

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 ABBÈS

# **THESE DE DOCTORAT**

## **DE 3<sup>ème</sup> CYCLE**

*Présentée par*

BENABBOUN Radjaa

*Domaine : Science de la matière*

*Filière : Physique*

*Intitulé de la formation : Concepts théoriques et techniques de  
modélisation en sciences des matériaux*

*Intitulée*

*Etude ab-initio des demi-métalliques  
ferromagnétiques dans les composés demi-heusler*

*Soutenue le : 08/03/2018*

*Devant le jury composé de :*

**Président :** Pr. Abdelaziz LAKDJA ..... (Professeur .à l'Université de SBA)

**Examineurs :** Dr. Noura HAMDAD ..... (M.C.A .à l'Université de SBA)  
Dr. Houaria RIANE ..... (M.C.A .à l'Université de Mascara)

**Directeur de thèse :** Dr. Dalila MESRI ..... (M.C.A .à l'Université de SBA)

**Co-Directeur de thèse :** Pr. Omar BENHÉLAL ..... (Professeur .à l'Université de SBA)

*Année universitaire 2017/2018*

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## *Dédicace :*

*Je dédie ce travail de thèse à mon père et ma mère qui m'ont éclairé le chemin et qui m'ont encouragés et soutenue tout au long de mes études. A mes grands-parents à mes adorables frères Mohammed Nadjib et Ilies Abdelhakim, à mes sœurs : Wafaa et Soumia, à toute ma famille et mes ami(e)s qui ont une place spéciale dans ma vie et à qui je souhaite beaucoup de bonheur et de réussite, à tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à ce travail et à tous ceux qui me connaissent.*

*Radjaa*

# Remerciements

*Je remercie mon dieu ALLAH qui est toujours présent avec moi dans le meilleur et dans le pire, et qui m'a donné la volonté, la capacité et la santé pour exécuté ce travail.*

*Ce travail de thèse à été réalisé au sein du laboratoire de la matière condensée et développement durable (LMCDD) Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Djillali Lyabes-Sidi Bel Abbès.*

*Je suis très heureuse de témoigner de ma profonde estime à mon encadreur Madame **Dalila MESRI**, Maître de Conférences Classe (A) à l'Université de sidi bel-abbés, je lui suis très reconnaissante de m'avoir fait bénéficier des ses compétences scientifiques et d'avoir proposé et dirigé ce travail. Je tiens à lui exprimer mon grand respect et mon admiration pour sa générosité et je la remercie de m'avoir orientée pour la réalisation de ce travail.*

*Je tiens à remercier Monsieur le Professeur **Abdelaziz LAKDJA** pour l'intérêt qu'il a Porté à mon travail. C'est pour moi un honneur qu'il a accepté de présider le jury.*

*Je suis très reconnaissante à Mademoiselle: **Noura HAMDAD**, Maître de conférences Classe (A) à l'Université de sidi bel-abbés, à Madame : **Houaria RIANE**, Maître de conférences Classe (A) à l'Université de Mascara, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de me faire l'honneur de participer aux membres jury.*

*Je remercie vivement le Professeur **Omar BENHELAL** pour son précieuse aide à travers les multiples discussions scientifiques, pour sa disponibilité, son soutien indéfectible pendant mes moments d'hésitation et d'incertitude. Merci professeur.*

*Mes vifs remerciements vont également au Professeur **Abbès CHAHED** pour ces conseils et aides scientifiques.*

*Mes remerciements à mes collègues et mes amis.*

*Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loi.*

*Enfin, je voudrais remercier ma famille et surtout mes parents pour leur soutien moral et financier durant ces années d'étude. Que ce travail rende hommage à leur dévouement et à leur affection.*

# *Abstract* :

In this work, first principles calculation of structural, electronic, magnetic properties and Curie temperature of the half-metallic ferromagnetic Half-Heusler compound XYZ are presented. We have applied the full-potential linearized augmented plane waves plus local orbitals (FP-LAPW+lo) method based on the density functional theory (DFT). For the exchange and correlation potential generalized-gradient approximation (GGA) is used.

We found that the XYZ in the ferromagnetic state are more favorable than the antiferromagnetic state and they exhibits half-metallic ferromagnetism, the computed equilibrium lattice parameters agree well with the available theoretical and experimental data.

We give also a comparison between the standard generalized gradient approximation (GGA) and the modified Becke–Johnson exchange potential approximation (mBJ–GGA) on the electronic and magnetic properties.

## **Keywords :**

- Half-Heusler compound;
- Half-metallic;
- Half-metal;
- FPLAPW + lo

# Résumé :

Dans ce travail, en utilisant des méthodes de premiers principes pour déterminer les propriétés structurale, électronique, magnétique et la température de Curie des composés Semi-Heuler ferromagnétique demi-métallique : XYZ. Nous avons appliqué la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total plus les orbitales locales (FP-LAPW+Lo) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le traitement du potentiel d'échange et de corrélation.

Nous avons constaté que XYZ à l'état ferromagnétique sont plus favorable que dans l'état antiferromagnétique et ils présentent un ferromagnétisme de type demi- métallique. Les paramètres d'équilibre du réseau calculés sont en bon accord avec les données théoriques et expérimentales disponibles.

Nous donnons aussi une comparaison entre l'approximation du gradient généralisé (GGA) et le potentiel d'échange modifié de Becke et Johnson (mBJ) concernant les propriétés électroniques et magnétiques.

## **Mots clés :**

- Composés Semi-Heusler.
- demi-métallique.
- FP-LAPW+Lo.

## ملخص:

في هذا العمل , و باستعمال طرق المبادئ الاولى تم حساب الخصائص الهيكلية و الالكترونية و المغناطيسية و درجة حرارة كوري لمعادن انصاف هسلر الفيرومغناطيسية للمركبات : XYZ. قمنا بانجاز دراسة نظرية باستعمال تقريب الامواج المستوية المتزايدة خطيا بالإضافة الى المدارات المحلية (FP-LAPW+Lo) على اساس نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ومن اجل حساب كمون التبادل و الارتباط استخدمنا تقريب التدرج المعمم GGA. وجدنا ان XYZ في الحالة الفيرومغناطيسية اكثر ملائمة من الحالة مضاد الانجذاب المغناطيسي ، و يسلك طريق نصف المعادن الفيرومغناطيسية. ثابت الشبكة المتغير المحسوب يتفق تماما مع البيانات النظرية و التجريبية المتاحة. نعطي ايضا مقارنة بين تقريب التدرج المعمم (GGA) وتعديل باك- جونسون للتقريب المتبادل (mBJ-GGA) فيما يخص الخصائص الالكترونية و المغناطيسية.

### الكلمات المفتاحية :

- مركبات انصاف هسلر.

-نصف معدنية.

- FP-LAPW+Lo .

# Nomenclature

## Abréviations les plus couramment utilisées :

**GMR** : Magnétorésistance Géante (*Giant Magneto-Resistance*).

**TMR** : Magnétorésistance tunnel (*Tunnel Magneto-Resistance*).

**ZB** : Zone de Brillouin (*Brillouin Zone*).

**DFT** : Théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*).

**LDA** : Approximation de la densité locale (*Local Density Approximation*).

**GGA** : Approximation du gradient généralisée (*Generalized Gradient Approximation*).

**mBJ** : La fonctionnelle de Tran et Blaha ou Becke et Johnson modifiée (*Modified Becke-Johnson*).

**LSDA** : l'approximation de la densité locale de spin (*Local Spin Density Approximation*).

**PP** : Pseudo-potentiel (*Pseudo-Potential*).

**PW** : Ondes planes (*Plane Wave*).

**APW** : Ondes planes augmentées (*Augmented Plane Waves*).

**LAPW** : Linéaire des ondes planes augmentées (*Linearized Augmented Plane Waves*).

**LAPW+LO** : Linéaire des ondes planes augmentées plus les orbitales locales (*Linearized Augmented Plane Waves+ Local Orbitals*).

**FP-LAPW** : Potentiel total-Linéaire des ondes planes augmentées (*Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave*).

**MTA** : L'approximation Muffin tin (*muffin-tin Approximation*).

**$E_f$**  : Niveau de Fermi (*Fermi level*).

**DOS** : Densité d'états (*Density of States*).

**B** : Module de compressibilité (*Bulk modulus*).

**NM** : Non-magnétique (*Non-magnetic*)

**FM** : Ferromagnétique (*Ferromagnetic*)

**AFM** : Antiferromagnétique (*Antiferromagnetic*).

**HF** : Hartree- Fock

**HK** : Hohenberg et Kohn

**KS** : Kohn et Shan

**HMF** : Demi-métallique Ferromagnétique (*Half-metallic ferromagnetic*).

# Sommaire

|                            |   |
|----------------------------|---|
| Liste des figures.....     | i |
| Liste des tableaux.....    | v |
| Introduction générale..... | 1 |

## CHAPITRE I:

### Généralité sur les semi-Heusler et le magnétique

|   |           |
|---|-----------|
| <b>I.1. Introduction.....</b>   | <b>8</b>  |
| <b>I.2. Nomenclature des composés Heusler .....</b>                       | <b>9</b>  |
| I.2.1. Les composés Heusler .....   | 9         |
| I.2.2. les composés Semi-Heusler .....                                    | 9         |
| <b>I.3. Structure cristalline des composés demi_Heusler .....</b>         | <b>10</b> |
| <b>I.4. L'intérêt technologique des semi-Heusler.....</b>                 | <b>11</b> |
| <b>I.5. Généralité sur le magnétisme.....</b>                             | <b>12</b> |
| 1. Histoire du magnétisme.....  | 12        |
| 2. Propriétés magnétiques.....  | 14        |
| 2.1. Introduction.....  | 14        |
| 2.2. Classification des matériaux selon leurs propriétés magnétiques..... | 15        |
| 2.3. Présentation de quelque types de comportement magnétiques.....       | 15        |
| A. Diamagnétisme.....   | 16        |
| B. Paramagnétisme.....  | 17        |
| C. Antiferromagnétisme.....   | 17        |
| D. Ferromagnétisme.....   | 19        |
| E. Ferrimagnétisme.....   | 21        |
| <b>I.6. Le ferromagnétisme demi-métallique.....</b>                       | <b>22</b> |
| <b>I.7. Magnéto-résistance.....</b>                                       | <b>23</b> |
| 1. Introduction.....  | 23        |
| 2. Phénomène de Magnéto-résistance.....                                   | 24        |
| <b>I.8. L'électromagnétisme.....</b>                                      | <b>26</b> |
| 1. Historique.....  | 26        |
| 2. Applications.....  | 27        |
| 3. Electronique de spin.....  | 28        |

|                                   |           |
|-----------------------------------|-----------|
| <b>I.9. Demi-métallicité.....</b> | <b>29</b> |
| <b>Références.....</b>            | <b>31</b> |

**CHAPITRE II:  
Méthode de calcul**

|   |           |
|---|-----------|
| <b>II.1. Théorie de la densité fonctionnelle (DFT).....</b>             | <b>34</b> |
| <b>II.1.1.Introduction.....</b>   | <b>34</b> |
| <b>II.1.2. Equation de Schrödinger .....</b>                            | <b>34</b> |
| <b>II.1.3. Application de Born-Oppenheimer.....</b>                     | <b>37</b> |
| <b>II.1.4. Approximation basées sur la fonction d'onde .....</b>        | <b>38</b> |
| i. Approximation Hartree .....  | 38        |
| ii. L'approche de Hartree-Fock .....                                    | 39        |
| iii. L'approximation de Hartree-Fock-Slater.....                        | 41        |
| <b>II.1.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....</b>  | <b>42</b> |
| i. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....                              | 42        |
| ii. Les équations de Kohn et Sham.....                                  | 43        |
| iii. Les modes de calculs.....  | 44        |
| 1. L'Approximation de la densité locale (LDA).....                      | 45        |
| a. Approximation de Ceperley et Alder.....                              | 45        |
| b. Approximation de Hedin et Lundqvist.....                             | 46        |
| 2. L'Approximation du gradient généralisé (GGA).....                    | 47        |
| 3. La fonctionnelle de Tran et Blaha.....                               | 47        |
| a. L'approximation de Becke-Johnson modifiée.....                       | 47        |
| b. Une Becke et Johnson modifiée : le paramètre " c " .....             | 48        |
| 4. Méthodes de Résolution des équations de Kohn et Sham .....           | 49        |
| 5. Les systèmes à spin polarisés.....                                   | 51        |
| <b>II.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées(FP-LAPW)..</b> | <b>52</b> |
| II.2.1. Introduction.....   | 52        |
| II.2.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....               | 52        |
| II.2.3. La méthode des ondes planes augmentées Linéarisées (LAPW).....  | 54        |
| II.2.4.développement en orbitales locales.....                          | 55        |
| i. La méthode LAPW+LO .....   | 56        |
| ii. La méthode APW+Lo.....  | 56        |
| II.2.5. Principe de la méthode FP-LAPW.....                             | 58        |
| II.2.6. Le code WIEN2k.....   | 58        |
| <b>Références.....</b>  | <b>62</b> |

**CHAPITRE III:**  
**Résultats et Discussions**

|   |           |
|---|-----------|
| III.1. Introduction.....                                  | 66        |
| III.2. La structure cristalline des composés XYZ.....     | 66        |
| III.3. Détails de calculs.....                            | 68        |
| III.4. Stabilité structurale.....                         | 70        |
| III.5. Les Propriétés structurales des composés XYZ.....  | 71        |
| III.6. Les propriétés électroniques des composés XYZ..... | 80        |
| III.6.1. La structure de bande.....                       | 81        |
| III.6.2. Densités d'états totales et partiels.....        | 90        |
| III.7. Les propriétés magnétiques.....                    | 94        |
| <b>Références.....</b>                                    | <b>97</b> |
| <b>Conclusion Générale.....</b>                           | <b>99</b> |

# Liste des Figures

| Figure              | Titre  | Page      |
|---------------------|--|-----------|
| <b>Chapitre I</b>   |  |           |
| <b>Figure. I.1</b>  | les différents éléments du tableau périodique qui forme les composés semi- Heusler   | <b>08</b> |
| <b>Figure. I.2</b>  | a)-Maille élémentaire du composé semi-Heusler de type XYZ<br>b)-Maille élémentaire du composé Heusler de type X <sub>2</sub> YZ  | <b>10</b> |
| <b>Figure. I.3</b>  | (a) la structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c).  | <b>11</b> |
| <b>Figure. I.4</b>  | la magnétite, minéral présentant des propriétés magnétiques, intriquait déjà les grecs il y a 2600ans  | <b>14</b> |
| <b>Figure. I.5</b>  | les plus anciennes boussoles étaient utilisées par les chinois au XI siècle et les européens commencèrent à l'utiliser dès son apparition. Son utilisation ne se généralise qu'au XIII siècle          | <b>14</b> |
| <b>Figure. I.6</b>  | Variations sous champ magnétique de l'aimantation. (a) et variation thermique de la susceptibilité magnétique. (b) pour une substance diamagnétique.   | <b>16</b> |
| <b>Figure. I.7</b>  | Paramagnétisme des atomes libres   | <b>17</b> |
| <b>Figure. I.8</b>  | Antiferromagnétisme : (a) réseau de spins - (b) M(H); (c) $\chi \sim 1/T$  | <b>18</b> |
| <b>Figure. I.9</b>  | Ferromagnétisme : (a) Réseau de spins - (b) Variation sous champ de l'aimantation ( $T_j < T_c < T_2 < T_3$ ) (c) Variation thermique de $1/\chi$ - (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée | <b>19</b> |
| <b>Figure. I.10</b> | Courbe d'aimantation d'un matériel! Non aimante ou courbe de première aimantation (trait plein) Cycle d'hystérésis (traits discontinus)  | <b>20</b> |
| <b>Figure. I.11</b> | Ferrimagnétisme (a) Réseau de spins – (b) Variation sous champ de l'aimantation (c) Variation thermique de $1/\chi$ – (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée                               | <b>21</b> |
| <b>Figure. I.12</b> | c'est un schéma de la densité d'états (DOS). (a) :   | <b>23</b> |

|                      |  |                 |
|----------------------|--|-----------------|
|                      | présente un métal avec densité d'états au niveau EF, (b) : donne le DOS d'un matériau ferromagnétique ou les états majoritaires et minoritaires sont décalés et (c) : c'est le cas d'un demi-métal ferromagnétique                 |                 |
| <b>Figure. I.13</b>  | Magnétorésistance géante dans une structure à base de multicouches d'alliage cobalt-fer avec du cuivre   | <b>25</b>       |
| <b>Figure. I.14</b>  | Densité d'états de paramagnétique, matériaux demi-métalliques ferromagnétiques et ferromagnétiques   | <b>29</b>       |
| <b>Chapitre II</b>   |  |                 |
| <b>Figure. II.1</b>  | Le cycle auto cohérent de la fonctionnelle de densité  | <b>50</b>       |
| <b>Figure. II.2</b>  | Schéma de la répartition de la maille élémentaire sphère atomiques et en région interstitielle   | <b>53</b>       |
| <b>Figure. II.3</b>  | Structure du programme WIEN2k  | <b>61</b>       |
| <b>Chapitre III</b>  |  |                 |
| <b>Figure. III.1</b> | la structure cristalline des trois accords dans les composés semi-Heusler XYZ noté type (1), le type (2) et le type (3).   | <b>67</b>       |
| <b>Figure. III.2</b> | Energies totales en fonction des volumes dans les trois arrangements atomique de type (1),(2) et (3) a l'état NM pour les composés LiCaB, LiCaC, NaCaB, NaCaC, LiSrB, NaSrB, KSrB, RbSrB, LiSrC, NaSrC, KSrC, RbSrC                | <b>71-72-73</b> |
| <b>Figure. III.3</b> | la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois états ( <i>NM</i> ), ( <i>FM</i> ) et ( <i>AFM</i> ). pour les composés LiCaB, LiCaC, NaCaB, NaCaC, LiSrB, NaSrB, KSrB, RbSrB, LiSrC, NaSrC, KSrC, RbSrC     | <b>74-75-76</b> |
| <b>Figure. III.4</b> | Les structures de bandes de la phase CFC calculée à l'équilibre Pour le compose LiCaB avec l'approximation GGA en couleur bleu et la GGA-mbj en couleur rouge ; le niveau de Fermi est fixe à zéro.<br>(a) spin haut, (b) spin bas | <b>82</b>       |
| <b>Figure. III.5</b> | Les structures de bandes de la phase CFC calculée à l'équilibre Pour le compose LiCaC avec l'approximation GGA en couleur bleu et la GGA-mbj en couleur rouge ; le niveau de Fermi est fixe à zéro.<br>(a) spin haut, (b) spin bas | <b>83</b>       |

|                              |  |                  |
|------------------------------|--|------------------|
| <p><b>Figure. III.6</b></p>  | <p>Les structures de bandes de la phase CFC calculée à l'équilibre Pour le compose NaCaB avec l'approximation GGA en couleur bleu et la GGA-mbj en couleur rouge ; le niveau de Fermi est fixe à zéro.<br/>(a) spin haut, (b) spin bas</p> | <p><b>83</b></p> |
| <p><b>Figure. III.7</b></p>  | <p>Les structures de bandes de la phase CFC calculée à l'équilibre Pour le compose NaCaC avec l'approximation GGA en couleur bleu et la GGA-mbj en couleur rouge ; le niveau de Fermi est fixe a zéro.<br/>spin haut, (b) spin bas</p>     | <p><b>84</b></p> |
| <p><b>Figure. III.8</b></p>  | <p>Les structures de bandes de la phase CFC calculée à l'équilibre Pour le compose LiSrB avec l'approximation GGA en couleur bleu et la GGA-mbj en couleur rouge ; le niveau de Fermi est fixe a zéro.<br/>spin haut, (b) spin bas</p>     | <p><b>84</b></p> |
| <p><b>Figure. III.9</b></p>  | <p>Les structures de bandes de la phase CFC calculée à l'équilibre Pour le compose NaSrB avec l'approximation GGA en couleur bleu et la GGA-mbj en couleur rouge ; le niveau de Fermi est fixe a zéro.<br/>spin haut, (b) spin bas</p>     | <p><b>85</b></p> |
| <p><b>Figure. III.10</b></p> | <p>Les structures de bandes de la phase CFC calculée à l'équilibre Pour le compose KSrB avec l'approximation GGA en couleur bleu et la GGA-mbj en couleur rouge ; le niveau de Fermi est fixe a zéro.<br/>spin haut, (b) spin bas</p>      | <p><b>85</b></p> |
| <p><b>Figure. III.11</b></p> | <p>Les structures de bandes de la phase CFC calculée à l'équilibre Pour le compose RbSrB avec l'approximation GGA en couleur bleu et la GGA-mbj en couleur rouge ; le niveau de Fermi est fixe a zéro.<br/>spin haut, (b) spin bas</p>     | <p><b>86</b></p> |
| <p><b>Figure. III.12</b></p> | <p>Les structures de bandes de la phase CFC calculée à l'équilibre Pour le compose LiSrC avec l'approximation GGA en couleur bleu et la GGA-mbj en couleur rouge ; le niveau de Fermi est fixe a zéro.<br/>spin haut, (b) spin bas</p>     | <p><b>86</b></p> |

|   |  |                        |
|---|--|------------------------|
| <p><b>Figure.</b><br/><b>III.13</b></p> | <p>Les structures de bandes de la phase CFC calculée à l'équilibre Pour le compose NaSrC avec l'approximation GGA en couleur bleu et la GGA-mbj en couleur rouge ; le niveau de Fermi est fixe a zéro.<br/>spin haut, (b) spin bas</p> | <p><b>87</b></p>       |
| <p><b>Figure.</b><br/><b>III.14</b></p> | <p>Les structures de bandes de la phase CFC calculée à l'équilibre Pour le compose KSrC avec l'approximation GGA en couleur bleu et la GGA-mbj en couleur rouge ; le niveau de Fermi est fixe a zéro.<br/>spin haut, (b) spin bas</p>  | <p><b>87</b></p>       |
| <p><b>Figure.</b><br/><b>III.15</b></p> | <p>Les structures de bandes de la phase CFC calculée à l'équilibre Pour le compose RbSrC avec l'approximation GGA en couleur bleu et la GGA-mbj en couleur rouge ; le niveau de Fermi est fixe a zéro.<br/>spin haut, (b) spin bas</p> | <p><b>88</b></p>       |
| <p><b>Figure.</b><br/><b>III.16</b></p> | <p>La densité d'état totale de LiCaB, LiCaC, NaCaB, NaCaC, LiSrB, NaSrB, KSrB, RbSrB, LiSrC, NaSrC, KSrC, RbSrC calculée à l'équilibre dans la structure cfc avec les deux approximations GGA/GGA+mBJ.</p>                             | <p><b>91-92-93</b></p> |

# Liste des Tableaux

| Tableau                | Titre   | Page      |
|------------------------|---|-----------|
| <b>Tableau.I.1</b>     | Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés demi Heusler   | <b>11</b> |
| <b>Tableau.III.1</b>   | positions de Wyckoff parmi les trois arrangements atomiques pour les composés semi-Heusler XYZ à l'état non magnétique atomiques avec l'état non magnétique   | <b>68</b> |
| <b>Tableau.III.2</b>   | Les valeurs de $R_{mt} * K_{max}$ , $K$ points, $R_{mt}$ des composés XYZ ( $X=Li, Na, K$ et $Rb$ ; $Y=Ca$ et $Sr$ ; $Z=B$ et $C$ ) dans la structure semi Heusler pour les deux états (NM) et (FM) (type 1, type 2 et type3)   | <b>69</b> |
| <b>Tableau.III.3.a</b> | Les grandeurs structurales des composés LiCaB, LiCaC, NaCaB, NaCaC pour les trois états (NM), (FM) et (AFM)   | <b>76</b> |
| <b>Tableau.III.3.b</b> | Les grandeurs structurales des composés pour les trois états (NM), (FM) et (AFM)  | <b>77</b> |
| <b>Tableau.III.3.c</b> | Les grandeurs structurales des composés pour les trois états (NM), (FM) et (AFM)  | <b>78</b> |
| <b>Tableau.III.4.a</b> | L'enthalpie et la température de curie pour les composés LiCaB, LiCaC, NaCaB, NaCaC   | <b>80</b> |
| <b>Tableau.III.4.b</b> | L'enthalpie et la température de curie pour les composés LiSrB, NaSrB, KSrB, RbSrB  | <b>80</b> |
| <b>Tableau.III.4.c</b> | L'enthalpie et la température de curie pour les composés LiSrC, NaSrC, KSrC, RbSrC  | <b>80</b> |
| <b>Tableau.III.5.a</b> | Propriétés électroniques du LiCaB et LiCaC calculées par l'approximation GGA, ainsi GGA-mBJ : type de gap, le gap ; L'écart de demi-métallique $E_{HM}$ (l'énergie minimale pour l'électron de changer le spin) ; les résultats sont comparés aux d'autres calculs              | <b>88</b> |
| <b>Tableau.III.5.b</b> | Propriétés électroniques du LiSrB, NaSrB, KSrB et RbSrB calculées par l'approximation GGA, ainsi GGA-mBJ : type de gap, le gap ; L'écart de demi-métallique $E_{HM}$ (l'énergie minimale pour l'électron de changer le spin) ; les résultats sont comparés aux d'autres calculs | <b>89</b> |
|                        | Propriétés électroniques du LiSrC, NaSrC, KSrC et RbSrC calculées par l'approximation GGA, ainsi  |           |

|                        |  |           |
|------------------------|--|-----------|
| <b>Tableau.III.5.c</b> | GGA-mBJ : type de gap, le gap ; L'écart de demi-métallique $E_{HM}$ (l'énergie minimale pour l'électron de changer le spin) ; les résultats sont comparés aux d'autres calculs | <b>89</b> |
| <b>Tableau.III.6.a</b> | les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en magnéton de bohr ( $\mu_B$ ) pour les alliages LiCaB, LiCaC, NaCaB et NaCaC              | <b>95</b> |
| <b>Tableau.III.6.b</b> | les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en magnéton de bohr ( $\mu_B$ ) pour les alliages LiSrB, NaSrB, KSrB et RbSrB.              | <b>95</b> |
| <b>Tableau.III.6.c</b> | les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en magnéton de bohr ( $\mu_B$ ) pour les alliages LiSrC, NaSrC, KSrC et RbSrC.              | <b>96</b> |



***Introduction  
Générale***

## *Introduction Générale*

La physique de la matière condensée et la science des matériaux comportent un grand nombre de domaines importants tels que : les matériaux et les semi-conducteurs. Elles jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne cessera de se progresser au vue de la recherche moderne. Avant d'employer les matériaux dans l'industrie il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques...etc.

Actuellement le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'avancement de matériaux, la conception des matériaux par ordinateur est devenue le moyen le plus efficace dans la recherche des sciences des matériaux. Ceci reflète les développements, récents dans la théorie électronique pour l'explication de plusieurs résultats expérimentaux et la prédiction des propriétés physiques des matériaux qui n'ont pas encore été conçus, où bien des nouveaux matériaux fabriqués avec des nouvelles propriétés qui ne se trouvent pas dans la nature.

L'électronique classique repose sur l'exploitation des charges électriques en contrôlant le courant qui est assuré par des charges négatives (les électrons) et par des charges positives (les trous). L'électron, en plus de sa masse et sa charge, possède aussi un moment magnétique appelé spin.

Parmi les alternatives intéressantes on trouve la spintronique qui utilise non seulement la charge mais le spin des électrons. La spintronique (électronique de spin) a été découvert par les équipes d'Albert Fert en France [1] et de Peter Grunberg en Allemagne [2], et pour laquelle le prix Nobel de Physique 2007 leur a été attribué est un domaine qui associe le contrôle du courant de spin et du courant de charge. Elle concerne les spins des électrons de conduction et offre ainsi un degré de liberté supplémentaire dans les dispositifs intégrables, ce qui n'est pas possible pour les dispositifs électroniques. Aujourd'hui, les applications principales de la spintronique

promettent des applications en enregistrement magnétique, en électronique et en information quantique. Le développement de la spintronique a été déclenché par la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) est la caractéristique principale de la première manifestation d'un effet caractéristique de spintronique, il a été découvert en 1988 à Orsay par l'équipe d'Albert Fert [3] et de Peter Grünberg [4]. Par la suite, le domaine de la spintronique a connu un développement important et soutenu où plusieurs autres effets, tels que la magnétorésistance tunnel (TMR) Sakurab et al. [5] l'injection de courant polarisé en spin d'un matériau ferromagnétique vers un métal non-magnétique. La spintronique est confrontée à une série de défis. La TMR dans les jonctions tunnel magnétiques (MTJ), cellules élémentaires de capteurs et de mémoires magnétiques aléatoires non volatiles (magnetic random access memory, MRAM), doit être continuellement augmentée pour assurer des rapports signal sur bruit adéquat dans des dispositifs de plus en plus miniaturisés.

D'autre part, la densité de courant critique pour le retournement d'aimantation utilisant le transfert de spin de vortex couplés (STT), laquelle est proportionnelle et à l'inverse de taux de polarisation en spin, doit  $\propto$  la constante d'amortissement de Gilbert être réduite d'avantage. Cela est essentiel pour les applications utilisant le retournement de l'aimantation par le transfert de spin de vortex couplés, tels que les STT-MRAMs, et pour la conception des oscillateurs de spin à haute efficacité. L'injection et la détection de courants polarisés en spin des matériaux ferromagnétiques métalliques vers les semi-conducteurs est un autre défi pour la spintronique en raison de la désadaptation de conductivité entre les deux types de matériaux. Ce dernier problème peut être résolu en utilisant des jonctions tunnel à forte polarisation en spin.

A première vue, une technologie clé qui permettrait de résoudre tous ces défis serait basée sur des matériaux avec une très forte polarisation en spin et de faibles paramètres d'amortissements. Les capteurs GMR utilisant un courant

perpendiculaire au plan (CPP) constituent aujourd'hui les candidats idéaux pour les têtes de lectures des disques durs à ultra-haute densité. Le faible bruit de Johnson du capteur CPP-GMR [6] conduirait à un rapport signal bruit très élevé. De la même façon pour les jonctions tunnel magnétiques, le signal des dispositifs à base de CPP-GMR peut être augmenté en utilisant des électrodes à forte polarisation en spin.

La plupart des défis énumérés ci-dessus peuvent être résolus à l'aide d'utilisation d'électrodes ferromagnétiques à base des composés Heusler dans ces dispositifs de spintronique. Ces matériaux offrent une grande polarisation en spin combinée avec une faible constante d'amortissement de Gilbert qui peut être davantage extrinsèquement réglée en fonction de l'application visée. Les alliages Heusler (une collection de plus de 1500 composés de matériaux Heusler et demi Heusler) sont une catégorie particulière de composés intermétalliques nommés d'après Friedrich Heusler [7], qui en 1903 a rapporté que le  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  est un matériau ferromagnétique alors que ses constituants élémentaires ne sont pas ferromagnétiques. Depuis la prédiction de la demi-métallicité, par de Groot et al [8-9]. En 1983, l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à susciter des intérêts à la fois théorique et expérimental considérables. Plusieurs autres composés Heusler ont été prédits, par des calculs ab-initio, comme des demi-métaux (100% de taux de polarisation en spin), tels que les composés demi- Heusler qui sont considérés comme des candidats prometteurs pour les applications de spintronique commerciaux, en raison notamment de leurs hautes températures de Curie.

Les composés demi Heusler ou bien les composés « Nowotny-Juza » [10], qui sont une classe particulière intéressante de matériaux ternaires, cette classe est de type XYZ ou Y et Z sont des métaux alcalins, métaux de transition ou bien des terres rares, X est un élément du groupe IVA, ils possèdent une structure cubique à face centrée  $\text{Cl}_b$ , ceci est principalement dû à la compensation interne des spins menant à

une petite valeur de moment magnétique total dans ces systèmes qui peut offrir des avantages supplémentaires[11]. Les composés demi-Heusler ont diverses applications, par exemple ; ils sont étudiés en raison de leurs propriétés ferromagnétiques demi-métalliques dans le domaine de la spintronique, thermoélectrique et supraconducteurs [12-15]. Les propriétés magnétiques et la demi-métallicité dépendent fortement de l'ordre atomique c'est pourquoi la caractérisation de la structure cristalline est importante pour comprendre cette relation.

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par Groot et al, en s'intéressant au calcul de la structure de bande d'alliages demi-Heusler : CrMnSb les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'état électronique ( $N(E_F)$ ) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (up :  $N_{\uparrow}(E_F)$ ) et de spin minoritaires (down :  $N_{\downarrow}(E_F)$ ).

Les matériaux demi-métalliques montrent des propriétés de conduction complètement différentes entre spins minoritaires et spins majoritaires. Ils présentent ainsi une propriété métallique pour une direction de spin (densité d'état non-nulle au niveau de Fermi) et une propriété semi-conductrice ou même isolante pour l'autre direction de spin et par conséquent un taux de polarisation en spin de 100%. Grâce aux propriétés de conduction, les matériaux demi-métalliques envisageant alors de forts effets magnéto résistifs (magnétorésistance tunnel et magnétorésistance géante). La structure électronique joue un rôle important dans la détermination des propriétés magnétiques et de demi-métallicité des composés Heusler.

Dans ce travail nous allons appréhender les aspects structuraux, électroniques, magnétiques ainsi que thermique du composé demi-Heusler XYZ (X =Li, Na, K, Rb ; Y= Ca, Sr ; Z = B, C) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2K. Différentes structures

crystallines pour trois configurations magnétiques (Non-Ferromagnétique, Ferromagnétique et Antiferromagnétique) sont étudiées dans ce travail.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres :

- ✓ **Première chapitre** : présentation générale des propriétés structurales des demi-Heusler
- ✓ **Deuxième chapitre** : rappel sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisée par **Wien2k** [16] , la densité du gradient généralisé (GGA)[17], la fonctionnelle de Tran et Blaha notée (mBJ) qui est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [18] , ainsi que le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).
- ✓ **Troisième chapitre** : récapitulation de nos résultats obtenus lors de nos calculs des propriétés structurales, électroniques et magnétiques, et finalement une conclusion générale qui regroupe les principaux résultats de ce travail.

## *Références*

- [1] P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* 50, 24 ,17953–17979 (Dec 1994).
- [2] G. Kresse, D. And Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* 59, 3 ,1758–1775(Jan 1999).
- [3] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, Giant magnetoresistance of(001)fe/(001)cr magnetic superlattices. *Phys. Rev. Lett.* 61, 21, 2472–2475(Nov 1988).
- [4] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Phys. Rev.B* 39, 7 ,4828–4830 (Mar 1989).
- [5] Y. Sakuraba, M. Hattori, M. Oogane, Y. Ando, H. Kato, A. Sakuma, T. Miyazaki, H.Kubota, *Appl. Phys. Lett.* 88 ,192508 (2006) .
- [6] K. Kodama, T. Furubayashi, H. Sukegawa, T.M. Nakatani, K. Inomata, K. Hono, *J. Appl. Phys.* 105 ,07E905 (2009).
- [7] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verh DPG* 5,220(1903) .
- [8] P.G. Van Engen, K.H.J. Bushow, R.Jongebreuer, M.Erman, *ApplPhysLett* 42,202(1983) .
- [9] R.A.de Groot, F.M. Mueller,P.G. van Engen, K.H.J.Bushow, *PhysRevLett* 50(1983)2024.
- [10] H.Nowotny ,and K.Bachmayer,*Monatsh.Chem.*81,448(1950).
- [11] S. Ishida, S. Asano, *J. Phys. Soc. Jap.* 53 ,2718 (1984).
- [12] N. Shutoh, S. Sakurada, *J. Alloys Compds.* 389, 204 (2005).
- [13] I. Galankis, P. H. Dederichs ; N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* 66,174429 (2002) .
- [14] C. Felser, G. H. Fecher, B. Balke, *Angew. Chem.* 46,668 (2007).

[15] J. Winterlik, G.H. Fecher, C. Felser, Solid State Commun. 145, 475 (2008).

[16] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Juiz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave and Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, edited by K. Schwarz, Vienna University of Technology, Austria ISBN 3-9501031-1-2 (2001).

[17] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phy. Lett. 77, 3865 (1996).

[18] A. D. Becke, and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).

# Chapitre I

*Généralité sur les semi-  
Heusler et le magnétisme*

### I.1. Introduction :

Le terme alliage Heusler est nommé d'après un ingénieur des mines et chimiste allemand Friedrich Heusler en 1903. Heusler a signalé que certains alliages constitués de cuivre, et de manganèse le principal groupe des métaux sont ferromagnétique bien que leurs constituants soient paramagnétique [1,2]. Ils ont attiré l'attention de la communauté du magnétisme pour la première fois quand Heusler et al [2] ont montré que le composé  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  devient ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs non sont pas ferromagnétiques, Cependant, il a fallu trois décennies jusqu'à ce que sa structure cristalline soit déterminée qu'elle est une structure cubique à faces centrées [3,4].

