

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par : HALLOUCHE Abbès

Spécialité : Physique

Option : Sciences et Génie des Matériaux

Intitulée

**Structure électronique d'une nouvelle classe des
composés et alliages demi-Heusler à base des
terres rares : Étude de premier-principes.**

Soutenue le .../.../2015

Devant le jury composé de :

Président :

AMERI Mohamed

Prof. (Université de Sidi Bel Abbès)

Examineurs :

BOUKORTT Abdelkader

Prof. (Université de Mostaganem)

AMRANI Bouhalouane

Prof. (Université d'Oran Es-Senia)

BERRAH Smail

Prof. (Université de Béjaïa)

Co-directeur de thèse :

KACIMI Salima

Prof. (Université de Sidi Bel Abbès)

Directeur de thèse :

ZAOUI Ali

Prof. (Université de Sidi Bel Abbès)

Dédicace

A

Mes très chers parents.

Mes frères et Mes sœurs.

Ma chère femme

Mes adorables enfants Alaa et Fayçal

Tous mes collègues

Tous qui me sont proches.

Remerciements

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

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

Je suis tout particulièrement très reconnaissant aux Professeur **Ali Zaoui** et **S. Kacimi** de m'avoir orienté tout au long de ce travail et de m'avoir encouragé sans relâche. C'est grâce à ses qualités scientifiques et humaines que j'ai pu faire de mon mémoire une priorité et de le mener à bien. Je la remercie pour toute l'attention et la compréhension dont elle a fait preuve.

Je tiens à exprimer également ma gratitude aux professeurs **M. Ameri**, **A. Boukortt**, **S. Berrah** et particulièrement le professeur **B. Amrani**, qui ont accepté de faire partie du jury.

Je remercie encore un fois le professeur **Ali ZAOU**I d'avoir supervisé ce travail. Je voudrais remercier l'ensemble des personnes qui m'ont aidée et qui ont participé à ce travail, et en particulier Mr. **Mostefa Djermoni**, et mon épouse **A. Hamri** ainsi que tous mes collègues sans citer des noms.

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

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

Merci...

Table des matières

Introduction générale	01
I.1 Généralité	05
I.1.1 L'effets Hall classique	08
I.1.2 L'effets Hall quantique	09
I.1.3 L'effet Hall quantique de spin QSH.....	10
I.1.4 Topologie et l'effet Hall quantique	11
I.1.5 L'effet Hall de spin, isolant topologique	13
I.1.6 Isolant topologique	14
I.2 Structure cristalline	16
I.2.1 Les composés Heusler	17
I.2.2 Les composés demi-Heusler	17
I.2.3 La Première zone de Brillouin.....	20
Référence.....	21
Méthode et concepts	
II.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité	23
II.1.1. Introduction	23
II.1.2. L'équation de Schrödinger et la fonction d'onde	24
II.1.3. Construction de l'opérateur Hamiltonien	24
II.1.4. Approximation de Born-Oppenheimer	26
II.1.5. Approximation de Hartree (électrons libres)	26
II.1.6. Théorèmes de Hohenberge et Kohn	27
II.1.7. Les équations de Kohn et Sham	29
II.1.8. La fonctionnelle d'échange et de corrélation	31
II.1.8.a. L'approximation de la densité locale (LDA)	31
II.1.8.b. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	32
II.1.9. Résolution des équations de Kohn-Sham	33
II.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées	35
II.2.1. Introduction	35
II.2.2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées	37
II.2.2.a. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	37
II.2.2.b. Principe de la méthode LAPW	39
II.2.2.c. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)	40

II.2.2.d. Développement en orbitales locales	40
II.2.3. La méthode LAPW+LO	41
II.2.4. La méthode APW+lo	41
II.2.5. Le concept de la méthode FP-LAPW	42
II.2.6. Le code Wien2k	43
II.2.6.a. L'initialisation	43
II.2.6.b. Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant)	44
II.2.6.c. Détermination des propriétés	44
Références	46
 Résultats & discussions	
III. Résultats & discussions	48
III.1. Détails de calcul	48
III.2. Les propriétés structurales	49
III.2.1. La structure cristalline	50
III.2.2. Les paramètres d'équilibre	50
III.2.3. La stabilité magnétique	51
III.3. Les propriétés électroniques	55
III.3.1. La structure de bandes électronique	55
III.3.2. La densité d'état et densité de charge électronique	64
III.3.3. La densité de charge électronique	69
III.3.4. La densité de spin et le moment magnétique	71
III.4. L'effet du dopage du composé LaPtSb par les atomes de Bi sur les propriétés électroniques	73
III.4.1. La structure de bande électronique	74
III.4.2. La densité d'état électronique	78
III.4.3. La densité de charge électronique	78
Références	79
Conclusion générale	81

Liste des figures

I.1.	Schematic representation of an experimental setup measuring the Hall effect	08
I.2.	l'expérience de Von Klitzing	10
I.3.	Relation de dispersion pour les états de bords 1D d'un isolant topologique à deux dimensions.	13
I.4.	La structure Rock-Salt, la structure zinc blende et leurs relation avec la structure Heusler..	17
I.5.	FCC Brillouin zone with high symmetry lines $L \rightarrow \Gamma \rightarrow X \rightarrow M$..	23
I.6.	Première zone de Brillouin de la structure zinc blend avec la représentation des points et lignes de hautes symétries.	20
II.1.	Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	34
II.2.	Potentiel « Muffin-Tin » (MT).....	36
II.3.	L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K)	45
III.1.	Structure cristalline XYZ demi-Heusler dans le groupe d'espace $F4\bar{3}m$. Les atomes Z sont à l'origine (Cyan), X à $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ (orange) et Y à $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ (bleu)	50
III.2.	Les configurations magnétiques possibles dans les systèmes $REPtBi$	51
III.3.	Stabilité magnétique des composées $REPtBi$ ($RE= La$ et Lu) en utilisant l'approche LDA.	52
III.4.	Stabilité magnétique des composées $REPtBi$ ($RE= Gd$) en utilisant l'approche LDA.	53
III.5.	structures de bandes énergétiques des demi-Heusler: $LaPtBi$ et $LuPtBi$ en utilisant LDA, GGA et mBJ-LDA sans tenir en compte le couplage spin-orbite.	56
III.6.	structures de bandes énergétiques des demi-Heusler: $LaPtBi$ et $LuPtBi$ en utilisant LDA, GGA et LDA-mBJ et en tenant compte le couplage spin-orbit.....	57
III.7.	structures de bandes énergétiques des demi-Heusler: $GdPtBi$ antiferromagnétique AFM-I (a) sans spin-orbite et (b) avec spin-orbite en utilisant GGA+U(+SO).....	58
III.8.	Structures de bandes énergétiques des demi-Heusler: $GdPtBi$ non-magnétique sans spin-orbite et avec couplage spin-orbite en utilisant GGA+U(+SO).....	59
III.9.	Structures de bandes énergétiques du demi-Heusler: (a) $LaPtBi$ en utilisant (b) LDA et mBJ-LDA	60
III.10.	Structure de bande énergétique du demi-Heusler: $LaPtBi$ en utilisant mBJ-LDA	61
III.11.	Structure de bande énergétique du demi-Heusler: $LuPtBi$ en utilisant mBJ-LDA	62
III.12.	Structure de bande du demi-Heusler: $GdPtBi$ non-magnétique en utilisant mBJ-LDA	63
III.13.	La densité d'état total et partielle du composé demi-Heusler $LaPtBi$	65

III.14	La densité d'état total et partielle du composé demi-Heusler LuPtBi	66
III.15	La densité d'état total et partielle du composé demi-Heusler GdPtBi dans la phase non-magnétique avec LDA (GGA)+ U	67
III.16	La densité d'état total et partielle du composé demi-Heusler GdPtBi dans la phase non-magnétique	68
III.17	Contour de la densité de charge de valence de (a) LaPtBi, (b) LuPtBi dans le plan (110). ..	70
III.18	Contour de la densité de charge de valence de GdPtBi dans le plan (100) dans la phase antiferromagnétique AFM-I.....	71
III.19	Contour de la densité de spin GdPtBi dans la phase antiferromagnétique AFM-I suivant le plan (100).	72
III.20	La structure de bande des alliages LaPtBi ₀ Sb ₁ et LaPtBi ₁ Sb ₀	75
III.21	La structure de bande des alliages LaPtBi _x Sb _{1-x}	76
III.22	La force d'inversion des bandes (BIS) des alliages LaPtBi _x Sb _{1-x} en fonction de la concentration x	77
III.23	La densité d'état total et partielle du L'alliage LaPtBi _{0.125} Sb _{0.875}	78
III.24	Contour de la densité de charge de valence de l'alliage LaPtBi _{0.125} Sb _{0.875} suivant le plan (110).	79

Liste des tableaux

I.1.	Occupations des sites non équivalents dans la structure de type C_{1b} .	18
III.1.	Les différents paramètres d'entrée utilisés dans nos calculs	49
III.2.	Les paramètres structuraux des composés demi-Heuslers LaPtBi, GdPtBi et LuPtBi calculés par la LDA(GGA)(+U).	54
III.3.	L'énergie de formation de l'alliage $LaPtSb_xBi_{1-x}$ en fonction de la concentration x .	73

Introduction générale

Les matériaux ont été pour très longtemps importants dans le développement des civilisations. Depuis l'antiquité, les gens utilisaient uniquement des matériaux naturels, comme la pierre, de l'argile, des peaux, et le bois. Aujourd'hui les matériaux rendent la vie moderne possible, à partir du stylo à bille en métal que nous utilisons, le béton qui a fait du bâtiment l'endroit où nous vivons ou nous travaillons, les matériaux qui construisent les rues et les autoroutes et la voiture que nous conduisons. Tous ces éléments sont des produits de la science des matériaux et de la technologie. Brièvement défini, la science des matériaux est l'étude de la matière solide, inorganique et organique. Comprendre comment les matériaux se comportent, et pourquoi ils se diffèrent de point de vue des propriétés, était seulement possible avec la compréhension atomistique autorisée par la mécanique quantique, qui a d'abord expliqué les atomes puis les solides à partir des années 1930. La combinaison de la physique, la chimie et l'accent mis sur la relation entre les propriétés d'un matériau et sa microstructure est le domaine de la science des matériaux. Le développement de cette science a permis la conception de matériaux et a fourni une base de connaissances pour les applications d'ingénierie.

La science des matériaux et de la technologie est une approche multidisciplinaire de la science qui consiste à concevoir, en choisissant et en utilisant trois grandes classes de matériaux de métaux, céramiques, polymères. La science des matériaux combine de nombreux domaines de la science. Elle peut être dans la chimie, la physique et l'ingénierie. La structure atomique et la composition chimique étaient autrefois deux axes majeurs de la recherche en science des matériaux. Cependant, au cours des dernières décennies, cette priorité a changé de façon générale dont plusieurs disciplines ont été développées pour analyser les matériaux avec grande précision.

Les scientifiques peuvent maintenant comprendre les constituants des matériaux (composition chimique) et comment ils fonctionnent (propriétés physiques). Donc, l'objectif majeur de la science des matériaux a évolué pour comprendre comment les matériaux peuvent être améliorés et quels sont les nouveaux matériaux qui peuvent être développés pour répondre aux besoins de la société. Ces avancées scientifiques ont provoqué une révolution dans la connaissance des matériaux à travers leurs propriétés. Ces propriétés sont la façon dont le matériau répond à l'environnement. Par exemple, les propriétés mécaniques, électriques et magnétiques sont des réponses à des forces mécaniques, électriques et magnétiques, respectivement. Autres propriétés importantes sont thermiques (transmission de la chaleur, la capacité de la chaleur), optique (absorption, transmission et diffusion de la

lumière), et la stabilité chimique en contact avec l'environnement (comme la résistance à la corrosion).

Parmi les matériaux qui ont attirés beaucoup d'attention sont les demi Heusler qui sont actuellement en pleine expansion à cause de leurs importances technologiques et les propriétés physiques prometteuses qu'offrent ces derniers. Récemment, les composés ternaires demi-Heusler avec la formule chimique $R^3\text{PtBi}$, où R représente les métaux de terres rares, offre de nouvelles plates-formes à la recherche de nouveaux isolants topologiques qui obéissent à la théorie de la topologie des bandes ^[1-4]. Ces composés présentent une large gamme de nouveaux états fondamentaux, l'ordre magnétique (GdPtBi),^[5] la supraconductivité (LaPtBi, YPtBi), ^[6-8] et le comportement des fermions lourds (YbPtBi) ^[9]. La propriété importante de ces matériaux est leur structure électronique qui est caractérisée par une inversion de bandes, due à la présence de fortes interactions spin-orbite, ce qui implique un changement de bandes de parité opposée autour du niveau de Fermi ^[10, 11].

La structure électronique des composés non-magnétiques $R\text{PtBi}$ ($R = \text{La}, \text{Lu}$) a été étudiée expérimentalement et théoriquement par plusieurs groupes de chercheurs. La stabilité structurale du composé LaPtBi est déterminée en utilisant des calculs de la bande d'énergie de la densité locale relativiste ^[12]. Les propriétés thermoélectriques et de transport de LaPtBi ont été mesurés par M.H. Jung et *al* ^[13]. Les composés $R\text{PtBi}$ ($R = \text{La}, \text{Lu}$) ont été étudiés pour être de nouvelles plates-formes expérimentales multifonctionnels pour les phénomènes quantiques topologiques ^[1, 3, 8, 10, 14, 15].

Aujourd'hui, une attention particulière est attirée par de nouveaux phénomènes qui proviennent lorsque les isolants topologiques sont à proximité à d'autres événements tels que l'ordre magnétique et la supraconductivité ^[5-8].

Pour mieux visualiser la structure électronique de ces matériaux, nous utilisons différentes formes de potentiel d'échange-corrélation: local (LDA, GGA), semi-local (MBJ) et non local (LDA+ U , GGA+ U) et nous combinons l'avantages de chaque de ces approximations. L'effet de l'interaction de Coulomb à travers l'approche LDA/GGA+ U basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité est appliquée sur les électrons localisés (4*f*); nous avons également inclus le couplage spin-orbite (SOC) dans les calculs.

Dans ce travail de recherche, nous nous intéressons plus particulièrement à cette classe de demi-Heusler. L'objectif principal de cette thèse est de fournir des preuves robustes pour classer ces matériaux comme des isolants topologiques. Pour cela, la structure électronique et les propriétés magnétiques des composés demi-Heusler LaPtBi, GdPtBi et LuPtBi ont été

calculées et une comparaison détaillée a été établie avec d'autres systèmes de la même famille. En plus, l'alliage de type $\text{LaPtBi}_x\text{Sb}_{1-x}$ a été également examiné à travers les propriétés physiques intrinsèques telles que les structures de bandes, les densités d'états partielles et totales et les densités de charge de valence.

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

Cette thèse est subdivisée en trois chapitres. Dans le premier, nous donnerons des généralités sur les isolants topologiques et les effets liés à ce phénomène. Dans le deuxième chapitre, nous fournirons l'ensemble des concepts théoriques nécessaires à la compréhension de la méthode de calcul utilisée. Dans le troisième chapitre, nous discuterons les résultats obtenus et enfin nous terminerons par une conclusion générale en évoquant les principaux résultats obtenus et leur rapport significatif sur ce vaste thème de recherche.

Références

- [1]. S. Chadov, X. -L. Qi, J. K'ubler, G. H. Fecher, C. Felser, and S. -C. Zhang, *Nat. Mater.* **9**, 541 (2010).
- [2]. H. Lin, L. A Wray, Y. Xia, S Xu, S. Jia, R. J. Cava, A Bansil and M. Z. Hasan, *Nature Materials*, **9**, 546 (2010).
- [3]. D. Xiao, Y. Yao, W. Feng, J. Wen, W. Zhu, X-Q Chen, G. M. Stocks, and Z. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 096404 (2010).
- [4]. C. Li, J. S. Lian, and Q. Jiang, *Phys. Rev. B* **83**, 235125 (2011).
- [5]. P. C. Canfield, J. D. Thompson, W. P. Beyermann, A. Lacerda, M. F. Hundley, E. Peterson, Z. Fisk, and H. R. Ott, *J. Appl. Phys.* **70**, 5800 (1991).
- [6]. G. Goll, M. Marz, A. Hamann, T. Tomanic, K. Grube, T. Yoshino, and T. Takabatake, *Physica B* **403**, 1065 (2008).
- [7]. N. P. Butch, P. Syers, K. Kirshenbaum, A. P. Hope, and J. Paglione, *Phys. Rev. B* **84**, 220504(R) (2011)
- [8]. F. F. Tafti, T. Fujii, A. J-. Fecteau, S. Ren de Cotret, N. D-. Leyraud, A. Asamitsu, and L. Taillefer, *Phys. Rev. B* **87**, 184504 (2013)
- [9]. Z. Fisk, P. C. Canfield, W. P. Beyermann, J. D. Thompson, M. F. Hundley, H. R. Ott, E. Felder, M. B. Maple, M. A. Lopez de la Torre, P. Visani, and C. L. Seaman *Phys. Rev. Letters* **67**, 3310 (1991).
- [10]. W. Al-Sawai, Hsin Lin, R. S. Markiewicz, L. A. Wray, Y. Xia, S.-Y. Xu, M. Z. Hasan, and A. Bansil, *Phys. Rev. B* **82**, 125208 (2010).
- [11]. H. Zhang and S-C. Zhang, *Physica Status Solidi RRL* **7**, 72 (2013).
- [12]. T. Oguchi, *Phys. Rev. B* **63**, 125115 (2001).
- [13]. M. H. Jung, T. Yoshino, and S. Kawasaki, T. Pietrus, Y. Bando, T. Suemitsu, M. Sera, and T. Takabatake, *Journal of Applied Physics* **89**, 7631 (2001).
- [14]. H. Lin, L. A Wray, Y. Xia, S Xu, S. Jia, R. J. Cava, A Bansil and M. Z. Hasan, *Nature Materials*, **9**, 546 (2010).
- [15]. C. Liu, Y. Lee, T. Kondo, E. D. Mun, M. Caudle, B. N. Harmon, S. L. Budko, P. C. Canfield, and A. Kaminski, *Phys. Rev. B* **83**, 205133 (2011).

Généralité

Un des buts de la physique moderne est de comprendre les propriétés électroniques des solides. En effet, comment expliquer leur variété alors que les éléments de départ sont les mêmes pour tous les solides, à savoir des électrons, des protons et des neutrons ? Par exemple, quelle est la cause de la différence entre les isolants comme le bore, et les isolants comme l'aluminium ? Ou encore, quelle est l'origine du magnétisme ou de la supraconductivité ?^[1]

Un des grands succès de la physique de la matière condensée dans les années soixante a été de comprendre ces différentes propriétés à travers une unique théorie, baptisée théorie de Ginzburg-Landau. Dans ce cadre, on montre que ces transitions de phase sont associées à des brisures spontanées de symétries quand la température diminue^[2]. Par exemple, la transition d'un matériel entre une phase paramagnétique et une phase magnétique à la température de Curie T_c correspond à la brisure de la symétrie des moments magnétiques intrinsèques : au-dessus de T_c , ils pointent dans des directions différentes, mais tendent à s'aligner lorsque la température descend sous T_c . De même, la transition vers un supraconducteur correspond à la brisure d'une symétrie de jauge, et un cristal brise la symétrie par transition, au contraire d'un liquide.

Cette classification des solides en fonction des symétries spontanément brisées a nécessité d'être raffinée lors de la découverte de l'effet Hall quantique entier par von Klitzing et al. en 1980^[3]. Dans le cadre des symétries spontanément brisées, on s'attend à ce que cette phase soit un isolant, puisqu'il s'agit d'un cristal ne présentant pas d'électrons de conduction. Cependant, von Klitzing et al. ont montré l'existence d'états de bord conducteurs. De manière plus surprenante, ces états de bord sont robustes : ils ne disparaissent pas en présence du désordre. Il a été rapidement montré que la présence et la robustesse de ces états de bord est expliquée par un ordre topologique en complément des symétries brisées^[4]. Les expériences sur l'effet Hall quantique entier requièrent des champs magnétiques intenses, des faibles températures et un gaz d'électrons purement bidimensionnel^[5]. Il était alors admis qu'il était nécessaire de briser l'invariance par renversement du temps et des échantillons bidimensionnels pour observer un ordre topologique non trivial.

Cependant, Kane et Mele ont proposé en 2005 que le graphène pouvait présenter un tel ordre topologique non trivial, tout en respectant l'invariance par renversement du temps. Le graphène est le premier exemple d'un cristal bidimensionnel, et venait juste d'être réalisé expérimentalement. Il s'agit d'un semi-métal (les bandes de conduction et de valence se touchent), mais Kane et Mele ont montré que la prise en compte du couplage spin-orbite ouvre un gap entre les deux bandes, et le graphène devient isolant^[4]. De plus, ce couplage

spin-orbite est responsable d'un ordre topologique non trivial qui se manifeste par l'apparition de deux états de bord contre-propageant et de spin opposé.

Cette phase topologique non triviale, différente d'un isolant conventionnel (par la présence de deux états de bord conducteurs)^[6], et de l'effet Hall quantique (par le respect de l'invariance par renversement du temps) a été aussi prédite dans des puits quantiques de HgTe/CdTe, où le couplage spin-orbite joue aussi un rôle crucial^[7]. Peu après, cette phase a été généralisée à des équivalents tridimensionnels, contrairement à l'effet Hall quantique. Ces isolants topologiques tridimensionnels ont été proposés en premier dans l'alliage $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$, puis dans une famille de semi-conducteurs conventionnels comme Bi_2Se_3 , Bi_2Ti_3 , Sb_2Se_3 ou encore dans du HgTe sous contrainte^[9].

Les réalisations expérimentales de ces prédictions d'isolants topologiques ont vite suivi : l'effet Hall quantique de spin a été observée par Molenkamp et al.^[8] dans des puits quantiques de HgTe/CdTe, et les isolants topologiques tridimensionnels par différents groupes dans différents matériaux^[10]

Ces réalisations expérimentales ont été la source d'un grand enthousiasme dans la communauté de la matière condensée, grâce aux applications potentielles de ces isolants topologiques, au-delà de leur seul intérêt d'un point de vue fondamental. L'effet Hall quantique de spin présente de robustes états de bords hélicaux ; leur robustesse empêche la rétrodiffusion, et donc la perte de potentiel chimique le long du bord : ils sont parfaitement transmis. Associé au fait qu'il trie les spins selon leur direction (des spins opposés vont dans des directions opposés), cette transmission sans dissipation des états de bord fait de l'effet Hall quantique de spin un candidat idéal pour la spintronique^[11].

De plus, associés à des supraconducteurs, les isolants topologiques tridimensionnels pourraient réaliser des supraconducteurs topologiques, et créer des fermions de Majorana. De la même manière que les isolants topologiques sont des isolants avec des états de bord ou de surface robustes, les supraconducteurs topologiques présentent des états de bord ou de surface protégés par la topologie: les fermions de Majorana. Ces fermions de Majorana sont des particules fondamentales dont l'existence est discutée depuis leur proposition en 1937, et sont remarquables en ce qu'ils sont leur propre antiparticule^[12]. Le tressage de ces fermions de Majorana suit une statistique non-abélienne, ce qui est très utile pour l'informatique quantique, et la preuve de leur existence dans une hétérostructure isolant topologique/supraconducteur par Kouwenhoven et al. en 2012 est une étape importante,

même si ces résultats ne font pas consensus ^[13]. Quand on s'intéresse aux propriétés électroniques, les expériences de transport sont des outils naturels et puissants pour classer les solides. Par exemple, la découverte de l'effet Hall quantique entier a été faite en observant des plateaux lors de la mesure d'une conductivité transverse en fonction d'un champ magnétique.

Le transport des électrons dans un cristal est expliqué par la théorie des ondes de Bloch : les électrons de conduction sont soumis à un potentiel périodique créé par les ions du cristal. Cette périodicité engendre la délocalisation des électrons par le théorème de Bloch. La théorie du liquide de Fermi-Landau assure que l'on peut négliger les interactions entre électrons ou entre les électrons et les ions du cristal, et que l'on peut considérer les électrons comme des électrons libres avec une masse renormalisée. Les résultats de la théorie de Fermi-Landau sont en excellent accord avec les expériences conduites sur les conducteurs, même à très basse température.

Dans le cas de l'effet Hall quantique, qui est un isolant, le transport correspond à des canaux indépendants unidimensionnels : les états de bord. On utilise alors le formalisme de Landauer-Büttiker pour décrire le transport et retrouver les plateaux dans la mesure de la conductance. On peut décrire avec le même formalisme le cas de l'effet Hall quantique de spin où les deux états de bords contre-propageant sont indépendants et calculer la valeur attendue pour les conductances ^[11].

Le cas des états de surface d'un isolant topologique tridimensionnel est différent à cause du phénomène de diffusion: en présence d'impuretés, un électron avec une direction de propagation donnée peut-être réfléchi dans n'importe quelle direction, contrairement au cas unidimensionnel où le désordre n'est pas pertinent. Cette diffusion permet alors des interférences quantiques, responsables dans le régime mésoscopique (basse température, faible désordre et petits échantillons) du phénomène de localisation faible et de fluctuations universelles de la conductance. Ce régime mésoscopique est le régime naturel pour décrire les expériences menées sur les isolants topologiques, il est donc nécessaire de calculer la valeur de cette correction de localisation faible et de l'amplitude des fluctuations de conductance afin de les comparer aux expériences : une description théorique reliant les propriétés topologiques des matériaux aux grandeurs mesurées expérimentalement nous aidera à classer les solides ^[9].

I.1.1 L'effet Hall classique

Avant d'aborder l'effet Hall quantique, il est utile de rappeler les ingrédients physiques de l'effet Hall "classique", découvert un siècle auparavant par Edwin Hall (1879). Pendant sa thèse de doctorat, E. Hall essayait de répondre à une question soulevée par Maxwell, de savoir si la résistance était affectée par le champ magnétique, le courant devant "frotter" sur les cotés. Il montre expérimentalement que sous champ magnétique un courant induit une tension dans la direction perpendiculaire et que ce courant est proportionnel au champ magnétique appliqué. Cette découverte remarquable, bien avant la découverte de l'électron par J.J. Thompson en 1897, permet de déterminer la densité des porteurs de charges, et E. Hall constate aussi que le signe de ces porteurs dépend du matériau. Ce signe "anormal" de l'effet Hall ne sera compris que 50 ans plus tard par la théorie des bandes et la notion de trou.

