

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Sétif1 Ferhat ABBAS



Thèse

Présentée à la faculté des sciences

Département de Physique

Pour l'obtention du Diplôme de Doctorat troisième cycle

Spécialité : Atomes, molécules et matière condensée

Par

Ahlem KOLLI

Thème

**Etude de premier principe de propriétés
physiques des matériaux demi-métalliques pour
des applications en spintronique.**

Devant le jury :

| | | |
|---------------|--------------------------|------------|
| M. D. MAUCHE | Prof. Université Sétif1 | Président |
| M. N. GUECHI | Prof. Université Sétif1 | Rapporteur |
| M. K. KASSALI | Prof. Université Sétif1 | Examineur |
| M. A. MOSBAH | MCA. Université Sétif1 | Examineur |
| M. A. BOUKAOU | MCA. Université de Médéa | Examineur |

Dédicaces

Je dédie ce travail :

À mes très chers parents,

À mon mari et mon fils,

À mes frères et mes sœurs,

À toute ma famille,

À tous ceux qui m'ont soutenu.

Ahlem Kolli

Remerciements

Mes remerciements vont premièrement à Dieu le Tout Puissant pour m'avoir guidée dans ce travail.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire d'Etudes des Surfaces et Interfaces des Matériaux Solides (LESIMS) de l'Université Sétif1 Ferhat ABBAS.

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude à M. N. **Guechi**, Professeur à l'Université Sétif1. J'ai eu la chance de l'avoir comme directeur de thèse. J'apprécie vraiment le temps qu'il m'a consacré durant ma formation, la confiance qu'il m'a accordée, ses précieux conseils, son soutien et sa disponibilité. Je tiens à rendre hommage à sa diligence constante et à son dévouement à la recherche scientifique.*

*Je remercie vivement M. **D. Maouche** d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse. Je remercie également Messieurs **K. Kassali**, **A. Mosbah** et **A. Boukaoud** d'avoir accepté d'examiner ce travail de recherche et d'être membres du jury.*

*Je remercie une nouvelle fois M. **A. Mosbah**, Maître de conférences de classe A à l'Université Sétif1, pour ses efforts considérables afin d'offrir de bonnes conditions aux doctorants pendant leur période de formation. Je remercie chaleureusement M. **A. Kharmouche**, Professeur à l'Université Sétif1, pour sa précieuse assistance et son soutien au cours de ces longues années de ma formation.*

Je tiens à remercier très sincèrement tous les collègues que j'ai eu le plaisir de côtoyer durant mon séjour au laboratoire, pour leur sympathie et leur gentillesse.

J'adresse mes vifs remerciements à mes très chers parents, à qui je dois tout, que Dieu les protège.

Mes profonds remerciements vont à mon cher mari pour sa précieuse présence à tout moment et pour sa longue patience, ainsi qu'à notre fils.

Mes remerciements vont également à mes frères, mes sœurs, toute ma famille et à tous ceux qui ont contribué à ce travail de près ou de loin.

Abstract

In this work, we have studied the structural, elastic, electronic phase transitions and magnetic properties of FeCrScSi (FCSS) and FeCrScGe (FCSG) quaternary Heusler compounds under hydrostatic pressure in the range of 0–50 GPa. The spin polarized calculations were carried out using the pseudo-potential plane wave (PP-PW) method within the generalized gradient approximation (GGA-PBE). The obtained ground-state structural properties are in good agreement with existing theoretical reports. In addition, the negative values of cohesive and formation energies reveal that both materials are thermodynamically stable and can be synthesized. The calculated elastic properties display that the studied materials are ductile and mechanically stable. Disregarding pressure effects, electronic structure analysis shows ferrimagnetic semiconducting properties for FCSS and FCSG compounds. Under pressure, an electronic phase transition from spin filter material (SFM) to spin gapless semiconductor type II (SGS-II) is predicted at pressure values of 46.37 GPa and 32.48 GPa for FCSS and FCSG materials, respectively. Above these critical pressures, the considered materials exhibit a half metallic (HM) behavior. Finally, the calculated total magnetic moment of FCSS and FCSG compounds was found to be independent of the applied pressure, with an integer value of $3 \mu_B$, obeying the Slater-Pauling rule.

Keywords: First-principles calculations; Heusler alloys; Electronic phase transitions; Elasticity; Magnetic properties.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques, transitions de phase électroniques et propriétés magnétiques des composés quaternaires de type Heusler FeCrScSi (FCSS) et FeCrScGe (FCSG), sous pression hydrostatique comprise entre 0 à 50 GPa. Les calculs polarisés en spin ont été réalisés en utilisant la méthode d'ondes planes et pseudopotentiels (PP-PW) dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE). Les propriétés structurales obtenues à l'état fondamental sont en bon accord avec les résultats théoriques existants. De plus, les valeurs négatives des énergies de cohésion et de formation révèlent que les deux matériaux sont thermodynamiquement stables et peuvent être synthétisés. Les propriétés élastiques calculées montrent que les matériaux considérés sont ductiles et mécaniquement stables. Sans tenir compte des effets de la pression, l'analyse de la structure électronique révèle les propriétés semi-conductrices ferrimagnétiques des matériaux FCSS et FCSG. Sous pression, une transition de phase électronique d'un matériau filtre de spin (SFM) à un semi-conducteur à gap de spin nul de type II (SGS-II), est prédite à des valeurs de pression de 46,37 GPa et 32,48 GPa pour les matériaux FCSS et FCSG, respectivement. Au-dessus de ces pressions critiques, les composés étudiés présentent un caractère demi-métallique (HM). Enfin, il a été remarqué que le moment magnétique total calculé des composés FCSS et FCSG était indépendant de la pression appliquée, avec une valeur entière de $3 \mu_B$, obéissant à la règle de Slater-Pauling.

Mots clés : Calculs de premiers principes ; Alliages Heusler ; Transitions de phase électroniques ; Elasticité ; Propriétés magnétiques.

ملخص

في هذا العمل، قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، المرورية، التحولات الطورية الإلكترونية والخصائص المغناطيسية لمركبات هوسلر الرباعية (FCSS) FeCrScSi و (FCSG) FeCrScGe تحت ضغط هيدروستاتيكي يتراوح من 0 إلى 50 جيجا باسكال. تم إجراء حسابات الدوران المستقطب باستخدام طريقة الموجات المستوية و الكمونات الزائفة (PP-PW) في إطار تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE). تتوافق الخصائص البنيوية التي تم الحصول عليها في الحالة الأساسية بشكل جيد مع النتائج النظرية الموجودة. علاوة على ذلك، فإن القيم السلبية لطاقات التماسك والتكوين تكشف أن كلا المركبين مستقران من الناحية الحرارية ويمكن تصنيعهما. تظهر الخواص المرورية المحسوبة أن المواد التي تم النظر فيها مستقرة ميكانيكياً. دون الأخذ في الاعتبار تأثيرات الضغط، يكشف تحليل البنية الإلكترونية عن خصائص أشباه الموصلات المغناطيسية للمواد FCSS و FCSG. تحت الضغط، تم انتقال الطور الإلكتروني من مادة ترشيح الدوران (SFM) إلى أشباه الموصلات بدون فجوة دوران من النوع الثاني (SGS-II) عند قيم ضغط تبلغ 46.37 جيجا باسكال و 32.48 جيجا باسكال للمركبات FCSS و FCSG، على التوالي. فوق هذه الضغوط، المركبات التي تمت دراستها لها صفة نصف معدنية (HM). أخيراً، وجد أن إجمالي العزم المغناطيسي المحسوب للمركبات FCSS و FCSG كان مستقلاً عن الضغط المطبق، بقيمة عددية قدرها $3\mu_B$ ، خاضعاً بذلك لقاعدة سلاتر بولينج.

الكلمات المفتاحية: حسابات المبادئ الأولى؛ مركبات هوسلر؛ التحولات الطورية الإلكترونية؛ المرورية؛ الخصائص المغناطيسية.

Table des matières

| | |
|-----------------------------------|----------|
| Introduction générale..... | 1 |
| Bibliographie..... | 5 |

Chapitre 1

Matériaux de type Heusler

| | | |
|---------|--|----|
| 1.1 | Introduction..... | 7 |
| 1.2 | Alliages de type Heusler | 7 |
| 1.2.1 | Structure cristalline des composés de type Heusler | 8 |
| 1.2.1.1 | Composés de type demi-Heusler | 9 |
| 1.2.1.2 | Composés de type full-Heusler..... | 9 |
| 1.2.1.3 | Composés de type inverse-Heusler..... | 10 |
| 1.2.1.4 | Composés quaternaires de type Heusler | 10 |
| 1.2.2 | Comportement électronique et magnétique des composés de type Heusler | 11 |
| 1.2.2.1 | Comportement demi-métallique | 12 |
| 1.2.2.2 | Comportement semi-conducteur magnétique | 15 |
| 1.2.2.3 | Comportement semi-conducteur à gap de spin nul | 16 |
| 1.2.2.4 | Règle de Slater-Pauling | 17 |
| 1.3 | Applications des alliages de type Heusler | 19 |
| | Bibliographie | 22 |

Chapitre 2

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

| | | |
|---------|--|----|
| 2.1 | Introduction..... | 26 |
| 2.2 | Approximation de Born-Oppenheimer | 27 |
| 2.3 | Système quantique mono-électronique | 29 |
| 2.3.1 | Approximation de Hartree..... | 29 |
| 2.3.2 | Approximation de Hartree-Fock | 31 |
| 2.4 | Théorie de la Fonctionnelle de la Densité..... | 33 |
| 2.4.1 | Densité électronique et modèle de Thomas-Fermi..... | 34 |
| 2.4.2 | Théorèmes de Hohenberg et Kohn | 35 |
| 2.4.3 | Approche de Kohn et Sham | 38 |
| 2.4.4 | Approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation | 42 |
| 2.4.4.1 | Approximation de la densité locale (LDA) | 42 |
| 2.4.4.2 | Approximation du gradient généralisé (GGA) | 44 |

| | | |
|---------------------|--|----|
| 2.4.4.2.1 | Les fonctionnelles méta-GGA..... | 46 |
| 2.4.4.2.2 | Les fonctionnelles GGA+U | 46 |
| 2.4.4.2.3 | Les fonctionnelles hybrides..... | 47 |
| 2.4.5 | Résolution des équations de Kohn et Sham | 48 |
| 2.4.5.1 | Cycle auto-cohérent..... | 48 |
| Bibliographie | | 50 |

Chapitre 3

Méthode d'ondes planes et pseudopotentiels

| | | |
|---------------------|--|----|
| 3.1 | Introduction..... | 53 |
| 3.2 | Base d'ondes planes | 53 |
| 3.2.1 | Réseaux cristallins périodiques | 54 |
| 3.2.2 | Théorème de Bloch | 54 |
| 3.2.3 | Développement sur une base d'ondes planes | 56 |
| 3.2.4 | Représentation des équations de Kohn-Sham dans la base d'ondes planes..... | 57 |
| 3.2.5 | Energie de coupure E_{cut} | 58 |
| 3.2.6 | Echantillonnage de la première zone de Brillouin | 59 |
| 3.3 | La méthode des pseudopotentiels (PP) | 60 |
| 3.3.1 | L'approximation du cœur gelé | 60 |
| 3.3.2 | Concept des pseudopotentiels | 61 |
| 3.3.3 | La formulation de Phillips-Kleinman..... | 62 |
| 3.3.4 | Exemples de pseudopotentiels | 63 |
| 3.3.4.1 | Pseudopotentiel à norme conservée..... | 63 |
| 3.3.4.2 | Pseudopotentiel ultradoux | 65 |
| Bibliographie | | 66 |

Chapitre 4

Résultats et discussions

| | | |
|-------|--|----|
| 4.1 | Introduction..... | 68 |
| 4.2 | Détails des calculs..... | 68 |
| 4.3 | Propriétés structurales | 69 |
| 4.3.1 | Description de la structure cristalline..... | 69 |
| 4.3.2 | Etat d'équilibre et stabilité structurale..... | 71 |
| 4.3.3 | Effet de la pression sur les propriétés structurales | 74 |
| 4.4 | Propriétés élastiques..... | 75 |
| 4.4.1 | Propriétés élastiques à pression nulle..... | 75 |

| | | |
|---------|--|-----------|
| 4.4.1.1 | Constantes élastiques monocristallines et stabilité mécanique..... | 75 |
| 4.4.1.2 | Modules élastiques polycristallins..... | 76 |
| 4.4.1.3 | Anisotropie élastique | 78 |
| 4.4.2 | Effet de la pression sur les propriétés élastiques..... | 81 |
| 4.4.2.1 | Constantes élastiques monocristallines et stabilité mécanique..... | 81 |
| 4.4.2.2 | Modules élastiques polycristallins..... | 82 |
| 4.4.2.3 | Anisotropie élastique | 83 |
| 4.5 | Propriétés électroniques | 84 |
| 4.5.1 | Propriétés électroniques à pression nulle | 84 |
| 4.5.1.1 | Structure de bandes électroniques | 84 |
| 4.5.1.2 | Origine du gap dans les semi-conducteurs magnétiques FCSS et FCSG..... | 85 |
| 4.5.1.3 | Densité d'états électroniques | 87 |
| 4.5.2 | Effet de la pression sur les propriétés électroniques | 88 |
| 4.6 | Propriétés magnétiques | 92 |
| | Bibliographie | 93 |
| | Conclusion générale | 96 |

Annexe A

Description du code CASTEP

| | | |
|---------|--|-----|
| A.1 | Introduction..... | 98 |
| A.2 | Présentation du code CASTEP | 98 |
| A.3 | Optimisation de la géométrie avec CASTEP..... | 99 |
| A.4 | Propriétés électroniques..... | 100 |
| A.4.1 | Structure de bandes électroniques..... | 100 |
| A.4.2 | Densité d'états électroniques | 100 |
| A.5 | Propriétés élastiques | 101 |
| A.5.1 | Loi de Hooke et comportement élastique des monocristaux | 101 |
| A.5.1.1 | Tenseurs de contraintes et tenseur de déformations | 102 |
| A.5.1.2 | Tenseur de constantes d'élasticité et de constantes de souplesse | 103 |
| A.5.1.3 | Effet de la symétrie cristalline | 104 |
| A.5.2 | Elasticité des polycristaux..... | 105 |
| A.5.2.1 | Modules élastiques isotropes | 105 |
| A.5.2.2 | Vitesses d'ondes élastiques et température de Debye | 107 |
| | Bibliographie | 109 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure 1.1: Différentes combinaisons de formation des alliages de type Heusler [4]. | 8 |
| Figure 1.2: Représentation schématique des quatre structures des composés de type Heusler [5]. | 8 |
| Figure 1.3: Représentation schématique de la densité d'états (DOS) et de la polarisation en spin P des matériaux : (a) métalliques, (b) ferromagnétiques, (c) demi-métalliques et (d) semi-conducteurs magnétiques. | 12 |
| Figure 1.4: Illustration schématique de l'hybridation possible entre les orbitales d pour les états minoritaires de composé Co_2MnGe : (a) interaction Co-Co ; (b) interaction (Co-Co)-Mn. | 13 |
| Figure 1.5: Diagrammes de la densité d'états totale (DOS) polarisée en spin des composés Co_2MnZ ($Z=\text{Al, Si, Ga}$ et Ge) [8]. | 14 |
| Figure 1.6: Diagrammes de la densité d'états totale (DOS) polarisée en spin pour (a) $(\text{CrV})\text{TiAl}$ un semi-conducteur ferrimagnétique pleinement compensé, (b) $(\text{CoV})\text{TiAl}$ un semi-conducteur ferromagnétique, et (c) Ti_2MnAl et (d) Mn_2CoAl deux semi-conducteurs à gap de spin nul [18]. | 16 |
| Figure 1.7: Représentation schématique de la densité d'états (DOS) pour les quatre types de semi-conducteurs à gap de spin nul. | 17 |
| Figure 1.8: Courbe de Slater-Pauling pour les alliages de type demi-Heusler [8]. | 18 |
| Figure 1.9: Courbe de Slater-Pauling pour les alliages de type full-Heusler [8]. | 19 |
| Figure 1.10: Principe de l'effet GMR pour les configurations d'aimantation parallèles et antiparallèles. | 20 |
| Figure 1.11: Principe de l'effet TMR pour une jonction MTJ avec deux électrodes identiques pour les configurations d'aimantation : (a) parallèle et (b) antiparallèle. | 21 |
| Figure 2.1: Représentation de la relation entre (a) le système réel à plusieurs particules en interaction et (b) le système fictif non interactif dans la théorie de la fonctionnelle de la densité de Kohn-Sham. | 38 |
| Figure 2.2: Illustration schématique de l'approche DFT montrant (a) le système interactif de Hartree-Fock (HF), (b) la décomposition énergétique, et (c) le système fictif mono-électronique de Kohn et Sham (KS) (les parties quantiques en interaction sont maillées, E_{ext} : l'énergie externe) [19]. | 40 |
| Figure 2.3: Illustration schématique de l'approximation de la densité locale et semi-locale par LDA et GGA [19]. | 44 |

| | |
|---|----|
| Figure 2.4: Représentation schématique du cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn-Sham. | 49 |
| Figure 3.1: Illustration schématique de la périodicité d'une fonction d'onde dans les solides unidimensionnels montrant une fonction périodique (en haut), une onde plane (au milieu), et la fonction d'onde résultante (en bas) [9]. | 55 |
| Figure 3.2: Système atomique léger montrant le cœur ionique (A : noyau + B : électrons de cœur) et C : les électrons de valence pour la construction d'un pseudopotentiel [9]..... | 61 |
| Figure 3.3: Illustration schématique de la construction de la pseudo-fonction d'onde et le pseudopotentiel [9]. | 62 |
| Figure 4.1: Structure cristalline des composés de type Heusler FeCrScZ (Z = Si, Ge). (a) maille conventionnelle ; (b) maille primitive montrant les sites octaédriques et tétraédriques dans les composés de type Heusler FeCrScZ [15]. | 70 |
| Figure 4.2: Calcul de l'énergie totale (E) en fonction du volume (V) de la maille primitive pour les sous-structures α , β et γ des composés de type Heusler FCSS et FCSG, (a, b) dans un état non magnétique, (c, d) dans un état magnétique. Les lignes solides sont les courbes ajustées à l'aide de l'équation d'états de Poirier-Tarantola (PT-EOS). | 72 |
| Figure 4.3: Spectres de dispersion des phonons calculés du composé de type Heusler FCSG à 0 GPa. | 74 |
| Figure 4.4: Effet de pression sur la constante de réseau (a) et le volume (V) pour les composés de type Heusler FCSS et FCSG. Les valeurs calculées de a et V sont ajustées par une équation polynomiale du second ordre. | 75 |
| Figure 4.5: Visualisation tridimensionnelle du module d'Young (E , en GPa) et de ses sections transversales dans les plans cristallographiques (110) et (001) à 0 GPa pour les composés de type Heusler FCSS et FCSG. | 79 |
| Figure 4.6: Visualisation tridimensionnelle de la conductivité thermique minimale (κ^{\min} , en $\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$) et de ses sections transversales dans les plans cristallographiques (110) et (001) à 0 GPa pour les composés de type Heusler FCSS et FCSG. | 80 |
| Figure 4.7: Constantes élastiques (C_{ij}) calculées en fonction de la pression pour les composés de type Heusler FCSS et FCSG. Les lignes solides représentent l'ajustement des données C_{ij} par une équation polynomiale du second ordre. | 81 |
| Figure 4.8: Structures de bandes polarisées en spin à 0 GPa pour les composés de type Heusler FCSS et FCSG. t_{1u}^{\uparrow} et t_{2g}^{\downarrow} (e_u^{\uparrow} et t_{1u}^{\downarrow}) sont les représentations irréductibles du maximum (minimum) des bandes de valence (conduction). Le symbole \uparrow (\downarrow) indique la direction du spin up (down). | 85 |

| | |
|---|-----|
| Figure 4.9: Représentation irréductible des niveaux d'énergie polarisés en spin et leurs occupations de spin à 0 GPa pour les composés de type Heusler FCSS et FCSG. Le symbole \uparrow (\downarrow) indique la direction du spin up (down)..... | 86 |
| Figure 4.10: Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) polarisée en spin des composés de type Heusler FCSS et FCSG à 0 GPa..... | 87 |
| Figure 4.11: Effet de la pression sur le maximum de la bande de valence (VBM) des bandes t_{1u}^{\uparrow} et t_{2g}^{\downarrow} et le minimum de la bande de conduction (CBM) des bandes e_u^{\uparrow} et t_{1u}^{\downarrow} pour les composés de type Heusler FCSS et FCSG. La région ombrée en gris (vert) représente le gap d'énergie fondamental E_g (demi-métallique E_{HM}). La ligne verticale aux valeurs de pression de 46,37 GPa et 32,48 GPa indique respectivement le comportement semi-conducteur à gap de spin nul des composés de type Heusler FCSS et FCSG..... | 88 |
| Figure 4.12: Structures de bandes polarisées en spin à 46,37 GPa et 32,48 GPa pour les composés de type Heusler FCSS et FCSG, respectivement..... | 90 |
| Figure 4.13: Structures de bandes polarisées en spin à 50 GPa pour les composés de type Heusler FCSS et FCSG..... | 91 |
| Figure 4.14: Moment magnétique total et atomique en fonction de la pression pour les composés de type Heusler FCSS et FCSG..... | 92 |
| Figure A.1: Illustration d'un test de cisaillement..... | 106 |
| FigureA.2: Illustration schématique d'un matériau soumis à une tension unidimensionnelle..... | 107 |

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau 1.1: Positions atomiques des trois sous-structures possibles pour les composés quaternaires de type Heusler $XX'YZ$ | 11 |
| Tableau 4.1: Positions atomiques des trois sous-structures possibles pour les composés de type Heusler $FeCrScZ$ ($Z = Si, Ge$)..... | 70 |
| Tableau 4.2: Constante de réseau a_0 (en Å), volume V_0 (en Å ³), module de compressibilité B_0 (en GPa) et de sa première dérivée par rapport à la pression B_0' , énergie de cohésion E_c (en eV/atome) et énergie de formation ΔH (en eV/atome) pour les composés de type Heusler FCSS et FCSG à l'état d'équilibre. ^a Réf. [17], ^b Réf. [18]. | 73 |
| Tableau 4.3: Valeurs calculées à 0 GPa de module de compressibilité B (en GPa), module de cisaillement G (en GPa), dureté Vickers H_V (en GPa), indice de Pugh B/G , module d'Young E (en GPa), coefficient de Poisson γ , vitesse moyenne du son v_m (en m/s), température de Debye Θ_D (en K) et température de fusion T_m (en K) pour les composés de type Heusler FCSS et FCSG. | 76 |
| Tableau 4.4: Valeurs calculées sous l'effet de pression de module de compressibilité B (en GPa), module de cisaillement G (en GPa), dureté Vickers H_V (en GPa), indice de Pugh B/G , module d'Young E (en GPa), coefficient de Poisson γ , vitesse moyenne du son v_m (en m/s), température de Debye Θ_D (en K) et température de fusion T_m (en K) pour les composés de type Heusler FCSS et FCSG. | 82 |
| Tableau 4.5 : l'indice d'anisotropie élastique universel A^U , module d'Young E (en GPa) et conductivité thermique minimale κ^{\min} (en $Wm^{-1} K^{-1}$) le long des directions cristallines [001], [110] et [111], rapports R_E et R_κ sous pression P (en GPa) pour les composés de type Heusler FCSS et FCSG..... | 83 |

Introduction générale

Introduction générale

L'électronique de spin, ou encore la spintronique, est un domaine fondamental de la nanotechnologie et des nanosciences apparu grâce à la découverte de la magnétorésistance géante (GMR : giant magnetoresistance), indépendamment par A. Fert et P. Grünberg en 1988 [1,2]. Ce domaine, contrairement à l'électronique conventionnelle, repose principalement sur l'utilisation du spin électronique pour transmettre, traiter et stocker des informations. L'électronique conventionnelle repose uniquement sur l'exploitation des charges électriques (électron et trou). Cependant, cette technique est confrontée à des limitations liées à la miniaturisation. Ainsi, l'exploitation du spin électronique permettra de dépasser ces limites tout en conservant les fondements de la technologie de l'électronique conventionnelle. Grâce à cette idée, A. Fert et P. Grünberg ont remporté le prix Nobel de physique en 2007. Par la suite, le domaine de la spintronique a connu une croissance continue avec la découverte d'un autre effet, la magnétorésistance tunnel (TMR, tunnel magnetoresistance). Aujourd'hui, l'effet TMR est intégré dans une variété de dispositifs électroniques, notamment dans les capteurs magnétiques et dans les cellules de mémoire magnétique (MRAM : magnetic random access memory).

Un dispositif GMR (ou TMR) est généralement constitué de couches de matériau ferromagnétique séparées par une couche non magnétique (ou une barrière d'oxyde). Le développement rapide des nanosciences, qui reposent principalement sur la miniaturisation des dimensions des composants électroniques, a poussé les centres de recherche scientifique à concevoir de nouveaux matériaux ferromagnétiques aux propriétés intéressantes, afin d'améliorer les performances des dispositifs spintroniques. Actuellement, les matériaux ferromagnétiques à base d'alliages de type Heusler sont les meilleurs candidats qui répondent à la majorité des exigences technologiques et économiques. Ces matériaux offrent une forte polarisation en spin, une température de Curie élevée et des propriétés physiques ajustables [3].

Les alliages de type Heusler sont des composés intermétalliques, prédits par Fritz Heusler en 1903 [4], qui a rapporté que l'alliage Cu_2MnAl possède des propriétés ferromagnétiques alors que ses composants élémentaires ne sont pas ferromagnétiques. Depuis la prédiction du comportement demi-métallique de l'alliage NiMnSb par De Groot et ses collègues en 1983 [5], où le matériau se comporte comme un métal dans la bande de spin majoritaire et comme un semi-conducteur dans la bande de spin minoritaire, l'intérêt

scientifique pour les alliages de type Heusler a été renouvelé. En parallèle, des avancées significatives ont été réalisées dans le développement de techniques de fabrication expérimentales et de méthodes de simulation théoriques. En particulier, les méthodes de simulation, telles que la méthode ab-initio (premiers principes), basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), sont devenues des outils cruciaux pour prédire et concevoir de nouveaux alliages de type Heusler et calculer leurs propriétés dans différentes conditions. Ces méthodes sont particulièrement intéressantes car elles permettent d'obtenir des résultats coûteux ou difficiles à obtenir avec des techniques expérimentales. Dans ce contexte, de nombreuses études théoriques ont été menées en utilisant plusieurs approches computationnelles pour prédire de nouveaux matériaux de type Heusler, possédant des propriétés magnétiques intéressantes [6-10].

Les alliages de type Heusler peuvent être divisés en composés de type demi-Heusler et composés de type full-Heusler (inverse-Heusler et composés quaternaires de type Heusler). Les premiers ont une formule chimique de XYZ, tandis que les seconds ont des formules chimiques (X_2YZ et $XX'YZ$), où X, X' et Y sont des atomes de métaux de transition et Z est un élément du groupe III à V [11]. Les propriétés multifonctionnelles des alliages de type Heusler comprennent la demi-métallicité, la semi-conductivité à gap de spin nul, la filtration de spin, le transport magnétique, la supraconductivité, la thermoélectricité et l'isolativité topologique [11-16]. Cette variété de propriétés physiques rend les alliages de type Heusler idéaux pour les applications spintroniques.

