introduction

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

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

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

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

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

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

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

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

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

II.1.8.2 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater **[24]**, **[28]**, **[29]**. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

II.1.8.2.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

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

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

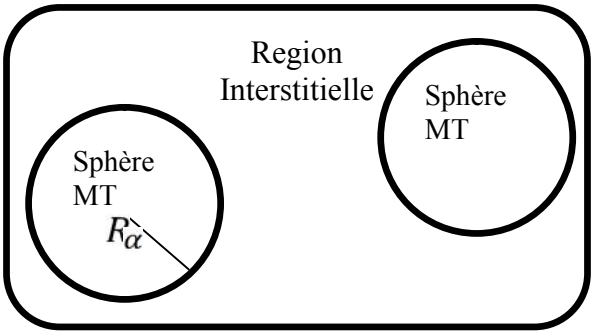


Figure II.2 : Potentiel « Muffin-Tin » (MT)

Alors la fonction d'onde ϕ (r) est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \qquad \text{I.32}$$

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

$$\left\{-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r)-E_l\right\} rU_l(r) = 0 \qquad \text{I.33}$$

Où :

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

E_l : représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par **(I.2)** sont orthogonales à tout état propre du cœur mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère **[26]** comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2\frac{d^2r.U_1}{dr^2} - U_1\frac{d^2rU_2}{dr^2} \qquad \text{I.34}$$

Où :

U_1 et U_2 : sont des solutions radiales pour les énergies E_1et E_2.

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation **(I.3)** et en l'intégrant par parties.

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

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

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)}\sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha)Y^*_{lm}(K + G) \qquad \text{I.35}$$

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

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

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation **(I.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 muffin-tin, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par *Koelling* **[29]** et par *Andersen* **[26]**. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Psi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.1.8.2.2. Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères muffin-tin sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW **(I.3)** et la fonction $UY_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right] rU_l(r) = rU_l(r) \qquad \text{I.36}$$

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

$$\Psi(r)=\begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{G} C_G e^{i(G+K).r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm}U_l(r) + B_{lm}U_l(r)\right]Y_{lm}(r) & r< R_\alpha \end{cases} \qquad \text{I.37}$$

Où :

Les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $U_l(r)$ 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.

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)U_l(E, r) + O[(E - E_l)^2] \qquad \text{I.38}$$

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

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

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

II.1.8.2.3. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

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

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

II.1.8.2.4. Développement en orbitales locales

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

II.1.8.3. La méthode LAPW+LO

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

$$\Phi_{lm} = \left[A_{lm}U_l(r,E_{1l}) + B_{lm}U_l(r,E_{1l}) + C_{lm}U_l(r,E_{2l})\right]Y_{lm}(r) \qquad r < R_\alpha \qquad \text{I.39}$$

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

II.1.8.4. La méthode APW+lo

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

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

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \dfrac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm}U_l(r)Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \qquad \text{I.40}$$

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

$$\phi(r)=\begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \left|A_{lm}U_l(r,E_l) + B_{lm}U_l(r,E_l)\right| Y_{lm}(r) & r< R_\alpha \end{cases} \qquad \text{I.41}$$

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 3*d* des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW **[35].**

II.1.8.5. Le concept de la méthode FP-LAPW

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

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

$$\phi(r)=\begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r)Y_{lm}(r) & r< R_\alpha \end{cases} \qquad \text{I.42}$$

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

$$\phi(r)=\begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r)Y_{lm}(r) & r< R_\alpha \end{cases} \qquad \text{I.43}$$

Références

1. M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. **87**, 457 (1927).

2. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).

3. D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos.Soc.**24**,89 (1928).

4. V. Fock, Z. Phys. **61,** 126 (1930) ;ibid **62,** 795 (1930).

5. W. Kohn L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).

6. E. Wigner, , *Phys. Rev.* **46**, 1001 (1934).

7. D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).

8. J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).

9. L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C **4**, 2064 (1971).

10. J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).

11. J. P. Perdew, M. Levy, Phys. Rev. Lett. 51, 1884 (1983).

12. L. J. Sham, M. SchlÄuter, Phys. Rev. Lett. 51, 1888 (1983).

13. J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C.Fiolhais, *Phys. Rev.* B **46**, 6671 (1992).

14. J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

15. J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **33**, 8800 (1986).

16. J. P. Perdew in '*Electronic Structure of Solids*', Academie Verlag, Berlin, 11(1991).

17. E. H. Lieb, F. Y. Wu, Phys.Rev. Lett. **20**, 1445 (1968).

18. D. Singh and L. Nordstrom, planes waves, pseudopotentiels and the LAPW method, second edition, Springer (2006).

19. V. Antonov, B.Harmon énd A. Yarekon, Electronic structure and magneto-Optical Properties of Solids.Kluwer Academic Publishers (2004).

20. F. Bloch, Z. Phys. **52**, 555(1928).

21. J. C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).

22. C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).

23. J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).

24. J. Korringa, Physica **13**, 392 (1947).

25. F. S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. **124**, 1786 (1961).

26. O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).

27. D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).

28. D. J. Singh, Phys. Rev. B **44**, 7451 (1991).

29. S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B **42**, 8858 (1990).

30. T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F **5**, 661 (1979).

31. D. Singh, *Phys. Rev.* B **43**, 6388 (1991).

32. D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B **43**, 1441 (1991).

33. D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B **46**, 5849 (1992).

34. E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. **114**, 15 (2000).

35. G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. **64**, 195134 (2001).

36. D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **212**, 662 (1979).

III.1. Détail de calcul :

Dans notre travail, nous avons étudié des matériaux Heusler Ti_2VZ (Z= Ge, Sn, et Pb) en utilisant la méthode hybride basées sur les ondes planes augmentées linéarisées en ajoutant des orbitales locales *(*FP-(L) APW+lo*)* avec le potentiel total.

Cette méthode de premiers principe basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) **[1]** est implémentée dans le code Wien2k **[2]**. Nous avons utilisé l'approximation GGA-PBE tel que développé par (Perdew, Burk et Ernzerhorf) **[3]** pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation. Pour toutes les autres ondes

partielles, l'arrangement de LAPW est employé. La résolution des équations de Kohn et Sham est effectuée en deux étapes : l'initialisation et le cycle auto-cohérent.

L'initialisation se présente sous une série de programmes qui génèrent des fichiers d'entrée dans le but de définir une densité de départ, qui est utilisée par la suite dans le cycle auto-cohérent pour la détermination du potentiel et ainsi la résolution de l'équation de Schrödinger qui donne les valeurs propres et les fonctions propres. En suite, une nouvelle densité est générée à partir des fonctions propres calculées. Ce cycle est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. En outre, les calculs spin polarisés sont réalisés avec deux différentes densités de spin haut et de spin bas, ce qui implique la résolution de deux séries d'équations de Kohn-Sham d'une particule simple de façon auto-cohérente.

Dans nos calculs, nous avons traité les états **Ti** : [Ar] $3d^2$ $4s^2$, **V** : [Ar] $3d^3$ $4s^2$, **Ge** : [Ar] $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^2$, **Sn** :[Kr] $4d^{10}$ $5s^2$ $5p^2$ et **Pb** : [Xe] $5d^{10}$ $6s^2$ $6p^2$. Les valeurs des rayons muffin-tin utilisées dans le calcul sont de 1.8, 1.75, 1.9, 2.2 et 2.1 pour les atomes respectivement. En plus, nous avons considéré le produit Rmin * Kmax égale à 9 d'où Rmin représente le plus petit rayon muffin tin et Kmax le cutt-off des ondes planes. Ce produit détermine les fonctions de base ou la taille de la matrice, et le nombre des points « k » utilisés dans l'intégration de la première zone de Brillouin. En fin le nombre de points spéciaux dans la zone de Brillouin opté dans le calcul est de 256 k-pointsNous avons calculé le paramètre de réseau et le module de compressibilité en utilisant l'équation d'état de Murnaghan **[4]** donnée par l'équation suivante :

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

où B et B' sont le module de compressibilité et sa première dérivée, respectivement. B est donné par l'équation suivante:

$$B = V\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

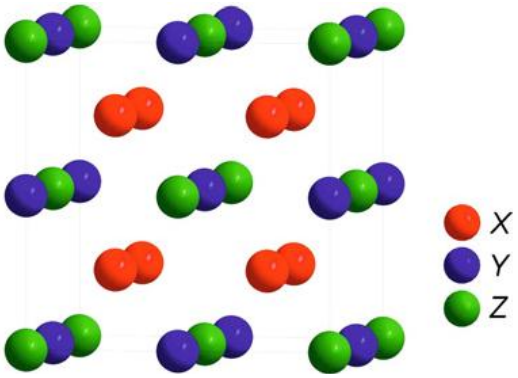
et *B'* est déterminé par :

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

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe E_{tot} (a).

III.2 Structure cristalline

Les composés Heusler (X_2YZ) cristallisent dans la structure cubique de type Cu_2MnAl ($L2_1$) avec le group d'espace 225 ($Fm\bar{3}m$), dans lequel le réseau est constitué de quatre sous-réseaux cfc qui s'interpénètrent dont deux sont occupés par X. Les atomes X occupent la position Wyckoff 8c (1/4, 1/4, 1/4), les atomes Y et Z sont situés respectivement à 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2). Un réseau de type rock salt est formé par l'élément le moins et le plus électropositif (Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments sont coordonnés octaédriquement. D'autre part, tous les sites tétraèdres sont occupés par X (voir chapitre I). Cette structure peut aussi être comprise comme un sous-réseau de type zinc blende, construit par un X et Z, le second X occupe les trous tétraédriques restants, alors que Y est situé dans les sites octaédriques. Ces relations sont illustrées dans la **figure III.1**.



La structure de type Cu_2MnAl

Fig.III.1 : la structure zinc blende et leurs relation avec la structure Heusler.

Une classe intéressante d'alliages Heusler est celle des alliages Heusler ferrimagnétiques à base de Mn qui a reçu une attention considérable dans les études théoriques, cette classe est de type Mn_2YZ, où Y = Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn, et Z représente les éléments du groupe III, IV ou V de le tableau périodique **[5-16]**. Ces matériaux sont beaucoup plus souhaitables que l'autre classe des alliages ferromagnétiques dans des applications magnéto-électroniques **[14]**. Ceci est principalement dû à la compensation interne des spins menant à une petite valeur du moment magnétique total dans ces systèmes qui peut offrir des avantages supplémentaires.

En effet, ils ne donnent pas lieu à de forts champs parasites dans les appareils et sont moins affectés par les champs magnétiques externes.

Parmi les alliages Heusler de type Mn_2YZ, nous avons le Mn_2VAl qui fut le premier à être proposé comme un semi-métal ferrimagnétique (HMF) et a été étudié en détail expérimentalement et théoriquement **[15]** et **[16]**. Plus tard, les structures de bande ont été étudiées dans la série d'alliages de type Mn_2VZ (Z = Al, Ga, In, Si, Ge, et Sn) **[17]**.

Dans ce travail, nous présentons les résultats de notre étude ab-initio sur les propriétés mécaniques, magnétiques et électroniques de la série des matériaux ternaires ferrimagnétiques Ti_2VZ (Z= Ge, Sn, et Pb).

III.3. Enthalpies de formation :

L'enthalpie de formation d'un cristal ΔH_{form} est définie comme étant la différence entre l'énergie du cristal et la somme des énergies des éléments constituants ce cristal dans leurs états standards (un corps est dit à l'état standard lorsqu'il est pur, non mélangé et dans son état

physique le plus stable). Afin de déterminer la stabilité thermodynamique et estimer la possibilité de synthétiser ces alliages, l'enthalpie de formation peut être calculée en utilisant la relation suivante:

$$\Delta H'_{form}(X_2YZ) = E_{Tot}(X_2YZ) - [2\,E_{Tot}(X) + E_{Tot}(Y) + E_{Tot}(Z) \quad \text{.....(1)}$$

où $E_{Tot}(X_2YZ)$est l'énergie totale des composés présents dans la phase $L2_1$, et $E_{Tot}(X)$, $E_{Tot}(Y)$ et $E_{Tot}(Z)$ sont les énergies totales calculées (par atome à T= 0 K) des atomes dans leurs états standards.

Les valeurs des enthalpies de formations pour les alliages étudiés sont représentées dans le tableau III.1. Nous pouvons constater que les enthalpies de formation prennent des valeurs négatives, pour tout les composés étudiés, calculées à partir de l'équation (1), ce qui signifie l'existence et la stabilité et qu'il est possible de synthétiser ces alliages expérimentalement.

Tableau III.1 : Les valeurs des enthalpies de formation pour Ti_2VZ (Z= Ge, Sn, et Pb).

Composés	ΔH_{form} **(eV\ atomes)**
Ti_2VGe	-1.088
Ti_2VSn	-1.952
Ti_2VPb	-1.235

III.4. L'optimisation structurale et les propriétés magnétiques :

III.4.1. Propriétés structurales :

L'étape fondamentale dans tout calcul c'est la détermination des structures d'équilibre. Le volume d'équilibre V_0 (et donc la constante du réseau a), le module de compressibilité B ainsi que la première dérivée du module de compressibilité B'. Le calcul de l'énergie totale comme fonction du volume en faisant varier le paramètre de maille, nous donne accès aux propriétés d'équilibre statiques mentionnées ci-dessus. L'optimisation de la géométrie de l'énergie du cristal pour la structure cubique est calculée pour une grille de valeurs de volume V, chaque point de la grille impliquant la minimisation par rapport à la géométrie interne des cellules. La géométrie de l'équilibre, le module de compressibilité et l'équation d'état sont alors obtenus en fournissant les courbes E(V).

Pour déterminer le paramètre de maille d'équilibre et trouver comment l'énergie totale varie en fonction de ce paramètre, nous avons effectué des optimisations structurelles sur les alliages intermétalliques pour les deux séries pour deux états à la fois, l'état non magnétique (NM) et l'état ferrimagnétique (FM) pour pour les trois matériaux Ti_2VGe, Ti_2VSn et Ti_2VPb,

en utilisant l'approximation du potentiel d'échange et de corrélation GGA « approximation du gradient généralisé ». Les résultats obtenus par la méthode FP-LAPW indiquent que les différences d'énergies totales obtenues E_{NM}-E_{FM} sont respectivement les suivantes: 134, 147, et 150 mRy pour Ti_2VGe, Ti_2VSn et Ti_2VPb, montrant que ces composés sont stables dans la phase ferrimagnétique. Du point de vue de la littérature, Il est convient de noter que la différence d'énergie entre les états FM et NM dans leurs paramètres de maille d'équilibre augmente avec le nombre atomique des atomes de Z. Cela signifie que atome Z joue un rôle très important dans la stabilisation de l'état FM.