L'effet Hall n'est pas qu'une curiosité de laboratoire. Il a aussi des applications extrêmement importantes puisqu'il permet de détecter simplement un champ magnétique ou ses variations par une mesure de tension. En particulier, l'industrie automobile utilise des capteurs à effet Hall pour mesurer la vitesse de rotation des moteurs, des boîtes de vitesses, des cardans, etc.

(2 milliards de sondes de Hall sont fabriquées par an!).

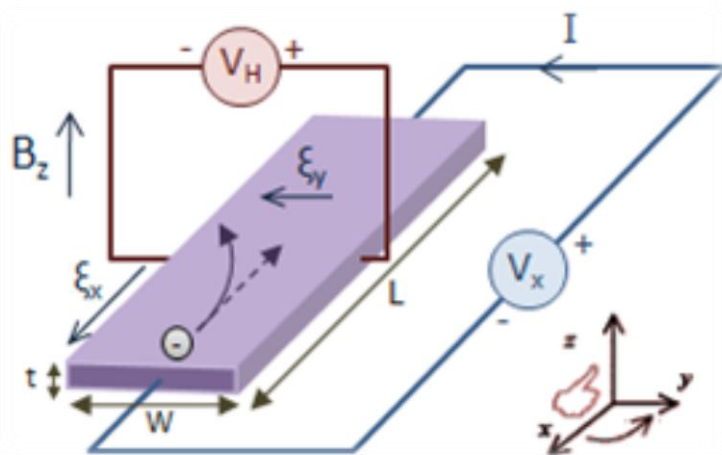


Figure I.1: Schematic representation of an experimental setup measuring the Hall effect. A current I , provided by the voltage source V_x flows along the conductor creates a transverse voltage V_h when the magnetic field B_z is applied.

I.1.2 L'effet Hall quantique

L'effet Hall quantique constitue certainement une des découvertes les plus remarquables de la fin du $XX^{\text{ème}}$ siècle en Physique. Sa caractéristique la plus spectaculaire est la mesure du rapport de constantes universelles h/e^2 avec une précision de 10^{-9} , ce qui a des conséquences immédiates en métrologie, en particulier dans la définition de l'étalon de résistance [5].

L'effet Hall quantique consiste en fait en deux effets physiques différents. Les découvertes de l'effet Hall quantique entier en 1980, et de l'effet Hall quantique fractionnaire en 1983 ont toutes deux été récompensées par l'attribution du prix Nobel (1985 et 1998). Dans le cadre de ce cours, nous aborderons simplement la physique de l'effet Hall entier, relativement simple à comprendre, encore qu'il soulève un certain nombre de questions subtiles qui ne seront pas abordées ici. L'effet Hall fractionnaire est beaucoup plus complexe et nécessite une compréhension profonde de l'effet de l'interaction coulombienne entre les électrons. Vingt-cinq ans après la découverte initiale, l'effet Hall quantique est toujours source de nombreux travaux et questions, comme le montre le nombre constant de publications sur le sujet, une centaine par an.

Donc en 1980, K. von Klitzing effectue des mesures de transport sous champ magnétique sur des échantillons de Si-MOSFET, dans lesquels un gaz bidimensionnel d'électrons est réalisé. Il s'agit de mesures simultanées de résistance longitudinale $R_L = R_{xx}$ et de résistance de Hall R , en fonction de la tension de grille qui permet de faire varier la densité n de porteurs, ici des électrons, dans un champ magnétique constant. En abaissant la température, il constate l'apparition d'oscillations de la résistance longitudinale avec le champ magnétique. Ces oscillations sont connues depuis les années 1930 sous le nom d'oscillations "Shubnikov-de Haas", mais ici elles deviennent géantes, jusqu'à ce que la résistance longitudinale R_L s'annule pour certaines plages de n_{el} (**Figure I.2**). Et pour ces mêmes plages de n_{el} , la résistance de Hall devient constante ! Von Klitzing réalise très vite que cette quantification de la résistance de Hall correspond à :

$$R_H = \frac{h}{ie^2} \quad , \quad R_L = 0$$

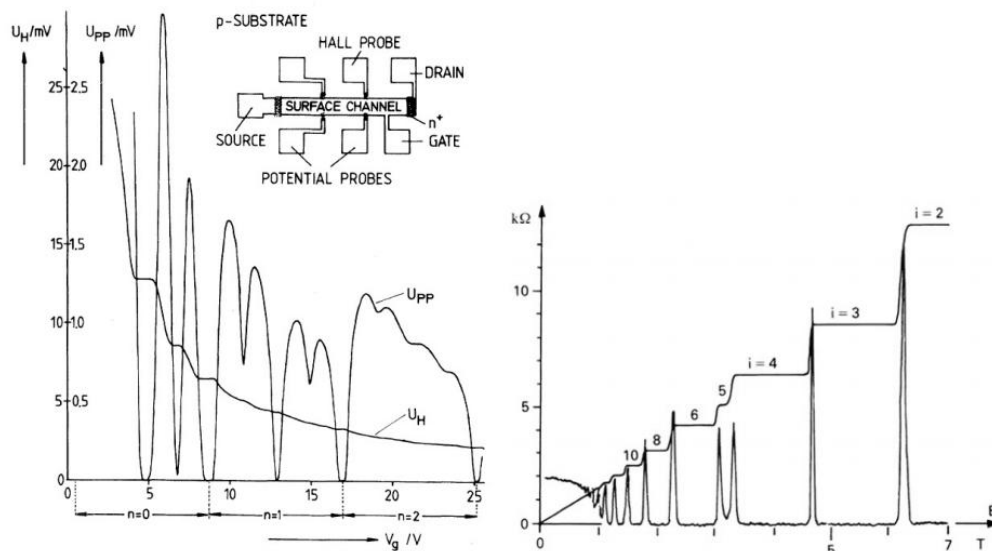


Figure I.2: A gauche, l’expérience de Von Klitzing consiste à mesurer la tension longitudinale (U_{pp} , entre les ”potential probes”) et la tension transverse (U_H entre les ”Hall probes”), en fonction de la tension de grille V_g qui commande la densité n_{el} d’électrons dans l’échantillon. Classiquement, on s’attend à une tension longitudinale constante et une tension de Hall qui varie comme $1/$. L’expérience montre ici que la tension de Hall présente des plateaux et que la tension longitudinale correspondant à ces plateaux s’annule. A droite une expérience plus récente montre la variation de la résistance de Hall R_H et de la résistance longitudinale R_L en fonction du champ magnétique B , pour une densité n_{el} fixée.

L’effet Hall quantique est maintenant utilisé pour déterminer l’étalon de résistance et le rapport e^2/h constitue une nouvelle unité de résistance, le Klitzing

$$R_K = \frac{h}{e^2} = 25812.80\Omega$$

La compréhension de cet effet remarquable nécessite la description quantique de la dynamique des électrons en présence d’un champ magnétique.

I.1.3 L’effet Hall quantique de spin QSH

Avant que les premières expériences s’intéressant à l’effet QSH se déroulent, deux options s’affrontaient concernant le choix du matériau le plus à même de montrer son existence. Certains, Kane et Mele^[7] en tête de file, pensaient que le graphène, bien que connu comme un bon conducteur, pourrait sous l’effet de couplage spin-orbite, ouvrir un gap en énergie, créant ainsi seulement des états de bords. L’autre option, proposée par Zhang, Bernevig et Hughes^[10] est la création de puits quantiques semi-conducteurs de CdTe/HgTe/CdTe. Il semblerait que la position soutenue par Kane et Mele était trop audacieuse, les effets de spin-orbite n’étant pas assez fort pour contraindre les électrons à se déplacer seulement près des bords. Dans le cas contraire, Zhang, en compagnie de Molenkamp^[11], a donné un protocole expérimental pour la

création de ces puits, la manipulation de HgTe étant très difficile, protocole qui a été suivi pour in fine observer l'effet^[12]. Nous allons donc nous concentrer sur leurs travaux et utiliser leur modèle pour comprendre cet effet, et essayer de pousser plus loin leurs résultats.

Il s'agit de créer un puits quantique dans un « SANDWICH » de semiconducteurs CdTe/HgTe/CdTe dans lequel les bandes de conduction et de valence sont inversées entre les deux composants, et en variant l'épaisseur d_c , le système est dans un état « normal » de semiconducteur, et au-delà, il bascule dans la phase de l'effet Hall quantique de spin.

Cependant, tout comme dans le cas de l'effet Hall quantique, tous les matériaux ne sont pas susceptibles de produire un tel effet. Dans le cadre de l'effet Hall quantique, on considère des semi-conducteurs soumis à un fort champ magnétique transversal, présentant un gap en énergie entre les bandes de valence et bandes de conduction des électrons piégés à l'interface entre deux semi-conducteurs. Les électrons au cœur du matériau sont alors sur des orbites quasi-circulaires (de manière semi-classique), et ne peuvent conduire du courant, même en présence d'une différence de potentiel^[9]. Cependant, le champ magnétique brise l'invariance par renversement du temps, et permet alors aux électrons près des bords de l'échantillon de se déplacer dans une direction privilégiée ; on obtient alors un isolant qui a la possibilité de transmettre un courant.

L'aspect novateur de l'effet Hall quantique de spin (QSH) est qu'il apparait en l'absence de champ magnétique, il n'y a donc pas de brisure de symétrie par renversement du temps, c'est d'ailleurs ceci qui permet d'obtenir des directions de propagation opposées pour les différents spins ; en effet, lors de cette symétrie, les spins up se changent en spin down et vice versa ; ils ne peuvent donc avoir que des vitesses opposées.

I.1.4 Topologie et l'effet Hall quantique

Les expériences sur l'effet Hall quantique entier requièrent des champs magnétiques intenses, des faibles températures et un gaz d'électrons purement bidimensionnel. Il était alors admis qu'il était nécessaire de briser l'invariance par renversement du temps et des échantillons bidimensionnels pour observer un ordre topologique non trivial.

Cependant, Kane et Mele ont proposé en 2005 que le graphène pouvait présenter un tel ordre topologique non trivial, tout en respectant l'invariance par renversement du temps^[7]. Le graphène est le premier exemple d'un cristal bidimensionnel, et venait juste d'être réalisé expérimentalement. Il s'agit d'un semi-métal (les bandes de conduction et de valence se

touchent), mais Kane et Mele ont montré que la prise en compte du couplage spin-orbite ouvre un gap entre les deux bandes, et le graphène devient isolant ^[13]. De plus, ce couplage spin-orbite est responsable d'un ordre topologique non trivial qui se manifeste par l'apparition de deux états de bord contre-propageant et de spin opposé.

Cette phase topologique non triviale, différente d'un isolant conventionnel (par la présence de deux états de bord conducteurs), et de l'effet Hall quantique (par le respect de l'invariance par renversement du temps) a été aussi prédite dans des puits quantiques de HgTe/CdTe, où le couplage spin-orbite joue aussi un rôle crucial. Peu après, cette phase a été généralisée à des équivalents tridimensionnels, contrairement à l'effet Hall quantique. Ces **isolants topologiques** tridimensionnels ont été proposés en premier dans l'alliage $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$, puis dans une famille de semi-conducteurs conventionnels comme Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Sb_2Se_3 , ou encore dans du HgTe sous contrainte ^[14].

Les réalisations expérimentales des ces prédictions d'isolants topologiques ont vite suivi: l'effet Hall quantique de spin a été observée par Molenkamp et al. dans des puits quantiques de HgTe/CdTe, et les isolants topologiques tridimensionnels par différents groupes dans différents matériaux ^[15] (Hasan et al., Ando et al., Kapitulnik et al., Lévy et al.).

Ces réalisations expérimentales ont été la source d'un grand enthousiasme dans la communauté de la matière condensée, grâce aux applications potentielles de ces isolants topologiques, au-delà de leur seul intérêt d'un point de vue fondamental. L'effet Hall quantique de spin présente de robustes états de bords hélicaux ^[16]; leur robustesse empêche la rétrodiffusion, et donc la perte de potentiel chimique le long du bord : ils sont parfaitement transmis. Associé au fait qu'il trie les spins selon leur direction (des spins opposés vont dans des directions opposés), cette transmission sans dissipation des états de bord fait de l'effet Hall quantique de spin un candidat idéal pour la spintronique ^[17].

De plus, associés à des supraconducteurs, les isolants topologiques tridimensionnels pourraient réaliser des supraconducteurs topologiques, et créer des fermions de Majorana ^[18]. De la même manière que les isolants topologiques sont des isolants avec des états de bord ou de surface robustes, les supraconducteurs topologiques présentent des états de bord ou de surface protégés par la topologie: les fermions de Majorana. Ces fermions de Majorana sont des particules fondamentales dont l'existence est discutée depuis leur proposition en 1937, et sont remarquables en ce qu'ils sont leur propre antiparticule. Le tressage de ces fermions de Majorana suit une statistique non-abélienne, ce qui est très utile pour l'informatique

quantique, et la preuve de leur existence dans une hétérostructure isolant topologique/supraconducteur par Kouwenhoven et al. en 2012 est une étape importante, même si ces résultats ne font pas consensus ^[19].

I.1.5 Effet Hall de spin, isolant topologique

Un isolant topologique à deux dimensions est un matériau supportant un effet Hall quantique de spin. Il est isolant dans le volume mais à ses bords se trouvent des canaux de conduction polarisés en spin. De plus, la relation de dispersion pour l'énergie E de ces états de bords est relativiste $E(k) = \hbar kc$ (c la vitesse des électrons), elle est linéaire comme schématisé en 1a). Cet effet a été décrit dans le cas bidimensionnel, généralisons le à un isolant topologique à trois dimensions. Les limites de l'échantillon ne sont donc plus des bords mais des surfaces, les canaux de bords à une dimension doivent donc être remplacés par des états de surface à deux dimensions et la relation de dispersion devient un cône $E(k) = \hbar kc$, cf fig 1.1, k étant un vecteur à deux dimensions appartenant à une des surfaces. On dit que ces électrons se comportent comme des fermions de Dirac. Un isolant topologique 3D supporte de tels états à ses surfaces mais est isolant dans le volume ^[20].

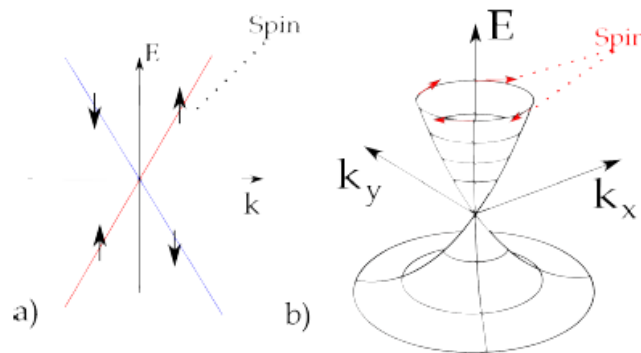


Figure.I.3: a) Relation de dispersion pour les états de bords 1D d'un isolant topologique à deux dimensions. Le vecteur k est dirigé le long des bords de l'isolant topologique. Le spin de l'électron est lié à son sens de propagation.

b) Relation de dispersion pour les états de surface 2D dans le cas d'un isolant topologique à trois dimensions. Le vecteur k appartient à une surface de l'isolant topologique, de même que le spin, ce dernier étant de plus perpendiculaire au vecteur d'onde du fait du couplage spin-orbite.

I.1.6 Isolant topologique

Certains isolants ont des états métalliques exotiques sur leurs surfaces. Ces états sont formés par des effets topologiques qui rendent aussi les électrons mouvant sur de telles surfaces d'une manière insensibles à la diffusion par les impuretés. Ces isolants topologiques peuvent fournir de nouvelles voies pour générer de nouvelles phases et de particules, qui peut-être utiliser dans des applications technologiques en spintronique et d'informatique quantique ^[21].

Une des découvertes importantes de ces dernières années, c'est que l'ordre topologique se produit également dans certains matériaux en trois dimensions (3D), dans ces matériaux, le rôle du champ magnétique est assurée par le mécanisme de couplage spin-orbite, une propriété intrinsèque à tous les solides ^[22]. Ces matériaux ont été nommés isolants topologiques parce qu'ils sont des isolants dans le volume, mais montre des états métalliques exotiques présents à leur surface en raison de l'ordre topologique.

Le premier isolant topologique découvert expérimentalement était l'alliage $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$ ^[23], ou des bandes de surface inhabituelles ont été observé par La spectroscopie angulaire d'électrons photoémis (ARPES) ^[24], Pour former un isolant topologique, le couplage spin-orbite doit être suffisamment forte pour modifier la structure électronique de manière significative, ce qui suggère un semi-conducteur à petit gap contenant un élément lourds, sont les candidats les plus prometteurs. Cette suggestion provient de deux points :

- Tout d'abord, le couplage spin-orbite est un effet relativiste et il est suffisamment fort pour les éléments lourds.

- Deuxièmement, si la bande interdite est beaucoup plus grande que l'échelle d'énergie de couplage spin-orbite, alors le couplage spin-orbite ne sera pas en mesure de changer la phase.

La découverte récente d'isolants topologiques, comme d'autres progrès de la physique de la matière condensée de base, ouvre la voie devant de nouvelles applications qui s'appuient sur notre nouvelle compréhension. Les surfaces métalliques inhabituelles de ces isolants peuvent entraîner de nouveaux dispositifs magnéto-électriques ou spintronique. En outre, en combine avec les supraconducteurs, isolants topologiques pourraient conduire à une nouvelle architecture de bits quantiques topologiques ^[25]. Ces isolateurs ont déjà eu un impact considérable sur la physique de la matière condensé «purs», en précisant que les effets

topologiques -qui ont longtemps sensée être limitée aux basses températures, réduire la dimensionnalité et le champ magnétique élevé- peut déterminer la physique des matériaux en volume en apparemment ordinaires dans des conditions normales.

Ce qui caractérise les isolants topologiques c'est que La structure de bande de ces matériaux doit idéalement être caractérisée par une énergie de gap de quelques (eV) caractéristique d'un isolant conventionnel, cependant elle est fortement similaire à la structure de bande d'un semi-conducteur avec des énergies de gap de l'ordre de quelques dixièmes d'eV^[26]. On retrouve en outre des niveaux d'énergies de surface en forme de cônes de Dirac qui sont responsables des propriétés topologiques du matériau. Les porteurs de charges en surface sont par conséquent protégés des diffusions à l'exception des diffusions dans un champ magnétique normal au mouvement des porteurs. Cela est due au fait qu'à chaque sens de mouvement correspond un spin bien défini. Ces matériaux offrent donc une plate-forme idéale pour la spintronique et aussi pour l'informatique quantique.

I.2 Structure cristalline

L'histoire de l'une des classes des matériaux les plus passionnants remonte à l'année 1903, lorsque Fritz Heusler a découvert qu'un alliage de composition Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique, bien que les éléments qui les constitue ne sont pas magnétique ^[15,16]. Ces remarquables matériaux et leurs familles, qui maintenant comprennent une vaste collection de plus de 1000 composés, sont maintenant connus comme composés Heusler (avec une formule générale X_2YZ) et half-Heusler (avec une formule générale XYZ); avec X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe principal. Certains Heusler sont des demi-métaux présentant une faible résistance pour un type de spin (spin down par exemple) et une grande résistance pour l'autre type de spin. Cette polarisation de 100% en spin a suscité un grand intérêt de ces matériaux, ces dernières années, vu leurs applications potentielles dans l'électronique de spin comme ils peuvent être des semi-conducteurs.

D'une manière surprenante les propriétés de grand nombre de composés Heusler peut être prédire simplement par le nombre d'électrons de valence ^[17]. Par exemple les composés Heusler non-magnétique qui contiennent 27 électrons de valence sont supraconducteurs. Les semi-conducteurs montrent une importante sous classe avec plus de 250 représentation sont considérés comme matériaux original dans la technologie énergétique. Leurs d'énergies de gap peuvent changer facilement de 0 à environ 4eV par le changement de leurs composition chimique. Ainsi ils attirent une remarquable attention pour leurs potentielles candidatures dans les applications thermoélectrique et les cellules solaires. En calculant la structure de bande de certain composé Heusler sont prédit comme multifonctionnelles, isolants topologiques, un nouvel état de la matière dans les quelles les bords et les surfaces polarisé en spin sont protégés contre la diffusion des impuretés ^[18,19]. L'introduction de la multifonctionnalité, la combinaison de deux ou plus de fonctionnalité comme la supraconductivité et les états de bords topologiques dans un seul matériau est facilement possible dans les composés ternaires ^[20].

Une large classe des composés magnétiques Heusler montre tout genre de comportement magnétique et des propriétés magnétique multifonctionnelle comme optomagnétique ^[21], magnétocalorique ^[22] et les caractéristiques magnéto-structural ^[23].

I.2.1 Les composés Heusler

Dans le passé, des composés de Heusler sont souvent comprises comme des alliages intermétalliques, bien que la description commune composée intermétallique soit plus approprié en raison de leur caractéristique ordre atomique. Les composés ternaires Heusler ont la formule générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe principal. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé par un élément des terres rares ou un métal alcalino-terreux. Traditionnellement, le métal, qui existe deux fois est mis au début de la formule, tandis que l'élément de groupe principal est placé à la fin Excepter les composés, dans laquelle un élément peut définitivement être définis pour être plus électropositif, par exemple $LiCu_2Sb$ et YPd_2Sb ^[24]. Ici, l'élément électropositif est placé au début, en accord avec la nomenclature de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (UICPA).

I.2.2 Les composés demi-Heusler

En général, les matériaux demi-Heusler XYZ peut être compris comme étant des composés constitués d'une liaison covalente et une autre ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique. La nomenclature dans la littérature est très variable, allant de trier les éléments par ordre alphabétique, en fonction de leur électronégativité, ou au hasard et donc, tous les trois permutations possibles peuvent être trouvés.

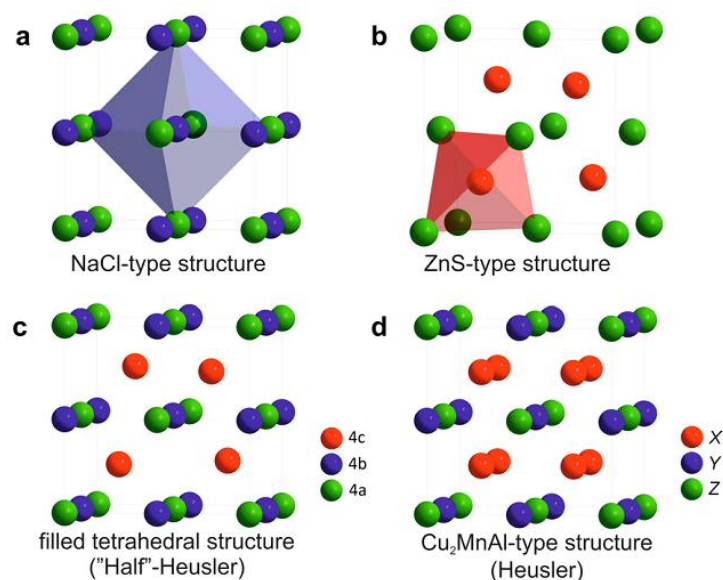


Figure.I.4: (a) la structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relation avec la structure Heusler.

Une caractéristique de ce type de structure de demi-Heusler sont trois sous-réseaux interpénétrés fcc, chacun d'eux sont occupées par X, Y et Z les atomes ^[11]. Les positions occupées Wyckoff 4a correspondants sont (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 comme le résume le tableau 1.

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

Tableau I.1: Occupations des sites non équivalents dans la structure de type C_{1b} . Les atomes sur positions Wyckoff 4a et 4c former un sous-réseau de type ZnS, les atomes sur 4b occupent les trous octaédriques.

Les composés demi-Heusler ont des structures cristallines complexes qui exhibent des propriétés électroniques inhabituelles ^{[12][13][14]}. Récemment ils ont attiré une considérable attention que se soit sur le plan expérimentale ou théorique en vue d'exploiter ces propriétés non conventionnelles dans des applications possibles de dispositif en fonction de l'interaction unique entre le spin et la charge.

Alors que les premiers isolants topologiques 3D étaient composés binaires tels que $Bi_{1-x}Sb_x$ et Bi_2Se_3 la recherche du comportement des isolants topologiques a été récemment étendue aux composés ternaires ^[15]. En particulier les calculs de structure de bande ont prédit que la plupart composés ternaires demi-Heusler sont topologiquement non-trivial de l'ordre topologique $Z_2 = -1$. Leurs structures de bandes électroniques ont révélés une similitude à ceux des matériaux topologiques de HgTe avec la structure zinc-blende.

Les composés ternaire demi-Heusler (THH) ont une structure cubique à faces centrées décrit par l'espace groupe $F4/3m$ ($n^\circ 216$). Les composés cristallins de cette structure peuvent être décrits par la formule chimique XYZ, où X et Y sont des éléments de transition et Z est un élément de valence *sp*. X, Y et Z occupent les sites 4b, 4c et positions 4a respectivement suivant les coordonnées de Wyckoff ^[11], en laissant le site 4d vide. Les positions Y et Z forment une structure zinc-blende lorsqu'ils sont prisent seuls. Les atomes X occupent les espaces vides à l'intérieur de la structure zinc-blende cet arrangement forme une structure de roche-salt, avec les atomes X. Les atomes XY ont la coordination quadruple tétraédrique qui caractérise la structure zinc-blende. L'absence de symétrie d'inversion en raison d'un site X vide dans les composés demi-Heusler pourrait conduire à de nouvelles propriétés électroniques de ces matériaux.

La **Figure.I.1** représente la structure cristalline du composé demi-Heusler LuBtSb. Le nombre total d'électrons de valence de ce composé est 18. Ainsi, cet ensemble est caractérisé comme une configuration de 18 électrons. Les 18 électrons sont nécessaires pour remplir 5 orbitales d de Y, un orbitale s de X et 3 orbitales p de Z d'un métal de transition. La combinaison de ces neuf orbitales atomiques avec orbitales ligand donne lieu à neuf orbitales moléculaires qui sont soit une liaison métal-ligand ou de non liante ^[16].

La somme de tous les électrons de valence avec des ligands serait prendre une configuration de gaz noble de Ar. Tous les éléments de THH ont des formes de base Ar une enveloppe fermée (chaque atome par lui-même a 18 électrons de cœur), le spin total et le moment cinétique sont nul set cela vaut les orbitales moléculaires ainsi. Par conséquent, la série de THH est non magnétique. Cependant, les deux derniers composés à savoir, GdPtBi et YbPtBi ne sont pas d'une configuration de 18 électrons.

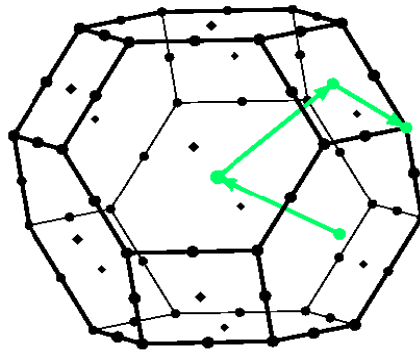


Figure.I.5: FCC Brillouin zone with high symmetry lines $L \rightarrow \Gamma \rightarrow X \rightarrow M$.