Il est important de souligner que les propriétés multifonctionnelles des matériaux de type Heusler peuvent être améliorées de diverses manières, telles que l'introduction d'impuretés, de désordres et de défauts, le dopage et la substitution, ainsi que l'application de contraintes et de pressions externes [17-23]. La connaissance des effets de la pression est cruciale pour une compréhension plus approfondie des matériaux, car elle peut affecter leurs structures cristallines et électroniques. Par conséquent, elle peut être utilisée comme un moyen d'explorer et de sonder les matériaux d'intérêt technologique. Par exemple, les couches semi-conductrices sont souvent soumises à de grandes contraintes internes car elles sont généralement développées sur différents substrats présentant un désaccord des paramètres de maille important, ainsi qu'une différence dans les coefficients de dilatation thermique entre la couche épitaxiale et le substrat [17]. De plus, plusieurs études ont montré que les propriétés physiques des matériaux de type Heusler peuvent être modifiées sous l'influence de la pression. Par exemple, Surucu et ses collègues [18] ont théoriquement exploré l'effet de la pression sur la stabilité, les propriétés

électroniques et mécaniques des composés de type Heusler FeVHfZ (Z = Al, Si et Ge). Ils ont conclu que le composé FeVHfAl conserve sa demi-métallicité dans la plage de pression de 0 à 18 GPa, tandis que les composés FeVHfSi et FeVHfGe subissent une transition de phase électronique d'un semi-conducteur à gap de spin nul (SGS) à un demi-métal (HM) à 3 GPa. Benaïsti et al. [19] ont théoriquement étudié l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés structurales, élastiques, thermodynamiques et magnéto-électroniques des matériaux de type Heusler FeNiMnZ (Z = Al, Si). Ils ont déduit que le composé FeNiMnSi conserve sa métallicité sous pression dans la plage de 0 à 80 GPa, tandis que le composé FeNiMnAl passe d'un comportement demi-métallique à un comportement métallique à 50,2 GPa. Wang et al. [20] ont étudié l'effet de la contrainte uniforme (équivalente aux effets de la pression) sur certaines propriétés physiques des matériaux filtres de spin (SFM) de type Heusler MCoVZ (M = Lu, Y ; Z = Si, Ge) en utilisant des calculs ab initio. Ils ont prédit les transitions de phase électroniques suivantes : SFM → SGS → HM pour les composés LuCoVZ et HM → SGS → SFM → SGS → HM pour les composés YCoVZ.

Les composés quaternaires de type Heusler à base de Fe ont également attiré l'attention des chercheurs en raison de leurs excellentes propriétés physiques. Par exemple, Shakil et ses collaborateurs [21] ont exploré la stabilité de phase, la demi-métallicité, les caractéristiques mécaniques et thermiques des alliages de type Heusler FeTiVZ (Z = Ga, In) et FeZrVZ (Z = Ga, In) à travers des calculs de premiers principes en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE). Ils ont conclu que tous les composés étudiés présentent un caractère demi-métallique avec une polarisation de spin de 100 % et un gap dans la bande de spin minoritaire de 0,3 à 0,9 eV. Zafar et al. [22] ont étudié les propriétés électroniques, structurales, magnétiques et élastiques des alliages de type Heusler FeYCrZ (Z = Al, Ga, Ge et Si) à leur état d'équilibre en employant des calculs ab-initio avec la méthode FP-LAPW et l'approximation GGA-PBE. Ils ont déduit que les composés FeYCrGe et FeYCrSi présentent un comportement semi-conducteur à gap de spin nul, tandis que les composés FeYCrAl et FeYCrGa présentent un caractère métallique. Dhakal et al. [6] ont étudié les composés de type Heusler FeCrQZ (Q = V, Ti, Y et Z = Ga, Si, Ge, Al, In, As, Sn, Sb) en utilisant la méthode d'ondes planes et pseudopotentiels (PP-PW) dans le cadre de l'approximation GGA-PBE. Les auteurs ont prédit un caractère demi-métallique pour les composés FeCrVZ (Z = Ga, Ge, Si), un comportement semi-conducteur à gap de spin nul pour les composés FeCrTiZ (Z = Ga et Al) et un caractère semi-conducteur magnétique pour les composés FeCrYZ (Z = Si et Ge).

Récemment, Wang et ses collaborateurs [23] ont étudié théoriquement les propriétés magnéto-électroniques de douze composés quaternaires de type Heusler contenant 21 électrons de valence en utilisant la méthode PP-PW sous l'approximation GGA-PBE. Parmi ces composés, FeCrScSi et FeCrScGe sont considérés comme des semi-conducteurs magnétiques à leur état d'équilibre, avec un petit gap fondamental indirect de 0,202 et 0,068 eV, respectivement.

Motivés par les études ci-dessus et par leurs contributions intéressantes au développement de la technologie spintronique, nous étudions, dans cette thèse, les propriétés structurales, élastiques, transitions de phase électroniques et propriétés magnétiques des composés quaternaires de type Heusler FeCrScZ (Z = Si, Ge) sous pression hydrostatique allant de 0 à 50 GPa, en utilisant la méthode PP-PW sous l'approximation GGA-PBE. Cette thèse est structurée comme suit : le premier chapitre est consacré à la présentation des généralités sur les matériaux de type Heusler et leurs propriétés physiques. Les chapitres 2 et 3 décrivent le cadre théorique dans lequel cette étude a été effectuée, en présentant les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi que la méthode employée pour résoudre le problème à plusieurs particules en interaction. Le quatrième et dernier chapitre est consacré à la présentation des différents résultats obtenus et à leur interprétation concernant les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des composés quaternaires de type Heusler FeCrScZ (Z = Si, Ge) sous pression hydrostatique, en les comparant à d'autres travaux théoriques trouvés dans la littérature. Ce manuscrit est complété par une annexe qui fournit une description du code de calcul employé dans le présent travail : le code CASTEP utilisé pour simuler les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des matériaux étudiés. Enfin, les principaux résultats obtenus de cette étude sont présentés dans une conclusion générale.

Bibliographie

- [1] 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(1988) 2472.
- [2] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange, *Phys. Rev. B* 39(1989) 4828.
- [3] K. Elphick, W. Frost, M. Samiepour, T. Kubota, K. Takanashi, H. Sukegawa, S. Mitani, A. Hirohata, Heusler alloys for spintronic devices: review on recent development and future perspectives, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 22 (2021) 235.
- [4] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Magnetisch-chemische studien. *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* 5 (1903) 219.
- [5] R.A. De Groot, F.M. Mueller, P.G. Van Engen, K.H.J. Buschow, New class of materials: half-metallic ferromagnets, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 2024.
- [6] R. Dhakal, S. Nepal, I. Galanakis, R.P. Adhikari, G.C. Kaphle, Prediction of half metallicity and spin-gapless semiconducting behavior in the new series of FeCr-based quaternary Heusler alloys: an ab initio study, *J. Alloys Compd.* 882 (2021) 160500.
- [7] K. Labar, A. Shankar, M. Ram, A. Laref, R. Sharma, Novel half-metallicity in Y-type equiatomic quaternary Heusler alloys XFeCrAl (X= Rh, Pd, and Pt), *J. Phys. Chem. Solids.* 156 (2021) 110119.
- [8] I. Galanakis, An ab initio study of all-Heusler heterostructures: the case of ultrathin multilayers, *Phys. Status Solidi RRL* 15 (2021) 2100139.
- [9] M.I. Khan, H. Arshad, M. Rizwan, S.S.A. Gillani, M. Zafar, S. Ahmed, M. Shakil, Investigation of structural, electronic, magnetic and mechanical properties of a new series of equiatomic quaternary Heusler alloys CoYCrZ (Z= Si, Ge, Ga, Al): a DFT study, *J. Alloys Compd.* 819 (2020) 152964.
- [10] K. Labar, A. Shankar, M. Das, R. Sharma, An insight on the origin of half-metallicity of new equiatomic quaternary Heusler alloys PtRuTiZ (Z= Al/Si): GGA and GGA+ U approaches, *Comput. Mater. Sci.* 220 (2023) 112039.
- [11] T. Graf, C. Felser, S.S.P. Parkin, Simple rules for the understanding of Heusler compounds, *Prog. Solid State Chem.* 39 (2011) 1.
- [12] K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, I. Galanakis, Slater-pauling behavior in LiMgPdSn-type multifunctional quaternary Heusler materials: half-metallicity, spin-gapless and magnetic semiconductors, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 193903.

- [13] I. Galanakis, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, Spin-filter and spin-gapless semiconductors: the case of Heusler compounds, *AIP Adv.* 6 (2016) 055606.
- [14] K. Ciesielski, D. Gnida, H. Borrmann, R. Ramlau, Y. Prots, D. Szymanski, Y. Grin, D. Kaczorowski, Structural, thermodynamic and magnetotransport properties of half-Heusler compound HoPtSb, *J. Alloys Compd.* 829 (2020) 154467.
- [15] H.Y. Uzunok, E. Karaca, S. Bağcı, H.M. Tütüncü, Physical properties and superconductivity of Heusler compound LiGa₂Rh: a first-principles calculation, *Solid State Commun.* 311 (2020) 113859.
- [16] G. Ding, G.Y. Gao, L. Yu, Y. Ni, K. Yao, Thermoelectric properties of half-Heusler topological insulators MPtBi (M= Sc, Y, La) induced by strain, *J. Appl. Phys.* 119 (2016) 025105.
- [17] J. Gleize, F. Demangeot, J. Frandon, M.A. Renucci, F. Widmann, B. Daudin, Phonons in a strained hexagonal GaN–AlN superlattice, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 703.
- [18] G. Surucu, A. Gencer, O. Surucu, D. Usanmaz, A. Candan, Pressure and spin effect on the stability, electronic and mechanic properties of three equiatomic quaternary Heusler (FeVHfZ, Z= Al, Si, and Ge) compounds, *Mater. Today Commun.* 29 (2021) 102941.
- [19] I. Benaisti, N. Guechi, M. Dehbaoui, A. Roumili, Structural, thermal, elastic, and magnetoelectronic properties of FeNiMnZ (Z= Al, Si) quaternary Heuslers under hydrostatic pressure, *Eur. Phys. J. B* 95 (2022) 1.
- [20] X. Wang, Z. Cheng, G. Liu, X. Dai, R. Khenata, L. Wang, A. Bouhemadou, Rare earth-based quaternary Heusler compounds MCoVZ (M= Lu, Y; Z= Si, Ge) with tunable band characteristics for potential spintronic applications, *IUCrJ* 4 (2017) 758.
- [21] M. Shakil, H. Arshad, S. Aziz, S.S.A. Gillani, M. Rizwan, M. Zafar, Determination of phase stability, half metallicity, mechanical and thermal behavior of Fe based quaternary Heusler alloys, *J. Alloys Compd.* 856 (2021) 157370.
- [22] M. Zafar, T. Abbas, M. Shakil, S.S.A. Gillani, M. Rizwan, H. Arshad, S. Ahmed, Theoretical investigations of magnetic properties and mechanical stability of quaternary Heusler compounds FeYCrZ (Z= Al, Ga, Ge, and Si): a spin gapless semiconductor, *J. Superconduct. Novel Magn.* 35 (2022) 223.
- [23] Y. Wang, X. Zhang, B. Ding, Z. Hou, E. Liu, Z. Liu, X. Xi, H. Zhang, G. Wu, W. Wang, Magnetic semiconductors based on quaternary Heusler compounds, *Comput. Mater. Sci.* 150 (2018) 321.

Chapitre 1

Matériaux de type Heusler

1.1 Introduction

Les alliages de type Heusler sont des matériaux attractifs en raison de leurs caractéristiques physiques intéressantes, à savoir une forte polarisation en spin, une grande température de Curie, un faible désaccord de réseau avec les semi-conducteurs conventionnels et des propriétés physiques ajustables [1]. La première apparition de ces composés a été rapportée par Fritz Heusler en 1903 alors qu'il travaillait sur le ferromagnétisme de l'alliage Cu_2MnAl [2]. Une des propriétés remarquables des alliages de type Heusler est la propriété demi-métallique, mise en évidence pour la première fois en 1983 par de Groot et al [3]. Ils ont prédit que les électrons de spin majoritaire du composé de type demi-Heusler NiMnSb présentent un caractère métallique, tandis que ses électrons de spin minoritaire présentent un caractère semi-conducteur. L'existence d'une bande interdite dans une direction de spin entraîne une polarisation en spin de 100% au niveau de Fermi, et donc un courant complètement polarisé en spin devrait être réalisable dans ces composés, maximisant ainsi l'efficacité des dispositifs magnétoélectroniques.

1.2 Alliages de type Heusler

Le terme « Alliages de type Heusler » est associé à un groupe de composés qui comprend plus de 3 000 composés identifiés. Ce sont des composés intermétalliques, généralement constitués de deux ou trois éléments de métaux de transition (désignés X, X' et Y) et d'un élément non magnétique du groupe III à V, également appelé atome *sp* (désigné Z) [4]. La majorité des composés de type Heusler connus sont de nature ferromagnétique (FM), tandis que certains sont ferrimagnétiques (FIM) ou antiferromagnétiques (AFM). Grâce à un large éventail de caractéristiques, ces matériaux peuvent manifester des comportements semi-conducteurs, de supraconducteurs, de demi-métaux et bien d'autres. Selon le nombre et la valence des atomes X, X', Y et Z, les alliages de type Heusler peuvent être divisés en deux familles distinctes : (i) les composés de type demi-Heusler avec la formule chimique XYZ, et (ii) les composés de type full-Heusler avec la composition X_2YZ . Cette dernière famille comprend deux autres groupes : les composés de type-inverses Heusler X_2YZ et les composés quaternaires de type Heusler XX'YZ . Les différentes combinaisons des alliages de type Heusler sont présentées sur la [Figure 1.1](#).

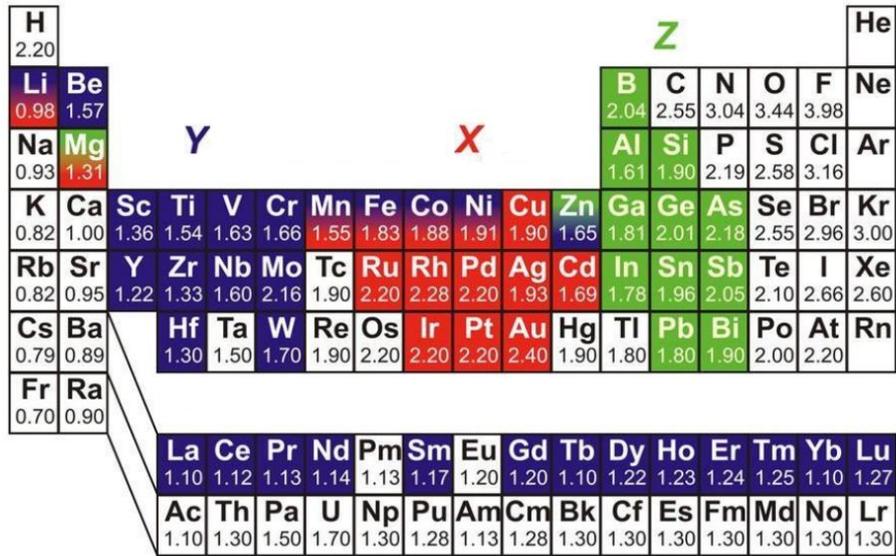


Figure 1.1 : Différentes combinaisons de formation des alliages de type Heusler [4].

1.2.1 Structure cristalline des composés de type Heusler

La structure cristalline des composés de type Heusler est constituée de quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc) interpénétrés, chacun étant occupé par un atome, avec un site vacant pour les composés de type demi-Heusler, comme illustré sur la Figure 1.2.

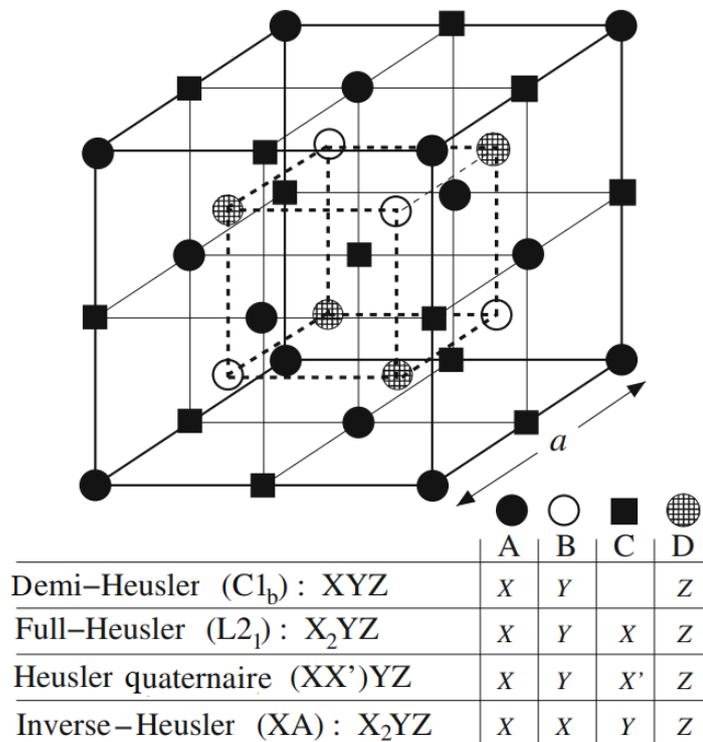


Figure 1.2 : Représentation schématique des quatre structures des composés de type Heusler [5].

Dans la littérature [4], la structure cristalline des composés de type Heusler est souvent décrite par la superposition des structures de type rock-salt (NaCl) et zinc-blende (ZnS). Les sites atomiques de la structure NaCl sont connus sous le nom de sites octaédriques, tandis que ceux dans ZnS sont appelés sites tétraédriques. Dans ce contexte, le sous-réseau ionique NaCl, c'est-à-dire les sites de Wyckoff 4a (0,0,0) et 4b (1/2,1/2,1/2), est généralement occupé par les atomes les plus et les moins électropositifs, respectivement, tandis que le sous-réseau covalent ZnS, c'est-à-dire les sites 4c (1/4,1/4,1/4) et 4d (3/4,3/4,3/4), est formé par les éléments d'électronégativité intermédiaire.

1.2.1.1 Composés de type demi-Heusler

En général, les matériaux de type demi-Heusler de formule chimique XYZ peuvent être compris comme des composés constitués d'une partie covalente et d'une partie ionique. Ils présentent la séquence d'atomes X-Y-Vide-Z le long de la diagonale du cube cfc. Ces composés cristallisent dans une structure $C1_b$ avec le groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (n° 216), le prototype étant MgAgAs [4].

Le composé de type demi-Heusler le plus connu est le NiMnSb, prédit par de Groot en 1983 [3], qui a suscité beaucoup d'intérêt théorique et expérimental en raison de son caractère demi-métallique. De plus, les composés PtMnSb et CoMnSb ont été prédits comme étant des demi-métaux ferromagnétiques. Plus tard, des films de NiMnSb de haute qualité ont été développés [6, 7] avec une valeur maximale de 58 % pour la polarisation en spin à la surface des films de NiMnSb, obtenue par Soulen et al. [7].

1.2.1.2 Composés de type full-Heusler

La deuxième famille d'alliages de type Heusler est constituée des composés de type full-Heusler. Ils ont la formule chimique X_2YZ présentant la séquence atomique X-Y-X-Z le long de la diagonale du cube cfc, où la valence de l'atome de métal de transition X est supérieure à celle de Y. Ils cristallisent dans la structure $L2_1$, avec le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (n° 225) et le prototype Cu_2MnAl [4].

Nous considérons en particulier les composés contenant du Co et du Mn, car ce sont les composés de type full-Heusler qui ont attiré le plus d'attention. Ce sont tous des matériaux ferromagnétiques forts avec des températures de Curie élevées (au-dessus de 600 K) et à l'exception du Co_2MnAl , ils montrent très peu de désordre [8].

1.2.1.3 Composés de type inverse-Heusler

À l'exception des composés de type full-Heusler, mentionnés précédemment, il existe également ce que l'on appelle les composés de type inverse-Heusler. Ces derniers alliages ont également la formule chimique X_2YZ mais dans leur cas, la valence de l'atome X est plus petite que la valence de l'atome Y. En conséquence, les composés de type inverse-Heusler cristallisent dans la structure dite XA ou $X\alpha$ avec le groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (n° 216), où la séquence des atomes le long de la diagonale du cube cfc est X-X-Y-Z et le prototype est Hg_2TiCu [4].

Plusieurs composés de type inverse-Heusler ont été étudiés à l'aide de calculs de structure électronique de premier principes dans la littérature [9, 10]. Dans tous les cas, la structure XA est énergétiquement préférée que la structure $L2_1$ des composés de type full-Heusler, où la séquence des atomes est X-Y-X-Z. Cela a été également confirmé par des expériences sur le matériaux Mn_2CoSn ainsi que sur des échantillons de Mn_3Ga dopés au cobalt [11, 12]. Cependant, des expériences sur le composé Mn_2NiSb ont révélé que l'arrangement réel des atomes aux différents sites peut être influencé par la méthode de préparation [13]. Les composés de type inverse-Heusler sont intéressants pour les applications car ils combinent une croissance cohérente sur des semi-conducteurs avec de grandes températures de Curie pouvant dépasser les 1000 K, comme dans le cas de Cr_2CoGa [14].

1.2.1.4 Composés quaternaires de type Heusler

En plus des composés de type full/inverse-Heusler, un autre groupe de ces composés est connu sous le nom de composés quaternaires de type Heusler [4]. Ce sont des composés de type $LiMgPdSn$ (ou de type Y) de formule chimique $XX'YZ$ avec le groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (n° 216). La valence de l'atome X' est inférieure à celle de l'atome X, et la valence de l'atome Y est inférieure à celle des atomes X et X'. Trois sous-structures non équivalentes basées sur les différentes positions des atomes existent pour ce type de structure [4] (voir [Tableau 1.1](#)).

| | 4a (0, 0, 0) | 4c (1/4, 1/4, 1/4) | 4b (1/2, 1/2, 1/2) | 4d (3/4, 3/4, 3/4) |
|-------|--------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Y-I | Z | X' | Y | X |
| Y-II | Z | Y | X' | X |
| Y-III | X' | Z | Y | X |

Tableau 1.1 : Positions atomiques des trois sous-structures possibles pour les composés quaternaires de type Heusler $XX'YZ$.

La structure de type Y-I est énergétiquement la plus stable, correspondant à la séquence des atomes X-Y-X'-Z le long de la diagonale du cube cfc [15]. À noter que l'échange des atomes entre les positions 4a et 4b ou entre les positions 4c et 4d, ainsi qu'entre les groupes (4a, 4b) et (4c, 4d), ne change pas la structure en raison de la symétrie impliquée par le groupe d'espace $F\bar{4}3m$.

Des études importantes ont été consacrées à la recherche d'une large série de composés quaternaires de type Heusler [16, 17]. Plus précisément, des calculs de structure électronique de premier principe ont été utilisés par Özdoğan et al. [17] pour étudier les propriétés électromagnétiques de 60 composés quaternaires de type Heusler $LiMgPdSn$. Ils ont montré que la plupart des composés étaient des demi-métaux.

1.2.2 Comportement électronique et magnétique des composés de type Heusler

Les composés de type Heusler ont suscité beaucoup d'intérêt scientifique depuis 1903, lorsque Fritz Heusler a rapporté que l'ajout d'éléments *sp* à certains alliages de cuivre-manganèse transformait le composé en un composé ferromagnétique fort, bien que les constituants élémentaires ne soient pas ferromagnétiques [2]. Après cette découverte, l'attention s'est portée sur ces alliages en raison de leur variété de fonctionnalités qui présentent une large gamme de propriétés physiques [1]. La majorité d'entre eux présentent un ordre ferromagnétique, et même s'ils contiennent des métaux *3d*, ils peuvent également présenter des propriétés magnétiques localisées, comme c'est le cas par exemple dans les composés de type Heusler à base de Co_2 [4]. Plusieurs composés de type Heusler sont connus pour être des demi-métaux [3, 17]. Certains alliages peuvent manifester des comportements de métal, de semi-conducteur magnétique ou de semi-conducteur à gap de spin nul (SGS : spin-gapless semi-conducteur) [17, 18].

1.2.2.1 Comportement demi-métallique

La notion de demi-métal a été introduite pour la première fois par de Groot et al. [3], en s'intéressant aux calculs des propriétés électroniques du composé de type demi-Heusler : NiMnSb. Contrairement aux métaux qui présentent des propriétés métalliques dans les deux directions de spin, les demi-métaux présentent une forte asymétrie dans leurs bandes. Dans la bande de spin majoritaire (spin-up), les électrons de conduction montrent un caractère métallique, tandis que dans la bande de spin minoritaire (spin-down), ils présentent un comportement semi-conducteur ou même isolant, comme présenté sur la Figure 1.3. Cela signifie que le niveau de Fermi (E_F) traverse les bandes dans une direction de spin, entraînant une polarisation en spin P complète ($P = 100\%$) au niveau de E_F . La polarisation en spin, qui mesure l'asymétrie entre les deux états de spin, peut être définie par l'expression [7] :

$$P(\%) = \frac{N\uparrow(E_F) - N\downarrow(E_F)}{N\uparrow(E_F) + N\downarrow(E_F)} \times 100, \quad (1.1)$$

où : $N\uparrow(E_F)$ et $N\downarrow(E_F)$ sont respectivement les densités d'états de spin-up et de spin-down au niveau de Fermi.

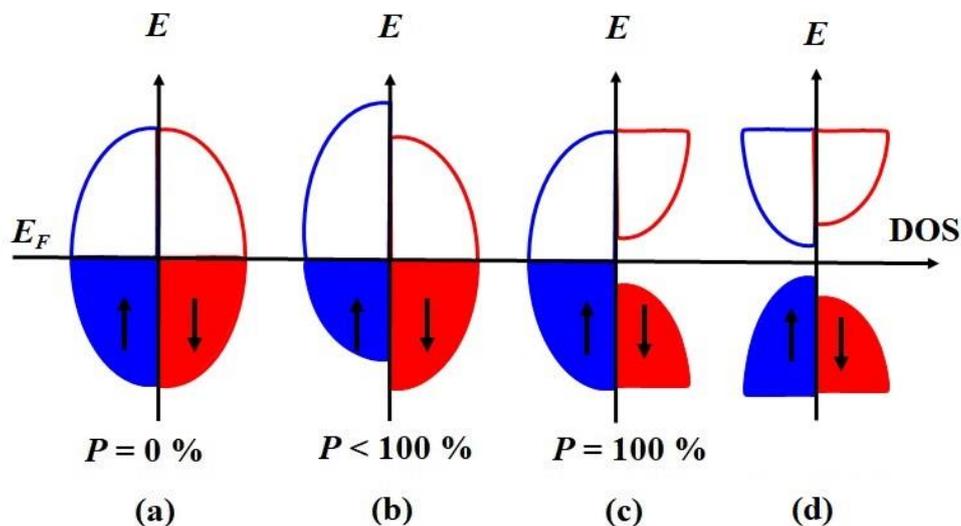


Figure 1.3 : Représentation schématique de la densité d'états (DOS) et de la polarisation en spin P des matériaux : (a) métalliques, (b) ferromagnétiques, (c) demi-métalliques et (d) semi-conducteurs magnétiques.

Origine du gap des composés de type full-Heusler

L'origine du gap (bande interdite) des composés de type full-Heusler a été étudiée par Galanakis et plusieurs auteurs [19, 8]. Comme exemple, nous discutons ici de l'alliage

Co_2MnGe [8]. Afin d'obtenir une vision simplifiée des mécanismes impliqués, seuls sont considérés les états d au point Γ , qui présentent une symétrie structurale complète. Une analyse approfondie, reposant sur la théorie des groupes, peut être trouvée dans le travail de Galanakis et al. [8]. Le composé Co_2MnGe adopte la structure $L2_1$, où chaque atome de Co a quatre atomes de Mn et quatre atomes sp comme premiers voisins. L'hybridation qui a lieu est illustrée sur la Figure 1.4. Les signes d_1, d_2, d_3, d_4 et d_5 sur la Figure 1.4 correspondent respectivement aux orbitales $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{z^2}$ et $d_{x^2-y^2}$. Pour une meilleure compréhension, l'hybridation peut être divisée en deux contributions.