à notre connaissance, nous sommes les premiers à avoir établi l'ordre d'existence des phases magnétiques en utilisant une approche *ab-initio*, basée sur l'approximation GGA.

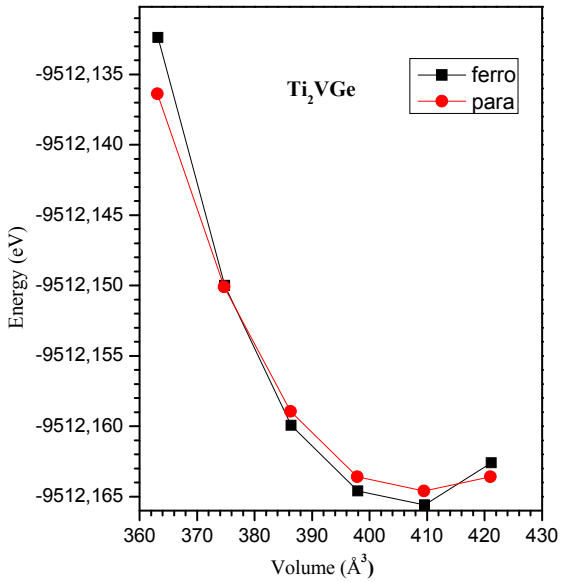


Figure.III.2 : Variation du volume ($Å^3$) en fonction de l'énergie totale (eV) pour le composé Ti_2VGe obtenue avec l'approximation GGA pour la configuration FM et NM.

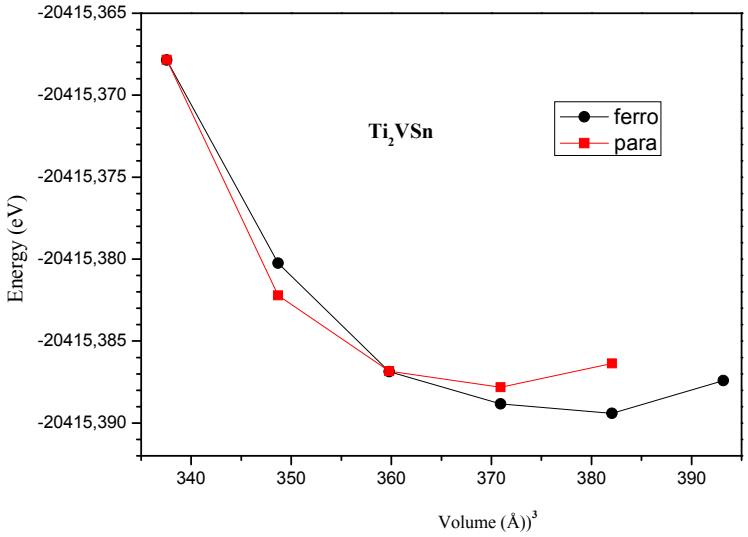


Figure.III.3 : Variation du volume ($Å^3$) en fonction de l'énergie totale (eV) pour le composé Ti_2VSn obtenue avec l'approximation GGA pour la configuration FM et NM.

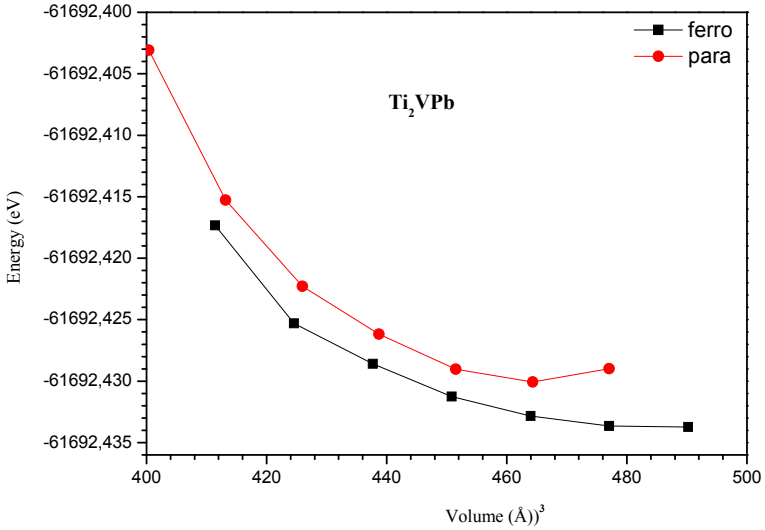


Figure.III.4 : Variation du volume ($Å^3$) en fonction de l'énergie totale (eV) pour le composé Ti_2VPb obtenue avec l'approximation GGA pour la configuration FM et NM.

Les constantes d'équilibre du réseau, les modules de compressibilité B et ses première dérivées, B' ainsi que l'énergie de cohésion pour les trois cristaux étudiés obtenus par la GGA sont donnés dans le tableau III.1. Les propriétés structurales sont présentées et comparées à d'autres résultats théoriques et données expérimentales.

Tab. III.2: Propriétés d'équilibre: paramètre de maille, a; module de compressibilité B ; première dérivée du module compressibilité, B'; et l'énergie de cohésion via la GGA et la.

	Ti_2VGe	**Ti_2VSn**	**Ti_2VPb**
a (Å)	6.06,	6.24,	6.42,
Theo	6.068[5],	/	/
Exp	6.05[10]	/	/
B (GPa) :	146.38,	105.33	128.61
Theo	/	/.	/
Exp	/	/	/
Ecoh (eV):	-20758.958	-21295.678	-34863.899
Theo	/	/	/
Exp	/	/	/

Selon nos connaissances, il n'existe pas de travaux expérimentaux explorant le module de compressibilité de ces composés. Les valeurs calculées de la constante de réseau pour Ti_2VGe, Ti_2VSn et Ti_2VPb sont respectivement 6.06 Å, 6.24 Å et 6.42 Å en utilisant la GGA. Ces valeurs sont en bon accord avec les données expérimentales et d'autres valeurs théoriques **[18]**. Les résultats obtenus par la méthode FP-LAPW indiquent que nos valeurs théoriques calculées par la GGA surestiment légèrement la constante de réseau d'équilibre d'environ 0.149 %, pour le Ti_2VGe, par rapport à celles trouvées expérimentalement.. En outre, en comparaison aux propriétés théoriques rapportées par S. Ağduc et al. **[18]** et C. M. Li et al. **[19]**, il est intéressant de constater que nos calculs des paramètres de maille par la fonctionnelle GGA-PBE sont plus proches de façon inattendue des résultats expérimentaux. D'autre part, les géométries prédites par nos calculs FP-LAPW sont raisonnablement proches des valeurs prédites par les calculs tight binding de la Réf. **[20]**.

Concernant les modules de compressibilité, jusqu'à maintenant nous n'arrivons pas à trouver des valeurs expérimentales ou des calculs théoriques de modules de compression et sa dérivée première pour comparer nos calculs pour les trois composés Ti_2VGe, Ti_2VSn et Ti_2VPb. On peut conclure que le Ti_2VPb est le matériau le plus dur en comparaison avec les deux autres matériaux.

Nous remarquons que le paramètre de réseau augmente avec le numéro atomique de l'élément Z, contrairement au module de compressibilité

Il faut aussi signaler que les paramètres de maille des alliages étudiés suivent une dépendance linéaire avec le rayon atomique de l'élément Z avec un coefficient de corrélation de r = 0,97, comme nous pouvons le remarquer dans la figure III.6.

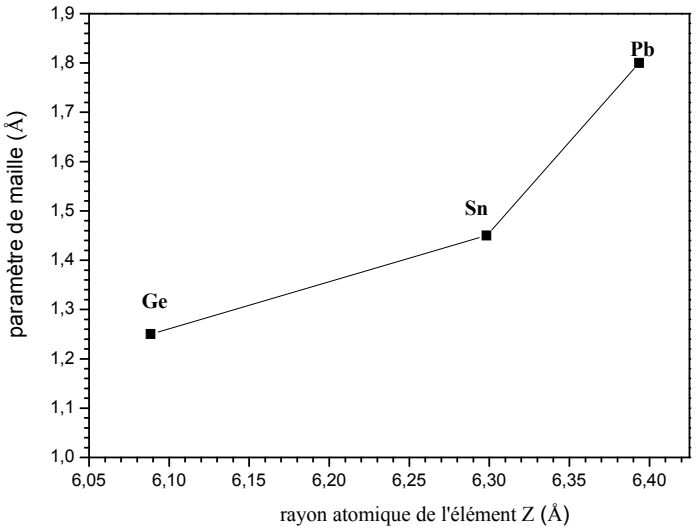


Figure III.5 : Dépendance du paramètre de maille (a) en fonction du rayon atomique de l'élément Z pour ces matériaux Ti_2VZ

Dans le présent travail, nous avons calculé aussi l'énergie de cohésion des composés Ti_2VZ (z=Ge, Sn, et Pb) à partir de la différence entre l'énergie totale des cellules primitives calculées aux constantes de réseau d'équilibre, et l'énergie atomique calculée pour les configurations d'état fondamental de Ti, V, Ge, Sn et Pb suivant l'équation suivante :

$$E_{coh}=(2E_{atom}^{Ti}+E_{atom}^{V}+E_{atom}^{Z}) - E_{Tot}(Ti_2VZ) \quad (1)$$

Les énergies de cohésion obtenues pour Ti_2VGe, Ti_2VSn et Ti_2VPb calculées en utilisant l'approximation GGA sont regroupées dans le tableau III.1. On remarque que la structure cristalline de Ti_2VPb est la plus stable en comparaison avec celles des Ti_2VGe et Ti_2VSn.

III.4.2. Propriétés magnétiques :

Comme vous connaissez, le moment magnétique est un facteur très important lors d'une étude des propriétés magnétiques d'un matériau, car il nous informe sur le taux du champ magnétique que le matériau possède ou les éléments qu'ils le constituent, pour cela il est important d'étudier le comportement des moments magnétiques des spins dans les composés Ti_2VZ (Z=Ge, Sn, et Pb), donc nous avons listés dans le tableau III.2 les moments magnétiques totaux et partiels calculés avec spin polarisé dans les sphères muffin-tin et dans les sites interstitiels.

Tab. III.3 : les moments magnétiques totaux et partiels calculés pour Ti_2VZ (Z=Ge, Sn, et Pb).

	Ti_2VGe	Ti_2VSn	Ti_2VPb
μ_{tot} :	1.18 ,	0.93,	1.006,
Theo	, 1.21[22]	, /	/
Exp	1.54[23]	/	/
μ_{Ti}:	0.21,	0.03,	-0.02
Theo	/	/	/
Exp	/	/	/
μ_V:	1.06	0.73, /	0.97
Theo	/	/	/,
Exp	/	/	/
μ_Z:	-0.003	-0.005	-0.002
Theo	/	/	/
Exp	/	/	/

Galanakis et al. **[21]** ont montrés que dans le cas des alliages Heusler semi-métalliques, le moment magnétique total suit une relation bien définie dite règle de Slater

Pauling $M_T=N_v$-18, où N_v est le nombre total des électrons de valence, même pour les composés contenant moins de 24 électrons tels que les alliages étudiés dans notre travail.

Ti_2VGe, Ti_2VSn et Ti_2VPb possèdent des moments magnétiques totaux de 1.18 μB, 0.93 μB, 1.006 μB, respectivement. Ces valeurs sont réparties au niveau des différents atomes (tableau III.2). Pour le matériaux Ti_2VGe le moment magnétique total calculé par l'approximation GGA surestime légèrement la valeur expérimentale d'environ (8.44%). Les donnés théoriques de E. Şaşıoğlu et al **[22]** Y. Kurtulus et al **[23]** sont conforme à nos résultats. L'analyse de la distribution des densités de spin dans la structure indique que le moment magnétique est localisé principalement d'une façon inattendue au niveau de l'atome de Valadium qui est un élément non magnétique avec les valeurs suivantes 1.06 μB 0.73 μB 0.97 μB, alors que les atomes proches voisins Ge, Sn et Pb possèdent les moments magnétiques suivants : -0.003 μB ,-0.005 μB -0.002 μB dans Ti_2VGe, Ti_2VSn et Ti_2VPb avec GGA respectivement, on constatons que le moment magnétique augmente considérablement dans les trois matériaux, le moment magnétique partielle de l'atome de Titane reste inchangé, tandis qu'une forte variation relative apparaît dans la valeur des moment magnétique partielle de Z atomes.

III.5 Calcul des Propriétés élastiques

III.5.1 Méthode de calcule

Nous avons calculé les constantes élastiques à partir de l'énergie totale selon la méthode développée par Thomas CHARPIN et implémentée dans le code WIEN2k **[2]**. Les constantes élastiques exigent la connaissance de la courbe de l'énergie en fonction de la déformation de la maille élémentaire. Les matériaux à structure cristalline cubique possèdent trois constantes élastiques indépendantes : C_{11}, C_{12} et C_{44}. Donc, un ensemble de trois équations est nécessaire pour les calculer.

La première équation implique le calcul du module de compressibilité B, qui est relié aux constantes élastiques par la formule suivante **[24]**:

$$B = \frac{1}{3}\left(C_{11} + 2C_{12}\right)$$

La seconde implique l'application d'un tenseur de contraintes tétragonales à volume conservé pour calculer C_{11}-C_{12} données par l'expression suivante :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \dfrac{1}{(1+\delta)^2} - 1 \end{bmatrix}$$

ou δ est la contrainte appliquée.

L'application de cette contrainte a un effet sur l'énergie totale à partir de sa valeur sans contrainte comme suit :

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

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

Finalement, on utilise un tenseur de contraintes rhomboédriques à volume conservé pour calculer C_{44} donné par l'expression suivante :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\delta}{.} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

Ceci change l'énergie totale à :

$$E(\delta) = E(0) + \frac{1}{6}(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})V_0\delta^2 + O(\delta^3)$$

III.5.2 Résultats obtenus

Les propriétés élastiques obtenues pour le Ti_2VGe, Ti_2VSn et Ti_2VPb dans leur structure cubique sont considérées purement prédictives car aucune donnée expérimentale ou théorique n'est disponible. A cet effet, nos résultats permettent de combler le manque d'informations sur ces matériaux. Les constantes élastiques calculées pour le Ti_2VGe, Ti_2VSn et Ti_2VPb sont données dans le tableau (III.3). C_{11} et C_{12} calculées sont très grandes parmi les constantes élastiques, ce qui indique qu'ils sont très incompressible sous contrainte uniaxiale le long de l'axe X ou Y. Le module de compressibilité calculé à partir des valeurs des constantes élastiques théoriques est également répertorié dans le tableau (III. 3), et il a presque la même valeur que celle obtenue à partir de la minimisation de l'énergie en utilisant la GGA.