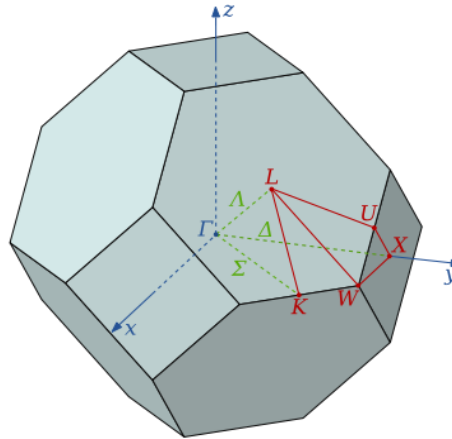


Figure. I.6. Première zone de Brillouin de la structure zinc blende avec la représentation des points et lignes des hautes symétries.

I.2.3 Première zone de Brillouin

La première zone de Brillouin pour la structure zinc-blende à la forme d'un octaèdre tronqué (**Figure I.3**).

❖ Les points de haute symétrie

Γ : est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées k : $\Gamma (0, 0, 0)$.

X : est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes k_x , k_y ou k_z .

Nous avons donc :

$$k_x = 2\pi/a (\pm 1, 0, 0)$$

$$k_y = 2\pi/a (0, \pm 1, 0)$$

$$k_z = 2\pi/a (0, 0, \pm 1).$$

L : est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre dont les coordonnées sont :

$$K_L = 2\pi/a (1, 1, 1)$$

W : se trouve sur l'un des sommets des faces carrées.

Les coordonnées sont : $k_W = 2\pi/a (0, 1/2, 1)$

Z : est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre avec les coordonnées : $k_Z = 2\pi/a (1, 1/2, 1)$

❖ Les lignes de haute symétrie

Δ : cette ligne représente la direction (100). Elle relie le centre Γ au point X.

Σ : c'est un point appartenant au plan de symétrie $k_x = k_y$ ou $k_y = k_z$ ou $k_x = k_z$.

Λ : cette ligne est la direction (100). Elle relie le centre de la zone (Γ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

Références

- ^[1] Propriétés de transport électronique des isolants topologiques, Pierre Adroguer, Thèse de doctorat de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon(2013).
- ^[2] P. W. Anderson. Basic Notions of Condensed Matter Physics, volume 55 Addison-Wesley, Reading, MA, (1983).
- ^[3] K. Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper. Phys. Rev. Lett. **45**(6): 494-497, (1980)
- ^[4] C. Kane and E. Mele. Phys Rev Lett, **95**, 226801, (2005).
- ^[5] D. Thouless, M. Kohmoto, M.P. Nightingale, and M. den Nijs. Phys. Rev. Lett, **49**(6):405-408, (1982).
- ^[6] Yasuhiro Hatsugai. . Phys. Rev. Lett., **71**:3697–3700, (1993).
- ^[7] B. Bernevig, T. Hughes, and S. Zhang. Wells, Science, **314**,(2006).
- ^[8] Markus Koenig, HartmutBuhmann, Laurens W. Molenkamp, Taylor L. Hughes,Chao-Xing Liu, Xiao-Liang Qi, and Shou-Cheng Zhang. The quantum spin hall effect : Theory and experiment. JPJS.
- ^[9] Joel E. Moore Nature **464** (2010).
- ^[10] M. Z. Hasan and C. L. Kane. Colloquium : Topological insulators. Rev. Mod. Phys., 82:3045–3067, Nov 2010.
- ^[11] Andreas Roth, ChristophBruene, HartmutBuhmann, Laurens W. Molenkamp,Joseph Maciejko, Xiao-Liang Qi, and Shou-Cheng Zhang. Nonlocal edge state transport in the quantum spin Hall state. 2009.
- ^[12] Liang Fu and C. L. Kane.. Phys. Rev.Lett., **100** ,096407, (2008).
- ^[13] E. Majorana. Teoria simmetrica dell'elettrone e del positrone. Nuovo Cimento, 14, 1937.
- ^[14] V. Mourik, K. Zuo, S. M. Frolov, S. R. Plissard, E. P. A. M.Bakkers, and L. P. Kouwenhoven. Science, **336**(6084):1003–1007, (2012).
- ^[15] H. Okuyama, T. Miyajima, Y. Morinaga, F. Hiei, M. Ozawa, and K. Akimot. Electron. Lett. **28**, 1798 (1992)
- ^[16] Y. Fan, J. Han, L. He, J. Saraie, R. L. Gunshor, M. Hagerott, H. Jeon, V. Nurmikko, G. C. Hua, and N. Otsuka. Appl. Phys. Lett. **61**, 3160 (1992)
- ^[17] P. Y. Yu and M. Cardona Fundamentals of Semiconductors and Materials Properties, Springer- Verlag (2001)
- ^[18] H. Okoyama, Y. Kishita and A. Ishibashi, Phys. Rev. B **57**, 2257 (1998)
- ^[19] N. E. Christensen, S. Satpathy and Z. Pawlowska, Phys. Rev. B **36**, 1032 (1987)
- ^[20] B. Elidrissi, M. Addou, M. Regragui, A. Bougrine, A. Kachoune and J.C. Bernecde, Mater. Chem. Phys. **68**, 175 (2001).

- ^[21] S. Yamaga, A. Yoshikawa, and H. Kasai J. Cryst. Growth. **86**, 252 (1998).
- ^[22] C. Falcony, M. Garcia, A. Ortiz, and J.C. Alonso, J. Appl. Phys. **72**, 1525 (1992).
- ^[22] T.V. Prevenslik, J. Lumin. **89**, 1210 (2000).
- ^[23] C.N. Xu, T. Watanabe, M. Akiyama and X.G. Zheng, Mater. Res. Bull. **34**, 1491 (1999).
- ^[24] L. Fu and C. L. Kane, Phys. Rev. B **76**, 045302 (2007).
- ^[25] J. E. Moore, Nature (London) **464**, 194 (2010).
- ^[26] C. L. Kane and E. J. Mele, Phys. Rev. Lett. **95**, 146802 (2005).
- ^[27] Haijun Zhang, Chao-Xing Liu, Xiao-Liang Qi, Xi Dai, Zhong Fang and Shou-Cheng Zhang, Nature physics **5** (2009)
- ^[28] W. Al-Sawai, Hsin Lin, R. S. Markiewicz, L. A. Wray, Y. Xia, S.-Y. Xu, M. Z. Hasan, and A. Bansil, Phys. Rev. B **82**, 125208 (2010)

Méthode et Concepts

II.1 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

II.1.1 Introduction

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

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

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

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

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

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

Où :

E : Energie totale du système

Ψ : Fonction d'onde (fonction propre)

H : Hamiltonien.

II.1.3. Construction de l'opérateur Hamiltonien

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

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

Dans cette expression T_n et T_e sont les opérateurs énergie cinétique des noyaux et des électrons qui s'expriment tout deux sous la forme de sommes de contributions individuelles :

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

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

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

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

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

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

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

II.1.4. Approximation de Born-Oppenheimer

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

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

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

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

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

II.1.5. Approximation de Hartree (électron libre)

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

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad \text{II.9}$$

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

- ✓ La répulsion coulombienne totale $V_{\text{él-él}}$ 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* ^[9] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle:

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

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

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

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

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

Avec la densité électronique au point r'

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

Il existe N équations de la forme (II.11) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(r)$. 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.1.6. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

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

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

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

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

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

ρ_0 : densité de l'état fondamental.

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

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

Où :

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

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.1.7. Les équations de Kohn et Sham

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

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad \text{II.18}$$

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:

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

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

Où :

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

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

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

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

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

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

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

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

L'effet d'échange

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

La corrélation de coulomb

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

La correction de self-interaction

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

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

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

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

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

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

Où :

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

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

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

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

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{II.24}$$

Où :

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

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

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

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

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres, elle 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 :

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

Où : $\epsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$, 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 (II.24) s'écrit :

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

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

II.1.9. Résolution des équations de Kohn-Sham

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

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

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 :

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

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 (II.21).

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

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

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

II 1.10 La fonctionnelle de Tran et Blaha (mBJ)

Cette partie a pour but de présenter de manière succincte et en se basant sur l'article de Tran et Blaha publié en 2009 dans Physical Review Letters^[1] la nouvelle fonctionnelle mise au point par Tran et Blaha.

1) De Becke et Johnson à Tran et Blaha, description mathématique de la fonctionnelle

La fonctionnelle de Tran et Blaha^[1] notée (MBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA^[3] ou PBE (la version du GGA pour les solides)^[4].

Tran et Blaha proposent dans leur article une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et

Johnson [5], sous la forme :

$$v_{x;\sigma}^{mBJ}(r) = cv_{x;\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}}$$

avec:

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}|^2: \quad \text{La densité électronique}$$

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}^* \nabla \Psi_{i,\sigma}|^2: \quad \text{La densité d'énergie cinétique (Tran et Blaha fait partie des méta-GGA)}$$

$$v_{x;\sigma}^{BR}: \quad \text{Le potentiel de Becke-Roussel}$$

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater utilisé dans Becke et Johnson^[5]. Pour les atomes ils sont quasiment identiques.^[1]

2) Une Becke et Johnson modifiée : le paramètre « c »

La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre c dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend $c = 1$ on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson^[5]. Ce paramètre c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)}$

La forme proposée pour c est la suivante :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}}$$

α et β sont deux paramètres libres, V_{cell} le volume de la cellule unitaire du système.

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

$$\alpha = -0.012 \text{ sans unité}$$

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

Nous allons à présent nous intéresser à l'influence de la variation de c sur les gaps électroniques.

Pour $c = 1$ on retrouve Becke et Johnson, donnant un meilleur gap que LDA, mais toujours moins bon que le gap expérimental.

Pour $c > 1$, les gaps augmentent de manière monotone avec c , si bien qu'on obtient de meilleur gap que pour Becke et Johnson^{[1][5]}.

Il faut trouver des valeurs de c de fonctionnement optimales.

Pour les solides avec de petits gaps (Ge par exemple), cette valeur est comprise entre 1.1 et 1.3 (sans unités).^[1]

Pour les solides avec de grand gaps (LiF par exemple), cette valeur est comprise entre 1.4 et 1.7 (sans unités).^[1]

Ainsi après avoir présenté les éléments théoriques nécessaires à la compréhension des calculs en physique du solide, nous allons vous présenter les programmes utilisés pour effectuer nos simulations, leurs capacités, ainsi que leur fonctionnement.

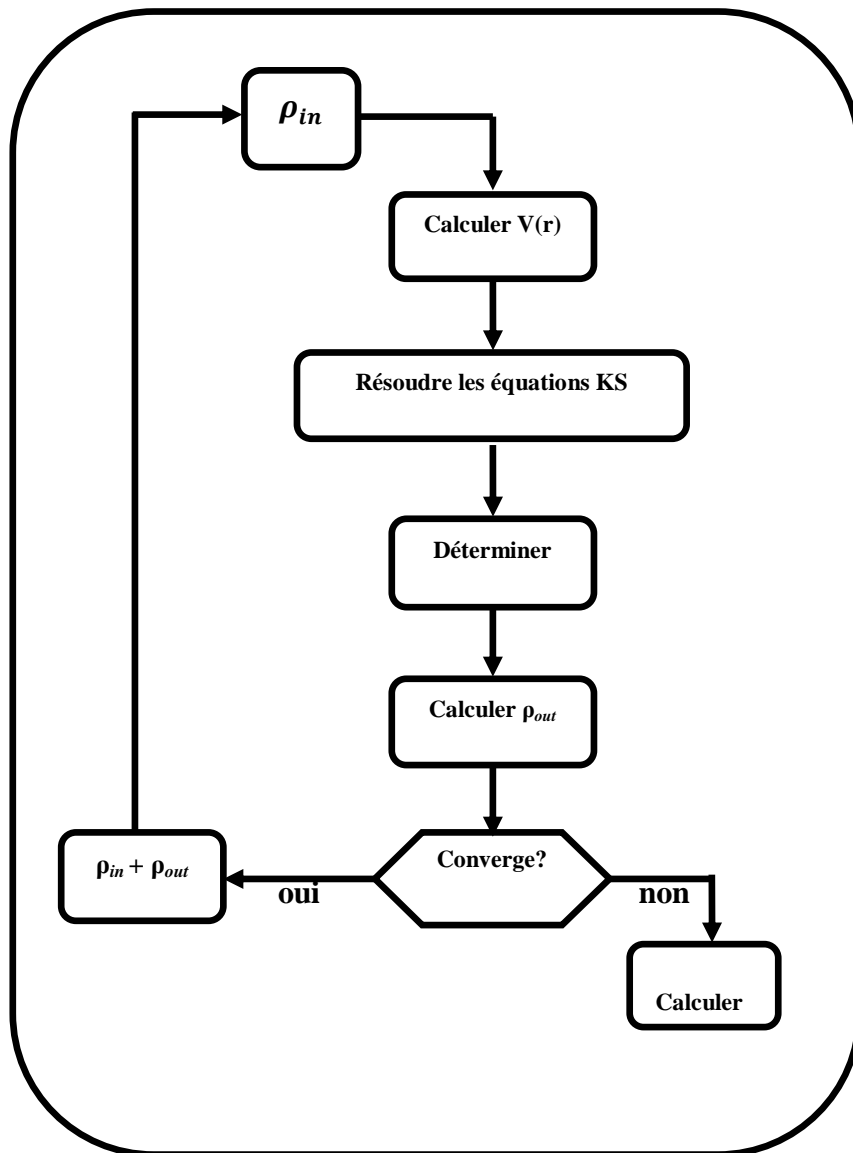


Figure II.1. Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées

II.2.1. Introduction

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

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

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

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

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principes, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger 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.2.2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées

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

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

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

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

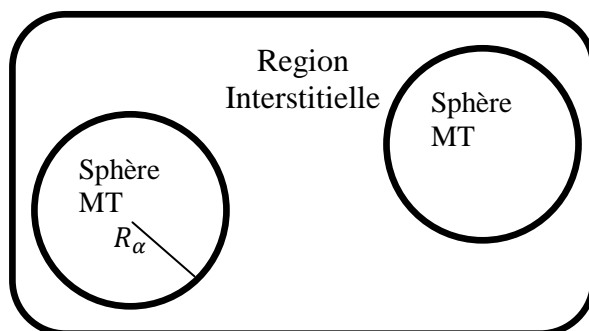


Figure II.2. Potentiel « Muffin-Tin » (MT)

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

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

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

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

Où :

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

E_l : représente l'énergie de linéarisation.

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

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 r.U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad \text{II. 32}$$

Où :

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

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

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

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

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

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 (II.33). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère muffin-tin, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'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.2.2.b. Principe de la méthode LAPW

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

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

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

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

Où :

Les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ 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 \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

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

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 \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

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

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

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

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère muffin-tin. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que 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.2.2.d. 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 $4f$ ^[28, 29] et les métaux de transition ^[32, 33]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.2.3. La méthode LAPW+LO

Dans notre cas le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales 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:

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

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

II.2.4. La méthode APW+lo

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

II.2.6. Le code Wien2k :

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

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

II.2.6.a L'initialisation :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

II.2.6.c Détermination des propriétés :

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

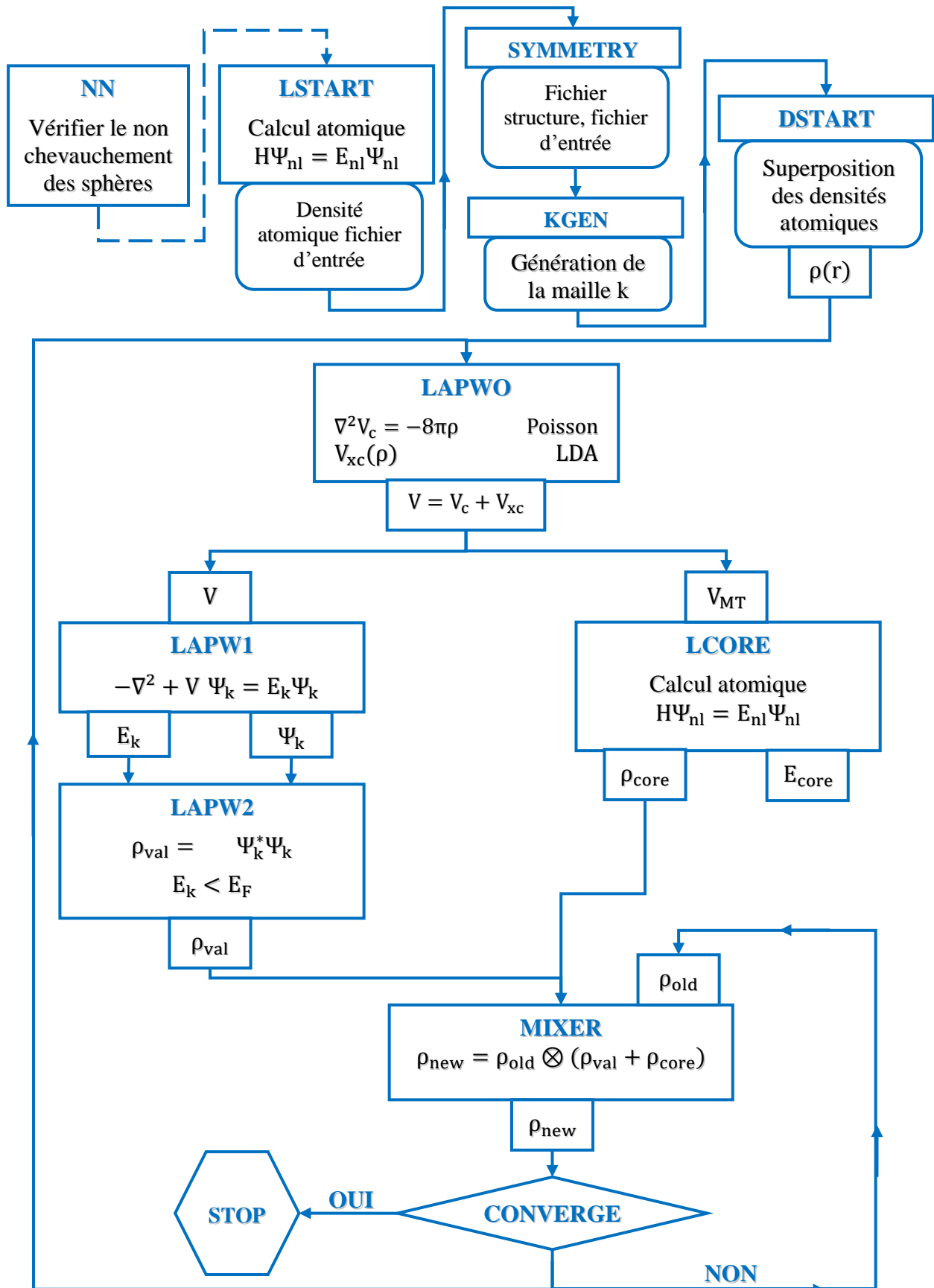


Figure II.3. L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K)

Références

- [¹]. L. De Broglie, Ann, Phys. **3**, 22 (1925).
- [²]. Dirac, Proc. Roy. Londres, **123**, 714 (1929).
- [³]. J. C. Slater, Phys. Rev. **81**, 385 (1951).
- [⁴]. J. C. Slater, The self consistent field molecules and solids, Edited Mc Graw Hill, New York (1974).
- [⁵]. A. Zunger, A. J. Freeman, Phys. Rev. B, **16**, 2901 (1977).
- [⁶]. M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. **87**, 457 (1927).
- [⁷]. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [⁸]. D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos.Soc.**24**,89 (1928).
- [⁹]. V. Fock, Z. Phys. **61**, 126 (1930) ;ibid **62**, 795 (1930).
- [¹⁰]. W. Kohn L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [¹¹]. E. Wigner, , *Phys. Rev.* **46**, 1001 (1934).
- [¹²]. D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [¹³]. J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [¹⁴]. L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C **4**, 2064 (1971).
- [¹⁵]. J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [¹⁶]. J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C.Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [¹⁷]. J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [¹⁸]. J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **33**, 8800 (1986).
- [¹⁹]. J. P. Perdew in ‘*Electronic Structure of Solids*’, Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [²⁰]. F. Bloch, Z. Phys. **52**, 555(1928).
- [²¹]. J. C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [²²]. C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
- [²³]. J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [²⁴]. J. Korrynga, Physica **13**, 392 (1947).
- [²⁵]. F. S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. **124**, 1786 (1961).
- [²⁶]. O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [²⁷]. D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).
- [²⁸]. D. J. Singh, Phys. Rev. B **44**, 7451 (1991).
- [²⁹]. S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B **42**, 8858 (1990).
- [³⁰]. T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F **5**, 661 (1979).

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

Résultats et discussions

III Résultats & discussions

III.1 Détails de calculs

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs scalaires relativistes des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des demi-Heuslers XYZ ($X = \text{La, Gd et Lu}$, $Y = \text{Pt}$, $Z = \text{Bi}$), en utilisant le code WIEN2k ^[1]. La maille est divisée en deux régions, les sphères atomiques (dites sphères muffin-tin), centrées sur les noyaux et la région interstitielle située entre les sphères. Dans les sphères muffin-tin la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors que dans la région interstitielle elle est décrite par des ondes planes. Il s'agit d'une méthode dite « tous électron » et à « potentiel complet », c'est pour cette raison que cette approche est l'une des plus précises disponibles actuellement.

Le code WIEN2k, qui est une application directe de la méthode (linéaire) des ondes planes augmentées et à potentiel total plus les orbitales locales L/APW+lo ^[2], permet de calculer l'énergie totale, la structure de bandes électronique, la densité d'état et la densité de charge électronique d'un cristal périodique en utilisant le réseau de bravais ainsi que le groupe de symétrie spatial. L'algorithme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la fonctionnelle d'échange et de corrélation est décrite par l'approximation de la (LDA) du gradient généralisé (GGA) paramétrisée par *Perdew, Burk et Ernzerhof* ^[3]. Cette dernière calcul la solution self-consistante des équations de *Kohn et Sham* ^[4] qui décrivent l'électron de valence dans un potentiel créé par un réseau périodique. Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont étendus en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques (les sphères atomiques) avec un cutoff $l_{\text{max}} = 10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle. Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec une énergie cutoff $R_{\text{MT}} \times K_{\text{MAX}}$ égale à 9 (où R_{MT} est le rayon moyen des sphères muffin-tin).

Dans ces calculs, nous avons utilisé une énergie de séparation de -6,0 Ry entre les états de valence et les états de cœur. Ainsi, les configurations électroniques sont illustrées dans le tableau III.1 où on considère les états hors crochet comme des états de valence. L'intégration k sur la zone de Brillouin a été effectuée en utilisant le schéma de *Monkhorst et Pack* ^[5]. La convergence est atteinte avec les valeurs représentées dans le **Tableau III.1**.

Tableau III.1 Les différent paramètre d'entré utilisés dans nos calculs

	$a_{\text{exp}}(\text{\AA})$	$a_{\text{calc}}(\text{\AA})$	R_{MT}	$R_{\text{MT}} \times K_{\text{MAX}}$	K_{point}	Conf électronique coeur/valence
LaPtBi	6.83 ^{[6][7][8]}	6.82	2.5 2.5 2.5	9	104 (14 14 14)	La:[Kr]3d ¹⁰ /5s ² 5p ⁶ 5d ¹ 6s ² Pt:[Kr]5P ⁶ /5p ⁶ 4f ¹⁴ 5d ⁸ 6s ² Bi:[Kr]4f ¹⁴ /5d ¹⁰ 6s ² 6p ³
GdPtBi	6.68 ^{[6][7][8][9]}	6.61 6.64 ^{AFM-I}	2.5 2.5 2.5	9	104 (14 14 14)	Gd:[Kr]5s ² 5p ⁶ /4f ⁷ 5d ¹ 6s ² Pt:[Kr]5P ⁶ /5p ⁶ 4f ¹⁴ 5d ⁸ 6s ² Bi:[Kr]4f ¹⁴ /5d ¹⁰ 6s ² 6p ³
LuPtBi	6.57 ^{[6][7][8]}	6.53	2.5 2.5 2.5	9	104 (14 14 14)	Lu:[Kr]5s ² 5p ⁶ /4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ² Pt:[Kr]5P ⁶ /5p ⁶ 4f ¹⁴ 5d ⁸ 6s ² Bi:[Kr]4f ¹⁴ /5d ¹⁰ 6s ² 6p ³

^[6] K. A. Gschneidner, J. C. G. Bünzli, and V. K. Pecharsky, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths (Elsevier, New York, 2007), Vol. **36**.

^[7] Tamio Oguchi, Phys. Rev. B **63**, 125115 (2001).

^[8] W. Al-Sawai et al Phys. Rev. B **82**, 125208 (2010)

^[14] Sergii Khmelevskiy Phys. Rev. B **86**, 104429 (2012).

III.2 Les propriétés structurales

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

III.2.1 La structure cristalline

Les composés demi-Heuslers **XYZ** cristallisent dans une structure cubique zinc-blende d'un groupe d'espace " $F4\bar{3}m$ "^[10]. Les éléments les moins électronégatifs **X** occupent la position wyckoff 4b $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, alors que l'élément **Z** occupe la position wyckoff 4a (0,0,0) et forme ainsi le paramètre de maille a . Les éléments **Y** occupent la position wyckoff 4c $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ qui sont placés au centre des sites tétraédriques formés par les atomes **Z** et **X** (Figure III.1).

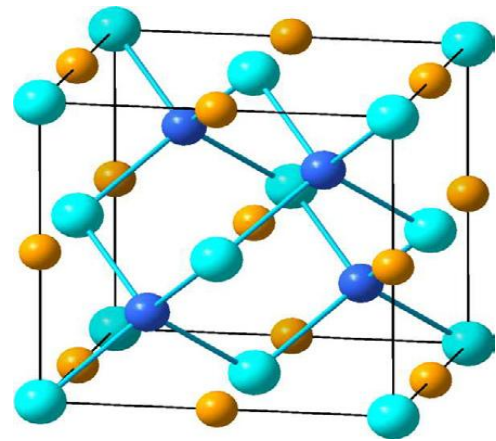


Figure III.1 Structure cristalline XYZ demi-Heusler dans le groupe d'espace $F4\bar{3}m$. Les atomes **Z** sont à l'origine (Cyan), **X** à $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ (orange) et **Y** à $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ (bleu).