- **Hybridation entre les orbitales d des deux atomes (Co-Co) :**

Bien que la distance entre les atomes de Co soit une distance de second voisin, l'hybridation entre ces atomes est très importante. Les orbitales d_4 et d_5 s'hybrident pour constituer une orbitale liante doublement dégénérée e_g et une orbitale antiliante doublement dégénérée e_u . Les orbitales d_1, d_2 et d_3 s'hybrident pour former une orbitale liante triplement dégénérée t_{2g} et une orbitale antiliante triplement dégénérée t_{1u} . Les notations e_g, e_u, t_{2g} et t_{1u} sont des symboles chimiques utilisés pour décrire la forme des orbitales hybrides (voir Figure 1.4 (a)).

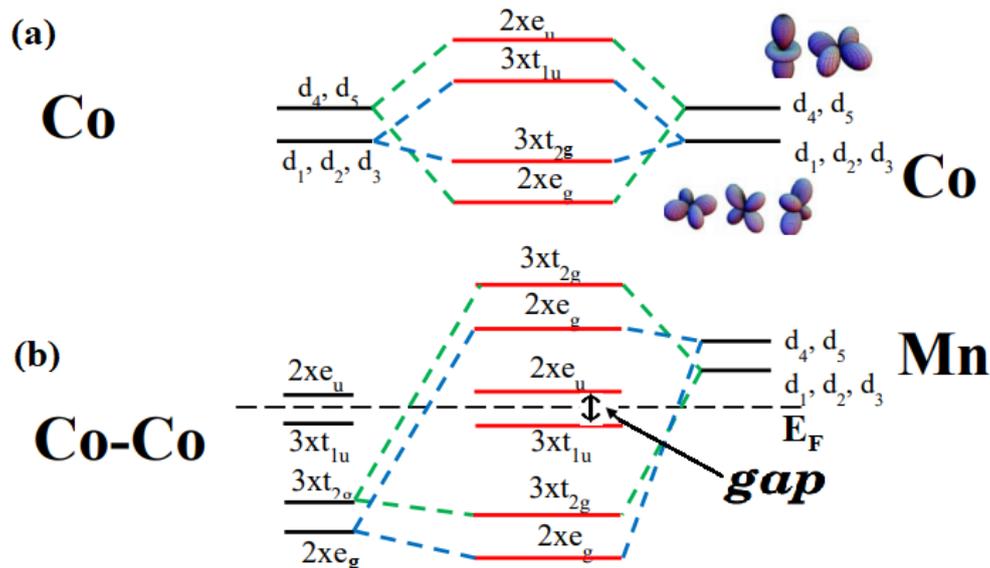


Figure 1.4 : Illustration schématique de l'hybridation entre les orbitales d pour les états minoritaires de composé Co_2MnGe : (a) interaction Co-Co et (b) interaction (Co-Co)-Mn.

- **Hybridation entre les orbitales d des atomes Mn-(Co-Co) :**

Dans une deuxième étape, les orbitales résultant de l'hybridation Co-Co s'hybrident d'une manière similaire aux orbitales d de Mn. La Figure 1.4 (b) montre que l'orbitale doublement dégénérée e_g de Co-Co s'hybrident avec les orbitales d_4 et d_5 du Mn pour former un couple doublement dégénéré d'orbitales liantes occupées de plus basse énergie e_g , et un couple doublement dégénéré d'orbitales antiliante inoccupées e_g supérieur au niveau de Fermi. L'orbitale triplement dégénérée t_{2g} de Co-Co se couple aux orbitales d_1 , d_2 et d_3 de Mn, créant ainsi six nouvelles orbitales. Parmi celles-ci, trois sont liantes et occupées, situées en dessous du niveau de Fermi, tandis que les trois autres sont antiliantes et inoccupées, situées à une énergie élevée. Enfin, l'interaction avec Mn entraîne la libération de cinq orbitales hybrides non-liantes Co-Co : les trois orbitales t_{1u} situées en dessous du niveau de Fermi et les deux orbitales e_u situées au-dessus du niveau de Fermi. Cela s'explique par l'absence d'états dans l'atome Mn qui correspondent à la même symétrie que les orbitales antiliantes Co-Co. En conséquence de ces interactions, un gap apparaît dans la bande minoritaire entre les états occupés t_{1u} et les états inoccupés e_u . La largeur de ce gap est considérablement déterminée par l'interaction Co-Co [8].

Les états responsables de la formation de la bande interdite sont principalement les états d du Mn et des deux atomes de Co, tandis que les états s et p de l'élément Z se situent bien en dessous du niveau de Fermi et ne participent pas directement à l'ouverture du gap d'énergie. Cependant, ils jouent un rôle important dans le positionnement du niveau de Fermi [8]. La différence est clairement visible sur la Figure 1.5.

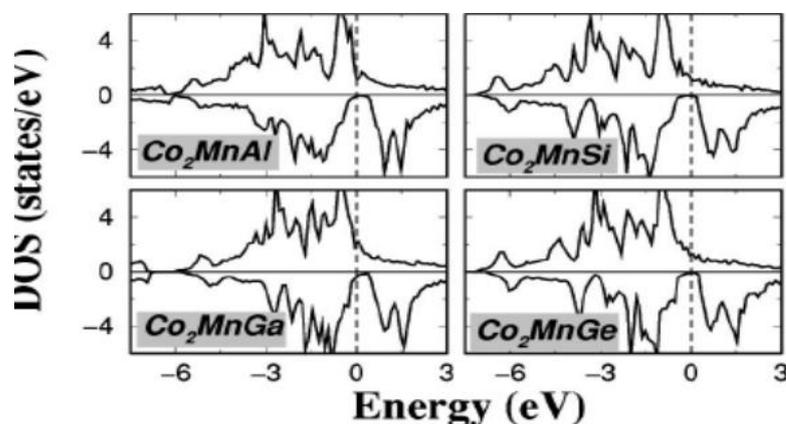


Figure 1.5 : Diagrammes de la densité d'états totale (DOS) polarisée en spin des composés Co_2MnZ ($Z=\text{Al}$, Si , Ga et Ge) [8].

1.2.2.2 Comportement semi-conducteur magnétique

L'un des défis les plus importants en spintronique est l'injection réussie d'un courant polarisé en spin dans un semi-conducteur [20]. Plusieurs approches ont été utilisées pour y parvenir, et l'une des voies les plus prometteuses, est l'utilisation des semi-conducteurs magnétiques ou ce que l'on appelle les matériaux filtres de spin (SFM : Spin-Filter Materials) [21]. Ces derniers sont des composés combinant à la fois le comportement semi-conducteur avec les propriétés magnétiques ; ce sont des composés dans lesquels il existe un gap d'énergie dans les deux directions de spin, mais la structure de bande diffère pour chaque direction de spin, ce qui induit des propriétés magnétiques. D'autre part, dans les semi-conducteurs magnétiques, les deux canaux de spin ont des bandes interdites finies et inégales (voir [Figure 1.3 \(d\)](#)). Ces matériaux peuvent être utilisés dans les jonctions magnétiques à effet tunnel (MTJ : Magnetic Tunnel Junctions). Dans les MTJ habituelles, les électrodes magnétiques sont séparées par une barrière isolante et le transport balistique est réalisé par le passage des électrons à travers la barrière. L'alternative est d'utiliser un SFM comme barrière et d'avoir des électrodes métalliques. Alors, la probabilité pour les électrons de traverser la barrière SFM est différente pour les deux directions de spin, et le flux d'un courant polarisé en spin est présent [21]. Plusieurs structures de vannes de spin basées sur les MTJ incorporant des SFM ont été suggérées dans la littérature révélant le potentiel de ces composés [22], incluant également le cas d'une barrière ferromagnétique EuO et d'une couche isolante MgO [23]. De plus, les semi-conducteurs magnétiques pourraient également trouver une application dans les dispositifs récemment découverts, tels que la magnétorésistance à effet Hall de spin [24].

Malgré leurs applications potentielles, le nombre de semi-conducteurs magnétiques est très limité. Les représentants les plus courants sont les chalcogénures d'euporium [25] EuO et EuSe sont respectivement des semi-conducteurs ferromagnétiques et antiferromagnétiques bien connus [26]. Mais c'est EuS, un semi-conducteur ferromagnétique, qui a été le plus étudié. Parmi les composés de type Heusler, il existe deux familles de composés récemment étudiés qui sont des semi-conducteurs magnétiques et peuvent être utilisés comme matériaux filtres de spin : (i) (CoV)XAl avec X étant Zr, Ti ou Hf, qui sont des semi-conducteurs ferromagnétiques [27], et (ii) (CrV)XAl avec X étant Zr, Ti ou Hf, qui sont des semi-conducteurs ferrimagnétiques pleinement compensés [28]. De plus, les composés (CrV)XAl combinent le caractère SFM avec une magnétisation nette nulle, ce qui entraîne des pertes d'énergie minimales dans les

dispositifs. Sur la [Figure 1.6](#), nous présentons la densité d'états pour (CoV)TiAl et (CrV)TiAl où les gaps d'énergie dans les deux directions de spin sont présents.

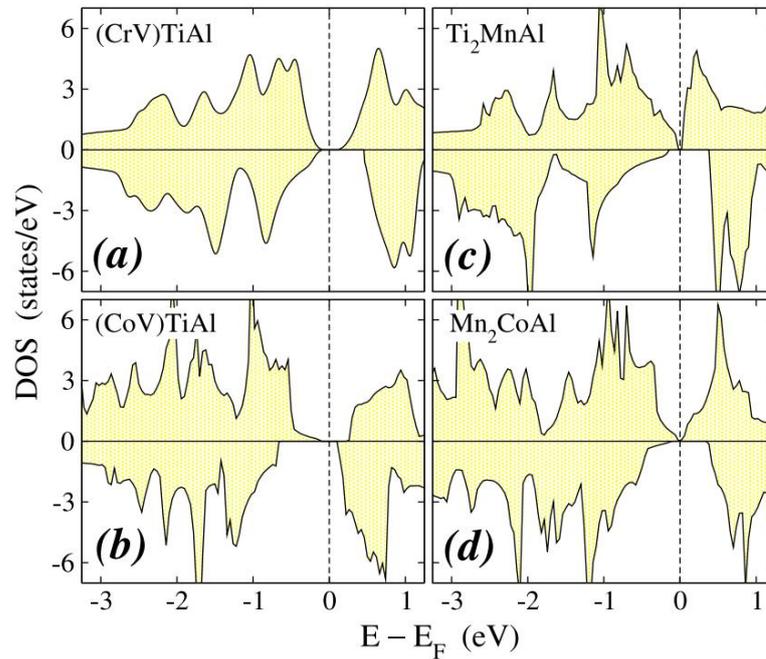


Figure 1.6 : Diagrammes de la densité d'états totale (DOS) polarisée en spin pour (a) (CrV)TiAl un semi-conducteur ferrimagnétique pleinement compensé, (b) (CoV)TiAl un semi-conducteur ferromagnétique, et (c) Ti_2MnAl et (d) Mn_2CoAl deux semi-conducteurs à gap de spin nul [18].

1.2.2.3 Comportement semi-conducteur à gap de spin nul

Une nouvelle classe spéciale de semi-conducteurs magnétiques discutée ci-dessus est celle des semi-conducteurs à gap de spin nul (SGS : spin-gapless semiconductors). Cette classe de matériau a attiré une attention intensive de la communauté de l'électronique de spin. Dans les SGS conventionnels le canal de spin majoritaire étant semi-métallique, c'est-à-dire que le gap est nul, tandis qu'il existe un gap fini dans le canal de spin minoritaire. Suivant la référence [29], quatre types de SGS peuvent être définis en fonction du caractère de spin des bandes autour de niveau de Fermi, comme présenté sur la [Figure 1.7](#). Dans les SGS de type I, le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) sont dans le même canal de spin tandis qu'il existe un gap dans le canal de spin opposé. C'est le SGS conventionnel mentionné ci-dessus. De plus, le CBM et le VBM sont dans des canaux de spin opposés, ci-après appelés SGS de type II. De plus, si le VBM (CBM) est dans un canal de spin tandis que les CBM (VBM) proviennent des deux canaux de spin, les SGS de type III (type IV)

seront définis. En principe, le VBM et le CBM peuvent se toucher au même ou à différents points- k , correspondant au gap nul direct ou indirect.

Les SGS offrent de nouvelles fonctionnalités dans les dispositifs spintroniques ou magnétoélectroniques en raison de leurs propriétés uniques : (i) la mobilité des porteurs est considérablement plus grande que dans les semi-conducteurs conventionnels, (ii) les porteurs excités comprennent à la fois des électrons et des trous qui peuvent être simultanément polarisés en spin à 100 %, et (iii) une quantité d'énergie négligeable suffit pour exciter les électrons de spin majoritaires de la bande de valence à la bande de conduction.

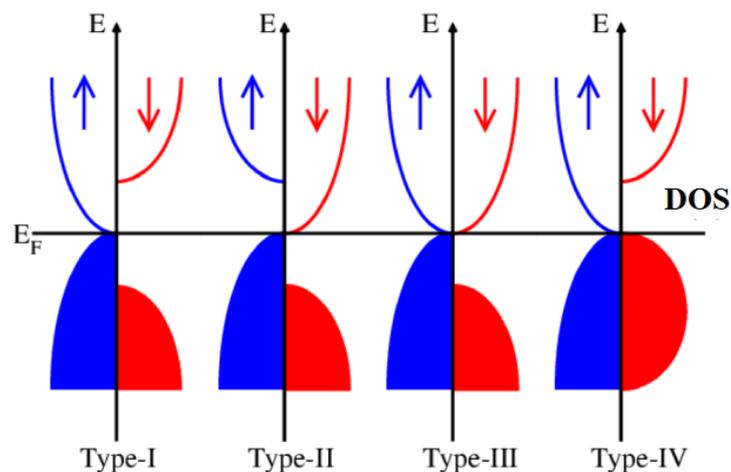


Figure 1.7 : Représentation schématique de la densité d'états (DOS) pour les quatre types de semi-conducteurs à gap de spin nul.

La première référence aux matériaux SGS dans la littérature provient des travaux de Wang en 2008, qui a proposé que le dopage du PbPdO_2 , un semi-conducteur, avec des atomes de métaux de transition conduirait à un semi-conducteur à gap de spin nul [29]. Cette prédiction a été confirmée expérimentalement plusieurs années après par Kim et ses collaborateurs [30]. Parmi les composés de type Heusler, ce sont Mn_2CoAl et Ti_2MnAl , deux composés de type inverse-Heusler, qui ont attiré le plus d'attention [18]. La densité d'états totale de ces composés est représentée sur la Figure 1.6 ((c) et (d)).

1.2.2.4 Règle de Slater-Pauling

Slater et Pauling ont établi que le moment magnétique total M_t des éléments $3d$ ainsi que de leurs alliages peut être prédit en fonction du nombre total d'électrons de valence Z_t par atome [31, 32]. Le nombre total d'électrons de valence est obtenu par la somme du nombre des

électrons de spin-up N^\uparrow et de spin-down N^\downarrow , tandis que le moment magnétique total est donné par leur différence :

$$Z_t = N^\uparrow + N^\downarrow, \quad M_t = N^\uparrow - N^\downarrow \quad \longrightarrow \quad M_t = Z_t - 2N^\downarrow \quad (1.2)$$

Dans le cas de l'alliage de type demi-Heusler NiMnSb, qui possède 22 électrons de valence par maille unitaire, dont 10 proviennent de l'atome Ni, 7 de l'atome Mn et 5 de l'atome Sb, 9 bandes minoritaires (1 bande s de l'atome Sb, 3 bandes p de l'atome Sb et 5 bandes d des atomes Ni-Mn) sont complètement occupées, ce qui signifie que $N^\downarrow = 9$ électrons par maille unitaire. Par conséquent, les bandes majoritaires contiennent $N^\uparrow = 22 - 9 = 13$ électrons, ce qui entraîne un moment magnétique de $4 \mu_B$ par maille unitaire. Puisque dans tous les composés demi-métalliques de type demi-Heusler, 9 bandes minoritaires sont complètement occupées, le moment magnétique total est déterminé par [8] :

$$M_t = Z_t - 18. \quad (1.3)$$

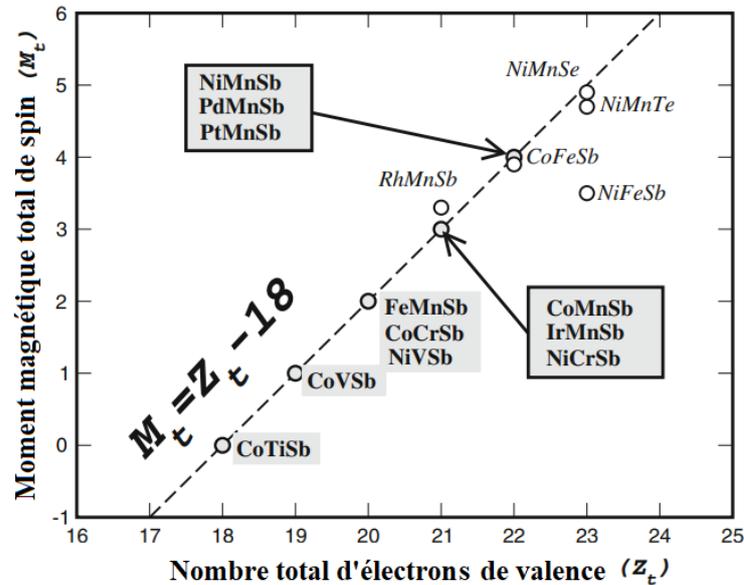


Figure 1.8 : Courbe de Slater-Pauling pour les alliages de type demi-Heusler [8].

La Figure 1.8 présente les moments magnétiques totaux calculés pour les alliages de type demi-Heusler en fonction du nombre total d'électrons de valence. La ligne en pointillés représente la règle $M_t = Z_t - 18$ suivie par ces composés. Le moment magnétique total M_t est une quantité entière, prenant les valeurs 0, 1, 2, 3, 4 et 5 si $Z_t \geq 18$. La valeur 0 correspond à la phase semi-conductrice non magnétique, tandis que la valeur 5 correspond au moment maximal lorsque tous les 10 états d majoritaires sont occupés.

Une règle similaire à la règle des 18 peut être déduite pour étudier le comportement de Slater-Pauling des alliages de type full-Heusler, et formulée comme suit [8] :

$$M_t = Z_t - 24 \quad (1.4)$$

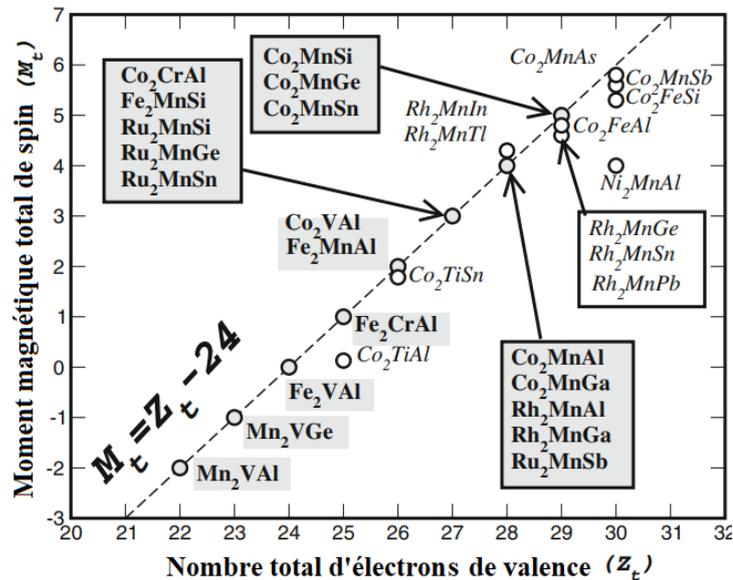


Figure 1.9 : Courbe de Slater-Pauling pour les alliages de type full-Heusler [8].

La [Figure 1.9](#) illustre les moments magnétiques totaux calculés pour les alliages de type full-Heusler en fonction du nombre total d'électrons de valence. La ligne en pointillés représente la règle : $M_t = Z_t - 24$ des alliages de type full-Heusler. Cette règle résulte du fait que les bandes minoritaires contiennent 12 électrons par maille unitaire : 4 électrons occupent les bandes minoritaires de faible énergie s et p de l'élément sp , tandis que 8 électrons occupent les bandes minoritaires d de l'atome Co ($2 \times e_g$, $3 \times t_{2g}$ et $3 \times t_{1u}$), comme expliqué ci-dessus (voir [Figure 1.4](#)).

1.3 Applications des alliages de type Heusler

La spintronique a été initiée par la découverte de la magnétorésistance géante (GMR : Giant Magnetoresistance) indépendamment par Fert et al. [33] et Grünberg et al. [34]. Un dispositif GMR se compose d'une structure sandwich d'une multicouche ferromagnétique (FM)/non magnétique (NM)/(FM), où un champ magnétique externe peut aligner les aimantations FM en parallèle pour obtenir un état de faible résistance par rapport à un état de haute résistance avec des aimantations antiparallèles sans application de champ (voir [Figure 1.10](#)). Les dispositifs spintroniques de première génération sont basés sur des jonctions magnétorésistives (MR), qui ont été très largement utilisées [35] ; par exemple une tête de lecture dans un disque

dur (HDD : Hard Disk Drive) [36] et une cellule dans un circuit de mémoire à accès magnétique aléatoire (MRAM : Magnetic Random Access Memory) [37]. La mesure critique du transport magnétique efficace dans ces dispositifs est le rapport MR, défini par :

$$MR_{\%} = \frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P}, \quad (1.5)$$

où R_P et R_{AP} représentent respectivement la résistance mesurée pour les configurations parallèles et antiparallèles des aimantations ferromagnétiques. Un taux GMR élevé dans la géométrie du courant dans le plan (CIP : current-in-plane) a été rapporté de 65% à 300 K dans une jonction $[\text{Co} (0,8) / \text{Cu} (0,83)]_{60}$ (épaisseur en nm) [38].

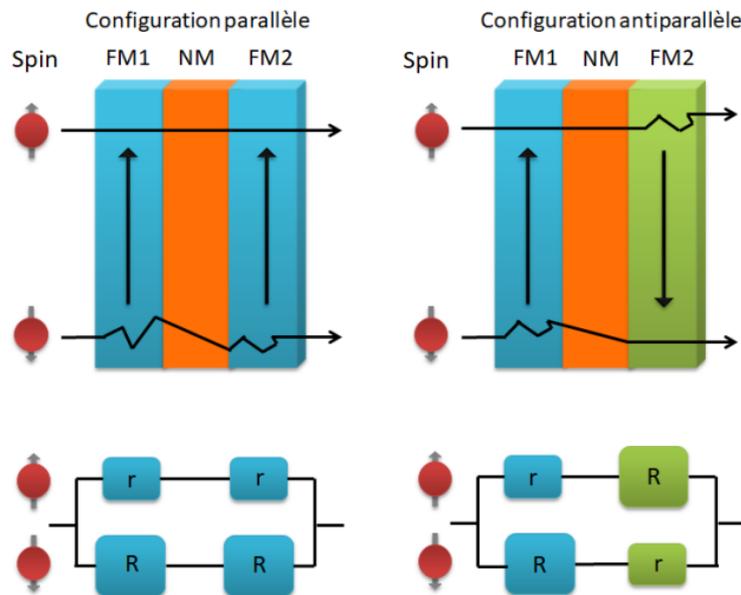


Figure 1.10 : Principe de l'effet GMR pour les configurations d'aimantation parallèles et antiparallèles.

Des changements similaires en MR ont été démontrés dans une jonction magnétique à effet tunnel (MTJ) en remplaçant une couche NM par une barrière tunnel d'oxyde (isolant) dans une jonction GMR [39] (voir Figure 1.11). La magnétorésistance tunnel (TMR) à température ambiante a été ensuite réalisée indépendamment par Miyazaki et Tezuka [40] et par Moodera et al. [41]. Depuis, le rapport TMR a été amélioré très rapidement pour atteindre 81% dans le MTJ constitué de $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{B}_{0,2} (3) / \text{Al} (0,6)\text{-O}_x / \text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{B}_{0,2} (2,5)$ (épaisseur en nm) à température ambiante [42]. Ici, le rapport TMR peut être défini comme :

$$TMR_{\%} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{2P_1 P_2}{1 - P_1 P_2}, \quad (1.6)$$

où P_1 et P_2 sont respectivement la polarisation en spin pour les électrodes ferromagnétiques émettrice et réceptrice. Un taux TMR élevé de 604 % a été atteint dans un MTJ composé de $\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,6}\text{B}_{0,2}$ (6) / MgO (2.1) / $\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,6}\text{B}_{0,2}$ (4) (épaisseur en nm) à température ambiante [43].

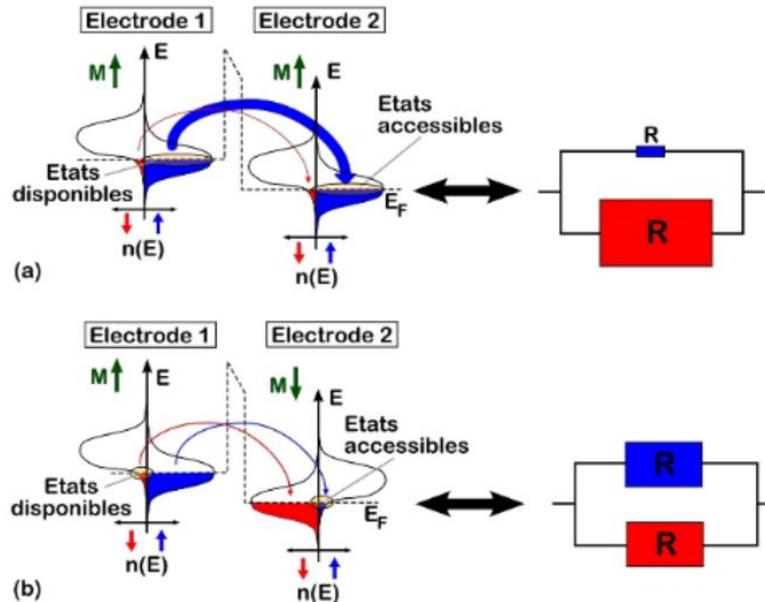


Figure 1.11 : Principe de l'effet TMR pour une jonction MTJ avec deux électrodes identiques pour les configurations d'aimantation : (a) parallèle et (b) antiparallèle.

Pour répondre aux exigences dépassant 10 Gbit pour la mémoire MRAM et 2 Tbit/in² pour les disques durs, il est nécessaire d'améliorer les jonctions MR. Pour ce faire, l'intégration d'un alliage de type Heusler de caractère demi-métallique est nécessaire afin d'atteindre une polarisation en spin de 100 % au niveau d'énergie de Fermi (E_F) à température ambiante.

La première démonstration expérimentale de magnétorésistance tunnel en utilisant des électrodes d'alliages de type Heusler a été rapportée par Inomata et al. [44]. En utilisant une électrode supérieure de CoFe, tandis que l'électrode inférieure est de $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$, ils ont obtenu un taux de 16% à température ambiante. En 2005, Sakuraba et al. [45] ont montré une large polarisation en spin (82%) du Co_2MnSi à une température de 2 K en utilisant CoFe pour l'électrode supérieure et un alliage amorphe Al-O pour la barrière tunnel. L'utilisation du Co_2MnSi pour les deux électrodes leur a permis d'atteindre un taux de magnétorésistance tunnel considérable à la température 2 K de l'ordre de 590%. Aujourd'hui, les alliages de type Heusler, tels que Co_2MnSi et Co_2MnGe , sont particulièrement prometteurs pour les applications en spintronique en raison de leur polarisation de spin élevée, essentielle pour des dispositifs efficaces [46, 47].