Tableau III.4 : Les constants élastiques (C_{11}, C_{12}, C_{44}), le module de compressibilité (B), et le facteur d'anisotropie (A) pour Ti_2VGe, Ti_2VSn et Ti_2VPb en utilisant La GGA.

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	A
Ti_2VGe	158.12	128,41	81,28	138.31	5.47
Ti_2VSn	102.03	91,71	66,81	95.15	12.95
Ti_2VPb	107.57	139.05	74.67	125.99	5.56

Le tableau (III.3) indique également que le facteur d'anisotropie A est supérieur à un ; il en résulte que les matériaux Heusler étudiés présentent l'anisotropie élastique.

La déviation par rapport à 1 est plus grande pour le Ti_2VSn, montrant ainsi sa forte anisotropie.

A partir du tableau (III.4), les valeurs les plus élevées des modules G et E sont observées pour le composé Ti_2VPb. Rappelons, qu'un matériau ayant un module d'élasticité élevé subira une plus faible déformation. Il en résulte que le Ti_2VPb est le matériau le plus dure malgré que son module de compressibilité est inferieur à celui de Ti_2VGe, et donc de structure la plus rigide dans la série des matériaux Heusler étudiés. La dureté est une propriété très complexe, la cause est que cette dernière est plutôt macroscopique que microscopique et peut être mieux explique avec le module de cisaillement G qu'avec le module B. A notre connaissance, il n'existe pas de travaux expérimentaux ou calcul théorique pour le module de cisaillement G et le module de Young E des composés Ti_2VZ (Z= Ge, Sn, et Pb). Nous avons aussi calculé le coefficient de poisson qui caractérise la contraction de la matière perpendiculaire à la direction de l'effort appliqué. Il fait parti des constantes élastiques. Il est compris entre -1 et 0.5. Les valeurs expérimentales obtenues dans le cas d'un matériau parfaitement isotrope sont très proches de la valeur théorique (ou la valeur de Cauchy) (1/4). Pour un matériau quelconque, on obtient en moyenne 0.3.

Pour les composés étudiés, nous avons trouvé des valeurs calculées par la GGA supérieures de la valeur de Cauchy (0,25). Un matériau est fragile si le rapport B/G est inférieur ou égale à 1.75. Notre investigation montre que la valeur de B/G se trouve aussi bien dans la limite de la ductibilité que de la fragilité. Néanmoins, le Ti_2VSn, donne un rapport B/G plus grand en

fonction de la GGA, suggérant que le Ti_2VSn est le plus ductile, en utilisant GGA. De tels comportements peuvent être liés directement à l'anisotropie élastique.

Tableau III.5 : Le module de Young (E), le module de cisaillement (G), le coefficient de poisson (υ) et le rapport B/G pour Ni2MnSn, Pd2MnSn et Cu2MnSn en utilisant La GGA.

	E	**G_V**	**G_R**	**G**	ν	B/G
Ti_2VGe	114.24	54.71	29.15	41.93	0.36	3.3
Ti_2VSn	73.64	42.15	11.56	26.86	0.37	3.54
Ti_2VPb	94.86	45.20	23.81	35.51	0.37	3.65

III.6 Les propriétés électronique

III.6.1 La structure de bande :

Le Ti_2VGe, Ti_2VSn et Ti_2VPb sont des matériaux full heusler ferrimagnétique à base de valadium qui ont attiré beaucoups d'attention depuis la découverte de cette classe des matériaux. Dans cette section on présente leurs structures de bande (FIGIII6-8). Ces courbes ont été obtenues dans la configuration ferrimagnétique avec les paramètres de maille théoriques plutôt que ceux fournies par l'expérience. Cette démarche est logique dans le contexte d'un calcul de premier principe auto cohérent et permet d'une part de comparer les résultats théoriques à l'expérience d'autre coté nous avons trouvé que la phase des composés étudiés est stable pour la configuration ferrimagnétique dans la structure Hg_2CuTi. Nous représentons ainsi les structures de bandes de Ti_2VZ (Z = Ge, Sn, Pb) par les structures de bandes des états de spins majoritaires et spins minoritaires. Pour mieux montrer leur structures de bandes, on a décidé d'utilisé l'approximation MBJ-GGA pour le potentiel d'échange et de corrélation pour mieux décrire la bande interdite si se trouve.

Il est clair que les composés Le Ti_2VGe et Ti_2VPb sont des demi-métaux, tandis que Ti_2VSn est un métal c.-à-d.un ferrimagnétique ordinaire. D'après les figures **(Figure III.18, III.20** au **III.22)**, on peut dire que pour les deux ferrimagnétiques demi-métaux, le maximum de la bande de valence est au point Γ (000) et le minimum de la bande de conduction est entre W et L, ce qui induit un gap indirect de valeur 0.83eV, et 0.68 eV pour Ti_2VGe et Ti_2VPb respectivement. on remarque pour les demi-métaux Ti_2VGe et Ti_2VPb, que la bande interdite se trouve dans le canal des spin majoritaires, on peut conclut que ces matériaux obéissent la règle de Slater-Pauling, on les appelle des « demi-métaux ordinaires ».

Nous remarquons que les courbes des trois matériaux obtenues par la MBJ-GGA ont presque la même allure. Nous pouvons voir pour les trois cristaux qu'ils ont étudiés ont des bandes situées approximativement entre 0 et -6 eV fortement hybridées, qui sont principalement dues aux orbitales 3d du titane et valadium avec une légère contribution des états p de l'élément Z, pour les états de conductions sont fortement dominés par les états d pour des deux éléments Ti et V. Les principaux caractères de nos résultats sont similaires à plusieurs autres calculs de structure électronique pour les alliages Heusler semi-conducteurs **[25, 26].**

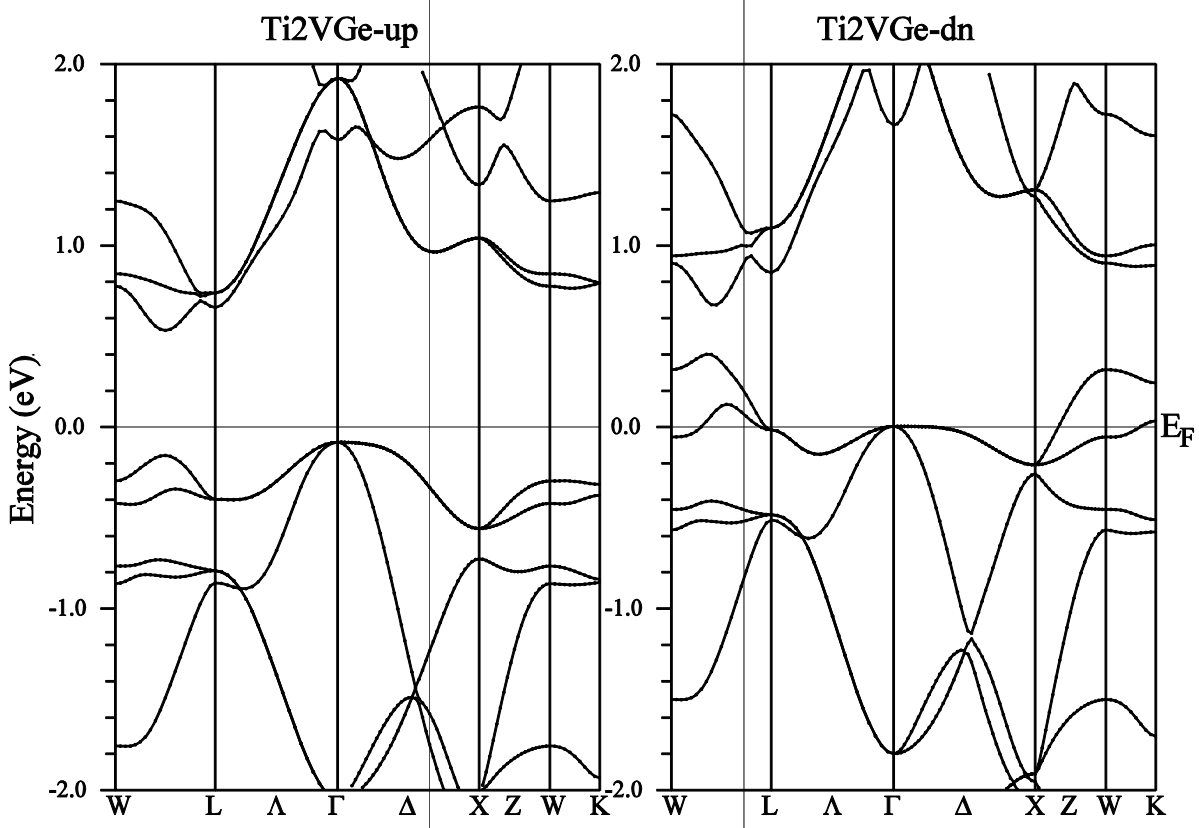


Figure III.6 : Structure de bandes de Ti_2VGe par la MBJ-GGA.

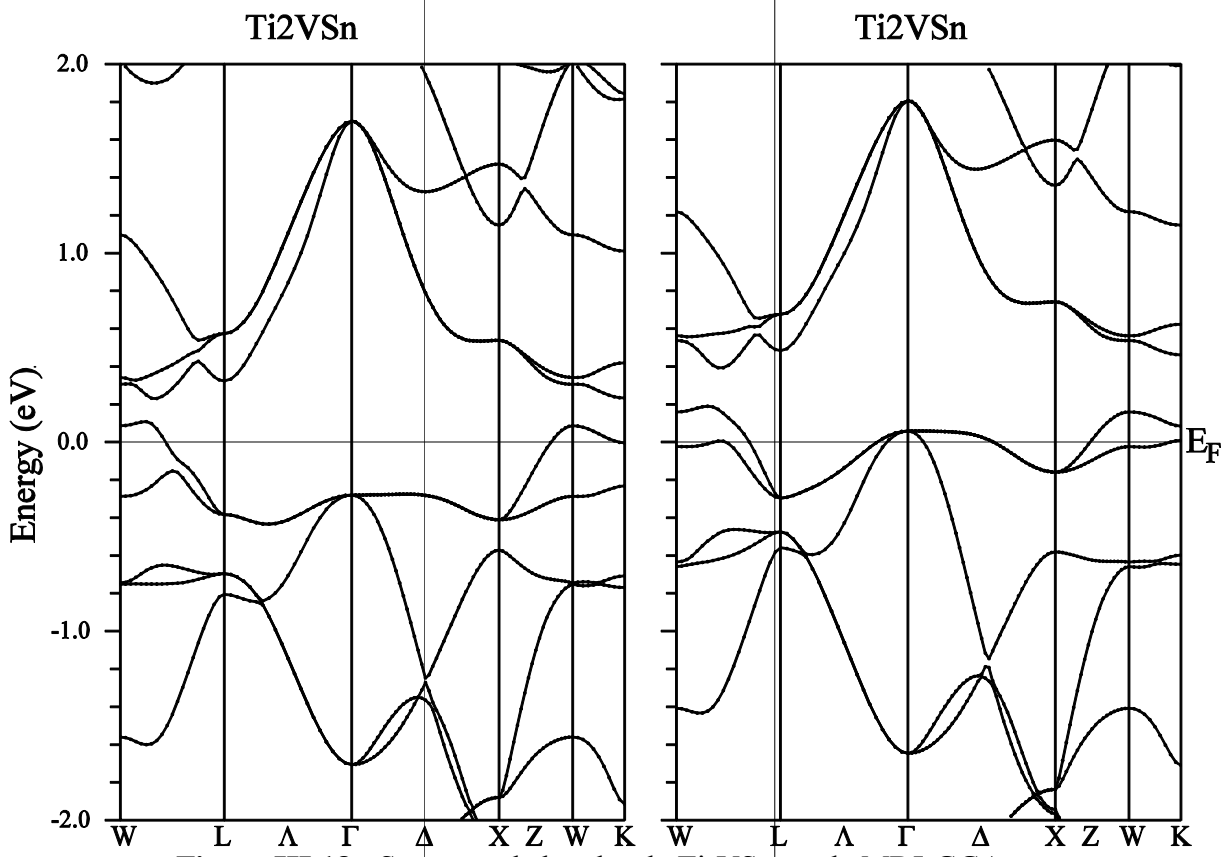


Figure III.18 : Structure de bandes de Ti_2VSn par la MBJ-GGA.

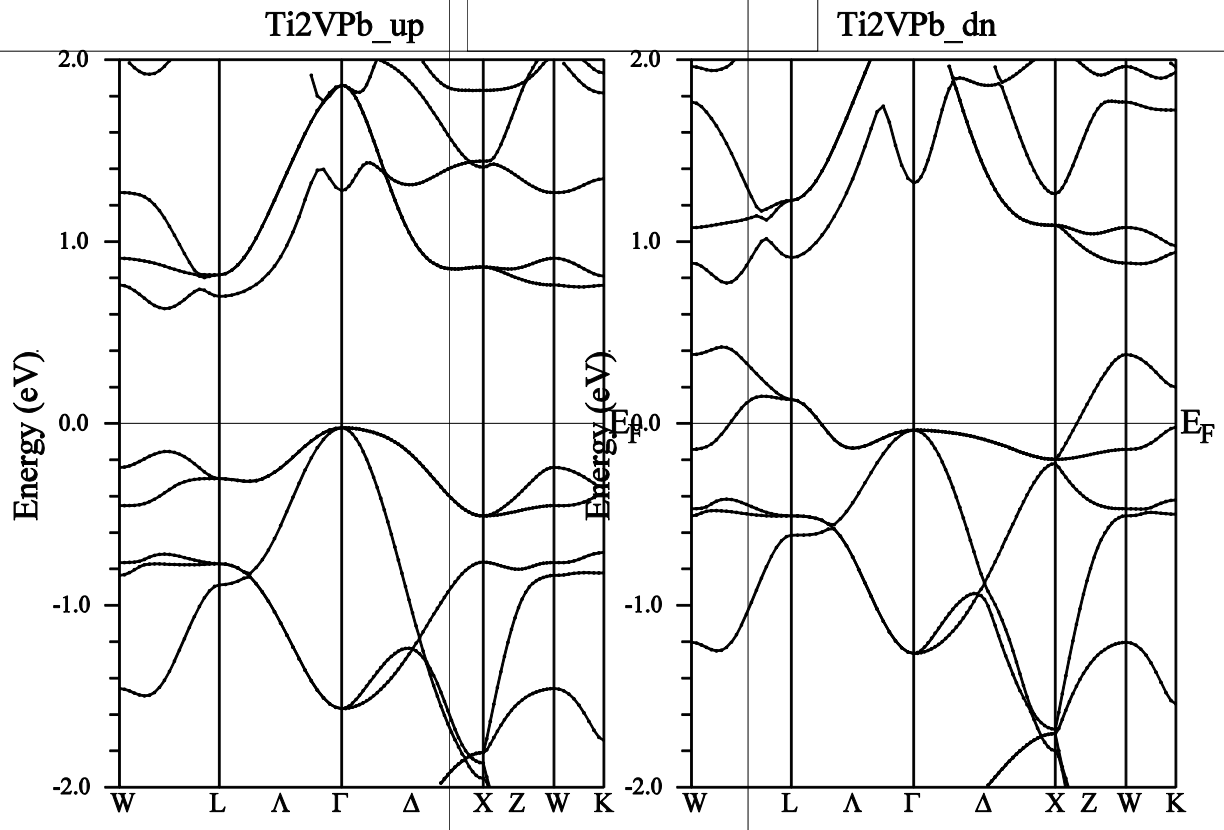


Figure III.18 : Structure de bandes de Ti_2VPb par la MBJ-GGA.