III.2.2 Les paramètres d'équilibre

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

Les courbes obtenues ont été ajustées par l'équation d'état de *Murnaghan*^[11] donnée par :

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

B est donné par l'équation suivante :

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

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

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

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

Dans ce travail, les calculs des différentes propriétés ont été effectués en utilisant la LDA, GGA, LDA+ U et GGA+ U . Les données obtenues sont les résultats d'un meilleur ajustement avec l'équation d'état de *Murnaghan*.

III. 2.3 La stabilité magnétique:

Nos calculs sont exécutés dans la structure demi-Heusler de symétrie " $F4\bar{3}m$ " afin de décrire la structure électronique des différentes configurations magnétiques des ions de terre rare. Nous pouvons construire les quatre configurations de spin possibles et indépendantes, montrées dans la **Figure III.2**, incluant : L'état de FM, AFM-I, AFM-II et AFM-III.

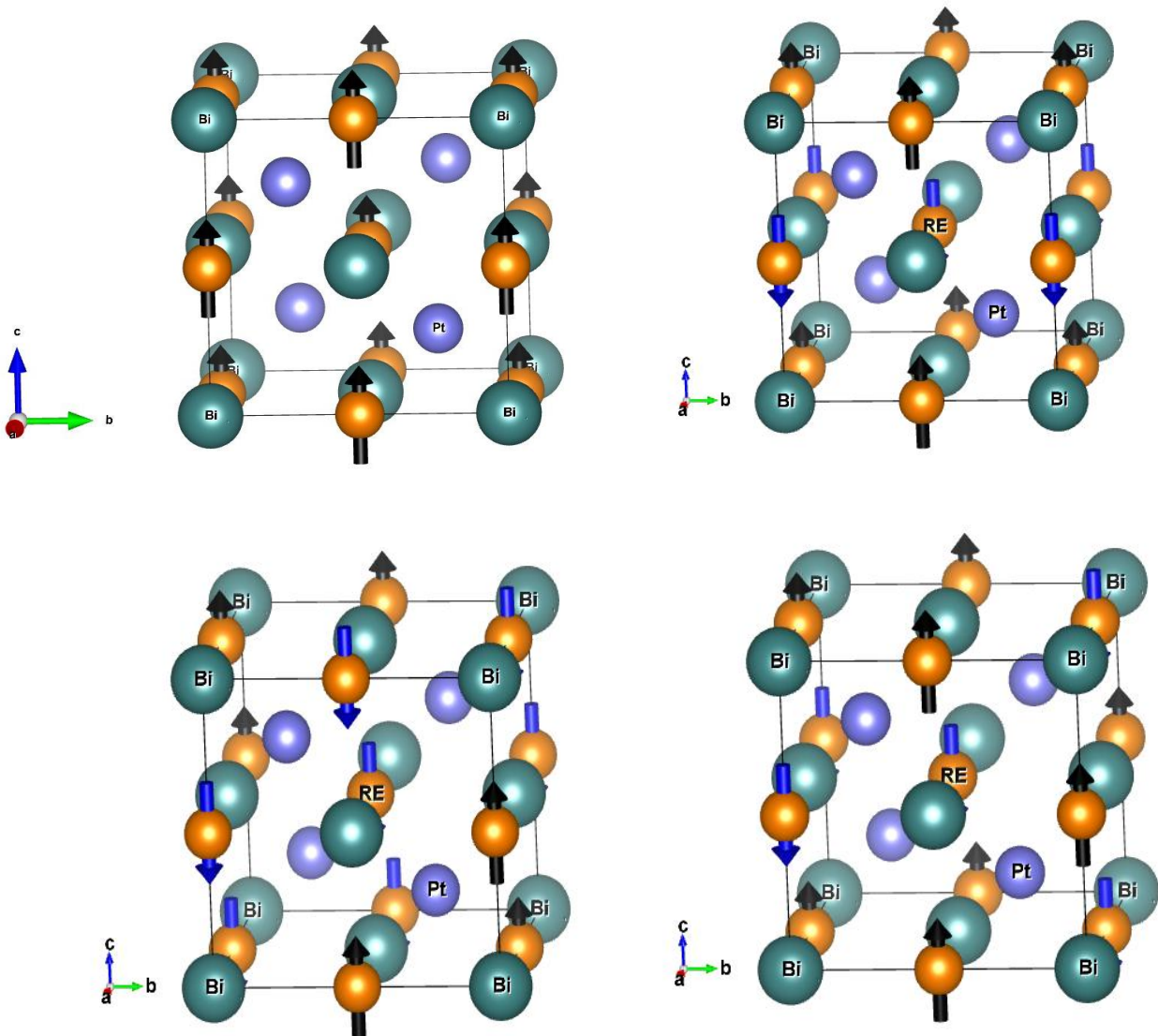


Figure III.2 : Les configurations magnétiques possibles dans les systèmes $REPtBi$

En utilisant les structures atomiques optimisées obtenues, on peut visualiser dans la **Figure III.3** que les deux composés demi-Heusler LaPtBi et LuPtBi sont non magnétique. Pour le composé GdPtBi, les énergies totales des configurations étudiées : (FM, AFM-I, AFM-II et AFM-III), ont été calculées (**Figure. III.4**). Les résultats montrent clairement que la configuration AFM-I est la plus stable. Ces résultats s'avèrent en accord avec d'autres études^{[9][14]}.

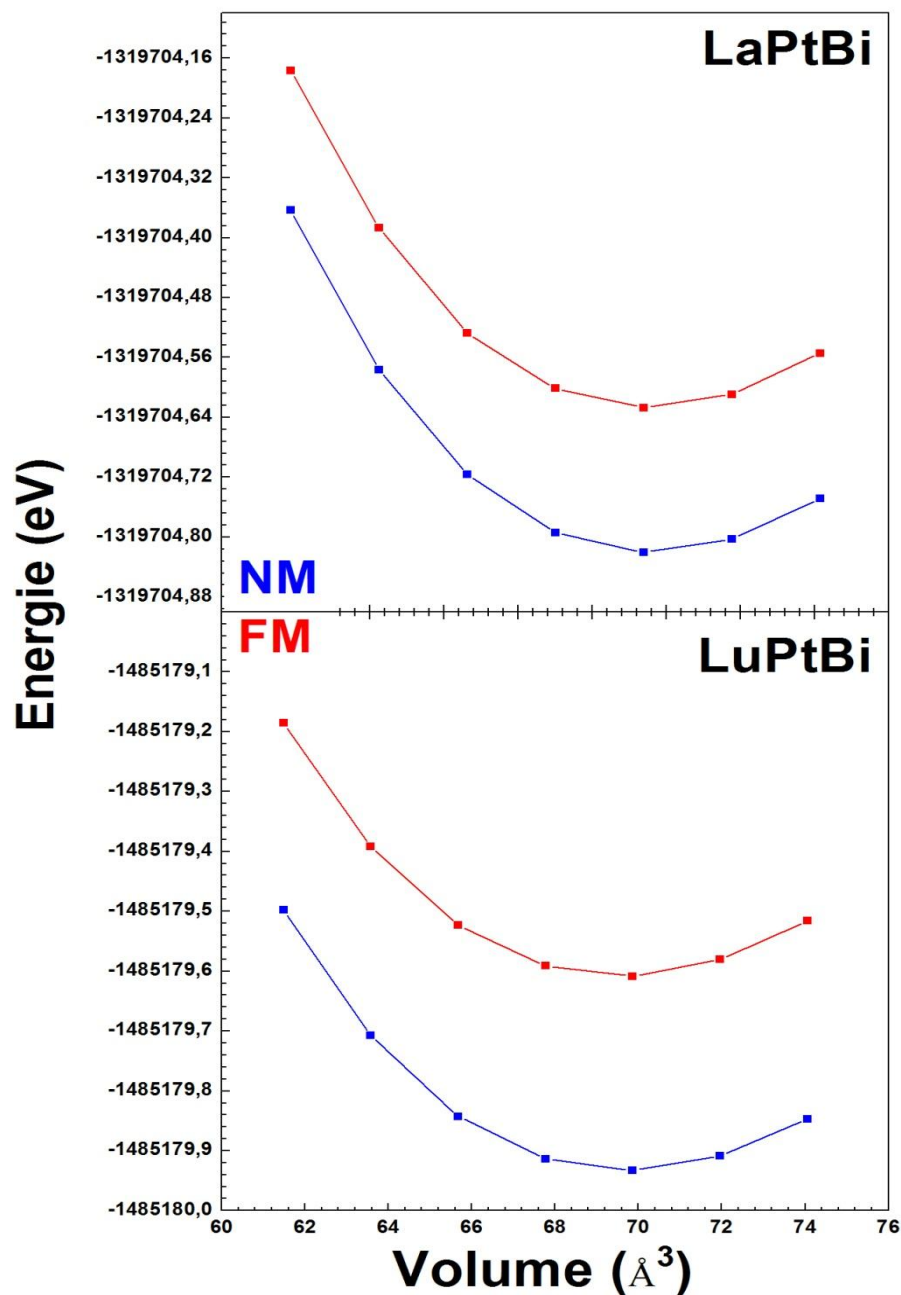


Figure III.3 : Stabilité magnétique des composées $REPtBi$ ($RE= La$ et Lu) en utilisant l'approche LDA.

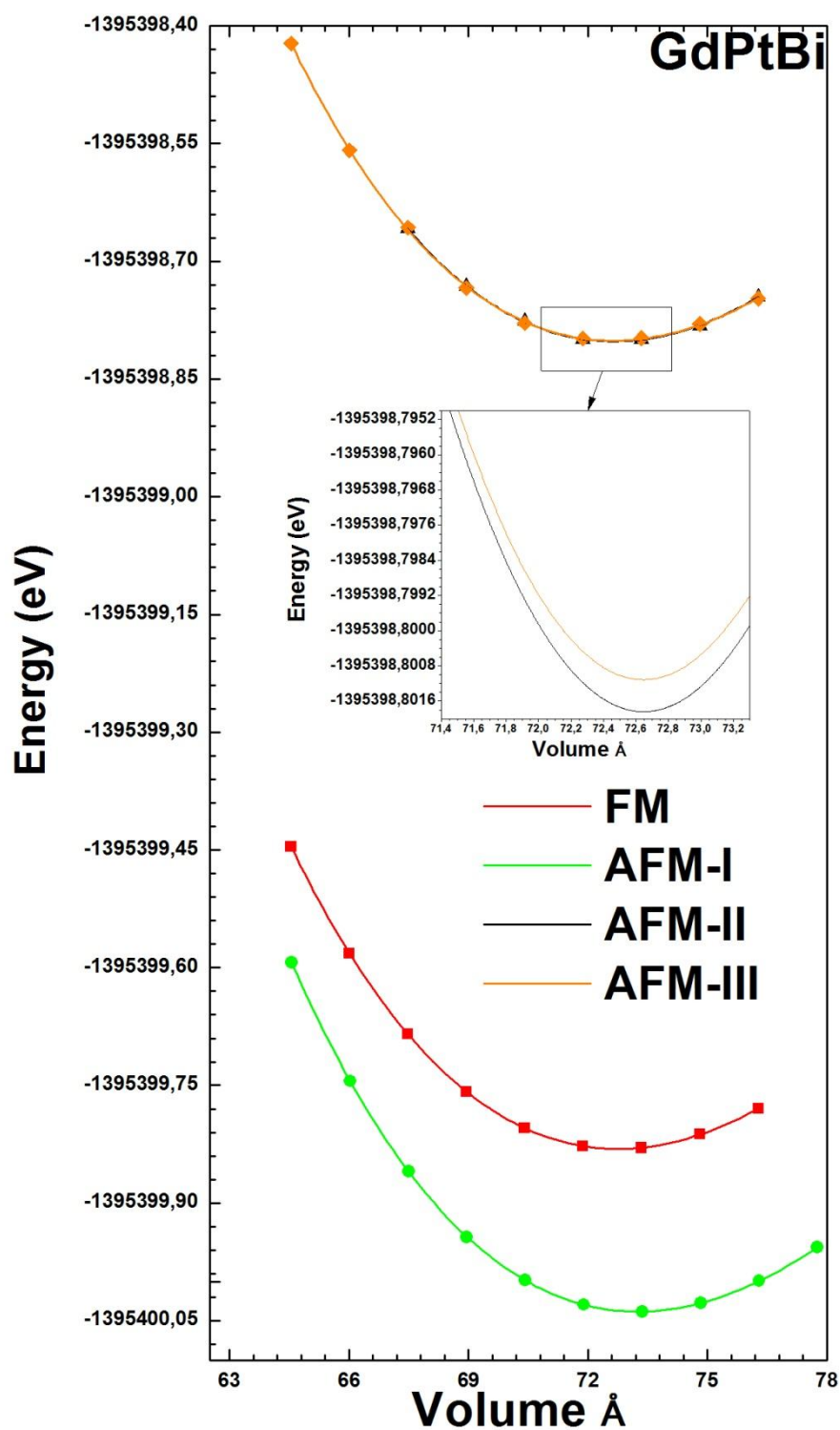


Figure III.4 : Stabilité magnétique des composées $REPtBi$ ($RE= Gd$) en utilisant l'approche LDA.

Nos valeurs des paramètres de réseau a sont illustrés dans le **Tableau III.2**.

Tableau III.2 Les paramètres structuraux des composés demi-Heuslers LaPtBi, GdPtBi et LuPtBi calculés par la LDA(GGA)(+U).

a (Å)		LDA	LDA+U	GGA	GGA+U	Exp.
LaPtBi	NSP	6,8226	6,8279	6,87 39	6,8789	6.83 ^{[6][7][8]}
	SP	6,8224	6,8267	6,87 36	6,8797	
GdPtBi	NM	6.6114	6,8263	6,67 27	6,7897	6.68 ^{[6][7][8][9]}
	FERRO	6,6397	6,8294	6,67 35	6,8081	
	AFM-I	6,6422	6,6509	6,6922	6,7017	
	AFM-II	6,6235	6.6185	6.6444	6.6498	
	AFM-III	6,6237	6.6201	6.6387	6.6515	
LuPtBi	NSP	6,5317	6,5237	6,59 16	6,5846	6.57 ^{[6][7][8]}
	SP	6,5322	6,5228	6,5909	6,5836	

On remarque que les valeurs des paramètres de maille sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. Une surestimation de la constante de réseau a a été observées. Ceci est du à l'approximation GGA qui est connue pour surévaluer les paramètres et les distances interatomiques dans la maille.

Dans cette famille des matériaux, le rayon ionique des atomes joue un rôle très important dans la détermination du volume de la maille cristalline. En particulier, les rayons ioniques des éléments X et Y. Cela est confirmé par d'autres études théoriques et expérimentales ^{[12][6-9]}.

L'étude magnéto-structurale nous révèle que les composés ternaires demi-Heusler LaPtBi et LuPtBi se stabilisent dans la phase non-magnétique, alors que le composé GdPtBi se stabilise dans la phase antiferromagnétique de type AFM-I, avec un paramètre de maille qui varie légèrement avec le potentiel d'échange et corrélation autrement dit le type d'approximation influe légèrement sur la valeur du paramètre de maille ^[13], comme il est indiqué dans le **Tableau III.2**

III.3 Les propriétés électroniques

Les propriétés électroniques du solide (structure de bandes, densité d'état et densité de charge) dépendent essentiellement de la répartition des électrons dans les bandes de valence et de conduction, ainsi que la valeur du gap. On signale que, les paramètres structuraux obtenus par optimisation géométrique (**Tableau III.2**) sont utilisés dans les calculs tous-électrons.

III.3.1 La structure de bandes électronique

La structure de bandes électronique des systèmes demi-Heusler $RPtBi$ ($R= La, Gd$ et Lu) a été étudié par la méthode FP-LAPW en utilisant la LDA, GGA et LDA-mBJ pour $LaPtBi$ et $LuPtBi$ et pour $GdPtBi$ la présence des états f incomplet a rendu notre système fortement corrélé ce qui nous a obligé d'aller au delà de la simple DFT en l'occurrence la DFT+U en faisant intervenir le potentiel de Hubbar U dont sa valeur choisit est de 6 eV après avoir varier sa valeur de 2 eV jusqu'à 8 eV; la valeur choisi (6 eV) est utilisé par la suite dans tous nos calculs, conformément aux résultats obtenus dans d'autre études^{[9][13]}

Nous avons calculé les structures de bandes électroniques le long des points de haute symétrie W, L, Γ et X parcourant les directions Λ, Δ, Z en utilisant les constantes de réseau d'équilibre obtenues dans la section précédente.

Dans la **Figure III.5**. La structure de bandes des trois matériaux sont calculés sans tenir en compte des interactions spin-orbite, alors que pour l'investigation du comportement topologique non-trivial il faut les faire intervenir, car ce comportent prend ses origines de l'effet Hall quantique qui nécessite un champ magnétique, ce dernier est fournie dans nos système par l'interaction spin-orbite^[14]. La **Figure III.6** montre l'empreinte laissé par l'intervention de l'interaction spin-orbite dans le calcul de la structure de bandes énergétique des trois matériaux $(La-Gd-Lu)PtBi$, on voit bien l'éclatement des bandes s doublement dégénéré et les états p quatre fois dégénéré, en plus il s'est crée un pseudo-gap entre les états s et p appelé en anglais Bande Inversion strength (BIS) noté Δ avec $\Delta = \Gamma_6 - \Gamma_8$ qui donne des renseignement sur l'ordre topologique non-trivial dans notre système, en fait un système possédant une valeur négative de Δ est prédit d'être topologiquement non-trivial alors que avec une valeur positive est prédit comme topologiquement trivial. Nos résultats sont bien couvés par les résultats obtenus dans d'autres travaux^{[13][15][16]}.

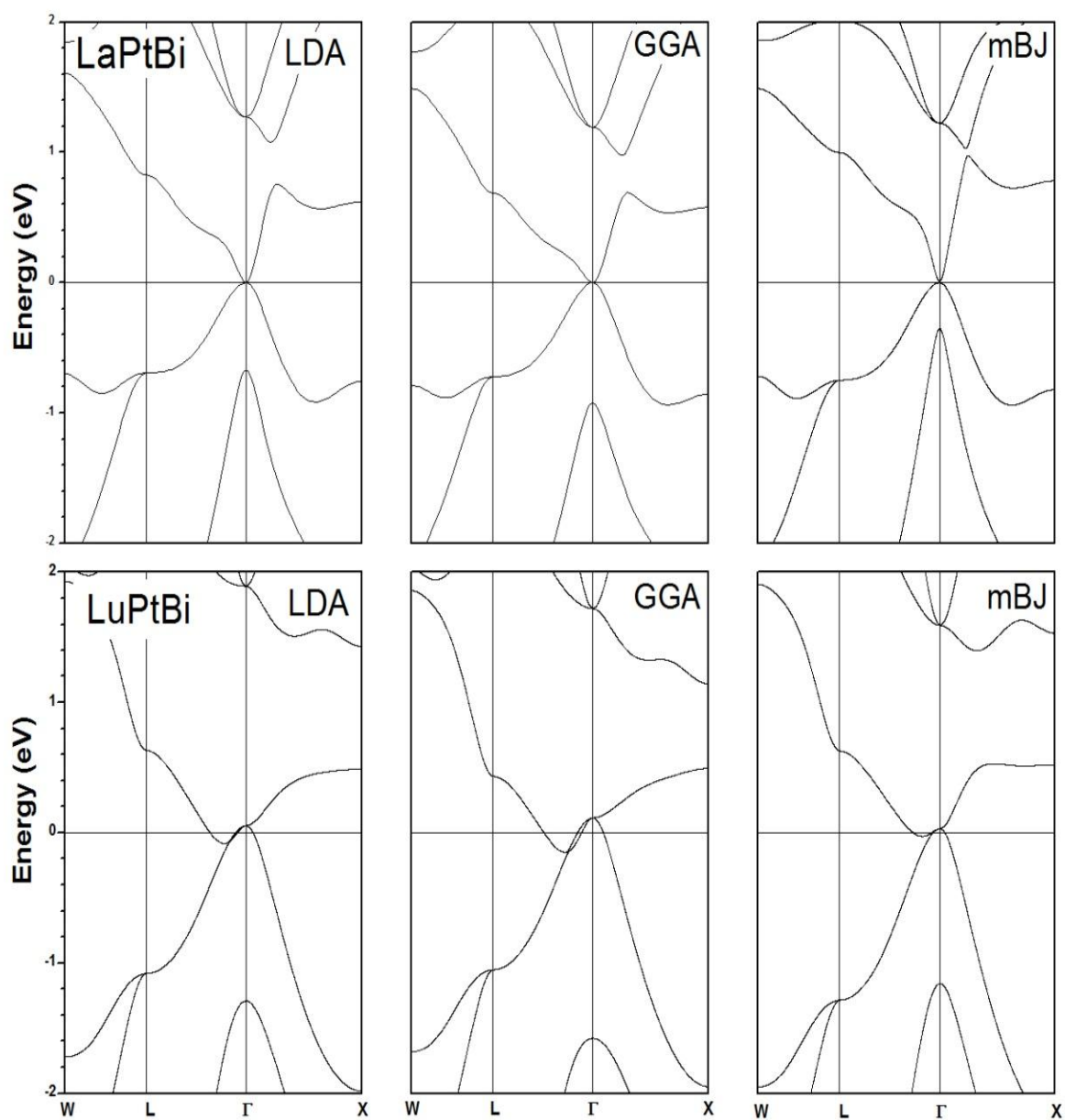


Figure III.5 structures de bandes énergétiques des demi-Heusler: LaPtBi et LuPtBi en utilisant LDA, GGA et mBJ-LDA sans tenir en compte le couplage spin-orbite.

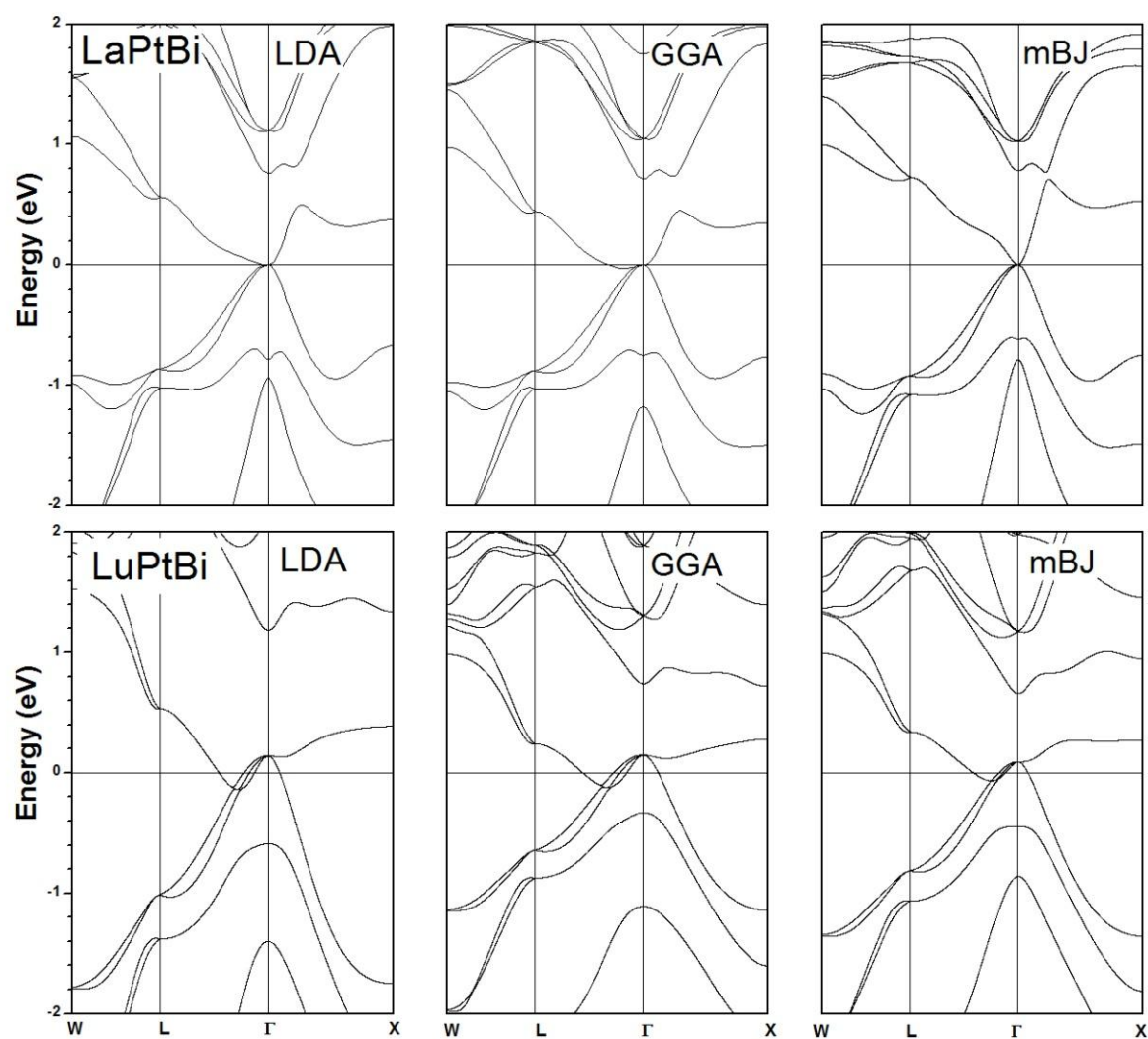


Figure III.6 structures de bandes énergétiques des demi-Heusler: LaPtBi et LuPtBi en utilisant LDA, GGA et LDA-mBJ et en tenant compte le couplage spin-orbit.

La **Figure III.7** représente l'allure de la structure de bandes énergétique du composé ternaire demi-Heusler GdPtBi en tenant compte de l'ordre antiferromagnétique de type AFM-I, on peut faire une investigation de l'ordre topologique de ce matériaux dans la phase non magnétique pour mieux visualiser le phénomène d'inversement des bandes entre les états s et les états p ^[9].