Bibliographie

- [1] K. Elphick, W. Frost, M. Samiepour, T. Kubota, K. Takanashi, H. Sukegawa, S. Mitani, A. Hirohata, Heusler alloys for spintronic devices: review on recent development and future perspectives, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 22 (2021) 235.
- [2] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Magnetisch-chemische studien. *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* 5 (1903) 219.
- [3] R.A. De Groot, F.M. Mueller, P.G. Van Engen, K.H.J. Buschow, New class of materials: half-metallic ferromagnets, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 2024.
- [4] T. Graf, C. Felser, S.S.P. Parkin, Simple rules for the understanding of Heusler compounds, *Prog. Solid State Chem.* 39 (2011) 1.
- [5] L. Bainsla, K. G. Suresh, Physics and magnetism of quaternary Heusler alloys, *Handb. Magn. Mater.*, Elsevier, 25 (2016) 1.
- [6] W. Van Roy, M. Wójcik, E. Jędryka, S. Nadolski, D. Jalabert, B. Brijs, G. Borghs, J. De Boeck, Very low chemical disorder in epitaxial NiMnSb films on GaAs (111) B. *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 4214.
- [7] R. J. Soulen Jr, J. M. Byers, M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry, J. M. D. Coey, Measuring the spin polarization of a metal with a superconducting point contact, *Science* 282 (1998) 85.
- [8] I. Galanakis, P. H. Dederichs, N. Papanikolaou, Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 174429.
- [9] K. Özdoğan, I. Galanakis, First-principles electronic and magnetic properties of the half-metallic antiferromagnet Cr₂MnSb, *J. Magn. Magn Mater.* 321 (2009) L34.
- [10] N. Kervan, S. Kervan, A first-principle study of half-metallic ferrimagnetism in the Ti₂CoGa Heusler compound, *J. Magn. Magn Mater.* 324 (2012) 645.
- [11] J. Winterlik, G. H. Fecher, B. Balke, T. Graf, V. Alijani, V. Ksenofontov, C. A. Jenkins, O. Meshcheriakova, C. Felser, G. Liu, S. Ueda, K. Kobayashi, T. Nakamura, M. Wójcik, Electronic, magnetic, and structural properties of the ferrimagnet Mn₂CoSn, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 174448.
- [12] V. Alijani, J. Winterlik, G. H. Fecher, C. Felser, Tuning the magnetism of the Heusler alloys Mn_{3-x}Co_xGa from soft and half-metallic to hard-magnetic for spin-transfer torque applications, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 222510.
- [13] H. Luo, W. Zhu, L. Ma, G. Liu, Y. Li, X. Zhu, C. Jiang, H. Xu, G. Wu, Effect of rapid solidification on the site preference of Heusler alloy Mn₂NiSb, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 095001.

-
- [14] I. Galanakis, E. Şaşıoğlu, High T_C half-metallic fully-compensated ferrimagnetic Heusler compounds, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 052509.
- [15] V. Alijani, J. Winterlik, G. H. Fecher, S. S. Naghavi, C. Felser, Quaternary half-metallic Heusler ferromagnets for spintronics applications, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 184428.
- [16] G. Z. Xu, E. K. Liu, Y. Du, G. J. Li, G. D. Liu, W. H. Wang, G. H. Wu, A new spin gapless semiconductors family: Quaternary Heusler compounds, *Europhys. Lett.* 102 (2013) 17007.
- [17] K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, I. Galanakis, Slater-pauling behavior in LiMgPdSn-type multifunctional quaternary Heusler materials: half-metallicity, spin-gapless and magnetic semiconductors, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 193903.
- [18] I. Galanakis, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, Spin-filter and spin-gapless semiconductors: the case of Heusler compounds, *AIP Adv.* 6 (2016) 055606.
- [19] I. Galanakis, P. Mavropoulos, P. H. Dederichs, Electronic structure and Slater–Pauling behavior in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2006) 765.
- [20] K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovský, P. H. Dederichs, O. Eriksson, I. Turek, B. Sanyal, G. Bouzerar, H. Katayama-Yoshida, V. A. Dinh, T. Fukushima, H. Kizaki, and R. Zeller, First-principles theory of dilute magnetic semiconductors, *Rev. Mod. Phys.* 82 (2010) 1633.
- [21] J. S. Moodera, G. X. Miao, T. S. Santos, *Frontiers in spin-polarized tunneling*, *Phys. Today* 63 (2010) 46.
- [22] A. T. Filip, P. LeClair, C. J. P. Smits, J. T. Kohlhepp, H. J. M. Swagten, B. Koopmans, W. J. M. de Jonge, Spin-injection device based on EuS magnetic tunnel barriers, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 1815.
- [23] G. X. Miao, J. S. Moodera, Magnetic tunnel junctions with MgO-EuO composite tunnel barriers, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 144424.
- [24] H. Nakayama, M. Althammer, Y. T. Chen, K. I. Uchida, Y. Kajiwara, D. Kikuchi, T. Ohtani, S. Geprägs, M. Opel, S. Takahashi, R. Gross, G. E. W. Bauer, S. T. B. Goennenwein, and E. Saitoh, Spin Hall magnetoresistance induced by a nonequilibrium proximity effect, *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013) 206601.
- [25] A. Mauger, C. Godart, The magnetic, optical, and transport properties of representatives of a class of magnetic semiconductors: The europium chalcogenides, *Phys. Rep.* 141 (1986) 51.
- [26] J. S. Moodera, T. S. Santos, T. Nagahama, The phenomena of spin-filter tunneling, *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007) 165202.
- [27] I. Galanakis, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, A proposal for an alternative class of spin filter materials: Hybridization-induced high- T_C ferromagnetic semiconductors CoVXA1 ($X = \text{Ti, Zr, Hf}$), *Appl. Phys Lett.* 103 (2013) 142404.

-
- [28] I. Galanakis, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, High- T_C fully compensated ferrimagnetic semiconductors as spin-filter materials: the case of CrVXAl ($X = \text{Ti, Zr, Hf}$) Heusler compounds, *J. Phys.: Condens. Matter* 26 (2014) 086003.
- [29] X. L. Wang, Proposal for a new class of materials: spin gapless semiconductors, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 156404.
- [30] D. H. Kim, J. Hwang, E. Lee, K. J. Lee, S. M. Choo, M. H. Jung, J. Baik, H. J. Shin, Bongjae Kim, Kyoo Kim, B. I. Min, J.-S. Kang, Valence states and electronic structures of Co and Mn substituted spin gapless semiconductor PbPdO_2 , *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 022411.
- [31] J. C. Slater, The ferromagnetism of nickel, *Phys. Rev.* 49 (1936) 537.
- [32] L. Pauling, The nature of the interatomic forces in metals, *Phys. Rev.* 54 (1938) 899.
- [33] 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 (1988) 2472.
- [34] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 4828.
- [35] A. Hirohata, K. Takanashi, Future perspectives for spintronic devices, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47 (2014) 193001.
- [36] B. D. Terris, T. Thomson, Nanofabricated and self-assembled magnetic structures as data storage media, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (2005) R199.
- [37] S. Bhatti, R. Sbiaa, A. Hirohata, H. Ohno, S. Fukami, S. N. Piramanayagam, Spintronics based random access memory: a review, *Mater. Today* 20 (2017) 530.
- [38] S. S. P. Parkin, Z. G. Li, D. J. Smith, Giant magnetoresistance in antiferromagnetic Co/Cu multilayers, *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 2710.
- [39] M. Julliere, Tunneling between ferromagnetic films, *Phys. Lett. A* 54 (1975). 225.
- [40] T. Miyazaki, N. Tezuka, Giant magnetic tunneling effect in $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ junction, *J. Magn. Mater.* 139 (1995) L231.
- [41] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, R. Meservey, Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions, *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 3273.
- [42] H. X. Wei, Q. H. Qin, M. Ma, R. Sharif, X. F. Han, 80% tunneling magnetoresistance at room temperature for thin Al–O barrier magnetic tunnel junction with CoFeB as free and reference layers, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 09B501.
- [43] S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa, Y. M. Lee, K. Miura, H. Hasegawa, M. Tsunoda, F. Matsukura, H. Ohno, Tunnel magnetoresistance of 604% at 300K by suppression of Ta

diffusion in CoFeB/MgO/CoFeB pseudo-spin-valves annealed at high temperature. *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 082508.

[44] K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, N. Tezuka, Large tunneling magnetoresistance at room temperature using a Heusler alloy with the B2 structure, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 (2003) L419.

[45] Y. Sakuraba, J. Nakata, M. Oogane, H. Kubota, Y. Ando, A. Sakuma, T. Miyazaki, Huge spin-polarization of L₂₁-ordered Co₂MnSi epitaxial Heusler alloy film, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) L1100.

[46] C. Lidig, J. Minár, J. Braun, H. Ebert, A. Gloskovskii, J. A. Krieger, V. Strocov, M. Kläui, M. Jourdan, Surface resonance of thin films of the Heusler half-metal Co₂MnSi probed by soft x-ray angular resolved photoemission spectroscopy, *Phys. Rev. B* 99 (2019) 174432.

[47] R. Toyama, V. K. Kushwaha, T. T. Sasaki, Y. Iwasaki, T. Nakatani, Y. Sakuraba, Combinatorial optimization for high spin polarization in Heusler alloy composition-spread thin films by anisotropic magnetoresistance effect, *APL Mater.* 11 (2023) 101127.

Chapitre 2

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

2.1 Introduction

Le point de départ pour comprendre toutes les propriétés des solides cristallins à l'échelle atomique est de reconnaître qu'ils ne sont rien de plus que des collections complexes d'électrons et de noyaux. L'interaction fondamentale entre ces particules est électrostatique ou coulombienne. Le défi théorique essentiel consiste à déterminer comment traiter un système à plusieurs corps en interaction. Dans ce contexte, la mécanique classique se révèle insuffisante, et en raison de la légèreté des particules, la mécanique quantique est nécessaire, transformant ainsi le système en un problème quantique à plusieurs particules. En mécanique quantique, tout état d'un système quantique, non relativiste et indépendant du temps, est décrit par l'équation de Schrödinger. [1] :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = E\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I), \quad (2.1)$$

dans laquelle \hat{H} représente l'opérateur Hamiltonien exact du système à plusieurs particules. E désigne la valeur propre de l'énergie pour l'état stationnaire et $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I)$ représente la fonction d'onde de toutes les coordonnées (électroniques : $\vec{r}_i, i = 1, 2, 3 \dots N$ et nucléaires : $\vec{R}_I, I = 1, 2, 3 \dots P$) des électrons et des noyaux contenus dans le système. Où N : le nombre des électrons, et P : le nombre des noyaux. L'Hamiltonien total du système poly-électronique est :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{n-n}. \quad (2.2)$$

L'Hamiltonien total du système tient compte de toutes les formes d'énergies (cinétique et potentielle) mises en jeu dans le système :

- L'énergie cinétique de P noyaux et de masse M_I :

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_I^P \frac{\nabla_{\vec{R}_I}^2}{M_I}. \quad (2.3)$$

- L'énergie cinétique de N électrons et de masse m_e :

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^N \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e}. \quad (2.4)$$

- L'énergie potentielle associée à l'interaction coulombienne répulsive inter-électrons :

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{K}{2} \sum_{i,j \neq i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.5)$$

- L'énergie potentielle associée à l'attraction coulombienne entre les électrons (de charge e) et les noyaux (de charge Z_I) :

$$\hat{V}_{n-e} = -K \sum_I^P \sum_i^N \frac{e^2 Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}. \quad (2.6)$$

- L'énergie potentielle associée à l'interaction coulombienne répulsive inter-noyaux :

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{K}{2} \sum_{I,J \neq I}^P \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}, \quad (2.7)$$

où : $|\vec{R}_I - \vec{r}_i|$, $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ et $|\vec{R}_I - \vec{R}_J|$ sont respectivement les valeurs absolues des distances électron-noyau, inter-électrons et inter-noyaux, Les opérateurs Laplacien $\nabla_{\vec{R}_I}^2$ et $\nabla_{\vec{r}_i}^2$ comportent respectivement des dérivations par rapport aux coordonnées de $I^{\text{ième}}$ noyau et $i^{\text{ième}}$ électron. $K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$: constante de Coulomb ; ϵ_0 : la permittivité de vide ; \hbar : la constante de Planck. L'Hamiltonien correspondant pour un système à P noyaux et N électrons est donné, en unités atomiques ($\hbar = e = m_e = K = 1$), par :

$$\hat{H} = -\sum_I^P \frac{\nabla_{\vec{R}_I}^2}{2M_I} - \sum_i^N \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_i^N \sum_I^P \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{I,J \neq I}^P \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}. \quad (2.8)$$

En principe, la résolution analytique de l'équation (2.1) avec l'Hamiltonien (2.8) est impossible et n'est utile en pratique que pour les systèmes les plus simples tels que l'atome d'hydrogène ou la molécule d'hydrogène, en raison des difficultés inhérentes liées à l'effet quantique à plusieurs particules. La solution ne peut donc être obtenue que de manière approchée en recourant à un certain nombre d'approximations. La première approximation repose sur la séparation des degrés de liberté des mouvements électroniques et nucléaires en utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer. [2].

2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer [2] ont proposé une approximation qui est actuellement largement utilisée dans la plupart des calculs scientifique. Cette approximation repose sur le constat que les noyaux sont beaucoup plus lourds, et donc leurs mouvements beaucoup plus lents, que ceux des électrons (la masse d'un proton est environ 1800 fois plus grande que celle d'un électron). Ainsi, les noyaux peuvent être considérés comme fixes, et les électrons sont en équilibre avec eux. En d'autres termes, seuls les électrons sont considérés comme participants

dans ce problème à plusieurs particules. Les noyaux sont écartés à une position fixe, réduits à une source de charge positive, et deviennent externes au nuage d'électrons. Après l'application de cette approximation, il ne reste qu'une collection de particules négatives en interaction, se déplaçant dans le potentiel créé par les noyaux.

À l'aide de cette approximation, en supposant que les noyaux ne bougent plus, l'énergie cinétique des noyaux est supposée nulle ($\hat{T}_n = 0$), et l'énergie d'interaction coulombienne entre les noyaux est considérée comme une constante ($\hat{V}_{n-n} = \text{cte}$). Il reste l'énergie cinétique du gaz d'électrons, l'énergie potentielle due aux interactions électron-électron, et l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel externe des noyaux ($\hat{V}_{n-e} = \hat{V}_{ext}$). Ainsi, l'équation de Schrödinger s'exprime avec un nouvel Hamiltonien électronique \hat{H}_e défini comme :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext} . \quad (2.9)$$

$$\hat{H}_e = -\sum_i^N \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_i^N \sum_I^P \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} . \quad (2.10)$$

L'équation de Schrödinger peut s'écrire :

$$\hat{H}_e \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_{fixe}) = E_e \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_{fixe}), \quad (2.11)$$

E_e et Ψ_e représentent l'énergie et la fonction d'onde d'électrons qui se déplacent dans le champ électrique externe créé par les noyaux fixes. E_e et Ψ_e dépendent explicitement des coordonnées électroniques \vec{r}_i et paramétriquement des coordonnées nucléaires fixe \vec{R}_{fixe} . L'énergie totale E_{tot} du système sera la somme de l'énergie E_e et du terme de répulsion nucléaire constant E_n :

$$E_{tot} = E_e + E_n , \quad \text{avec} \quad E_n = \frac{1}{2} \sum_{I,J \neq I}^P \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.12)$$

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, la résolution de l'équation de Schrödinger se simplifie à l'étude du comportement des électrons, mais la résolution de l'équation (2.11) reste néanmoins très complexe. Cela est dû à la complexité de l'interaction électron-électron décrite par le terme \hat{V}_{e-e} . Il devient donc nécessaire d'utiliser d'autres approximations complémentaires pour solutionner ce problème.

2.3 Système quantique mono-électronique

Malgré la séparation du mouvement électronique et nucléaire introduite précédemment, la résolution de l'équation (2.11) reste complexe à cause des interactions électron-électron. Ces interactions empêchent la séparation de cette équation en N équations électroniques, et ainsi la fonction d'onde du système poly-électronique reste dépendante des coordonnées des électrons. Une telle approximation, qui réduit le système poly-électronique (N électrons) en interaction à un système mono-électronique, est appelée l'approximation des particules indépendantes.

2.3.1 Approximation de Hartree

En 1928, Hartree [3] a proposé une approche basée sur la notion des électrons indépendants. Autrement dit, le système à N électrons devient un ensemble d'électrons indépendants, chacun se déplaçant dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux du système. Ainsi, la fonction d'onde poly-électronique peut être exprimée comme un simple produit de N fonctions d'onde mono-électroniques :

$$\Psi_H(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_N(\vec{r}_N), \quad (2.13)$$

les $\phi_i(\vec{r}_i)$ sont les N fonctions d'onde mono-électroniques indépendantes. Dans ce cas, L'Hamiltonien totale du système à N électrons (2.11) est réécrit comme suit :

$$\hat{H}_e = -\sum_i^N \hat{h}_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (2.14)$$

où \hat{h}_i est un opérateur mono-électronique qui décrit le mouvement d'un électron i dans un potentiel externe des noyaux \hat{V}_{ext} :

$$\hat{h}_i = -\frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{2} + \hat{V}_{ext}(\vec{r}_i) \quad (2.15), \text{ avec} \quad \hat{V}_{ext}(\vec{r}_i) = -\sum_I^P \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \quad (2.16)$$

le deuxième terme $\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ est un opérateur Coulombien bi-électronique qui exprime le potentiel ou le champ moyen créé par les autres électrons. Avec cette approximation, l'énergie du système peut s'écrire [4] :

$$E_e^H = \langle \Psi_H | \hat{H}_e | \Psi_H \rangle. \quad (2.17)$$

$$E_e^H = \langle \phi_i(\vec{r}_i) | \sum_i^N \hat{h}_i | \phi_i(\vec{r}_i) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i}^N \left\langle \phi_i(\vec{r}_i) \phi_j(\vec{r}_j) \left| \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \phi_i(\vec{r}_i) \phi_j(\vec{r}_j) \right\rangle \quad (2.18)$$

En utilisant La méthode variationnelle, les équations de Hartree à un électron deviennent les suivantes :

$$\left(-\frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{2} + \hat{V}_{eff}(\vec{r}_i) \right) \phi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}_i), \quad (2.19)$$

où les ε_i sont les multiplicateurs de Lagrange. Les équations correspondantes de Lagrange conduisent à un ensemble d'équations de Schrödinger à une particule dans un potentiel effectif \hat{V}_{eff} :

$$\hat{V}_{eff}(\vec{r}_i) = \hat{V}_{ext}(\vec{r}_i) + \hat{V}_H(\vec{r}_i) \quad (2.20), \text{ avec } \hat{V}_H(\vec{r}_i) = \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.21)$$

$\hat{V}_H(\vec{r}_i)$ est le potentiel de Hartree (l'énergie d'interaction de $i^{ième}$ électron, qui se déplace indépendamment dans le champ créé par les autres électrons). En introduisant le concept de densité électronique $\rho(\vec{r}_j)$, $\hat{V}_H(\vec{r}_i)$ peut s'écrire :

$$\hat{V}_H(\vec{r}_i) = \int \sum_{i \neq j}^N \frac{\rho(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j \quad (2.22), \text{ avec } \rho(\vec{r}_j) = |\phi_j(\vec{r}_j)|^2 \quad (2.23)$$

L'ensemble des N équations différentielles (2.19) peut être résolu en recherchant la meilleure fonction d'onde qui minimise l'énergie du système à partir d'une fonction d'onde d'essai, puis en calculant le potentiel effectif (2.20) en utilisant les solutions de (2.19), et en résolvant à nouveau l'équation de Schrödinger. Cette procédure doit être répétée jusqu'à ce que le potentiel d'entrée et de sortie (ou la fonction d'onde) soient identiques, c'est-à-dire que l'autocohérence ait été atteinte.

Le modèle de Hartree correspond exactement à un atome d'hydrogène avec un seul électron indépendant, et l'énergie exacte de l'état fondamental est analytiquement calculée à -13,6 eV, ce qui est exactement la même que la valeur expérimentale. Cette méthode est un point de départ pour toutes les autres méthodes des premiers principes. Cependant, dans d'autres systèmes, la méthode de Hartree n'a produit que des estimations brutes de l'énergie en raison de ces simplifications excessives : (i) elle ne tient pas compte de la nature des électrons en tant que fermions obéissant au principe d'exclusion de Pauli [5], et la fonction d'onde doit être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées de paire d'électrons ; (ii) elle ne prend pas en compte les énergies d'échange et de corrélation résultant de la nature à N électrons des systèmes réels.

2.3.2 Approximation de Hartree-Fock

En 1930, Fock [6] a montré que la fonction d'onde de Hartree ne satisfait pas la condition d'antisymétrie, comme l'exige le principe d'exclusion de Pauli [5]. La fonction d'onde poly-électronique doit être antisymétrique, c'est-à-dire doit changer de signe si deux électrons changent de place l'un avec l'autre ;

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = -\Psi(x_2, x_1, \dots, x_N). \quad (2.24)$$

Dans l'approximation de Hartree-Fock, la vraie fonction d'onde poly-électronique est approchée comme une combinaison linéaire de fonctions d'onde mono-électronique (spin-orbitales) sans interaction sous la forme d'un déterminant de Slater [7]. Cela garantit que la solution sera antisymétrique lors de l'échange de 2 électrons. Le déterminant de Slater peut être écrit comme suit :

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \dots & \phi_N(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \dots & \phi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(x_N) & \phi_2(x_N) & \dots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.25)$$

où $\phi_i(x_j)$ indique le $i^{\text{ème}}$ spin-orbitale mono-électronique et $x_j = \{\vec{r}_j, \vec{\sigma}_i\}$ désigne la coordonnée spatiale et de spin de l'électron j . La notation $\phi_i(j)$ signifie que l'électron j est dans l'état ϕ_i . $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation de la fonction d'onde.

La résolution de l'équation de Schrödinger revient à rechercher les spin-orbitales mono-électroniques ϕ_i , choisies orthogonales et normalisées, telles qu'elles minimisent l'énergie :

$$E_e^{HF} = \min_{\{\phi_i\}} \langle \Psi_{HF} | \hat{H}_e | \Psi_{HF} \rangle, \quad (2.26)$$

où $\{\phi_i\}$ satisfait $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$.

L'énergie totale avec la fonction d'onde de Hartree-Fock est obtenue par :

$$E_e^{HF} = \langle \Psi_{HF} | \hat{H}_e | \Psi_{HF} \rangle = \left\langle \Psi_{HF} \left| \left(\sum_i^N \hat{h}_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \right| \Psi_{HF} \right\rangle. \quad (2.27)$$

La condition d'orthonormalité et l'antisymétrie de la fonction d'onde conduisent à une simplification de l'expression suivante :

$$E_e^{HF} = \sum_i^N I_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N (J_{ij} - K_{ij}), \quad (2.28)$$

avec

$$\begin{aligned} I_{ii} &= \sum_q^N \langle \phi_i(x_q) | \hat{h}_q | \phi_i(x_q) \rangle \\ J_{ij} &= \frac{1}{2} \sum_{q,q' \neq q}^N \left\langle \phi_i(x_q) \phi_j(x_{q'}) \left| \frac{1}{|\vec{r}_q - \vec{r}_{q'}|} \right| \phi_i(x_q) \phi_j(x_{q'}) \right\rangle \\ K_{ij} &= \frac{1}{2} \sum_{q,q' \neq q}^N \left\langle \phi_i(x_q) \phi_j(x_{q'}) \left| \frac{1}{|\vec{r}_q - \vec{r}_{q'}|} \right| \phi_j(x_q) \phi_i(x_{q'}) \right\rangle \end{aligned} \quad (2.29)$$

I_{ii} correspond à la contribution cinétique et nucléaire (mono-électronique) à l'énergie de l'électron i . J_{ij} représente l'interaction coulombienne classique entre spin-orbitale i et j (équivalent à l'énergie coulombienne de Hartree). K_{ij} est un opérateur non local étant une conséquence de l'antisymétrie de la fonction d'onde, il explique l'indiscernabilité des électrons. Cependant, on utilise généralement le cas mono-électronique de l'opérateur de Coulomb de Hartree J_j et de l'opérateur d'échange K_j défini comme suit :

$$J_j(x_q) |\phi_i(x_q)\rangle = \left\langle \phi_j(x_{q'}) \left| \frac{1}{\vec{r}_{qq'}} \right| \phi_j(x_{q'}) \right\rangle |\phi_i(x_q)\rangle = \left(\int \frac{\phi_j^*(x_{q'}) \phi_j(x_{q'})}{\vec{r}_{qq'}} dx_{q'} \right) |\phi_i(x_q)\rangle, \quad (2.30)$$

$$K_j(x_q) |\phi_i(x_q)\rangle = \left\langle \phi_j(x_{q'}) \left| \frac{1}{\vec{r}_{qq'}} \right| \phi_i(x_{q'}) \right\rangle |\phi_j(x_q)\rangle = \left(\int \frac{\phi_j^*(x_{q'}) \phi_i(x_{q'})}{\vec{r}_{qq'}} dx_{q'} \right) |\phi_j(x_q)\rangle, \quad (2.31)$$

$x_{q'}$ indique les variables spatiales et de spin de l'électron q' . J_j est un opérateur local prenant en compte le potentiel moyen créé par le spin-orbital ϕ_j . L'application de l'opérateur K_j sur un spin-orbital ϕ_i le transformera en spin-orbital ϕ_j .

La minimisation de l'énergie $\delta E_e^{HF} = 0$ pour toute variation d'un spin-orbital ϕ_i implique :

$$\langle \phi_n | \hat{F} | \phi_{n'} \rangle = 0, \quad \text{avec } n \neq n' \quad (2.32)$$

cette condition sera satisfaite si les orbitales occupées $\phi_{n'}$ sont des états propres de l'opérateur de Fock. Il s'ensuit que minimiser l'énergie équivaut à diagonaliser l'opérateur de Fock \hat{F} . Les vecteurs propres $|\phi_i\rangle$ et les valeurs propres ε_i se trouvent tels que :

$$\hat{F} |\phi_i\rangle = \varepsilon_i |\phi_i\rangle \quad (2.33), \quad \text{avec} \quad \hat{F} = \hat{h}_i + \sum_j^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (2.34)$$

ε_i correspondent aux valeurs propres de l'opérateur de Fock, et celles-ci peuvent être interprétées comme les énergies de Fock des spin-orbitales mono-électroniques. L'équation (2.33) est appelée équation autocohérente. En effet, l'opérateur de Fock dépend directement des

spin-orbitales puisqu'elles sont incluses dans l'opérateur de Coulomb (\hat{J}_j) et d'échange (\hat{K}_j). Ces équations sont donc résolues de façon itérative, à partir d'un premier ensemble de spin-orbitales qui donne un opérateur de Fock, lequel donnera à son tour un nouvel ensemble de spin-orbitales, et ainsi de suite, jusqu'à l'obtention d'une convergence satisfaisante. L'énergie est obtenue après la convergence et ne correspond pas à la somme des énergies de Fock, mais plutôt, à :

$$E_e^{HF} = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N (J_{ij} - K_{ij}), \quad (2.35)$$

$$\varepsilon_i = I_{ii} + \sum_j^N (J_{ij} - K_{ij}). \quad (2.36)$$

En effet, les énergies de Fock (ε_i) correspondent aux valeurs propres de l'opérateur de Fock et non de l'Hamiltonien. L'opérateur de Fock est dérivé d'une variation de la valeur moyenne de l'Hamiltonien. Par conséquent, l'opérateur de Fock inclut deux fois la contribution à 2 électrons de l'opérateur de Coulomb et d'échange.