Cette classe de matériaux remarquables comprend maintenant une vaste collection de plus de mille composés, connus sous le nom de Composés ou alliages Heusler. Ils sont des matériaux ternaires semi-conducteurs ou métalliques avec une stœchiométrie de type 01:01:01 (également connus sous le nom "Half-Heusler") ou de type 02:01:01. La figure I.1 montre un aperçu des combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux [5].

**XYZ composés semi-Heusler**

|    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| H  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | He |
| Li | Be |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | B  | C  | N  | O  | F  | Ne |    |
| Na | Mg |    |    | Y  |    |    |    |    | X  |    |    |    | Al | Si | P  | S  | Cl | Ar |    |
| K  | Ca | Sc | Ti | V  | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |    |    |
| Rb | Sr | Y  | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I  | Xe |    |    |
| Cs | Ba |    | Hf | Ta | W  | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |    |    |
| Fr | Ra |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|    |    |    | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |    |    |
|    |    |    | Ac | Th | Pa | U  | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr |    |    |

**Figure. I.1** : les différents éléments du tableau périodique qui forme les composés semi- Heusler.

## ***1.2. Nomenclature des composés Heusler :***

Les alliages Heusler ternaires se divisent en deux grandes familles en fonction de leur composition chimique:

- ✓ ***Half-Heusler***
- ✓ ***Full-Heusler***

### ***1.2.1. Les composés Heusler :***

Les alliages Heusler complets avec une composition  $X_2YZ$ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des groupes III à V dans le tableau périodique. Parmi ces composés, On peut citer quelques-uns, il y a des heusler de nature ferromagnétiques ( $Cu_2MnAl$  [5]), ferrimagnétiques ( $Mn_2VAl$  [6]), les semi-conducteurs ( $Fe_2VAl$  [7]), les systèmes de fermions lourds ( $Cu_2CeIn$  [8]), et les supraconducteurs ( $Ni_2ZrGa$  [9]).

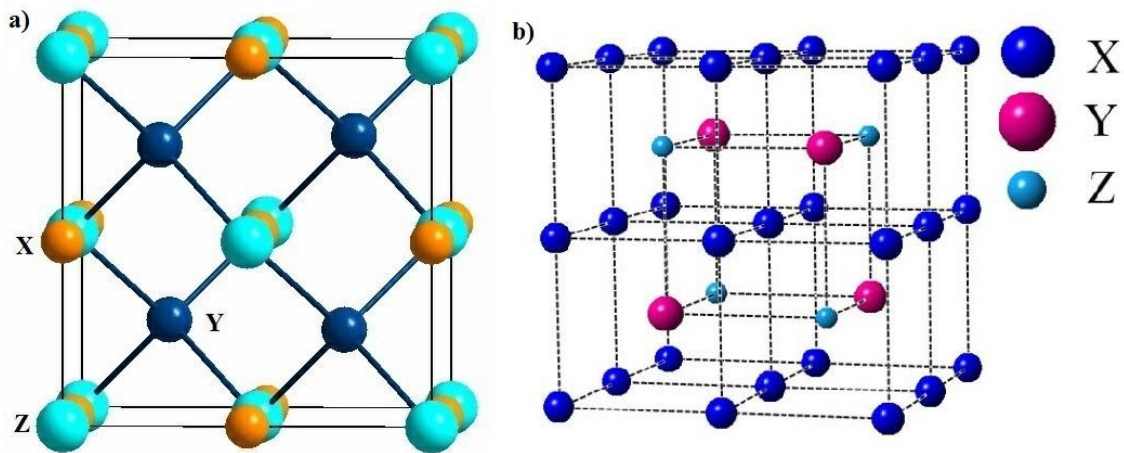
### ***1.2.2. les composés Semi-Heusler :***

Les alliages intermétallique de type semi-Heusler, de formule générale XYZ (des composés ternaires) où X est un métal de transition, un métal noble ou un terre rare, Y est un métal de transition ou un métal noble et Z un métalloïde sp ou un métal [10] comme les matériaux semi-conducteurs  $LiCaB$  et  $LiCaC$  par exemple présentent aussi un fort potentiel pour des applications à haute température. Dans ces composés, les atomes de Li et de B et de C occupent les coins de la structure cubiques faces centrées alors que les atomes de Ca occupent les sites de face (La figure I.2).

Les alliages semi-Heusler XYZ peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique.

La nomenclature dans la littérature varie beaucoup, allant de trier les éléments par ordre alphabétique, selon leur électronégativité ou d'une façon

aléatoire, et donc, toutes les trois permutations possibles peuvent être trouvées [10-12].

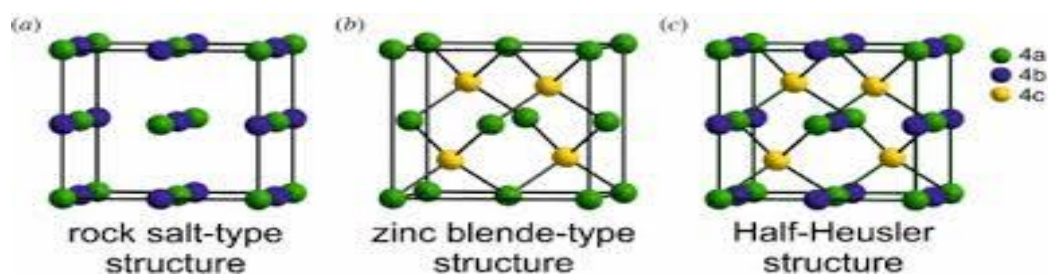


**Figure. I.2 :** a)-Maille élémentaire du composé semi-Heusler de type XYZ  
b)-Maille élémentaire du composé Heusler de type  $X_2YZ$

Les composés semi-Heusler sont des matériaux étudiés pour de nombreuses propriétés physiques, comme le magnétisme [13], le ferromagnétisme de composés semi-métalliques [14] et également les effets de mémoire de forme [15]. La plupart des semi-Heusler avec 18 électrons de valence sont des semi-conducteurs à faible gap [16], de même que les semi-Heusler ayant 20 électrons de valence, sont aussi étudiés pour la génération de la thermoélectricité.

### ***I.3. Structure cristalline des composés demi\_Heusler :***

Les alliages intermétallique de type demi-Heusler de formule générale la XYZ (des composés ternaires) où X un métalloïde sp ou un métal [17] et Y et Z sont des métaux de transition, métaux nobles ou terres rares .Ils cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe spatial numéro 216,  $F-43m$ ,  $C_{1b}$  ) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau (Figure I.3).



**Figure 1.3 :** (a) la structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c).

Ce type de structure semi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupé par les atomes X, Y et Z. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4) Tableau I.1.

| Occupation des sites | Formule générale  | Type de structure ICSD       | SB              | Pearson | Groupe d'espace |
|----------------------|-------------------|------------------------------|-----------------|---------|-----------------|
| 4a, 4b, 4c           | XYZ               | LiAlSi (MgAgAs) <sup>a</sup> | C1 <sub>b</sub> | cF16    | F-43m (N°. 216) |
| 4a=4b, 4c            | XZ <sub>2</sub>   | CaF <sub>2</sub>             | C1              | cF12    | Fm-3m(N°. 225)  |
| 4a, 4b, 4c=4d,       | X <sub>2</sub> YZ | Cu <sub>2</sub> MnAl         | L2 <sub>1</sub> | cF16    | Fm-3m(N°. 225)  |
| 4a=4b, 4c=4d         | XZ                | CsCl                         | B2              | cP2     | Pm-3m(N°. 221)  |
| 4a=4c, 4b=4d         | YZ                | NaTl                         | B32a            | cF16    | Fd-3m (N°. 227) |
| 4a=4b=4c=4d          | X                 | W                            | A2              | cI2     | Im-3m (N°. 229) |

**Tableau I.1 :** Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés demi Heusler

#### ***1.4. L'intérêt technologique des Semi-Heusler :***

Ces composés ont suscité un grand intérêt puisque certains de ces alliages, présentent un caractère ferromagnétique bien que composés à partir de métaux "non magnétiques" [18].

L'intérêt pour les composés de Heusler persiste, car il a été établi que les propriétés de ces composés intermétalliques peuvent être modifiées en changeant le degré et le type d'ordre chimique, ainsi que par la substitution d'un élément par un autre. Des composés à base de cobalt ont été synthétisés et étudiés dans les années 1970 [19]. Ils ont attiré un grand intérêt en raison de

leurs températures de Curie élevées [20,21] et est prévu pour être demi ferromagnétiques métalliques [22,23]. Aujourd'hui les composés Heusler ont diverses applications, par exemple, ils sont étudiés en raison de leurs propriétés ferromagnétiques semi-métalliques dans le domaine de la spintronique, thermoélectrique et supraconducteurs [24-27].

Ils ont possèdent aussi des pouvoirs thermoélectriques élevés ainsi qu'une bonne conductivité électrique, et leurs conductivités thermiques demeurent aussi trop élevées. L'une de leurs caractéristiques les plus intéressantes est la possibilité de dopage sur chacun des trois sites, ce qui tend à modifier les vibrations du réseau. Leurs facteurs de mérite est de l'ordre de 0.7 vers 800k [28].

### *1.5. Généralité sur le magnétisme :*

#### *1. Histoire du magnétisme :*

Il est difficile d'établir un historique fiable du magnétisme, depuis la nuit des temps, le magnétisme intrigue les hommes et accompagne leur histoire.

Le phénomène du magnétisme est connu depuis l'Antiquité. Les Grecs vivant près de la ville Magnésie et les premiers chinois avaient remarqué que certaines pierres constituées d'oxyde de fer magnétique (la magnétite) avaient le pouvoir d'attirer les objets contenant du fer. Ils avaient également constaté qu'un morceau de fer mis en contact avec la magnétite acquérait la même propriété. Au 2<sup>ème</sup> siècle, les chinois se sont aperçus qu'une aiguille d'acier frotté avec un aimant naturelle devenait « magnétique » et qu'une fois suspendue et libre de ses mouvement indiquait le Nord et le Sud. La boussole est née. La boussole se repend vite en Occident, au 11<sup>ème</sup> siècle les Arabes utilisaient le magnétisme pour la navigation en mer avec la boussole.

En 1492, Christophe Colomb utilisa cet instrument d'orientation lors de sa traversé de l'Atlantique. Il nota que seulement l'aiguille de la boussole déviait

légèrement de la direction exacte du Nord (donnée par les étoiles) mais aussi que la déviation changeait durant le voyage.

Aux environs de l'an 1600, William Gilbert, physicien de la reine Elizabeth I d'Angleterre réalise les premières études scientifiques sur le magnétisme. Il réalise plusieurs ouvrages à ce sujet et montre que la terre est un énorme aimant ce qui explique que la boussole indique le Nord. Jusqu'à lors, on pensait que c'était l'étoile Polaris ou une grande île magnétique au pôle Nord qui attirait la boussole. Le scientifique montra aussi que le fer perdait son pouvoir d'aimantation quand on la chauffe.

A la fin du XVIII<sup>ème</sup> siècle, le français, Charles Augustin de Coulomb effectua les premières études quantitatives : il mesura les forces qui s'exerçaient entre deux charges magnétiques. Il put établir que ces forces sont inversement proportionnelles au carré de la distance qui sépare les charges.

En 1820, le danois, Hans Oersted montra qu'un courant électrique parcourant un fil influence l'aiguille d'une boussole située à proximité. Il fut cependant incapable d'expliquer ce phénomène à la lumière des connaissances de l'époque. La même année, Michael Faraday énonce la loi de Faraday, qui trace un premier lien entre électricité et magnétisme. En 1895, Pierre Curie ouvre la voie d'une théorie moderne du magnétisme en distinguant le diamagnétisme du paramagnétisme et du ferromagnétisme. Il observe également le passage du ferromagnétique au paramagnétisme quand la température augmente.

En 1925, les physiciens américains Samuel Abraham Goudsmit et George Eugène Uhlenbeck montrèrent que l'électron lui-même se comporte comme un petit aimant [29].



*Figure. I.4* : la magnétite, minéral présentant des propriétés magnétiques, intriquait déjà les grecs il y a 2600ans



*Figure. I.5* : les plus anciennes boussoles étaient utilisées par les chinois au XI siècle et les européens commencèrent à l'utiliser dès son apparition. Son utilisation ne se généralise qu'au XIII siècle

## **2. Propriétés magnétiques :**

### **2.1. Introduction :**

On présente quelques modèles simples qui rendent compte des trois principaux types de magnétisme, les grandes classes de matériaux magnétiques sont ici présentées schématiquement, et définies par rapport à leur réponse au champ magnétique interne : dia-, para-, antiferro-, ferro-, ferrimagnétiques. En raison de l'importance capitale des substances ferro- et ferrimagnétiques, les propriétés magnétiques macroscopiques de celles-ci sont examinées ensuite de plus près : on introduit les notions de domaine de Weiss et d'anisotropie

magnétique. On évoque enfin très brièvement les contributions magnétiques aux autres propriétés physiques de ces substances, ce qui permet d'introduire la notion de phénomènes de couplage [30,31].

### *2.2. Classification des matériaux selon leurs propriétés magnétique :*

Les matériaux sont classés selon cinq types sur la base de leur comportement en présence d'un champ magnétique d'excitation. Cette réaction est mesurée par l'induction qui est la quantité de flux magnétique par unité de surface. L'équation permettant de relier l'induction au champ magnétique est :

$$B = \mu_0(1 + \chi)H \quad (\text{I.1})$$

$B$  induction magnétique (T)

$\mu_0$  Perméabilité du vide (N.A<sup>-2</sup>)

$\chi$  Susceptibilité magnétique (sans unités)

$H$  champ magnétique (A/m)

La relation (I.1) permet de remarquer que l'induction pour un champ magnétique donné est d'autant plus grande que la susceptibilité est élevée. Sur la base du comportement en présence d'un champ magnétique d'excitation [29].

### *2.3. Présentation de quelques types de comportements magnétiques :*

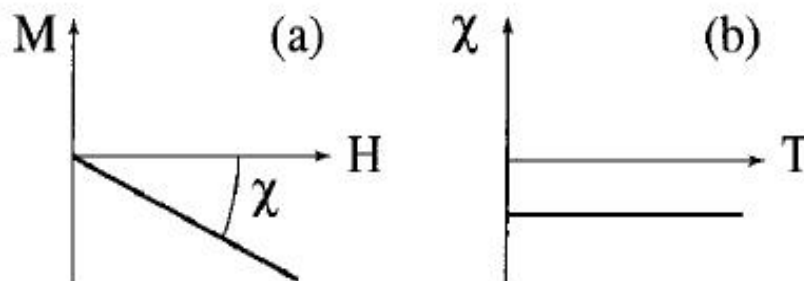
A l'état libre, nous disons qu'un atome est magnétique s'il est porteur d'un moment magnétique permanent représenté par un vecteur de module constant. Toute substance matérielle est formée d'un ensemble d'atomes qui peuvent être soit non magnétiques soit magnétiques ; dans ce dernier cas, la direction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

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

### A. Diamagnétisme :

Le diamagnétisme caractérise les substances qui ne comportent que des atomes non magnétiques : leur aimantation, induite par le champ, est très faible et opposée à ce dernier. La susceptibilité, pratiquement indépendante du champ et de la température, est négative et habituellement de l'ordre de  $10^{-5}$  (figure. I.6).

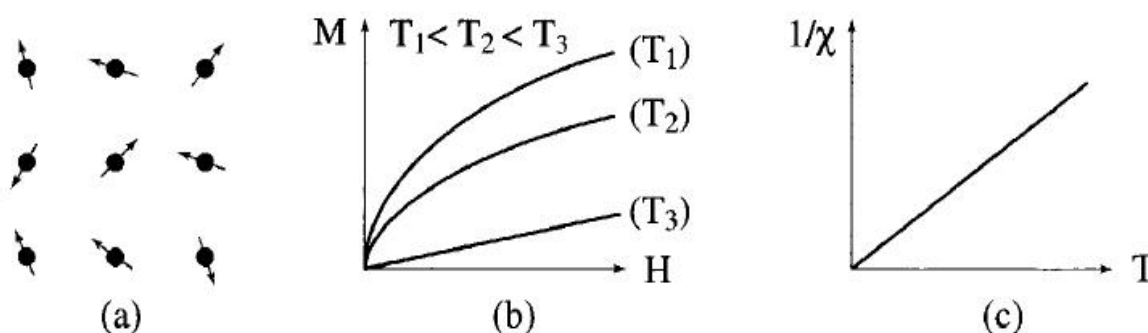
Ce magnétisme trouve son origine dans la modification du mouvement orbital des électrons sous l'effet du champ appliqué. Selon la loi de Lenz, les courants induits donnent naissance à un flux d'induction opposé à la variation du champ appliqué. Ce magnétisme existe également dans les substances possédant des atomes magnétiques, mais il est si faible qu'il est alors totalement masqué par la contribution des atomes magnétiques. Un très fort diamagnétisme existe enfin dans les substances supraconductrices, avec une susceptibilité égale à  $-1$ . En raison des effets physiques très particuliers qui lui sont associés et de l'importance technologique croissante des matériaux supraconducteurs.



**Figure. I.6 :** Variations sous champ magnétique de l'aimantation.  
 (a) et variation thermique de la susceptibilité magnétique.  
 (b) pour une substance diamagnétique.

### B. Paramagnétisme :

Dans un grand nombre de cas, le magnétisme des substances paramagnétiques provient des moments magnétiques permanents portés par tout les atomes ou une partie des atomes. Ces moments n'interagissent pratiquement pas entre eux et peuvent s'orienter librement dans n'importe quelle direction, on parle alors de paramagnétisme des atomes libres (Figure. I.7.a).



**Figure. I.7 :** Paramagnétisme des atomes libres.

Sous l'action d'un champ magnétique, la valeur moyenne de l'orientation des moments est modifiée et une aimantation induite parallèle au champ apparaît. Cette aimantation est d'autant plus faible que la température est élevée, c'est-à-dire que l'agitation thermique est importante (figure. I.7.b). Au fur et à mesure que la température augmente les variations de l'aimantation en fonction du champ deviennent de plus en plus linéaires. La susceptibilité initiale, positive, est infinie au zéro absolu et décroît lorsque la température augmente. Elle est généralement de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-5}$  à la température ambiante. Dans le cas idéal, l'inverse de la susceptibilité initiale varie proportionnellement à la température : c'est la loi de Curie (figure. I.7.c).

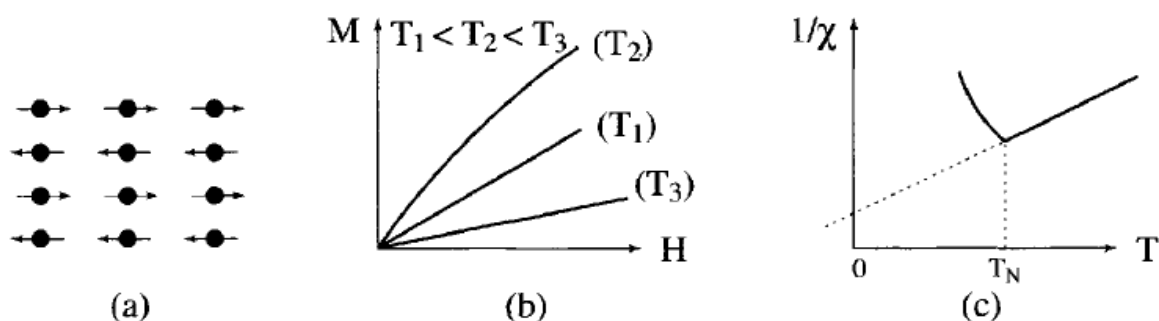
### C. Antiferromagnétisme :

L'antiferromagnétisme est un magnétisme faible similaire au paramagnétisme dans le sens où la susceptibilité est faible et positive. Cependant la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité, mesurée sur une substance poly-

crystalline, présente un minimum à la température dite température de Néel  $T_N$  (figure. I.7.c).

Ce maximum de susceptibilité a pour origine l'apparition, en-dessous de  $T_N$ , d'un arrangement antiparallèle des moments magnétiques présents dans la substance qui se divisent, dans les cas les plus simples, en deux sous-réseaux d'aimantations égales et opposées de sorte qu'en l'absence de champ, l'aimantation totale est nulle (figure. I.8.a). Cet arrangement antiparallèle des moments individuels est la conséquence d'interactions entre atomes voisins (appelées interactions d'échange négatives).

Celles-ci s'opposent à l'action du champ appliqué qui tendrait à rendre les moments parallèles. Quand la température décroît en dessous de  $T_N$ , la susceptibilité diminue car l'agitation thermique qui s'oppose à l'ordre antiferromagnétique des moments diminue. A haute température, l'agitation thermique prend le dessus et l'on retrouve une variation thermique de la susceptibilité similaire à celle d'un paramagnétique (figure. I.8.b et .c).



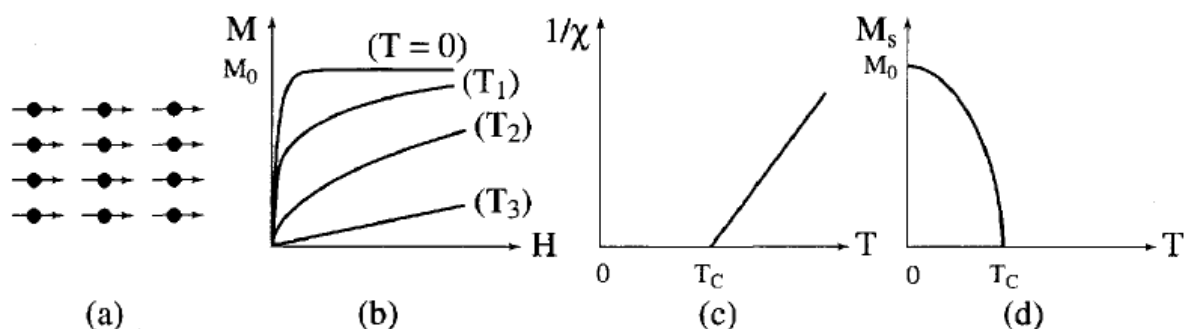
**Figure. I.8 :** Antiferromagnétisme : (a) réseau de spins - (b)  $M(H)$ ; (c)  $\chi \sim 1(T)$

Nous avons présentée ici le cas le plus simple d'antiferromagnétisme, constitué de deux sous-réseaux antiparallèles. Il existe en fait de nombreuses substances antiferromagnétiques qui présentent des structures magnétiques plus complexes, en particulier non colinéaires.

### D. Ferromagnétisme :

Contrairement au cas précédent, des interactions dites d'échange positives favorisent, dans une substance ferromagnétique, le parallélisme des moments magnétiques d'atomes voisins (figure. I.9.a).

Tout se passe alors comme si un champ magnétique, appelé champ moléculaire, alignait les moments (ce champ fictif nous sera utile pour décrire le ferromagnétisme, mais en réalité ce n'est pas un vrai champ magnétique). Comme pour l'antiferromagnétisme, à haute température l'agitation thermique conduit à une susceptibilité similaire à celle d'un paramagnétique : c'est la loi de Curie-Weiss schématisée sur la (figure. I.9.c).

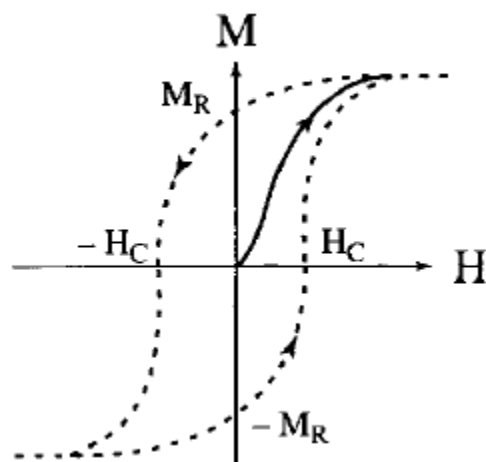


**Figure. I.9 :** Ferromagnétisme :

- (a) Réseau de spins - (b) Variation sous champ de l'aimantation ( $T_j < T_c < T_2 < T_3$ )  
 (c) Variation thermique de  $1/\chi$  - (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée

Cependant, en raison des interactions magnétiques, la susceptibilité - au lieu de devenir infinie à  $0\text{ K}^0$  comme dans un paramagnétique - devient infinie à une température caractéristique, appelée température de Curie  $T_c$ . En dessous de cette température, les interactions dominent l'agitation thermique et une aimantation spontanée ( $M_s$ ) apparaît en l'absence de champ appliqué, aimantation qui atteint à température nulle sa valeur maximale,  $M_0$ , correspondant au parallélisme de tous les moments individuels (figures. I.9.b et I.9.d).

Malgré l'existence d'une aimantation spontanée en dessous de TC, un morceau de matériau ferromagnétique n'est pas toujours spontanément aimanté : son moment magnétique peut être nul, on dit alors que le matériau est désaimanté. Ceci résulte du fait que l'intérieur du matériau est divisé en domaines magnétiques, appelés domaines de Weiss ; chaque domaine, qui comporte un grand nombre d'atomes, est spontanément aimanté. D'un domaine à l'autre la direction des moments, c'est-à-dire de ré-aimantation spontanée locale, varie de sorte que le moment magnétique total de l'échantillon est nul. Cependant en appliquant un champ, on modifie la répartition des domaines et il en résulte la variation de l'aimantation représentée en trait plein sur la figure I.10 et appelée courbe de première aimantation : ainsi, au niveau macroscopique, un ferromagnétique est une substance qui acquiert généralement une forte aimantation sous l'action d'un champ.



**Figure. I.10 :** Courbe d'aimantation d'un matériel! Non aimanté ou courbe de première aimantation (trait plein) Cycle d'hystérésis (traits discontinus)

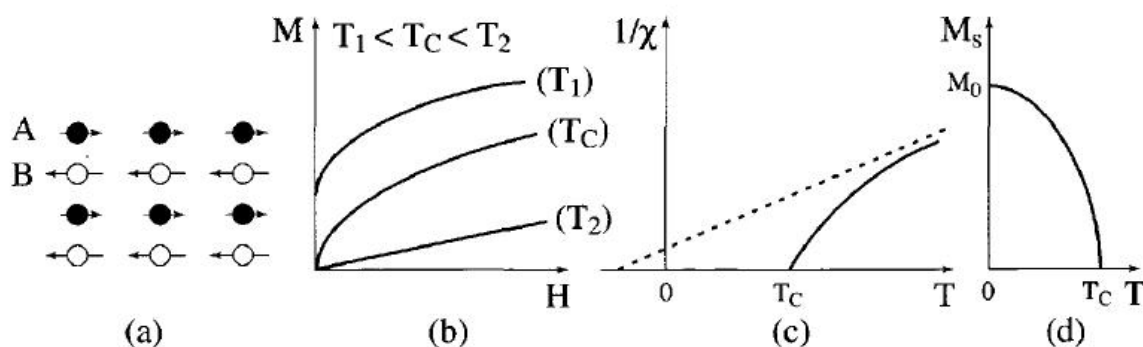
Ici les échelles de champ ( $1$  à  $10^6$   $\text{Am}^{-1}$ ) sont totalement différentes de celles de la figure. I.9.b (de  $10^7$  à  $10^3$   $\text{Am}^{-1}$ ).

Sous des champs magnétiques suffisamment élevés, l'aimantation tend à se saturer. Les lois d'approche à la saturation dont il est en principe possible de

déduire l'aimantation spontanée si l'on fait ensuite varier continuellement le champ appliqué entre deux valeurs extrêmes,  $\pm H_0$  la variation de l'aimantation n'est plus réversible et décrit un cycle d'hystérésis. Outre une forte aimantation, la courbe de première aimantation ainsi que le cycle d'hystérésis comptent donner parmi les propriétés essentielles des substances ferromagnétiques. La plupart des applications technologiques sont basées sur l'existence de ce cycle.

### E. Ferrimagnétisme :

Le ferrimagnétisme caractérise un matériau de type antiferromagnétique dans lequel les deux sous-réseaux n'ont pas la même aimantation (Figure. I.11.a) : il n'y a alors plus compensation exacte de l'aimantation des deux sous-réseaux. Il en résulte, en dessous de la température d'ordre  $T_C$ , une aimantation spontanée de sorte que, comme le illustrent les Figure. I.11.b et Figure. I.11.d, les propriétés macroscopiques d'un ferrimagnétique dans cette gamme de températures peuvent présenter une ressemblance frappante avec celles d'un ferromagnétique.



**Figure. I.11 :** Ferrimagnétisme (a) Réseau de spins –

(b) Variation sous champ de l'aimantation

(c) Variation thermique de  $1/\chi$  –

(d) Variation thermique de l'aimantation spontanée

Notons toute fois que l'aimantation spontanée des substances ferrimagnétiques peut présenter des variations thermiques beaucoup plus tourmentées que celle présentée sur la figure. I.11.d, avec en particulier la

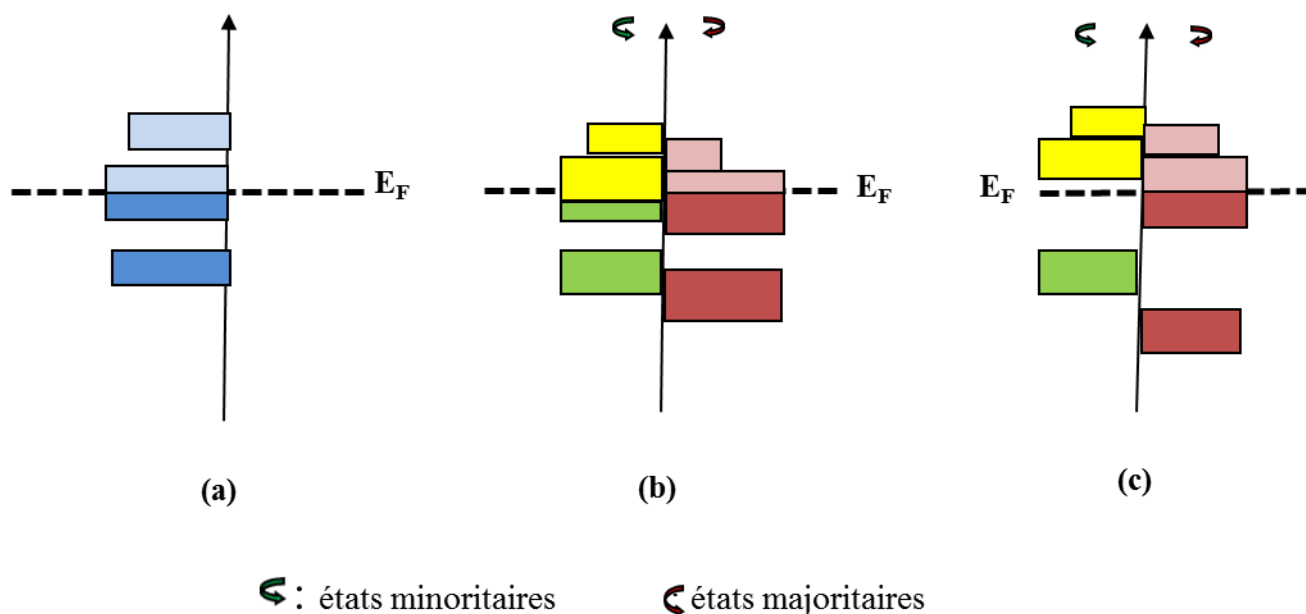
possibilité de s'annuler à une température  $T_{\text{comp}}$  inférieure à  $T_C$ , en raison de la compensation exacte des deux sous-réseaux :  $T_{\text{comp}}$  est alors appelée température de compensation. De même, si à très haute température, l'inverse de la susceptibilité magnétique varie à peu près linéairement avec la température, elle s'écarte notablement de ce comportement linéaire en approchant de la température de Curie.

Par ailleurs, l'asymptote de la courbe  $1/\chi(T)$  coupe l'axe des abscisses dans la zone des températures négatives (voir figure. I.10.c), contrairement au cas des substances ferromagnétiques. Ces comportements seront discutés en détail au chapitre suivant. Nous verrons par la suite que de nombreux matériaux qui présentent des structures magnétiques non colinéaires dont ils sont constitués de plusieurs types d'atomes magnétiques présentant des moments différents peuvent être classés dans la catégorie des substances ferromagnétiques ou ferrimagnétiques [30,31].

### ***1.6. Le ferromagnétisme demi-métallique :***

Les propriétés magnétiques étonnantes des composés Heusler ont poussé à étudier leurs propriétés électroniques (1980) qui ont donné un résultat intéressant et imprévu : certains matériaux Heusler ont un comportement métallique pour une orientation de spin et un autre isolant dans l'autre orientation de spin qu'on appelle le ferromagnétisme demi-métallique [32-33]. La classification citée ci-dessus donne les différents types de ferromagnétisme demi-métallique [34]

Pour un HMF, la polarisation de spin complète de porteurs de charge est obtenue quand la température s'annule et les interactions spin-orbite disparaissent. Quand les composés Heusler ne présentent pas de couplage spin-orbite, ce sont les éléments 3d qui constituent. On dit qu'ils présentent bien le ferromagnétisme demi-métallique.



**Figure. I.12** : c'est un schéma de la densité d'états (DOS). (a) : présente un métal avec densité d'états au niveau  $E_F$ , (b) : donne le DOS d'un matériau ferromagnétique ou les états majoritaires et minoritaires sont décalés et (c) : c'est le cas d'un demi-métal ferromagnétique

## I.7. Magnéto-résistance :

### 1. Introduction :

Avec la naissance de la mécanique quantique dans les années 1920, les physiciens ont pu montrer théoriquement et expérimentalement que l'électron se comporte comme un minuscule aimant : il possède ce que l'on appelle un «moment magnétique » ou « spin » que l'on représente traditionnellement à l'aide d'une flèche indiquant l'orientation de ce champ magnétique. Au cours des années 1970 Albert Fert avait étudié la manière dont les électrons se déplacent, et diffusent dans une couche aimantée en fonction de l'orientation de leur propre « aimantation » ou spin [35]. Il avait montré que la résistance que rencontre un électron qui traverse une couche aimantée dépend de l'orientation de son spin par rapport à celle de l'aimantation de la couche. On peut ranger en deux espèces les électrons d'un courant électronique traversant une couche aimantée : ceux dont le spin est dans le même sens que l'aimantation de la

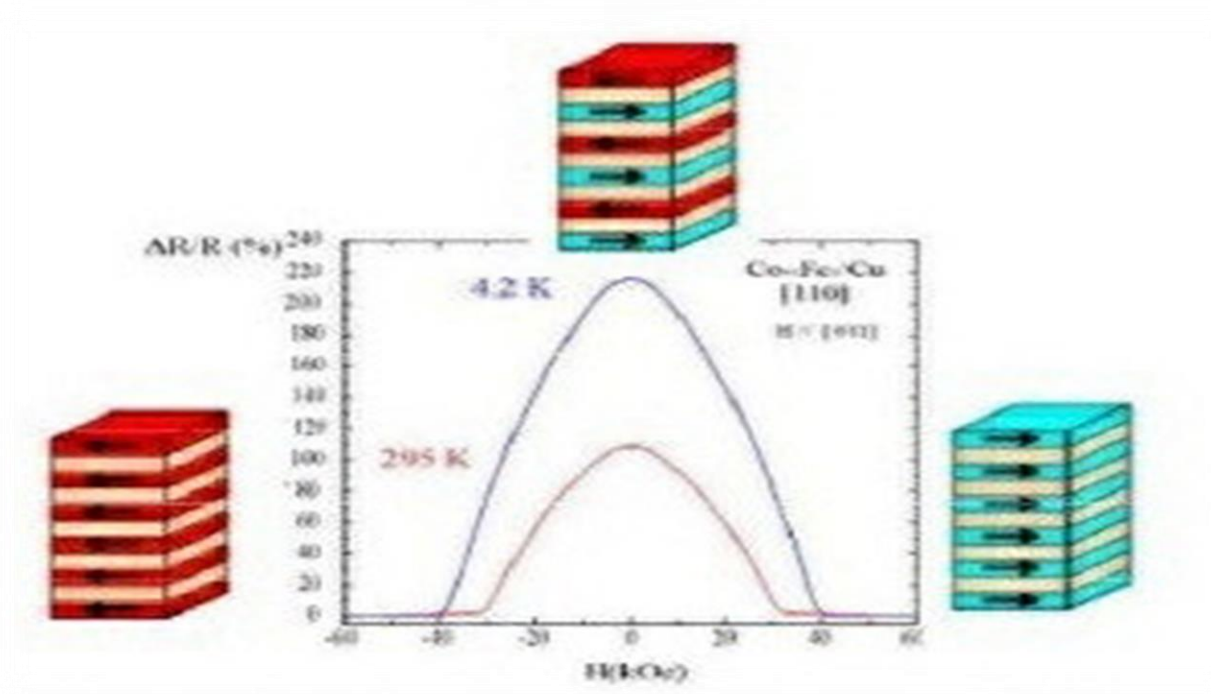
couche ou « spin parallèle », et ceux dont l'aimantation est en sens opposé ou « spin antiparallèle ». On observe ainsi deux courants électriques indépendants qui traversent la couche magnétique. Dans la pratique, quelle que soit l'orientation de la couche, statistiquement, 50 % des spins électroniques sont « bien » orientés et ces électrons passent, 50 % sont « mal » orientés et sont bloqués. Ainsi, une fine couche magnétique placée sur le trajet d'un courant d'électrons « filtre » les spins : elle laisse passer principalement un seul type de porteur, par exemple ceux dont le spin est parallèle à son aimantation, et bloque majoritairement les autres. Autrement dit, on peut « polariser en spin » un courant en interposant sur son passage une fine couche magnétique.