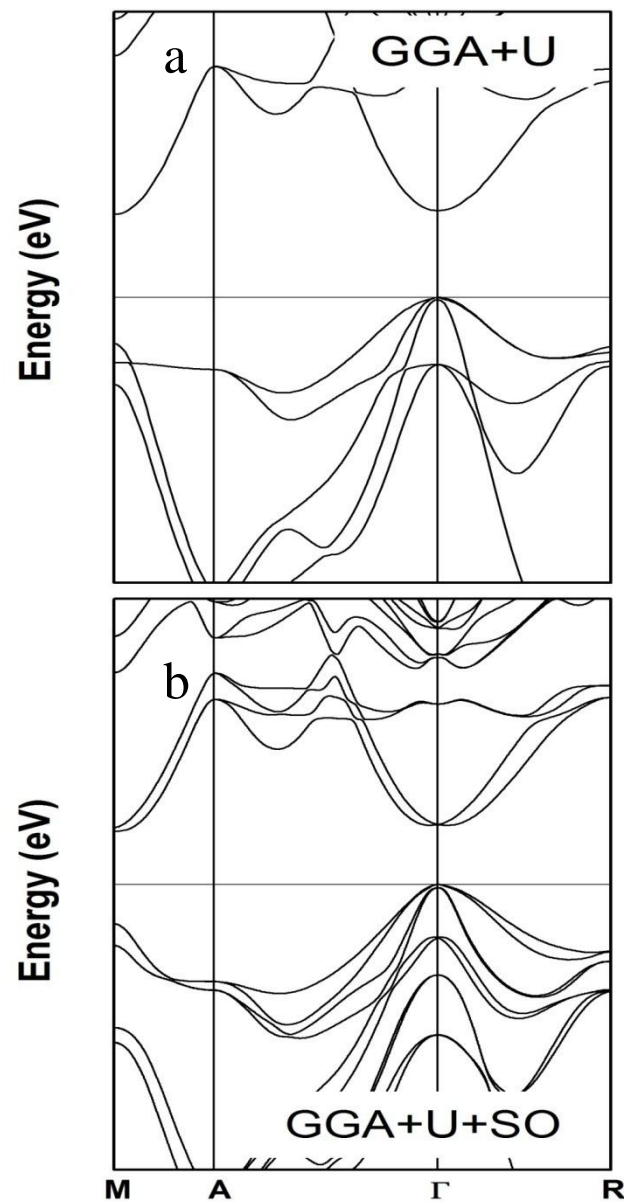


Figure III.7 structures de bandes énergétiques des demi-Heusler: GdPtBi antiferromagnétique AFM-I (a) sans spin-orbite et (b) avec spin-orbite en utilisant GGA+U(+SO)

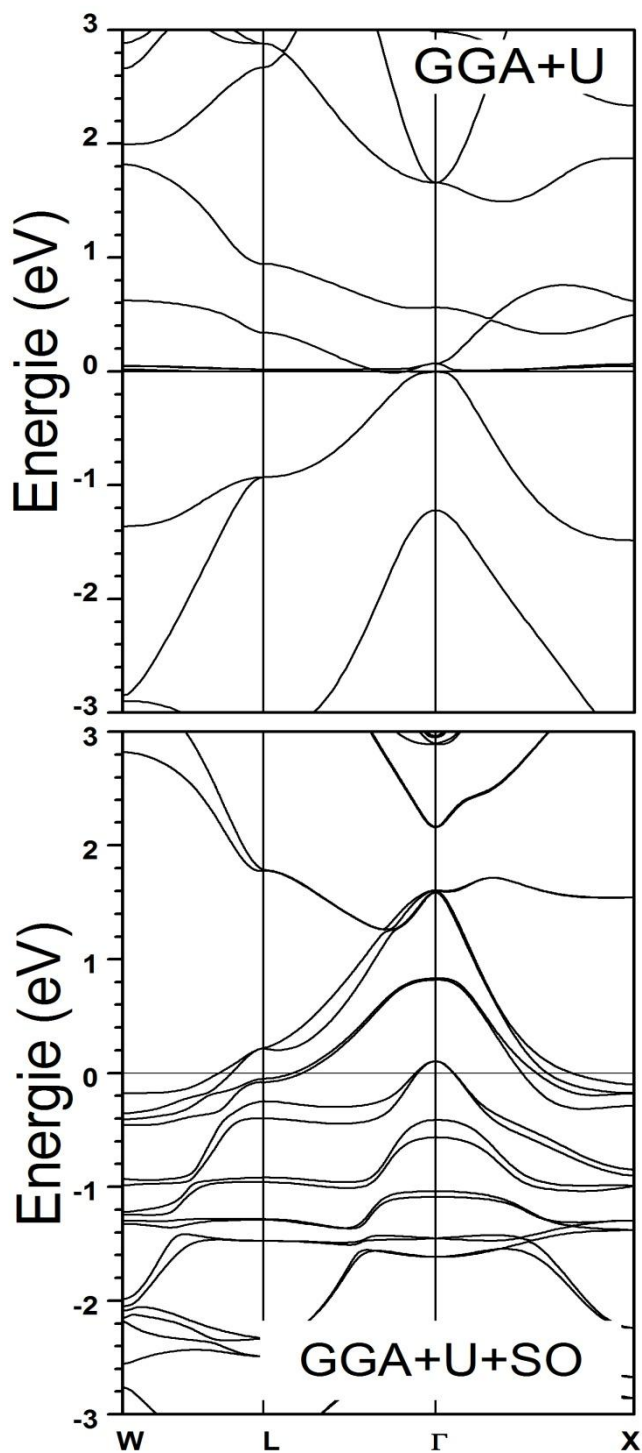


Figure III.8 Structures de bandes énergétiques des demi-Heusler: GdPtBi non-magnétique sans spin-orbite et avec couplage spin-orbite en utilisant GGA+U(+SO)

Le choix de l'approximation (LDA, mBJ-LDA) à un rôle qualitative dans l'investigation du comportement non-trivial ou trivial de nos composés, **Figure III.9** montre la structure de bandes énergétique du composé ternaire demi-Heusler LaPtBi calculée en utilisant la simple (a) LDA et (b) mBJ-LDA ^[13]. Dans la première l'ordre des bandes est Γ_8 , Γ_7 , Γ_6 allant de haut en bas alors dans la deuxième, l'ordre est le suivant Γ_8 , Γ_6 , Γ_7 . Notons que dans les deux cas il y a eu l'inversement prévu des bandes entre Γ_8 , Γ_6 , la raison pour laquelle nous avons choisit mBJ-LDA comme approximation dans l'étude des propriétés électroniques de tous nos composés.

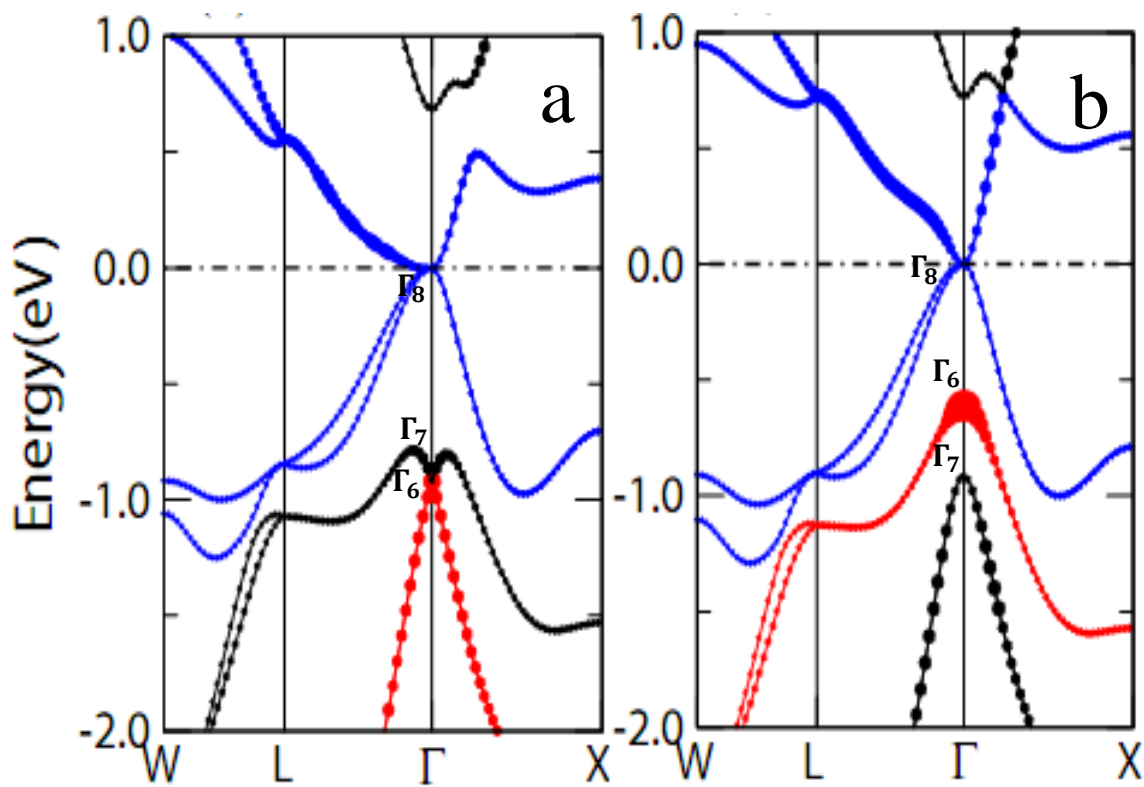


Figure III.9 Structures de bandes énergétiques du demi-Heusler: (a) LaPtBi en utilisant (b) LDA et mBJ-LDA ^[13]

Il est clair que les bandes de valence et celles de conduction sont séparés par un gap nul dans le cas du semimétal LaPtBi avec un ordre des bandes $\Gamma_8, \Gamma_6, \Gamma_7$; et se chevauchent légèrement en laissant passer une bande au dessous du niveau de Fermi, avec un ordre de bandes $\Gamma_8, \Gamma_7, \Gamma_6$ dans le cas du LuPtBi, alors que dans le cas du GdPtBi le niveau de Fermi se situe dans la bande de valence ce qui indique un caractère métallique, avec un ordre de bandes $\Gamma_8, \Gamma_7, \Gamma_6$ comme il est indiqué dans la **Figure III.9** . Notons que dans les trois cas, les états s doublement dégénéré noté Γ_6 marqué par la couleur rouge en gras dans les **Figures III.10, 11, 12** se situent au-dessous des états p quatre fois dégénéré noté Γ_8 alors qu'ils devraient être au-dessus, cela nous indique qu'il y a un inversement de bandes $s-p$; qui est l'une des caractéristiques de l'ordre topologiques non-trivial, ce qui est confirmé par d'autres études ^{[9][13][14]}

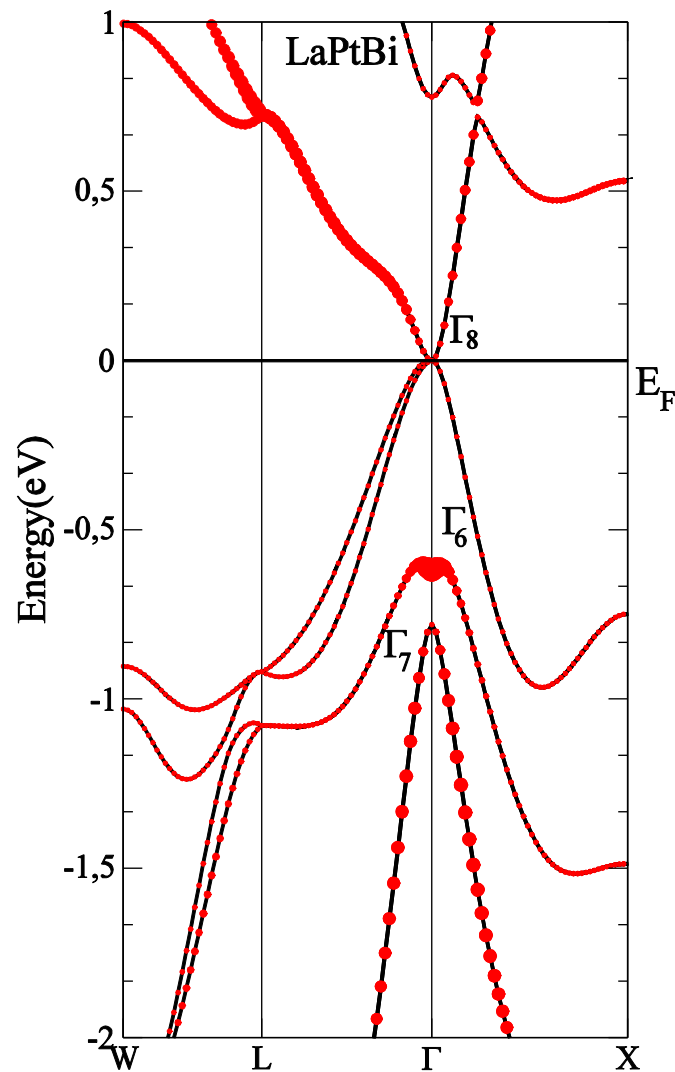


Figure III.10 Structure de bandes énergétique du demi-Heusler: LaPtBi en utilisant mBJ-LDA

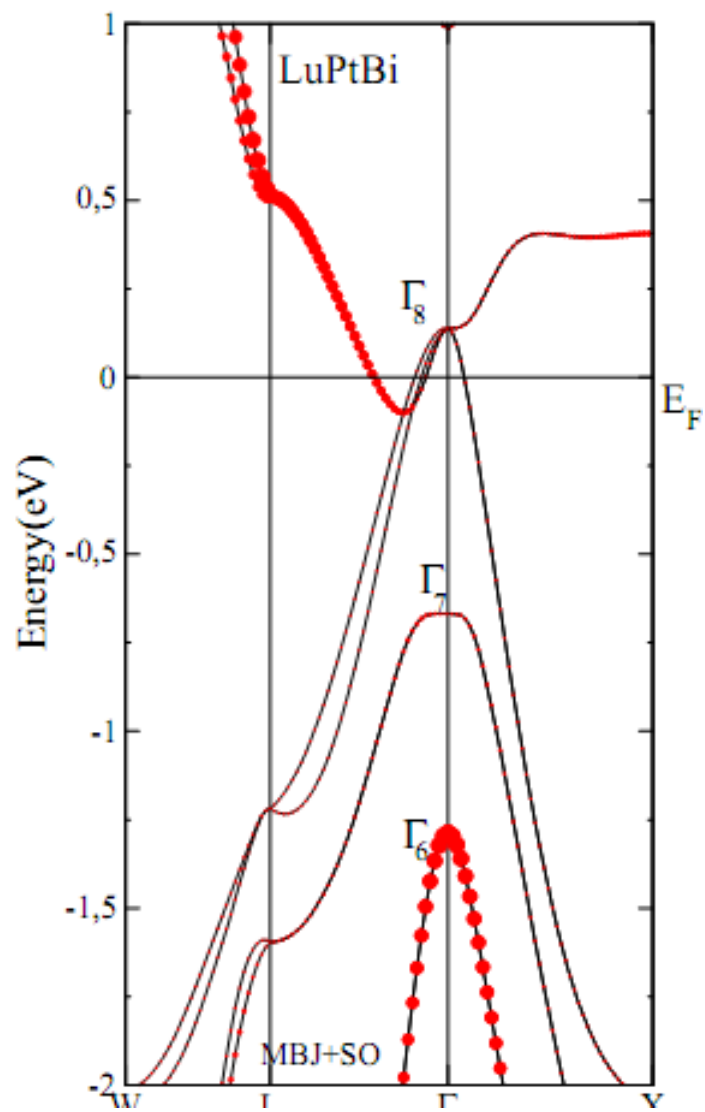


Figure III.11 Structure de bandes énergétique du demi-Heusler: LuPtBi en utilisant mBJ-LDA

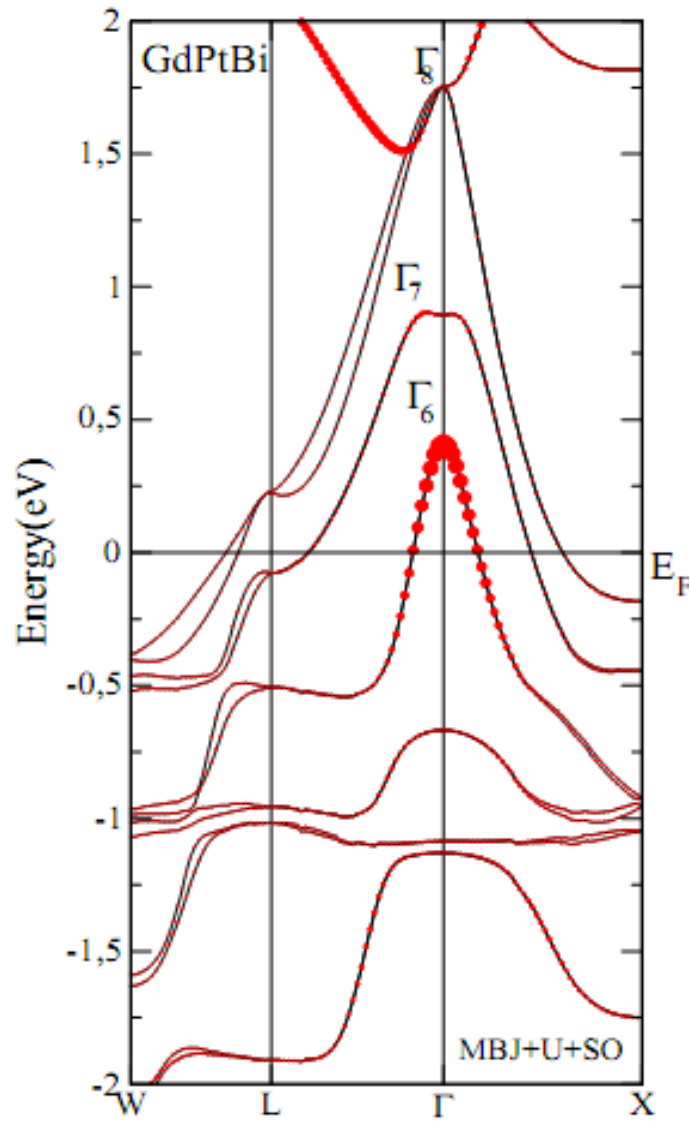


Figure III.12 Structure de bandes du demi-Heusler: GdPtBi non-magnétique en utilisant mBJ-LDA

III.3.2 La densité d'état électronique

On peut définir le caractère des états de ces matériaux par le calcul de densités d'état totales TDOS et partielles PDOS en utilisant la méthode du Tétraèdre développée par Blöck et *al* [26] qui nécessite un grand nombre de points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin. Dans toutes les figures, les énergies sont rapportées au niveau de Fermi E_F . Ce dernier sépare la bande de valence BV de la bande de conduction BC. Les **Figure III.13, 14, 15 et 16** présentent les densités d'état totales et partielles des composés LaPtBi, GdPtBi et LuPtBi respectivement en utilisant l'approximation du Beck-Jonson-modifier mBJ-LDA.

A partir des densités d'états partielles, le caractère de chaque région de ces composés est présenté comme suite en focalisant notre attention plus particulièrement au voisinage de niveau de Fermi. Pour les composés LaPtBi, LuPtBi les **Figure III.13, 14** montrent que la région de valence est constitué essentiellement par les états d de Pt et les états p de Bi avec une légère contribution des états de La et Lu. Notons que dans le niveau profond entre -10 eV et -12 eV, on trouve les états s de l'atome de bismuth Bi. Alors que les états de conduction sont formés par une mixture des états d de Pt et les états s de Bi et les états d de La (Lu). A la proximité du niveau de Fermi les deux régions valence et conduction se chevauche légèrement le cas du LaPtBi et même en se laissant en laissant passé une bande de conduction au dessous de niveau de Fermi le cas du LuPtBi se qui confirme le caractère semi-métallique de ces deux composés.

Dans le cas du composé GdPtBi la caractéristique la plus remarquable c'est le caractère métallique comme le montre la **Figure III.16** différemment aux deux autres composés dus à la position du niveau de Fermi dans la bande de valence. Cette dernière est composée principalement des états d de Pt et les états p de Bi comme dans le cas des deux composés précédents, la différence réside dans la bande de conduction où les états f du gadolinium (Gd) auront lieu. Cette situation est loin d'être réelle ,ce qui nous a obligé d'introduire le potentiel d'interaction coulombienne de Hubbar $U_{\text{eff}} = 8$ eV dans nos calcul après avoir varier sa valeur allant de 2 eV jusqu'a 8 eV pour corriger la structure électronique notre système voir la **Figure III.15**.

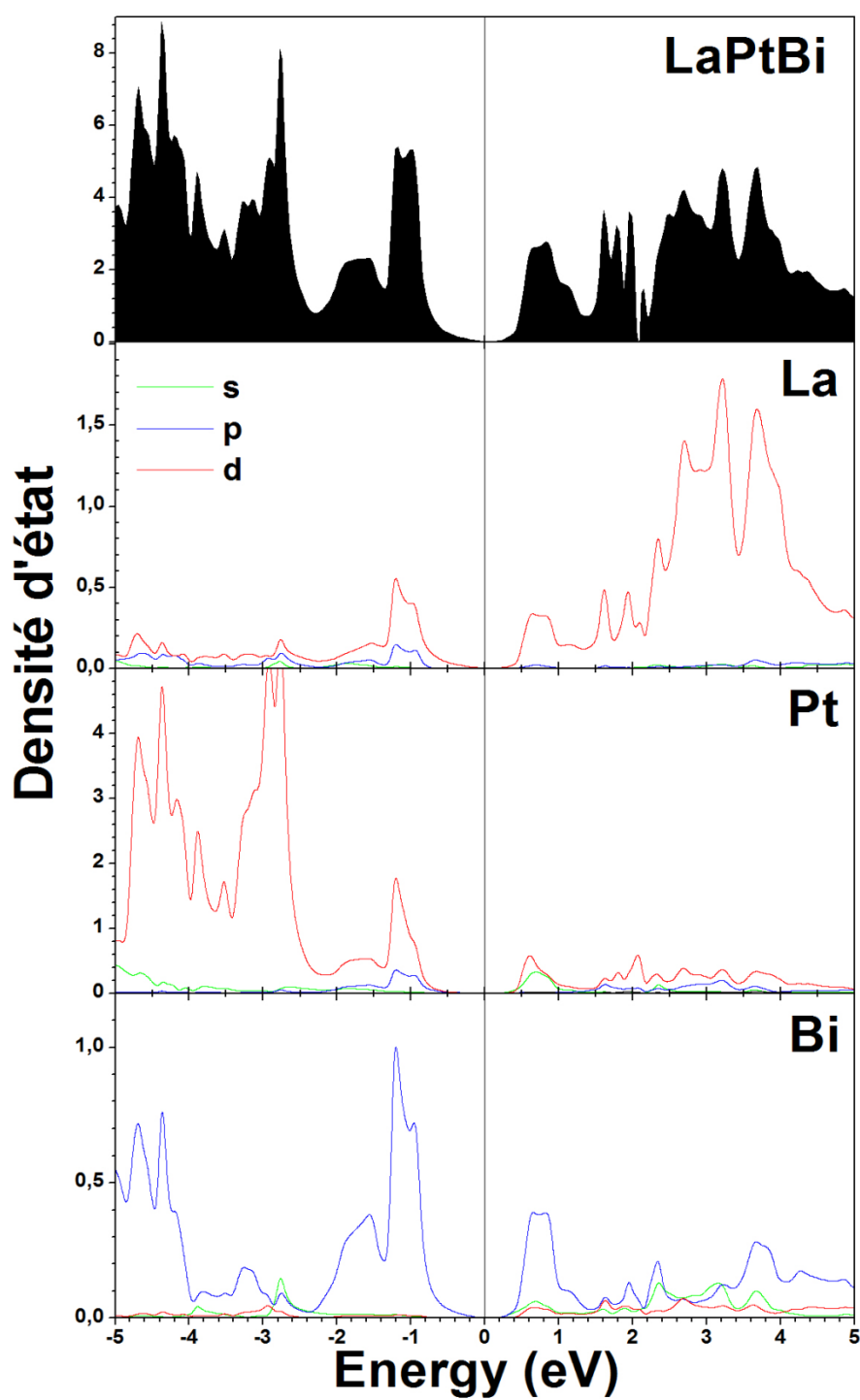


Figure III.13 La densité d'état total et partielle du composé demi-Heusler LaPtBi

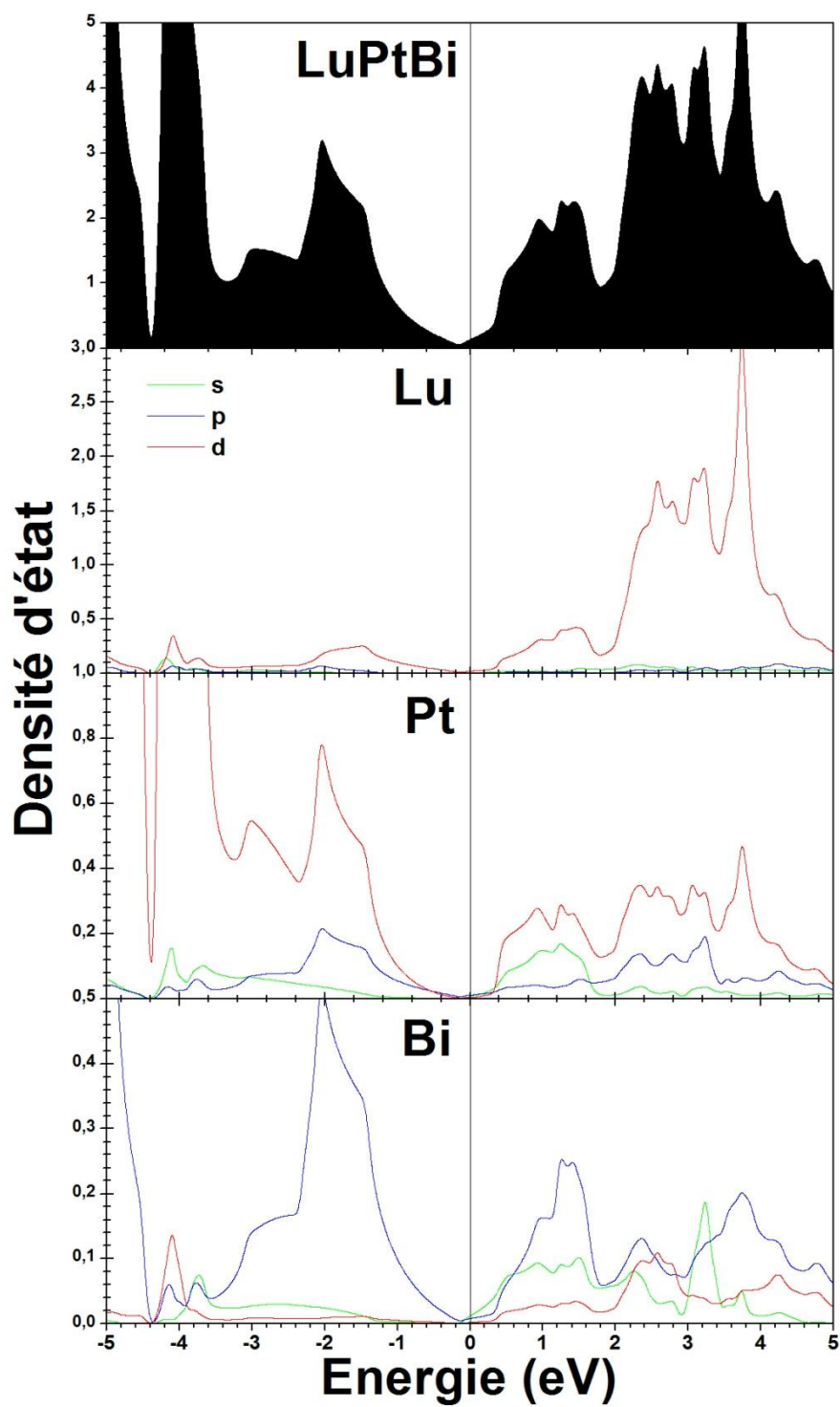


Figure III.14 La densité d'état total et partielle du composé demi-Heusler LuPtBi