III.6.2 Densités d'états électroniques:

On peut définir le caractère des états de bande pour ces matériaux par le calcul des densités d'état totales et partielles DOS en utilisant la méthode du Tétraèdre. Les figures (III.9) présentent les densités d'état totales et partielles des trois composés étudiés Ti_2VGe, Ti_2VSn et Ti_2VPb respectivement dans la configuration ferrimagnétique en utilisant la structure Hg_2CuTi avec les paramètres de maille d'équilibre obtenues par nos calculs via la MBJ-GGA. Les contributions de densités d'états partielles caractérisent l'apport à la densité d'états totale des différentes orbitales atomiques. La structure de bande de Ti_2VZ montre une première bande de basse énergie due aux états s du Z (Z=Ge, Sn, et Pb) pour spin bas et haut comme on peut le voir sur la densité d'état partielle de la figure III.9. Un gap en énergie sépare ces niveaux des niveaux des états d des atomes Ti et V. Cependant, près du niveau de Fermi l'hybridation principale concerne les états *d* V et *d* Ti.

Il est bien clair sur les **figures (III.24** au **III.29)** que les états V présentent une structure avec deux pics (liant et antiliant), séparés par un minimum dans la DOS autour du niveau de Fermi. Les états *d* du Ti montrent trois pics, l'effet d'hybridation est fort pour les états *d* du Ti et on peut bien voir cet effet par la présence d'un grand pic au niveau de Fermi de sorte que l'on peut supposer que la DOS au niveau de Fermi est essentiellement liée à l'atome de Ti.

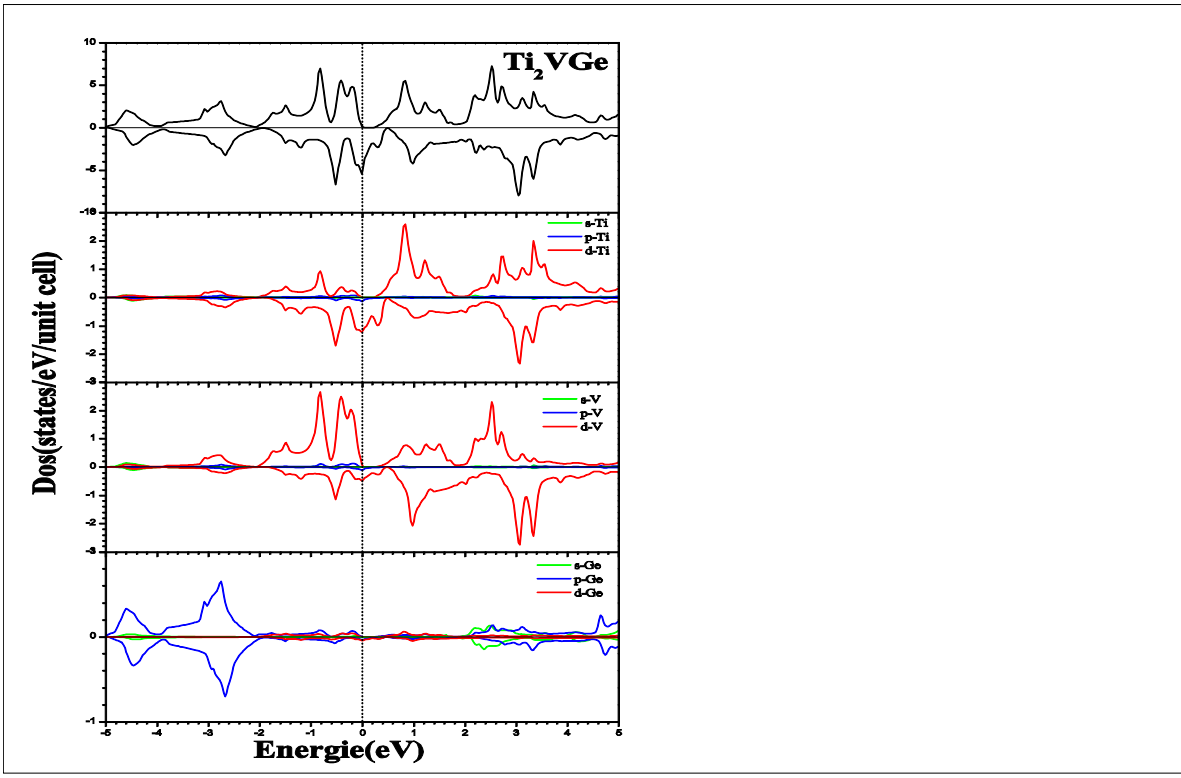


Figure III.24 : La densité d'état totale et partielle pour le Ti_2VGe calculé par la MBJ-GGA.

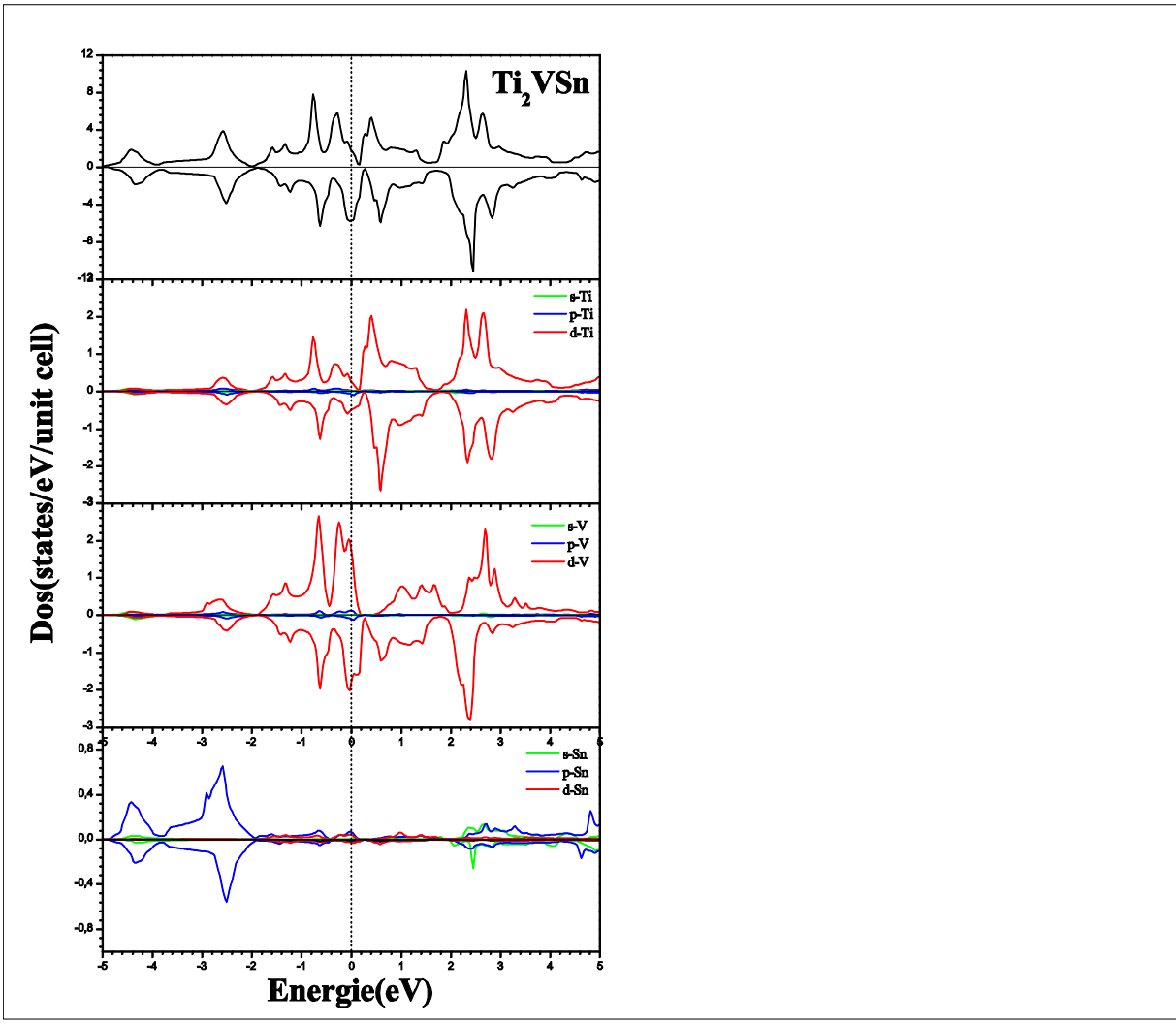


Figure III.24 : La densité d'état totale et partielle pour le Ti_2VGe calculé par la MBJ-GGA.

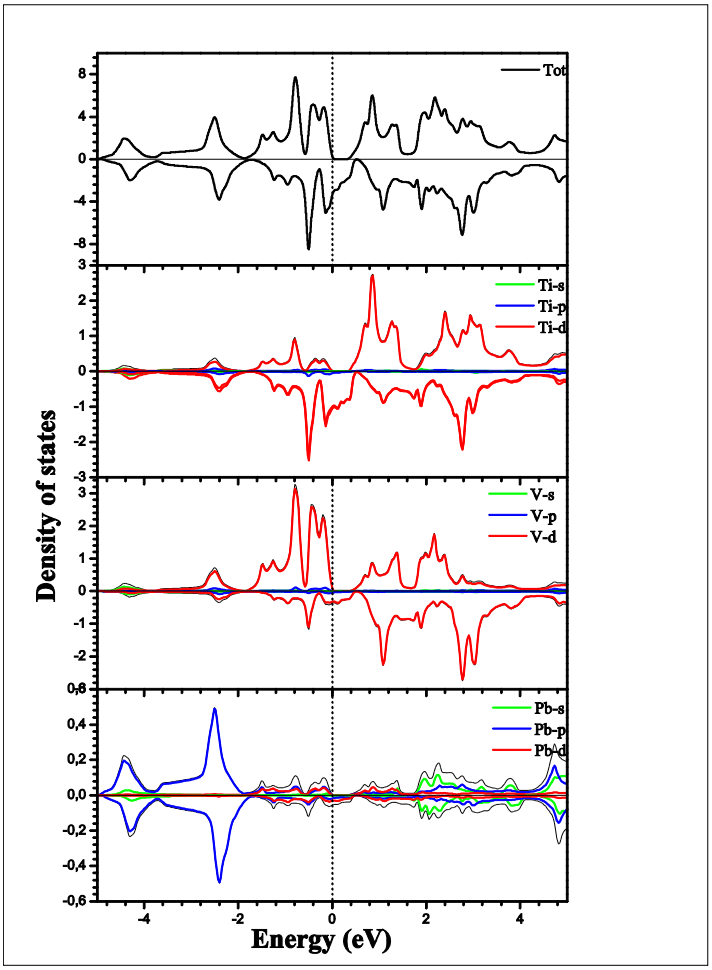


Figure III.24 : La densité d'état totale et partielle pour le Ti_2VGe calculé par la MBJ-GGA.

III.7. Etude de la structure électronique de Ti_2VZ sous pression

Jusqu'à présent, nos résultats ne concernent que les paramètres de maille d'équilibre. La question est de savoir si les alliages Ti_2VZ (Z= Ge,et Sn) présentent une semi-métallicité uniquement pour des paramètres de maille bien spécifiques et comment la polarisation de spin se comporte avec le changement du paramètre de maille.

La croissance des matériaux en couche mince devient possible par les techniques modernes. Il est connu que les semi-métaux sont habituellement préparés sous forme de couches minces pour des applications dans des dispositifs spintroniques. Leurs paramètres de mailles sont influencés par les paramètres de mailles des substrats ce qui conduit à une déviation de leurs paramètre de maille d'équilibre. Ce petit changement dans le paramètre de maille peut changer l'emplacement du gap par rapport au niveau de Fermi E_F, ce qui affecte évidemment le caractère semi-métallique **[27].** Ceci conduit aussi au changement de la polarisation de spin,

et il est donc utile d'étudier la relation entre le caractère semi-métallique et la constante de réseau pour un matériau donné. Par conséquent, nous étudions la dépendance des propriétés magnétiques et de la polarisation de spin par rapport aux constantes de réseau pour Mn2TiBi.

Dans cette partie nous allons voir le comportement des matériaux Heusler étudiés sous pression, pour ce faire toutes les conversions seront entre le volume et la pression basées sur l'équation de Murnaghan **[5]**:

$$P = \frac{B_0}{B'}\left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-B'} - 1\right] \qquad \text{(III.10)}$$

où V_0 et B_0 sont le volume et le module de compressibilité pour Ti_2VZ (Z = Ge, Sn et Pb) à pression nulle; $B_0 = dB_0/dp$; B' est la dérivée du module de compressibilité. Nous avons présenté la variation du moment magnétique total avec la pression. À partir de la Figure (III.13) on constate que le moment magnétique total décroît presque linéairement avec l'augmentation de la pression.