## ***2. Phénomène de Magnétorésistance :***

Le premier effet caractéristique de la spintronique a été la magnétorésistance géante (GMR pour Giant Magneto-Resistance). Elle a été découverte en 1988 à Orsay par l'équipe d'Albert Fert [36]. Dans des structures alternant un métal magnétique et un métal non magnétique, un changement de résistance important est observé lorsque, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle. La figure. I.13 montre la variation de la résistance dans une telle structure entre les deux cas extrêmes d'alignement. Des structures plus complexes ont ensuite été développées pour augmenter la sensibilité de l'élément magnéto résistif. Il s'agit de ce qu'on appelle des vannes de spin.

La magnétorésistance géante est l'outil adéquat pour détecter des champs magnétiques de très faible amplitude. L'application principale a été développée dans les années 90. Elle concerne les têtes de lecture pour disques durs où un petit élément magnéto résistif détecte la variation de champ magnétique généré par les transitions entre bits de données dans un support d'information et transcrit l'information sous la forme de pulses électriques images du

changement de résistance. Aujourd'hui, la totalité de la production mondiale des têtes de lecture/ écriture pour disques durs est constituée de têtes magnéto-résistives de type vanes de spin.



**Figure. I.13** : Magnétorésistance géante dans une structure à base de multicouches d'alliage cobalt-fer avec du cuivre.

Un autre effet de magnétorésistance similaire à la GMR a été observé dans des jonctions tunnel métal / isolant/ métal, dans lesquelles les deux électrodes métalliques sont magnétiques, d'où le nom de magnétorésistance tunnel (TMR pour Tunnel Magneto-Resistance) [37]. Une variation importante de la résistance de la jonction est observée lorsque les directions relatives des aimantations des couches ferromagnétiques varient.

La forte variation de magnétorésistance à température ambiante, trois fois supérieure à la magnétorésistance géante, permet d'utiliser ces structures comme cellules de stockage dans des mémoires non volatiles à accès aléatoire. Dans ces mémoires, appelées MRAM (Magnetic Random Access Memories), l'information n'est plus stockée sous la forme d'une charge dans une capacité, comme c'est le cas des mémoires semi-conductrices de type DRAM ou Flash,

mais sous la forme d'une direction d'aimantation dans la jonction tunnel magnétique.

Paradoxalement, en parallèle avec l'expansion vertigineuse des composants (spin)- électroniques, les mécanismes physiques en jeu sont encore mal compris. Bien que le comportement « macroscopique » des la GMR et de la TMR soit identique, le mécanisme physique à l'origine de chacun est différent. Il apparaît que la magnéto-résistance tunnel dépend principalement de l'asymétrie de spin, mais également de la structure électronique de l'isolant et du caractère des liaisons électroniques à l'interface métal / isolant. Un autre enjeu important émerge alors qui concerne la recherche de matériaux ferromagnétiques semi-métalliques, dans lesquels un seul type de spin est présent, et donc une asymétrie de spin de 100%.

### ***1.8. L'électromagnétisme :***

#### ***1. Historique :***

Jusqu'au début du XIXe siècle, les phénomènes électriques et magnétiques sont étudiés séparément. Mais en 1819, lors d'une expérience demeurée célèbre, le physicien et chimiste danois Hans Christian Ørsted montre que le courant traversant un fil conducteur fait dévier une aiguille magnétique, concluant que ce fil se comporte comme un aimant. Cette expérience conduit le physicien français André-Marie Ampère à établir en 1827 la première théorie de l'électromagnétisme, reliant ainsi les phénomènes électrostatiques et magnétique.

En 1831, le physicien britannique Michael Faraday découvre le phénomène de l'induction électromagnétique, en observant qu'un aimant en mouvement crée un courant électrique dans un conducteur proche de cet aimant. En outre, il introduit la notion de champ électromagnétique comme une fonction des coordonnées de l'espace, permettant de calculer en chaque point les forces électrostatiques et magnétiques. En 1873, le physicien britannique James

Maxwell établit quatre équations mathématiques fondamentales reliant les caractéristiques du champ électrique à celle de champ magnétique.

Les équations de Maxwell ont contribué à la révolution de la physique au début du XX<sup>ème</sup> siècle car elles contiennent la notion d'interaction à distance non-instantanée (à la vitesse de la lumière). Elles ont donc contribué à l'élaboration de la relativité restreinte par Albert Einstein en 1905. De plus, Hertz découvrit aussi l'effet photo-électrique (expulsion des électrons d'un métal par la lumière) qui permit à Einstein, toujours en 1905, de montrer que la lumière est aussi constituée de particules, les photons. Cette dualité de la nature de la lumière (à la fois onde et particule) permit aux physiciens de l'époque d'élaborer la physique quantique.

Finalement, après la résolution de nombreux problèmes techniques, une théorie complète de l'interaction électromagnétique, à la fois relativiste et quantique, fut déterminée dans les années 1948-1949 par Richard Feynman, Julian Schwinger et Sin-Itiro Tomonaga sur la base de la théorie élaborée par Pauli Dirac. Cette théorie est l'électrodynamique quantique (ou QED) et a servi de modèle à l'élaboration des théories des autres interactions (sauf en ce qui concerne la gravitation).

## ***2. Applications :***

Au cours d'un siècle, le magnétisme a connu diverses applications dans de nombreux domaines de l'industrie. Ainsi, en électricité, l'électroaimant est l'un des composants fondamentaux du moteur électrique et du transformateur. En informatique, on conçoit aujourd'hui des mémoires d'ordinateur à l'aide de bulles magnétiques, domaines magnétisés minuscules dont l'orientation magnétique correspond à "0" ou à "1" de la notation binaire des ordinateurs. On emploie également les substances magnétiques comme supports de stockage de données. L'industrie ferroviaire a également utilisé le magnétisme pour fabriquer des trains à lévitation magnétique, même si actuellement l'avenir de

ces prototypes demeure incertain. En médecine, l'imagerie à résonance magnétique nucléaire (IRM), qui fait appel à de puissants champs magnétiques, constitue un outil précieux de diagnostic. En physique des particules, on équipe les accélérateurs d'énormes électroaimants afin de confiner les particules accélérées sur une trajectoire courbe [29].

### *3. Electronique de spin :*

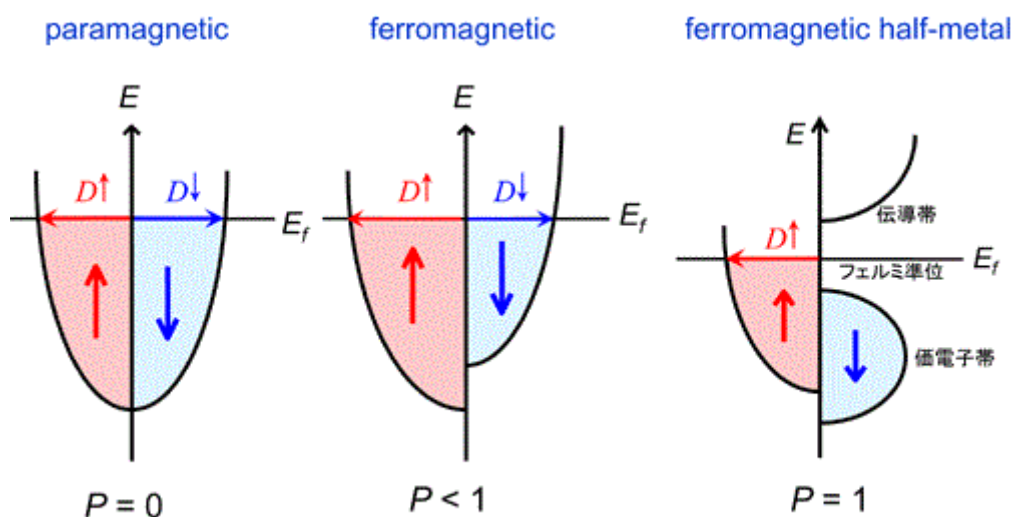
La GMR (Magnétorésistance Géante) a permis la réalisation de ce que l'on pourrait appeler une «vanne de spin» commandée par champ magnétique. En effet, il suffit d'employer deux couches magnétiques astucieusement choisies : l'une, appelée « couche dure », insensible, « n'obéissant pas » à un champ magnétique externe ; l'autre, appelée « couche douce », « obéissant », au contraire et voyant son aimantation tourner en fonction de l'intensité du champ magnétique extérieur. Ainsi, en fonction de son orientation, un champ magnétique externe va imposer au système une configuration parallèle ou antiparallèle : l'alignement relatif des deux filtres à spin et donc la valeur de la résistance électrique sont alors directement sensibles à l'intensité du champ externe. Un tel dispositif devient ainsi un véritable capteur de champ magnétique très sensible.

Ce genre de capteur est employé dans les têtes de lecture des ordinateurs pour lire les bits magnétiques enregistrés sur les disques durs. Chaque année plus de 600 millions de têtes de lecture GMR sont fabriquées par l'industrie informatique. Dans la mesure où ses capteurs sont très petits, la densité des bits magnétiques peut être très élevée. Cela a justement conduit depuis une dizaine d'années à une augmentation très importante de la capacité des disques durs. Il s'agit d'une des applications de cette nouvelle branche de l'électronique que l'on appelle pour des raisons évidentes l'électronique de spin ou spintronique [35].

## I.8. Demi-métallicité :

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par Groot et al, en s'intéressant au calcul de la structure de bande d'alliages demi-Heusler: NiMnSb[38]. Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'états électronique ( $N(E_F)$ ) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (up:  $N\uparrow(E_F)$ ) et de spin minoritaires (down:  $N\downarrow(E_F)$ ). Nous pouvons alors définir la polarisation  $P$  en spin, qui mesure l'asymétrie en spin, par l'expression [39]:

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



**Figure. I.14** : Densité d'états de paramagnétique, matériaux demi-métalliques ferromagnétiques et ferromagnétiques [40].

Les matériaux semi-métalliques ( $P=1$ ) montrent des propriétés de conduction complètement différentes entre spins minoritaires et spins majoritaires. Ils présentent ainsi une propriété métallique pour une direction de spin (densité d'état non-nulle au niveau de Fermi) et une propriété semi-conductrice ou même isolante pour l'autre direction de spin et par conséquent un taux de polarisation en spin de 100%.

Depuis l'étude de Groot [38] un grand nombre de composés, tels que les alliages Heusler  $\text{CrO}_2$  [41] ou le graphène [42] sont prédits comme étant des demi-métaux. Grâce aux propriétés de conduction, les matériaux semi-métalliques peuvent potentiellement posséder une polarisation en spin de 100%, envisageant alors de ports effets magnéto résistifs (magnétorésistance tunnel et magnétorésistance géante).

## *Références :*

- [1] F. Heusler, Verh. DPG, 5, 219 (1903).
- [2] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh. DPG, 5, 220 (1903).
- [3] O. Heusler, Ann. Phys. 411, 155 (1934).
- [4] A. J. Bradley; J. W. Rodgers, Proc. R. Soc. 144, 340 (1934).
- [5] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, Angew Chem Int Ed 46, 668 (2007).
- [6] H. Itoh, T. Nakamichi, Y. Yamaguchi, and N. Kazama, Trans. Japan Inst. Met. 24, 265 (1983).
- [7] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, and U. Mizutani, Phys. Rev. Lett. 79, 1909 (1997).
- [8] H. Nakamura, Y. Kitaoka, K. Asayama, Y. Onuki, and T. Komatsubara, J. Magn. Magn. Mater. 76, 467 (1988).
- [9] J. Winterlik, G. H. Fecher, C. Felser, M. Jourdan, K. Grube, F. Hardy, H. von Lohneysen, K. L. Holman, and R. J. Cava, Phys. Rev. B 78, 184506 (2008).
- [10] H. Hohl, A.P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wolfing, E. Bucher, J Phys Condens Matter 11, 1697 (1999).
- [11] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, Z Naturforsch B 31, 1540 (1976).
- [12] P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, Solid State Sci 8, 560 (2006).
- [13] J. Pierre, R. V. Skolozdra, J. Tobola, S. Kaprzyk, C. Hordequin, M. A. Kouacou, I. Karla, R. Currat, and E. Lelievre-Berna. J. Alloys Compd, 262-263, 101 (1997).
- [14] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. Phys. Rev. Lett, 50.2024 (1983).

- [15] T. J. Zhu, L. Lu, M. O. Lai, and J. Ding. *Smart Mater Struct*, 14, S293, (2005).
- [16] T. Tobola, L. Jodin, P. Pecheur, H. Scherrer, G. Venturini, B. Malaman, nad S. Kaprzyk. *Phys. Rev. B*, 64, 155103 (2001).
- [17] H. Hohl, A.P Ramizer, C. Goldman, G. Ernst, B. Wolfing, E. Bucher, J. *Phys Condens Matter* 11,1697(1999).
- [18] J.L. Moran-Lopez, R. Rodriguez-Alba, F. Aguila-Granja, J. *Magn. Magn. Mater.* 131, 417 (1994).
- [19] P. J. Webster, *J. Phys. Chem. Solids*, 32, 1221 (1971).
- [20] S. Wurmehl, G. H. Fecher, V. Ksenofontov, F. Casper, U. Stumm, C. Felser, *J. Appl. Phys.* 99, 08J103 (2006).
- [21] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, *Appl. Phys. Lett.* 86, 032502 (2006).
- [22] J. Kübler, A. R. William, C. B. Sommers, *Phys. Rev. B* 28, 1745(1983).
- [23] R. A. de Groot, F. M. Müller, P. G. van Engen, K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50, 2024(1983).
- [24] N. Shutoh, S. Sakurada, *J. Alloys Compds.* 389, 204 (2005).
- [25] I. Galanakis, P. H. Dederichs, N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* 66, 174429 (2002).
- [26] C. Felser, G. H. Fecher, B. Balke, *Angew. Chem.* 46, 668 (2007).
- [27] J. Winterlik, G. H. Fecher, C. Felser, *Solid State Commun.* 145, 475 (2008).
- [28] L. Jodin « Elaboration et étude des propriétés de transport électronique des phases semi-Heusler : cas de FeVSb », thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine-Nancy (2002).
- [29] K. C. Ku, S.J. Postshnik, R.F. Wang, S.H. Chun, P. Schiffer, N. Sa-marth, M.J. Seong, A. Mascarenhas, E. Johnston-Halperin, R. C. Myers, A. C. Gossard, and D. D. Awschalom, *Appl. Phys. Lett.* 82, 2302 (2003).

- [30] M. Oshikiri, F. Aryasetiawan, J. Phys. Soc. Jpn. 69, 2123. (2000).
- [31] A. Mang, K. Reimann, S. Rubenacke, Solid State Commun. 94, 251(1995).
- [32] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. Van Engen, K. H. J. Buschaw, Phys Rev Lett 50, 2024 (1983).
- [33] J. Kübler, A. R. Williams and C. B. Sommers, Phys. Rev. B 28, 1745 (1983).
- [34] C. M. Fang, G. A. deWjjs, R. A. De Groot, J Appl Phys 91, 8340 (2002).
- [35] A. Fert, “la magnéto-résistance géante” (Mémoire. chapitre 1). Le prix Nobel de physique (2007).
- [36] Le magazine d’information de l’université Paris-Sud, janvier - février numéro 69 (2008).
- [37] M. Jullière, Phys. Lett. A 54, 225 (1975).
- [38] R. A. de Groot and F. M. Mueller, “New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets,” Phys. Rev. Lett., vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, Jun. 1983.
- [39] M. Hehn, F. Montaigne, and A. Schuhl, “Magnéto-résistance géante et électronique de spin.” Techniques de l’Ingénieur l’expertise technique et scientifique de référence, 10-Nov 2002.
- [40] <http://www.nims.go.jp/apfim/halfmetal.html>.
- [41] J. M. D. Coey and M. Venkatesan, “Half-metallic ferromagnetism: Example of CrO<sub>2</sub> (invited),” J. Appl. Phys., vol. 91, no. 10, p. 8345, (2002).
- [42] Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, “Half-metallic graphenenanoribbons,” Nature, vol. 444, no. 7117, pp. 347–349, Nov. 2006.

# Chapitre II

*Méthode de calcul*

## ***II.1. Théorie de la densité fonctionnelle (DFT) :***

### ***II.1.1. Introduction :***

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

Les méthodes *ab initio* qui reposent sur la *DFT* permettent de modéliser les matériaux de manière fiable et quantitative et de traiter des systèmes de taille importante. Elles autorisent de ce fait la comparaison avec les résultats expérimentaux.

Dans ce chapitre, nous nous proposons de décrire la théorie sur laquelle repose le code *WIEN2K* utilisé tout au long de cette thèse. Nous donnerons tout d'abord les principes de base des calculs de premier principe puis nous présenterons les méthodes d'approximation utilisées: l'approximation de la densité locale polarisée en spin *LSDA* et l'approximation du gradient généralisé *GGA*. Après, on présente la méthode des ondes planes augmentées linearisées et les différentes améliorations de cette méthode. Nous présenterons enfin une brève description du code *WIEN2K*.

### ***II.1.2. Équation de Schrödinger :***



Erwin Schrödinger

1887-1961

Au 17<sup>ème</sup> siècle, *Isaac Newton* formule la mécanique classique dont les lois régissent le déplacement des objets macroscopiques. Au début du 20<sup>ème</sup>, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne décrivent pas correctement le comportement des très petites particules comme les électrons, les noyaux d'atomes et les molécules. En fait leur comportement est régi par les lois de la mécanique quantique, précisément par l'équation fondamentale « *L'équation de Schrödinger* », Cette équation a été proposée par Schrödinger en 1926 [1] dans le but de décrire les petits objets (atomes) constitués d'une seule particule (par exemple, l'électron au sein de l'atome d'hydrogène), Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système composé de  $N$  ions et  $n$  électrons, est contenue dans la fonction d'onde  $\Psi$  du système ; elle est une fonction de coordonnées des noyaux et des électrons, *l'équation de Schrödinger* indépendante du temps qui s'écrit sous la forme:

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

Où :

- $E$  : l'énergie totale du système

- $\Psi$  : La fonction d'onde propre du système
- $\hat{H}$  : l'Hamiltonien du système

Un solide est une collection de particules lourdes, chargées positivement (noyaux) et de particules légères, chargées négativement (électrons). Si nous avons  $N$  noyaux nous sommes confrontés à un problème de  $N$  particules en interaction électromagnétique; C'est un problème à plusieurs corps. L'Hamiltonien non relativiste exacte de ce système s'écrit sous la forme :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_v^n \frac{Z_v e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kv}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{l \neq k}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_v^N \frac{\nabla_v^2}{M_v} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_\mu^N \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \quad (\text{II.2})$$

Ou :

- $m$  : la masse de l'électron
- $r_{kv}$  : est la distance entre l'électron  $k$  et  $v$
- $M_v$  : est la masse du noyau
- $R_{kl}$  : la distance entre les centres des noyaux  $k$  et  $l$
- $Z_k, Z_l$  : les nombres atomiques des noyaux  $k$  et  $l$
- D'une façon condensée  $H$  s'écrit :

$$H = T_e + V_{ne} + V_{ee} + T_n + V_{nn} \quad (\text{II.3})$$

Ou :

- $T_e$  : Énergie cinétique des électrons.
- $V_{ne}$  : Énergie d'interaction noyaux-électron.
- $V_{ee}$  : Énergie d'interaction électron-électron.
- $T_n$  : Énergie cinétique des noyaux.
- $V_{nn}$  : Énergie d'interaction noyaux-noyaux.

### II.1.3. Approximation de Born-Oppenheimer:



Max Born  
1882-1970



Julius Robert Oppenheimer  
1904 -1967

Selon *Born-Oppenheimer* (Max Born (1882-1970) et *Robert Oppenheimer* (1904-1967), le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparé est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de *l'équation de Schrödinger*, c-à-d une partie nucléaire et une partie électronique. Cette approximation est basé sur approximation adiabatique connu sous le nom « approximation adiabatique de BO» [2] qui base sur la grande différence de masse entre les électrons et noyaux [3].

Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois) ainsi les électrons peuvent de se déplacer dans le solide beaucoup plus rapide que les noyaux. Donc, le mouvement de noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nul et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante [4]. Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [5].

Le hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme [6] :

$$H = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad ( V_{nn} = cst , T_n = 0 ) \quad (\text{II.4})$$

Avec :

- $T_e$  : Énergie cinétique des électrons.
- $V_{ne}$  : Énergie d'interaction noyaux-électron.
- $V_{ee}$  : Énergie d'interaction électron-électron.

L'équation de Schrödinger est donc réécrite de la façon suivante :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II.5})$$

Avec  $E_e$  et  $\Psi_e$  : l'état propre et l'énergie propre du système de  $N_e$  électrons.

$E_{totale}$  : l'énergie totale du système est alors donnée par :

$$E_{totale} = E_e + E_{noy} \quad (\text{II.6})$$

Bien que le problème soit grandement simplifié, la résolution exacte de (II.5) est toujours impossible. Cependant il est possible d'accéder à l'état fondamental du système, l'énergie associée répondant à un principe variationnel. En effet l'état fondamental du système de  $N_e$  électrons est par définition l'état qui minimise l'énergie,  $E_e$ . C'est dans la recherche de minimum d'énergies que les techniques ab-initio vont intervenir.

#### ***II.1.4. Approximation basées sur la fonction d'onde :***

##### ***i. Méthodes de Hartree :***



Douglas Hartree (1897-1958)

En l'absence du terme d'interaction électron-électron, l'hamiltonien se réécrit comme une somme de termes mono-électroniques. L'approche développée par *Hartree* [7, 8] consiste à modéliser l'interaction de Coulomb par un potentiel effectif  $V_{Hartree}$  agissant sur chaque électron et traduisant l'effet moyen de l'ensemble des autres électrons, défini par:

$$V_{Hartree} = \frac{1}{2} \sum_j \int dr' \frac{\psi_j(\vec{r}) \psi_j^*(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \quad (\text{II.7})$$

Et à écrire la fonction d'onde comme le produit de fonctions d'onde mono-électroniques.

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=0}^{N \text{ élé}} \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.8})$$

Chaque fonction d'onde mono-électronique est alors solution de

$$H_{eff} \psi_i(\vec{r}) = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{Hartree} + V_{Ext} \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.9})$$

Le potentiel de *Hartree* dépendant de l'orbitale  $i$ , la résolution de l'équation (II.9) doit se faire de manière auto-cohérente. L'état fondamental est obtenu en remplissant les  $n$  premiers niveaux électroniques. Cette approche sert encore aujourd'hui de base pour résoudre le problème des électrons en interaction, en particulier via l'ansatz de *Kohn-Sham* présenté à la deuxième section. Elle souffre cependant de différents problèmes : l'hamiltonien de départ n'est qu'une approximation de champ moyen et les électrons ne sont pas traités comme des fermions.

## ***ii. L'approche de Hartree-Fock :***



Vladimir Fock

1898-1974

Dans cette approche, appliquée pour la première fois aux atomes en 1930 [9], on ne fait aucune approximation sur l'hamiltonien. En revanche, on suppose que la fonction d'onde peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de *Slater* construit à partir de  $n$  fonctions d'onde mono-électroniques  $\psi_i$  pour tenir compte du principe d'exclusion de Pauli.

$$\Psi_{\text{élé}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_n(\vec{r}_1) \\ \dots & \ddots & \dots \\ \Psi_1(\vec{r}_n) & \dots & \Psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.10})$$

La fonction d'onde étant normalisée, on peut montrer que l'énergie s'écrit :

$$E_{HF} = \sum_i H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{II.11})$$

Avec

$$\begin{aligned} H_i &= \int dr \Psi_i(r)^* \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{él-nu}}(r) + V_{\text{ext}}(r) \right] \Psi_i(r) \\ J_{ij} &= \frac{1}{2} \iint dr dr' \Psi_i(r) \Psi_i^*(r) \frac{1}{|r'-r|} \Psi_j^*(r') \Psi_j(r) \\ K_{ij} &= \frac{1}{2} \iint dr dr' \Psi_i^*(r) \Psi_j(r) \frac{1}{|r'-r|} \Psi_i(r) \Psi_j^*(r') \delta(\sigma_i - \sigma_j) \end{aligned} \quad (\text{II.12})$$

Le terme  $J_{ij}$  est l'intégrale de Coulomb, déjà présent dans l'approche de *Hartree*, tandis que  $K_{ij}$  est l'intégrale d'échange ou terme de *Fock*, qui découle de la nécessité d'anti symétriser la fonction d'onde. Pour déterminer les

fonctions  $\Psi_i(\vec{r})$ , on utilise le principe de minimisation de Rayleigh-Ritz pour l'énergie  $E_{HF}(r)$ , avec comme contrainte la normalisation des fonctions d'onde.

$$\delta(E_{EF}(r) - \sum_{i,j} \lambda_{i,j} (\langle \Psi_i(\vec{r}) | \Psi_j(\vec{r}) \rangle - \delta_{i,j})) = 0 \quad (\text{II.13})$$

Par une transformation unitaire, on peut diagonaliser la matrice des multiplicateurs de Lagrange  $\lambda_i$ , ce qui conduit aux équations mono-électroniques de *Fock* :

$$(\hat{T}_{\text{élé}} + \hat{V}_{\text{élé-nuc}} + \hat{V}_{\text{Hartree}} + \hat{V}_{\text{Ext}} + \hat{V}_{\text{Fock}}(\Psi(\vec{r}))) \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.14})$$

Avec

$$V_{\text{Hartree}} = \sum_i \int dr' \Psi_j(r) \Psi_j(r^*) \frac{1}{|r'-r|}$$

$$V_{\text{Fock}} = \left[ \sum_j \int dr' \Psi_j(r) \Psi_j(r^*) \frac{1}{|r'-r|} \right] \frac{\Psi_j(r)}{\Psi_i(r)} \delta(\sigma_i - \sigma_j) \quad (\text{II.15})$$

Où l'on identifie le paramètre de Lagrange à une énergie à un électron  $\varepsilon_i$ . Cet ensemble d'équations est auto-cohérent (via le terme de *Hartree* et le terme non local de *Fock*).

### iii. L'approximation de Hartree-Fock-Slater :



John Clarke Slater  
1900-1976

*Slater* [10] approxime le terme d'échange en supposant qu'il possède un caractère local contrairement à l'AHF. Ce potentiel d'échange s'écrit sous la forme:

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II.16})$$

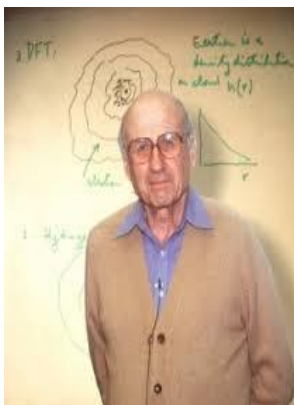
Où  $\alpha$  est un paramètre sans dimension et  $\rho(\vec{r})$  la densité de charge. Dans ses calculs, Slater pose  $\alpha = 1$ , ce qui correspond à un gaz homogène sans interaction.

De nos jours, l'une des plus importantes approximations dans le cadre du schéma mono-électronique est l'approximation locale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) que nous exposons ci-dessous.

### ***II.1.5. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT):***

Le concept fondamental de la *DFT* est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de *Thomas*[11], et *Fermi*[12] en 1927. Notons cependant que la *DFT* a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts d'*Hohenberg* et *Kohn* en 1964 [13] qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

#### ***i. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :***



Walter Kohn  
1923-2016



Pierre C. Hohenberg  
né en 1934

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn*. **Premièrement**, *Hohenberg* et *kohn* ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  :

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.17})$$

**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.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.18})$$

$\rho_0$ : la densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r \quad (\text{II.19})$$

Où :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad (\text{II.20})$$

La fonctionnelle  $F[\rho]$  est universelle pour n'importe quel système à plusieurs 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. Les équations de Kohn-Sham :*



Lu Jeu Sham

Né en 1938

Dans ce but *Kohn et Sham* (1965) [14, 15] ont utilisé les propriétés variationnelles pour obtenir une prescription pour déterminer l'énergie de l'état fondamental. Ils ont écrit l'énergie totale (écrite pour un atome avec une généralisation évidente pour les molécules et les solides) comme suit :

$$E(p) = T_S(p) + E_H(p) + E_{ii}(p) + E_{xc}(p) + \int p(r) V(r) d^3r \quad (\text{II.21})$$

$$E(p) = T_S(p) + E_H(p) + E_{ii}(p) + E_{xc}(p) + E_{ei}(p) \quad (\text{II.22})$$

Où  $T_S(p)$  : l'énergie cinétique d'une particule.

$E_{ei}(p)$ : L'énergie d'interaction électron noyau (de nature coulombienne)

$E_{ii}(p)$  : L'énergie d'interaction noyau – noyau

$E_H(p)$  : L'énergie de *Hartree*.

$$E_H(p) = \frac{e^2}{2} \int \frac{p(r)p'(r)}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad (\text{II.23})$$

Si  $E_{xc}$  est connu l'énergie peut être calculée. Cependant  $E_{xc}$  est inconnu.

### **iii. Les modes de calculs :**

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de *Kohn-Sham* deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formule Pour  $E_{xc}[\rho(r)]$  et pour cela, on est obligé de passer par d'autres approximations.

### 1)-Approximation de la densité locale (LDA):

L'approximation de la densité locale (LDA) [16-19] consiste à traiter un système inhomogène, comme localement homogène (gaz uniforme d'électrons en interaction où  $\rho$  est constante); par suite l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un point  $r$ , négligeant toute influence de l'inhomogénéité du système (on considère que la densité varie très lentement).

Elle s'exprime en fonction de l'énergie d'échange et de corrélation par particule  $\varepsilon_{xc}$  :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{II.24})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle de  $\varepsilon_{xc}$  est purement locale. Cette énergie est divisée en:

$$\varepsilon_{xc}(p) = \varepsilon_x(p) + \varepsilon_c(p) \quad (\text{II.25})$$

$\varepsilon_x$  Est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c$  est l'énergie de corrélation.

Il existe plusieurs formes pour le terme d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons homogène, entre autre celles de *Kohn et Sham* [14-15], *Wigner* [20], *Ceperly et Alder* [21], *Perdew et Wang* [22] *Hedin et Lundqvist* [23].

#### a - Approximation de Ceperley et Alder:

Dans cette approximation l'énergie  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  est considérée comme étant l'énergie de Dirac :

$$\varepsilon_x(p) = -C_x \rho^{1/3} \quad (\text{II.26})$$

$$\text{Avec : } C_x = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II.27})$$

$$\text{Ce qui donne : } V_X = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 p)^{1/3} \quad (\text{II.28})$$

L'énergie de corrélation  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  est paramétrisée par *Perdew et Zunger* [24] par un calcul Monte-Carlo.

Ainsi on posant :  $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3}$  on a:

1- pour  $r_s < 1$ :

$$V_C = 0.031 \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0013r_s \ln(r_s) - 0.0084r_s \quad (\text{II.29})$$

2- pour  $r_s \geq 1$ :

$$V_C = -0.1423 \frac{1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.4445r_s}{(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334)^2} \quad (\text{II.30})$$

### ***b -Approximation de Hedin et Lundqvist :***

Cette approximation [23] est la plus utilisée, pour déterminer séparément les termes d'échange et de corrélation.

Le terme d'échange est donné par :

$$\varepsilon_x = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} = -\frac{3e^2}{4\pi a r_s} \quad (\text{II.31})$$

Où  $r_s$  est le paramètre d'un gaz d'électrons vérifiant la condition:

$$\frac{4\pi}{3} (r_s a_B)^3 = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II.32})$$

Le terme du potentiel d'échange devient :

$$V_X(r_s) = \varepsilon_x(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_x(r_s)}{dr_s} = \frac{4}{3} \varepsilon_x(r_s) \quad (\text{II.33})$$

L'énergie de corrélation de *Hedin- Lundqvist* a la forme suivante :

$$\varepsilon_c(r_s) = -\frac{C e^2}{2} \left[ (1 + X^3) \log(1 + 1/X) + \frac{X}{2} - X^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{II.34})$$

$A = 21$ ,  $C = 0.045$  et  $X = r_s / A$

Le potentiel de corrélation est donnée par :

$$V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr_s} = -\frac{C e^2}{2} \log(1 + 1/X) \quad (\text{II.35})$$

## 2)-L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la *LDA*.

Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique  $\rho(r)$  mais aussi de son gradient  $|\nabla\rho(r)|$  pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Elle s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.36})$$

La *GGA* est donnée pour différentes paramétrisations parmi elles celle de Perdew et ses collaborateurs [25,26].

## 3)-La fonctionnelle de Tran et Blaha:

Cette partie a pour but de présenter de manière succincte et en se basant sur l'article de *Tran et Blaha* publié le 3 Juin 2009 dans *Physical Review Letters* [27] la nouvelle fonctionnelle mise au point par messieurs *Tran et Blaha*.

### a. L'approximation de Becke-Jonshon modifiée :

Une nouvelle version du potentiel d'échange proposée pour la première fois par *Becke et Johnson* [28] a été récemment publiée par *Tran et Blaha* [29]. Il s'agit du potentiel mBJ «modified Becke Johnson Potentiel» (dit aussi le potentiel TB : *Tran-Blaha*) qui a été implémenté dans la dernière version du code *ab-initio Wien2k*.

*Tran et Blaha* [29] ont testé le potentiel d'échange proposé par *Becke et Johnson* (BJ)[30] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte. Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la *GGA* donne toujours des énergies de gap surestimées.

Afin d'améliorer ces résultats, *Tran* et *Blaha* ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence). Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par *Tran* et *Blaha* a la forme suivante :

$$v_{x;\sigma}^{mBJ}(r) = cv_{x;\sigma}^{BR}(r) + (3 - 2c) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{15}{12} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{p_{\sigma}(r)}}} \quad (\text{II.37})$$

Avec : 
$$p_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\varphi(i, \sigma)|^2 \quad (\text{II.38})$$

$$t_{\sigma}(r) = 1/2 \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\varphi(i, \sigma) \nabla \varphi(i, \sigma)|^2 \quad (\text{II.39})$$

### ***b. 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. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de  $\frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)}$ , la forme proposée est la suivante :

$$c=c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.40})$$

- $\alpha$  et  $\beta$  sont deux paramètres libres.
- $V_{cell}$  : volume de la cellule unitaire du système.

La minimisation de l'erreur sur les gaps donne :

$$\alpha = -0.012 \quad \text{Sans unités}$$

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

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

Pour  $c = 1$  le potentiel mBJ original est reproduit. En variant  $c$  pour un matériau donné, il a été constaté que pour plusieurs solides l'énergie de gap augmente d'une façon monotone par rapport à  $c$ . Spécifiquement, pour les solides ayant des petits gaps, on retrouve Becke et Johnson donnant un meilleur gap que GGA, mais toujours moins bon que le gap expérimental.