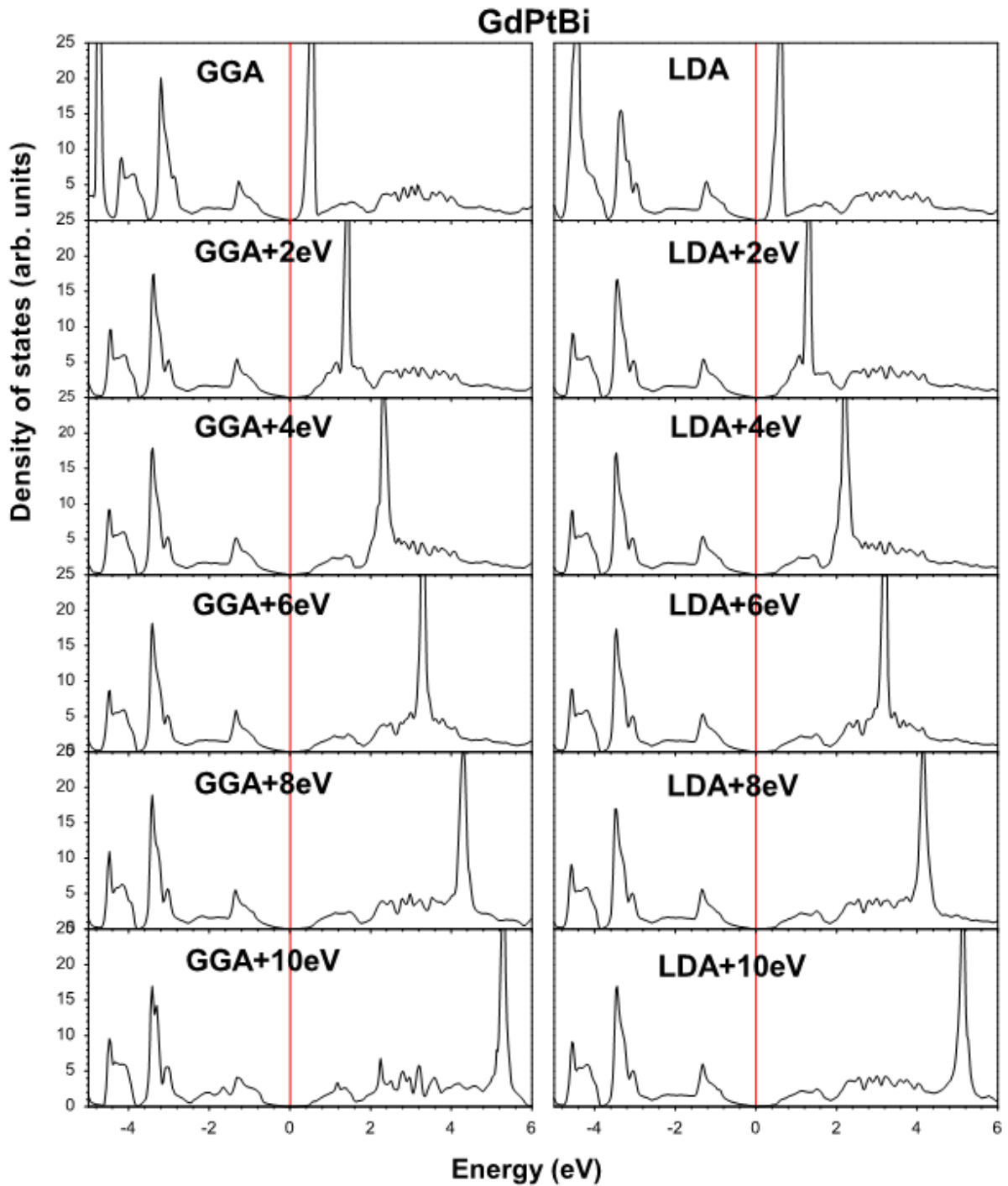


Figure III.15 La densité d'état total et partielle du composé demi-Heusler GdPtBi dans la phase non-magnétique avec LDA (GGA)+ U

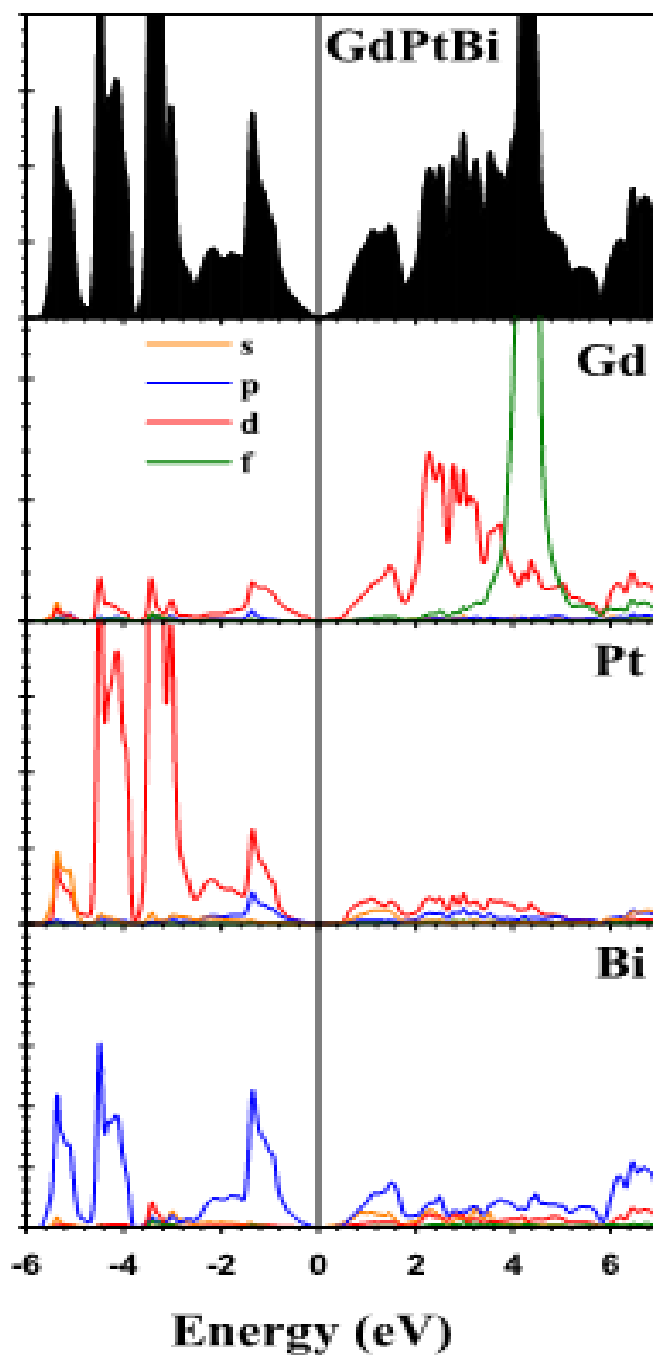


Figure III.16 La densité d'état total et partielle du composé demi-Heusler GdPtBi dans la phase non-magétique

III.3.3 La densité de charge électronique

Le calcul de la densité de charge électronique, qui est présenté généralement dans un plan et selon une direction, nous informe sur le transfert de charge et par conséquent sur la liaison dans le matériau, à savoir le caractère ionique ou covalent de la liaison. Vu l'importance de la connaissance de la nature chimique de la liaison dans un matériau, et dans le but d'étudier son effet, nous avons calculé la distribution de la densité de charge de valence de nos composés demi-Heusler LaPtBi, LuPtBi dans le plan (110) et GdPtBi dans le plan (100) (**Figure III.17, 18**).

On constate que la liaison La-Bi dans le composé LaPtBi a un caractère purement ionique à cause du transfert des charges de l'atome La et plus précisément les électrons $5d^1, 6s^2$ vers l'atome Bi qui l'en manque de même pour l'atome Lu dans le composé LuPtBi alors que la liaison entre Pt-Bi ; dans les deux composés est de type covalent. Quant au composé GdPtBi dans la structure tétragonale (phase antiferromagnétique) la densité de charge est calculée suivant le plan (100). On remarque qu'il y a un transfert de charge de l'atome Gd vers l'atome Bi donnant lieu à une liaison ionique entre eux, ce dernier partage sa charge électronique avec l'atome Pt formant ainsi une liaison covalente.

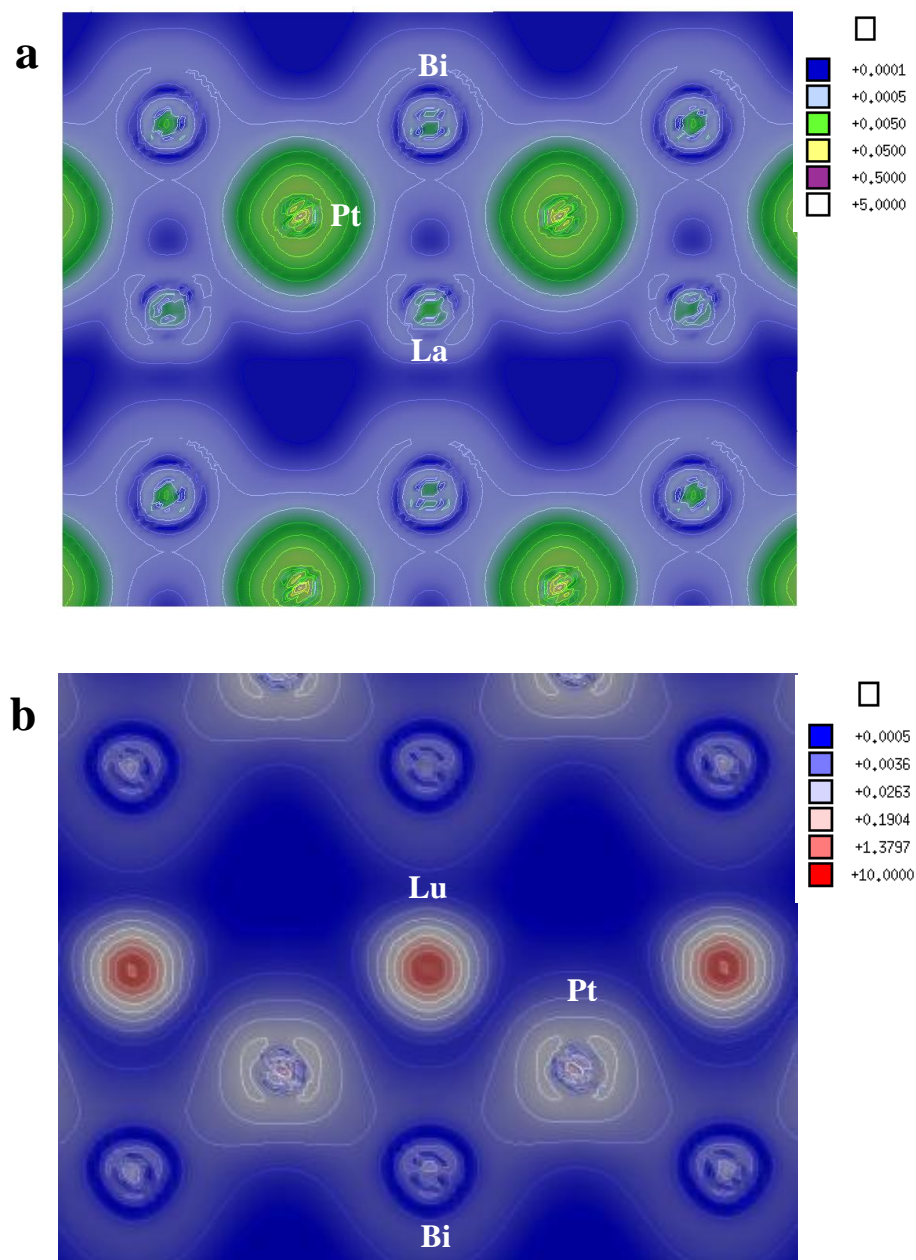


Figure III.17 Contour de la densité de charge de valence de (a) LaPtBi, (b) LuPtBi dans le plan (110).

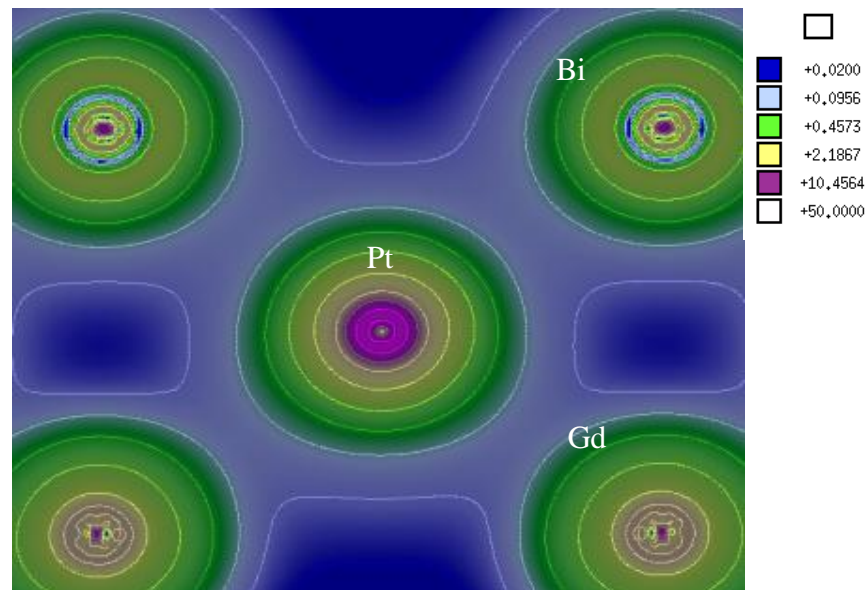


Figure III.18 Contour de la densité de charge de valence de GdPtBi dans le plan (100) dans la phase antiferromagnétique AFM-I.

III.3.4 La densité de spin et le moment magnétique

Sur la **Figure III.19** on représente la densité de spin du composé GdPtBi dans la phase antiferromagnétique de type AFM-I suivant le plan (100). Rappelons que dans cette configuration les spins sont alignés d'une manière antiparallèle, voir la **Figure III.2**. A partir de cette figure on remarque que la densité de spin provient uniquement des atomes de Gd, qui contient sept électrons localisés dans l'orbitale $4f$ d'où la valeur du moment magnétique de notre composé est de l'ordre de $(+6.87\mu\text{B})$ et $(-6.87\mu\text{B})$. Notons que le signe (-) est affecté au spin bas \downarrow et le signe (+) pour le spin haut \uparrow . Quant aux atomes de Bi et Pt ne représente aucune densité de spin car leurs couches externes sont totalement remplies.

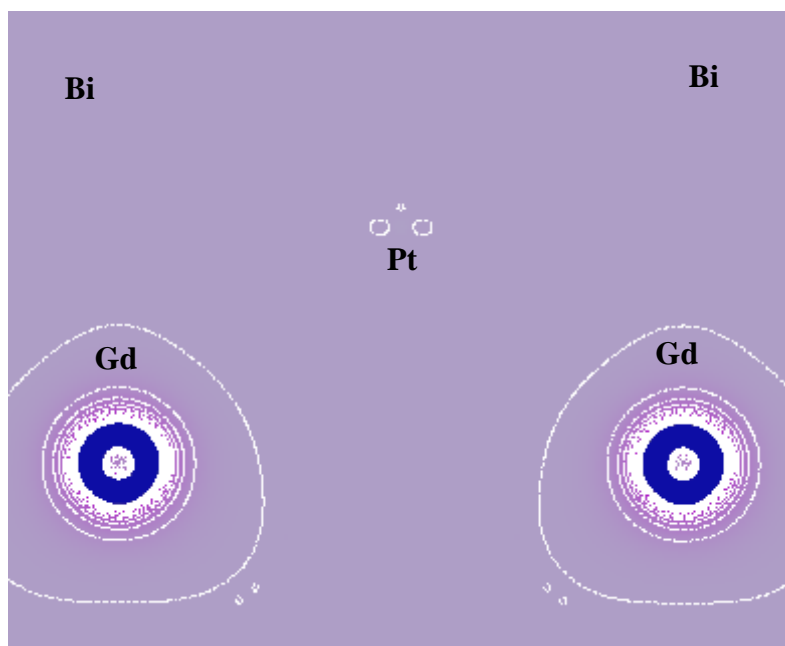


Figure III.19 Contour de la densité de spin GdPtBi dans la phase antiferromagnétique AFM-I suivant le plan (100).

III.4 L'effet du dopage du composé LaPtSb par les atomes de Bi sur les propriétés électroniques.

La structure Heusler (demi-Heusler) peut nous fournir d'avantage possibilité d'avoir d'autre candidat pour être un isolant, semimétal ou métal topologique, caractérisé par l'inversement des bandes $s-p$. En fait la combinaison de deux Heusler (demi-Heusler), l'un topologiquement trivial et l'autre non trivial possédant a peu près le même paramètre du réseau peut produire un inversement des bandes $s-p$ à une certaine concentration. Dans ce contexte nous avons étudié les propriétés électroniques des alliages $\text{LaPtSb}_x\text{Bi}_{1-x}$ engendrés par le dopage du composé demi-Heusler LaPtSb, connu par son ordre des bandes normal c.-à-d. qu'il est topologiquement trivial comme il est rapporté par d'autres études [9], en substituant les atomes de l'antimoine (Sb) par ceux de Bismuth (Bi).

Les alliages $\text{LaPtBi}_x\text{Sb}_{1-x}$ sont modélisés pour différentes compositions de $x=0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$ et 1 en construisant une supercellule de périodicité $(2 \times 2 \times 2)$. L'alliage $\text{LaPtSb}_x\text{Bi}_{1-x}$ est obtenu en remplaçant les atomes de Bi avec ceux de Sb ce qui nous permet d'avoir des concentrations de 0%, 12.5%, 25%, 37.5%, 50%, 62.5%, 75%, 87.5%, 100%. L'énergie de formation de ces alliages est définie par [17]:

$$E_{\text{formation}} = E(\text{LaPtBi}_x\text{Sb}_{1-x}) - x E(\text{LaPtBi}) - (1-x) E(\text{LaPtSb})$$

En utilisant l'équation ci-dessus on a pu calculer l'énergie de formation des alliages $\text{LaPtSb}_x\text{Bi}_{1-x}$ avec $(x = 0.125, 0.25, 0.375, 0.50, 0.625, 0.75, 0.875)$, qui consiste à faire la différence entre l'énergie totale de notre alliage et la somme des énergies totales des composés qui le constitue comme il est illustré sur le tableau suivant.

Tableau III.3 : L'énergie de formation de l'alliage $\text{LaPtSb}_x\text{Bi}_{1-x}$ en fonction de la concentration x .

LaPtSb _x Bi _{1-x}							
X=	0.125	0.25	0.375	0.5	0.625	0.75	0.875
E _{form}	-1,1354	-2,3221	-3,5068	-4,6903	-5,8683	-7,0536	-8,2267

Les résultats obtenus montrent que les énergies de formation pour ces alliages est négative pour toute les concentrations ce qui nous permet de dire que nos alliages sont thermodynamiquement stable.

III.4.1 La structure de bandes électronique

Pour examiner l'ordre des bandes énergétiques de l'alliage $\text{LaPtBi}_x\text{Sb}_{1-x}$ pour différentes valeurs de x on a procédé à calculer la structure de bandes en utilisant l'approximation mBJ-LDA en faisant intervenir le couplage spin-orbite. Dans nos calculs nous avons utilisé la loi de Vegard pour déterminer les paramètres de maille de nos supercellules. Les résultats des calculs de la structure de bandes obtenus sont illustrés dans les **Figures III.20 et III.21**.

A partir de ces figures, on remarque que pour tous les alliages, il y a un éclatement de bandes d'énergie le long du point de haute symétrie Γ produisant ainsi les états- s noté Γ_6 doublement dégénéré et les états- p noté Γ_7 doublement dégénéré et Γ_8 quatre fois dégénéré. L'ordre des bandes de LaPtSb de haut en bas est $\Gamma_6, \Gamma_8, \Gamma_7$ quant au composé LaPtBi l'ordre est le suivant $\Gamma_8, \Gamma_6, \Gamma_7$. Pour LaPtSb l'ordre des bandes est normal (trivial) car les états- s noté Γ_6 se situent au dessus des états- p noté Γ_8 alors que pour LaPtBi il y a un inversement des bandes dans lequel Γ_6 devient au dessous de Γ_8 ce qui est en bonne accord avec d'autre travaux ^{[2][3]}.

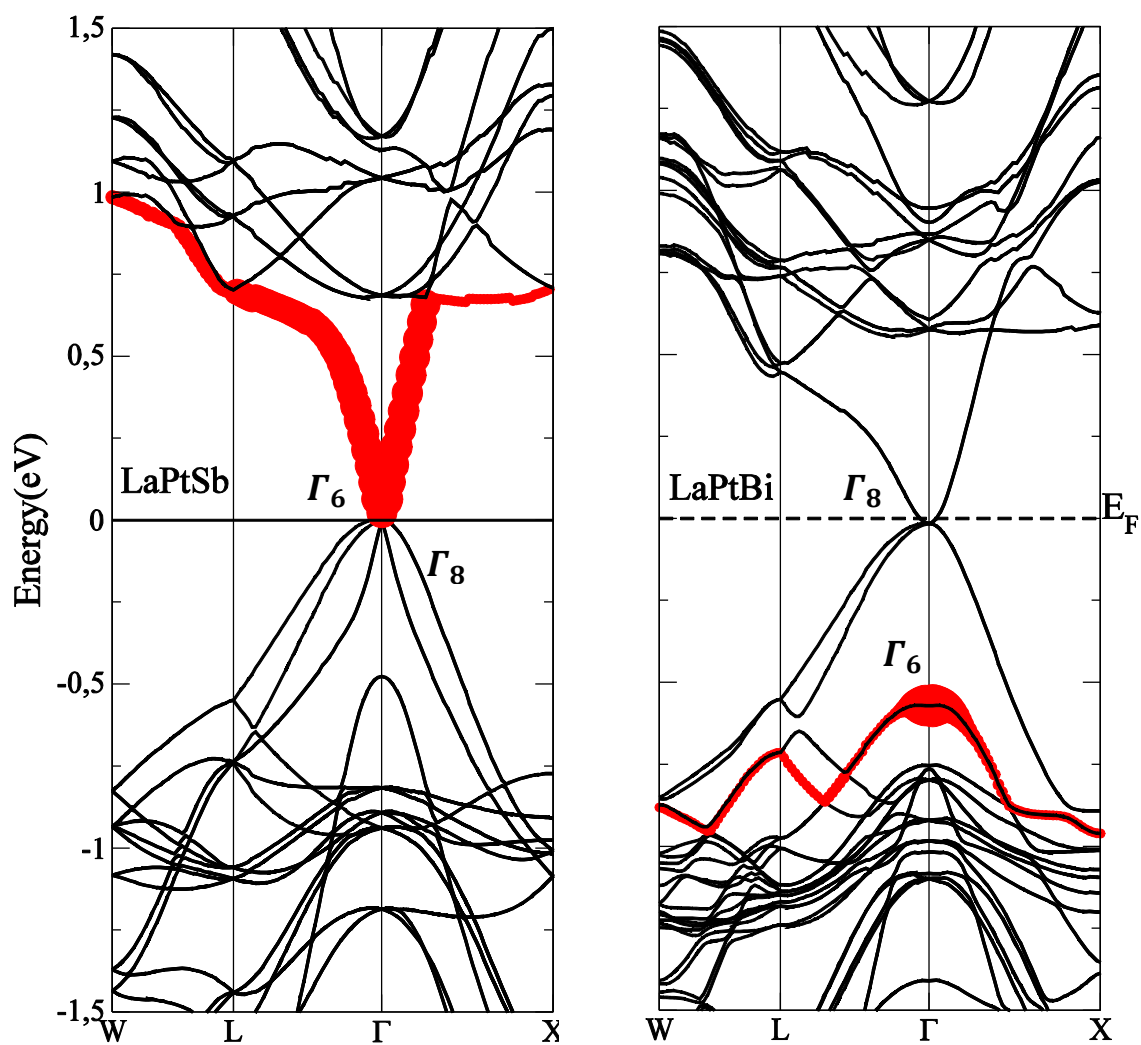


Figure III.20. La structure de bandes des alliages $\text{LaPtBi}_0\text{Sb}_1$ et $\text{LaPtBi}_1\text{Sb}_0$

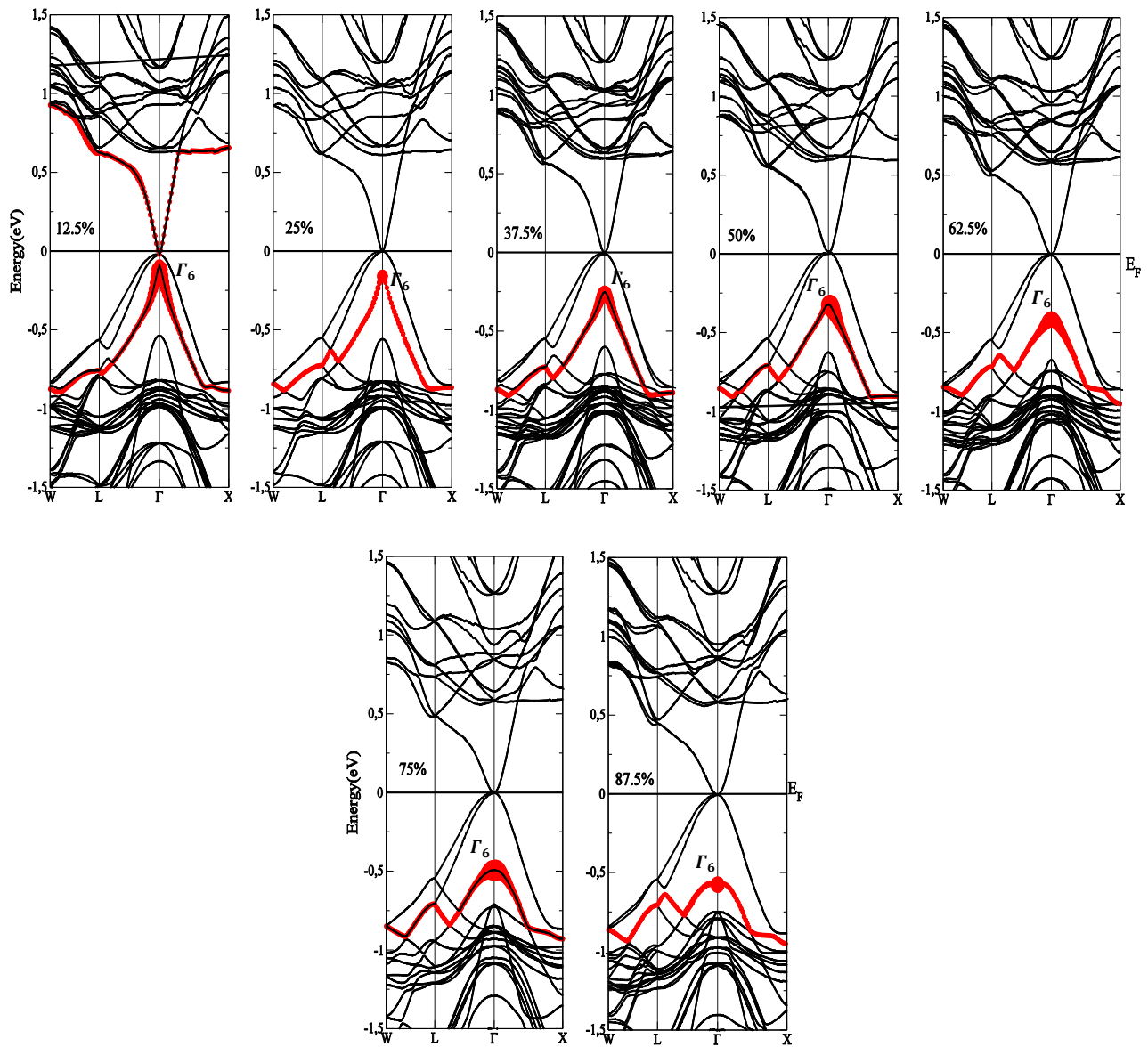


Figure III.21. La structure de bandes des alliages $\text{LaPtBi}_x\text{Sb}_{1-x}$

Dans les composés à symétrie cubique on peut définir la force d'inversion de bandes (BIS) noté Δ , comme la différence d'énergie entre les états Γ_6 et Γ_8 avec: $\Delta = E_{\Gamma_6} - E_{\Gamma_8}$

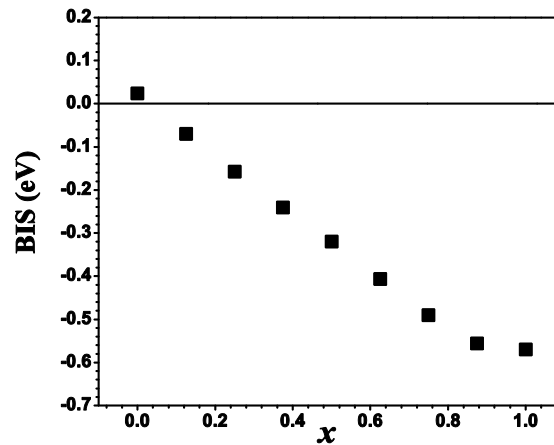


Figure III.22. La force d'inversion des bandes (BIS) des alliages $\text{LaPtBi}_x\text{Sb}_{1-x}$ en fonction de la concentration x .