III.7.1.Propriétés magnétiques :

Le changement des propriétés magnétiques pour Ti_2VZ (Z = Ge, Sn et Pb) en fonctions du paramètre de maille est également indiqué dans la Figure III.1.9. On peut voir qu'un changement modéré dans le paramètre de maille n'affecte pas significativement le moment magnétique total dans cet alliage. Cependant, les moments de spins partiels de Ti, V, Ge, Sn et Pb sont très sensibles à la distorsion du réseau. Le comportement de Ti est inverse par rapport au comportement de V et Z malgré que la variation du moment magnétique de l'élément Z est négligeable devant les moments magnétiques des atomes V et Ti.
Toutes les valeurs absolues des moments magnétiques de Ti, V, Ge, Sn et Pb augmentent avec

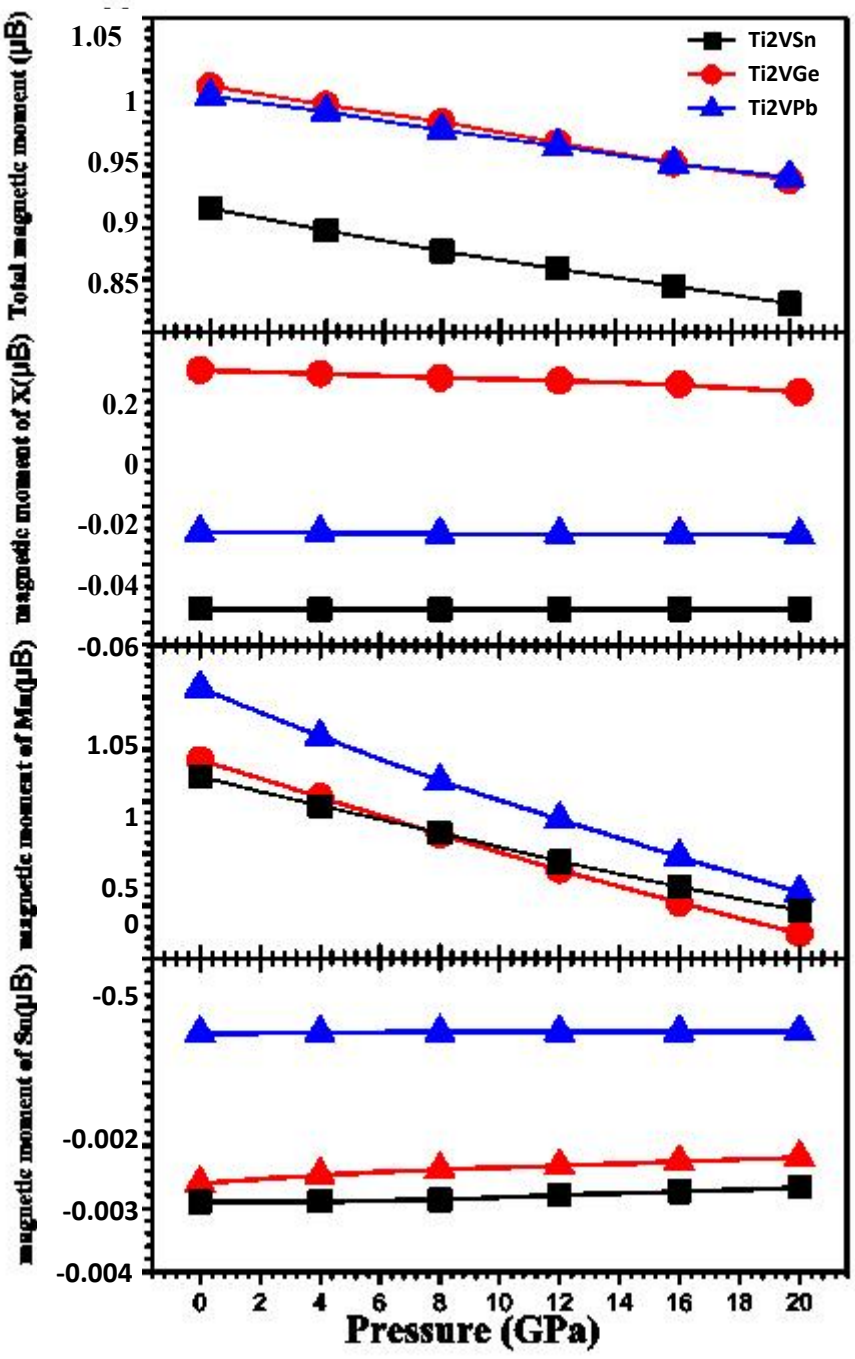


Fig. III.13 : Variation du moment magnétique totale et partielle en fonction de pression

l'augmentation des paramètres de maille. Simultanément, nous pouvons bien remarquer que le moment magnétique partiel de titane diminue avec l'augmentation de la constante de réseau afin d'obtenir le moment magnétique total presque fixe. Ceci peut être expliqué que lorsque nous élargissons le réseau, nous diminuons l'hybridation entre atomes voisins et nous augmentons leur type de caractère atomique ce qui va augmenter leurs moments magnétiques. Ce comportement est bien connu dans la plupart des alliages de Heulser **[28].**

III.7.2.Propriétés électroniques :

III.7.2.1.Structure de bande :

Dans cette étape, on a étudié l'effet de la pression sur les structures des bandes do nos matériaux étudiés pour bien voir le comportement de la bande interdite sous la distorsion. Il est net que la pression a un grand effet sur la position de la bande interdite, pour le Ti_2VSn qui porte le caractère métallique à l'équilibre, il devient un demi-métal ordinaire sous la pression avec une largeur du gap de 0.12 eV, alors qu'avec la expansion du paramètre du maille, on remarque une bande interdite dans le canal des spins minoritaires ce qui lui rend un demi-métal abnormal comme il est montré dans la figure III.12. Concernant les deux autres matériaux Ti_2VGe et Ti_2VPb, ils perdent leurs demi-métallicités sous la dilatation, tandis que la pression fait agrandir la largeur de leurs bandes interdites qui restent toujours localisées au

niveau du canal des spins majoritaires.

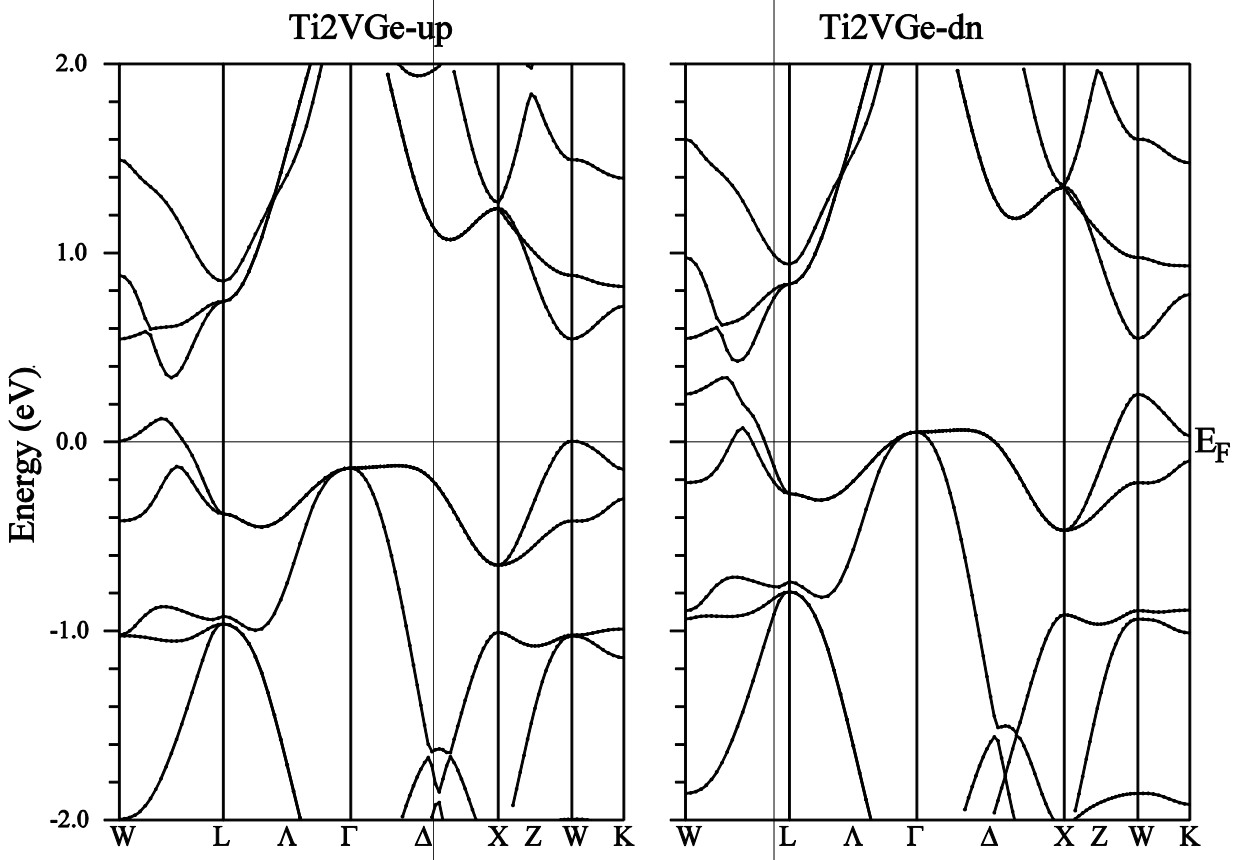


Figure III.13 : La structure de bande de Ti2VGe sous pression avec la MBJ-GGA.

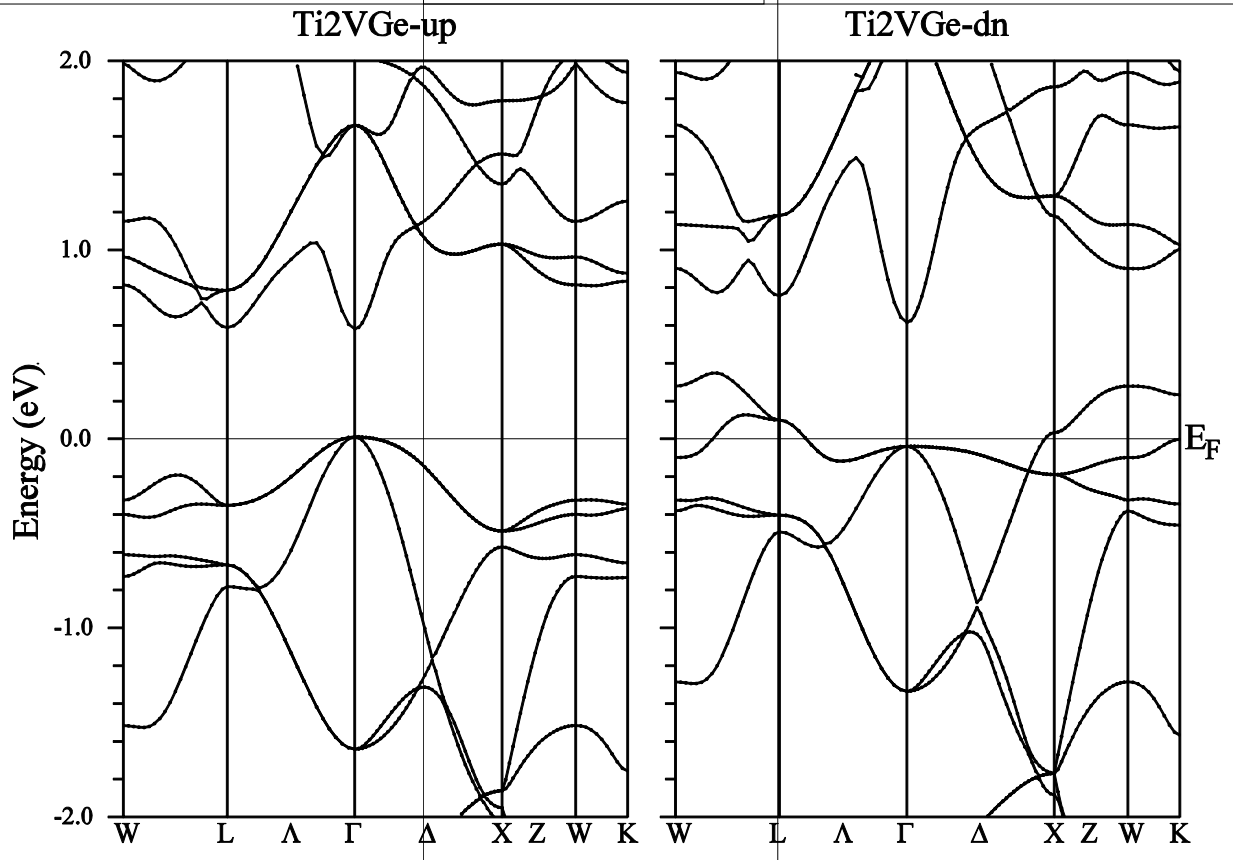


Figure III.13 : La structure de bande de Ti2VGe sous dilatation avec la MBJ-GGA.