Dans l'approche de Hartree-Fock le système à N électrons est remplacé un par un système mono-électronique, dans lequel tous les électrons subissent un potentiel moyen généré par les N-1 électrons restants. De plus, les électrons de même spin sont éloignés les uns des autres par l'exigence d'antisymétrie, et le traitement Hartree-Fock tient pleinement compte de cet effet quantique par l'énergie d'échange. Les électrons de spins différents ont également tendance à rester éloignés les uns des autres en raison des mêmes charges qu'ils portent, et c'est ce que l'on appelle la corrélation. Cette corrélation électronique est toujours absente dans la méthode Hartree-Fock. Globalement, cette approche donne une bonne approximation pour les petits systèmes avec des atomes de plusieurs dizaines d'électrons. Ainsi, les spin-orbitales mono-électroniques obtenues avec Hartree-Fock peuvent être utilisées comme une première approximation, et sont souvent le point de départ d'autres méthodes plus précises (par exemple les méthodes Post Hartree-Fock ont permis d'améliorer les résultats mais elles sont très coûteuses en puissance et en temps de calculs [8, 9]). Cependant, une autre approche qui prend en compte la corrélation des électrons, mais utilise la densité électronique plutôt que la fonction d'onde dans la résolution de l'équation de Schrödinger. C'est ce que l'on appelle la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

2.4 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

La DFT (Density Functional Theory) permet d'aller encore plus loin dans la simplification de l'équation de Schrödinger trouvée après les approximations précédentes. Elle

considère la densité électronique $\rho(\vec{r})$ comme variable, au lieu de la fonction d'onde, pour décrire un système à plusieurs particules en interaction. Ainsi, la connaissance de la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$ est équivalente à la connaissance de la fonction d'onde de cet état. L'énergie devient donc une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental.

2.4.1 Densité électronique et modèle de Thomas-Fermi

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est définie comme le nombre d'électrons par unité de volume dans un état donné, elle est la quantité centrale dans la théorie de la fonctionnelle de la densité. En terme de Ψ , sa formule est :

$$\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r}_1) = N \int \dots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 ds_1 dx_2 \dots dx_N. \quad (2.37)$$

La fonction non négative, $\rho(\vec{r})$, disparaît à l'infini et peut être intégrée par le nombre total d'électrons N .

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0, \quad \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (2.38)$$

La densité électronique est une fonction des coordonnées tridimensionnelles (x, y, z) ce qui permet de réduire considérablement le nombre de liberté et le temps des calculs de la structure électronique.

Les principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été développés en 1927 par Thomas [10] et Fermi [11] qui ont proposé une approche basée sur l'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire toutes les propriétés du système. Dans cette approche, ils ont exprimé l'énergie cinétique en basant sur le système d'un gaz homogène d'électrons (est un système d'électrons de densité uniforme $\rho(\vec{r}) = C^{ste}$). L'expression de l'énergie cinétique d'un nuage électronique sera :

$$T_{TF}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho(\vec{r})^{5/3} d\vec{r}. \quad (2.39)$$

L'énergie totale du système à N électrons de Thomas-Fermi en fonction de la densité est :

$$E_{TF}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho(\vec{r})^{5/3} d\vec{r} + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'. \quad (2.40)$$

Dans cette équation, le deuxième et le troisième terme sont respectivement les expressions classiques des énergies d'interaction électron-noyau et électron-électron. Cependant, le point faible de cette approche résidait dans l'expression de l'énergie cinétique qui est mal représentée

et aussi l'absence des effets d'échange et de corrélation, mais elle représente la première expression de l'énergie totale en terme de fonctionnelle de la densité électronique. Plus tard, dans l'esprit de l'approximation de Thomas-Fermi, Dirac (1930) [12] a proposé d'ajouter un terme de correction à la fonctionnelle de Thomas-Fermi pour représenter l'effet d'échange. Le terme d'énergie d'échange proposé par Dirac est :

$$E_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r} . \quad (2.41)$$

L'énergie totale de Thomas-Fermi-Dirac (TFD) nécessite un autre terme supplémentaire qui doit inclure les effets de corrélation électronique. L'expression de l'énergie de corrélation proposé par Wigner (1938) [13] est :

$$E_c[\rho] = -0.056 \int \frac{\rho(\vec{r})^{4/3}}{(0.079 + \rho(\vec{r})^{1/3})} d\vec{r} . \quad (2.42)$$

On exprime alors, l'énergie totale dans le formalisme de TFD comme suit :

$$E_{TFD}[\rho] = T_{TF}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_x[\rho] + E_c[\rho] . \quad (2.43)$$

L'approche de Thomas-Fermi représente une approximation assez rigoureuse de l'énergie cinétique en supposant qu'un système non homogène est localement homogène. C'est dans cette perspective que s'inscrivent d'autres approches plus habituelles dans la DFT. Elles offrent des perspectives intéressantes, permettant en théorie d'obtenir les densités électroniques et l'énergie totale du système de manière exacte.

2.4.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT repose sur deux théorèmes fondamentaux [14] établis par Hohenberg et Kohn en 1964, qui permettent d'écrire l'énergie du système comme une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ dans un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$. Ces deux théorèmes sont définis comme suit :

Théorème 1 : la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$ des électrons en interaction détermine de manière unique le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$, ainsi que l'énergie totale et toutes les propriétés électroniques du système. L'énergie totale du système peut être écrite comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ qui dépend explicitement de V_{ext} :

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ne}[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})]. \quad (2.44)$$

Selon Hohenberg et Kohn, la fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(\vec{r})]$ s'écrit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.45)$$

$F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle universelle indépendante du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ (c'est-à-dire un terme seulement électronique), elle regroupe la fonctionnelle de l'énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ et la fonctionnelle de l'énergie d'interaction électron-électron $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$:

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})], \quad (2.46)$$

avec

$$V_{ee}[\rho(\vec{r})] = J[\rho(\vec{r})] + E_{nc}[\rho(\vec{r})], \quad (2.47)$$

où $J[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie de répulsion classique de Hartree (notée aussi E_H). Le terme non classique, $E_{nc}[\rho(\vec{r})]$, est une quantité très importante qui porte l'effet d'échange non inclus dans $J[\rho(\vec{r})]$. Cependant, $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ n'est pas encore claire, et la recherche d'expressions analytiques valables pour tous types de systèmes, reste pertinente.

Ce théorème montre que la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$ est suffisante pour déterminer de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés d'un tel système. En principe, $\rho_0(\vec{r})$ est accessible à travers un second théorème de Hohenberg et Kohn.

Théorème 2 : Pour tout potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$, l'énergie exacte de l'état fondamental du système est la valeur minimale de la fonctionnelle de l'énergie totale $E[\rho(\vec{r})]$, et la densité $\rho(\vec{r})$ qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$. Par conséquent, $\rho_0(\vec{r})$ peut être obtenue à partir du principe variationnel. Ainsi, pour une densité électronique d'essai $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$, telle que $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N$ nous avons toujours,

$$E[\tilde{\rho}(\vec{r})] \geq \left(E_0[\rho_0(\vec{r})] = \min_{\rho(\vec{r})} E[\rho(\vec{r})] \right) \quad (2.48), \text{ avec } \left. \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{\rho_0} = 0 \quad (2.49)$$

Pour prouver ce théorème, notons que le théorème précédent garantit que $\tilde{\rho}$ détermine son potentiel externe propre \tilde{V}_{ext} , son Hamiltonien \tilde{H} et sa fonction d'onde $\tilde{\Psi}$ ($\tilde{\rho} \rightarrow \tilde{V}_{ext} \rightarrow \tilde{H} \rightarrow \tilde{\Psi}$). La fonction d'onde $\tilde{\Psi}$ peut être prise comme fonction d'essai pour le problème d'intérêt ayant un potentiel externe V_{ext} . Ainsi,

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle &= F_{HK}[\tilde{\rho}(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= E[\tilde{\rho}(\vec{r})] \geq (E[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle) \end{aligned} \quad (2.50)$$

et par conséquent $E[\tilde{\rho}(\vec{r})] \geq (E_0[\rho_0(\vec{r})] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle)$.

Ces deux théorèmes permettent donc d'accéder à la densité de l'état fondamental ρ_0 ainsi qu'à l'énergie de l'état fondamental $E_0[\rho_0(\vec{r})]$, en utilisant le principe variationnel (2.48),(2.49) sur $E[\rho(\vec{r})]$ qui conduit à [15] :

$$\frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} \{E[\rho(\vec{r})] - \mu[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N]\} = 0. \quad (2.51)$$

Ce qui donne l'équation d'Euler-Lagrange :

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (2.52)$$

la quantité μ est le multiplicateur de Lagrange (Cela signifie également le potentiel chimique qui mesure la tendance à la fuite d'un nuage électronique. C'est une constante, dans tout l'espace, pour l'état fondamental d'un atome, d'une molécule ou d'un solide. [15]).

Ces théorèmes ne sont valables que pour les densités associées aux fonctions d'onde qui représentent l'état fondamental non dégénéré d'un Hamiltonien de potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$. Ce problème est connu sous le nom de problème de v -représentabilité [15], et restreint l'utilisation des théorèmes de Hohenberg et Kohn. Levy [16] et Lieb [17] ont étendu la portée de ces théorèmes aux états dégénérés et aux densités N -représentables (densités liées à la fonction d'onde d'une N particule) [15]. Malheureusement, la définition de leur fonctionnelle est seulement formelle et le formalisme de Hohenberg et Kohn est celui qui est utilisé en pratique.

2.4.3 Approche de Kohn et Sham

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn donnent un rôle spécifique à la densité électronique, mais en réalité elles ne permettent pas de calculer l'énergie totale $E[\rho(\vec{r})]$ du système. Pour réaliser ces calculs, en 1965, Kohn et Sham [18] ont proposé de remplacer le système réel de N électrons en interaction par un système fictif d'électrons indépendants (sans interaction) possédant la même densité exacte que celle du système réel à l'état fondamental (voir Figure 2.1).

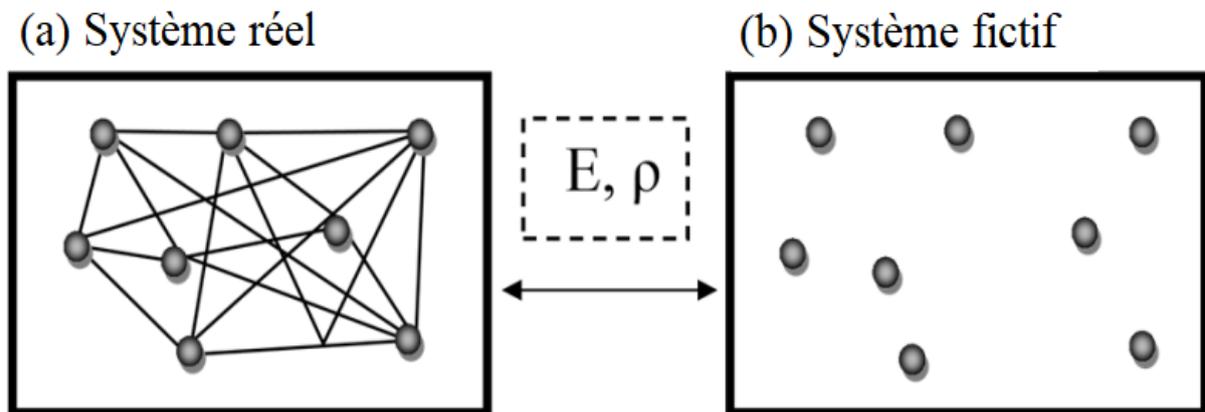


Figure 12.1 : Représentation de la relation entre (a) le système réel à plusieurs particules en interaction et (b) le système fictif non interactif dans la théorie de la fonctionnelle de la densité de Kohn-Sham.

L'idée de Kohn-Sham est basée sur l'hypothèse que l'énergie répulsive inter-électrons est nulle ($V_{ee} = 0$, c'est-à-dire, les électrons n'interagissent pas entre eux), et ne sont affectés que par le potentiel effectif de Kohn-Sham $V_{eff}(\vec{r})$. Alors, l'Hamiltonien du système s'écrit comme suit :

$$\hat{H}_{KS} = -\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{2} + \sum_{i=1}^N V_{eff}(\vec{r}_i). \quad (2.53)$$

Le potentiel effectif est exprimé de telle manière que la densité déterminée par la résolution de l'équation de Kohn-Sham à l'état fondamental soit égale à la densité exacte du système réel. Si tel est le cas, cette condition est garantie par les théorèmes de Hohenberg-Kohn et par conséquent, l'énergie de l'état fondamental du système fictif est égale à celle du système réel. Pour le système fictif de Kohn-Sham défini par \hat{H}_{KS} , où il n'y a pas d'interaction électron-

électron, la fonction d'onde de l'état fondamental peut être déterminée exactement et donnée par un déterminant de Slater des spinorbitales mono-électroniques $\phi_i(\vec{r})$ associées à l'Hamiltonien mono-électronique de Kohn-Sham :

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\vec{r}) \quad (2.54), \text{ avec} \quad \hat{H}_{KS}\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad (2.55)$$

Alors, l'énergie cinétique, $T_s[\rho]$, du système fictif et la densité électronique en fonction des orbitales $\phi_i(\vec{r})$ sont données par :

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \left\langle \phi_i \left| -\frac{\nabla^2}{2} \right| \phi_i \right\rangle \quad (2.56) \text{ et} \quad \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_s |\phi_i(\vec{r}, s)|^2 \quad (2.57)$$

Ce faisant, la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, $F_{HK}[\rho]$ (2.46), est réécrite, selon Kohn-Sham, comme suit :

$$\begin{aligned} F_{KS}[\rho] &= T[\rho] + V_{ee}[\rho] + T_s[\rho] - T_s[\rho] \\ &= T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] + E_c[\rho] + J[\rho] - J[\rho] \\ &= T_s[\rho] + J[\rho] + E_c[\rho] + E_x[\rho] \\ &= T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \end{aligned} \quad (2.58)$$

avec

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) = E_c[\rho] + E_x[\rho], \quad (2.59)$$

$E_{xc}[\rho]$ est la quantité connue sous le nom d'énergie d'échange-corrélation. Elle contient la différence entre l'énergie cinétique exacte $T[\rho]$ et celle du système fictif non interactif $T_s[\rho]$, ainsi que la partie non classique de $V_{ee}[\rho]$, non prise dans l'énergie de Hartree $J[\rho]$ (notée aussi E_H). Ces deux quantités sont appelées respectivement l'énergie de corrélation $E_c[\rho]$ et l'énergie d'échange $E_x[\rho]$. Nous aborderons ce point en détail dans la section suivante.

En résumé, la [Figure 2.2](#) montre schématiquement comment Kohn et Sham ont décomposé les énergies de N électrons et les ont regroupées dans le cadre des électrons indépendants. À noter que l'énergie classique de Hartree (E_H) se rapproche finalement de l'énergie réelle d'interaction électron-électron en prenant en compte l'énergie d'échange-corrélation (E_{xc}) dans le système Kohn et Sham. En ce qui concerne l'inconnue E_{xc} , nous

pouvons simplement l'approcher sans nous confronter aux problèmes liés aux N électrons [19]. C'est en fait l'objet de la DFT. La fonctionnelle de l'énergie totale du système correspondante est :

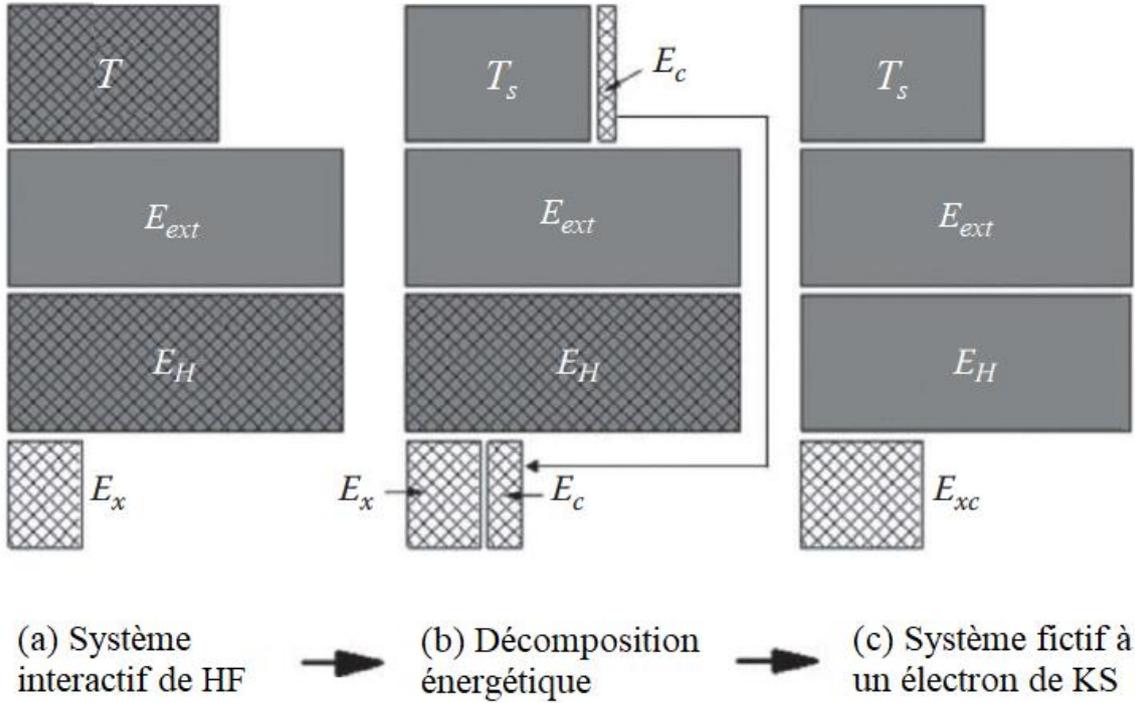


Figure 2.2 : Illustration schématique de l'approche DFT montrant (a) le système interactif de Hartree-Fock (HF), (b) la décomposition énergétique, et (c) le système fictif mono-électronique de Kohn et Sham (KS) (les parties quantiques en interaction sont maillées, E_{ext} : l'énergie externe) [19].

$$\begin{aligned}
 E_{KS}[\rho] &= T_s[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \\
 &= T_s[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho].
 \end{aligned} \tag{2.60}$$

Pour résoudre les équations mono-électronique de Kohn-Sham (2.55), on doit déterminer la forme du potentiel effectif V_{eff} , en utilisant le principe variationnel de Hohenberg-Kohn qui minimise l'énergie E_{KS} et mène à :

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r})} \{E_{KS}[\rho] - \mu[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N]\} = 0. \tag{2.61}$$

Ainsi l'équation d'Euler-Lagrange (2.52) devient :

$$\mu_{eff} = \frac{\delta E_{KS}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{eff}(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (2.62)$$

où μ_{eff} est le potentiel chimique du système fictif qui doit correspondre à celui du système réel μ , de même que l'énergie de l'état fondamental, du fait que les deux systèmes (fictif est réel) partagent la même densité électronique.

Le potentiel effectif de Kohn-Sham V_{eff} est défini par :

$$\begin{aligned} V_{eff}(\vec{r}) &= V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \\ &= V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\rho(\vec{r})) + V_{xc}(\rho(\vec{r})), \end{aligned} \quad (2.63)$$

où $V_H(\rho(\vec{r}))$ et $V_{xc}(\rho(\vec{r}))$ sont respectivement, le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation:

$$V_H(\rho(\vec{r})) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.64) \quad \text{et} \quad V_{xc}(\rho(\vec{r})) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.65)$$

Le traitement de Kohn-Sham se déroule comme suit : pour un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$ donné, on obtient la densité électronique $\rho(\vec{r})$ qui satisfait l'équation (2.57) simplement en résolvant les N équations mono-électroniques (2.55), réécrites comme suit:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\vec{r}) \right) \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.66)$$

ici, le potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$ dépend de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, laquelle est elle-même obtenue par les solutions ϕ_i (via l'équation (2.57)) calculées à l'aide des équations de Kohn-Sham (2.66), qui à leur tour dépendent du potentiel. Par conséquent, un processus itératif est nécessaire pour résoudre ce problème par l'autocohérence. Il est important de noter que Les orbitales de Kohn et Sham ϕ_i n'ont aucune signification physique, elles représentent des pseudo-particules fictives associées aux énergies ε_i et ne sont en principe que des intermédiaires de calcul. La densité électronique $\rho(\vec{r})$ représente la densité exacte du système [20]. En revanche, dans l'approche de Kohn-Sham, toutes les inconnues relatives au problème électronique sont incorporées dans le terme d'énergie d'échange-corrélation E_{xc} , qui est une fonctionnelle de la densité et nécessite l'introduction de certaines approximations (en réalité,

E_{xc} est très petite par rapport aux T_s , E_{ext} et E_H , en particulier l'énergie de corrélation électronique, sa contribution à l'énergie totale est plus petite [19]).

2.4.4 Approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation

Comme évoqué précédemment, la résolution des équations de Kohn-Sham pour déterminer les propriétés des systèmes électroniques nécessite la connaissance de l'énergie d'échange-corrélation, dont l'expression analytique est malheureusement encore inconnue. Cette expression pour E_{xc} est la somme de deux contributions indépendantes :

- (i) L'énergie d'échange (E_x) représente la partie non classique de l'énergie d'interaction des électrons de même spin. Elle est liée au principe d'exclusion de Pauli, qui traduit la nature antisymétrique de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de deux électrons quelconques.
- (ii) L'énergie de corrélation (E_c) représente la différence entre l'énergie cinétique sans interaction de Kohn-Sham et l'énergie cinétique exacte. Elle est liée à deux électrons de spins différents qui peuvent occuper la même orbitale. Cependant, ces électrons se repoussent également en raison de leurs charges négatives identiques. Ce phénomène, appelé corrélation électronique, réduit le chevauchement des densités électroniques, générant ainsi une petite énergie attractive. Cet effet, lié à N électrons, est absent dans la méthode Hartree-Fock.

Le calcul de l'énergie d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations. Nous présenterons ici quelques fonctionnelles couramment utilisées pour étudier les systèmes électroniques.

2.4.4.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA: Local Density Approximation) est basée sur le modèle du gaz homogène d'électrons, dans lequel la densité $\rho(\vec{r})$ est considérée comme localement constante et uniforme ($\rho(\vec{r}) = C^{ste}$). L'idée principale consiste à traiter un système électronique inhomogène comme localement homogène, tout en négligeant l'influence des variations de la densité autour d'un point r sur l'échange-corrélation. Ainsi, la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} est remplacée par celle d'un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (2.67)$$

où $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ représente la densité d'énergie d'échange-corrélation (énergie/particule) pour un gaz uniforme d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$.

La fonctionnelle $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ peut être décomposée en un terme lié à l'échange $E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ et un terme lié à la corrélation $E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$, telle que :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]. \quad (2.68)$$

L'expression analytique de l'énergie d'échange pour un gaz homogène d'électrons a été proposée par Dirac (1930) [12] :

$$E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r} \quad (2.69) \quad \text{et} \quad \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r})\right)^{1/3} \quad (2.70)$$

Pour l'énergie de corrélation $E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$, différentes formulations ont été proposées en considérant un modèle de gaz homogène d'électrons, telles que celles de Barth et Hedin (1972) [21], Vosko et al. (1980) [22], et Perdew et Zunger (1981) [23], etc. Par ailleurs, les simulations quantiques de Monte-Carlo, de Ceperley et Alder [24], ont permis d'obtenir des résultats précis du $E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$. Ces résultats ont été ensuite interpolés par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [22] et par Perdew et Zunger pour aboutir à une forme analytique de $E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$.

L'expression de $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ ne prend pas en compte les spins des électrons, rendant ainsi l'étude des matériaux magnétiques impossible. Pour résoudre ce problème, l'utilisation de l'approximation de la densité de spin locale (LSDA : Local Spin Density Approximation) est nécessaire. Elle diffère de la méthode LDA, en considérant la densité d'énergie d'échange-corrélation ($\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$) comme une fonctionnelle de deux densités électroniques concordant aux deux états de spin (up : \uparrow et down : \downarrow)

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r}), \xi(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r}), \xi(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (2.71)$$

Le terme d'échange devient alors :

$$\varepsilon_x^{LSDA}[\rho(\vec{r}), \xi(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r})\right)^{1/3} \left[\frac{(1+\xi)^{4/3} + (1-\xi)^{4/3}}{2} \right], \quad (2.72)$$

avec $\xi = (\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}) / (\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow})$ représente la polarisation de spin. Les travaux de Perdew et Wang (1992) [25] établissent une équation analytique pour l'énergie de corrélation $\varepsilon_c^{LSDA}[\rho(\vec{r}), \xi(\vec{r})]$ appliquée aux systèmes magnétiques.

L'approximation LDA/LSDA a démontré son efficacité dans le calcul des propriétés électroniques de divers matériaux, notamment les métaux, ce qui en fait l'une des fonctionnelles les plus couramment utilisées dans les implémentations de la DFT. Cependant, des écarts plus significatifs par rapport aux mesures expérimentales apparaissent pour les matériaux caractérisés par des variations brusques de la densité électronique, tels que les oxydes en général. En revanche, l'usage de l'approximation LDA/LSDA a diminué depuis l'avènement du GGA (Generalized Gradient Approximations), qui offre généralement une description plus précise de l'énergie d'échange-corrélation.

2.4.4.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Les systèmes réels ne sont évidemment pas homogènes (la principale cause d'erreur pour la LDA), mais ils présentent une variation de la densité autour des électrons. Afin de générer des fonctionnelles d'énergie d'échange-corrélation plus précises, l'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) capture à la fois les informations locales et semi-locales, c'est-à-dire la densité électronique et son gradient en un point donné. La [Figure 2.3](#) montre schématiquement le fonctionnement de la LDA et de la GGA.

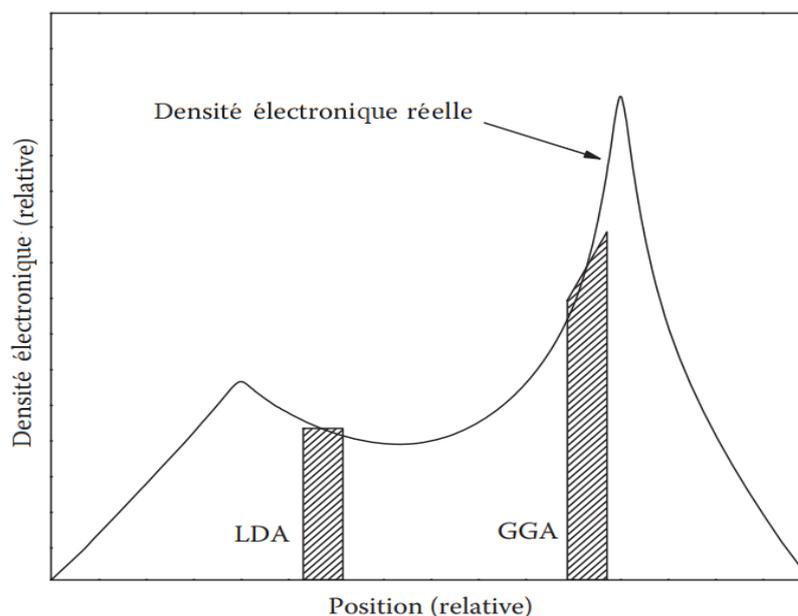


Figure 2.3 : Illustration schématique de l'approximation de la densité locale et semi-locale par LDA et GGA [19].

En principe, la GGA devrait donc fournir de meilleurs résultats en utilisant la formule générale avec le gradient de densité comme variable supplémentaire.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (2.73)$$

Si l'on considère la variable de spin, l'expression de la fonctionnelle énergétique par GGA devient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}] d\vec{r}. \quad (2.74)$$

En général, les contributions pour l'échange et la corrélation sont traitées de manière distincte :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] = E_x^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] + E_c^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]. \quad (2.75)$$

Le principal défi de la LDA étant lié à l'échange qui est souvent sous-estimée, une attention particulière a été accordée au développement de cette composante :

$$E_x^{GGA}[\rho(\vec{r}), s(\vec{r})] = E_x^{LDA} - \int F[s(\vec{r})] \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r} \quad (2.76), \text{ avec } s(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{\rho(\vec{r})^{4/3}} \quad (2.77)$$

$F[s(\vec{r})]$ est un facteur d'amélioration de l'échange (sans dimension). La variable $s(\vec{r})$ dépend à la fois de la densité électronique et de son gradient, pouvant être considérée comme une mesure locale de l'inhomogénéité. Dans les solides, la plage typique de s va de 0 à 3. Au sein de cette plage, les facteurs d'amélioration, $F[s(\vec{r})]$, de diverses GGAs pour l'échange varient généralement de 1 à 1,6. Le gaz homogène d'électrons est défini par $s = 0$ [19, 26].