#### 4)-Méthodes de Résolution des équations de Kohn et Sham :

La résolution des équations de *Kohn et Sham* nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de *Kohn-Sham (KS)* [31] écrites sous la forme :

$$\psi_i(r) = \sum c_{ij} \phi_j(r) \quad (\text{II.41})$$

Ou

- $\phi_i(r)$  : les fonctions de base
- $C_{ij}$  : les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohn et Sham* se résume à la détermination des coefficients  $C_{ij}$  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 illustré par l'organigramme de la Figure II.1. On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (\text{II.42})$$

Ou

- $H$  : la matrice hamiltonienne.
- $S$  : la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  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.41).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.42})$$

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

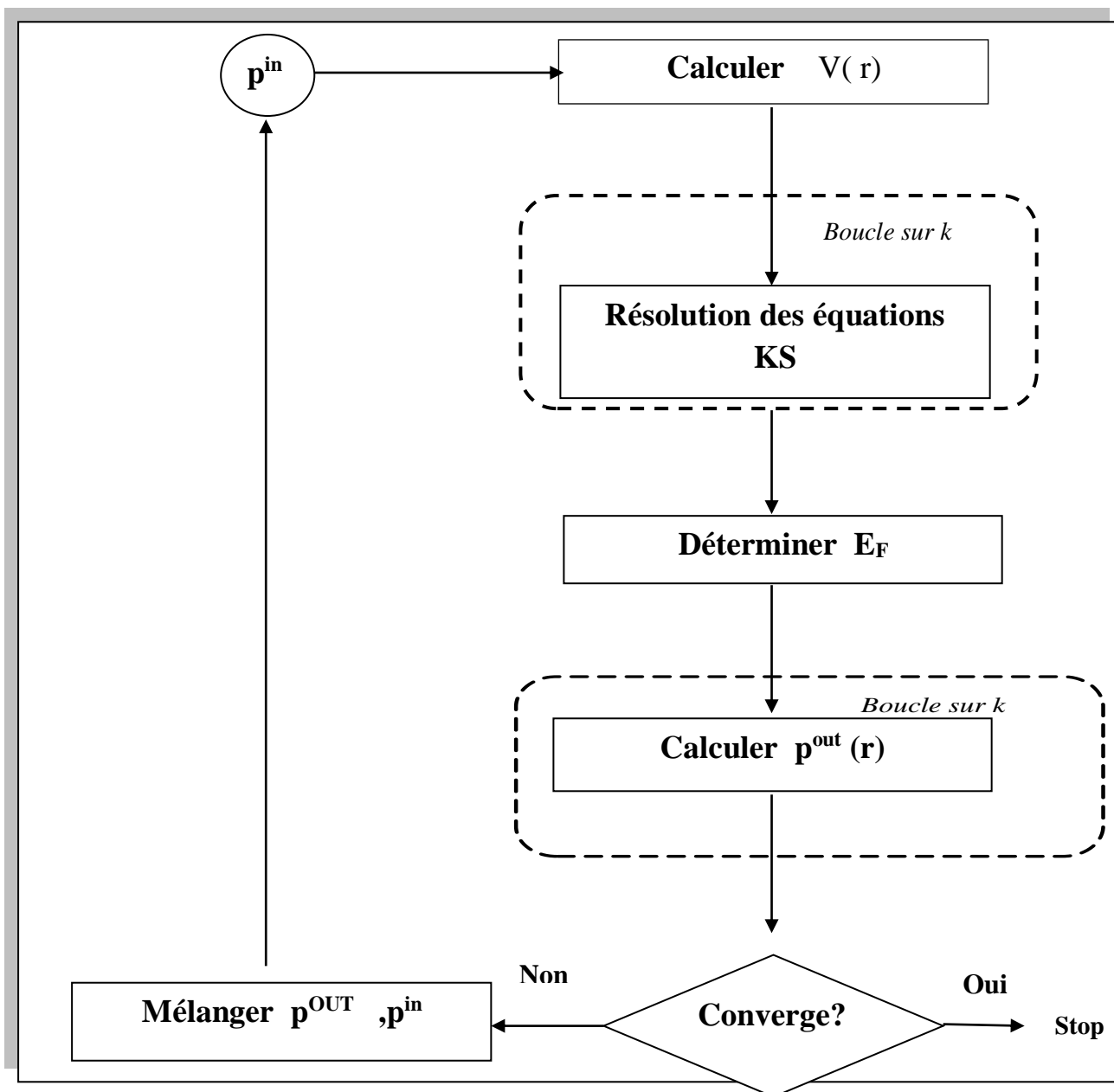


Figure II.1 : Le cycle auto cohérent de la fonctionnelle de densité.

### 5)-Les systèmes à spin polarisés :

Dans la généralisation de la *DFT* pour les systèmes à spin polarisé, la densité de charge  $\rho(r)$  est décomposée en deux densités de spin haut et bas [32] :

$$\rho(r) = \rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r) \quad (\text{II.43})$$

L'énergie totale devient une fonctionnelle variationnelle es deux densités de spin :

$$E = E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \quad (\text{II.44})$$

L'énergie est décomposée comme dans l'équation (II.17). le terme de Coulomb reste une fonctionnelle de la densité totale, mais cinétique  $T$  et  $E$  deviennent fonctionnelle des deux densités de spin :

$$\{T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc,\sigma}(r)\} \varphi_{i\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma} \varphi_{i\sigma}(r) \quad (\text{II.45})$$

Où  $\sigma$  est l'indice du spin et :

$$p\sigma(r) = \sum_{occ} \varphi_{i\sigma}^*(r) \varphi_{i\sigma}(r) \quad (\text{II.46})$$

Le potentiel d'échange et la corrélation est donnée par :

$$V_{xc,\sigma} = \frac{\delta E_{xc}[p \uparrow, p \downarrow]}{\delta p\sigma(r)} \quad (\text{II.47})$$

L'expression de l'énergie totale devient alors :

$$E[p] = E_{ii}[p] + \sum_{occ} \varepsilon + E_{xc}[p \uparrow, p \downarrow] - \frac{1}{2} \int p(r) V_H(r) d^3r \quad (\text{II.48})$$

$$- \int (p \uparrow(r) V_{xc,\uparrow}(r) + p \downarrow(r) V_{xc,\downarrow}(r)) d^3r$$

Ces équations sont résolues d'une manière self constante comme dans le cas où on n'a pas de polarisation de spin. Les différences sont : (1) la densité consiste en deux densités de spin, et (2) Il y a séparation des orbitales de *KS* des deux

composantes de spin et deux ensembles d'équations à une particule nécessitent d'être résolus pour les obtenir.

Cependant, pour la résolution des équations de *Kohn-Sham* plusieurs méthodes sont utilisées comme la méthode du pseudo potentiel, la méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO), la méthode linéaire de l'orbital muffin tin (LMTO), et la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW).

## ***II.2. La méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW) :***

### ***II.2.1. Introduction :***

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de la *DFT*. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (*FP-LAPW*) est l'une des méthodes les plus précises. Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (*LAPW*: linearized augmented plane wave), développée par Andersen, est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (*APW*) développée par Slater, donc avant d'exposer le principe de *LAPW*, nous allons revoir les différents aspects de la méthode *APW*.

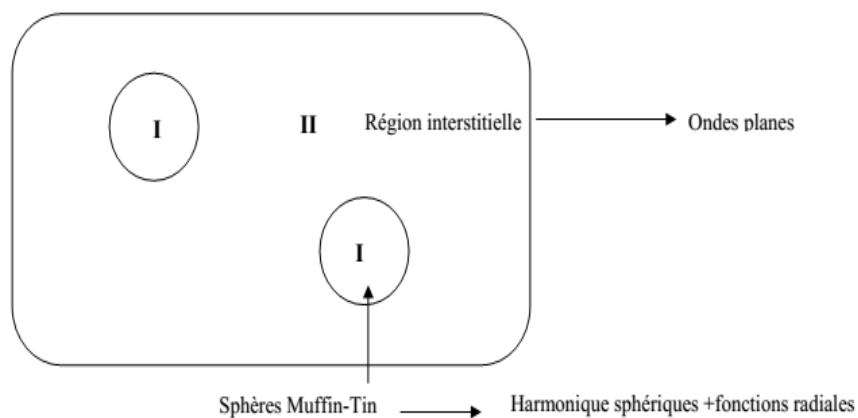
### ***II.2.2. La méthode des Ondes Planes Augmentées (APW) :***

La méthode *APW* (Augmented Plane Wave) a été développée par Slater en 1937 [33]. Elle repose sur un principe que l'espace est divisé en deux types de régions :

1. une région interne des sphères atomiques S de rayon  $R_{mt}$  qui entourent les noyaux et ne se chevauchent pas. Une telle sphère est souvent appelée muffin tin sphere (nid d'abeille).
2. la région complémentaire hors des sphères, appelée région interstitielle I [34].

Au voisinage d'un noyau atomique le potentiel et les fonctions d'ondes sont de la forme « *Muffin-Tin* » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_{MT}$ . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérées comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde 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 (voir Figure II.2).



**Figure II.2 :** Schéma de la répartition de la maille élémentaire sphères atomiques et en région interstitielle.

La base de fonctions est définie comme suit :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & \text{pour } r < R_{mt} \\ \sum_{l,m} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(r) & \text{pour } r > R_{mt} \end{cases} \quad (\text{II.49})$$

Où

- $R_{MT}$  : le rayon de la sphère  $MT$ .
- $\Omega$  : le volume de la cellule.
- $A_{lm}$  : 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:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.50})$$

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales sont orthogonales à tout état propre du cœur.

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

La méthode *APW* n'est plus utilisée actuellement car elle est remplacée par les méthodes dérivées *LAPW*, *LAPW+LO* et *APW+lo* [35-40] qui sont respectivement les méthodes: Ondes planes augmentées linéarisées (Linearized augmented plane waves) *LAPW* Ondes planes augmentées linéarisées plus orbite locale (Linearized augmented plane waves plus local orbitals) *LAPW+LO* Ondes planes augmentées plus orbitale local (Augmented plane waves plus local orbitals) *APW+lo*.

### ***II.2.3.Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW) :***

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E_l \right\} rU_l'(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.51})$$

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

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G e^{i(G+K)r} & \text{pour } r < R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.52})$$

Les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions *LAPWs* sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles. A l'intérieur des sphères, les fonctions *LAPWs* sont mieux adaptées que les fonctions *APWs*. Si l'énergie  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions *APWs*. Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + O(E - E_l)^2 \quad (\text{II.53})$$

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

#### II.2.4. développement en orbitales locales :

Le but de la méthode *LAPW* est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [41]. 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 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 [42-43] et les métaux de transition [44-45]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on

a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales :

**i. La méthode LAPW+LO :**

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. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. *Singh [46]* a donné ces orbitales notées « *LO* » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions : (II.54)

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{mt} \\ [A_{1m}U_1(r, E_{1,1}) + B_{1m}\dot{U}_1(r, E_{1,1}) + C_{1m}U_1(r, E_{1,2})]Y_{1m}(r) & r < R_{mt} \end{cases}$$

Où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un  $l$  et un  $m$  donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode *LAPW* est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode *LAPW* dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode à une catégorie de composés beaucoup plus large.

**ii. La méthode APW+lo:**

Dans cette méthode (*APW*) le problème résultait en la dépendance en énergie de la base utilisée. Cette dépendance peut être écartée dans la méthode *LAPW+Lo*, au prix de l'utilisation d'une base légèrement plus grande.

Dans la méthode  $APW+lo$  abordée à présent la base utilisée est indépendante de l'énergie tout en préservant une taille identique à celle de la méthode  $APW$ . Dans ce sens, la base  $APW+lo$  combine les meilleures caractéristiques de celle des  $APW$  et  $LAPW+Lo$ . Sjösted, Nordström et Singh [47] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode  $APW$  et ceux de la méthode  $LAPW+LO$ . Cette méthode est appelée «  $APW+lo$  » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode  $LAPW+LO$ ) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode  $APW$ . Elle consiste à utiliser une base  $APW$  standard mais en considérant  $U_l(r)$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propre, mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales. Une base «  $APW+lo$  » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants: des ondes planes  $APW$  avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G c_G e^{i(G+K)r} & r > R_a \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{II.55})$$

Des orbitales locales différentes de celles de la méthode  $LAPW+LO$  définies par:

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_a \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{II.56})$$

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.

### II.2.5. Principe de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW*) [48] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques 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 MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{iky} & r > R_a \text{ à l'intérieure de la sphère} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_a \text{ à l'extérieure de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.57})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_a \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{II.58})$$

### II.2.6. le code de calcul Wien2k :



Peter Blaha

Historiquement, Wien2k a été développé par *Peter Blaha* et *Karlheinz Schwartz* de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été *WIEN93*, *WIEN97*, *WIEN2K*.

Une application réussite de la méthode *FP-LAPW* est le programme *WIEN*, un code développé par *Blaha*, *Schwarz* et leurs collaborateurs [49]. Il a été appliqué avec succès à de grands problèmes tels que le gradient du champ électrique [50], [51], les systèmes supraconducteurs à haute température [52], les minéraux [53], les surfaces des métaux de transition [54], les oxydes non ferromagnétiques [55], et même les molécules [56].

*WIEN2k* [57], consiste en différents programmes indépendants qui sont lis par le C-SHELL SCRIPT. L'usage des différents programmes est utilisé dans la figure (II.3).

L'initialisation consiste à faire fonctionner des séries de petits programmes auxiliaires qui gènèrent :

**NN** Un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

**LSTART** Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

**SYMMETRY** Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion **LM** pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

**KGEN** Il génère une maille *k* dans la zone de Brillouin.

**DSTART** Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans **LSTART**.

Alors un cycle auto cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes : convergence soit vérifiée. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPWO** Génère le potentiel pour la densité.

**LAPW1** Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2** Calcul les densités de valence pour les densités.

**LCORE** Calcul les états du cœur et les densités.

**MIXER** Mélange la densité d'entrée et de sortie, et vérifie le critère de convergence.

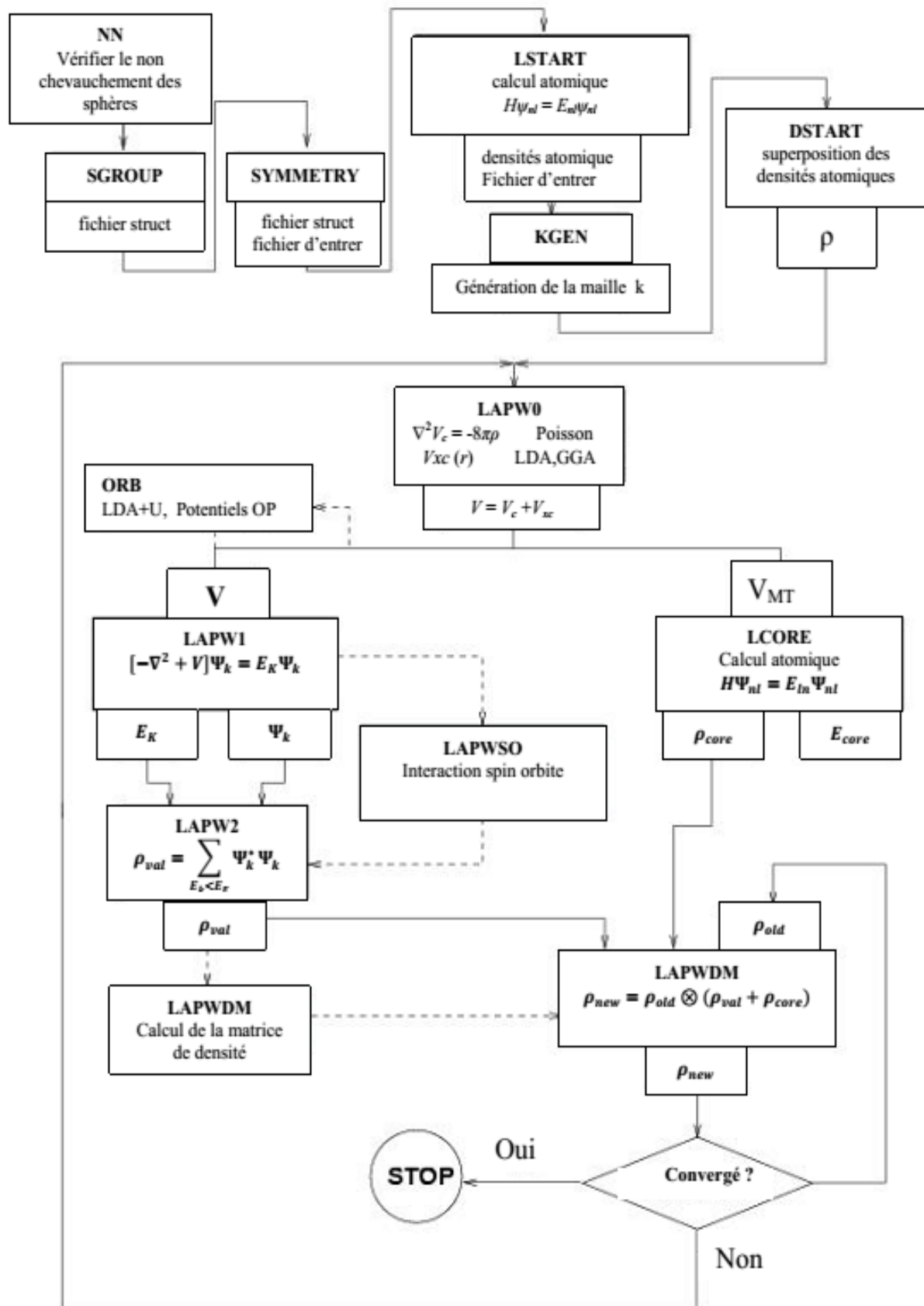


Figure II.3 : Structure du programme WIEN2k

## Références :

- [1] E. Schrodinger, "The Energy-impulse Hypothesis of Material Waves ", *Ann. Phys.(Leipzig)* 82 : 265,1927
- [2] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Uni-versity Press, Oxford, 1989.
- [3] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* 71 (1999) 12531266.
- [4] Frank Jensen, *Introduction to Computatinal Chemistry* 2<sup>nd</sup> ed, Wiley (2007).
- [5] J.M. Thijssen, Delft University of Technology, *Computational Physics*, Cambridge University press (1999).
- [6] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, 84, 457, (1927).
- [7] D. R. Hartree: The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. i. theory and methods. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24 (1928) 89-110.
- [8] D. R. Hartree: *The Calculation of Atomic Structure*, John Wiley and Sons, New York, 86 (1957) 142-157.
- [9] V. Fock : Näherungsmethode zur losung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 61(1) (1930) 126-148.
- [10] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81 (1951) 385.
- [11] L.H. Thomas, *Proc. Cambrige Philos. Soc.* 23, 542 (1927).
- [12] E.Fermi, *Z. Phys. Rev.* 53,(1951).
- [13] P. Hohenberg , W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136,864 (1969).
- [14] W.Kohn and L.J.Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [15] R.David. Yarjony, *Modern electronic structure theory*, part **II**, 1026(1995).
- [16] D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 42, 662 (1979).
- [17] M. Weinert, *J. Math. Phys.* 22, 2433 (1981).
- [18] R.C. Singleton, *IEEE Trans, Audo Electroacoust.* AU. 17, AU. 17, (1969).
- [19] A.D. McLaren, *Math. Comp.* 17, 361 (1963).

- [20] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
- [21] D.M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [22] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [23] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [24] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23,5048 (1981)
- [25] J.P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [26] P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [27] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23,542 (1927).
- [28] Fabien Tran, Peter Blaha, PHYSICAL REVIEW LETTERS, 124 (2009)
- [29] F. Tran, P. Blaha, and K. Schwarz, J. Phys. Condens. Matter 19, 196208 (2007)
- [30] Christine Frayret, Application de la théorie de la fonctionnelle de la densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides et des conducteurs mixtes, Université de Bordeaux I, 2004.
- [31] W. Kohn, L.J. Sham "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", Phys. Rev. 140, A1133-A1138(1965).
- [32] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow J. Appl. Phys 55, 2151(1984)
- [33] J.C. Slater, Phys. Rev 51, 846 (1937).
- [34] J.S Slater Wave function in a periodic potential, Phys. Rev. 51: 846-851.(1937).
- [35] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction (Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U. Leuven, Belgium), 2002, ISBN 90-807215-1-4 (to be found at [http://www.wien2k.at/reg\\_user/textbooks](http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks)).
- [36] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev 136, B864 (1964).
- [37] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev 140, A1133 (1965).

- [38] Stéphanie Baud, Croissance de nanofils métalliques en présence d'une pointe et étude des propriétés physiques associées, thèse Université de Franche Comté France (2004)
- [39] U. von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* **5**, 1629 (1972).
- [40] D. Singh, L. NORDSTRÖM Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method, Springer ISBN 0-387-29684-0. 2eme Edition (2006).
- [41] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060(1975).
- [42] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **44**, 7451 (1991).
- [43] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* **42**, 8858 (1990).
- [44] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* **43**, 1441 (1991).
- [45] D. J. Singh, and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* **43**, 1441 (1991).
- [46] D. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
- [47] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* **114**, 15 (2000).
- [48] D. R Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **212**, 662 (1979).
- [49] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjostedt, and L. Nordstrom, *Phys. Rev. B* **64**, 195134-1 (2001).
- [50] P. Blaha and K. Schwarz, *Hyperf. Interact.* **52**,153 (1989).
- [51] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* **75**,3545(1995).
- [52] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* **42**,2051 (1990).
- [53] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *Am Mineralogist* **81**,545 (1996).
- [54] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **74**,1387(1995).
- [55] X.-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhytdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **81**,1038 (1998).
- [56] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba and C. Ambrosch-Draxl, *Comp. Phys. Commu* **94**,31 (1996).

[57] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave and Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, edited by K. Schwarz, Vienna University of Technology, Austria ISBN 3-9501031-1-2 (2001).

# Chapitre III

*Résultats et discussions*

### III.1. Introduction :

Nous proposons dans ce chapitre de présenter l'étude des propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité, et sa dérivée) et les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totales et partielles) et des propriétés magnétiques (moment magnétique total et partiel) des composés semi-Heusler  $XYZ$  ( $X=Li, Na, K$  et  $Rb$ ;  $Y=Ca$  et  $Sr$ ;  $Z=B$  et  $C$ ) avec la théorie de la fonctionnelle de la densité ( $DFT$ ) où le traitement du potentiel d'échange et de corrélation est fait par l'approximation  $GGA$  et  $GGA+mBJ$ , avec la méthode de FP-LAPW+LO mise en œuvre dans le code de calcul wien2k puis nous comparerons nos résultats avec d'autres calculs théoriques.

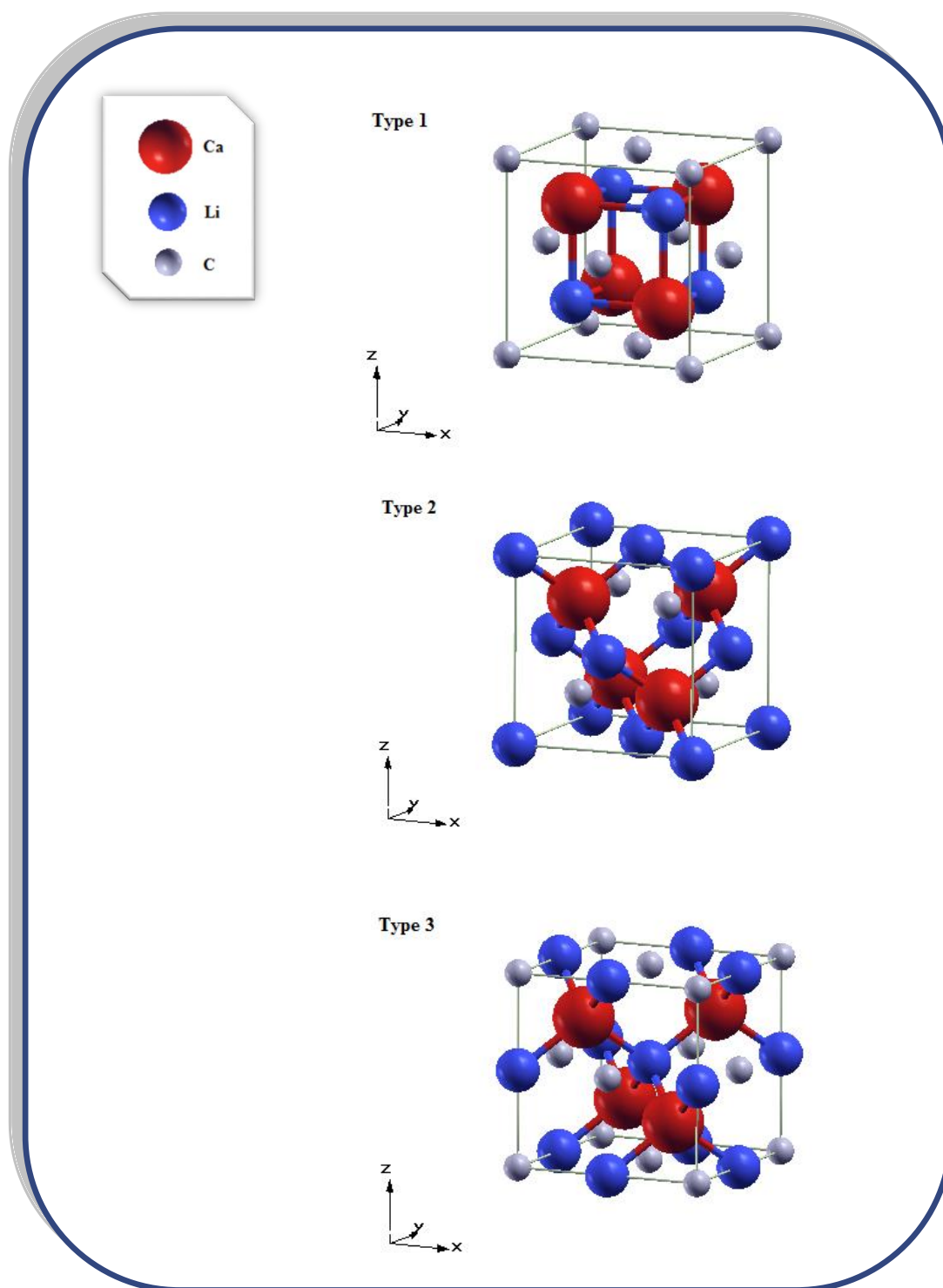
### III.2. La structure cristalline des composés $XYZ$ :

Les composés ont une composition stœchiométrique de type  $XYZ$ , obtenus à partir d'alliage Heusler  $X_2YZ$  en substituant une lacune aux atomes  $X$  sur les sites de type  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ , sont appelés alliages semi-Heusler (half-Heusler).

En général, les composés semi-Heusler cristallisent dans des structures cubiques du réseau de Bravais cubique à faces centrées, comme le montre la figure III.1, Ces structures dérivées sont elles de type  $C_{1b}$  et de groupe d'espace  $F-43m$ .

La plupart des composés semi-Heusler sont des matériaux ferromagnétiques et présentent des propriétés typiques du magnétisme localisé [1-3].

Dans la structure semi-Heusler, les composés  $XYZ$  adoptent trois possible dispositions qui sont présentées dans le Tableau III.1 noté les Type (1), type (2) et type (3).



**Figure.III. 1** : la structure cristalline des trois accords dans les composés semi-Heusler XYZ noté type (1), le type (2) et le type (3).

|          | $X_{\text{position}}$ | $Y_{\text{position}}$ | $Z_{\text{position}}$ | État fondamental |
|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------|
| Type (1) | 4c(1/4,1/4,1/4)       | 4d(3/4,3/4,3/4)       | 4a (0,0,0)            | NM               |
| Type (2) | 4a (0,0,0)            | 4d (3/4,3/4,3/4)      | 4c(1/4,1/4,1/4)       | NM               |
| Type (3) | 4b (1/2,1/2,1/2)      | 4d (3/4,3/4,3/4)      | 4a (0,0,0)            | NM               |

**Tableau.III.1:** positions de Wyckoff parmi les trois arrangements atomiques pour les composés semi-Heusler XYZ à l'état non magnétique.

### III.3. Détails de calculs :

Dans ce chapitre les calculs ont été réalisés en utilisant le code *wien2k* [4] qui est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total plus l'orbital local (*FP-LAPW + lo*) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité *DFT* [5,6].

Le calcul a été effectué de façon auto-cohérent en utilisant l'approximation *GGA* (Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par Perdew, Berke et Erenzehof [7] et la fonctionnelle de Tran et Blaha notée (mBJ) qui est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [8].

Sachant que la cellule unitaire est divisée en deux régions :

- ✓ les sphères de type muffin-tin de rayon  $R_{mt}$  (Les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome de rayon  $R_{mt}$ ).
- ✓ la région interstitielle (la région restante).

Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques en série de fourrier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure (cut-off)  $R_{MT} K_{max}=8$  , Le paramètre  $R_{MT} K_{max}$  détermine la taille de la base dans la région interstitielle où  $R_{MT}$  est le plus petit rayon muffin-tin données en unité atomiques ( $u.a^3$ ) et  $K_{max}$  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres (le cut-off du vecteur d'onde, pour les ondes planes), nous

avons utilisé 2000 points dans la zone de Brillouin totale (BZ) qui correspondent à 72 k-points dans la zone irréductible de Brillouin.

|              |     | $R_{mt} * K_{max}$<br>(type A,<br>type B, C) | K points | K points<br>(IBZ) | $R_{mt}$ de<br>X | $R_{mt}$ de<br>Y | $R_{mt}$ de Z<br>(Z=C, B) |
|--------------|-----|--|----------|-------------------|------------------|------------------|---------------------------|
| <b>LiCaB</b> | GGA | 8  | 2000     | 72                | 2.00             | 2.00             | 2.00                      |
| <b>LiCaC</b> | GGA | 8  | 2000     | 72                | 2.00             | 2.00             | 2.00                      |
| <b>NaCaB</b> | GGA | 8  | 2000     | 72                | 2.00             | 2.00             | 2.00                      |
| <b>NaCaC</b> | GGA | 8  | 2000     | 72                | 2.00             | 2.00             | 2.00                      |
| <b>LiSrB</b> | GGA | 8  | 2000     | 72                | 2.30             | 2.30             | 2.30                      |
| <b>LiSrC</b> | GGA | 8  | 2000     | 72                | 2.20             | 2.20             | 2.20                      |
| <b>NaSrB</b> | GGA | 8  | 2000     | 72                | 2.50             | 2.50             | 2.50                      |
| <b>NaSrC</b> | GGA | 8  | 2000     | 72                | 2.30             | 2.30             | 2.30                      |
| <b>KSrB</b>  | GGA | 8  | 2000     | 72                | 2.50             | 2.50             | 2.50                      |
| <b>KSrC</b>  | GGA | 8  | 2000     | 72                | 2.50             | 2.50             | 2.50                      |
| <b>RbSrB</b> | GGA | 8  | 2000     | 72                | 2.50             | 2.50             | 2.50                      |
| <b>RbSrC</b> | GGA | 8  | 2000     | 72                | 2.50             | 2.50             | 2.50                      |

**Tableau.III.2** : Les valeurs de  $R_{mt} * K_{max}$ , K points,  $R_{mt}$  des composés XYZ ( $X=Li, Na, K$  et  $Rb$  ;  $Y=Ca$  et  $Sr$  ;  $Z=B$  et  $C$ ) dans la structure semi Heusler pour les deux états (NM) et (FM) (type 1, type 2 et type3)

Ou :

$K_{max}$  : le vecteur d'onde maximum dans le réseau réciproque.

$R_{MT}$  : le rayon de la sphère MT le plus petit.

Dans ce travail, nous nous intéresserons à des composés contenant des éléments  $Li, Na, K$  et  $Rb$  (métaux alcalins),  $B$  (métalloïde),  $C$  (non métaux),  $Ca$  et  $Sr$  (métaux alcalino-terreux) qui sont constitués par les états :

$Li^3$  (*Lithium*):  $[He] 2s^1$        $Na^{11}$  (*Sodium*):  $[Ne] 3s^1$

$K^{19}$  (*Potassium*):  $[Ar] 4s^1$        $Rb^{37}$  (*Rubidium*):  $[Kr] 5s^1$

$B^5$  (Bore) : [He]  $2s^2 2p^1$        $C^6$  (Carbone) : [He]  $2s^2 2p^2$

$Ca^{20}$  (Calcium) : [Ar]  $4s^2$        $Sr^{38}$  (Strontium) : [Kr]  $5s^2$

### III.4 : Stabilité structurale :

La détermination des structures d'équilibre constitue la première fondamentale étape dans tout calcul. L'énergie totale a été calculée en variant le volume (à  $T=0K$ ) dans le but de déterminer : les paramètres d'équilibre du réseau et le module de compressibilité, les courbes obtenues ont été ajustées par l'équation d'état de *Murnaghan* [9] où elle donne un bon fit de l'énergie en fonction du volume de la maille primitive donnée par:

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

- $E(V)$  : L'énergie totale en fonction du volume  $V$
- $E_0$  : L'énergie à l'état fondamental
- $B$  : Le module de compression à l'équilibre
- $B'$  : Sa dérivée par rapport à la pression
- $V_0$  : est le volume de la cellule unité à une pression nulle

Le volume  $V_0$  et l'énergie  $E_0$  et le paramètre du réseau à l'équilibre  $a_0$  sont donnés par le minimum de la courbe  $E_{tot}(V)$ .

La mesure du module de compression nous permet de connaître la rigidité du cristal, c'est-à-dire l'énergie requise pour produire une déformation du cristal, plus ce module est grand, plus ce cristal est rigide. Le module de compression  $B$  est déterminé par :

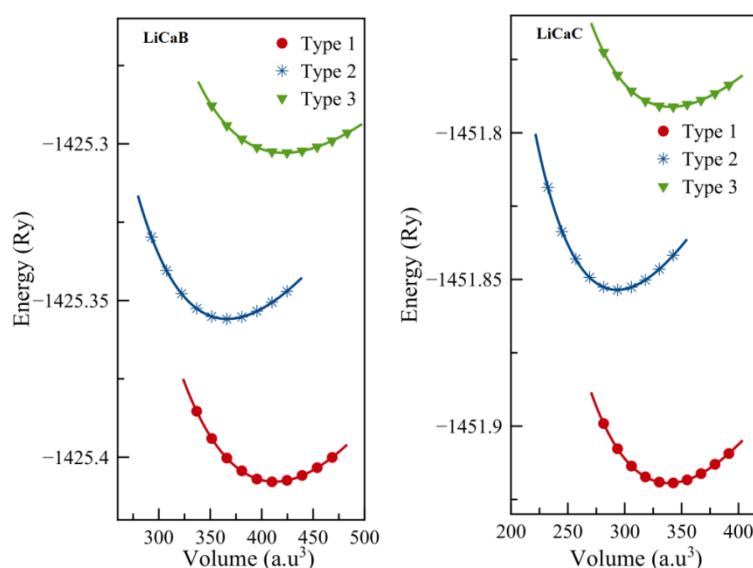
$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III. 2})$$

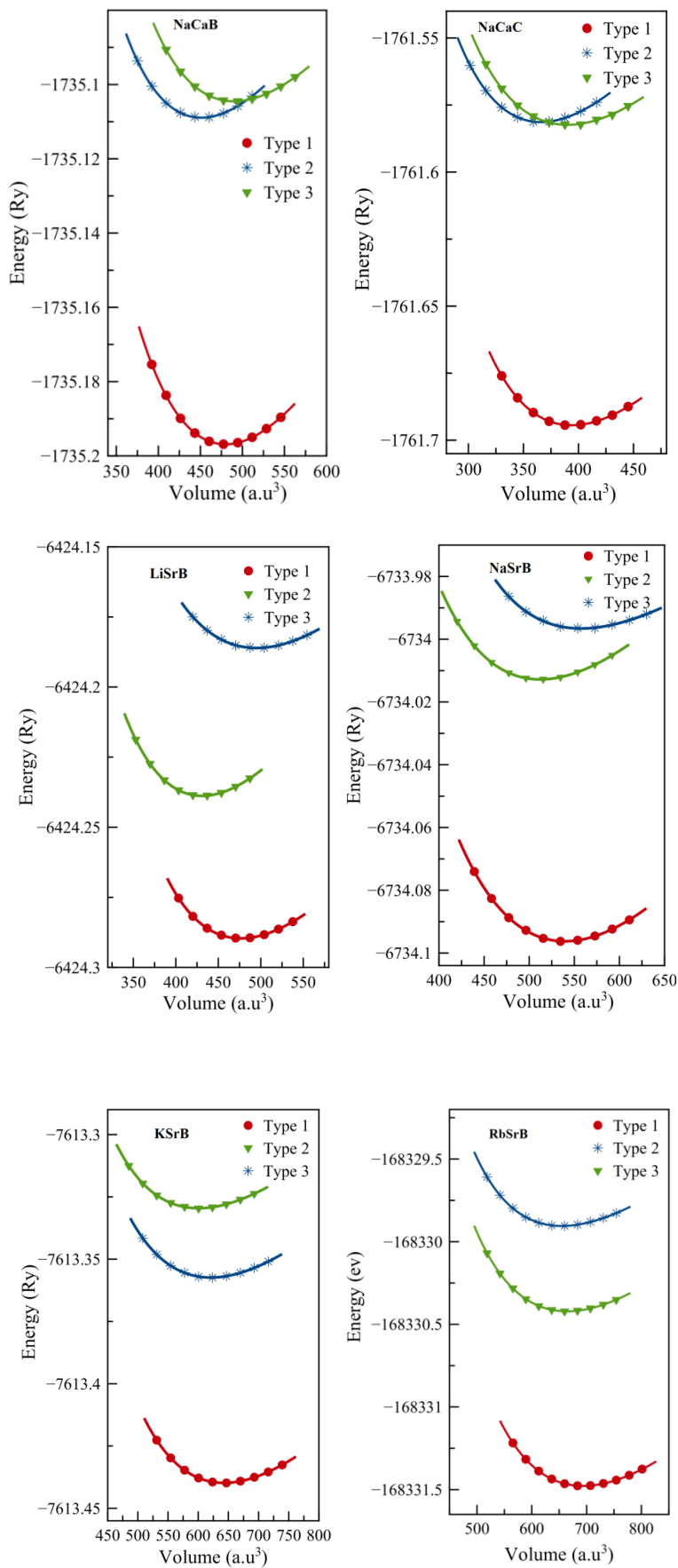
### III.5 : Les Propriétés structurales des composés XYZ ( $X=Li, Na, K$ et $Rb$ ; $Y=Ca$ et $Sr$ ; $Z=B$ et $C$ ) :

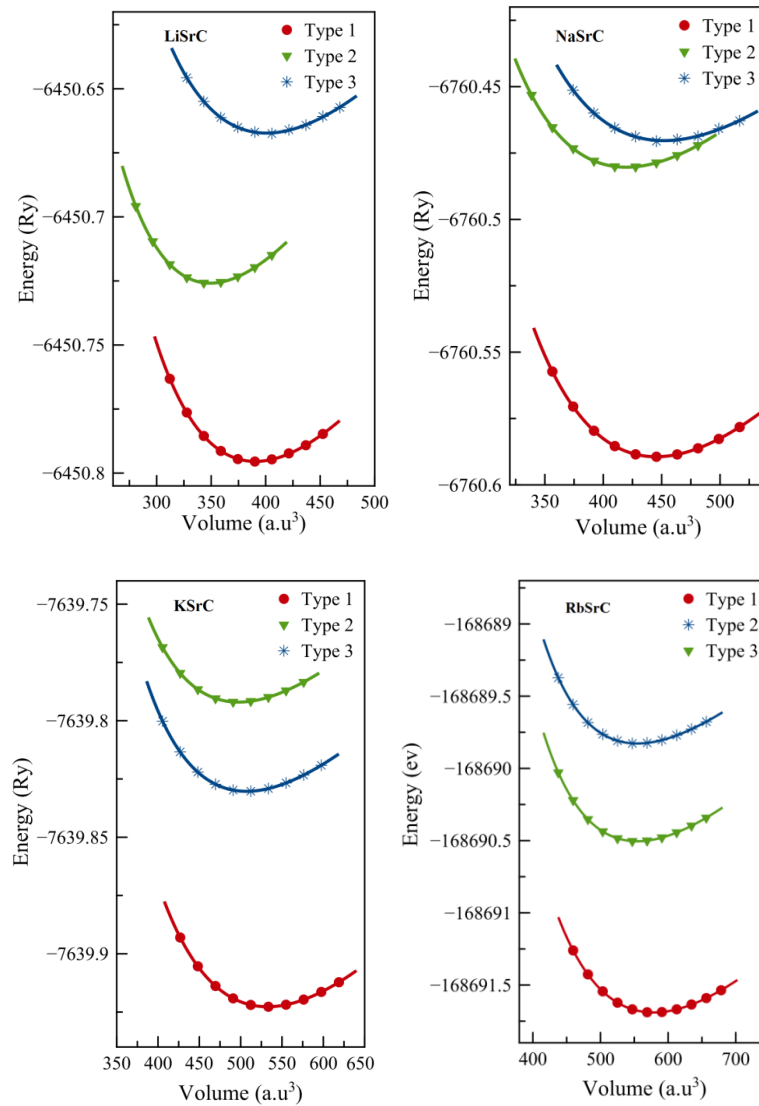
Cette étape est fondamentale car elle nous permet d'optimiser les grandeurs nécessaires aux calculs des autres propriétés et pour déterminer le paramètre de maille d'équilibre et trouver comment l'énergie totale varie en fonction de ce paramètre, nous avons effectué d'une façon auto-cohérente et en utilisant l'approximation *GGA* pour le potentiel d'échange et de corrélation dans la phase cubique à face centrée des optimisations structurales sur nos composés étudiés pour les trois états :

- ✓ Ferromagnétique (FM)
- ✓ Non magnétique (NM)
- ✓ Antiferromagnétique (AFM)

Tout d'abord il est nécessaire de définir l'agencement correct des positions des atomes dans le cristal, Dans les structures de type semi-Heusler adoptent trois arrangements possibles à savoir de type (1), type (2), et le type (3) comme indiqué dans le Tableau.III. 1 et la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés XYZ ( $X=Li, Na, K$  et  $Rb$  ;  $Y=Ca$  et  $Sr$  ;  $Z=B$  et  $C$ ) à l'état non magnétique est représentée ci-dessous sur la Figure III.2.