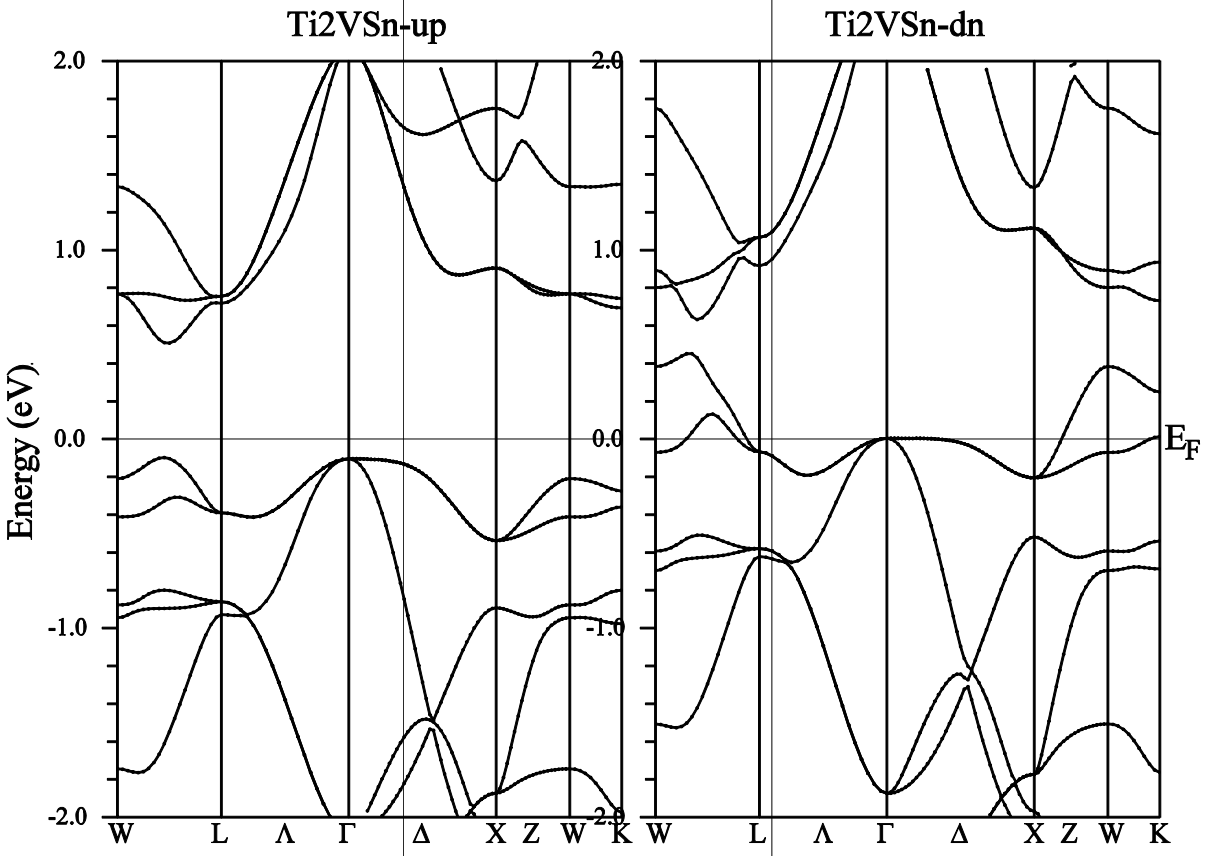


Figure III.13 : La structure de bande de Ti2VGe sous pression avec la MBJ-GGA.

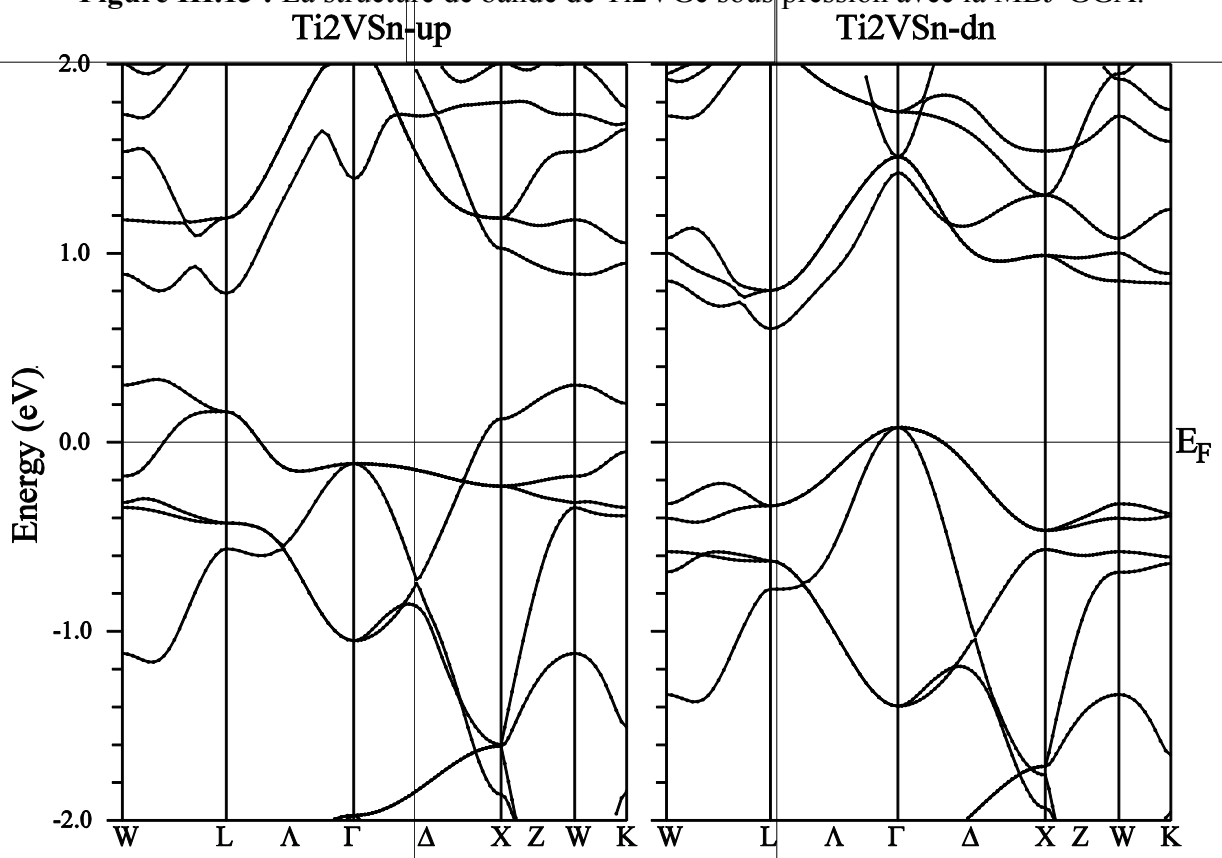


Figure III.13 : La structure de bande de Ti2VGe sous dilatation avec la MBJ-GGA.

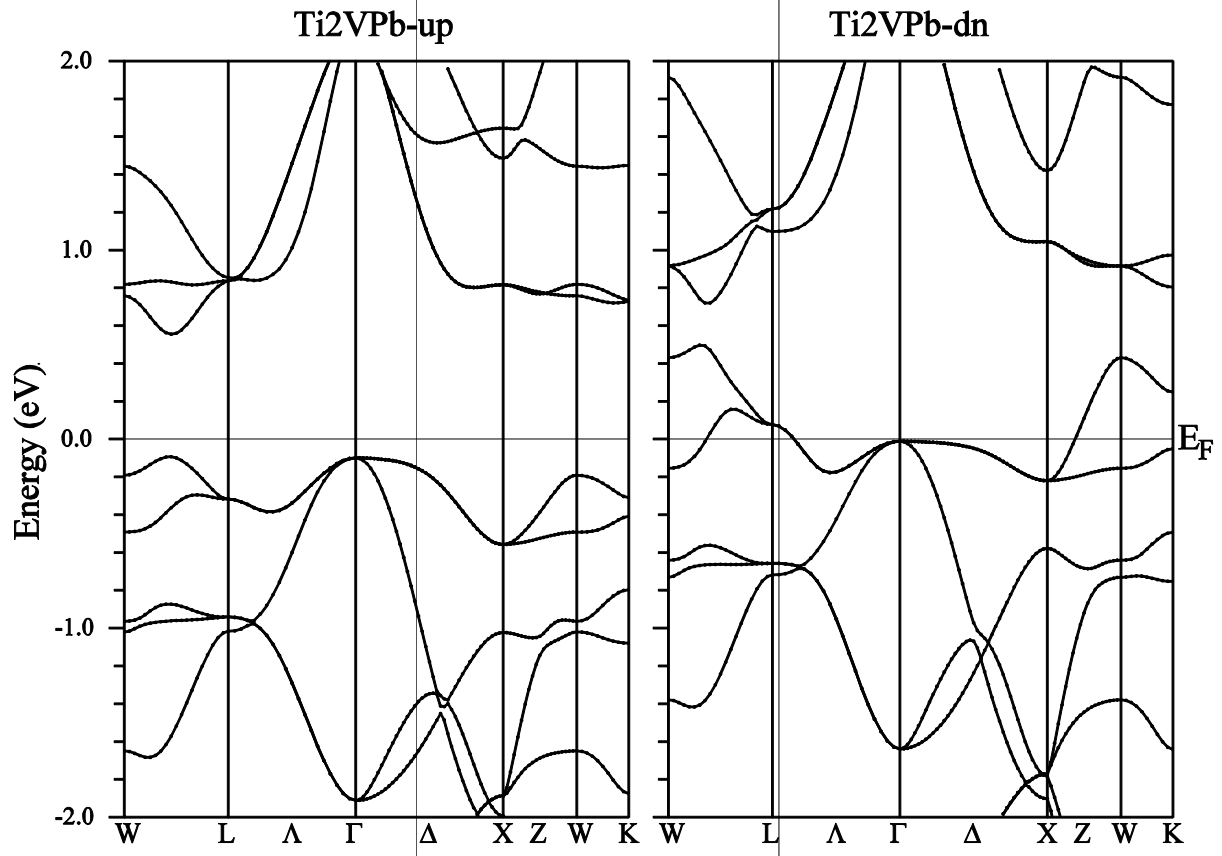


Figure III.13 : La structure de bande de Ti2VPb sous pression avec la MBJ-GGA.

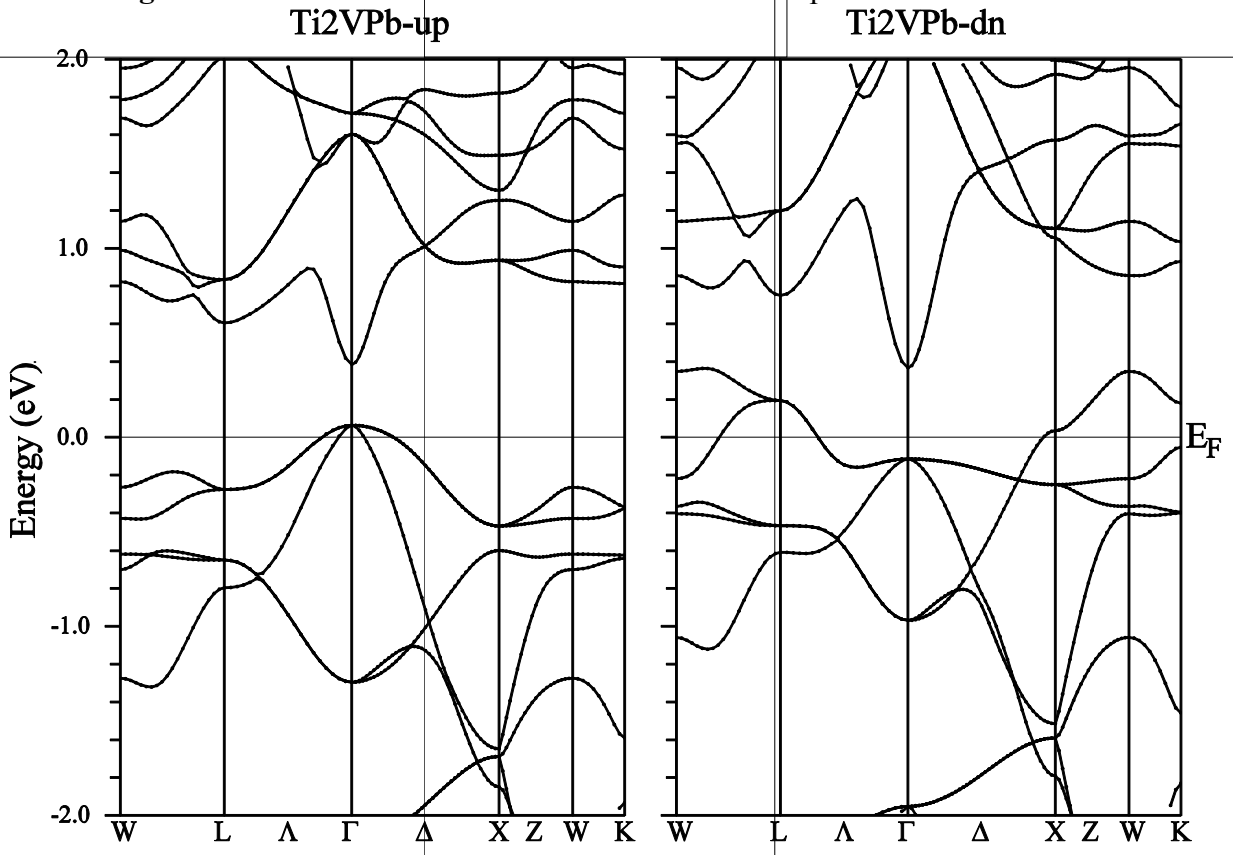


Figure III.13 : La structure de bande de Ti2VPb sous une dilatation avec la MBJ-GGA.

III.7.2.2.Densité détats :

Dans la Figure III.1.8, les DOS de Ti_2VZ (Z = Ge, Sn et Pb) pour différents paramètres de maille sont représentés. On observe un net changement de la position du niveau de Fermi de gauche à droite avec l'expansion du paramètre de maille. Tout cela conserve un rapport de polarisation de spin élevé dans l'intervalle étudié (de 5,8 Å à 6,4 Å), ce qui est favorable pour les applications techniques tels que les systèmes à couche mince.

La variation de la constante du réseau modifie l'hybridation entre les électrons des atomes différents. Cette variation engendre le changement de la largeur et de la position du gap et les électrons vont devenir plus localisée **[29],** ce qui résulte en un déplacement dans les bandes majoritaire et minoritaire par rapport au niveau de Fermi.