Un Δ négatif indique généralement que les matériaux sont des isolants, semi-métaux ou métaux dans une phase topologique non triviale, tandis que ceux avec un Δ positif sont dans une phase topologique triviale. Les résultats illustrés dans la **Figure III.22** montrent que la phase topologique de l'alliage $\text{LaPtBi}_x\text{Sb}_{1-x}$ est sensible à x .

Du point de vue topologie des bandes des alliages pour différentes valeurs de x , la principale différence entre eux est que ces alliages avec une concentration de $x \leq 12.5\%$ possèdent un ordre de bandes normal quant aux alliages avec $x \geq 25\%$ possèdent un ordre inverse des bandes dans lequel les états s notés Γ_6 indiqués par la couleur rouge sur la **Figure III.21** se situent désormais au dessous des états p notés Γ_8 et par conséquent ces alliages sont des candidats pour être des isolants topologiques ou des métaux topologiques.

III.4.2 La densité d'état électronique

Les densités d'états (DOS) totales et partielles (PDOS) projetées, entre -5 eV et 5 eV, en tenant compte le couplage spin-orbite, calculées par la mBJ-LDA sont illustrées respectivement dans la **Figure III-23**. Le niveau de Fermi est toujours pris comme origine des énergies. Il est clair que la région de valence limitée entre -5 et -2.2 est formée principalement des états d -Pt avec une légère contribution des états p -Bi et p -Sb, quant à la région limitée entre les énergies -2.2 eV et le niveau de Fermi est formée par l'hybridation des états d -Pt, p -Bi et p -Sb avec une contribution des états d -La.

Dans la bande de valence on aperçoit deux régions, la première est limitée entre le niveau de Fermi et 1.5 eV formé par les états d -La, p -Bi, p -Sb et une faible contribution des états d -Pt. La deuxième allant de 1.5 eV jusqu'à 5 eV est dominée par les états d -Pt avec une légère contribution des états p -Bi et p -Sb.

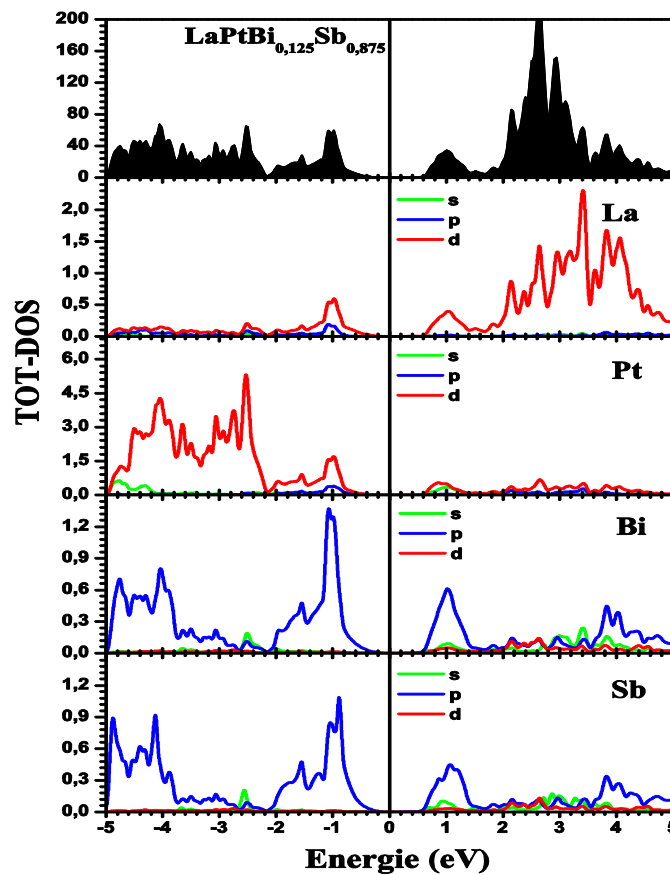


Figure III.23 La densité d'état total et partielle du L'alliage $\text{LaPtBi}_{0.125}\text{Sb}_{0.875}$.

III.4.3 La densité de charge électronique

Le calcul de la densité de charge de l'alliage $\text{LaPtBi}_{0.125}\text{Sb}_{0.875}$ est représenté par la **Figure III.24**. Là encore la nature chimique de la liaison entre La et le Bi est purement ionique de même pour la liaison La et Sb, alors que la liaison entre Pt d'un côté et Bi, Sb de l'autre est de type covalent. Si on se réfère de la **Figure III.23** on voit un caractère ionique est localisé. On note que dans ce contexte que l'atome de Bismuth (Bi) a bien joué le rôle de l'atome de l'Antimoine (Sb) puisqu'il n'a pas créé un changement dans la nature chimique des liaisons.

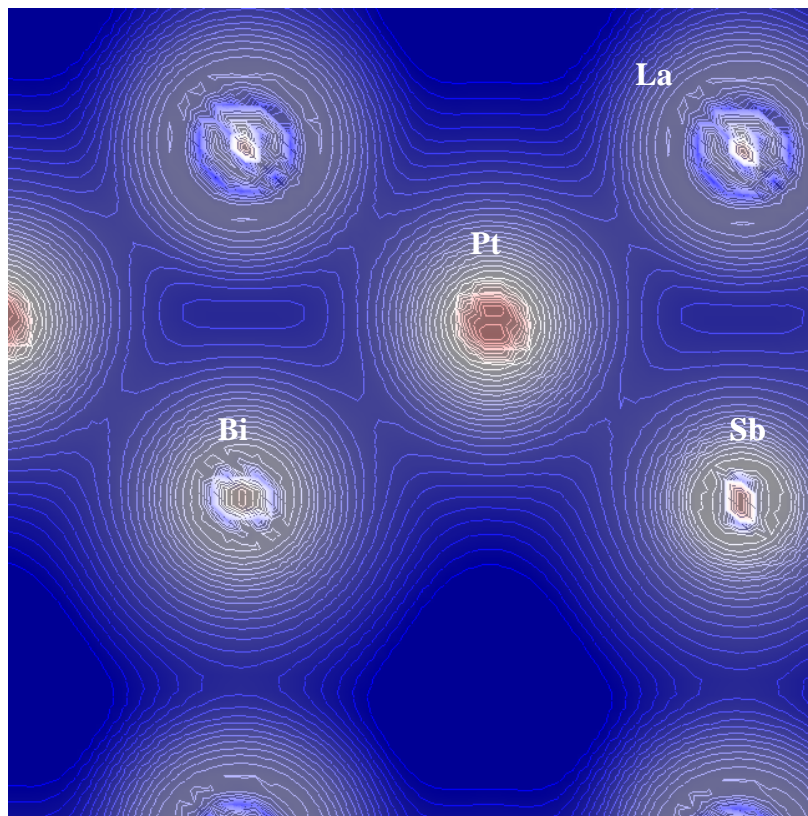


Figure III.24 Contour de la densité de charge de valence de l'alliage $\text{LaPtBi}_{0.125}\text{Sb}_{0.875}$ suivant le plan (110).

Références

- ^[1] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nördström, Phys. Rev. B **64**, 195134 (2001).
- ^[2] E. Sjöstedt, L. Nordström, D. J. Singh, Solid State Comm. **114**, 15 (2000).
- ^[3] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- ^[4] W. Kohn, Phys. Rev. A **34**, 737, 1986.
- ^[5] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188, 1976.
- ^[6] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30**, 5390, 1944.
- ^[7] K. A. Gschneidner, J. C. G. Bünzli, and V. K. Pecharsky, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths (Elsevier, New York), Vol. **36**. (2007)
- ^[8] Tamio Oguchi, Phys. Rev. B **63**, 125115 (2001).
- ^[9] W. Al-Sawai, Hsin Lin, R. S. Markiewicz, L. A. Wray, Y. Xia, S.-Y. Xu, M. Z. Hasan, and A. Bansil, Phys. Rev. B **82**, 125208 (2010)
- ^[10] R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures (Krieger, Melbourne, FL) (1986)
- ^[11] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30**, 5390, (1944).
- ^[12] D. Kieven and R. Klenk, Phys. Rev. B **81**, 075208 (2010).
- ^[13] Wanxiang Feng, Di Xiao, Ying Zhang, and Yugui Yao, Phys. Rev. B. **82**, 235121 (2010)
- ^[14] Sergii Khmelevskiy Phys. Rev. B **86**, 104429 (2012).
- ^[15] Tamio Oguchi. Phys. Rev. B **63**, 125115 (2001)
- ^[16] D. Xiao, Y. Yao, W. Feng, J. Wen, W. Zhu, X.-Q. Chen, G. Malcolm Stocks, and Z. hang, Phys. Rev. Lett. **105**, 096404 (2010)
- ^[17] Z. Nourbakhsh. Journal of alloys and Compounds **549** 51-56 (2013).

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette thèse a permis de prédire des matériaux candidats d'une nouvelle famille des matériaux topologiques utilisés dans la technologie de pointe en particulier dans la spintronique et les calculateurs quantiques.

Dans un premier lieu, nous avons étudié les propriétés magnéto structurales pour rendre compte de l'importance de la structure cristalline dans la manifestation des phénomènes physiques qui caractérisent les matériaux topologiques en l'occurrence l'effet Hall quantique de spin.

Les paramètres de réseau d'équilibre sont bien décrits par l'approximation de gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA), l'approximation de la densité locale (LSDA) en introduisant après le potentiel de Hubbard U . Les valeurs obtenues des paramètres de réseau d'équilibres sont trouvées en bon accord avec celles calculées par l'expérience et la théorie.

En suite pour rendre compte de l'ordre topologique dans nos systèmes, nous avons calculé les propriétés électroniques :

- ✓ Structures de bandes, en focalisant notre attention sur le phénomène d'inversement des bandes de type s et celles de type p , qui caractérise les matériaux topologiques.
- ✓ Les densités des états partielles et totales pour identifier la contribution de chaque élément de nos composés
- ✓ les densités de charge des différents composés pour visualisé la nature chimique des liaisons qui relient les atomes constituant chaque système, ainsi que la densité de spin dans le cas du GdPtBi dans sa phase antiferromagnétique de type AFM-I, pour montrer l'origine du moment magnétique de spin.

Le choix de l'approximation est très important pour une bonne description de la structure de bandes de nos trois composés. Les calculs montrent la fiabilité de la fonctionnelle de Beck-Johnson modifié (mBJ) qui a prouvé une performance en matière d'exactitude des résultats d'une manière qualitative et quantitative.

Puisque nos systèmes contiennent des éléments lourds, il est primordial de mettre en jeu le couplage spin-orbite en effectuant un calcul relativiste, car il s'est avéré que ce couplage est le facteur déclenchant l'inversement de bandes s - p .

Le calcul de la densité d'état et la densité de charge nous a montré l'occupation des états dans les régions de valence et de conduction, et a nous renseigné sur les liaisons entre les différents éléments de chaque composé.

Le calcul de la densité de spin du composé GdPtBi révèle que l'origine du moment magnétique total est l'atome Gadolinium (Gd) avec une contribution négligeable des autres atomes.

Nous avons étudié le dopage de l'atome de Bismuth dans le composé demi-Heusler LaPtSb qui contient un ordre topologique normal ; en substituant un atome de Sb par un atome de Bi pour des concentrations différentes afin de former l'alliage $\text{LaPtBi}_x\text{Sb}_{1-x}$.

Le calcul de la structure de bandes nous a révélé que seulement une concentration de 12.5% du Bismuth (Bi) dopé dans le composé LaPtSb, pour que l'inversement des bandes *s-p* aura lieu et par conséquent l'ordre topologique des bandes devient non-trivial.

Le calcul de la densité d'état totale et partielle de l'alliage $\text{LaPtBi}_x\text{Sb}_{1-x}$ pour une concentration de 12.5%, nous a renseigné sur l'occupation de la bande de valence et de conduction par les différents orbitales qui constituent les éléments de l'alliage.

La nature chimique des liaisons qui relient les atomes de l'alliage $\text{LaPtBi}_{0.125}\text{Sb}_{0.875}$ a été également calculée. On signale qu'il existe d'une liaison covalente entre l'atome Pt et les atomes Bi et Sb de l'autre, et une autre de type ionique entre La et les atomes Bi, Sb et Pt.

Nous envisageons comme perspective, d'étudier profondément d'autres systèmes qui peuvent engendrer ce phénomène exotique étudié dans cette thèse (Isolant topologique), en balayant la série des Lanthanides.

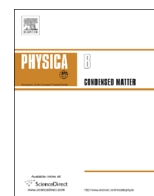
Espérons à travers ce modeste travail, avoir contribué à la compréhension de cette nouvelle fonctionnalité pour des applications prometteuses.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Physica B

journal homepage: www.elsevier.com/locate/physb

Magnetic ordering in R PtBi topological insulators from DFT+ U calculations

A. Hallouche, A. Hamri, S. Kacimi, A. Zaoui*

Modeling and Simulation in Materials Science Laboratory, Djillali Liabès University of Sidi Bel-Abbès, Sidi Bel-Abbès 22000, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 October 2013

Received in revised form

8 January 2014

Accepted 25 February 2014

Available online 4 March 2014

Keywords:

DFT+ U

APW+lo

Electronic structure

Magnetic properties

Half-Heusler

Topological insulators

ABSTRACT

We report on the detailed electronic properties of half Heusler compounds R PtBi ($R=La, Gd, Lu$). LDA+ U predict an anti-ferromagnetic GdPtBi and nonmagnetic R PtBi ($R=La, Lu$) ground states, which are in agreement with the experiment. In this work, we also present a comparison between the electronic and magnetic properties provided by DFT and those computed by DFT+ U in the Local Density Approximation (LDA), the Generalized Gradient Approximation (GGA) and the Modified Becke–Johnson functional (MBJ). In addition, we discuss our calculated band structures and show that the use of a Hubbard U parameter and the spin–orbit coupling (SOC) are critical to the accuracy of different properties of these half Heusler involving rare earth atoms. Since accurate determination of orbitals order, in particular, $\Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8$, is still a challenge, the theoretical approach (MBJ+ U) presented here is certainly of a great help to predict the correct band sequence.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Recently, the ternary half-Heusler compounds with the chemical formula $R^+{}^3PtBi$, where R are rare earth metals, have presented new platforms for the research to novel topological insulators which has benefited from the topological band theory [1–4]. R BiPt compounds exhibit a wide range of new ground states, feature magnetic ordering (GdBiPt) [5], superconductivity (LaBiPt, YBiPt) [6–8], and heavy-fermion behavior (YbBiPt) [9].

The important feature of these materials is their electronic structure that is characterized by a band-inversion, due to the presence of strong spin–orbit interactions, which involves the switching of bands with opposite parity around the Fermi level [10,11].

The electronic structure of the non-magnetic compounds R PtBi ($R=La, Lu$) was studied experimentally and theoretically by several groups of researchers. The structural stability of LaBiPt is studied by using relativistic local-density energy band calculations [12]. Thermoelectric and transport properties of LaBiPt have been measured by Jung et al. [13]. R PtBi ($R=La, Lu$) compounds have been studied for being new multifunctional experimental platforms for topological quantum phenomena [1–3,8,10,14].

Recently, particular attention has been attracted by new phenomena that arise when topological insulators are in close proximity to other events such as magnetic order and superconductivity [5–8].

* Corresponding author. Tel.: +213 778 090 975; fax: +213 48 54 11 52.
E-mail address: ali_zaoui@yahoo.fr (A. Zaoui).

Kreyssig et al. [15] have proposed the GdBiPt compound as a potential anti-ferromagnetic topological insulator using X-ray resonant magnetic scattering. This anti-ferromagnetic state has also been confirmed by ab-initio calculations [16].

So, most of the interest is limited to the topological quantum behaviors and very little information about the magnetic ground state of GdPtBi compound in literature has led us to study these materials.

To better visualize the electronic structure of these materials we use different forms of exchange–correlation potential: local (LDA, GGA), semi-local (MBJ) and nonlocal (LDA+ U , GGA+ U) and combine the advantage of each of these approximations.

The effect of on-site Coulomb interaction (U) under LDA/GGA+ U formulation of the density-functional theory is considered in the calculations and can only be applied to localized electrons ($4f$); and to study the role of orbital degrees of freedom, we have also included spin–orbit coupling (SOC) in the calculations.

This manuscript is planned as follows: Section 2 gives a brief description of the method used in the calculations; Section 3 presents the analysis of the calculated results and finally, the conclusion is given in Section 4.

2. Methodology

The calculations have been performed within DFT implemented in the Wien2k code [17]. The atoms were represented by the hybrid full-potential (linear) augmented plane-wave plus local orbitals method [18]. In this method wave functions, charge density, and

potential are expanded in spherical harmonics within no overlapping muffin-tin spheres, and plane waves are used in the remaining interstitial region of the unit cell. In the code, the core and valence states are treated differently. Core states are treated within a multi-configuration relativistic Dirac–Fock approach, while valence states are treated in a scalar relativistic approach. The electronic exchange and correlation functions have been treated by utilizing the local density approximation LDA [19], the generalized gradient approximation GGA [20] and the modified version of the exchange potential TB-mBJ proposed by Becke and Johnson [21] together with their on-site Coulomb interaction added versions, LDA+ U , GGA+ U and TB-mBJ+ U [22]. In the case of the DFT+ U calculations Hubbard-type on-site Coulomb interaction has been considered by employing a rotationally invariant method proposed by Liechtenstein et al. [23] in which the total energy just depends on the difference between the Coulomb, U , and exchange, J , parameters. In order to determine the $U_{\text{eff}}=U-J$ ($J=0$) for GdPtBi material, available experimental data such as lattice constant a_0 and bulk modulus B_0 have been compared with the calculated values. Hence, U_{eff} is treated as an empirical fitting parameter. At the same time we have used an appropriate set of k points to compute the total energy. We have computed equilibrium lattice constants and bulk moduli by fitting the total energy versus volume to the Murnaghan equation [25]. The standard built-in basis functions were applied with the valence configurations of (La: $5s^25p^65d^16s^2$), (Lu: $4f^{14}5d^16s^2$), (Pt: $5p^64f^{14}5d^86s^2$), and (Bi: $5d^{10}6s^26p^3$). The total energy was minimized using a set of 104 k -points in the irreducible sector of Brillouin zone for all compounds and the value of 9Ry for the cutoff energy was used. We have adopted the values of 2.5 Bohr for all elements, as MT radii.

Fig. 1 shows the cubic structure of $RPtBi$ with the possible anti-ferromagnetic configurations. In the $RPtBi$ structure, internal atomic coordinates are $(1/4, 1/4, 1/4)$ for R, $(0, 0, 0)$ for Pt, and $(3/4, 3/4, 3/4)$ for Bi that is located on the unique site.

3. Results and discussion

In order to describe the electronic structure of the different magnetic configurations of R ions, we have constructed the three

kinds of independent spin configurations shown in Fig. 1, including AF-I, AF-II and AF-III states. In the case of FM state all R ion spins are oriented along c -axis direction. Our purpose is to address the ability of the value of the effective coulomb interaction U_{eff} to reproduce experimental results.

First, we have studied the magnetic stability of $RPtBi$ materials versus the effective coulomb interaction using the LDA+ U approach (Fig. 2a). This approximation corrects the deficiencies of the LDA, and reproduces very well the experimental values. The anti-ferromagnetic state (AF-II) indeed yields the lowest energy for GdPtBi compared to the AF-I, AF-III and FM configurations (see Fig. 2b), and the paramagnetic state should be most appropriate to both the compounds LaPtBi and LuPtBi. Our results are in excellent agreement with experience [13,14,16].

To better visualize the effect of U_{eff} parameter on the structural geometry we also traced the lattice parameter as a function of U_{eff} in Fig. 3, where we define the $U_{\text{eff}}=U+J$ ($J=0$). We see that the lattice constant increases in LaPtBi and decreases in LuPtBi compound for both approaches. In the case of GdPtBi compound, the two approaches give the same results. The lattice parameter rises and then falls and finally stabilizes from the value of $U=6$ eV. From this figure, one can judge that the ideal value of the parameter U_{eff} is 6 eV, which perfectly reproduces the experimental lattice parameter. The calculated lattice parameters at 0 GPa obtained by LDA+6 eV and (GGA+6 eV) are 6.84° (6.99°), 6.52° (6.68°) and 6.63° (6.78°) for LaPtBi, LuPtBi and GdPtBi, respectively. We find equilibrium lattice parameters of all systems in agreement with the experimental values [25].

In this work, we consider the following cases: the completely empty (La), completely filled (Lu), or half-filled (Gd) 4f configurations. It is known that for strongly correlated systems, DFT gives a bad description of the Fermi region by comparing with experimental measurements. We can correct this level in several ways, for example, by using the TB-mBJ+ U or LDA/(GGA)+ U methods.

The calculated electronic band structures for GdPtBi compound using LDA(GGA)+ U for different values of Hubbard potential are shown in Fig. 4a. This figure presents a topological similarity for all values of U_{eff} and the change resides in the position of the 4f states. For this compound, LDA(GGA)+ U predict a metallic character.

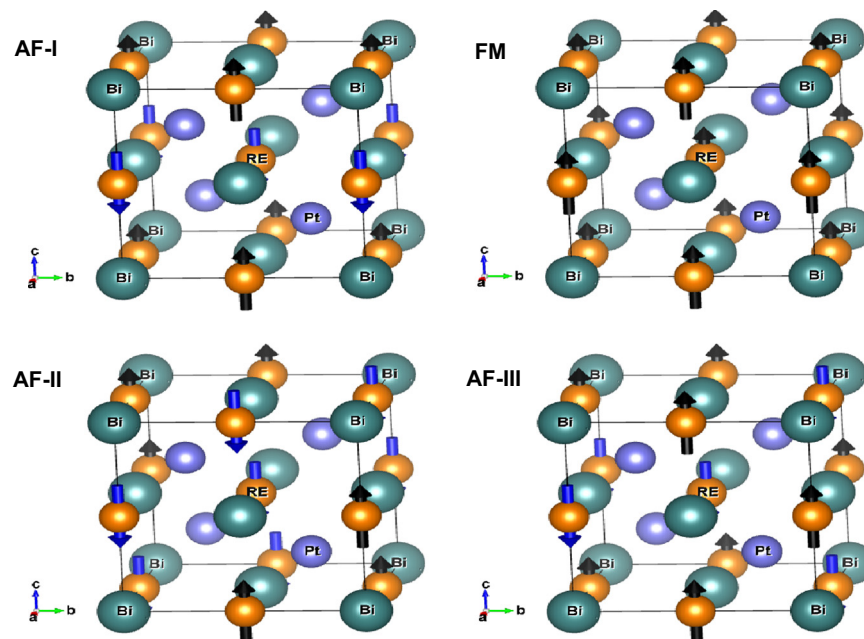


Fig. 1. Crystal structure and magnetic configurations of $RPtBi$ compounds.