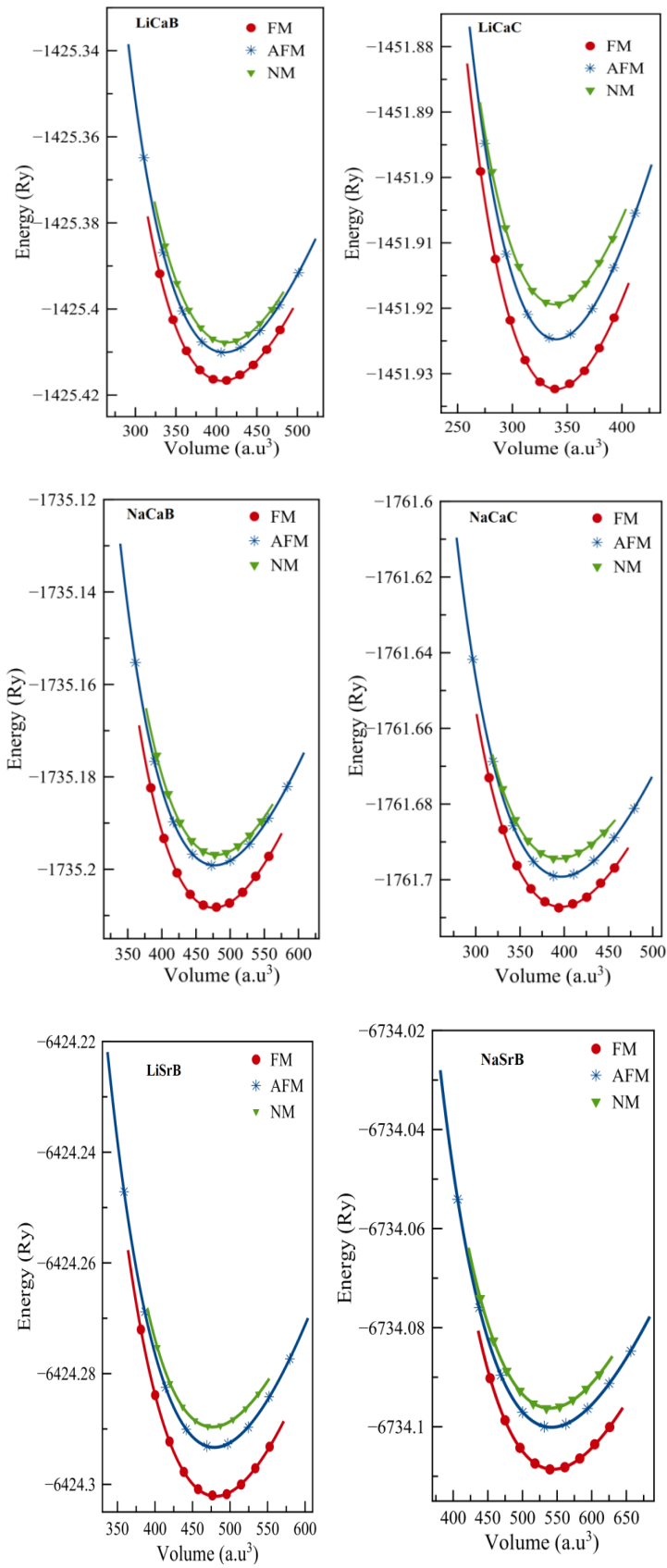


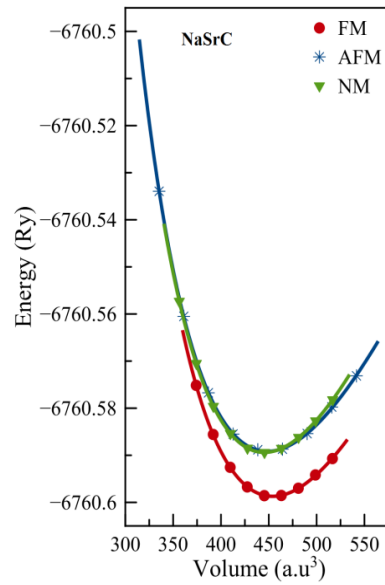
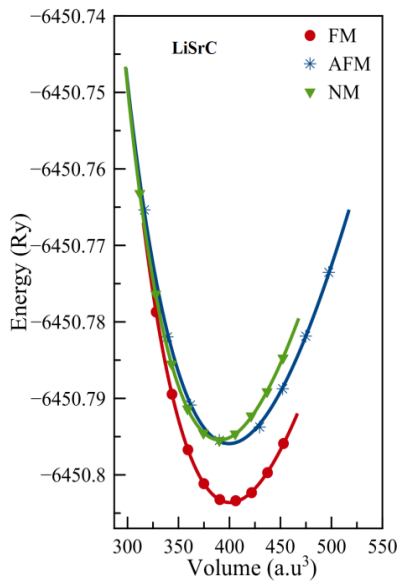
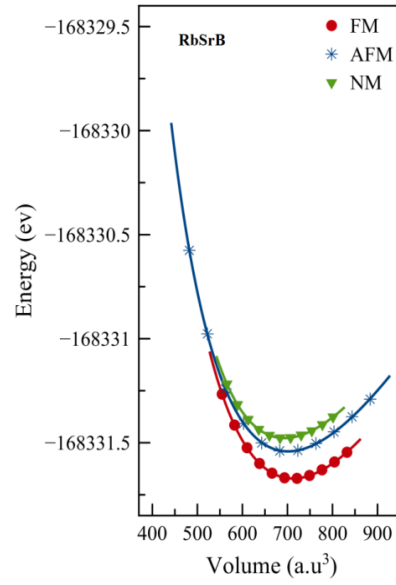
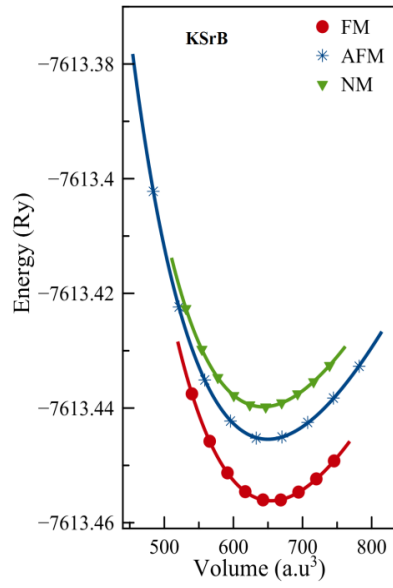


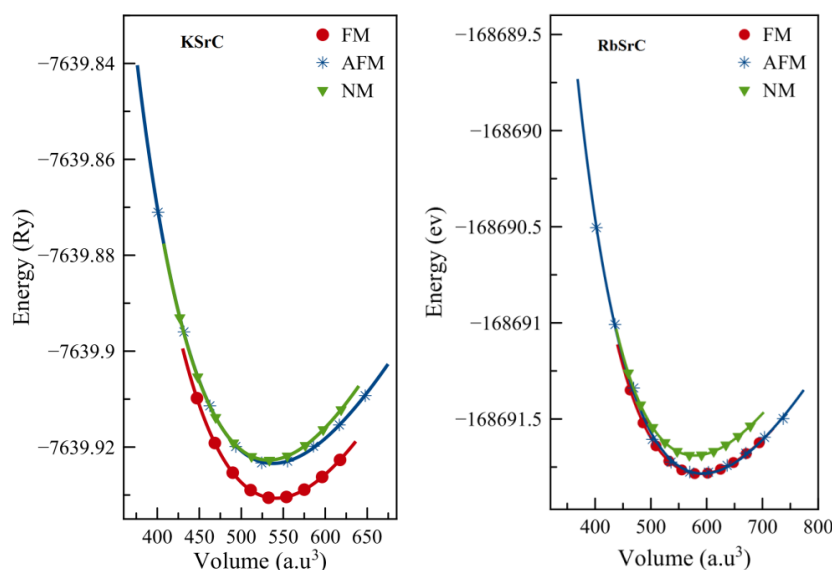


**Figure.III.2 :** Energies totales en fonction des volumes dans les trois arrangements atomique de type (1),(2) et (3) a l'état NM pour les composés LiCaB, LiCaC, NaCaB, NaCaC, LiSrB, NaSrB, KSrB, RbSrB, LiSrC, NaSrC, KSrC, RbSrC

Dans la figure III.3 nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois états (*NM*), (*FM*) et (*AFM*).







**Figure.III.3 :** la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois états (*NM*), (*FM*) et (*AFM*). pour les composés LiCaB, LiCaC, NaCaB, NaCaC, LiSrB, NaSrB, KSrB, RbSrB, LiSrC, NaSrC, KSrC, RbSrC

Les résultats obtenus pour :

- ✓ le volume à l'équilibre de la maille élémentaire  $V_0$
- ✓ paramètre de maille à l'équilibre  $a_0$  en angström (Å)
- ✓ le module de compressibilité  $B_0$  en (GPa) et sa dérivée première  $B'$
- ✓ l'énergie totale minimale

Sont rapportés dans les Tableaux III.3.a, III.3.b, III.3.c.

| Composé |                                | Paramètres de maille (Å) |       |       | $\Delta E$<br>(MeV) | B(GPa)<br>(FM) | B'<br>(FM) | $V_0$<br>(FM) |
|---------|--------------------------------|--------------------------|-------|-------|---------------------|----------------|------------|---------------|
|         |                                | (NM)                     | (FM)  | (AFM) |                     |                |            |               |
| LiCaB   | GGA                            | 6.253                    | 6.226 | 4.720 | 89.940              | 35.552         | 3.698      | 407.299       |
|         | Autres<br>calculs<br>(GGA)[10] | /                        | 6.009 | /     | /                   | 41             | /          | /             |
| LiCaC   | GGA                            | 5.855                    | 5.862 | 4.419 | 103.539             | 48.451         | 3.678      | 339.968       |
|         | Autres<br>calculs<br>(GGA)[11] | /                        | 5.66  | /     | /                   | 55             | /          | /             |

|       |                              |       |       |       |         |        |       |         |
|-------|------------------------------|-------|-------|-------|---------|--------|-------|---------|
| NaCaB | GGA                          | 6.576 | 6.558 | 4.963 | 124.988 | 30.311 | 3.656 | 475.970 |
|       | Autres<br>calculs<br>GGA[10] | /     | 6.322 | /     | /       | 37     | /     | /       |
| NaCaC | GGA                          | 6.157 | 6.170 | 4.647 | 108.328 | 41.252 | 3.795 | 396.263 |
|       | Autres<br>calculs<br>GGA[11] | /     | 5.97  | /     | /       | 52     | /     | /       |

**Tableau.III.3.a:** Les grandeurs structurales des composés LiCaB, LiCaC, NaCaB, NaCaC pour les trois états (*NM*), (*FM*) et (*AFM*).

| Composé |                               | Paramètres de maille (Å) |        |        | $\Delta E$ | B(GPa)  | B'     | V <sub>0</sub> |
|---------|-------------------------------|--------------------------|--------|--------|------------|---------|--------|----------------|
|         |                               |                          |        |        | (MeV)      | (FM)    | (FM)   | (FM)           |
|         |                               | (NM)                     | (FM)   | (AFM)  |            |         |        |                |
| LiSrB   | GGA                           | 6.5612                   | 6.5816 | 4.9525 | 120.1791   | 30.0013 | 3.4513 | 480.9905       |
|         | Autres<br>calculs<br>GGA[10]  | /                        | 6.291  | /      | /          | 28      | /      | /              |
| NaSrB   | GGA                           | 6.8389                   | 6.8579 | 5.1622 | 115.4579   | 25.8992 | 4.0970 | 544.1304       |
|         | Autres<br>calculs<br>GGA[10]  | /                        | 6.565  | /      | /          | 27      | /      | /              |
| KSrB    | GGA                           | 7.2496                   | 7.2934 | 5.4722 | 145.9891   | 19.8576 | 3.8459 | 654.5340       |
|         | Autres<br>calculs<br>GGA[10]  | /                        | 6.995  | /      | /          | 22      | /      | /              |
| RbSrB   | GGA                           | 7.4354                   | 7.5022 | 5.7001 | 130.3153   | 17.1348 | 3.4879 | 712.3738       |
|         | Autres<br>calculs<br>GGA [10] | /                        | 7.042  | /      | /          | 12      | /      | /              |

**Tableau.III.3.b:** Les grandeurs structurales des composés pour les trois états (*NM*), (*FM*) et (*AFM*).

| Composé | GGA               | Paramètres de maille (Å) |        |        | $\Delta E$ | B(GPa)  | B'     | $V_0$    |
|---------|-------------------|--------------------------|--------|--------|------------|---------|--------|----------|
|         |                   | (NM)                     | (FM)   | (AFM)  | (MeV)      | (FM)    | (FM)   | (FM)     |
|         |                   |                          |        |        |            |         |        |          |
| LiSrC   | GGA               | 6.1398                   | 6.1922 | 4.7061 | 104.8319   | 39.9250 | 3.8468 | 400.5688 |
| NaSrC   | GGA               | 6.4146                   | 6.4562 | 4.8419 | 129.7439   | 34.5572 | 4.2861 | 454.0214 |
| KSrC    | GGA               | 6.8083                   | 6.8453 | 5.1391 | 98.6549    | 27.0763 | 4.0181 | 541.1569 |
| RbSrC   | GGA               | 6.9993                   | 7.0344 | 5.3658 | 1.1156     | 23.5952 | 4.0149 | 587.2533 |
|         | Autres<br>calculs |                          |        |        |            |         |        |          |
|         | GGA [12]          | /                        | 8.879  | /      | /          | 54      | /      | /        |
|         | [13]              | /                        | 6.87   | /      | /          | 29.28   | /      | /        |

**Tableau.III.3.c:** Les grandeurs structurales des composés pour les trois états (NM), (FM) et (AFM)

### Discussion :

Les principales constatations sont :

Une surestimation des paramètres de maille calculés par l'approximation GGA par rapport aux résultats théorique TB-LMTO-ASA obtenu par Kalpana [11], Ceci est en accord avec le comportement général de cette approximation, qui est connue pour sa surestimation du paramètre cristallin et sa sous-estimation du module de compressibilité.

Les résultats calculés indiquent que la configuration Type (1) se révèle être énergétiquement plus favorable en ajustant les courbes d'énergies totales par rapport au volume obtenues à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan .

D'après la figure.III.3. Il est clair que pour tous les alliages étudiés, l'état FM possède une énergie plus basse que les deux états NM et AFM.

Nos résultats obtenus montrent que les paramètres du réseau augmentent avec l'augmentation du numéro atomique de Z des atomes dans la formule et en

conséquence le module de compressibilité diminue, ce qui donne lieu à une plus faible hybridation entre les atomes [14-16] et nous avons aussi remarqué que plus le volume est grand plus le module de compressibilité diminue ainsi sa dérivé.

Pour chaque composé de semi-Heusler XYZ (X=Li, Na, K et Rb ; Y=Ca et Sr ; Z=B et C), l'enthalpie ou bien l'énergie de formation  $\Delta H$  a été calculé en soustrayant la somme des énergies totales d'équilibre pour les éléments constitutifs X, Y et Z (X=Li, Na, K et Rb ; Y=Ca et Sr ; Z=B et C) pour chaque composé, à partir des énergies totales d'équilibre des composés correspondants étudiés ici, selon la formule..

$$\Delta H = E_{XYZ} - (E_X + E_Y + E_Z) \quad (X=\text{Li, Na, K et Rb ; Y=Ca et Sr ; Z=B et C})$$

On constate à partir des *Tableaux III.4.a, III.4.b, III.4.c* une enthalpie négatives se qui en conformité avec les résultats théorique disponible ainsi que le signe négative indique que les composés semi-Heusler sont stable.

Globalement, nos résultats sont en très bon accord avec les résultats obtenus par d'autres travaux utilisant la même méthode.

Lorsqu'il y a un échange entre les moments magnétiques des atomes voisins, un ordre magnétique à l'échelle macroscopique peut se former à basse température. Le signe du couplage déterminera les caractéristiques du couplage, soit parallèles l'un à l'autre (c'est-à-dire ferromagnétiques), soit antiparallèles l'un à l'autre (c'est-à-dire anti-ferromagnétique). La température critique augmente lorsque le couplage est plus fort. La température critique d'un matériau ferromagnétique est appelée température de Curie ( $T_C$ ) et celle d'un matériau anti-ferromagnétique, la température de Neel ( $T_N$ ).

Les températures de Curie obtenues sont listées sur les *Tableaux III.4.a, III.4.b, III.4.c*, on constate que les températures de Curie obtenues pour les composés XCaC et XSrB sont plus élevée que les composés XCaB et XSrC.

|              | Enthalpie | T <sub>c</sub> (°K) |
|--------------|-----------|---------------------|
| <b>LiCaB</b> | -3.401    | 942.08              |
| <b>LiCaC</b> | -3.904    | 1359.07             |
| <b>NaCaB</b> | -2.911    | 1150.58             |
| <b>NaCaC</b> | -3.224    | 1382.22             |

**Tableau III.4.a** : l'enthalpie et la température de curie pour les composés LiCaB, LiCaC, NaCaB, NaCaC

|              | Enthalpie | T <sub>c</sub> (°K) |
|--------------|-----------|---------------------|
| <b>LiSrB</b> | -3.077    | 656.37              |
| <b>NaSrB</b> | -2.828    | 644.78              |
| <b>KSrB</b>  | -2.254    | 861.003             |
| <b>RbSrB</b> | -2.401    | 749.03              |

**Tableau III.4.b** : l'enthalpie et la température de curie pour les composés LiSrB, NaSrB, KSrB, RbSrB

|              | Enthalpie | T <sub>c</sub> (°K) |
|--------------|-----------|---------------------|
| <b>LiSrC</b> | -3.496    | 432.43              |
| <b>NaSrC</b> | -3.074    | 494.20              |
| <b>KSrC</b>  | -2.361    | 397.68              |
| <b>RbSrC</b> | -2.402    | 733.59              |

**Tableau III.4.c**: l'enthalpie et la température de curie pour les composés LiSrC, NaSrC, KSrC, RbSrC

### **III.6. Les propriétés électroniques des composés XYZ (X=Li, Na, K et Rb ; Y=Ca et Sr ; Z=B et C)**

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Pour les systèmes magnétiques, les calculs à spins polarisés sont effectués en utilisant le concept des électrons spin-up et spin-down séparément. Ces propriétés comprennent la structure de bande et la densité d'états.

### III.6.1. Structure de bande :

La théorie de bandes d'énergie des solides est une approche qui permet l'étude des propriétés électroniques des structures périodiques ce qui permet la classification de tous les cristaux en matériaux, semi-conducteurs et isolants suivant le degré de remplissage de bande d'énergie dans leur état fondamental.

Le calcul des structures de bandes polarisées en spin des composés XYZ a été effectué en utilisant le paramètre du réseau calculé dans la section précédente et en se basant sur les approximations *GGA* et *GGA+mBJ*.

Les profils des courbes *GGA* et *GGA+mBJ* sont similaires pour ces deux approximations. Les courbes obtenues sont illustrées sur les Figures III.4, III.5, III.6, III.7, III.8, III.9, III.10, III.11, III.12, III.13, III.14, III.15.

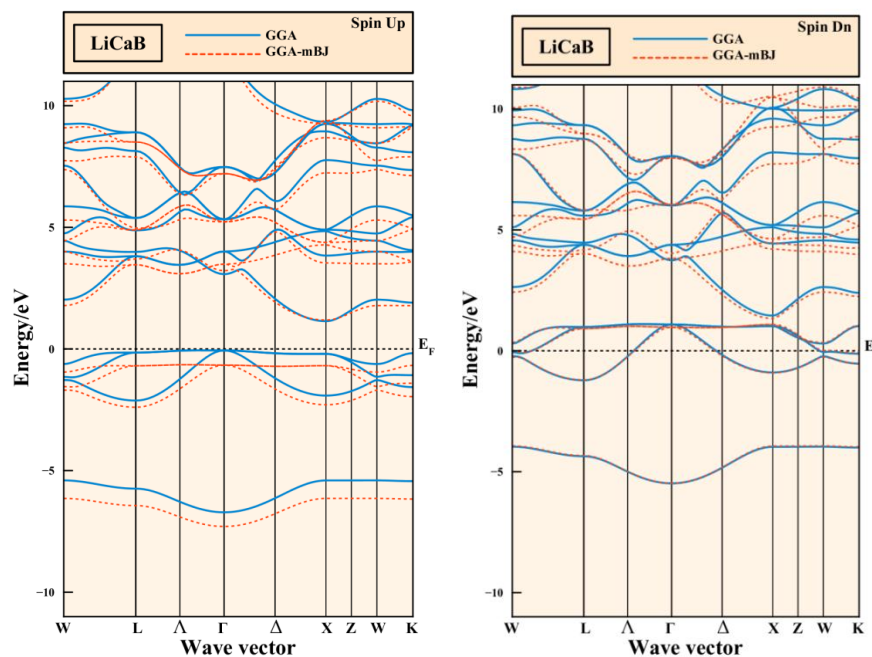
D'après ces figures, nous remarquons une différence sur les valeurs numériques des gaps (On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction).

D'après nos résultats obtenus nous constatons que pour les électrons de spin up (spins majoritaires) pour tous les composés ont un comportement d'un semi-conducteur avec un gap direct X-X pour les composés *LiCaC*, *LiCaB* et *XSrB* et un gap indirect pour les autres restants il est  $\Gamma$ -X pour *LiCaB* et X- $\Gamma$  pour *NaCaC* et *XSrC*, par contre dans le cas de spin-minoritaires (spin-down) montrent le caractère métallique.

Nos résultats obtenus montrent que les paramètres du réseau augmentent avec l'augmentation du numéro atomique de Z des atomes dans la formule et en conséquence l'intervalle d'énergie diminue entre la bande de valence et la bande de conduction et nous remarquons que les bandes de valences et de conduction se recouvrent considérablement et ne contiennent aucun gap au niveau de Fermi, (L'absence de la bande interdite autour du niveau de Fermi est due au chevauchement entre les bandes d'énergie) et ceci est pour les composés *XSrB*.

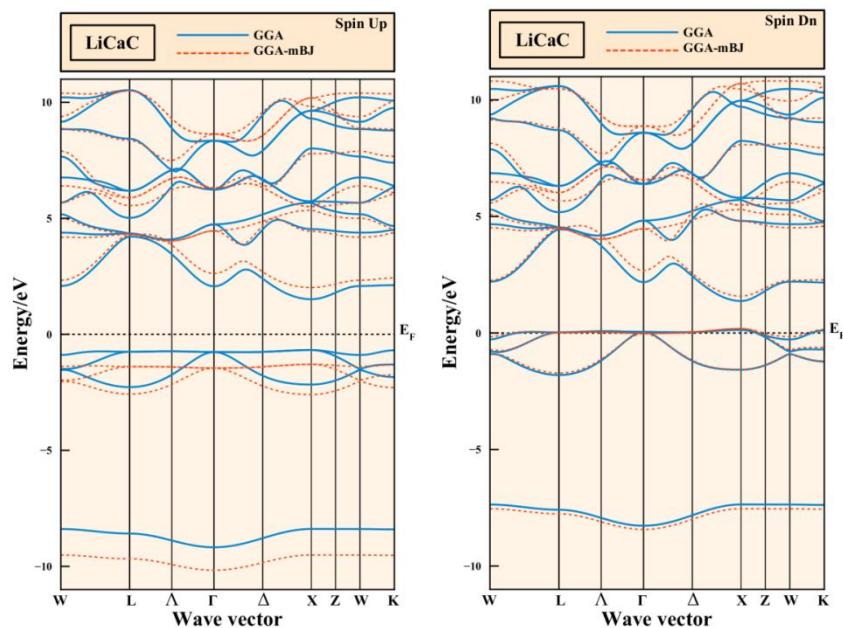
A fin d'améliorer la qualité des résultats obtenus on a utilisé l'approximation de la fonctionnelle proposé par Becke-Johnson mBJ, Les valeurs des gaps calculées par cette approximation sont plus améliorées en comparaison avec ceux de la GGA. D'après les résultats nous pouvons noter que l'approximation GGA+mBJ a amélioré les valeurs des gaps énergétiques (le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se sont éloignées et l'écart du gap a augmenté).

La demi-métallicité est claire dans le cas des composés étudié par la GGA+mBJ dont la structure de bande des spins majoritaires a un comportement d'un semi-conducteur complet avec un gap demi-métal.



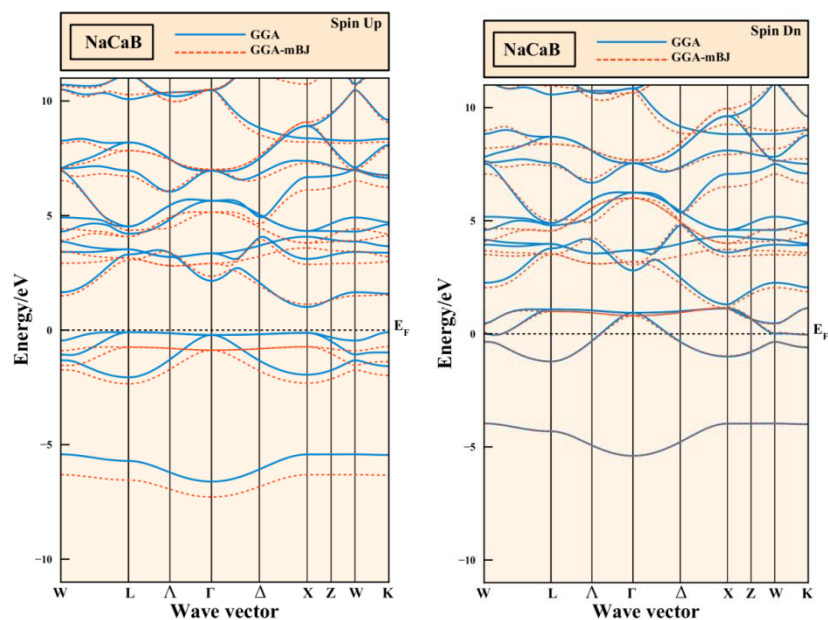
**Figure.III.4** : Les structures de bandes de la phase CFC calculée à l'équilibre Pour le compose LiCaB avec l'approximation GGA en couleur bleu et la GGA-mbj en couleur rouge ; le niveau de Fermi est fixe à zéro.

(a) spin haut, (b) spin bas



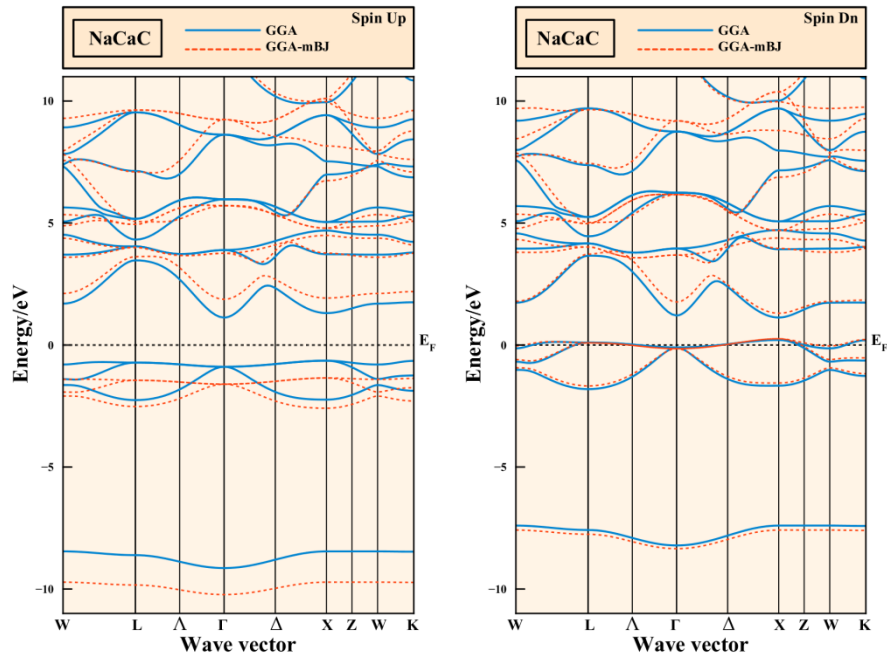
**Figure.III.5** : Les structures de bandes de la phase CFC calculée à l'équilibre Pour le compose LiCaC avec l'approximation GGA en couleur bleu et la GGA-mbj en couleur rouge ; le niveau de Fermi est fixe à zéro.

(a) spin haut, (b) spin bas



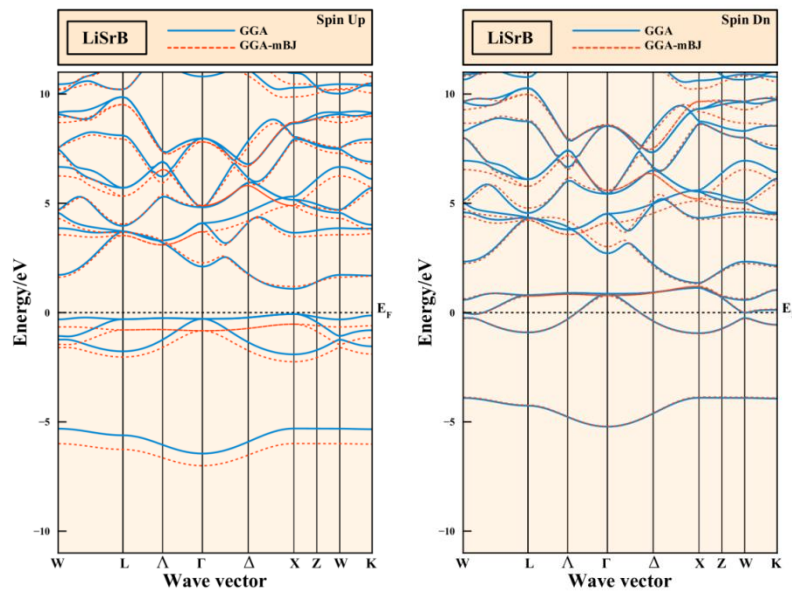
**Figure.III.6** : Les structures de bandes de la phase CFC calculée à l'équilibre Pour le compose NaCaB avec l'approximation GGA en couleur bleu et la GGA-mbj en couleur rouge ; le niveau de Fermi est fixe à zéro.

(a) spin haut, (b) spin bas



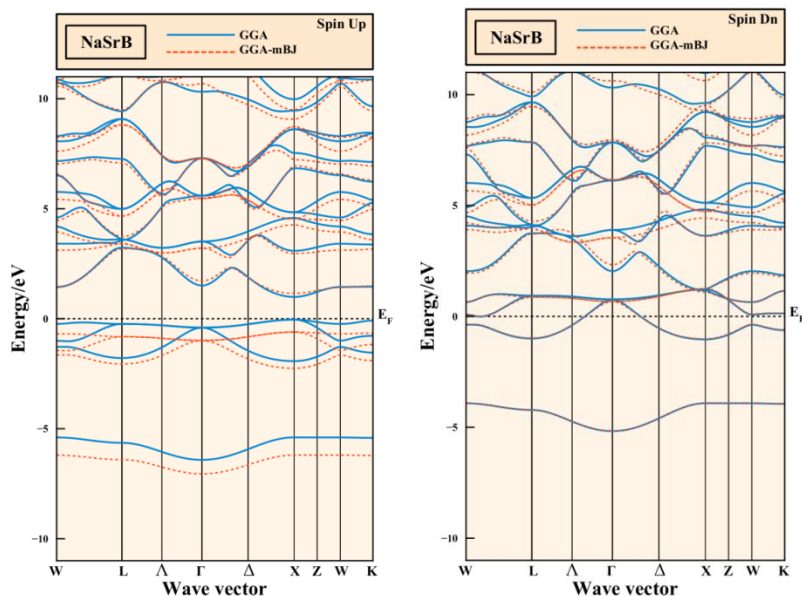
**Figure.III.7** : Les structures de bandes de la phase CFC calculée à l'équilibre Pour le compose NaCaC avec l'approximation GGA en couleur bleu et la GGA-mbj en couleur rouge ; le niveau de Fermi est fixe à zéro.