La formulation des fonctionnelles de corrélation GGA est nettement plus complexe que celle des fonctionnelles associées au terme d'échange. Bien que leur influence sur les propriétés structurales et électroniques des systèmes étudiés soit moins marquée que celle de l'échange, il est impératif de les considérer pour parvenir à des résultats quantitativement satisfaisants. De nombreuses formes différentes de GGA ont été proposées, et le choix populaire largement utilisé dans les calculs comprenant des solides est Perdew-Bourke-Ernzerhof (PBE) [27]. Ce dernier a été largement appliqué en physique du solide [28] et est utilisé dans la présente thèse :

$$E_x^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] F_x[s(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (2.78)$$

$$\text{avec } F_x[s] = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + bs^2/\kappa}, \quad s = \frac{|\nabla\rho|}{\rho 2k_F} \text{ et } k_F = (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (2.79)$$

La fonctionnelle de corrélation s'exprime ainsi :

$$E_c^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) [\varepsilon_c^{LDA} + H(r_s, t)] d\vec{r}, \quad (2.80)$$

$$\text{avec } H(r_s, t) = \gamma \log \left(1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{1+At^2}{1+At^2+A^2t^4} \right) \right) \quad (2.81)$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left(\exp \left(-\frac{\varepsilon_c^{LDA}}{\gamma} \right) - 1 \right)^{-1}, \quad t = \frac{|\nabla \rho|}{\rho 2k_s} \quad \text{et } k_s = (4k_F/\pi)^{1/2} \quad (2.82)$$

où κ , b , β et γ sont des constantes. r_s est la distance inter-électrons moyenne définie en unité atomique par : $r_s = (3/(4\pi \rho))^{1/3}$.

2.4.4.2.1 Les fonctionnelles méta-GGA

Plus récemment, des propositions d'amélioration de la GGA ont émergé dans le but d'une représentation plus précise des interactions à longue distance. L'approximation du gradient méta-généralisée (méta-GGA) intègre le Laplacien ($\nabla^2 \rho$) de la densité électronique et la densité d'énergie cinétique des deux spins (τ_\uparrow et τ_\downarrow), par rapport à l'approximation GGA, dans l'expression du terme d'échange-corrélation [29] :

$$E_{xc}^{mGGA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{mGGA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, \nabla \rho_\uparrow, \nabla \rho_\downarrow, \nabla^2 \rho_\uparrow, \nabla^2 \rho_\downarrow, \tau_\uparrow, \tau_\downarrow] d\vec{r}, \quad (2.83)$$

avec τ définie comme suit:

$$\tau(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^{N_{occupée}} |\nabla \phi_i(\vec{r})| \quad (2.84)$$

où les $\phi_i(\vec{r})$ sont les orbitales déterminées par Kohn et Sham.

La précision de ces fonctionnelles est considérablement améliorée par la dépendance du terme d'échange-corrélation au Laplacien de la densité. Néanmoins, la dépendance à la densité d'énergie cinétique présente des difficultés lors de l'intégration de ces fonctionnelles dans un schéma auto-cohérent pour le potentiel d'échange-corrélation, rendant la procédure SCF très coûteuse en termes de temps de calcul. Diverses fonctionnelles méta-GGA ont été proposées, parmi lesquelles on peut citer la fonctionnelle de l'énergie d'échange de Becke et Roussel [30], les fonctionnelles de l'énergie d'échange-corrélation de Perdew et al. [29].

2.4.4.2.2 Les fonctionnelles GGA+U

Pour certains matériaux présentant des orbitales d ou f fortement localisées, la méthode GGA (LDA) s'avère insuffisante pour traiter l'énergie d'échange et de corrélation, notamment dans le cas des composés et des oxydes de métaux de transition, ainsi que des terres rares. Par exemple, dans le cas des oxydes de métaux de transition tels que FeO, CuO et CoO, un calcul

GGA conduit à des propriétés métalliques, alors qu'en réalité, ces matériaux sont des isolants avec une grande bande interdite [31, 32]. D'autre part, il a également été démontré que la GGA (LDA) sous-estime la largeur de la bande interdite des matériaux semi-conducteurs par rapport aux matériaux mesurés, et n'est pas suffisante pour décrire correctement la structure électronique [33, 34]. Plusieurs approches ont été développées pour remédier à ces problèmes, telles que la méthode GGA+U.

La méthode GGA (LDA)+U consiste à intégrer un Hamiltonien de type Hubbard, traité en champ moyen (c'est-à-dire un Hamiltonien de type Hartree-Fock), à la fonctionnelle GGA. Le paramètre "U" représente l'interaction coulombienne répulsive intra-atomique appliquée aux orbitales localisées, généralement *d* ou *f*, afin de corriger les erreurs de la DFT. Cette approche permet notamment d'introduire des bandes interdites dans les matériaux considérés comme fortement corrélés, tels que les oxydes de métaux de transition.

2.4.4.2.3 Les fonctionnelles hybrides

Les approximations proposées jusqu'à présent, sont des approximations locales (la LDA) et semi-locales (la GGA et la méta-GGA). Becke (1993) [35] a proposé une autre approximation au-delà de LDA et GGA, consistant à combiner l'énergie d'échange exacte de l'approche de Hartree-Fock avec les énergies d'échange-corrélation de la DFT. Les fonctionnelles résultant de cette combinaison sont appelées les fonctionnelles hybrides. Ainsi, Becke a formulé une fonctionnelle sous la forme :

$$E_{xc}^{Hyb} = aE_x^{HF} + (1 - a)E_x^{LDA} + bE_x^{GGA} + cE_c^{GGA}, \quad (2.85)$$

où les paramètres *a*, *b*, et *c* sont optimisés sur un ensemble de données connu.

Les fonctionnelles hybrides donnent de meilleurs résultats que les GGA, en particulier la fonctionnelle B3LYP qui a été développée et améliorée par un groupe de scientifiques pendant de nombreuses années [36]. Cette fonctionnelle hybride est devenue très populaire, notamment dans le domaine de la chimie moléculaire. Elle peut décrire des systèmes présentant des variations rapides de la densité électronique ou des interactions à longue portée, comme celles de type van der Waals. Elle est généralement la mieux adaptée pour les calculs d'énergies de liaison, de bande interdite, etc.

2.4.5 Résolution des équations de Kohn et Sham

En général, la résolution des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base de fonctions d'ondes, permettant ainsi d'écrire les orbitales de Kohn-Sham, $\phi_i(\vec{r})$, sous forme d'une combinaison linéaire de ces fonctions de base :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\alpha=1}^M c_{\alpha}^i \varphi_{\alpha}(\vec{r}), \quad (2.86)$$

où $\varphi_{\alpha}(\vec{r})$ sont les fonctions de base, et les c_{α}^i sont les coefficients d'expansions de la fonction d'onde i . M représente la dimension de la base, qui est en principe infini ; cependant , dans la pratique, on travaille avec une base limitée capable de produire une fonction proche à $\phi_i(\vec{r})$. Après avoir choisi une base (avec une valeur finie pour M), L'équation de Kohn-Sham se transforme en un problème aux valeurs propres [20]. Ce problème peut être exprimé en notation matricielle, c'est-à-dire : $(H - \varepsilon S)c = 0$, comme suit :

$$\begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \langle \varphi_m | \hat{H}_{KS} | \varphi_n \rangle - \varepsilon_i \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle & \vdots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^i \\ \vdots \\ c_M^i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (2.87)$$

où $\langle \varphi_m | \hat{H}_{KS} | \varphi_n \rangle = \hat{H}_{nm}$ sont des éléments de la matrice du Hamiltonien à une particule de Kohn-Sham dans les états de base, et $\langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = S_{mn}$ sont les éléments de matrice de chevauchement. Cette équation sera résolue à chaque point- k dans la zone de Brillouin irréductible. La matrice de chevauchement est une matrice unitaire si l'ensemble de base est orthogonal (c'est-à-dire $S_{mn} = \delta_{mn}$, comme par exemple dans le cas d'ondes planes). La diagonalisation de la matrice hamiltonienne conduira à M valeurs propres et M ensembles de coefficients qui expriment chacune des M fonctions propres dans la base donnée. Un M plus grand permet d'obtenir une approximation plus précise de la fonction propre, mais cela demande plus de temps pour la diagonalisation de la matrice dans l'équation (2.87).

2.4.5.1 Cycle auto-cohérent

L'équation (2.66) de Kohn et Sham doit être résolue de manière itérative au sein d'une procédure de cycle auto-cohérente, comme illustré sur la [Figure 2.4](#). Cette méthode repose sur la minimisation de l'énergie totale par la diagonalisation itérative de la matrice hamiltonienne, où la densité électronique, $\rho(\vec{r})$, constitue la quantité fondamentale qui gouverne cette procédure itérative.

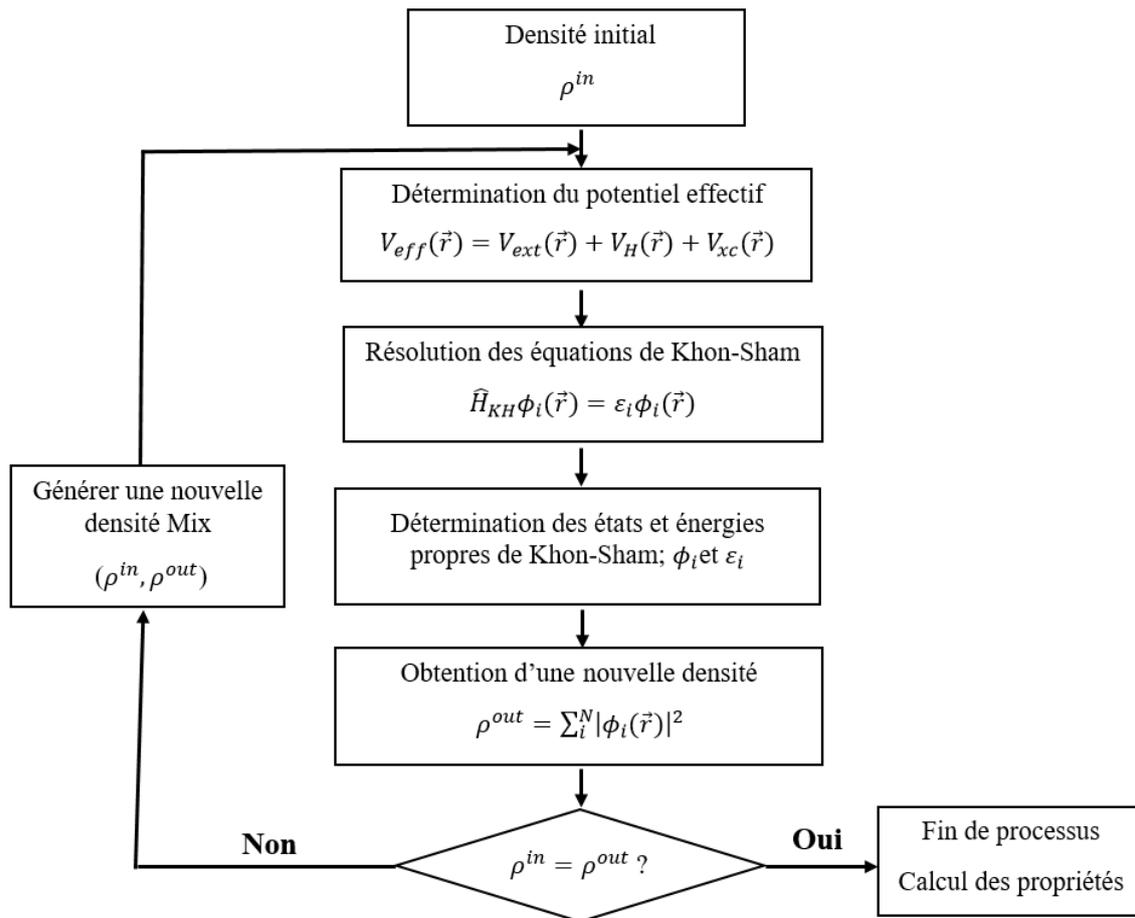


Figure 2.4 : Représentation schématique du cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

Bibliographie

- [1] J.Hladik, M.Chrysos, P. E. Hladik, L. U. Ancarani, *Mécanique quantique*, Masson 1 (1997).
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln*, *Ann. Phys.* 84 (1927) 457.
- [3] D. R Hartree, *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods*, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24 (1928) 89.
- [4] E. Kaxiras, *Atomic and electronic structure of solids*, Cambridge University Press, New York (2003) 696.
- [5] W. Pauli, *On the connexion between the completion of electron groups in an atom with the complex structure of spectra*, *Z. Phys.* 31 (1925) 765.
- [6] V. Fock, *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems*, *Z. Phys.* 61 (1930) 126.
- [7] J.C. Slater, *A Simplification of the Hartree-Fock Method*, *Phys. Rev.* 81, (1951) 385.
- [8] S. F. Boys, *Electronic wave functions II. A calculation for the ground state of the beryllium atom*, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 201 (1950) 125.
- [9] J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Seeger, *Theoretical models incorporating electron correlation*, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 10 (1976) 1.
- [10] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23 (1928) 542.
- [11] E. Fermi, *Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente*, *Z. Phys.* 48 (1928)73.
- [12] P.A.M Dirac, *Note on exchange phenomena in the Thomas atom*, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 26 (1930) 376.
- [13] E. Wigner, *Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals*, *Trans. Faraday Soc.* 34 (1938) 678.
- [14] P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*, *Phys. Rev. B*, 136, (1964) 864.
- [15] R. G. Parr, *Density functional theory*, *Electron Distrib. Chem. Bond* (Boston) (1982) 95.
- [16] M. Levy, *Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem*, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 76 (1979) 6062.
- [17] E. Lieb, *Density functionals for coulomb systems*. *Int. J. Quant. Chem.* 24 (1983) 243.
- [18] W. Kohn and L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation*

Effects, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.

[19] J. G. Lee, Computational materials science: an introduction, CRC press. (2016).

[20] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction, Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium, 4 (2002) 41.

[21] U. Von Barth, L. Hedin, A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. I, J. Phys. C 5, 1629 (1972).

[22] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200.

[23] J. P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, Phys. Rev B 23(1981) 5048.

[24] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Ground state of the electron gas by a stochastic method, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.

[25] J. P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, Phys. Rev B 45 (1992) 13244.

[26] W. Koch, M. C. Holthausen, A chemist's guide to density functional theory, John Wiley and Sons. (2015).

[27] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.

[28] W. Kohn, Electronic Structure of Matter: Wave Functions and Density Functionals, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 1253.

[29] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation, Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 2544.

[30] A. D. Becke, M. R. Roussel, Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model, Phys. Rev. A 39 (1989) 3761.

[31] L. Wang, T. Maxisch, G. Ceder, Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA+ U framework, Phys. Rev. B 73 (2006) 195107.

[32] R. Zimmermann, P. Steiner, R. Claessen, F. Reinert, S. Hüfner, P. Blaha, P. Dufek., Electronic structure of 3d-transition-metal oxides: on-site Coulomb repulsion versus covalency. J. Phys.: Condens. Matter 11 (1999)1657.

[33] L. J. Sham, M. Schlüter, Density-functional theory of the energy gap, Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 1888.

[34] P. Mori-Sánchez, A. J. Cohen, W. Yang, Localization and delocalization errors in density functional theory and implications for band-gap prediction, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 146401.

[35] A. D. Becke, A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1372.

[36] F. J. Devlin, P. J. Stephens, J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, Prediction of vibrational circular dichroism spectra using density functional theory: camphor and fenchone, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 6327.

Chapitre 3

Méthode d'ondes planes et pseudopotentiels

3.1 Introduction

La DFT est une approche puissante pour résoudre le problème à plusieurs particules. Cependant, le choix de la base sur laquelle les fonctions d'onde seront développées est un paramètre crucial pour la diagonalisation numérique de l'Hamiltonien, tant en termes de précision que de temps de calcul [1]. Les ensembles de bases les plus populaires sont regroupés en trois catégories :

(i) Ensembles de bases localisés :

- Combinaisons Linéaires d'Orbitales Atomiques (LCAO : Linear Combinations of Atomic Orbitals) [2]
- Orbitales de type Gaussien (GTO : Gaussian-type Orbitals) [3]
- Orbitales Muffin-Tin linéarisées (LMTO : Linearized Muffin-Tin Orbitals) [4]

(ii) Ensembles de bases délocalisés :

- Ondes planes (PW : Plane Waves) [5]

(iii) Ensembles de bases mixtes :

- Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : Linearized Augmented Plane Waves) [6]
- Ondes planes augmentées par projecteur (PAW : Projector Augmented Plane Waves) [7]

Pour garantir la qualité d'une base, elle doit répondre aux critères suivants [1,8]: (i) Efficacité : si les fonctions de la base sont très similaires aux orbitales de Kohn et Sham, seules quelques-unes d'entre elles suffisent à décrire précisément la fonction d'onde, réduisant ainsi la dimension et la taille de la matrice. (ii) Non biaisée : la base ne doit pas favoriser certaines régions de l'espace par rapport à d'autres, c'est-à-dire qu'il ne doit pas, de manière cachée, orienter la solution dans une direction prédéfinie. (iii) Simplicité : il est préférable que les fonctions de base soient mathématiquement simples.

3.2 Base d'ondes planes

Les bases d'ondes planes sont largement utilisées dans les calculs de structures électroniques, en raison de leur capacité à améliorer la convergence des calculs avec l'augmentation de leurs dimensions. De plus, la simplicité de ces bases conduit à des schémas

numériques très efficaces pour résoudre les équations de Kohn-Sham. Les ondes planes sont particulièrement adaptées aux systèmes périodiques présentant une dimension considérée comme infinie, tels que les systèmes solides. Par conséquent, le nombre d'électrons de ces systèmes peut également être infini, posant ainsi un problème numérique insoluble. Pour surmonter ces difficultés, on recourt aux systèmes périodiques et au théorème de Bloch, qui est fondamental pour la physique du solide.

3.2.1 Réseaux cristallins périodiques

La caractéristique principale des réseaux cristallins réside dans l'arrangement régulier et périodique des atomes. Cette périodicité permet de décrire le système de manière restreinte à une petite unité spatiale appelée maille élémentaire, répétée à l'infini dans les trois directions. Par conséquent, le potentiel effectif de Kohn-Sham, agissant sur les électrons, présente la même périodicité que le réseau, c'est-à-dire qu'il est invariant par translation d'un vecteur \vec{R} dans l'espace :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{eff}(\vec{r} + \vec{R}), \quad (3.1)$$

où $\vec{R} = m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3$ représente un vecteur de translation du réseau direct de Bravais, avec \vec{a}_1 , \vec{a}_2 et \vec{a}_3 sont les vecteurs unitaires qui déterminent la périodicité du réseau direct dans les trois directions de l'espace. Les coefficients m_1 , m_2 et m_3 sont des entiers.

De même, la densité électronique dans un système périodique est également périodique puisqu'elle dépend également de la position \vec{r} :

$$\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r} + \vec{R}). \quad (3.2)$$

Dans le cas de la fonction d'onde, l'argument est légèrement différent. À noter que l'amplitude de la fonction d'onde est certainement périodique, puisqu'elle est directement liée à $\rho(\vec{r})$, où $\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2$, mais la fonction d'onde elle-même n'est pas périodique [9]. Nous verrons comment elle peut également être traitée périodiquement.

3.2.2 Théorème de Bloch

En 1929, F. Bloch [10] a formulé un théorème en examinant les conséquences de la symétrie cristalline des solides sur la détermination des fonctions d'ondes. Ce théorème énonce que la fonction d'onde d'un électron soumis à un potentiel externe périodique, caractérisé par $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$ pour tout \vec{R} appartenant au réseau de Bravais, peut être exprimée sous la

forme d'une onde plane $e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})}$, multipliée par une fonction $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ qui possède la périodicité du réseau de Bravais et rend les fonctions d'onde périodiques :

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3.3), \text{ avec} \quad u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (3.4)$$

Le vecteur \vec{k} est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (ZB), qui est la plus petite unité du réseau réciproque du cristal permettant de reproduire totalement le système par symétrie. La nature périodique de la fonction d'onde dans un solide, exprimée par l'équation (3.3), est illustrée de manière très simplifiée sur la Figure 3.1. En utilisant les équations (3.3) et (3.4), la fonction d'onde peut être écrite comme suit :

$$\begin{aligned} \phi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) &= e^{i(\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R}))} u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \\ &= e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R})} \phi_{\vec{k}}(\vec{r}). \end{aligned} \quad (3.5)$$

Pour chaque \vec{R} appartenant au réseau de Bravais, l'application d'une translation par le vecteur \vec{R} à une fonction d'onde, produit la même fonction avec un facteur de phase ajouté. En exploitant la périodicité des solides, le théorème de Bloch nous assure qu'il est suffisant d'utiliser une petite unité du réseau cristallin (première zone de Brillouin) plutôt que l'ensemble, pour obtenir des résultats fiables avec la théorie de la fonctionnelle de la densité.

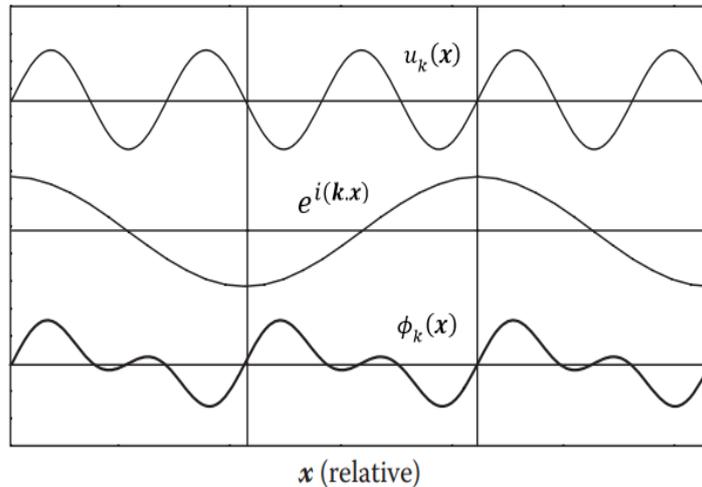


Figure 3.1 : Illustration schématique de la périodicité d'une fonction d'onde dans les solides unidimensionnels montrant une fonction périodique (en haut), une onde plane (au milieu), et la fonction d'onde résultante (en bas) [9].

3.2.3 Développement sur une base d'ondes planes

En utilisant le théorème de Fourier, toute fonction d'onde périodique dans un espace réel fini, peut être développée en une série de Fourier (en ondes planes, dans notre cas) par rapport au vecteur de réseau réciproque \vec{G} . Cela signifie que la fonction périodique de Bloch $u_{\vec{k}}(\vec{r})$, peut être développée en termes d'un ensemble d'ondes planes :

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{G} \cdot \vec{r})}, \quad (3.6)$$

où la sommation s'effectue sur les vecteurs $\vec{G} = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3$, avec n_1, n_2, n_3 des nombres entiers, et $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ les vecteurs de réseau réciproques, et $c_{\vec{k}}(\vec{G})$ correspondant aux coefficients d'expansions de Fourier. Le facteur de phase, $e^{i(\vec{G} \cdot \vec{r})}$, à chaque \vec{G} représente une onde plane se propageant dans l'espace, perpendiculaire au vecteur \vec{G} .

En combinant les équations. (3.3) et (3.6), la fonction d'onde peut s'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned} \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \\ &= \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{G} \cdot \vec{r})} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} \\ &= \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{r} \cdot (\vec{k} + \vec{G}))}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Ici, la première ligne décrit la périodicité d'une fonction d'onde dans l'espace réel avec l'apparition de $u_{\vec{k}}(\vec{r})$, tandis que la dernière ligne l'exprime dans l'espace réciproque par l'introduction de \vec{G} . Cela implique que la fonction d'onde (appelée aussi onde de Bloch) est une superposition de nombreuses ondes planes avec des vecteurs d'onde qui diffèrent par \vec{G} . Il existe un nombre infini d'états électroniques sur l'ensemble du solide. Cependant, l'expression de Bloch, en combinaison avec le théorème de Fourier, permet de transformer ce problème infini en calculs confinés dans la première zone de Brillouin du système cristallin périodique [9].

À noter que l'ajout ou la soustraction d'un vecteur \vec{G} à \vec{k} dans l'espace réciproque n'engendre aucun changement dans la fonction d'onde ou l'énergie, car notre système est également périodique dans cet espace :

$$\phi_{n, \vec{k} \pm \vec{G}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_n(\vec{k} \pm \vec{G}) e^{i(\vec{r} \cdot (\vec{k} \pm \vec{G}))}, \quad (3.8)$$

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k} \pm \vec{G}). \quad (3.9)$$

L'indice de bande électronique, noté n , est introduit ici en tant que nombre quantique supplémentaire. Chaque vecteur \vec{k} représente un nombre quantique qui indexe les vecteurs d'onde d'un électron libre, toujours confiné à la première zone de Brillouin du réseau réciproque. Ainsi, n et \vec{k} peuvent identifier complètement l'état électronique dans un système.

3.2.4 Représentation des équations de Kohn-Sham dans la base d'ondes planes

L'expansion des fonctions d'ondes électroniques dans la base d'ondes planes simplifie considérablement la formulation des équations de Kohn-Sham, aboutissant à une équation matricielle aux valeurs propres :

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\vec{r})\right) \sum_{\vec{G}} c_n(\vec{k} + \vec{G}) e^{i(\vec{r} \cdot (\vec{k} + \vec{G}))} = \varepsilon_{n,\vec{k}} \sum_{\vec{G}} c_n(\vec{k} + \vec{G}) e^{i(\vec{r} \cdot (\vec{k} + \vec{G}))}. \quad (3.10)$$

En multipliant l'équation (3.10) par $e^{-i(\vec{r} \cdot (\vec{k} + \vec{G}))}$:

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{G}} e^{-i(\vec{r} \cdot (\vec{k} + \vec{G}))} \left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\vec{r})\right) e^{i(\vec{r} \cdot (\vec{k} + \vec{G}))} c_n(\vec{k} + \vec{G}) = \\ \varepsilon_{n,\vec{k}} \sum_{\vec{G}} e^{-i(\vec{r} \cdot (\vec{k} + \vec{G}))} e^{i(\vec{r} \cdot (\vec{k} + \vec{G}))} c_n(\vec{k} + \vec{G}) \quad \rightarrow Hc = \varepsilon Sc. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Puisque les ondes planes sont orthogonales, les éléments de matrice de chevauchement

$$S_{\vec{G}\vec{G}'}^{\vec{k}} = \delta_{\vec{G}\vec{G}'}, \text{ (se réduit à la matrice identité I).}$$

En intégrant sur la zone de Brillouin, cela conduit à :

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{G}'} \left(\underbrace{\frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}'|^2}_{T_{\vec{G}\vec{G}'}^{\vec{k}}} \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + \underbrace{V_{ext}(\vec{G} - \vec{G}') + V_H(\vec{G} - \vec{G}') + V_{xc}(\vec{G} - \vec{G}')}_{V_{\vec{G}\vec{G}'}} \right) c_n(\vec{k} + \vec{G}') = \\ \varepsilon_{n,\vec{k}} c_n(\vec{k} + \vec{G}), \end{aligned} \quad (3.12)$$

où : $T_{\vec{G}\vec{G}'}^{\vec{k}} = \frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}'|^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'}$, est l'énergie cinétique des électrons non-interactifs dans la base d'ondes planes à des vecteurs d'ondes différentes, \vec{G}, \vec{G}' .

$V_{\vec{G}\vec{G}'} = V_{ext}(\vec{G} - \vec{G}') + V_H(\vec{G} - \vec{G}') + V_{xc}(\vec{G} - \vec{G}') = V_{eff}(\vec{G} - \vec{G}')$ représente le potentiel effectif de Kohn-Sham dans la base d'ondes planes, qui est la somme des différents potentiels : externe, Hartree et échange-corrélation.