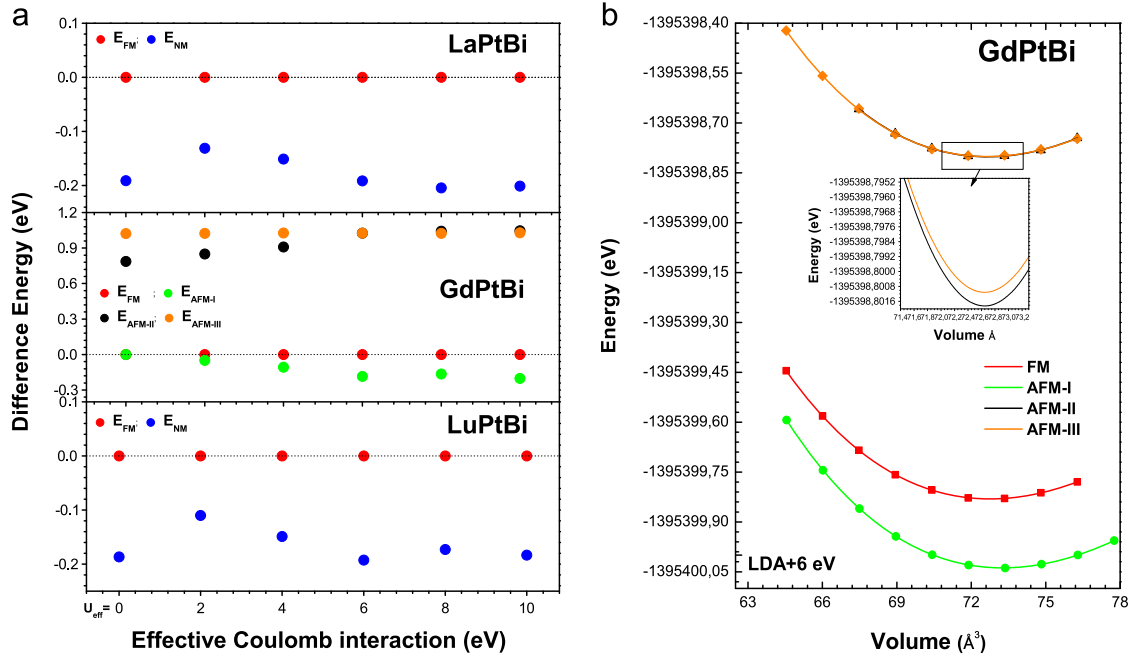


Fig. 2. Magnetic phase stability of (a) RPtBi compounds as a function of U_{eff} and (b) GdPtBi for $U=6$ eV.

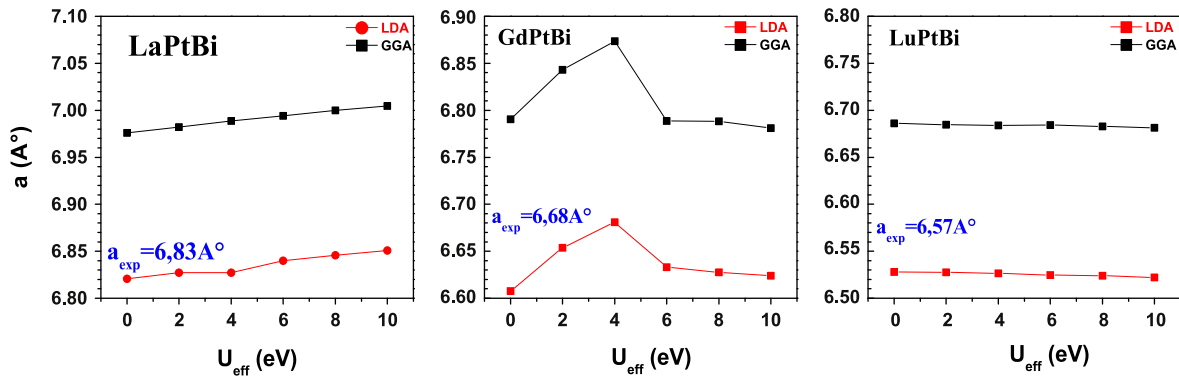


Fig. 3. The calculated lattice constants as a function of U_{eff} of RPtBi compounds using LDA+ U and GGA+ U approaches.

On the other hand, RPtBi ($R=\text{La}, \text{Lu}$) compounds present a semi-metallic character without SOC; but when SOC is included, a large shift occurs for the valence bands, and the appearance of the Γ_6 band below Γ_8 gives rise to the insulating topological character (which will be detailed later), indicating that the SOC has a large impact on this type of materials (see Fig. 4b). From this figure, it can also be clearly seen that the anti-ferromagnetic GdPtBi is a nontrivial topological insulator, which is in excellent accord with several studies [10,14].

It is known that the topology of the electronic band structures can be characterized by band inversion between the Γ_6 and Γ_8 energy levels at the Γ symmetry point in the Brillouin zone. The band inversion is defined by the energy difference between these two states $\Delta E = |E_{\Gamma_8} - E_{\Gamma_6}|$. The half-Heusler compounds with positive values of ΔE are predicted to be topologically nontrivial, while those with negative Δ values are topologically trivial.

We introduced widely used techniques within first-principle calculations including the LDA and GGA, MBJ, LDA+ U and GGA+ U methods, because they play a crucial role in the field of topological insulators.

The band structures of the nonmagnetic RPtBi compounds are shown in Fig. 5 using the experimental lattice constants of Gschneidner et al. [24] to ensure the correct electronic structure of these systems and to facilitate the comparison. MBJ+ U with

spin orbit coupling (SOC) shows perfectly the correct $\Gamma_8 - \Gamma_7 - \Gamma_6$ sequence of RPtBi ($R=\text{La}, \text{Lu}$) and $\Gamma_8 - \Gamma_6 - \Gamma_7$ sequence of LaPtBi. By comparing with the work of Al-Sawai et al. [10], our MBJ+ U +SO band structures are very similar and the only change is that the 4f states of gadolinium are shifted to higher energy levels under Hubbard potential effect, which allows an accurate description of the electronic structure of this system. Although the arrangement of bands calculated by all functionals differs considerably, all the methods predict the semi-metallic character for RPtBi ($R=\text{La}, \text{Lu}$) and metallic character for the GdPtBi compound. In Fig. 5, the fourfold degenerate states at Γ have p-type orbital, while the s-type state lies below the p-type orbital. This inversion of the natural order of s- and p-type orbitals characterizes the topologically ordered material. The band structure of these half-Heusler compounds at Γ point near the Fermi level is almost the same. We note that s state forms Γ_6 , and p states split into Γ_7 and Γ_8 . We can conclude that our half-Heusler compounds, with the band sequence $\Gamma_8 - \Gamma_6 - \Gamma_7$ for LaPtBi and with the inverted band sequence $\Gamma_8 - \Gamma_7 - \Gamma_6$ for RPtBi ($R=\text{Gd}, \text{Lu}$), are topologically non-trivial.

The densities of state are presented for only the spin-up case since they are identical to those of the spin-down for the anti-ferromagnetic configuration. Fig. 6a shows the calculated total density of states (TDOS) as a function of U_{eff} of GdPtBi material

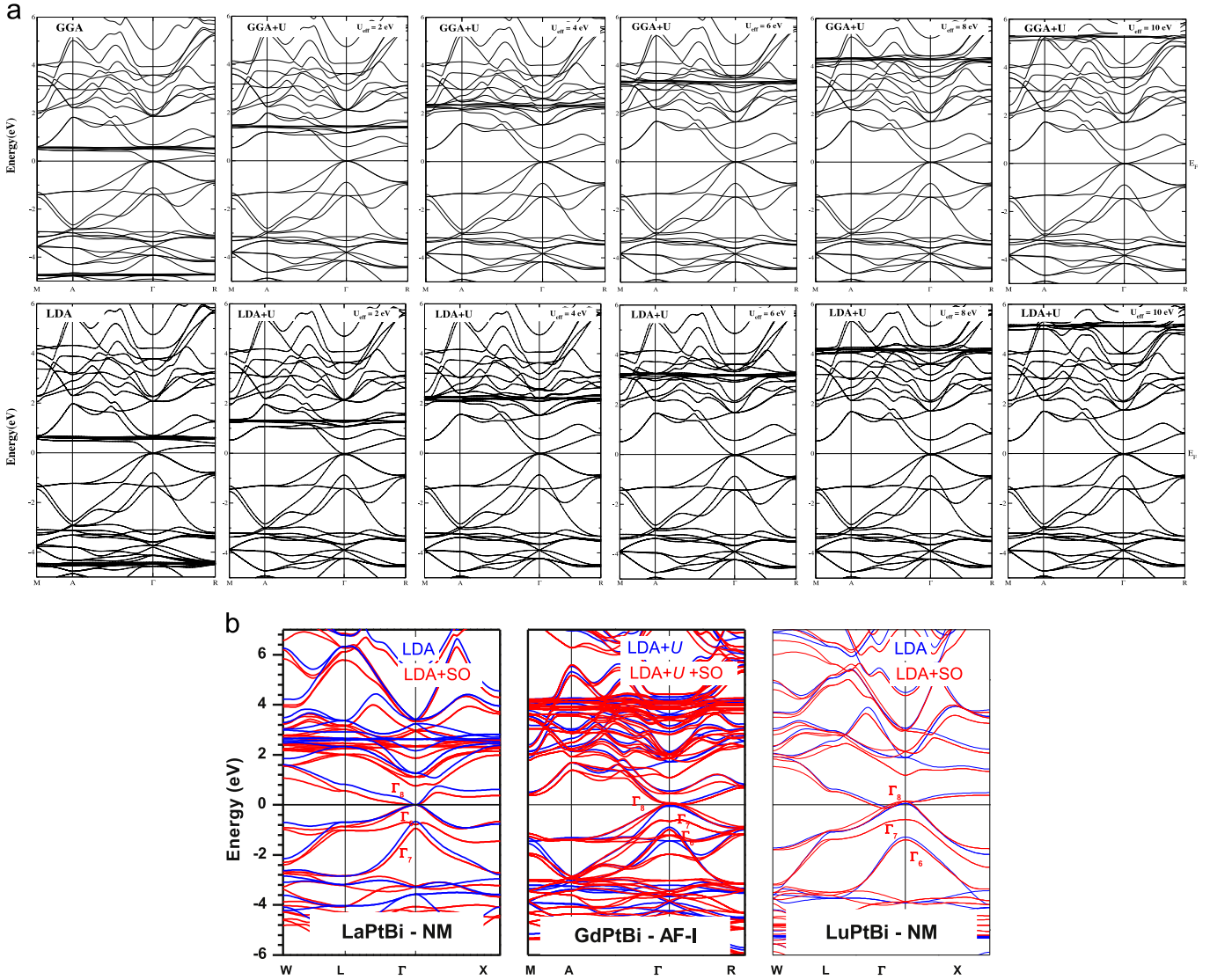


Fig. 4. The calculated band structures of (a) the GdPtBi compound for different values of U_{eff} , using LDA+ U and GGA+ U approaches and (b) RPtBi compounds for $U=8$ eV.

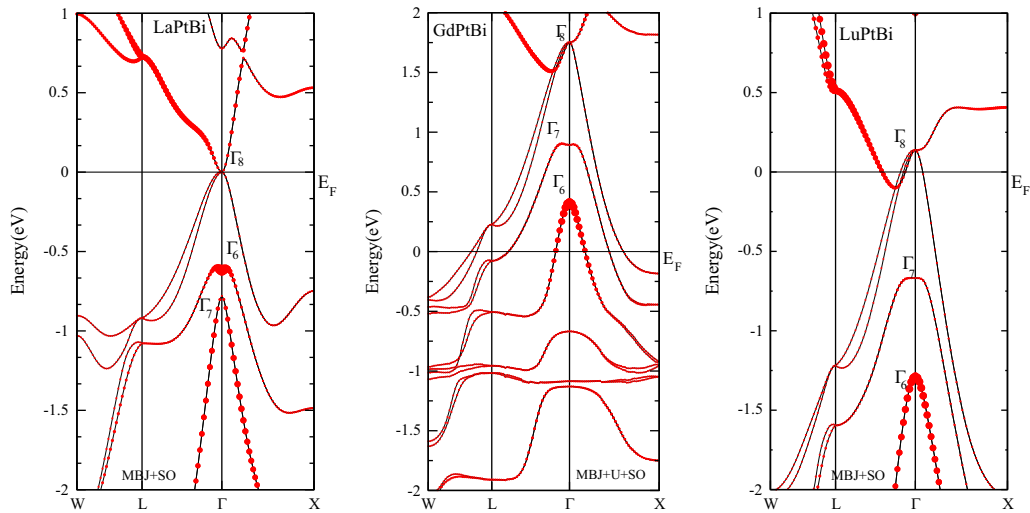


Fig. 5. The calculated band structures of nonmagnetic RPtBi compounds using MBJ+ U +SO. $\Gamma_{6,7,8}$ represent the symmetry of energy levels at Γ point.

using LDA+ U and GGA+ U approaches. The application of Coulomb repulsive potential pushes the 4f states toward the deeper conduction and valence bands. We note that the value of $U=8$ eV

was sufficient to reproduce the experimental findings for AF-I. The partial density of states (PDOS) of R, Pt and Bi atoms using the GGA+ U +SO ($U=8$ eV) method are illustrated in Fig. 6b. From this

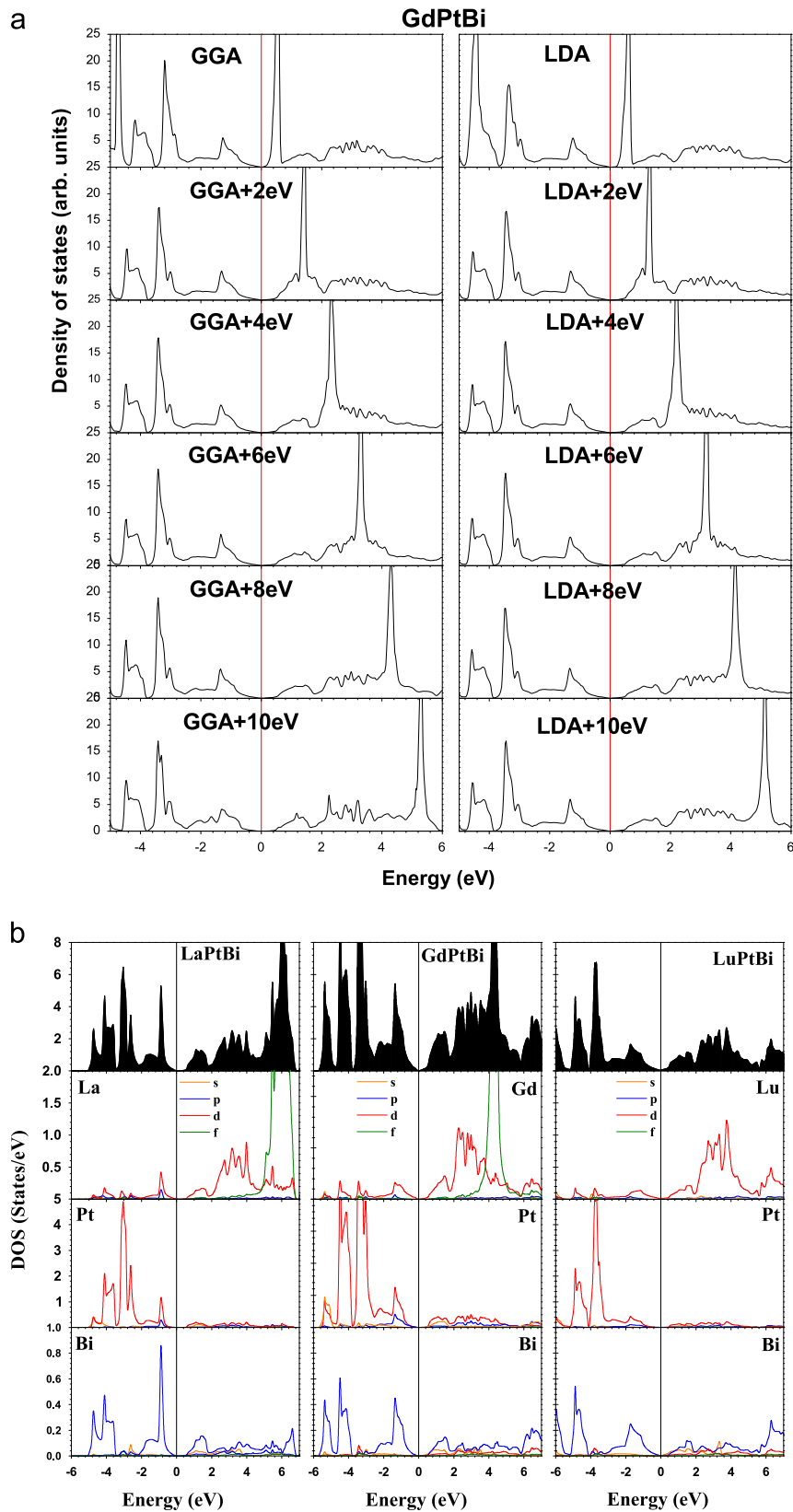


Fig. 6. The calculated (a) total densities of states of GdPtBi compound for different values of U_{eff} , using LDA+ U and GGA+ U approaches and (b) partial densities of states RPtBi compounds for $U=8$ eV.

figure, we note that the valence bands of RPtBi ($R=\text{La}, \text{Lu}$) compounds are composed mostly of Bi-p and Pt-d states slightly mixed with La-/Lu-d, and that the lower valence band between

– 10 and – 12 eV is characterized by the B-s states (not shown in Fig. 6). The conduction bands are made of a mixture of Bi-s and -p, Pt-d, and La-d states. We also notice that there is a very low

density in the valence and conduction bands around the Fermi energy that reflects clearly the semi-metallic character in RPtBi ($R=La, Lu$) compounds.

In the case of GdPtBi, the most important feature seen in Fig. 6b is the metallic nature contrary to the other compounds due to the presence of overlapping bands at the Fermi level. Under the Coulomb interaction effect, Gd-4f states occupy are pushed toward both sides of the Fermi level at -9 eV and 4.5 eV, and the electronic distribution is the same as in the case of RPtBi ($R=La, Lu$) compounds. The current position of Gd-4f does not reflect the reality, for this reason many works consider them as core states and we believe that the rare earth 4f states do not contribute to the Fermi level.

4. Conclusions

The bulk electronic structure of RPtBi ($R=La, Gd, Lu$) has been studied using abinitio calculations with different formulations of the density-functional theory. The DFT+ U +SO calculation provides a non-magnetic semi metallic state for RPtBi ($R=La, Lu$) and the anti-ferromagnetic solution for the GdPtBi compound. We have shown that the LDA calculation predicts a wrong description of the electronic structure of these systems through their band structures and densities of states. It has been corrected by a proper treatment of the strong electron correlations in the Gd 4f shell using DFT+ U . The basic concepts of topological insulators have been treated with several approaches. The topological state in zero-gap semiconductors RPtBi ($R=La, Lu$), and in the metallic GdPtBi material can be found successfully by applying the GGA+ U +SO and MBJ+ U +SO methods. In addition the topologically nontrivial behavior is indicated with band inversion in the bulk band calculations. Finally, the Hubbard corrections are able to reproduce the correct electronic structure of this kind of systems.

References

- [1] S. Chadov, X.-L. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. Felser, S.-C. Zhang, Nat. Mater. 9 (2010) 541.
- [2] H. Lin, L.A. Wray, Y. Xia, S. Xu, S. Jia, R.J. Cava, A. Bansil, M.Z. Hasan, Nat. Mater. 9 (2010) 546.
- [3] D. Xiao, Y. Yao, W. Feng, J. Wen, W. Zhu, X.-Q. Chen, G.M. Stocks, Z. Zhang, Phys. Rev. Lett. 105 (2010) 096404.
- [4] C. Li, J.S. Lian, Q. Jiang, Phys. Rev. B 83 (2011) 235125.
- [5] P.C. Canfield, J.D. Thompson, W.P. Beyermann, A. Lacerda, M.F. Hundley, E. Peterson, Z. Fisk, H.R. Ott, J. Appl. Phys. 70 (1991) 5800.
- [6] G. Goll, M. Marz, A. Hamann, T. Tomanic, K. Grube, T. Yoshino, T. Takabatake, Physica B 403 (2008) 1065.
- [7] N.P. Butch, P. Syers, K. Kirshenbaum, A.P. Hope, J. Paglione, Phys. Rev. B 84 (2011) 220504 (R).
- [8] F.F. Tafti, T. Fujii, A.J.-Fecteau, S. Ren de Cotret, N.D.-Leyraud, A. Asamitsu, L. Taillefer, Phys. Rev. B 87 (2013) 184504.
- [9] Z. Fisk, P.C. Canfield, W.P. Beyermann, J.D. Thompson, M.F. Hundley, H.R. Ott, E. Felder, M.B. Maple, M.A. Lopez de la Torre, P. Visani, C.L. Seaman, Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 3310.
- [10] W. Al-Sawai, Hsin Lin, R.S. Markiewicz, L.A. Wray, Y. Xia, S.-Y. Xu, M.Z. Hasan, A. Bansil, Phys. Rev. B 82 (2010) 125208.
- [11] H. Zhang, S.-C. Zhang, Phys. Status Solidi RRL 7 (2013) 72.
- [12] T. Oguchi, Phys. Rev. B 63 (2001) 125115.
- [13] M.H. Jung, T. Yoshino, S. Kawasaki, T. Pietrus, Y. Bando, T. Suemitsu, M. Sera, T. Takabatake, J. Appl. Phys. 89 (2001) 7631.
- [14] C. Liu, Y. Lee, T. Kondo, E.D. Mun, M. Caudle, B.N. Harmon, S.L. Budko, P.C. Canfield, A. Kaminski, Phys. Rev. B 83 (2011) 205133.
- [15] A. Kreyssig, M.G. Kim, J.W. Kim, S.M. Sauerbrei, S.D. March, G.R. Tesdall, S.L. Bud'ko, P.C. Canfield, R.J. McQueeney, A.I. Goldman, Phys. Rev. B 84 (2011) 220408 (R).
- [16] S. Khmelevskiy, Phys. Rev. B 86 (2012) 104429.
- [17] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, 2001.
- [18] E. Sjöstedt, L. Nordstrom, D.J. Singh, Solid State Commun. 114 (2000) 15.
- [19] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [20] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [21] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [22] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, Phys. Rev. B 44 (1991) 943.
- [23] A.I. Liechtenstein, V.I. Anisimov, J. Zaanen, Phys. Rev. B 52 (1995) R5467.
- [24] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.
- [25] K.A. Gschneidner, J.C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Elsevier, New York, 2007.

Abstract

We report on the detailed electronic properties of half Heusler compounds RPtBi ($R=\text{La, Gd, Lu}$). $\text{LDA}+U$ predict an anti-ferromagnetic GdPtBi and nonmagnetic RPtBi ($R=\text{La, Lu}$) ground states, which are in agreement with the experiment. In this work, we also present a comparison between the electronic and magnetic properties provided by DFT and those computed by $\text{DFT}+U$ in the Local Density Approximation (LDA), the Generalized Gradient Approximation (GGA) and the Modified Becke–Johnson functional (MBJ).

In addition, we discuss our calculated band structures and show that the use of a Hubbard U parameter and the spin–orbit coupling (SOC) are critical to the accuracy of different properties of these half Heusler involving rare earth atoms. Since accurate determination of orbital order, in particular, Γ_6 , Γ_7 , Γ_8 , is still a challenge, the theoretical approach (MBJ+ U) presented here is certainly of a great help to predict the correct band sequence.

The study of the incorporation of Bismuth atoms in LaPtSb , known that have a trivial band order, reveals that this material becomes topological non trivial compounds at a known concentration this allows us to extend the boundaries of topological insulator candidates.

Résumé

Nous rapportons sur les propriétés électroniques détaillées des composés demi-Heusler RPtBi ($R=\text{La, Gd, Lu}$). $\text{LDA}+U$ prévoit que GdPtBi et que RPtBi ($R = \text{La, Lu}$) non magnétique, ce qui est en bon accord avec l'expérience. Dans ce travail, nous présentons également une comparaison entre les propriétés électroniques et magnétiques fournies par DFT et ceux calculés par $\text{DFT}+U$, en l'occurrence l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) et la fonctionnelle de Becke-Johnson modifiée (MBJ).

En outre, nous discutons de nos structures de bande calculés et montrons que l'utilisation d'un paramètre Hubbard U et le couplage spin-orbite (SOC) sont essentielles à la précision de différentes propriétés de ces demi-Heusler contenant des atomes de terres rares. Puisque la détermination précise de l'ordre des orbitales, en particulier, Γ_6 , Γ_7 , Γ_8 , reste un défi, l'approche théorique (MBJ + U) présentée ici fournit certainement une grande aide pour prédire la séquence de bande correcte.

L'étude de l'effet du dopage de LaPtSb , connue comme un matériau possédant un ordre topologique trivial, par les atomes de bismuth a révélé que ce matériau devient topologiquement non trivial à une certaine concentration ce qui permet d'élargir la famille des candidats des isolants topologiques.

ملخص

نقوم بتقرير عن الخصائص الإلكترونية المفصلة عن المركبات نصف هوسلر $R\text{PtBi}$ ($R = \text{La, Gd, Lu}$) . مقارنة الكثافة المحلية زائد عامل هوبار $LDA+U$ أدت إلى أن المركب GdPtBi ممغنط بطريقة التضاد بينما المركبين $R\text{PtBi}$ ($R = \text{La, Lu}$) هم غير ممغنطين كما هو مثبت بالتجربة. في عملنا هذا نقدم أيضا مقارنة عن الخواص الإلكترونية و المغناطيسية المقدمة بين DFT و $DFT+U$ على غرار مقارنة الكثافة المحلية (LDA) و المقاربة التدرج المعمم (GGA) و دالة الدالة Becke-Johnson المعدلة.

إضافة إلى ذلك سنناقش بنية الطاقوية باستخدام الإزدواج بين عزم الدوران و العزم المداري للإلكترونات (SOC) و مدى أهميتها في إعطاء أدق الخواص للمركبات انصاف هوسلر التي تحوي عناصر الأرض النادرة. و بما أن ترتيب مدارات الإلكترونات و خصوصا $\Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8$ يعتبر تحديا جديا فإن ($MBJ+U$) المستعملة هنا قد أعطت مساعدة كبيرة للتعرف على الترتيب الصحيح في البنية الطاقوية لمركباتنا.

إن الدراسة التي أجريت على آثار ذرات البيسموث بعد دمجها على مركب LaPtSb المعروف على أن لديه ترتيب عادي فيما يخص مستويات الطاقة أدت إلى تحوله إلى ترتيب غير عادي بعد إدماج نسبة معينة من ذرات البيسموث الشيء اللذي يسمح بتوسيع دائرة المواد المرشحة لأن تكون العوازل التوبولوجية.