(a) spin haut, (b) spin bas



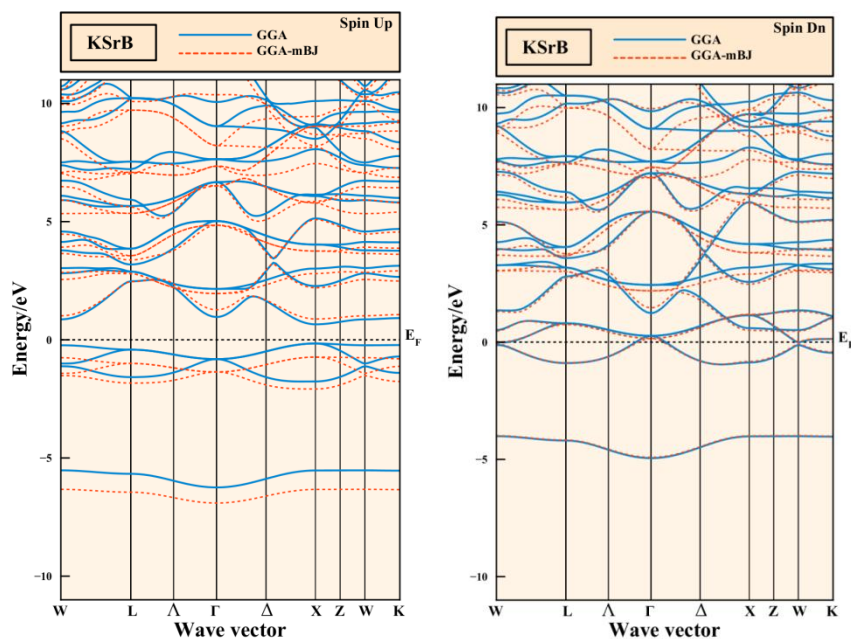
**Figure.III.8** : Les structures de bandes de la phase CFC calculée à l'équilibre Pour le compose LiSrB avec l'approximation GGA en couleur bleu et la GGA-mbj en couleur rouge ; le niveau de Fermi est fixe à zéro.

(a) spin haut, (b) spin bas



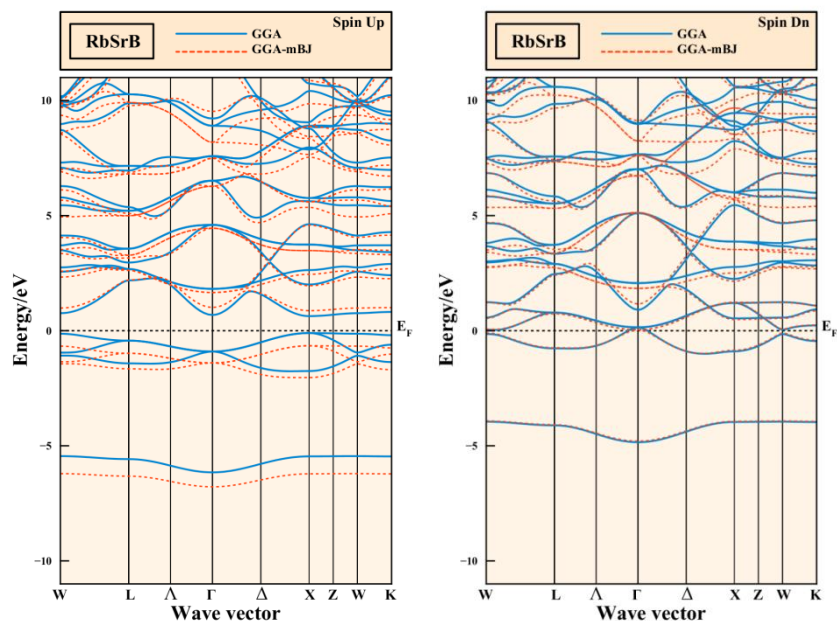
**Figure.III.9** : Les structures de bandes de la phase CFC calculée à l'équilibre Pour le compose NaSrB avec l'approximation GGA en couleur bleu et la GGA-mbj en couleur rouge ; le niveau de Fermi est fixe à zéro.

(a) spin haut, (b) spin bas



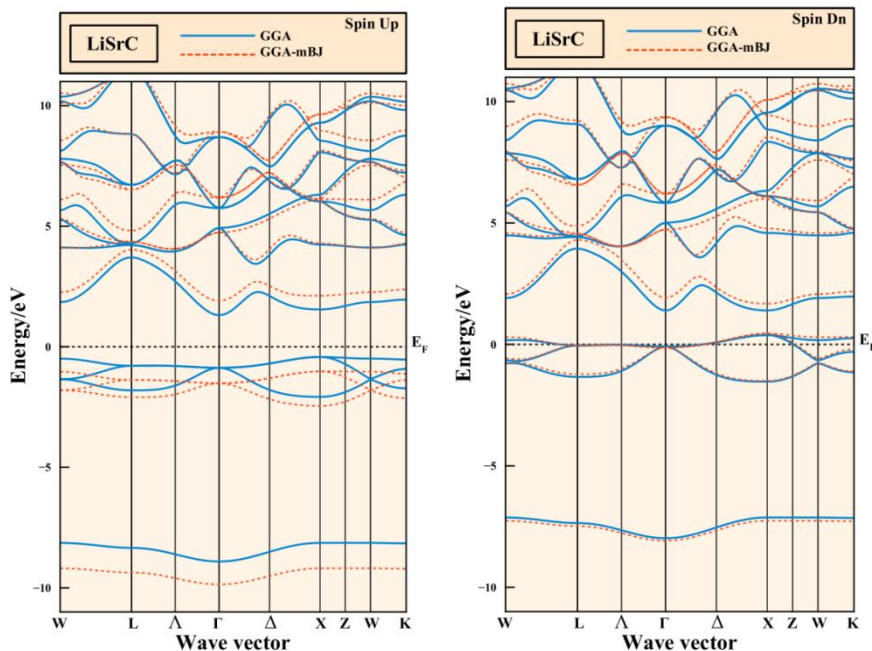
**Figure.III.10** : Les structures de bandes de la phase CFC calculée à l'équilibre Pour le compose KSrB avec l'approximation GGA en couleur bleu et la GGA-mbj en couleur rouge ; le niveau de Fermi est fixe à zéro.

(a) spin haut, (b) spin bas



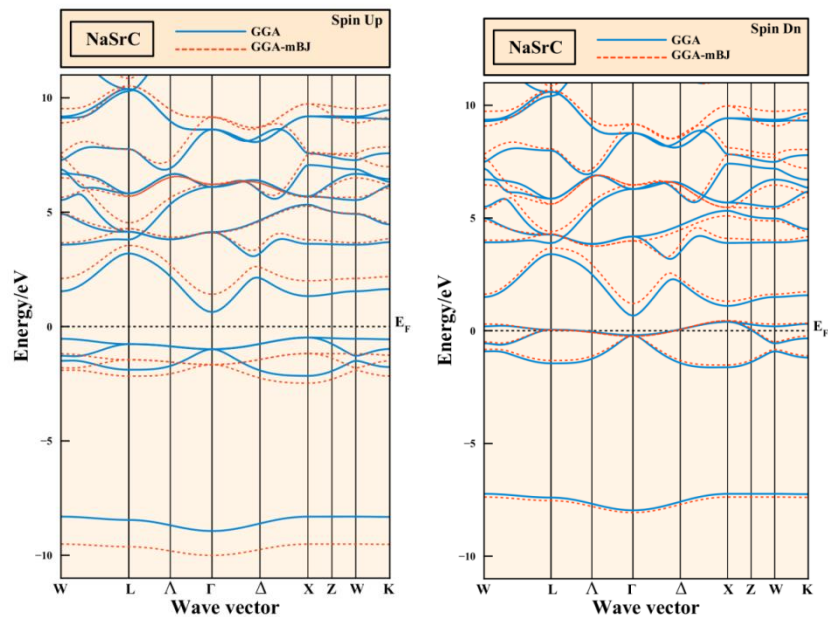
**Figure.III.11** : Les structures de bandes de la phase CFC calculée à l'équilibre Pour le compose RbSrB avec l'approximation GGA en couleur bleu et la GGA-mbj en couleur rouge ; le niveau de Fermi est fixe à zéro.

(a) spin haut, (b) spin bas



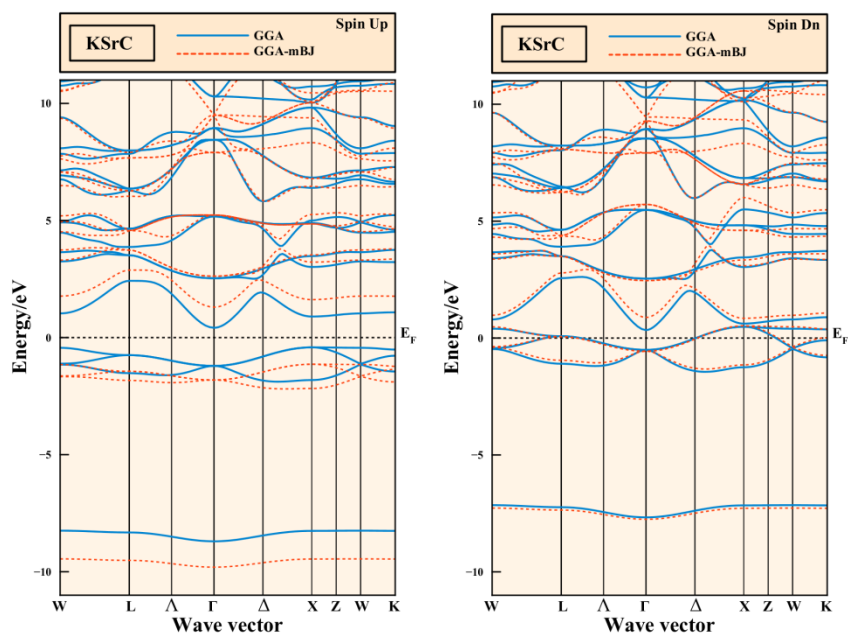
**Figure.III.12** : Les structures de bandes de la phase CFC calculée à l'équilibre Pour le compose LiSrC avec l'approximation GGA en couleur bleu et la GGA-mbj en couleur rouge ; le niveau de Fermi est fixe à zéro.

(a) spin haut, (b) spin bas



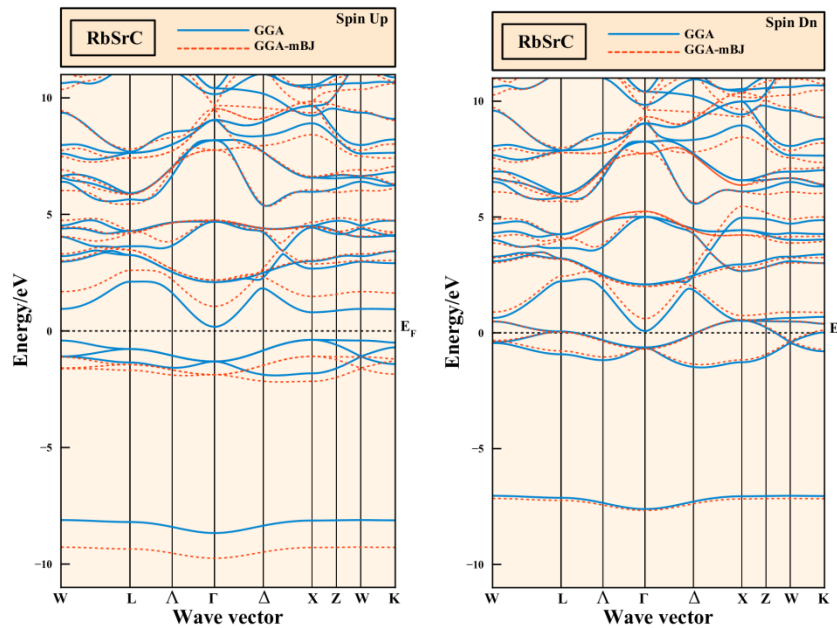
**Figure.III.13** : Les structures de bandes de la phase CFC calculée à l'équilibre Pour le compose NaSrC avec l'approximation GGA en couleur bleu et la GGA-mbj en couleur rouge ; le niveau de Fermi est fixe à zéro.

(a) spin haut, (b) spin bas



**Figure.III.14** : Les structures de bandes de la phase CFC calculée à l'équilibre Pour le compose KSrC avec l'approximation GGA en couleur bleu et la GGA-mbj en couleur rouge ; le niveau de Fermi est fixe à zéro.

(a) spin haut, (b) spin bas



**Figure.III.15** : Les structures de bandes de la phase CFC calculée à l'équilibre Pour le compose RbSrC avec l'approximation GGA en couleur bleu et la GGA-mbj en couleur rouge ; le niveau de Fermi est fixe à zéro.

(a) spin haut, (b) spin bas

|              | $V_{Xc}$                | $E_g$ | $E_{HM}$ | Band transition         |
|--------------|-------------------------|-------|----------|-------------------------|
| <b>LiCaB</b> | GGA                     | 1.198 | 0.056    | $\Lambda \rightarrow X$ |
|              | GGA-mBJ                 | 1.836 | 0.646    | $\Lambda \rightarrow X$ |
|              | Autres calculs GGA [10] | 1.282 | 0.072    | /                       |
| <b>LiCaC</b> | GGA                     | 2.188 | 0.673    | $X \rightarrow X$       |
|              | GGA-mBJ                 | 3.307 | 1.288    | $X \rightarrow X$       |
|              | Autres calculs GGA [11] | 2.27  | 0.53     | $X \rightarrow X$       |
| <b>NaCaB</b> | GGA                     | 1.099 | 0.091    | $W \rightarrow X$       |
|              | GGA-mBJ                 | 1.842 | 0.714    | $K \rightarrow X$       |
|              | Autres calculs GGA [10] | 1.047 | 0.021    | /                       |
| <b>NaCaC</b> | GGA                     | 1.768 | 0.640    | $X \rightarrow \Gamma$  |
|              | GGA-mBJ                 | 3.221 | 1.348    | $X \rightarrow \Gamma$  |
|              | Autres calculs [11]     | 2.0   | 0.48     | $X \rightarrow X$       |

**Tableau.III.5.a** : Propriétés électroniques du LiCaB et LiCaC calculées par l'approximation GGA, ainsi GGA-mBJ : type de gap, le gap ; L'écart de demi-métallique  $E_{HM}$  (l'énergie minimale pour l'électron de changer le spin) ; les résultats sont compares aux d'autres calculs.

|              | $V_{Xc}$                | $E_g$  | $E_{HM}$ | Band transition   |
|--------------|-------------------------|--------|----------|-------------------|
| <b>LiSrB</b> | GGA                     | 1.1551 | 0.0653   | X $\rightarrow$ X |
|              | GGA-mBJ                 | 1.7258 | 0.5284   | X $\rightarrow$ X |
|              | Autres calculs GGA [10] | 1.185  | 0.003    | /                 |
| <b>NaSrB</b> | GGA                     | 1.0302 | 0.0400   | X $\rightarrow$ X |
|              | GGA-mBJ                 | 1.7523 | 0.6031   | X $\rightarrow$ X |
|              | Autres calculs GGA [10] | 1.024  | 0.054    | /                 |
| <b>KSrB</b>  | GGA                     | 0.8107 | 0.1559   | X $\rightarrow$ X |
|              | GGA-mBJ                 | 1.6126 | 0.7310   | X $\rightarrow$ X |
|              | Autres calculs GGA [10] | 0.718  | 0.035    | /                 |
| <b>RbSrB</b> | GGA                     | 0.7350 | 0.1007   | X $\rightarrow$ X |
|              | GGA-mBj                 | 1.5243 | 0.6532   | X $\rightarrow$ X |
|              | Autres calculs GGA [10] | -0.020 | 0.027    | /                 |
|              | , [18]                  | 0.685  | 0.027    | /                 |

**Tableau.III.5.b** : Propriétés électroniques du LiSrB, NaSrB, KSrB et RbSrB calculées par l'approximation GGA, ainsi GGA-mBJ : type de gap, le gap ; L'écart de demi- métallique  $E_{HM}$  (l'énergie minimale pour l'électron de changer le spin) ; les résultats sont comparés aux d'autres calculs.

|              | $V_{Xc}$                | $E_g$  | $E_{HM}$ | Band transition          |
|--------------|-------------------------|--------|----------|--------------------------|
| <b>LiSrC</b> | GGA                     | 1.7342 | 0.4237   | X $\rightarrow$ $\Gamma$ |
|              | GGA-mBJ                 | 2.9286 | 1.0208   | X $\rightarrow$ $\Gamma$ |
| <b>NaSrC</b> | GGA                     | 1.1152 | 0.4791   | X $\rightarrow$ $\Gamma$ |
|              | GGA-mBJ                 | 2.5867 | 1.1766   | X $\rightarrow$ $\Gamma$ |
| <b>KSrC</b>  | GGA                     | 0.8363 | 0.4168   | X $\rightarrow$ $\Gamma$ |
|              | GGA-mBj                 | 2.4377 | 1.1358   | X $\rightarrow$ $\Gamma$ |
| <b>RbSrC</b> | GGA                     | 0.5576 | 0.1779   | X $\rightarrow$ $\Gamma$ |
|              | GGA-mBj                 | 2.1445 | 1.0554   | X $\rightarrow$ $\Gamma$ |
|              | Autres calculs GGA [12] | 0.31   | /        | /                        |

**Tableau.III.5.c** : Propriétés électroniques du LiSrC, NaSrC, KSrC et RbSrC calculées par l'approximation GGA, ainsi GGA-mBJ : type de gap, le gap ; L'écart de demi- métallique  $E_{HM}$  (l'énergie minimale pour l'électron de changer le spin) ; les résultats sont comparés aux d'autres calculs.

### III.6.2. Densités d'états totales et partiels:

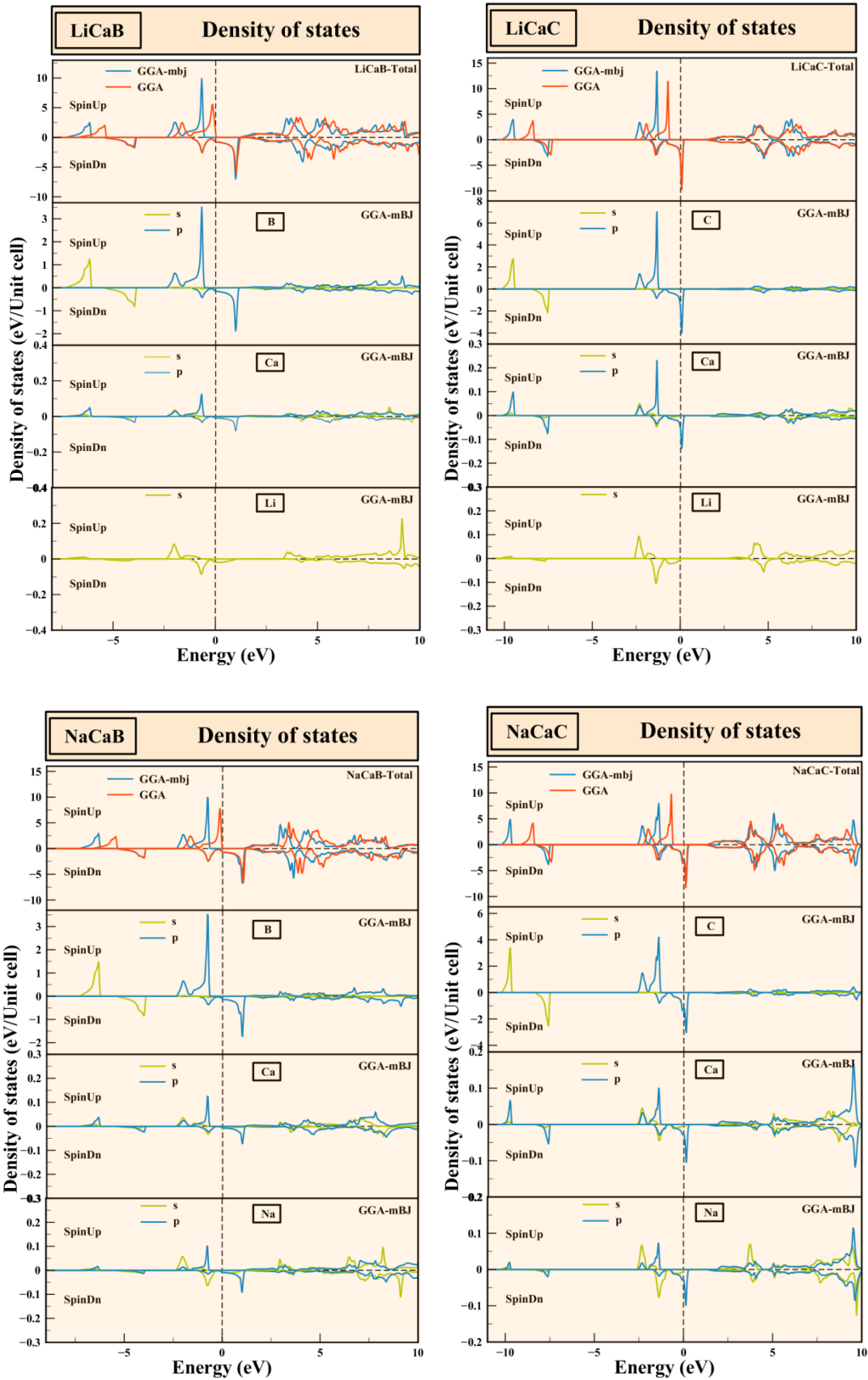
La densité d'états (en anglais Density of States) ou DOS est une grandeur physique importante pour comprendre la nature de la structure de bandes électroniques d'un composé en détail. En tenant compte de la polarisation en spin, il est intéressant de déterminer les spectres de densité d'états totale et partielle afin d'analyser et connaître le type d'hybridation et les états responsables des liaisons.

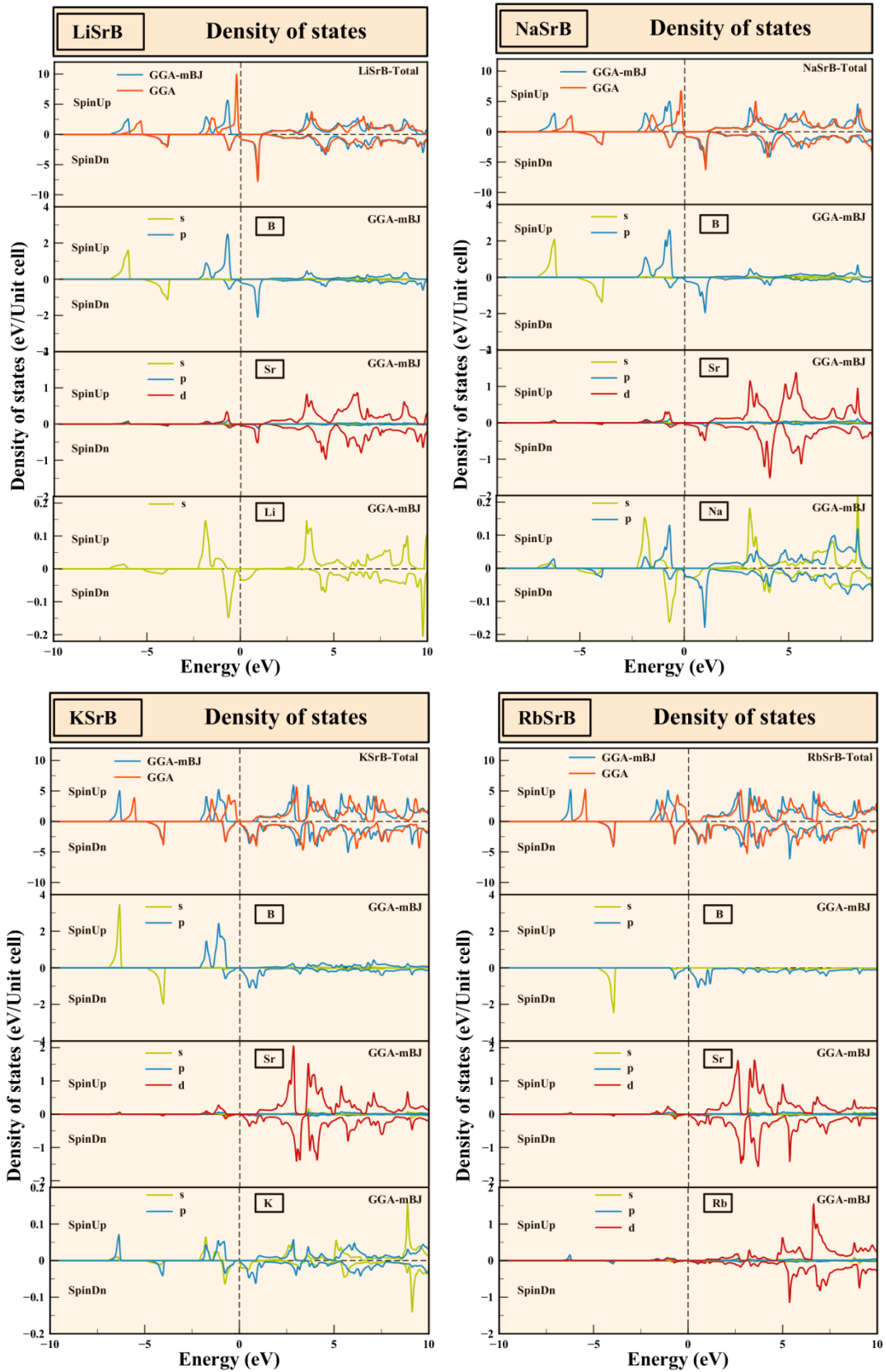
Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) des composés XYZ ( $X=Li, Na, K$  et  $Rb$ ;  $Y=Ca$  et  $Sr$ ;  $Z=B$  et  $C$ ) dans la phase ferromagnétique sont calculées à leurs états d'équilibre par les deux approximations (GGA) et (GGA+mBJ), les courbes sont similaires avec quelques différences dans les détails. Où elles sont illustrées dans Les figures (III.16)

Nous comparons le DOS avec la structure de la bande (Figure III.4, III.5, III.6, III.7, III.8, III.9, III.10, III.11, III.12, III.13, III.14, III.15),

La présentation des courbes des densités d'états partielles (PDOS) obtenues montrent que les états les plus bas pour les densités de spin up et spin down sont dû aux électrons des orbitales s des atomes non métaux ( $B$  et  $C$ ) et p des atomes métaux alcalins ( $Li, Na, K$  et  $Rb$ ) et les métaux alcalino-terreux ( $Ca$  et  $Sr$ ).

Les bandes d'énergie dans la région -10eV et l'énergie de fermie, pour les spin up et spin down, proviennent principalement des orbitale p des atomes métaux alcalins ( $Li, Na, K$  et  $Rb$ ), avec une petite contribution des orbitales s, p et d de l'atome  $Sr$  pour les composés  $XSrZ$  avec une contribution plus affirmé des états d-Sr.





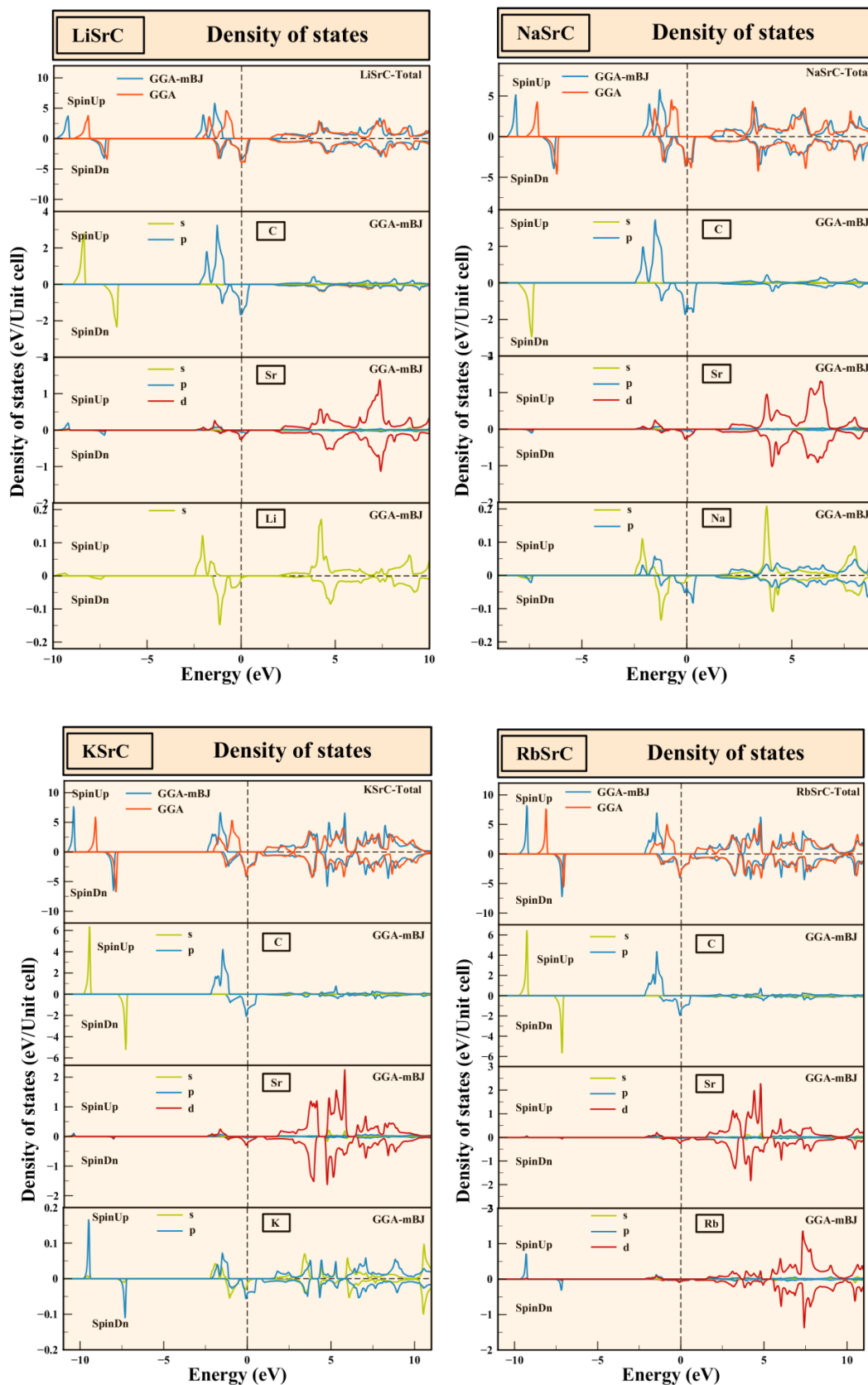


Figure.III.16 : La densité d'état totale de LiCaB, LiCaC, NaCaB, NaCaC, LiSrB, NaSrB, KSrB, RbSrB, LiSrC, NaSrC, KSrC, RbSrC calculée à l'équilibre dans la structure cfc avec les deux approximations GGA/GGA+mBJ.

### III.7. les propriétés magnétiques :

Les composés demi-Heusler possèdent des propriétés magnétiques très intéressantes. En fait le moment magnétique est un facteur très important lors d'une étude des propriétés magnétiques d'un matériau il est représenté par le moment magnétique de spin défini par le nombre d'occupation total des orbitales à spin majoritaires diminué du nombre d'occupation total des orbitales à spin minoritaires, il nous informe sur le taux du champ magnétique que le matériau possède ou les éléments qu'ils le constituent, pour cela il est indispensable de montrer les résultats obtenus pour chaque matériau.

Dans les composés demi- métalliques le moment de spin par unité de formule est un nombre entier (en  $\mu_B$ ), et on constate que les composés XCaB et XSrB possèdent un moment magnétique  $2 \mu_B$  qui est le double des composés XCaC et XSrC qui est égale à  $1 \mu_B$ ,

Nous avons étudié les propriétés magnétiques des quatre composés en utilisant les deux approximations GGA et GGA+mBJ puis nous avons regroupé les résultats obtenus pour les moments magnétiques partiels et moment magnétique totale de chaque composé dans les tableaux III.6.a, III.6.b, III.6.c Les valeurs obtenues illustrent sur Les tableaux III.6.a, III.6.b, III.6.c que le moment magnétique de chaque alliage est majoritairement contribué par l'élément non métaux *B* et *C*, avec de petites contributions venant des atomes métaux alcalino-terreux *Ca* et *Sr*.

Le moment magnétique des sp semi-métalliques en raison de la polarisation des électrons des orbitales p au niveau de Fermi ce qui donne un moment magnétique entier.

HMF devrait satisfaire à une seconde condition pour être définie comme HMF idéale ; Ils devraient présenter une polarisation de spin de 100% à  $E_F$  qui est dû à l'existence de la nature métallique et semi-conducteur dans leur états de spin opposés, comme il est illustré sur les Tableaux (III.6.a, III.6.b, III.6.c).

|              |                           | $m_{\text{tot}}$ | $m_x$  | $m_y$  | $m_z$ | $m_I$ | P%    |
|--------------|---------------------------|------------------|--------|--------|-------|-------|-------|
| <b>LiCaB</b> | GGA                       | 2.003            | 0.073  | 0.127  | 0.730 | 1.072 | 100   |
|              | GGA-mBJ                   | 2.000            | 0.056  | 0.118  | 0.803 | 1.021 | 100   |
|              | Autres calculs<br>GGA[10] | 2.000            | 0.264  | 0.327  | 1.319 | 0.087 | /     |
| <b>LiCaC</b> | GGA                       | 0.997            | 0.013  | 0.046  | 0.642 | 0.294 | 52.25 |
|              | GGA-mBJ                   | 1.000            | -0.003 | 0.017  | 0.783 | 0.202 | 100   |
|              | Autres calculs<br>GGA[11] | 1.0              | 0.07   | 0.11   | 0.82  | -0.01 | /     |
| <b>NaCaB</b> | GGA                       | 1.999            | 0.027  | 0.116  | 0.731 | 1.125 | 100   |
|              | GGA-mBJ                   | 2.000            | 0.018  | 0.103  | 0.820 | 1.057 | 100   |
|              | Autres calculs<br>GGA[10] | 2.000            | 0.178  | 0.342  | 1.403 | 0.074 | /     |
| <b>NaCaC</b> | GGA                       | 0.999            | 0.004  | 0.033  | 0.652 | 0.308 | 52.37 |
|              | GGA-mBJ                   | 1.000            | -0.005 | -0.001 | 0.825 | 0.180 | 100   |
|              | Autres calculs<br>GGA[11] | 1.0              | 0.06   | 0.10   | 0.85  | -0.01 | /     |

**Tableau III.6.a** : les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en magnéton de bohr ( $\mu_B$ ) pour les alliages LiCaB, LiCaC, NaCaB et NaCaC.

|              |                                  | $m_{\text{tot}}$ | $m_x$   | $m_y$   | $m_z$  | $m_I$   | P%  |
|--------------|----------------------------------|------------------|---------|---------|--------|---------|-----|
| <b>LiSrB</b> | GGA                              | 2.0000           | 0.1062  | 0.1210  | 0.8907 | 0.8819  | 100 |
|              | GGA-mBJ                          | 2.0000           | 0.0813  | 0.1086  | 0.9897 | 0.8203  | 100 |
|              | Autres calculs<br>GGA [10]       | 2.000            | 0.319   | 0.355   | 1.251  | 0.073   | /   |
| <b>NaSrB</b> | GGA                              | 2.0009           | 0.0598  | 0.1349  | 1.0456 | 0.7604  | 100 |
|              | GGA-mBJ                          | 2.0000           | 0.0430  | 0.1170  | 1.1716 | 0.6682  | 100 |
|              | Autres calculs<br>GGA [10]       | 2.000            | 0.164   | 0.365   | 1.395  | 0.074   | /   |
| <b>KSrB</b>  | GGA                              | 2.0000           | 0.0555  | 0.1078  | 1.0502 | 0.7863  | 100 |
|              | GGA-mBJ                          | 2.0000           | 0.0428  | 0.0916  | 1.1839 | 0.6816  | 100 |
|              | Autres calculs<br>GGA [10]       | 2.000            | 0.210   | 0.355   | 1.441  | -0.007  | /   |
| <b>RbSrB</b> | GGA                              | 2.0000           | 0.05836 | 0.09886 | 1.0439 | 0.79890 | 100 |
|              | GGA-mBJ                          | 2.0000           | 0.04519 | 0.08455 | 1.1666 | 0.70369 | 100 |
|              | Autres calculs<br>GGA [17], [10] | 1.972            | 0.257   | 0.363   | 1.375  | -0.017  | /   |
|              |                                  | 2.0              | /       | /       | /      | /       | /   |

**Tableau III.6.b** : les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en magnéton de bohr ( $\mu_B$ ) pour les alliages LiSrB, NaSrB, KSrB et RbSrB.