Et donc l'équations de Kohn-Sham aux valeurs propres devient :

$$\sum_{\vec{G}'} \left(\frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V_{eff}(\vec{G} - \vec{G}') \right) c_n(\vec{k} + \vec{G}') = \varepsilon_{n,\vec{k}} c_n(\vec{k} + \vec{G}). \quad (3.13)$$

Ce problème est résolu en diagonalisant la matrice hamiltonienne pour déterminer les coefficients $c_n(\vec{k} + \vec{G})$, cela nous permet de calculer $\phi_{n,\vec{k}}$ et les énergies correspondantes, $\varepsilon_{n,\vec{k}}$. En utilisant les $\phi_{n,\vec{k}}$ déterminés, une nouvelle densité électronique et un Hamiltonien de Kohn-Sham sont calculés, et le processus se répète jusqu'à ce que l'autocoherence soit atteinte.

3.2.5 Energie de coupure E_{cut}

En principe, la base d'ondes planes est infinie pour représenter précisément la fonction d'onde. Cependant, la taille de l'expansion peut être rendue finie en introduisant une énergie de coupure appropriée, E_{cut} , car les coefficients $c_n(\vec{k} + \vec{G})$ avec des énergies cinétiques plus élevées (c'est-à-dire lorsque $|\vec{G}| \rightarrow \infty$) ont une contribution négligeable à l'énergie totale et peuvent être négligés. L'énergie de coupure E_{cut} est définie comme :

$$E_{cut} \geq \frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2. \quad (3.14)$$

Ainsi, seules les ondes planes dont les énergies cinétiques sont inférieures à cette énergie de coupure sont incluses dans le calcul. Cela se traduit par la sélection d'une sphère de rayon G_{max} centrée à l'origine de l'espace réciproque, avec la condition $G_{max} \geq |\vec{k} + \vec{G}|$.

La valeur de E_{cut} dépend du système. Il est donc nécessaire de s'assurer qu'elle est suffisamment élevée pour fournir des résultats précis. En pratique, les calculs sont répétés avec des valeurs d'énergies de coupure de plus en plus élevées jusqu'à ce que des propriétés, telles que la variation d'énergie, ne change plus. Avec cette énergie de coupure, le calcul devient plus précis, et également plus coûteux en terme de temps et de ressources informatiques. Par conséquent, à un volume donné V d'une cellule de simulation, le nombre d'ondes planes, N_{pw} , est défini par l'expression suivante :

$$N_{pw} \approx N_k \times \frac{1}{2\pi^2} V E_{cut}^{3/2}, \quad (3.15)$$

où N_k est le nombre de vecteurs d'onde \vec{k} qui deviennent finis grâce à l'échantillonnage des points- k dans la première zone de Brillouin.

Il est également possible d'atteindre une précision maximale pour les propriétés physiques obtenues par les calculs en augmentant simplement le nombre d'ondes planes. Cependant, ceci représente l'un des plus grands inconvénients des bases d'ondes planes, car leur taille doit être très importante pour bien décrire les états localisés présentant des oscillations fortes de leurs fonctions d'onde. Une solution à cette problématique consiste à recourir à la méthode des pseudopotentiels.

3.2.6 Echantillonnage de la première zone de Brillouin

Le théorème de Bloch permet de réduire le nombre infini d'équations à une particule en un nombre fini d'équations mais pour un nombre infini de points- k dans la première zone de Brillouin. Pour garantir une précision maximale du calcul, il est nécessaire d'échantillonner de manière très fine la première zone de Brillouin. Cela demande l'utilisation d'un maillage très dense, entraînant une augmentation significative des temps de calcul. Par conséquent, pour limiter le nombre des points- k , il est essentiel de réaliser un échantillonnage afin de calculer l'énergie totale du système avec un nombre fini de points- k , en tenant compte de la symétrie du cristal.

Dans un calcul numérique, le choix du maillage en points- k est une étape cruciale de chaque calcul. Ces points font partie du réseau réciproque, dont la taille varie inversement par rapport à celle du réseau direct. Par conséquent, plus le réseau direct est grand, plus le réseau réciproque est petit, nécessitant ainsi un nombre moindre de points- k pour un échantillonnage adéquat. En revanche, si le réseau direct est petit le réseau réciproque s'étend, exigeant un nombre plus élevé de points- k pour décrire correctement les électrons du système. De plus, le nombre de points- k dans une direction de l'espace doit être proportionnel au nombre de points dans les autres directions, afin de maintenir la répartition spatiale des points- k aussi uniforme que possible. En fait, diverses méthodes d'échantillonnage de la première zone de Brillouin ont été proposées. Parmi elles, on peut citer la méthode de Chadi et Cohen [11], la méthode d'Evarestov et Smirnov [12], ainsi que la méthode de Monkhorst et Pack [13]. C'est cette dernière méthode que nous avons utilisée dans nos calculs, permettant ainsi d'obtenir une grille uniforme de points- k le long des trois axes de l'espace réciproque de dimension données.

3.3 La méthode des pseudopotentiels (PP)

Une deuxième étape indispensable dans la résolution des équations de Kohn-Sham concerne la méthode à utiliser pour traiter l'interaction entre les électrons et les noyaux. Dans un système atomique, les électrons sont classés en deux catégories possédant des propriétés différentes : (i) les électrons de valence, qui participent aux liaisons des atomes et déterminent les propriétés physiques d'un solide. (ii) Les électrons de cœur, situés très près du noyau, qui sont fortement localisés et ne participent pas aux liaisons chimiques. Ainsi, ces derniers sont décrits par des fonctions d'ondes présentant de fortes oscillations autour du noyau. Cela nécessite l'utilisation d'un nombre considérable d'ondes planes pour les décrire, entraînant ainsi un accroissement de la taille de la base nécessaire et, par conséquent, une augmentation du temps de calcul. L'approximation des pseudopotentiels permet d'étendre les fonctions d'onde électroniques en utilisant un nombre beaucoup plus petit d'états de base d'onde plane [9].

3.3.1 L'approximation du cœur gelé

Il est connu que la plupart des propriétés physiques des solides dépendent des électrons de valence, contrairement aux électrons de cœur qui sont fortement liés au noyau et ne jouent pas un rôle significatif dans la liaison chimique des atomes. Par conséquent, nous pouvons séparer les électrons de valence des électrons de cœur en remplaçant le système atomique {noyau + électrons} par le système {cœur ionique + électrons de valence}, où les cœurs ioniques sont des ions rigides équivalents à {noyau + électrons de cœur}. C'est ce que l'on appelle l'approximation du cœur gelé qui est schématisée sur la [Figure 3.2](#). Avec cette approximation, le traitement des électrons de cœur est considéré comme résolu, et l'étude est limitée maintenant à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons de cœur.

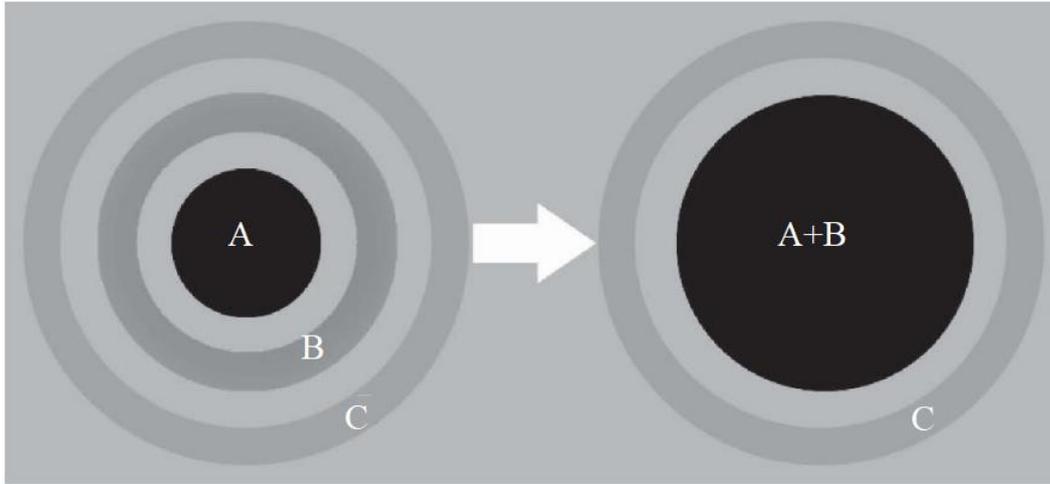


Figure 3.2 : Système atomique léger montrant le cœur ionique (A : noyau + B : électrons de cœur) et C : les électrons de valence pour la construction d'un pseudopotentiel [9].

3.3.2 Concept des pseudopotentiels

La méthode des pseudopotentiels a été proposée pour la première fois par Fermi en 1934 [14], puis Hellmann en 1935 [15]. Elle est basée sur l'approximation du cœur gelé, où les électrons de cœur peuvent être ignorés et ne traiter explicitement que les électrons de valence. L'idée principale de cette méthode est de remplacer le fort potentiel électrons-noyau par un potentiel plus faible et doux, un pseudopotentiel, qui agit sur des pseudo-fonctions d'onde de valence ϕ_v^{PP} plutôt que les vraies fonctions d'onde de valence tous électrons ϕ_v^{AE} (AE : all-electron). Ce pseudo-potentiel doit conduire à la même énergie propre dans l'équation de Schrödinger [16].

En pratique, les pseudopotentiels sont idéalement construits de manière à ce qu'au-delà d'un certain rayon de coupure r_c , délimitant une sphère où les électrons de cœur sont localisés, le pseudopotentiel ($V_{PP}(\vec{r})$) et les pseudo-fonctions d'onde de valence soient identiques au potentiel externe réel ($V_{ext}(\vec{r}) = V_{AE}(\vec{r})$) et aux fonctions d'onde de valence réelles (Figure 3.3) :

$$\text{Pour } |\vec{r}| > r_c \Rightarrow \begin{cases} V_{PP}(\vec{r}) = V_{AE}(\vec{r}) \\ \phi_v^{PP}(\vec{r}) = \phi_v^{AE}(\vec{r}) \end{cases} \quad (3.16)$$

Pour $|\vec{r}| < r_c$ le pseudopotentiel est différent de Z/r et les pseudo-fonctions d'onde sont choisies de manière à éliminer les fortes oscillations résultant de l'orthogonalité entre les fonctions d'onde du cœur et celles de valence, contrainte imposée par le principe d'exclusion de Pauli, comme le montre la Figure 3.3. Plus le rayon de coupure est grand, plus le pseudopotentiel et

les pseudo-fonctions d'onde de valence sont lisses, entraînant ainsi une diminution du nombre d'ondes planes nécessaires.

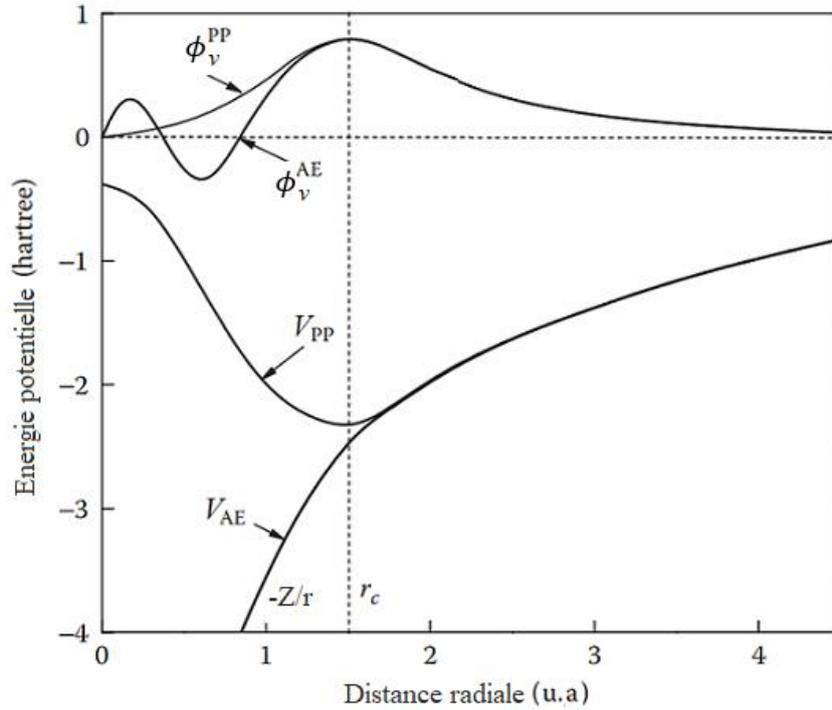


Figure 3.3 : Illustration schématique de la construction de la pseudo-fonction d'onde et le pseudopotentiel [9].

3.3.3 La formulation de Phillips-Kleinman

L'utilisation des pseudopotentiels, en tant que méthode puissante pour simplifier les calculs, a effectivement commencé en 1959 avec Phillips-Kleinman [17], en s'appuyant sur la méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW : Orthogonalized-Plane-Wave) de Herring (1940) [18]. Philips et Kleinman ont démontré la possibilité de construire une pseudo-fonction d'onde de valence ϕ_v^{PP} lisse qui ne satisfait pas la condition d'orthogonalité par rapport aux états de cœur ϕ_c (c'est-à-dire : $\langle \phi_c | \phi_v^{PP} \rangle \neq 0$), en combinant les fonctions d'ondes de valence tous électrons ϕ_v^{AE} et les fonctions d'onde du cœur de la manière suivante:

$$| \phi_v^{PP} \rangle = | \phi_v^{AE} \rangle + \sum_c | \phi_c \rangle \langle \phi_c | \phi_v^{PP} \rangle . \tag{3.17}$$

En appliquant l'Hamiltonien H à cette pseudo-fonction, on obtient :

$$\begin{aligned} H | \phi_v^{PP} \rangle &= \varepsilon_v | \phi_v^{AE} \rangle + \sum_c \varepsilon_c | \phi_c \rangle \langle \phi_c | \phi_v^{PP} \rangle \\ &= \varepsilon_v | \phi_v^{PP} \rangle + \sum_c (\varepsilon_c - \varepsilon_v) | \phi_c \rangle \langle \phi_c | \phi_v^{PP} \rangle . \end{aligned} \tag{3.18}$$

Ce qui donne l'équation de Schrödinger :

$$\{H + \sum_c(\varepsilon_v - \varepsilon_c)|\phi_c\rangle\langle\phi_c|\}\phi_v^{PP} = \varepsilon_v\phi_v^{PP}, \quad (3.19)$$

où ε_v et ε_c sont respectivement les valeurs propres des états de valence et de cœur. Les pseudoétats de valence $|\phi_v^{PP}\rangle$ satisfont l'équation de Schrödinger (3.19) et ont les mêmes énergies propres ε_v que les vraies états de valence $|\phi_v^{AE}\rangle$. Le pseudo-Hamiltonien H^{PP} qui agit sur les pseudoétats est :

$$H_{PP} = H + \sum_c(\varepsilon_v - \varepsilon_c)|\phi_c\rangle\langle\phi_c|. \quad (3.20)$$

et le pseudopotentiel V_{PP} selon Philips et Kleinman est de la forme [17]:

$$V_{PP} = V + \sum_c(\varepsilon_v - \varepsilon_c)|\phi_c\rangle\langle\phi_c|, \quad (3.21)$$

où le premier terme V est le potentiel réel et le second terme $\sum_c(\varepsilon_v - \varepsilon_c)|\phi_c\rangle\langle\phi_c|$ est un potentiel de répulsion. Ce dernier est toujours positif en raison de $\varepsilon_v > \varepsilon_c$, ce qui rend le pseudopotentiel nettement plus faible que le potentiel réel au voisinage du cœur.

3.3.4 Exemples de pseudopotentiels

Il existe plusieurs types de pseudopotentiels, parmi les plus couramment utilisés étant les pseudopotentiels à norme conservée et les pseudopotentiels ultradoux. Ce dernier est le pseudopotentiel utilisé dans le cadre de cette étude.

3.3.4.1 Pseudopotentiel à norme conservée

Les critères essentiels à la construction d'un pseudopotentiel à norme conservée ont été proposés pour la première fois par Hamann, Schlüter et Chiang (HSC) en 1979 [19] puis discutés par Bachelet, Hamann et Schlüter (BHS) en 1982 [20]. Pour une configuration électronique donnée, Ce pseudopotentiel est construit pour chaque valeur du moment angulaire l devant satisfaire les conditions suivantes :

1. Les valeurs propres des pseudo-fonctions d'onde (PP) et les fonctions d'onde réelles (ou tous électrons : AE) sont identiques :

$$\varepsilon_l^{PP} = \varepsilon_{l,n}^{AE}. \quad (3.22)$$

2. Les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde réelles sont identiques au-delà d'un rayon de coupure r_c :

$$R_l^{PP}(\vec{r}) = R_{l,n}^{AE}(\vec{r}) \quad \text{pour } r \geq r_c. \quad (3.23)$$

3. La densité de charge dans la zone de cœur (c'est-à-dire : $r < r_c$) est identique pour les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde réelles. Cela correspond au concept de la conservation de la norme :

$$\int_0^{r_c} |rR_l^{PP}(\vec{r})|^2 d\vec{r} = \int_0^{r_c} |rR_{l,n}^{AE}(\vec{r})|^2 d\vec{r} \quad \text{pour } r < r_c. \quad (3.24)$$

4. Au-delà d'un rayon r_c ($r \geq r_c$), les dérivées logarithmiques des pseudo-fonctions d'onde et des vraies fonctions d'onde doivent être identiques.

Où $R(\vec{r})$ est la partie radiale de la fonction d'onde et l'indice n désigne le niveau de valence.

Hamann et al. [19] ont proposé une procédure simple pour extraire le pseudopotentiel à norme conservée à partir de calculs atomiques ab initio, la voici :

- Les équations radiales de Schrödinger de l'atome libre sont résolues en tenant compte tous les électrons, dans une configuration électronique choisie :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] + V_{KS}^{AE}[\rho(\vec{r})] \right\} rR_{l,n}^{AE}(\vec{r}) = \varepsilon_{l,n}^{AE} rR_{l,n}^{AE}(\vec{r}). \quad (3.25)$$

- En utilisant la condition de conservation de la norme, les pseudo-fonctions d'onde sont déterminées.
- Une fois que les pseudo-fonctions d'onde sont déterminées, le pseudopotentiel, écranté par les électrons de valence, est déterminé en inversant l'équation radiale de Schrödinger pour la pseudo-fonction d'onde.

$$V_{l,scr}^{PP}(\vec{r}) = \varepsilon_l^{PP} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{PP}(\vec{r})} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{PP}(\vec{r})]. \quad (3.26)$$

- Finalement, le pseudopotentiel ionique correspondant au moment angulaire l est obtenu en soustrayant les contributions dues aux électrons de valence (le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation) dans le pseudopotentiel écranté:

$$V_l^{PP}(\vec{r}) = V_{l,scr}^{PP}(\vec{r}) - (V_H^{PP}[\rho^{PP}(\vec{r})] + V_{xc}^{PP}[\rho^{PP}(\vec{r})]). \quad (3.27)$$

avec

$$\rho^{PP}(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l |rR_l^{PP}(\vec{r})|^2, \quad (3.28)$$

où $\rho^{PP}(\vec{r})$ représente une pseudo-densité électronique créée à partir des pseudo-fonctions d'onde.

Bien que les pseudopotentiels à norme conservée soient bien transférables (c'est-à-dire qu'un pseudopotentiel généré pour une configuration atomique donnée doit reproduire avec précision les autres), ils sont assez coûteux en termes de temps de calcul, notamment pour les métaux de transition et les terres rares, où plusieurs ondes planes sont nécessaires pour décrire

avec précision les orbitales de valence fortement localisées à proximité du noyau (ce qui nécessite une énergie de coupure très élevée) [16]

3.3.4.2 Pseudopotentiel ultradoux

La première génération de pseudopotentiel ultra-doux (ultrasoft) a été proposée par Vanderbilt en 1990 [21] dans le but de remédier aux limitations des pseudopotentiels à norme conservée en abandonnant la condition de conservation de la norme tout en maintenant les autres. Les pseudo-fonctions d'onde de ce type de pseudopotentiels sont restreintes à être égales aux fonctions d'onde tous électrons au-delà de r_c , comme dans le concept de conservation de la norme, mais elles doivent également être aussi lisses que possibles dans la région du cœur ($r < r_c$). C'est pourquoi on les appelle « ultra-soft ». Ce changement a pour effet de réduire considérablement le nombre d'ondes planes nécessaires pour décrire les orbitales localisées (énergie de coupure plus petite) en utilisant un rayon de coupure plus grand que pour les pseudopotentiels à norme conservée, ce qui représente un avantage significatif en termes de calcul (jusqu'à ~ 10 fois plus rapide) [9]. Néanmoins, des complications résultent de l'élimination de la contrainte de conservation de la norme. Ces complications sont : (i) les pseudo-fonctions d'onde ne sont pas nécessairement normalisées, ce qui introduit un recouvrement non diagonal dans l'équation séculaire. (ii) La pseudodensité de charge ne résulte pas de la somme des modules carrés des fonctions d'onde, contrairement aux pseudopotentiels à norme conservée, ce qui conduit à une mauvaise densité de charge. Un terme supplémentaire doit donc être ajouté dans la région du cœur, ce qui complique les calculs. (iii) Les pseudopotentiels qui en résultent peuvent devenir moins transférables.

Bibliographie

- [1] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction. Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium, 4 (2002) 41.
- [2] B. N. Harmon, W. Weber, D. R. Hamann, Total-energy calculations for Si with a first-principles linear-combination-of-atomic-orbitals method, Phys. Rev. B 25 (1982) 1109.
- [3] I. Cacelli, R. Moccia, A. Rizzo, Gaussian-type-orbital basis sets for the calculation of continuum properties in molecules: The differential photoionization cross section of molecular nitrogen, Phys. Rev. A 57 (1998) 1895.
- [4] S. Y. Savrasov, Linear-response theory and lattice dynamics: A muffin-tin-orbital approach, Phys. Rev. B 54 (1996) 16470.
- [5] S. Baroni, S. De Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory, Rev. Mod. Phys. 73 (2001) 515.
- [6] M. Weinert, E. Wimmer, A. J. Freeman, Total-energy all-electron density functional method for bulk solids and surfaces, Phys. Rev. B 26 (1982) 4571.
- [7] P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953.
- [8] D. J. Singh, L. Nordstrom, Plane waves, Pseudopotentials, and the LAPW method, Springer Science and Business Media (2006).
- [9] J. G. Lee, Computational materials science: an introduction, CRC press. (2016).
- [10] F. Bloch, Zum elektrischen Widerstandsgesetz bei tiefen Temperaturen, Z. Phys. 59 (1929) 208.
- [11] D. J. Chadi, M. L. Cohen, Special points in the Brillouin zone, Phys. Rev. B 8 (1973) 5747.
- [12] R. A. Evarestov, V. P. Smirnov, Special points of the Brillouin zone and their use in the solid state theory, Phys. Status Solidi (b) 119 (1983) 9.
- [13] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [14] E. Fermi, Sopra lo Spostamento per Pressione delle Righe Elevate delle Serie Spettrali, Il Nuovo Cimento, 11 (1934) 157.
- [15] H. Hellmann, A new approximation method in the problem of many electrons, J. Chem. Phys. 3 (1935) 61.
- [16] R. M. Martin, Electronic structure: basic theory and practical methods, Cambridge university press (2020).

[17] J. C. Phillips, L. Kleinman, New method for calculating wave functions in crystals and molecules, *Phys. Rev.* 116 (1959) 287.

[18] C. Herring, A new method for calculating wave functions in crystals, *Phys. Rev.* 57 (1940) 1169.

[19] D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Norm-conserving pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1494.

[20] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schlüter, Pseudopotentials that work: From H to Pu, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 4199.

[21] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.

Chapitre 4

Résultats et discussions

4.1 Introduction

Les calculs *ab initio* de la structure électronique jouent un rôle crucial dans la conception de matériaux aux propriétés prédéfinies. Dans ce contexte, le développement de matériaux filtres de spin (SFM), également appelés semi-conducteurs magnétiques [1], est particulièrement recherché afin de maximiser l'efficacité des dispositifs basés sur des jonctions magnétiques à effet tunnel (MTJ) [2].

Plusieurs dispositifs spintroniques intégrant des SFM ont été suggérés dans la littérature [3], mais la plupart ne sont pas adaptés aux dispositifs fonctionnant à température ambiante. Les SFM les plus étudiés sont les chalcogénures d'euporium [4]. Ils cristallisent dans la structure cubique du rock salt, mais ils ont des températures de Curie T_C inférieures à 70 K [4].

Les composés de type Heusler sont bien connus pour présenter une grande variété de phénomènes électroniques et magnétiques [5]. Dans ce travail, en utilisant des calculs *ab initio* de la structure électronique, nous avons proposé une classe alternative de SFM basée sur les composés quaternaires de type Heusler FeCrScSi (FCSS) et FeCrScGe (FCSG). Nous avons présenté les différentes propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques sous pression hydrostatique (P) allant de 0 à 50 GPa pour ces composés. Les résultats obtenus montrent que les composés étudiés sont de très bons candidats pour des applications spintroniques.

4.2 Détails des calculs

Dans cette étude, la structure cristalline, l'élasticité, les transitions de phase électroniques et les propriétés magnétiques des composés quaternaires de type Heusler FCSS et FCSG sont étudiés sous pression hydrostatique (P) allant de 0 à 50 GPa. Les calculs polarisés en spin ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes et pseudopotentiels [6], implémentée dans le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [7]. Le potentiel d'échange-corrélation a été décrit en utilisant l'approximation du gradient généralisée proposée par Perdew – Burke – Ernzerhof (GGA-PBE) [8]. Un pseudopotentiel de type ultradoux de Vanderbilt a été utilisé pour décrire le potentiel vu par les électrons de valence en raison du noyau et des électrons du cœur (cœur gelé) [9].

Les configurations électroniques correspondantes des pseudo-atomes sont : Si ($3s^2 3p^2$)/Ge ($4s^2 4p^2$), Cr ($3d^5 4s^1$), Sc ($3d^1 4s^2$) et Fe ($3d^6 4s^2$). Pour l'optimisation de la géométrie,

l'intégration de la zone de Brillouin a été échantillonnée avec une densité de maillage de $14 \times 14 \times 14$ points- k par la méthode de Monkhorst et Pack [10] et l'énergie de coupure (E_{cut}) a été fixée à 450 eV. La convergence de champ auto-cohérente a été fixée à 5×10^{-6} eV/atome, ce qui est suffisant pour obtenir une bonne précision de calcul. Les spectres de dispersion des phonons ont été calculées à l'aide de la méthode des déplacements finis (FDM, Finite Displacement Method) dans le cadre de la théorie des perturbations fonctionnelles de la densité (DFPT, Density Functional Perturbation Theory) [11] intégrée dans le code CASTEP. Pour les calculs FDM, le rayon de coupure a été fixé à 5 Å. Pour les calculs de la densité d'états polarisée en spin, l'intégration de la zone de Brillouin a été réalisée en utilisant $36 \times 36 \times 36$ points- k . Les constantes élastiques monocristallines (C_{ij}) ont été déterminées par la méthode contrainte – déformation, en appliquant un ensemble de déformations homogènes données avec une valeur finie et en calculant les contraintes résultantes [12].