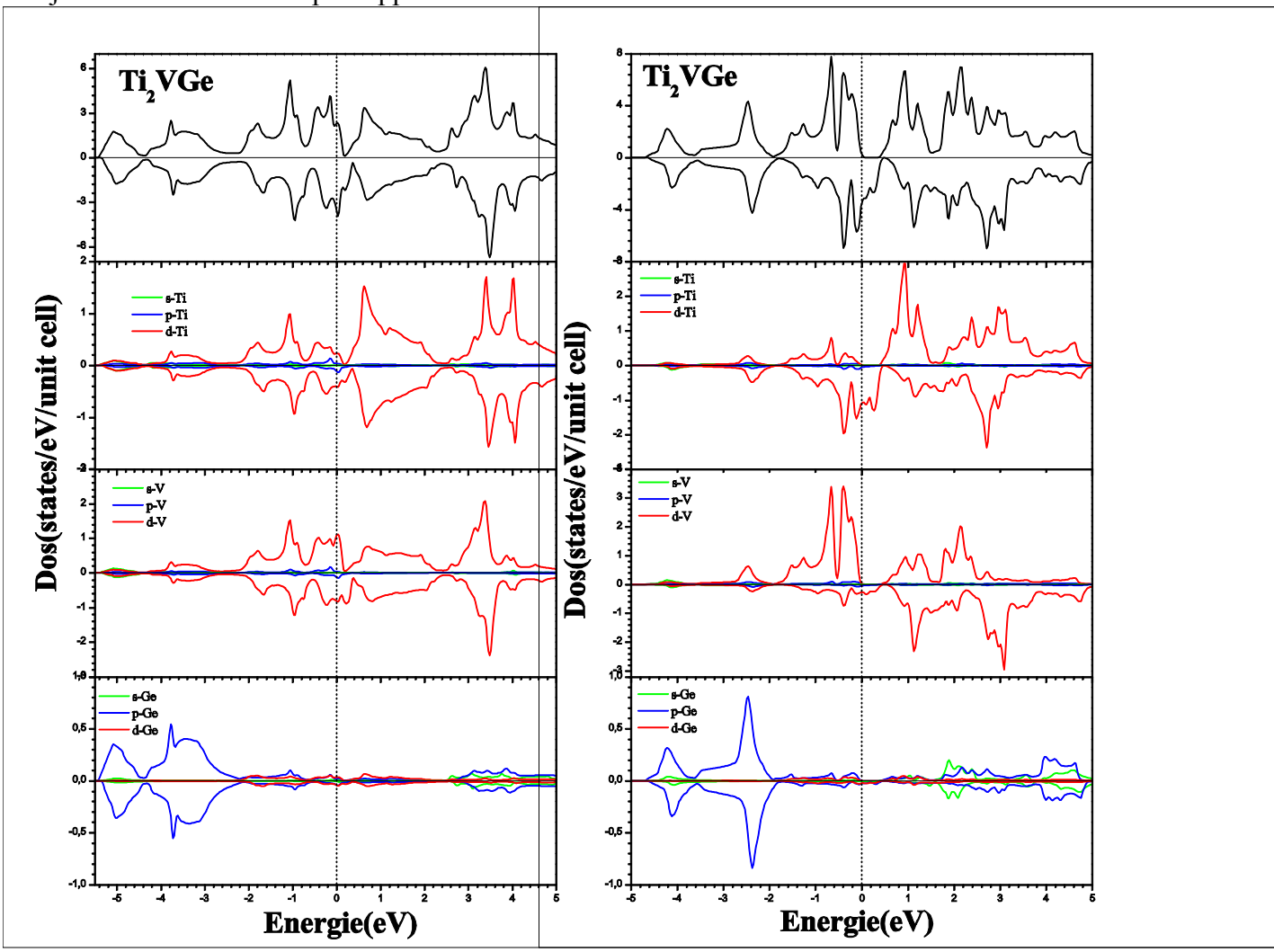


Figure III.13 : Densité d'état totale et partielle pour Ti2VGe : gauche (compression), droite (dilatation)

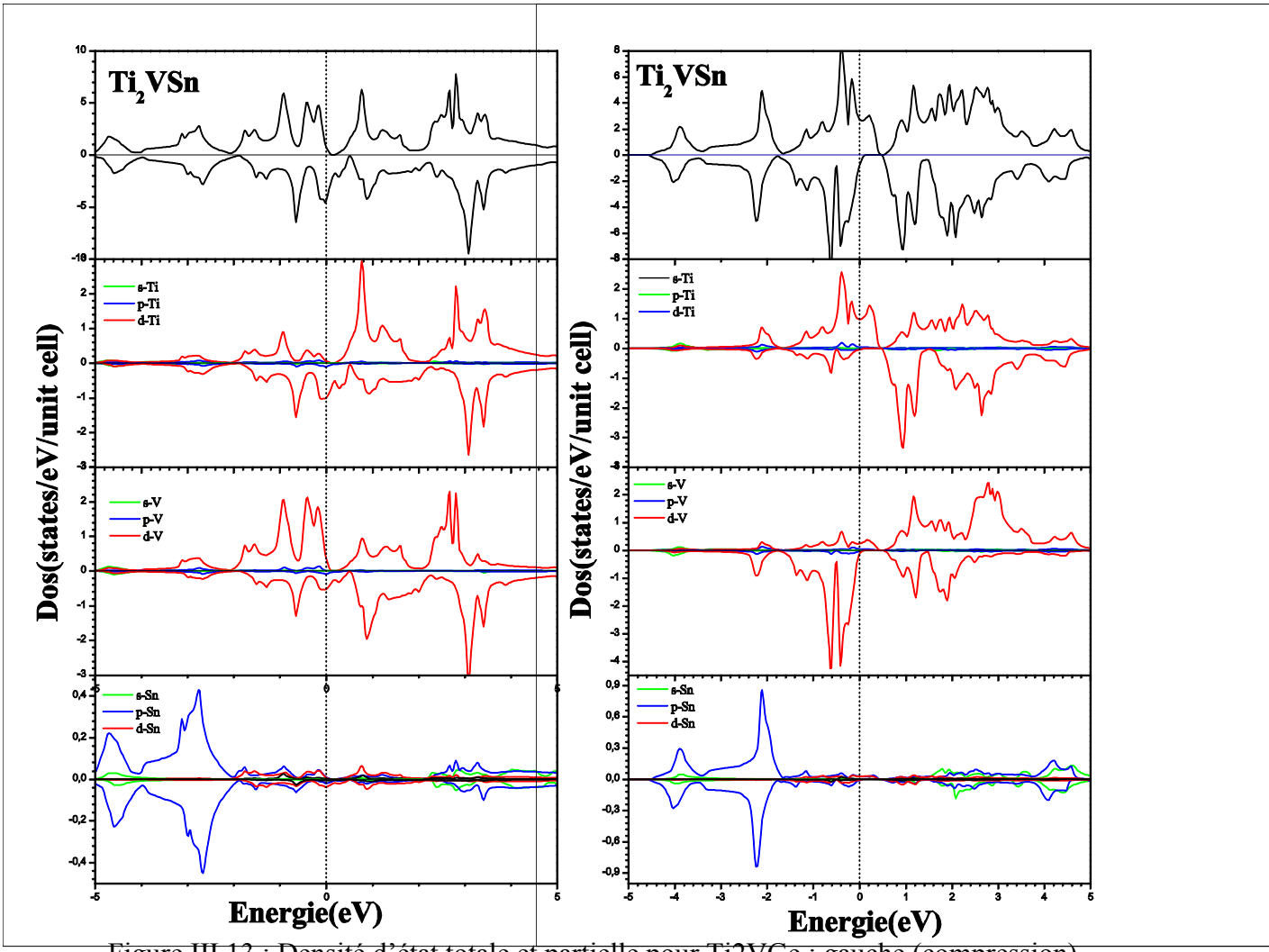


Figure III.13 : Densité d'état totale et partielle pour Ti2VGe : gauche (compression), droite (dilatation)

Les figures (III.14-16) montrent respectivement la densité d'états totale (DOS) et la densité d'états partielle à différentes pressions pour Ti_2VGe, Ti_2VSn et Ti_2VPb. Dans le cas de Ti_2VGe, on peut voir que les piques les plus intenses sont légèrement élargis et les intensités sont légèrement augmentées sous la pression, alors que dans le cas d'une dilatation, les intensités sont clairement diminuées,. De plus, la bande interdite est élargie progressivement avec la pression croissante exercée, tandis que la dilatation du paramètre de maille d'équilibre entrain à la disparition de la bande interdite. Concernant le Ti_2VSn, il prend un comportement inverse, sous une pression les intensités des pics diminuent en diminuant la pression, et augmentent en augmentant la pression. Le caractère le plus clair et le plus attirant

est l'apparition d'une bande interdite au niveau de fermi ce qui lui donne le caractère de la demi-métallicité. Mais si on voit bien la position de cette bande, on remarque que se trouve dans le canal des spins majoritaires, on peut conclut que ce matériau obéisse la règle de Slater-Pauling, tandis que sous la dilatation, on observe la bande interdite donc ce composé ne suive pas la règle de Slater-Pauling, on l'appelé un « demi-métal anormal », alors que dans le premier que on le nomme un « demi-métal ordinaire ».

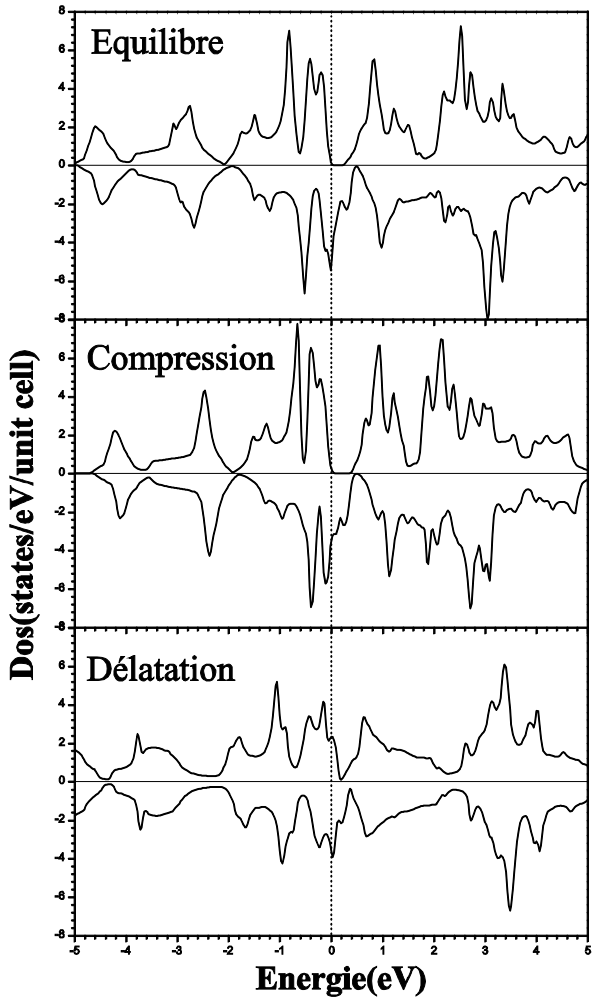


Fig III 14 : la densité d'états totale et partielle à différentes pressions pour Ti_2VGe

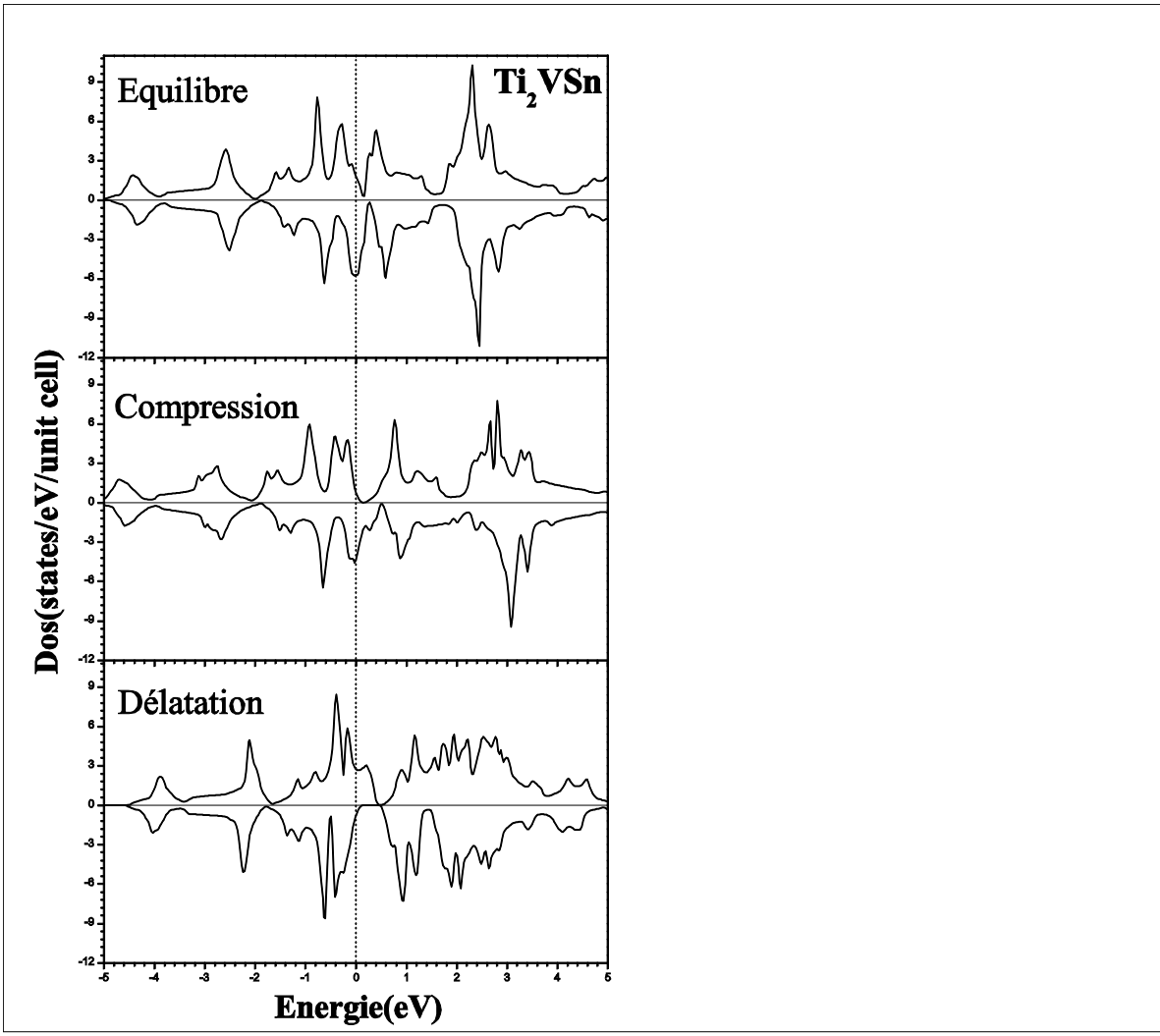


Fig III 16 : la densité d'états totale et partielle à différentes pressions Ti_2VGeSn

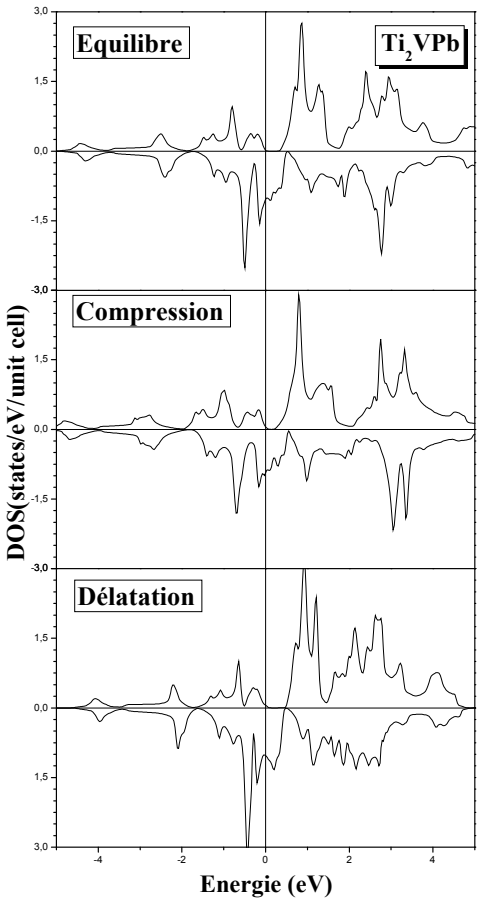


Fig III 17 : la densité d'états totale et partielle à différentes pressions Ti_2VGePb

III.7.3. Les propriétés élastiques :

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aussi à étudier la dépendance de la pression des propriétés élastiques en présentant dans les figures (III.14) la variation des constantes élastiques (C_{11}, C_{12}, C_{44}) par rapport à la variation de la pression pour Ti_2VGe, Ti_2VSn et Ti_2VPb respectivement. Nous observons que toutes les constantes élastiques augmentent de façon monotone avec une pression croissante. C_{11} et C_{12} sont plus sensibles à la variation de la pression par rapport à C_{44}.