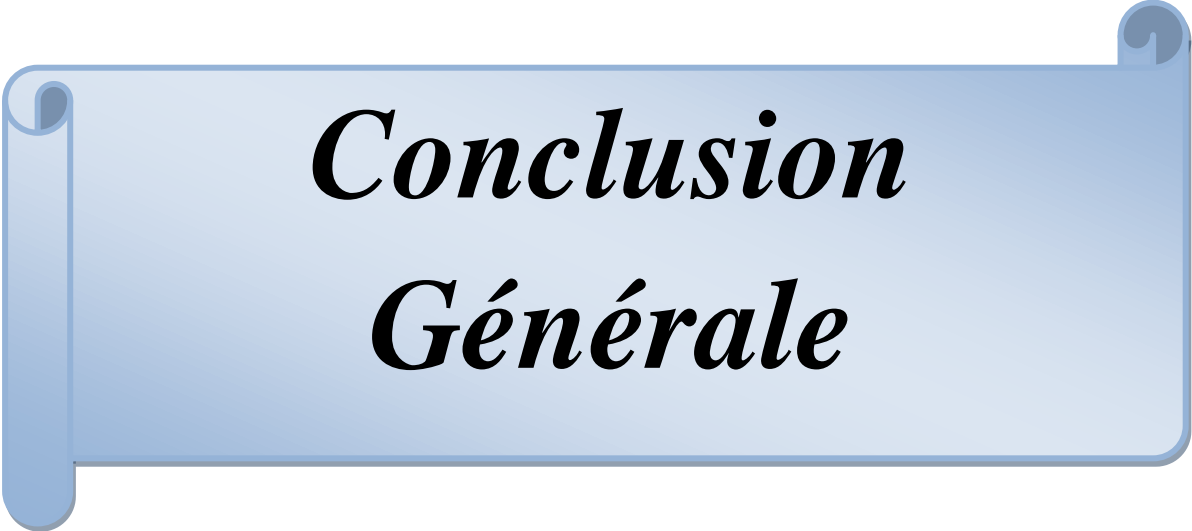
|              |                           | $m_{\text{tot}}$ | $m_x$   | $m_y$   | $m_z$  | $m_I$   | P%  |
|--------------|---------------------------|------------------|---------|---------|--------|---------|-----|
| <b>LiSrC</b> | GGA                       | 0.9975           | 0.0175  | 0.0413  | 0.7078 | 0.2307  | 100 |
|              | GGA-mBJ                   | 1.0000           | -0.0074 | 0.0169  | 0.8696 | 0.1208  | 100 |
| <b>NaSrC</b> | GGA                       | 0.9951           | 0.0027  | 0.0324  | 0.7752 | 0.1846  | 100 |
|              | GGA-mBJ                   | 1.0000           | -0.0153 | 0.0026  | 0.9717 | 0.0408  | 100 |
| <b>KSrC</b>  | GGA                       | 0.9937           | 0.0156  | 0.0201  | 0.8491 | 0.1088  | 100 |
|              | GGA-mBJ                   | 1.0000           | -0.0021 | -0.0171 | 1.0602 | -0.0410 | 100 |
| <b>RbSrC</b> | GGA                       | 0.9913           | 0.02019 | 0.01348 | 0.8583 | 0.09928 | 100 |
|              | GGA-mBJ                   | 1.0000           | 0.00571 | -0.0222 | 1.0708 | -0.0543 | 100 |
|              | Autres calculs<br>GGA[12] | 1.00             | 0.02    | 0.04    | 0.93   | 0.01    | /   |

**Tableau III.6.c** : les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en magnéton de bohr ( $\mu_B$ ) pour les alliages LiSrC, NaSrC, KSrC et RbSrC.

## Références :

- [1] J.L. Moran-Lopez, R. Rodriguez-Alba, F. Aguila-Granja, J. Magn. Magn. Mater. 131, 417 (1994).
- [2] Tanja Graf, Claudia Felser, Stuart S.P. Parkin, Prog. Solid State Chem. 39, 1 (2011).
- [3] F. Casper, T. Graf, S. Chadov, B. Balke, C. Felser, Semicond. Sci. Technol. 27, 063001(2012).
- [4] P.Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D.Kvasnicand G. Luitz, Wien2k, an augmented Plane-wave+ local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria) (2001).
- [5] B. Amrani / Superlattices and Microstructures, B 40, 65–76 (2006).
- [6] R.W. Godby, M. Schlüter, and L. J. Sham. *Phys. Rev. Lett.*, 56, 2415 (1986).
- [7] J.P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, *Phys. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [8] A. D. Becke, and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124, 221101 (2006).
- [9] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30, 5390, 1944.
- [10] R. Umamaheswari, M. Yogeswari, G. Kalpana, *J. Magn. Magn. Mater.* **350**, 167–173 (2014).
- [11] R. Umamaheswari, D. Vijayalakshmi, G. Kalpana, *Physica B* **448**, 256–259 (2014).
- [12] H. Rozale, A. Amar, A. Lakdja, A. Moukadem, A. Chahed, *J. Magn. Magn. Mater.* **336**, 83-87 (2013)
- [13] Mukhtar Ahmad, Naeemullah, G. Murtaza, R. Khenata, S. Bin Omran, A. Bouhemadou, *J. Magn. Magn. Mater.* **377**, 204-210 (2015)
- [14] S. Kervan, N. Kervan, *Intermetallics* **46**, 45 (2014) .
- [15] B. Xu, M.J. Zhang, *Magn. Magn. Mater.* **323**, 939 (2011).
- [16] K.L. Yao, G.Y. Gao, Z.L. Liu, L. Zhu, *Solid State Commun.* 133, 301 (2005).

[17] R. Umamaheswari, thèse « STRUCTURAL, ELECTRONIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF XYZ (X = Li, Na, K AND Rb; Y = Mg, Ca, Sr AND Ba; Z = B, Al AND Ga) COMPOUNDS »



***Conclusion  
Générale***

## Conclusion

Ce mémoire contribue à expliquer le statut des calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité et cela par la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2K. Les simulations de type ab-initio pouvaient venir compléter, voire même se substituer aux données expérimentales. Les calculs théoriques sont en mesure d'apporter un appui à l'expérience en confirmant des hypothèses ou en apportant une interprétation fondamentale à un phénomène concret.

En premier temps on a porté notre attention sur la stabilité structurale des composés semi-Heusler XYZ ( $X=Li, Na, K$  et  $Rb$  ;  $Y=Ca$  et  $Sr$ ;  $Z=B$  et  $C$ ), les résultats ont montré que la structure type1 à l'état ferromagnétique, ainsi que on a déterminé à partir d'une optimisation et un self consistent les paramètres de l'état fondamentale de nos composés, tels que le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa dérivé  $B'$  et bien sûr l'énergie minimale dont on utilisée pour déterminer l'enthalpie de formation ainsi que la température de Curie.

En ce qui concerne l'enthalpie ou bien l'énergie de formation des composés semi-Heusler les valeurs obtenues sont négatifs ce qui confirme les stabilités de nos composés tandis que pour les valeurs de température de Curie il n'y a pas de concordance entre tous les valeurs des composés étudiés; ce qui se traduit par des valeurs qui n'ont aucune relation ni avec la masse atomique ni avec l'enthalpie de chaque élément du composé étudié par-contre ils ont une relation avec les moments magnétiques .

A partir du paramètre du réseau obtenu ont calculé en utilisant les approximations GGA et GGA+mbj les propriétés magnétique et les propriétés électronique dont les structures de bande et densités d'état des composés étudiés.

D'après les résultats nous pouvons noter que l'approximation GGA+mBJ a amélioré les valeurs de la polarisation et les gaps énergétiques, La demi-métallicité est claire dans le cas des composés étudié par la GGA+mBJ dont la structure de bande des spins majoritaires a un comportement d'un semi-conducteur complet avec un gap demi-métal. Les densités d'états partielles (PDOS) obtenues montrent que les états d'énergie pour les densités de spin up et spin down sont dû à une hybridation sp.

Pour confirmé le phénomène HMF dans les composés semi-Heusler on déterminé les moments magnétiques et ils sont des moments entiers pour tous nos composés étudiés et on a calculé la polarisation et cela on utilisant les énergies aux niveaux de Fermie, et elle est de 100% pour tous nos composés ce qui confirme le phénomène HMF pour les semi-Heusler (moment magnétique entier + une polarisation égale à 100%)

Toutes ces propriétés prédisposent les composés semi-Heusler dans une gamme très importante pour les applications électroniques telles que la technologie des semiconducteurs et la spintronique tels que la magnéto-résistance tunnel (TMR) et la magnéto-résistance géante (GMR) ainsi que les applications électromécaniques.

# **Publications et Communications**

# Half-Metallicity Ferromagnetism in Half-Heusler XCaZ (X = Li, Na; Z = B, C) compounds: an Ab Initio Calculation

Radjaa Benabboun<sup>1,2</sup> · Dalila Mesri<sup>2</sup> · Abdelkader Tadjer<sup>1</sup> · Abdelaziz Lakdja<sup>2</sup> · Omar Benhelal<sup>2</sup>

Received: 4 April 2015 / Accepted: 11 May 2015  
© Springer Science+Business Media New York 2015

**Abstract** The search for ferromagnetic semiconductors and stable half-metallic ferromagnets remains a high priority in solid-state physics. A general understanding of structure–property relationships is a necessary prerequisite for the design of new materials. In this study, the band structures and magnetic properties of the form XCaZ (Y = Ca) compounds in the half-Heusler structure have been calculated with the full-potential linear augmented plane wave (FP-LAPW) method within the spin density functional theory. The calculations reveal that the nonmagnetic element can induce stable ferromagnetic state in alkaline metals. The most stable atomic arrangement is when XCaZ occupy the (0, 0, 0), (1/4, 1/4, 1/4) and (3/4, 3/4, 3/4) positions. For the majority spin channel the Fermi level is located in the band gap, and for the minority spin there is no energy gap around the Fermi level, which gives a direct evidence of the half-metallic behavior.

**Keywords** FP-LAPW · Half-Heusler compounds · Half metallic · Ferromagnetic

## 1 Introduction

The rapid development of spintronics [1, 2] gets much attention in recent years. Widely possible applications such as

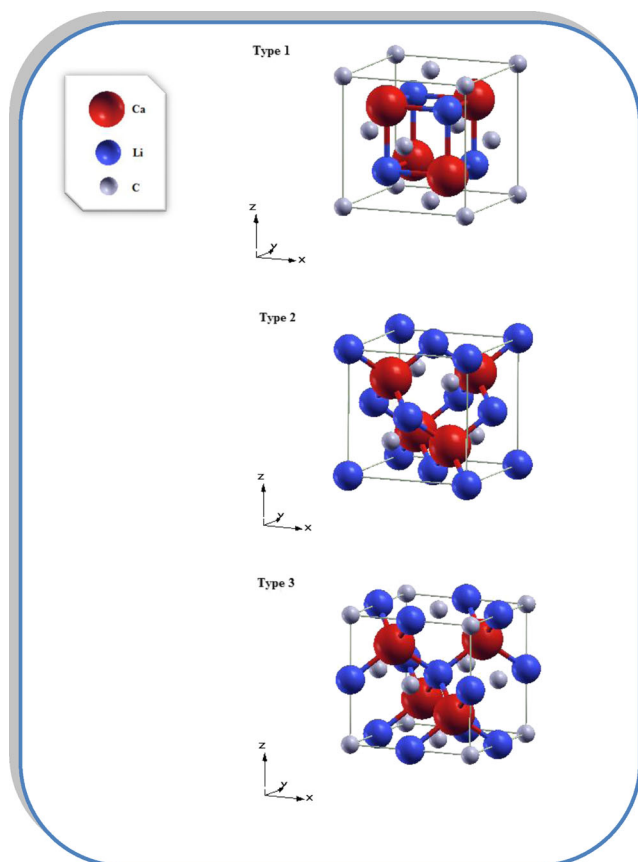
single spin electron sources and spin injectors have been envisaged [3, 4]. One key ingredient for spintronics is the source of the spin-polarized charge carriers. In this quest of materials, Heusler compounds are a remarkable class of intermetallic materials with 1:1:1 (often called half-Heusler) or 2:1:1 composition comprising more than 1500 members. Today, more than a century after their discovery by Fritz Heusler, they are still a field of active research. New properties and potential fields of applications emerge constantly; the prediction of topological insulators is the most recent example. Surprisingly, the properties of many Heusler compounds can easily be predicted by the valence electron count. The wide range of their multifunctional properties is also reflected in extraordinary magneto-optical, magnetoelectronic, and magnetocaloric properties. The most prominent example is the combination of magnetism and exceptional transport properties in spintronic devices [5]. An ideal choice is the half-metallic materials, including half-metallic ferromagnets (HMFs) and half-metallic anti-ferromagnets. The magnitude of the room temperature spin polarization of ferromagnetic materials is a key property for their application in spin transport-based electronics.<sup>1</sup> Values close to 100 % were observed for the metastable CrO<sub>2</sub> [6] and for Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [7], but these materials did not allow for large spin transport effects and are not compatible with applications. Thus, intermetallic Heusler compounds [4] with their predicted half-metallic properties, that is, 100 % spin polarization at the Fermi energy, moved into the focus of interest. In addition to being interesting for applications, intermetallic Heusler materials are a test for modern band structure calculations for materials with electronic correlations of moderate strength [8]. By means of various band structure

✉ Abdelkader Tadjer  
atadjer@gmail.com

<sup>1</sup> Modelling and Simulation in Materials Science Laboratory, Physics Department, Djillali Liabes University of Sidi-Bel-Abbès, Sidi-Bel-Abbès, 22000, Algeria

<sup>2</sup> Condensed Matter and Sustainable Development Laboratory, Physics Department, University of Sidi-Bel-Abbès, Sidi-Bel-Abbès, 22000, Algeria

<sup>1</sup><http://www.nature.com/ncomms/2014/140530/ncomms4974/full/ncomms4974.html#ref1>



**Fig. 1** Crystal structure of the three arrangements within the half-Heusler compounds XCaZ noted type (1), type (2) and type (3)

methods, many Heusler compounds have been predicted to be 100 % spin polarized. All the half-metallic materials have a common character in their energy bands; they are semiconductor-like in one spin direction at the Fermi level whereas the other spin is strongly metallic, which results in a complete (100 %) spin polarization of the conduction electrons at the Fermi level. The first materials that were theoretically predicted to be a half-metallic ferromagnet from the electronic band structure calculations were the  $C1_b$ -type half-Heusler alloys, NiMnSb, and PtMnSb by de Groot et al. [9].

The HMFs were first discovered by theoretical band structure calculations for half-Heusler alloy NiMnSb [9].

At the origin of these phenomena are the reduced dimensionality and the enhanced role of the surfaces or boundaries in the final properties of the system. Together with its inherent fundamental interest, this has important technological consequences, auspicing the birth of new technologies [9, 10]. Special attention is devoted to magnetic low dimensional structures, in particular as sources of spin current in the emerging field of spintronics [11]. Then much investigation has been put on both half- and full-Heusler alloys [9, 10]. For the so-called half-metallic antiferromagnet, its magnetic properties are unique. It has ferrimagnetic coupling with completely compensated magnetic moment and 100 % spin polarization at the Fermi level. So, it has an advantage for some technical applications, for it is nonmagnetic and not easy to be affected by external magnetic fields [12, 13]. In 1991, de Groot [12] predicted MnCrSb with half-Heusler alloy structure to be a half-metallic antiferromagnet. Later, similar Heusler alloy [14]  $Fe_8MnV_7Sb_7In$  and  $Mn_3Ga$  have also been predicted by band structure calculation. However, these alloys are difficult to be synthesized with its stoichiometric form. Spin polarization in systems without transition metal attracts increasing research as potential materials in the spintronics new paradigm. Lately, it has been possible to grow binary CrAs in the zinc-blende (ZB) structure epitaxially on GaAs; this compound was found to be half metallic, both by experiment and by relevant calculations [15] It has also the great advantage of a high Curie temperature  $T_C$ , around 400 K [16]. Several works were focused on alkali and alkaline earth metal with C, N, and S [17] in various structures and predicted the existence of half metallicity. This new class of materials is known as *sp* or *d* HM materials.

In this paper we use first principles calculations based on the density functional theory (DFT) full-potential linear augmented plane wave (FP-LAPW) framework to predict structural, electronic and magnetic properties of the so-called *sp* or *d* HM alkali metals LiCaB, LiCaC, NaCaB and NaCaC.

## 2 Computational Method

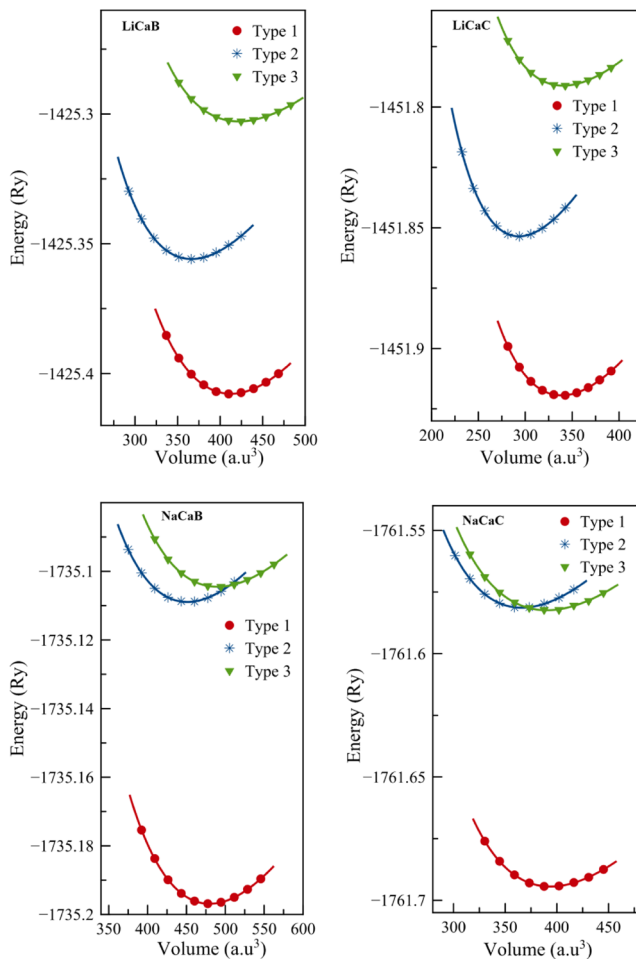
The calculations of the present study of the alloy XCaZ ( $X = Li$  and  $Na$ ;  $Z = B$  and  $C$ ) are performed in the frame-

**Table 1** Wyckoff positions among the three atomic arrangements along with the predicted magnetic ground state

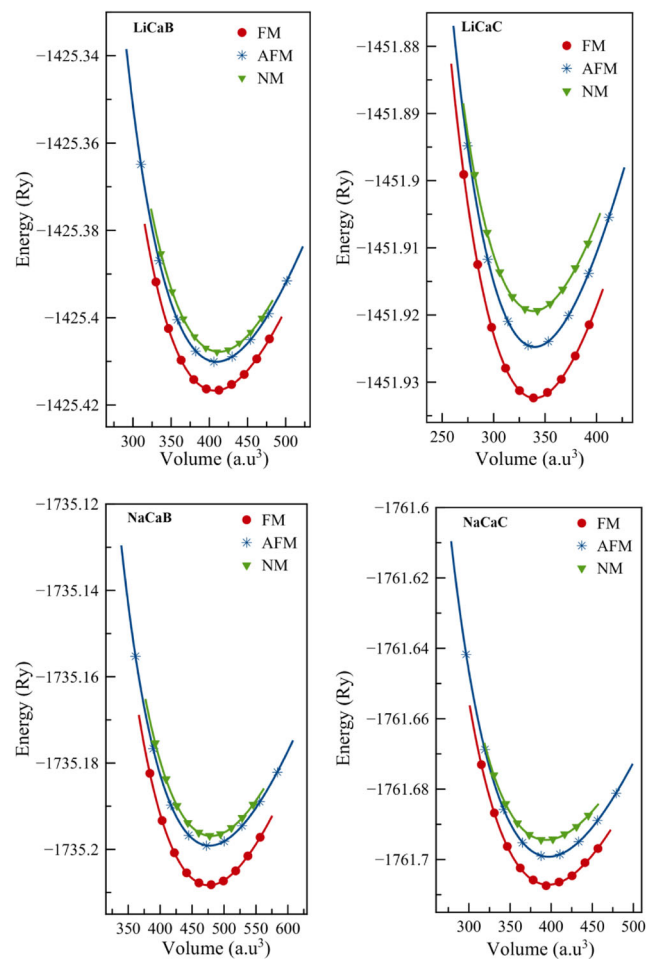
|        | $X_{\text{position}}$ | $Ca_{\text{position}}$ | $Z_{\text{position}}$ | Magnetic ground state |
|--------|-----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Type 1 | $4c (1/4, 1/4, 1/4)$  | $4d (3/4, 3/4, 3/4)$   | $4a (0, 0, 0)$        | NM                    |
| Type 2 | $4a (0, 0, 0)$        | $4d (3/4, 3/4, 3/4)$   | $4c (1/4, 1/4, 1/4)$  | NM                    |
| Type 3 | $4b (1/2, 1/2, 1/2)$  | $4d (3/4, 3/4, 3/4)$   | $4a (0, 0, 0)$        | NM                    |

work of the density functional theory (DFT) [18, 19]. The electronic structure of the four compounds were carried out using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW + lo) method based on the local spin density approximation method as implemented in the WIEN2k package [20]. We adopt the generalized gradient approximation (GGA) in the scheme of Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [21] and generalized gradient approximation plus modified Becke and Johnson potential [22] (GGA + mBJ) exchange correlation potential in order to investigate the electronic and half-metallic ferromagnetic properties of the XCaZ compounds [23–25]. Seventy-two k points are employed in the irreducible Brillouin zone. The self-consistent calculation stops as the charge density deviation is less than 0.01 meV/a.u. and the total energy deviation is better than 0.1 mRy per cell. The density plane wave cutoff is  $R_{\text{MT}}k_{\text{max}} = 8.0$ . The electron states were treated

in a scalar relativistic approximation. Using the energy eigenvalues and eigenvectors at these points, the density of states (DOS) was determined by the tetrahedral integration method [26]. The half-Heusler alloys XCaZ crystallize in the face centered cubic (fcc) structure with one formula unit per primitive cell. The space group is  $F4-3m$ . In this study, Li and Na represent the X atom, Ca represents the atom Y while B and C represent the Z atom, respectively. The site preference in half-Heusler alloys has been studied and it is found that the conventional stable structure is that the Ca and Z atoms locate at (0, 0, 0) and (1/2 1/2 1/2) sites and form the rock salt structure while the X atom locates in the octahedral coordinated pocket, at one of the cube center site (1/4 1/4, 1/4) leaving the other site (3/4 3/4, 3/4) unoccupied (see Fig. 1). The crystals with different configurations as XCaZ, ZCaX and CaXZ have been investigated and the configuration with more valence electrons at X site is found



**Fig. 2** Total energy as a function of volume in the three atomic arrangements type (1), type (2) and type (3). The curves correspond to the FM state and origin of the total energy has been shifted to the energy minimum point of type (1) structure



**Fig. 3** Total energy as a function of volume in the three magnetic states FM, AFM and NM. The curves correspond to the type (1) structure and the origin of the total energy has been shifted to the energy minimum point of FM state

to be lowest in energy [27]. In XCaZ structure, the X atom has four Ca atoms and four Z atoms as nearest neighbors whereas Ca and Z atoms have only four X atoms in their nearest neighbor coordination.

### 3 Results and Discussion

#### 3.1 Structural Properties

First, it is necessary to define the correct arrangement of the atomic positions in the crystal [28, 29]. In the half-Heusler  $C1_b$  structure, the XCaZ adopts three possible arrangements namely type (1), type (2), and type (3) as shown in Table 1. The total energy calculation reveals that all the four compounds are having their lowest energy in type (1) rather than type (2) or (3) as calculated and shown in Fig. 2. To check with which type of structure the XCaZ ( $X = \text{Li}$  and  $\text{Na}$ ,  $Y = \text{Ca}$ ;  $Z = \text{B}$  and  $\text{C}$ ) does have the ferromagnetic ground state, we perform the total energy calculations for all compounds in the ferromagnetic, nonmagnetic, and antiferromagnetic configurations. Figure 3 shows the total energy as a function of the volume at different atomic arrangements and spin polarization ground state configurations, respectively. The calculated results indicate that the type (1) arrangement is found to be energetically more favorable with a ferromagnetic (FM) ground state for all compounds XCaZ ( $X = \text{Li}$  and  $\text{Na}$ ;  $Z = \text{B}$  and  $\text{C}$ ). The calculated total energies versus volume are fitted to the empirical Murnaghan's equation of state [30] to determine the ground state properties. In the ferromagnetic state, the computed lattice parameters are underestimated by about 1 %, bulk modu-

lus is underestimated to about 1.2 % as is its first derivative for GGA. The obtained results are given in Table 2, and it shows that the lattice parameters increase with decreasing atomic number of X and Z atoms in the formula as a consequence the bulk modulus increases, yielding weaker hybridization between the atoms [26–28]. In order to study stability of these hypothetical compounds, formation energies ( $\Delta H$ ) are calculated and the values are given in Table 1. The negative value of the formation energy indicates that these compounds will not decompose once they have been formed.

#### 3.2 Electronic and Magnetic Properties

In this section, we discuss the electronic and magnetic properties that collectively form the XCaZ ( $X = \text{Li}$  and  $\text{Na}$ ,  $Z = \text{B}$  and  $\text{C}$ ) half-Heusler compounds. The band structures are calculated and presented in Fig. 4. The general shape gives a half-metallic character due to the bands at the Fermi level in the minority spins consistent with the discovery of Wu et al. [31]. The semiconducting channel, in the majority spin, exhibits an indirect transition between the upper valence band and the lower conduction band at X except for the LiCaC compound which exhibits a direct transition between the upper valence band at X and the lower conduction band at X.

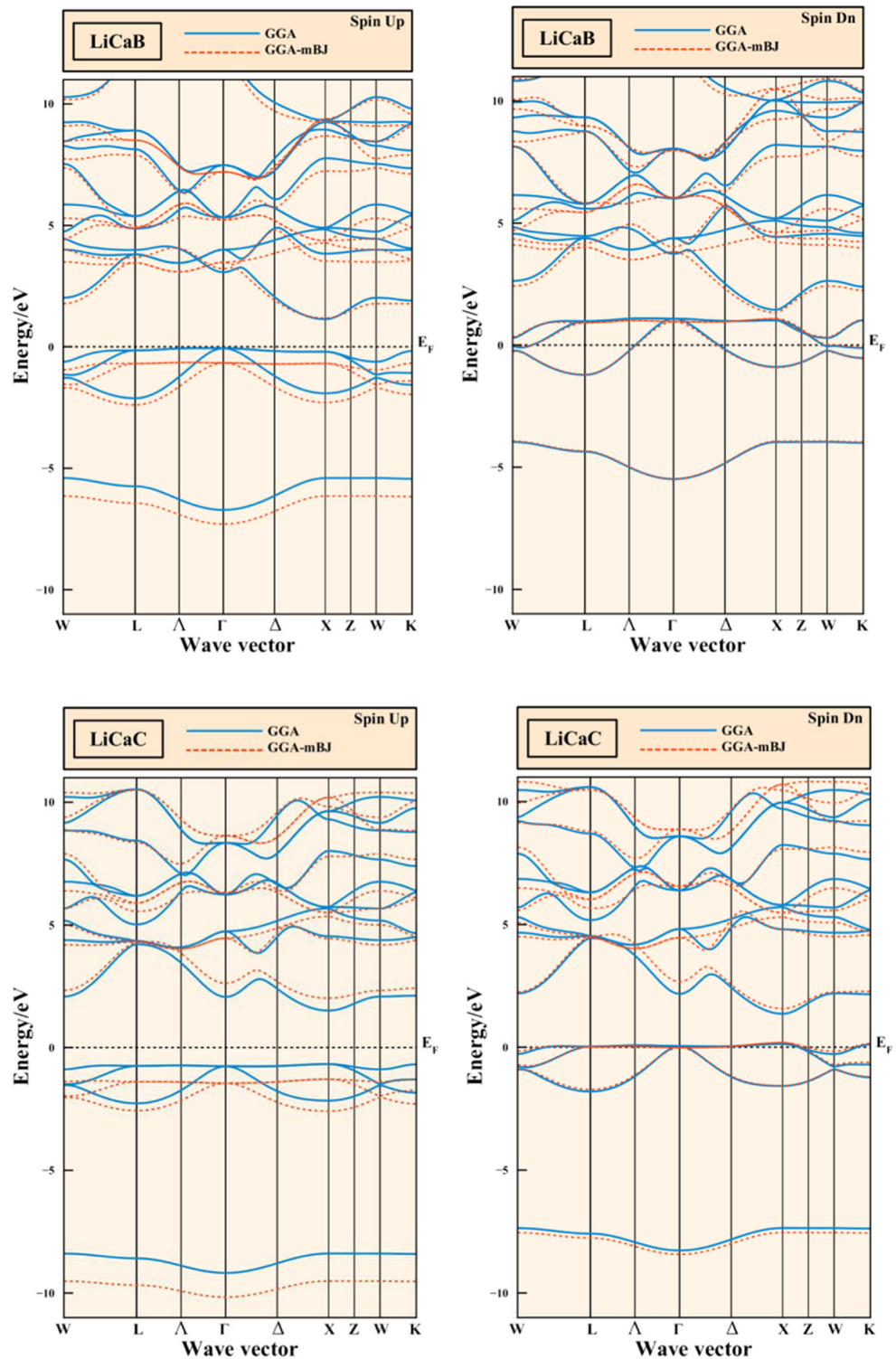
In this part of the discussion we compare also the obtained results by the GGA and mBJ-GGA. First, we must note that the mBJ approximation affects only the band calculations. The band structures are calculated and presented in Fig. 4. The GGA band structures of the FM compounds are plotted along with those of mBJ-GGA, (in dotted line),

**Table 2** Summary of the physical properties of the three XCaZ compounds

|       | $V_{\text{XC}}$ | $a$   | $B$    | $E_{\text{AFM-FM}}$ | $E_{\text{g}}$ | $E_{\text{HM}}$ | Band transition                 | $m_{\text{tot}}$ | $m_{\text{x}}$ | $m_{\text{Ca}}$ | $m_{\text{Z}}$ | $m_{\text{I}}$ | Enthalpy |
|-------|-----------------|-------|--------|---------------------|----------------|-----------------|---------------------------------|------------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------|
| LiCaB | GGA             | 6.226 | 35.552 | 89.940              | 1.198          | 0.056           | $\Lambda \rightarrow \text{X}$  | 2.003            | 0.073          | 0.127           | 0.730          | 1.072          | 3.401    |
|       | mBJ-GGA         | –     | –      | –                   | 1.836          | 0.646           | $\Lambda \rightarrow \text{X}$  | 2.000            | 0.056          | 0.118           | 0.803          | 1.021          | –        |
|       | Other work [34] | 6.009 | 41     | /                   | 1.282          | 0.072           | /                               | 2.000            | 0.264          | 0.327           | 1.319          | 0.087          |          |
| LiCaC | GGA             | 5.862 | 48.451 | 103.539             | 2.188          | 0.673           | $\text{X} \rightarrow \text{X}$ | 0.997            | 0.013          | 0.046           | 0.642          | 0.294          | 3.904    |
|       | mBJ-GGA         | –     | –      | –                   | 3.307          | 1.288           | $\text{X} \rightarrow \text{X}$ | 1.000            | –0.003         | 0.017           | 0.783          | 0.202          | –        |
|       | Other work [26] | 5.66  | 55     | /                   | 2.27           | 0.53            | $\text{X} \rightarrow \text{X}$ | 1.0              | 0.07           | 0.11            | 0.82           | –0.01          |          |
| NaCaB | GGA             | 6.558 | 30.31  | 124.988             | 1.099          | 0.091           | $\text{W} \rightarrow \text{X}$ | 1.999            | 0.027          | 0.116           | 0.731          | 1.125          | 2.911    |
|       | mBJ-GGA         | –     | –      | –                   | 1.842          | 1.842           | $\text{K} \rightarrow \text{X}$ | 2.000            | 0.018          | 0.103           | 0.820          | 1.057          | –        |
|       | Other work [34] | 6.322 | 37     | /                   | 1.047          | 0.021           | /                               | 2.000            | 0.178          | 0.342           | 1.403          | 0.074          |          |
| NaCaC | GGA             | 6.170 | 41.252 | 108.328             | 1.768          | 0.640           | $\text{X} \rightarrow \Gamma$   | 0.999            | 0.004          | 0.033           | 0.652          | 0.308          | 3.224    |
|       | mBJ-GGA         | –     | –      | –                   | 3.221          | 1.348           | $\text{X} \rightarrow \Gamma$   | 1.000            | –0.005         | –0.001          | 0.825          | 0.180          | –        |
|       | Other work [26] | 5.97  | 52     | /                   | 2.0            | 0.48            | $\text{X} \rightarrow \text{X}$ | 1.0              | 0.06           | 0.10            | 0.85           | –0.01          |          |

The exchange correlation potential used  $V_{\text{XC}}$ , the lattice constant  $a$  (in Å), the bulk modulus  $B$  (in GPa) the energy difference between the AFM and FM state  $E_{\text{AFM-FM}}$  (in meV), the virtual semiconducting gap  $E_{\text{g}}$  (in eV), and the half-metallic gap  $E_{\text{HM}}$  (in eV), the total and local magnetic moments ( $\mu_{\text{B}}$ ), and the formation energy (enthalpy) in eV

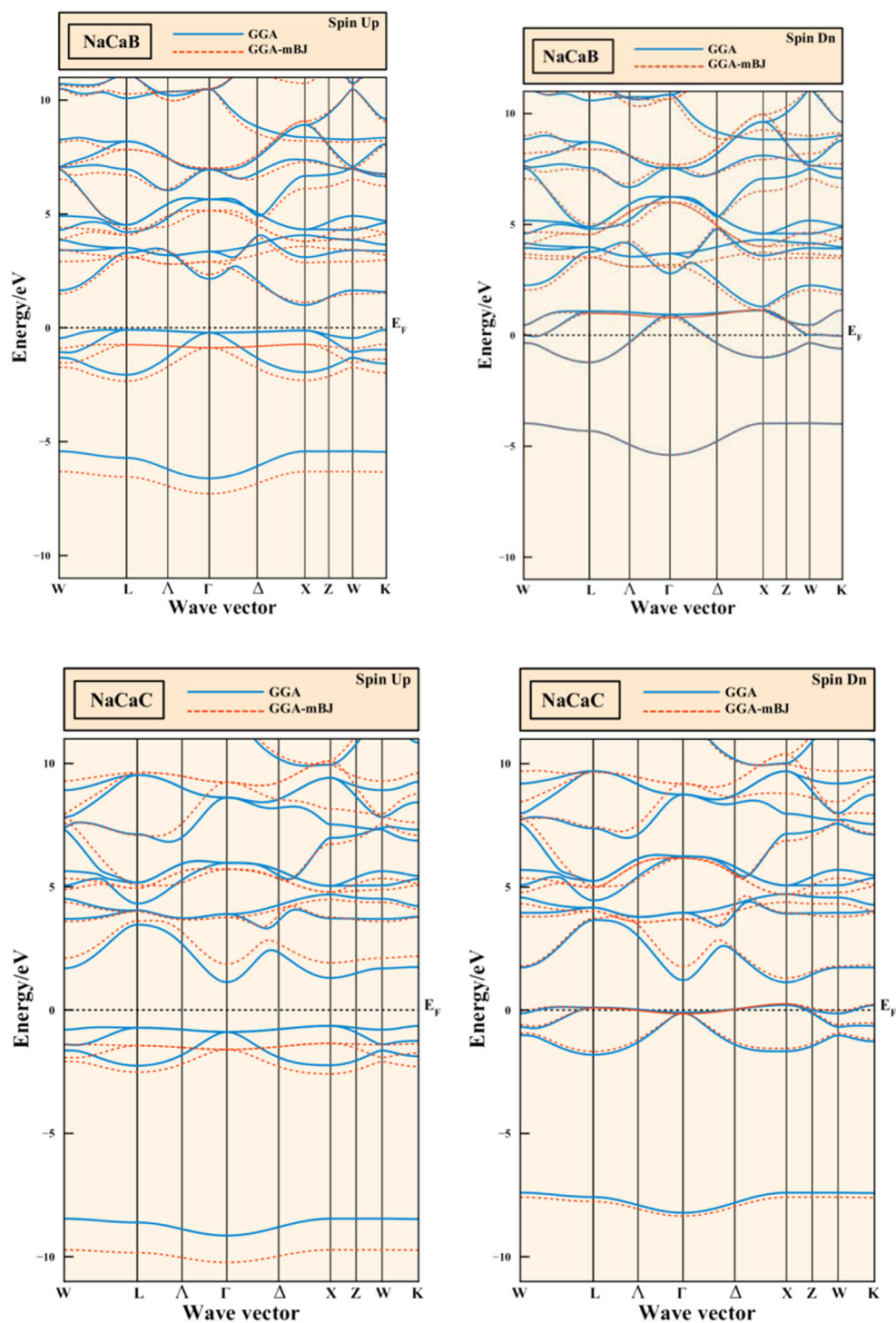
**Fig. 4** Band structure of ferromagnetic XCaZ at the equilibrium lattice constant in the type (1) structure. GGA and mBJ-GGA band structures are shown in *solid* and *dotted lines*, respectively. Majority and minority spins are shown in the *left* and *right panel*, respectively. The Fermi level is set to zero



for comparison, the magnetic moment in *sp* half metals is due to the polarization of *p* electrons at the Fermi level which gives an integer magnetic moment. The GGA band structures obtained for the XCaZ half-Heusler compounds give a half-metallic behavior due to the bands at the Fermi

level in the minority spin, exclusively originating from the X-*p* states. The calculated magnetic moments show integer value of 2 for LiCaB, whereas for LiCaC, NaCaB and NaCaC we find 0.99, 1.99 and 0.99, respectively. The half-metallic gap  $E_{HM}$  [23–25] which is the minimum energy for

Fig. 4 continued



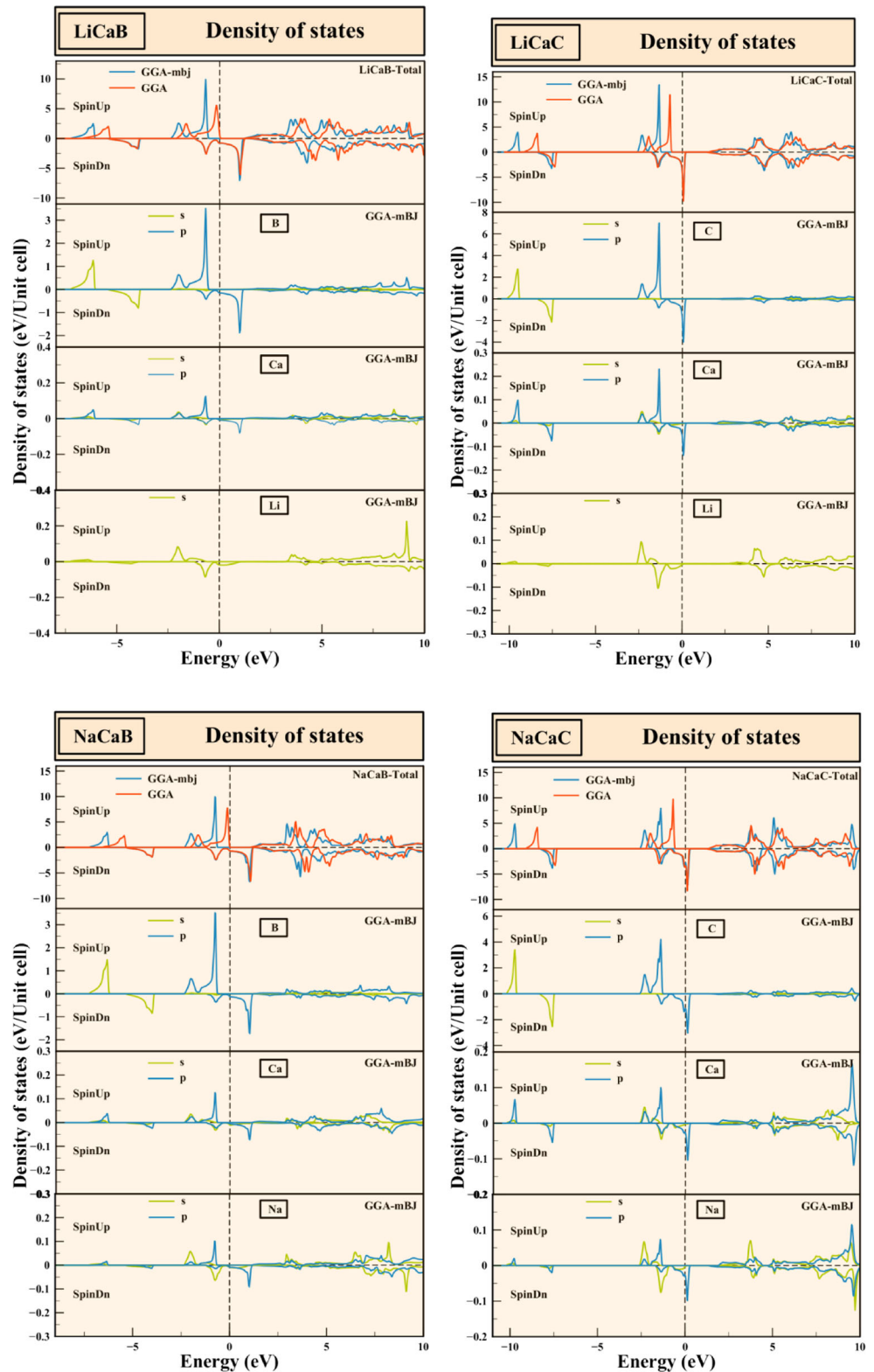
the electron to change the spin, can be estimated to be of an almost negligible value in LiCaB and NaCaB as it takes the values of 0.06 and 0.09 eV respectively while it has a relatively significant value in NaCaC and LiCaC of 0.67 and 0.64 eV respectively when using GGA calculation. These results, when we perform mBJ–GGA band calculations are modified as seen in Fig. 4, we see that the valence bands are

shifted downward, whereas the conduction bands are shifted upwards and the gaps modified as follows: (0.646 eV) and (0.714 eV) for LiCaB and NaCaB respectively and relatively large gaps of 1.288 and 1.348 eV for LiCaC and NaCaC, respectively. To explain more the magnetic properties, we have also calculated the total and partial density of states for all compounds using both GGA and mBJ–GGA which are

displayed in Fig. 5. The difference between the two approximations is seen practically in the majority spin, the shift is more visible in the conduction bands of the minority spin.

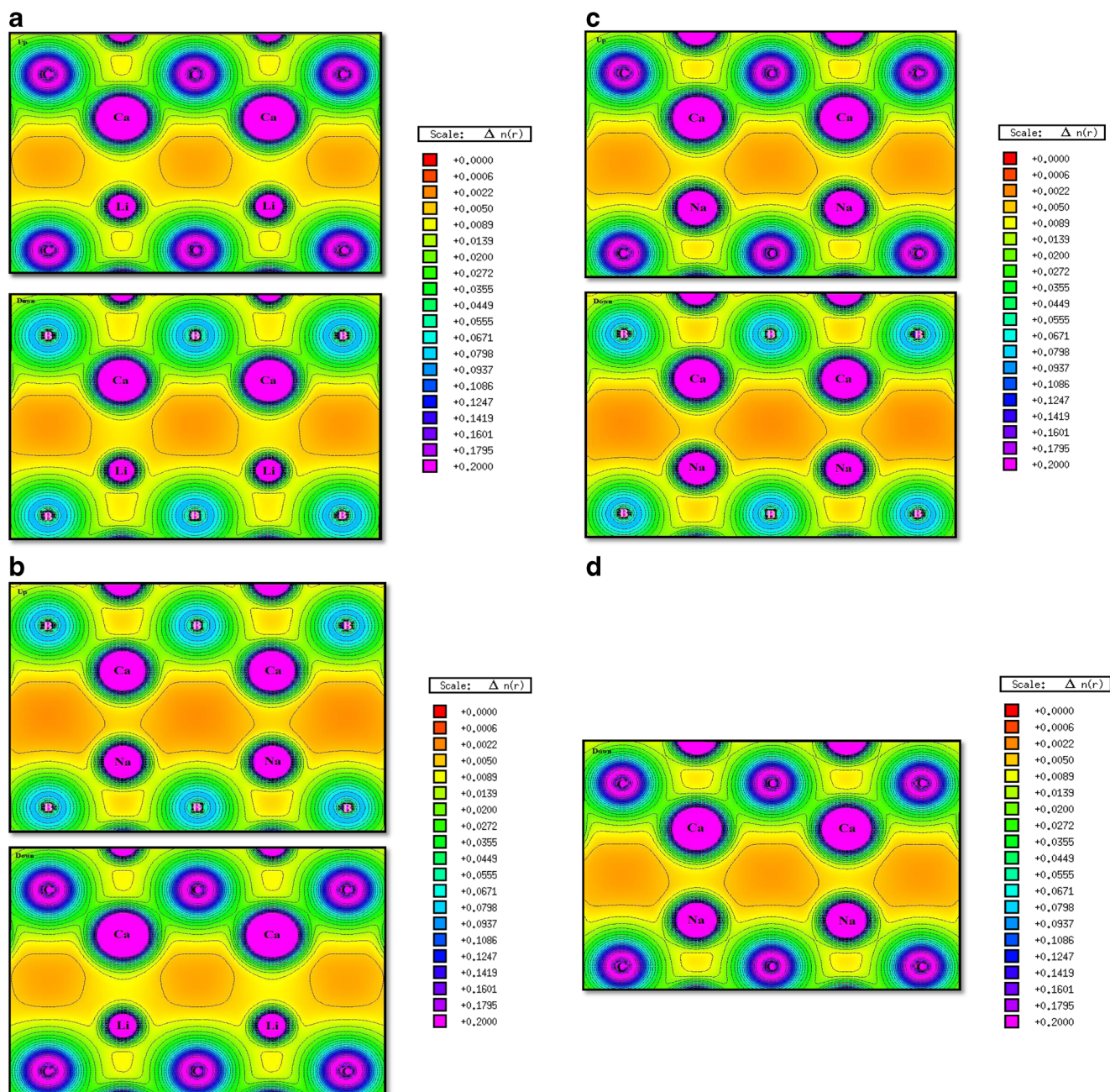
The top of the valence bands arises from the hybridization of Z-p (Y = B, C) states and Y-p (Ca) states. Half-metallic ferromagnetism property of the compounds LiCaB, NaCaB,

**Fig. 5** Total and orbital spin density of states (DOSs) of ferromagnetic XCaZ at the equilibrium lattice constant in the type (1) structure. GGA and mBJ-GGA spin DOSs are shown in *solid* and *dotted* lines, respectively. The Fermi level is set to zero



LiCaC, and NaCaC has been confirmed from the integer value of total magnetic moment of  $1.00 \mu_B$  ( $Z = C$ ) and  $2.00 \mu_B$  ( $Z = B$ ) per formula unit. In other words, these compounds exhibit 100 % spin polarization around the Fermi level at their equilibrium volume. From the partial magnetic moment, it can be observed that the main contribution

comes from the Z (B, C) atoms, whereas the moments from other atoms are small. A possible way to produce a band gap in the overall band structure is by introducing covalence as we see in Fig. 6a–d. In the abovementioned compounds, HMF is mainly induced by spin polarization of  $2p$  states of B and C slightly hybridized with ( $p$ )  $d$ -like states of



**Fig. 6** **a** Contour plot of the majority spin electron charge density of the LiCaB compounds at the equilibrium lattice constant in the type (1) structure in the (110) plane. **b** Contour plot of the majority-spin electron charge density of the LiCaC compounds at the equilibrium lattice constant in the type (1) structure in the (110) plane. **c** Contour plot of

the majority-spin electron charge density of the NaCaB compounds at the equilibrium lattice constant in the type (1) structure in the (110) plane. **d** Contour plot of the majority spin electron charge density of the NaCaC compounds at the equilibrium lattice constant in the type (1) structure in the (110) plane

Ca, this *p*-*d* hybridization like is dictated by the tetrahedral environment, where each atom is surrounded by four atoms of the other species. States of the Ca atom can hybridize with the *p* states of the *sp* atom neighbors, forming bonding and antibonding hybrids. Although the Ca atom provides small magnetic moment to total magnetic moment, it plays an essential role in the origin of magnetism. It is interesting to study how the electronic state depends on electron localization especially for the *p* electrons [17, 32]. It has been reported that if the paramagnetic electronic structure supports an energy gap, then in the process of spin polarization, the half-metallic ferromagnetism may be stabilized depending on the relative position of the gap and the Fermi level [33]. We calculate the electronic structure for the four compounds by using the GGA alone and in the mBJ-GGA for the electronic exchange correlation functional. Figure 4 represents the calculated spin-resolved band structure of the compounds. One can see that all compounds remain half metallic. We also find that both valence band and conduction band shift to lower energy region with the modified scheme because of the Coulomb interaction and this modified scheme has a significant incidence on the gaps. Fig. 5 depicts the spin-polarized total density of states (DOS) of LiCaC, LiCaB, NaCaC and NaCaB at their respective equilibrium lattice constants. One can see that there is an energy gap around the Fermi level in the majority spin (spin-up) channel while the minority spin (spin-down) channel is metallic, that is to say, they exhibit a HM characteristic with 100 % spin polarization around the Fermi level. It comes out that all LiCaB, NaCaB, LiCaC and NaCaC are HM for the type (1) atomic arrangements in the half-Heusler structure, and it can be predicted that the half metallicity in all LiCaB, NaCaB, LiCaC and NaCaC can be preserved as the formation energies are favorable; the physical properties are related to the bonding nature, and the correct arrangement of the atomic positions in the crystal is necessary. We also performed charge density calculations to emphasize and evaluate the bonding character in these compounds; in Fig. 6a–d, we present the contour plots in the 110 plane of the valence charge densities of XCaZ (X = Li, Na; Z = B, C) compounds within the mBJ-GGA. These figures give an insight of the bonding nature taking place in these compounds, as we notice a slight covalent character is seen between the carbon (bore) atom and the calcium atom indicating a probable *p*-*d*-like hybridization. The charge distribution is similar around the Na atoms as it interacts with the neighboring C atom; we notice the slight covalent character; this covalent character is more pronounced with the lithium atom and carbon atom in (LiCaC) a characteristic of an *sp* hybridization; it is even more pronounced when it occurs for the Na atom and the C atom in the NaCaC compound. This effect has a direct incidence on the gaps in the majority spin.

## 4 Conclusion

To summarize, we have investigated the structural, electronic and magnetic properties of the four compounds of the form XCaZ (X = Li, Na; Z = B, C) with half-Heusler structure by using the first-principles DFT FPLAPW method implemented with the WIEN2k package. The most stable atomic arrangement, where XCaZ occupy the (0, 0, 0), (1/4, 1/4, 1/4) and (3/4, 3/4, 3/4) positions, with the most stable structure showing half metallicity with the small HM gaps in the GGA (mBJ-GGA) of 0.056 eV (0.646 eV) and 0.091 eV (0.714 eV) for LiCaB and NaCaB respectively and relatively large gaps 0.673 eV (1.288 eV) and 0.640 eV (1.348 eV) for LiCaC and NaCaC respectively; one could notice the effect of the modified BJ GGA has on the gaps; the shift is big but the overall character of the compounds remains. The calculated magnetic moment obtained are 2.0  $\mu_B$  and 1.99  $\mu_B$  per formula unit for both LiCaB and NaCaB, while it is 0.99  $\mu_B$  for LiCaC and NaCaC, it mainly originates from the C (B) atom. The compounds have been verified to be thermodynamically favorable by the negative values of the energies of formation and thus could not decompose once formed. First-principles calculations indicate that NaCaC, NaCaB, LiCaC, and LiCaB compounds are HMF. Analysis of these compounds that do not contain transition metal atoms shows that their magnetism derives from the spin polarization of the atomic *p* (anion) orbitals, which persists in the compounds of Ca due to its large atomic radii.

## References

1. Prinz, G.A.: Phys. Today **48**, 58 (1995)
2. Wolf, S.A., et al.: Science **294**, 1488 (2001)
3. Park, J.H., Vescovo, E., Kim, H.J., Kwon, C., Ramechsh, R., Venkatesan, T.: Nature **392**, 794 (1998)
4. Hashemifar, S.J., Kratzer, P., Scheffler, M.: Phys. Rev. Lett. **94**, 096402 (2005)
5. Graf, T., Felser, C., Parkin, S.S.P.: Prog. Sol. State Chem. **39**, 1–50 (2011)
6. Kamper, K.P., Schmitt, W., Güntherodt, G.: Phys. Rev. Lett. **59**, 2788–2791 (1987)
7. Dedkov, Y.S., Rüdiger, U., Güntherodt, G.: Phys. Rev. B **65**, 064417 (2002)
8. Katsnelson, M.I., et al.: Rev. Mod. Phys. **80**, 315–378 (2008)
9. de Groot, R.A., Mueller, F.M., Van Engen, P.G., Buschow, K.H.J.: Phys. Rev. Lett. **50**, 2024 (1983)
10. Prinz, G.A.: Science **282**, 1660 (1998)
11. Zhang, M., Dai, X.F., Hu, H.N., Liu, G.D., Cui, Y.T., Liu, Z.H., Chen, J.L., Wang, J.L., Wu, G.H.: J. Phys. Condens. Matter **15**, 7891 (2003)
12. de Groot, R.A.: Physica B **172**, 45 (1991)
13. Van Leuken, H., de Groot, R.A.: Phys. Rev. Lett. **74**, 1171 (1995)
14. Wurmehl, S., Kandpal, H.C., Fecher, G.H., Felser, C.: J. Phys. Condens. Matter **18**, 6171 (2006)

15. Akinaga, H., Manago, T., Shirai, M.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L1118 (2000)
16. Mizuguchi, M., Akinaga, H., Manago, T., Ono, K., Oshima, M., Shirai, M.: *J. Magn. Magn. Mater.* **239**, 269 (2002)
17. Dong, S., Zhao, H.: *Appl. Phys. Lett.* **98**, 182501 (2011)
18. Hohenberg, P., Kohn, W.: *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964)
19. Kohn, W., Sham, L.J.: *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965)
20. Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., Luitz, J.: WIEN2k, an Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Vienna University of Technology, Vienna (2001)
21. Perdew, J.P., Burke, S., Ernzerhof, M.: *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996)
22. Rath, J., Freeman, A.J.: *Phys. Rev. B* **11**, 2109 (1975)
23. Gao, G.Y., Yao, K.L., Sasioglu, E., Sandratskii, L.M., Liu, Z.L., Jiang, J.L.: *Phys. Rev. B* **75**, 174442 (2007)
24. Gao, G.Y., Yao, K.L.: *Appl. Phys. Lett.* **91**, 082512 (2007)
25. Gao, G.Y., Yao, K.L., Li, N.: *J. Phys. Condens. Matter* **23**, 075501 (2011)
26. Umamaheswari, R., Vijayalakshmi, D., Kalpana, G.: *Physica B* **448**, 256–259 (2014)
27. Kervan, S., Kervan, N.: *Intermetallics* **46**, 45 (2014)
28. Xu, B., Zhang, M.J.: *Magn. Magn. Mater.* **323**, 939 (2011)
29. Gao, G.Y., Yao, K.L., Li, N.: *J. Phys. Condens. Matter* **23**, 075501 (2011)
30. Murnaghan, F.D.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 244 (1944)
31. Wu, R.Q., Peng, G.W., Liu, L., Feng, Y.P.: *Appl. Phys. Lett.* **89**, 082504 (2006)
32. Li, Y., Yu, J.: *Phys. Rev. B* **78**, 165203 (2008)
33. Nanda, B.R.K., Dasgupta, I.: *Comput. Mater. Sci.* **36**, 96 (2006)
34. Umamaheswari, R., Yogeswari, M., Kalpana G.: *J. Magn. Magn. Mater.* **350**, 167–173 (2014)

## Half Metallicity Ferromagnetism in Half Heusler RbBaB and RbBaC Compounds: An Ab Initio Calculation

Radjaa Benabboun, Dalila Mesri, Abbas Chahed

Dijillali Liabes University of Sidi Bel-Abbes - Algeria

### Abstract

Half-metallic ferromagnets represent a new class of materials that have attracted a lot of attention due to their possible applications in spintronics (also known as magnetoelectronics). In this study we perform band structure calculations of RbBaB and RbBaC half-Heusler alloys. For this purpose, density of states (DOS), energy bands for spin up and spin down cases, will be studied along with the calculations of magnetic moments. The theoretical value of lattice constant is determined by using the volume optimization method. Density functional theory based electronic structure calculations will be performed by using the full-potential linear augmented plane wave (FP-LAPW). We will use the general gradient approximation method (GGA) along the mBJ and local density approximation method called LDA+U, where the total Coulomb and orbital potentials will be taken into consideration.

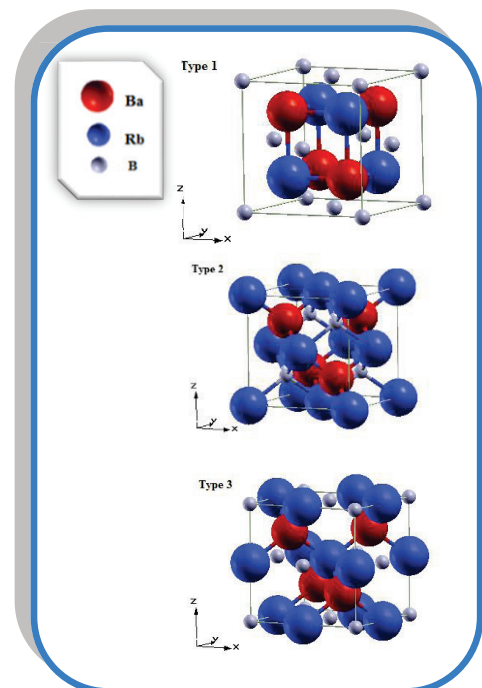
### 1. Introduction

The field of spintronics has grown rapidly since the discovery of the giant magnetoresistive effect in 1988 [1–3], and the inclusion of spin information into classical electronics promises great potential in terms of expanding and surpassing present-day computing capabilities [4]. Adding the spin degree of freedom to the conventional electronic devices has several advantages like non-volatility, increased data processing speed, decreased electric power consumption and increased integration densities [5]. The current advances in new materials and especially in the half-metals are promising for engineering new spintronic devices in the near future [5], opening ways to engineer new half-metallic alloys with the desired magnetic properties. Since the majority spin band (referred also as spin-up band) shows the typical semiconducting behavior with a gap at the Fermi level, the minority spin band (spin-down band) exhibits a metallic behavior. Therefore such half-metals are ferromagnets and can be considered as hybrids between metals and semiconductors. The half-metallic band gap sensitively changes depending on the degree of chemical disorder [6]. In half-metals, the creation of a fully spin-polarized current should be possible that should maximize the efficiency of magnetoelectronics devices [7]. However, the availability of magnetic semiconductors, which are capable of exploiting spin information within the context of

transistor technology, is crucial for the practical realization of this potential.

### 2. Method of calculation :

In this work the calculations were using the WIEN2k code [8] which is an implementation of the method of full-potential linearized augmented plane wave plus local orbital (FP-LAPW+Lo) as part of density functional theory (DFT) [9,10]. To determine the potential for exchange and correlation, we have used the following approximations. The generalized gradient approximation (GGA) parameterized by Perdew, Berke and Erenzehof [11], Functional of Blaha and Tran noted (mBJ) [12]. Relativistic effects are taken into account in the scalar style except for the spin-orbital coupling. The partial waves used inside the atomic spheres are expanded up to  $l_{\max} = 8$ . The Brillouin zone (BZ) integration, the tetrahedron method [8] with a 72 special k-points in the irreducible wedge (2000 k-points in the full BZ).



**Fig. 1.** Crystal structure of the three arrangements within the half-Heusler compounds RbBaZ noted type (1), type (2) and type (3).

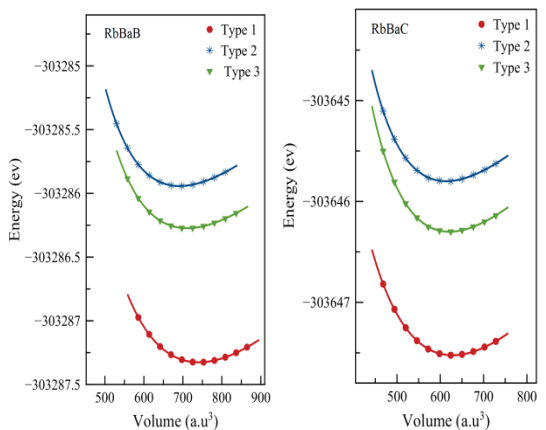
### 3. Results and Discussion

The ternary compounds RbBaB and RbBaC are indirect band gap semiconductors, the minimum of the conduction band and the maximum of the valence band are not found at the same k point, but lie precisely at the X point to the maximum and at the X point to the minimum of the first Brillouin zone (X-X). To the purpose of improving the quality of results the functional TB-mBJ was used as proposed by tran and blaha [12]. This improved has improved results and has shown its effectiveness compared to commonly used calculation methods. Its effectiveness is proven by the fact that the minimum of the conduction band and the maximum of the valence band have moved away and the gap has increased.

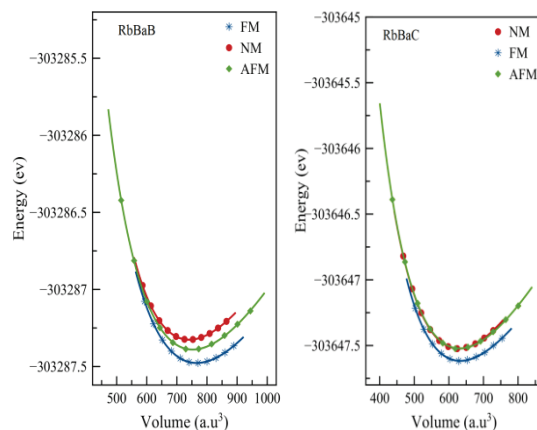
As for the band structures of the alloy under consideration, they show a negligible indirect ( $\Gamma \rightarrow X$ ) band gap as well as a direct ( $X \rightarrow X$ ) gap of 0.51 and 0.32 eV for the two spin channels RbBaB and RbBaC, respectively. While the majority spin band structure is strongly semiconducting like showing a semiconducting gap around the Fermi level  $E_F$ , while the minority spin bands shows metallic like behavior. On the other hand, half-metallicity is marked in RbBaB and RbBaC: the GGA-mBJ calculated indirect  $\Gamma-X$  band gaps for majority carriers are  $E_{gap}(RbBaB) = 1.06$  eV and  $E_{gap}(RbBaC) = 0.52$  eV, respectively, while the Fermi level lies at 0.33 eV and 0.03 eV respectively above the majority spin VBM, respectively. Due to the gap for one spin direction, electrons at the Fermi level show a 100% spin polarization.

|        | Rb <sub>position</sub> | Ba <sub>position</sub> | Z <sub>position</sub> | Magnetic ground state |
|--------|------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Type 1 | 4c(1/4,1/4,1/4)        | 4d(3/4,3/4,3/4)        | 4a (0,0,0)            | NM                    |
| Type 2 | 4a (0,0,0)             | 4d (3/4,3/4,3/4)       | 4c(1/4,1/4,1/4)       | NM                    |
| Type 3 | 4b (1/2,1/2,1/2)       | 4d (3/4,3/4,3/4)       | 4a (0,0,0)            | NM                    |

**Table.1.** Inequivalent site occupancies within the C1<sub>b</sub>-type structure for RbBaX (X= B and C)



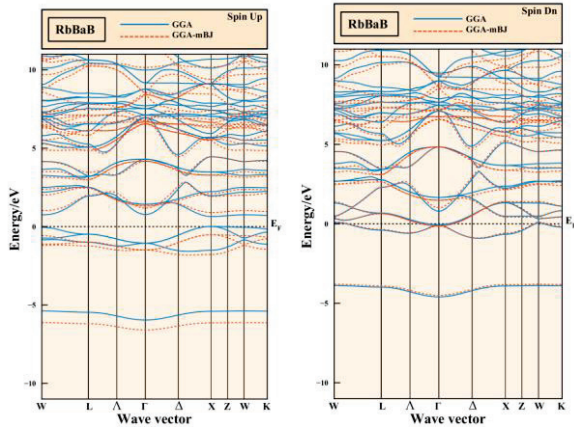
**Fig. 2.** Volume optimization for RbBaX (X = B, C) with half-Heusler structure.



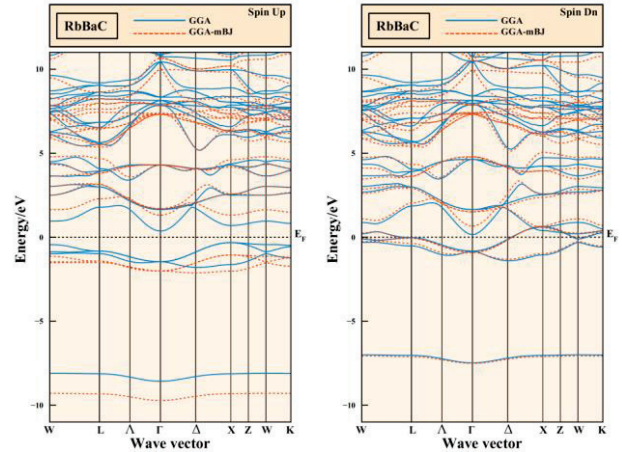
**Fig. 3.** Volume optimization for RbBaX (X = B, C) with half-Heusler structure for magnetic, antiferromagnetic and nonmagnetic state.

|       | V <sub>XC</sub> | a      | B       | E <sub>AFM-E<sub>FM</sub></sub> | E <sub>g</sub> | E <sub>HM</sub> | Band transition | m <sub>tot</sub> | M <sub>Rb</sub> | M <sub>Ba</sub> | m <sub>Z</sub> | m <sub>I</sub> |
|-------|-----------------|--------|---------|---------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|
| RbBaB | GGA             | 7.6851 | 15.0146 | 94.301                          | 0.6475         | 0.0018          | X → X           | 1.9989           | 0.0488          | 0.1065          | 1.0428         | 0.8008         |
|       | mBJ-GGA         | -      | -       | -                               | 1.4195         | 0.5180          | X → X           | 2.0003           | 0.0379          | 0.0855          | 1.1826         | 0.6941         |
|       | Other work [13] | 7.449  | 18      | /                               | /              | 0.15            | X → X           | 1.973            | 0.165           | 0.373           | 1.462          | -0.028         |
| RbBaC | GGA             | 7.2122 | 21.5895 | 87.232                          | 0.6863         | 0.3203          | X → $\Gamma$    | 0.9947           | 0.01417         | 0.0159          | 0.8760         | 0.0886         |
|       | mBJ-GGA         | -      | -       | -                               | 2.3697         | 1.0586          | X → $\Gamma$    | 1.0000           | 0.00214         | -0.021          | 1.1123         | -0.0926        |

**Table.2.** Calculated equilibrium lattice constant  $a_0$  (Å), the Bulk Modulus B (GPa), half-metallic gap  $E_g$  (eV), total magnetic moment ( $m_{tot}$ ), magnetic moment per atom (Rb, Ba, X = B and C), and magnetic moment in the interstitial region  $m_I$  (mB) in half Heusler

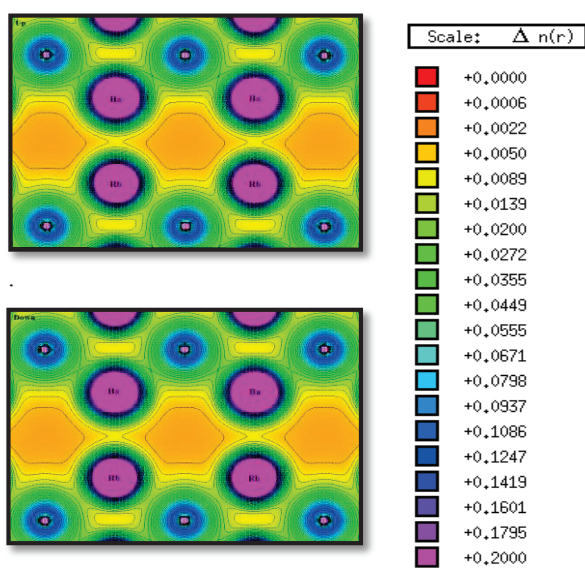
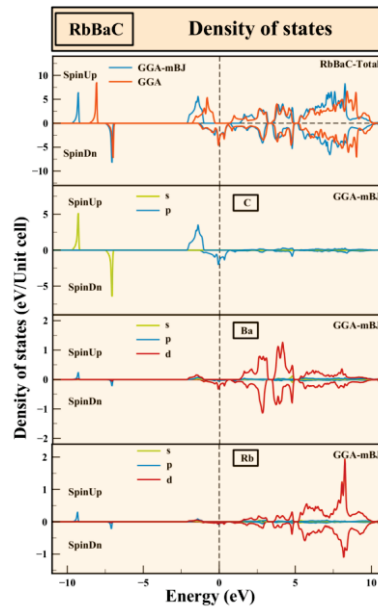
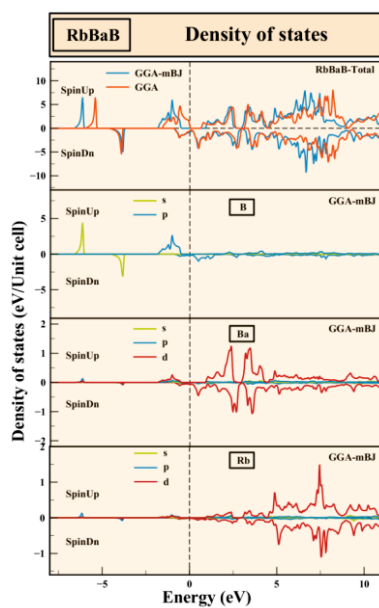


**Fig. 4.** Spin polarized band structure of half-Heusler RbBaB at their predicted equilibrium lattice constant (blue (red) GGA, (GGA-mBJ))

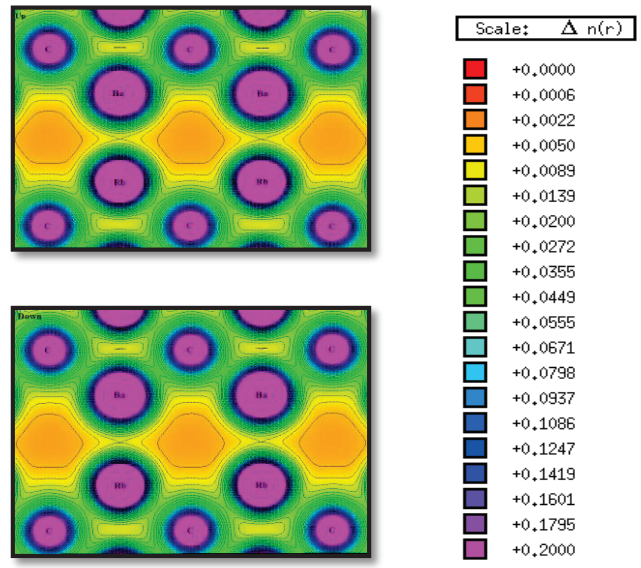


**Fig. 5.** Spin polarized band structure of half-Heusler RbBaC at their predicted equilibrium lattice constant (blue (red) GGA, (GGA-mBJ))

**Fig. 6.** Spin-polarized total densities of states (DOS) of RbBaB and RbBaC



**Fig. 7.** Contour plot of the majority-spin electron charge density of the RbBaB compounds at the equilibrium lattice constant in the type (A) structure in the (110) plane.



**Fig. 8.** Contour plot of the majority-spin electron charge density of the RbBaC compounds at the equilibrium lattice constant in the type (A) structure in the (110) plane.

#### 4. Conclusion :

The present work has demonstrated the ability of state-of-the-art plane-wave DFT methods to provide valuable insights into the behavior of the study of half Heusler alloys. The magnetic properties, electronic structures and half-metallicity of Half-Heusler  $RbBaX$  ( $X=B, C$ ) compounds have been studied by using (FP-LAPW+Lo) method within the generalized gradient approximation (GGA). The systems under study are shown to be HM ferromagnets with a half metallic gap of 0.51 and 1.05 eV, for  $RbBaB$  and  $RbBaC$  respectively. In the present system, the magnetic moments appear in the anion p-band and have magnetic moment equal to  $1\mu_B$  and  $2\mu_B$ . The insight and results are to be a valuable information and give motivation for further theoretical research.

#### 5. References :

- [1] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, *Phys. Rev. B* **39**, 4828 (1989).
- [2] P. A. Grunberg, *Rev. Mod. Phys.* **80**, 1531 (2008).
- [3] J. Barna's, A. Fuss, R. E. Camley, P. Grunberg, and W. Zinn, *Phys. Rev. B* **42**, 8110 (1990).
- [4] S. Wolf, D. Awschalom, R. Buhrman, J. Daughton, S. Von Molnar, M. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. Treger, *Science* **294**, 1488 (2001).
- [5] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnar, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, and D.M. Treger: *Science* **294**, 1488 (2001); G.A. Prinz: *Science* **282**, 1660 (1998); G.A. Prinz: *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 57 (1999)
- [6] B. A. Collins, Y. S. Chu, L. He, D. Haskel, and F. Tsui, *Physical Review B* **92**, 224108 (2015).
- [7] D.P. Rai, A. Shankar, Sandeep and R.K. Thapa . *International Journal of Computation Physical Sciences*, 1, 0976-5875 (2012)
- [8] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnic and G. Luitz, Wien2K, an augmented Plane-wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, kalheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria (2001).
- [9] B. Amrani. *Superlattices and Microstructures*, **B40**, 65-76 (2006).
- [10] R.W. Godby, M. Schlüter and L. J. Sham. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2415 (1986).
- [11] J.P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [12] A. D. Becke, and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **124**, 221101 (2006).
- [13] R. Umamaheswari, M. Yogeswari, G. Kalpana, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **350**, 167-173 (2014).