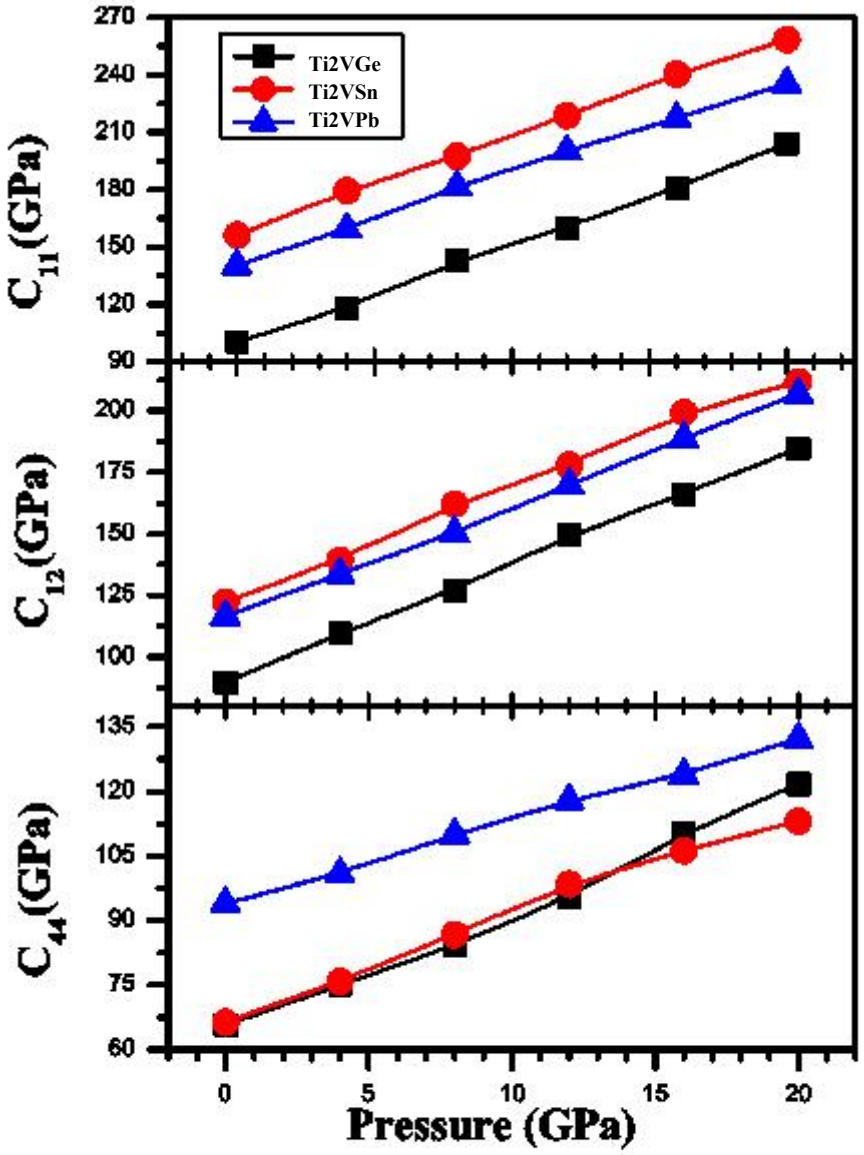


Fig. III.18 : Variation du constant élastique en fonction de pression

Référence :

[1]. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).

[2].. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2*k*, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna (2001).

[3]. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).

[4]. Murnaghan, F.D.: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944).

[5] S. Fujii, M. Okada, S. Ishida and S. Asano, J. Phys. Soc. Jpn 77 (2008) 74702.

[6] H. Z. Luo, Z. Y. Zhu, G. D. Liu, S. F. Xu, G.H. Wu, H.Y. Liu, J.P. Qu and Y.X. Li, J. Magn. Magn. Mater. **320** (2008) 421.

[7] S. Wurmehl, H. C. Kandpal, G. H. Fecher and C. Felser, J. Phys. Condens. Matter. 18 (2006) 6171.

[8] H. Z. Luo, H. W. Zhang, Z. Y. Zhu, L. Ma, S. F. Xu, G. H. Wu, X. X. Zhu, C. B. Jiang and H. B. Xu, J. Appl. Phys. 103 (2008) 083908.

[9] G. D. Liu, X. F. Dai, J. L. Chen, Y. X. Li, G. Xiao and G. H. Wu, Phys. Rev. B 77 (2008) 014424.

[10] N.S. Xing, H. Li, J.M. Dong, R. Long and C.W. Zhang, Comput. Mater. Sci. 42 (2008) 600.

[11] H. Luo, G. Liu, Z. Feng, Y. Li, L. Ma, G. Wu, X. Zhu, C. Jiang and H. Xu, J. Magn. Magn. Mater. 321 (2009) 4063.

[12] X. P. Wei, X. R. Hu, G. Y. Mao, S. B. Chu, T. Lei, L. B. Hu and J. B. Deng, J. Magn. Magn.Mater. 322 (2010) 3204.

[13] H. Z. Luo, F. B. Meng, Z. Q. Feng, Y. X. Li, W. Zhu, G. H. Wu, X. X. Zhu, C. B. Jiang, H. B. Xu, J. Appl. Phys. **105** (2009) 103903.

[14] X. P. Wei, J. B. Deng, S. B. Chu, G. Y. Mao, L. B. Hu, M. K. Yang, X. R. Hu, Comput. Mater. Sci. 50 (2011) 1175.

[15] H. Z. Luo, G. D. Liu, F. B. Meng, L. L. Wang, E. K. Liu, G. H. Wu, X. X. Zhu, C. B. Jiang, Comput. Mater. Sci. 50 (2011) 3119.

[16] X. P. Wei, X. R. Hu, B. Liu, Y. Lei, H. Deng, M. K. Yang, J. B. Deng, J. Magn. Magn. Mater. 323 (2011) 1606.

[17] W. E. Pickett and J. S. Moodera, Physics Today 54 (2001) 39.

18]. S. Ağduc, G. Gökoğlu, J. Alloy Compd.9, 511 (2012).

[19]. C. M. Li, Q. M. Hu, R. Yang, B. Johansson, L. Vitos, Phys. Rev. B 88, 014109 (2013).

[20]. E. Uhl, J. Magn. Magn. Mater. 25, 221 (1981).

[21]. T. Galanakis, K. Endo, Y. Chieda, T. Sugawara, K. Obara, T. Shishido, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, H. Nishihara, R. Y. Umetsu, M. Nagasako, and R. Kainuma, J. Alloys. Compd. 505, 29 (2010).

[22]. E. Şaşıoğlu, L. M. Sandratskii, P. Bruno, Phys. Rev. B **70**, 024427 (2004).

[23]. Y. Kurtulus, R Dronskowski, G Samolyuk, V. P. Antropov, Phys. Rev. B **71**, 014425 (2005).

[24]. P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, in Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements, Part 2, Edited by H. R. J. Wijn, Landolt-B¨ornstein, New Series, Group III, Vol. 19/c (Springer, Berlin, 1988).

[25] S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman Phys. Rev. B 66 (2002) 094421.

[26] P. Bastien, V. Esposito, M. Tenenhaus, Computational Statistics Data Analysis 48 (2005) 17.

[27] Saadi Berri, D.Maouche, M.Ibrir, F.Zerarga, L.Louail, Y.Medkour Phys B418,58–64 (2013).

[**28]** Krenke T, Duman E, Acet M, Wassermann EF, Moya X, Mañosa L, et al. Nat Mat 4,450-4 (2005).

[29] Kainuma R, Imano Y, Ito W, Morito H, Okamoto S, Kitakami O, et al. Nature 439, 957-60 (2006).

Conclusion

L'objectif de cette thèse était de présenter une étude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et mécaniques d'une classe d'alliages appelés les alliages Heusler, cela en se basant sur la théorie de la densité fonctionnelle en utilisant la méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation (FP-LAPW),

Nous avons d'abord porté notre attention sur l'étude d'une classe bien précise de la famille des alliages d'Heusler ferrimagnétiques compensés de type Ti_2VZ avec Z = Ge, Sn, et Pb. Une étude par la méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation sur les propriétés électroniques, magnétiques et structurales à été présentée. Ces matériaux sont beaucoup plus prisés que d'autres classes d'alliages ferromagnétiques dans des applications magnéto-électroniques. Ceci est principalement dû à la compensation interne des spins menant à une petite valeur du moment magnétique total, ce qui peut offrir des avantages supplémentaires.

L'étude de la stabilité magnétique a montré que les matériaux du type préfère l'état ferrimagnétique à l'état paramagnétique ce qui les rend des matériaux prometteurs à la spintronique. Le calcul de l'énergie de cohésion a montré la stabilité de ces matériaux dans la structure $L2_1$ adoptée par les alliages Heuslers. Concernant les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, le module de compressibilité ainsi que sa dérivée par rapport à la pression restent des valeurs prédictives puisque nous sommes les premiers à avoir étudié ces matériaux.

Concernant les constantes élastiques, nous avons pu démontrer la stabilité du calcul des modules élastiques pour nos composés dans la phase $L2_1$. Plusieurs constantes dynamiques ont été ainsi calculées.

L'analyse de la distribution des densités de spin dans la structure indique que le moment magnétique est localisé principalement au niveau de l'atome de Titane qui est un élément non magnétique.

Pour le calcul des propriétés électroniques et pour une meilleure description de la structure de bande, nous avons aussi utilisé la fonctionnelle de Beck-Johnson modifié (mBJ). Les structures de bandes et les densités d'états totales et partielles indiquent que Le Ti_2VGe et Ti_2VPb sont des demi-métaux, tandis que Ti_2VSn est un métal c.-à-d.un ferrimagnétique ordinaire.

Les deux demi-métaux ferrimagnétiques, possèdent le maximum de la bande de valence est au point Γ (000) et le minimum de la bande de conduction est entre W et L, ce qui induit un gap indirect de valeur 0.83eV, et 0.68 eV pour Ti_2VGe et Ti_2VPb respectivement. on remarque pour ces deux demi-métaux Ti_2VGe et Ti_2VPb, que la bande interdite se trouve dans le canal des spin majoritaires, on peut conclut que ces matériaux obéissent la règle de Slater-Pauling, on les appelle des « demi-métaux ordinaires ».

On a étudié aussi l'effet de la pression sur les structures des bandes do nos matériaux étudiés pour bien voir le comportement de la bande interdite sous la distorsion. Il est net que la pression a un grand effet sur la position de la bande interdite, pour le Ti_2VSn qui porte le caractère métallique à l'équilibre, il devient un demi-métal ordinaire sous la pression avec une largeur du gap de 0.12 eV, alors qu'avec la expansion du paramètre du maille, on remarque une bande interdite dans le canal des spins minoritaires ce qui lui rend un demi-métal abnormal qui est favorable pour les applications techniques (systèmes àcouche mince, par exemple).. Concernant les deux autres matériaux Ti_2VGe et Ti_2VPb, ils perdent leurs demi-métallicités sous la dilatation, tandis que la pression fait agrandir la largeur de leurs bandes interdites qui restent toujours localisées au niveau du canal des spins majoritaires.

Abstract :

In this paper, we performed an ab initio calculation of the different properties of the full-Heusler alloy Ti_2VPb which is reported for the first time using the WIEN2k implementation of the full potential linearized augmented plane wave (FPLAPW) scheme. In order to study this compound for magneto-electronic applications we used the generalized gradient approximation (GGA) approximation for its mechanical properties but the MBJ-GGA to better investigate the electronic properties. Our results show that the Ti_2VPb compound exhibits half-metallicity at its equilibrium lattice 6.548 Å but a metallic character would occur with an expansion of its lattice parameters to 6.85 Å.

Keywords: FPLAPW method; magnetic properties.

Résumé :

Dans cet article, nous avons effectué un calcul ab initio des différentes propriétés d'un alliage Heusler Ti_2VPb qui est rapporté pour la première fois en utilisant wien2k qui utilise la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FPLAPW) afin d'étudier ce composé pour les applications magnéto-électronique, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisée (GGA) pour ses propriétés mécaniques, mais la MBJ-GGA pour mieux étudier les propriétés électroniques. Nos résultats montrent que les composés Ti_2VPb présente une demi-métallicité à son paramètre de maille d'équilibre 6.548 Å, mais un caractère métallique se produirait avec une expansion de ses paramètres de réseau à 6,85 Å.

.**Mots-clés:** la méthode FPLAPW, propriétés magnétiques.

ملخص:

في هذا المقال، أجرينا حساب ab initio للخصائص المختلفة للمواد Ti_2VPb Heusler التي نشرت للمرة الأولى باستخدام تنفيذ برنامج wien2k و طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FPLAPW) من أجل دراسة هذا المركب لتطبيقات مغناطيسية إلكترونية استخدمنا تقريب معمم التدرج (GGA) لخواصه الميكانيكية ولكن MBJ-GGA لإيجاد نتائج أفضل فيما يخص الخصائص الإلكترونية .نتائجنا تظهر أن المركب Ti_2VPb نصف ناقل حالة توازن Å 6.548 و ناقل في حالة توسع المركب ل Å 6.85 .

الكلمات الرئيسية : طريقة FPLAPW، الخواص المغناطيسية.