4.3 Propriétés structurales

4.3.1 Description de la structure cristalline

Les composés quaternaires de type Heusler de formule chimique générale $XX'YZ$ cristallisent dans la structure de type LiMgPdSn avec un groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (n° 216) [5]. Le système $XX'YZ$ possède une maille unitaire contenant quatre atomes aux sites Wyckoff 4a (0,0,0), 4c (1/4,1/4,1/4), 4b (1/2,1/2, 1/2) et 4d (3/4,3/4,3/4). Sur la base de la symétrie du groupe d'espace $F\bar{4}3m$, il n'existe que trois sous-structures non équivalentes possibles, notées types α , β et γ (ou type Y-I, Y-II et Y-III) [13, 14]. Dans la sous-structure de type α , les atomes Z, Y, X' et X sont situés respectivement en 4a, 4b, 4c et 4d. Le type β (γ) ne diffère du type α que par un échange de positions des atomes Y et X' (Z et X'), comme présenté dans le [Tableau 4.1](#). La sous-structure de type α des matériaux de type Heusler FeCrScZ (Z = Si, Ge) est représentée sur la [Figure 4.1](#).

| Sous-structure | 4a (0, 0, 0) | 4c (1/4, 1/4, 1/4) | 4b (1/2, 1/2, 1/2) | 4d (3/4, 3/4, 3/4) |
|----------------|--------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| α | Z | Cr | Sc | Fe |
| β | Z | Sc | Cr | Fe |
| γ | Cr | Z | Sc | Fe |

Tableau 4.1 : Les positions atomiques des trois sous-structures possibles pour les composés de type Heusler FeCrScZ (Z = Si, Ge).

Sur la [Figure 4.1\(b\)](#), on peut voir que les atomes de Z et Sc occupent les sites octaédriques 4a et 4b, tandis que les atomes de Cr et Fe occupent les sites tétraédriques 4c et 4d.

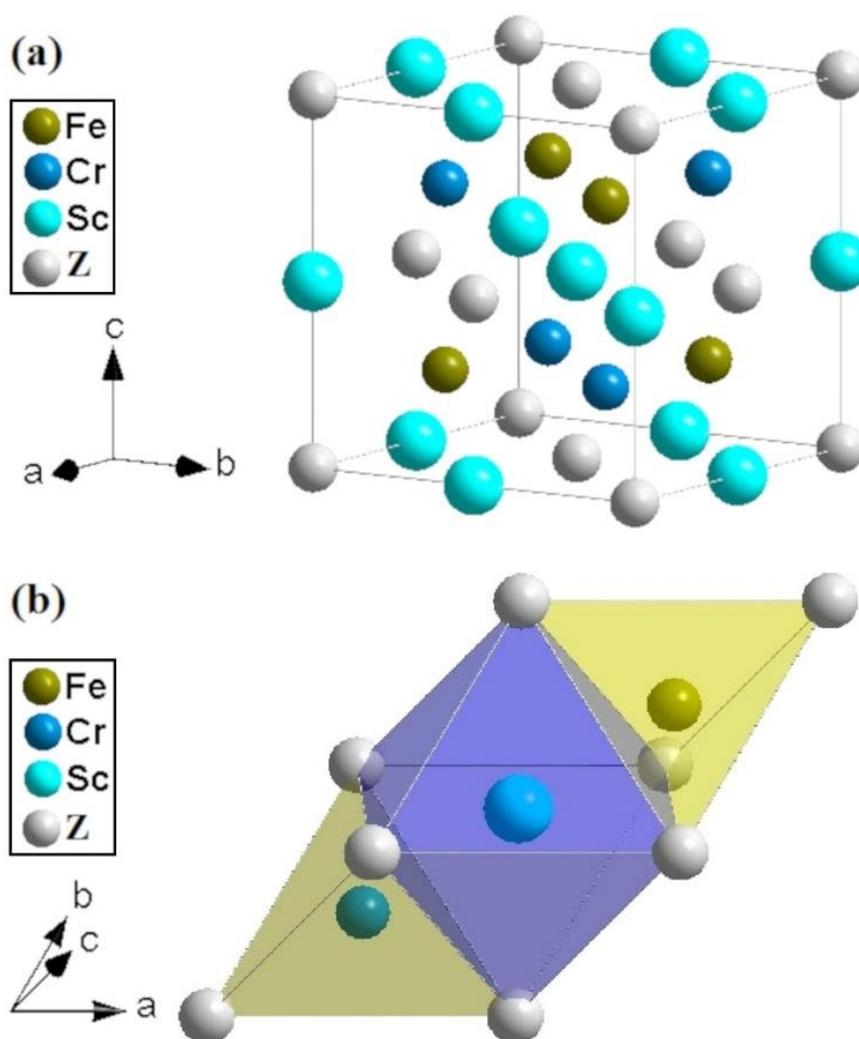


Figure 4.1 : Structure cristalline des composés de type Heusler FeCrScZ (Z = Si, Ge). (a) maille conventionnelle ; (b) maille primitive montrant les sites octaédriques et tétraédriques dans les composés de type Heusler FeCrScZ [15].

4.3.2 Etat d'équilibre et stabilité structurale

Pour déterminer les propriétés de l'état fondamental des systèmes de type Heusler FCSS et FCSG, des optimisations géométriques polarisées en spin (état magnétique) et non polarisées en spin (état non magnétique) ont été effectuées pour chaque séquence atomique (α , β et γ). Pour les calculs polarisés en spin, les ordres de spin ferrimagnétique et ferromagnétique sont pris en compte. À noter que le code CASTEP optimise simultanément les paramètres structuraux ainsi que les orientations de spin lors du processus d'optimisation de la géométrie. Les énergies totales (E) calculées en fonction des changements de volume (V) de la maille primitive, dans les phases non magnétiques et magnétiques des matériaux FCSS et FCSG, sont ajustées à l'aide de l'équation d'états de Poirier-Tarantola (PT-EOS) (voir équation (4.1)) [16] et sont illustrées sur la [Figure 4.2](#).

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V_0}{6} \left[\ln \left(\frac{V_0}{V} \right) \right]^2 \left[3 + \ln \left(\frac{V_0}{V} \right) (B'_0 - 2) \right] \quad (4.1)$$

À partir de la [Figure 4.2](#), il est clair que l'énergie totale la plus faible du matériau FCSS/FCSG est obtenue avec la sous-structure de type α dans son état magnétique. Par conséquent, les systèmes de type Heusler FCSS et FCSG sont plus adaptés pour cristalliser dans la sous-structure de type α que dans les types β et γ . D'après la Réf. [14], dans le composé de type Heusler $XX'YZ$, les atomes les plus et les moins électronégatifs Z et Y occupent les deux sites octaédriques 4a et 4b, tandis que les atomes d'électronégativité intermédiaire X' et X occupent les deux sites tétraédriques 4c et 4d. Les valeurs d'électronégativité (en unité Pauli) des atomes $Z = \text{Si/Ge}$, Sc , Cr et Fe sont respectivement de 1,9/2,0, 1,36, 1,66 et 1,83. Par conséquent, les atomes Z et Sc occupent les sites 4a et 4b, et les atomes Cr et Fe occupent les sites 4c et 4d. Cela démontre pourquoi la sous-structure de type α représente la configuration atomique la plus stable.

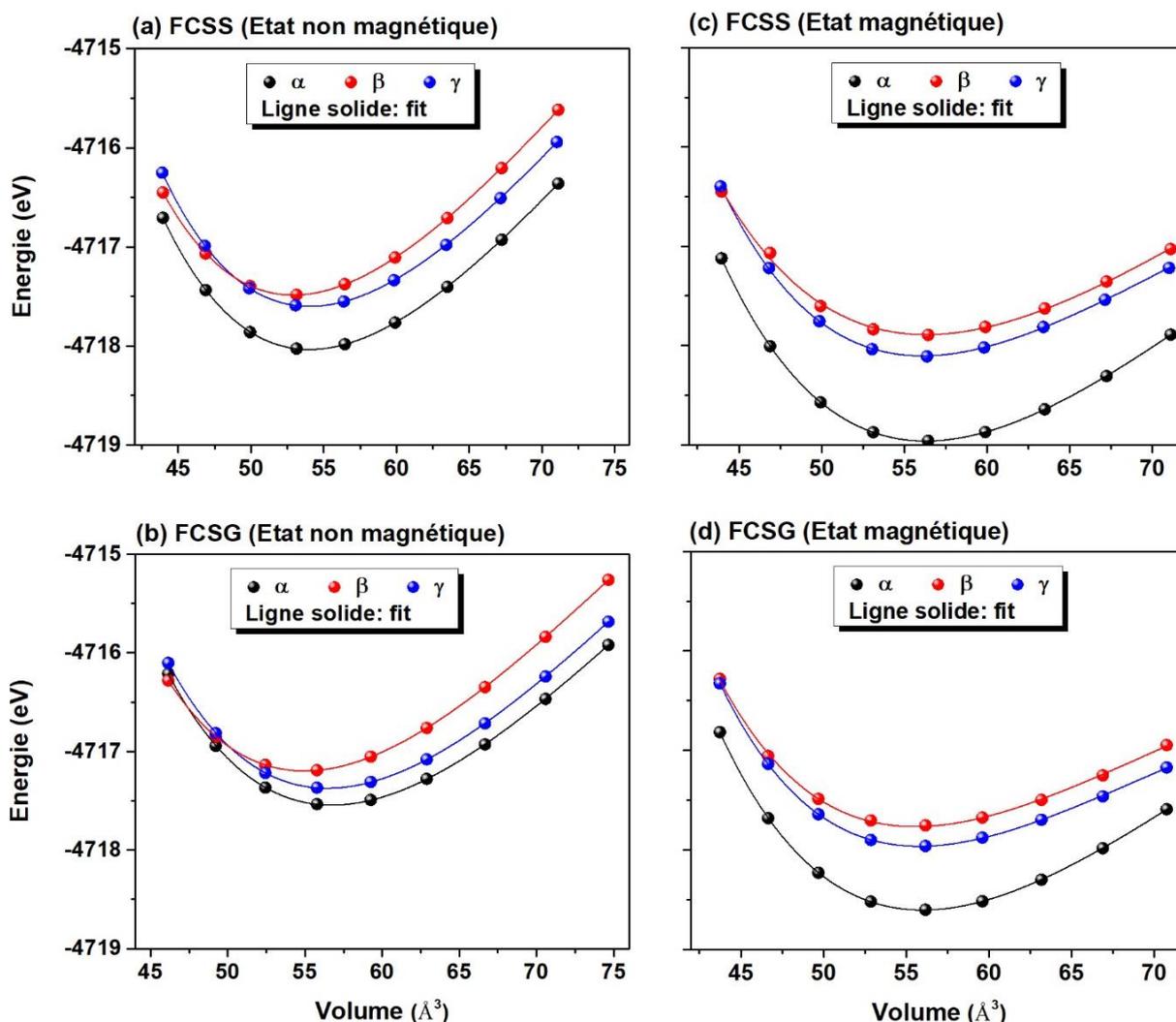


Figure 4.2 : Calcul de l'énergie totale (E) en fonction du volume (V) de la maille primitive pour les sous-structures α , β et γ des composés de type Heusler FCSS et FCSG, (a, b) dans un état non magnétique, (c, d) dans un état magnétique. Les lignes solides sont les courbes ajustées à l'aide de l'équation d'états de Poirier-Tarantola (PT-EOS).

Les valeurs déterminées de la constante de réseau (a_0), du volume (V_0), du module de compressibilité (B_0) et de sa première dérivée par rapport à la pression (B_0') à l'état d'équilibre des matériaux de type Heusler FCSS et FCSG sont données dans le [Tableau 4.2](#). On peut voir que la valeur de a_0 est en bon accord avec les rapports théoriques précédents [17, 18]. À partir des valeurs B_0 dans le [Tableau 4.2](#), le composé FCSS est plus résistant aux changements de volume que le composé FCSG. De plus, les valeurs de B_0 obtenues à partir de l'ajustement par PT-EOS coïncident bien avec celles trouvées à partir des calculs de constantes élastiques (voir la sous-section 4.4), confirmant la fiabilité du calcul ab-initio actuel.

| | a_0 | V_0 | B_0 | B_0' | E_c | ΔH |
|------|--------------------|--------|--------|--------|-------|------------|
| FCSS | 5.991 | 214.98 | 145.86 | 4.33 | -5.13 | -0.33 |
| | 5.991 ^a | | | | | |
| | 5.992 ^b | | | | | |
| FCSG | 6.079 | 224.67 | 134.08 | 4.50 | -4.84 | -0.25 |
| | 6.080 ^a | | | | | |

Tableau 4.2 : Constante de réseau a_0 (en Å), volume V_0 (en Å³), module de compressibilité B_0 (en GPa) et de sa première dérivée par rapport à la pression B_0' , énergie de cohésion E_c (en eV/atome) et énergie de formation ΔH (en eV/atome) pour les composés de type Heusler FCSS et FCSG à l'état d'équilibre. ^aRéf. [17], ^bRéf. [18].

La stabilité structurale des systèmes FCSS et FCSG a été vérifiée en évaluant leurs énergies de cohésion (E_c) et de formation (ΔH) à l'aide des expressions suivantes [19] :

$$E_c = (1/4)[E_{totale}^{FeCrScZ} - (E_{atome}^{Fe} + E_{atome}^{Cr} + E_{atome}^{Sc} + E_{atome}^Z)] \quad (4.2)$$

$$\Delta H = (1/4)[E_{totale}^{FeCrScZ} - (E_{solide}^{Fe} + E_{solide}^{Cr} + E_{solide}^{Sc} + E_{solide}^Z)] \quad (4.3)$$

Dans les équations (4.2) et (4.3), $E_{totale}^{FeCrScZ}$ est l'énergie totale de la maille primitive du composé FeCrScZ ; E_{atome}^{Fe} , E_{atome}^{Cr} , E_{atome}^{Sc} et E_{atome}^Z représentent respectivement les énergies totales des atomes isolés Fe, Cr, Sc et Z ; E_{solide}^{Fe} , E_{solide}^{Cr} , E_{solide}^{Sc} et E_{solide}^Z désignent respectivement les énergies totales par atome d'éléments purs dans l'état solide pour Fe, Cr, Sc et Z. L'énergie totale des atomes isolés de Fe, Sc, Cr et Z a été calculée à l'aide d'une boîte cubique avec un grand paramètre de réseau contenant l'atome considéré. Les énergies E_c et ΔH des composés FCSS et FCSG sont également répertoriées dans le [Tableau 4.2](#). Les valeurs enregistrées de E_c et ΔH sont négatives, indiquant que les composés de type Heusler étudiés sont structurellement et thermodynamiquement stables.

De plus, pour déterminer la stabilité dynamique des alliages de type Heusler étudiés, les relations de dispersion des phonons ont été calculées à l'aide de la méthode des déplacements finis (FDM) dans le cadre de la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT) [20]. Les spectres de dispersion des phonons du composé FCSG à 0 GPa dans la direction de haute symétrie des points- k (W-L- Γ -X-W-K) sont illustrés sur la [Figure 4.3](#). D'après cette figure, il est clair que les spectres de dispersion des phonons du composé FCSG présentent douze modes vibrationnels (trois acoustiques et neuf optiques) de fréquence positives, i.e. ne présentent pas de fréquences imaginaires, ce qui indique la stabilité dynamique

du composé de type Heusler FCSG. À noter que, comme la courbe de dispersion des phonons du composé FCSS présente les mêmes caractéristiques, elle n'est donc pas montrée.

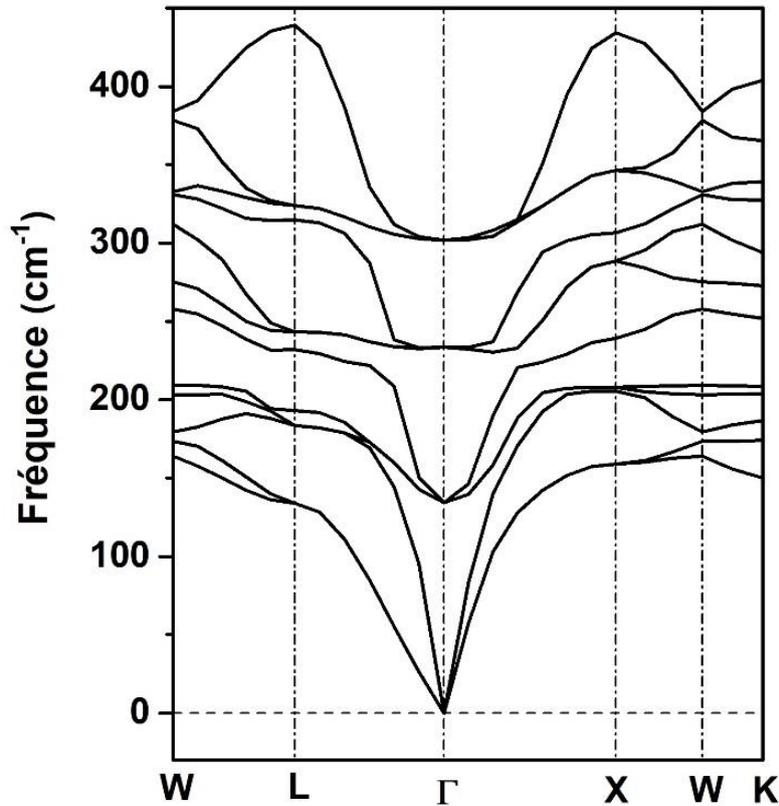


Figure 4.3 : Spectres de dispersion des phonons calculés du composé de type Heusler FCSG à 0 GPa.

4.3.3 Effet de la pression sur les propriétés structurales

L'effet de la pression hydrostatique (P) comprise entre 0 et 50 GPa sur la constante de réseau (a , en Å) et le volume (V , en Å³) pour les composés de type Heusler FCSS et FCSG est représenté sur la [Figure 4.4](#). À partir de cette figure, il est évident que lorsque P augmente de 0 à 50 GPa, a et V diminuent selon les équations polynomiales de second ordre comme suit :

$$\text{FCSS} \left\{ \begin{array}{l} a(p) = 5.987 - 0.012 p + 7.538 p^2 \\ V(p) = 214.583 - 1.254 p + 0.009 p^2 \end{array} \right\} \quad (4.4)$$

$$\text{FCSG} \left\{ \begin{array}{l} a(p) = 6.075 - 0.013 p + 8.551 p^2 \\ V(p) = 224.172 - 1.392 p + 0.010 p^2 \end{array} \right\} \quad (4.5)$$

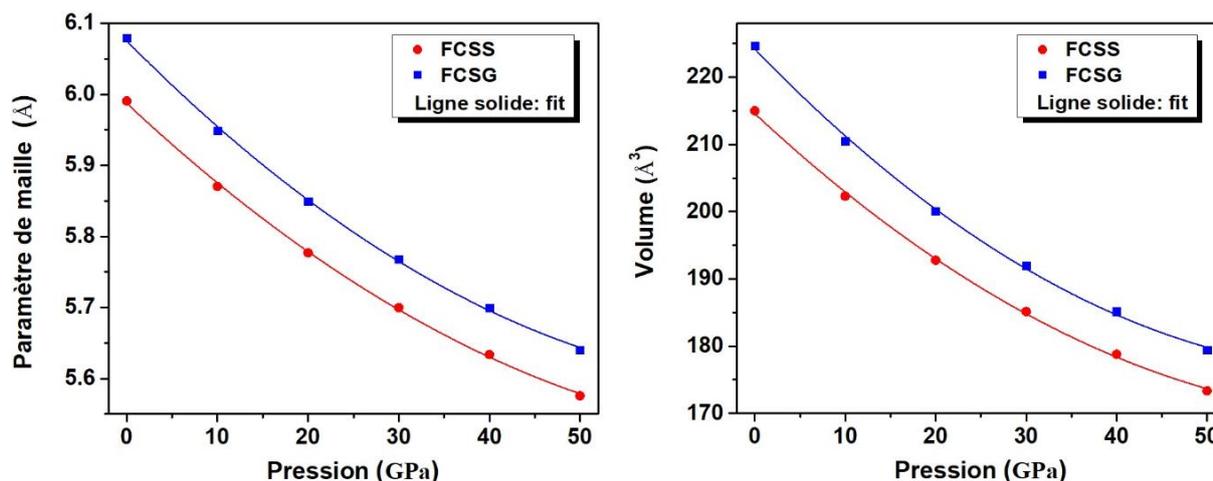


Figure 4.4 : Effet de pression sur la constante de réseau (a) et le volume (V) pour les composés de type Heusler FCSS et FCSG. Les valeurs calculées de a et V sont ajustées par une équation polynomiale du second ordre.

4.4 Propriétés élastiques

4.4.1 Propriétés élastiques à pression nulle

4.4.1.1 Constantes élastiques monocristallines et stabilité mécanique

Le comportement élastique d'un monocristal cubique est complètement expliqué par trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} qui reflètent le degré auquel les matériaux sont capables de reprendre leur forme originale après l'élimination de la contrainte dans la limite élastique. La constante élastique C_{11} indique la résistance du matériau à la compression unidirectionnelle suivant les directions principales, i.e. la résistance à la contrainte de compression ou de traction appliquée sur les plans $\{100\}$ le long des directions $\langle 100 \rangle$. La constante C_{44} désigne la résistance à la contrainte de cisaillement appliqué sur le plan (100) le long de la direction $[010]$. La constante C_{12} n'a pas de signification physique simple mais son combinaison avec d'autres constantes donne des informations supplémentaires au sujet du comportement élastique des cristaux cubiques.

Les valeurs de C_{11} , C_{12} et C_{44} calculées en unité GPa des composés de type Heusler FCSS (FCSG) à pression nulle sont respectivement de 251,67 (217,64), 95,40 (92,72) et 82,40 (85,76). On peut constater que la constante élastique C_{11} est supérieure à C_{12} et C_{44} , ce qui indique que les composés de type Heusler étudiés sont plus résistants à la compression qu'à la déformation sous contrainte de cisaillement.

L'un des types de stabilité les plus courants dans les cristaux est ce que l'on appelle la stabilité mécanique, qui nécessite que les constantes élastiques (ou leurs combinaisons) soient supérieures à zéro. La stabilité mécanique d'un système cubique nécessite que les trois constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} satisfassent les conditions de Born-Huang suivantes [21] :

$$(C_{11}-C_{12}) > 0, \quad (C_{11}+2C_{12}) > 0, \quad C_{11} > 0, \quad C_{44} > 0 \quad (4.6)$$

Les valeurs C_{ij} obtenues pour les composés Heusler FCSS et FCSG obéissent à ces conditions, indiquant la stabilité mécanique de la structure cubique pour ces composés.

4.4.1.2 Modules élastiques polycristallins

Théoriquement, les modules élastiques polycristallins du matériau peuvent être obtenus à partir des constantes élastiques indépendantes C_{ij} de sa phase monocristalline. Les modules élastiques isotropes tels que le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G), la dureté Vickers (H_V), l'indice de Pugh (B/G), le module d'Young (E), le coefficient de Poisson (γ), la vitesse moyenne du son (v_m), la température de Debye (Θ_D) et la température de fusion (T_m) sont déjà définis avec leurs expressions (voir l'annexe A). Les valeurs calculées à 0 GPa de B , G , H_V , B/G , E , γ , v_m , Θ_D et T_m pour les composés de type Heusler FCSS et FCSG sont listées dans le [Tableau 4.3](#).

| | B | G | H_V | B/G | E | γ | v_m | Θ_D | T_m |
|------|--------|-------|-------|-------|-----|----------|-------|------------|-------|
| FCSS | 147.49 | 80.67 | 10.37 | 1.83 | 205 | 0.269 | 4235 | 530 | 2040 |
| FCSG | 134.36 | 75.53 | 10.21 | 1.78 | 191 | 0.263 | 3744 | 461 | 1839 |

Tableau 2.3 : Valeurs calculées à 0 GPa de module de compressibilité B (en GPa), module de cisaillement G (en GPa), dureté Vickers H_V (en GPa), indice de Pugh B/G , module d'Young E (en GPa), coefficient de Poisson γ , vitesse moyenne du son v_m (en m/s), température de Debye Θ_D (en K) et température de fusion T_m (en K) pour les composés de type Heusler FCSS et FCSG.

Le [Tableau 4.3](#) montre que :

- (i) Le module de compressibilité B (qui reflète la résistance du matériau au changement de volume sous l'effet de la pression hydrostatique) et le module de cisaillement G (qui reflète la résistance du matériau aux déformations réversibles causées par les contraintes de cisaillement) ont des valeurs relativement élevées, B étant supérieur à G , ce qui entraîne une rigidité et une dureté élevées pour les matériaux de type Heusler FCSS et FCSG. La dureté Vickers H_V d'un matériau solide est une propriété mécanique importante définie comme la capacité d'un matériau à résister aux rayures par un autre matériau [22]. Pour les composés FCSS et FCSG, les valeurs de H_V calculées sont respectivement de 10,37 et 10,21 GPa. De plus, la nature fragile ou ductile des matériaux peut être prédite via le rapport de Pugh (B/G) [23]. Le caractère fragile est prédit lorsque $B/G < 1,75$; sinon, le matériau se comporte de manière ductile pour $B/G > 1,75$. Les matériaux de type Heusler FCSS et FCSG ont des valeurs B/G supérieures à 1,75, ce qui indique qu'ils sont ductiles.
- (ii) Le module d'Young E_H est une grandeur physique qui reflète la résistance des matériaux à la déformation ; défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation. Les valeurs élevées de E_H des composés étudiés indiquent qu'ils sont difficiles à déformer.
- (iii) Le coefficient de Poisson γ est lié au changement de volume et à la nature des forces interatomiques. Lorsque la valeur de γ est de 0,5, aucun changement de volume ne se produit, et lorsqu'elle est inférieure à 0,5, le matériau se caractérise par un changement de volume associé à une déformation élastique [24]. Nous avons constaté que $\gamma = 0,269$ ($\gamma = 0,263$), ce qui indique qu'un changement de volume est associé à une déformation élastique dans le composé de type Heusler FCSS (FCSG).
- (iv) La température de Debye Θ_D (qui peut être estimée à partir de la vitesse moyenne du son v_m) et la température de fusion T_m sont étroitement liées aux propriétés thermiques des solides. Les valeurs Θ_D et T_m obtenues sont relativement élevées, reflétant respectivement la conductivité thermique et la stabilité thermique élevées des composés de type Heusler étudiés.

4.4.1.3 Anisotropie élastique

L'anisotropie élastique représente la dépendance de la réponse élastique d'un matériau dans une structure cristalline donnée par rapport à la direction de la contrainte. Deux méthodes différentes ont été utilisées pour décrire adéquatement l'anisotropie élastique des composés de type Heusler FCSS et FCSG : (i) Calcul de l'indice d'anisotropie élastique universel A^U , qui constitue une nouvelle mesure pour quantifier l'anisotropie élastique [25], et (ii) Etude de la dépendance de la direction cristalline du module d'Young (E) [12] :

$$A^U = 5[(G_V/G_R) - 1], \quad (4.7)$$

$$E^{-1} = S_{11} - S_0 \times [1 - (\sin^4 \theta \cos^4 \varphi + \sin^4 \theta \sin^4 \varphi + \cos^4 \theta)], \quad (4.8)$$

où G est le module de cisaillement dans les approximations de Voigt (V) et Reuss (R) [26, 27]. Les S_{ij} représentent les constantes de souplesse élastique, $S_0 = S_{11} - S_{12} - 0,5 S_{44}$, θ et φ sont respectivement les angles polaire et azimutal dans un système de coordonnées sphériques.

Pour la première méthode, l'indice $A^U = 0$ ou $A^U \neq 0$ représentent respectivement un matériau isotrope ou anisotrope. À une valeur de 0 GPa, A^U est égal à 0,003 pour FCSS et à 0,121 pour FCSG, indiquant que le composé FCSS est un matériau isotrope, tandis que le composé FCSG présente une faible anisotropie élastique. Pour la deuxième méthode, la dépendance du module d'Young (E) à la direction cristalline est considérée comme un outil efficace pour identifier l'anisotropie élastique des matériaux solides [12]. Pour une représentation tridimensionnelle (3D) de E , un système isotrope (anisotrope) apparaîtrait comme une sphère parfaite (déformée). La représentation 3D du module d'Young (E) et ses sections transversales dans les plans cristallographiques (110) et (001) à 0 GPa pour les composés de type Heusler FCSS et FCSG sont présentées sur la Figure 4.5. Ces graphiques démontrent que le composé FCSS est élastiquement isotrope, tandis que l'autre composé présente un certain degré d'anisotropie élastique.

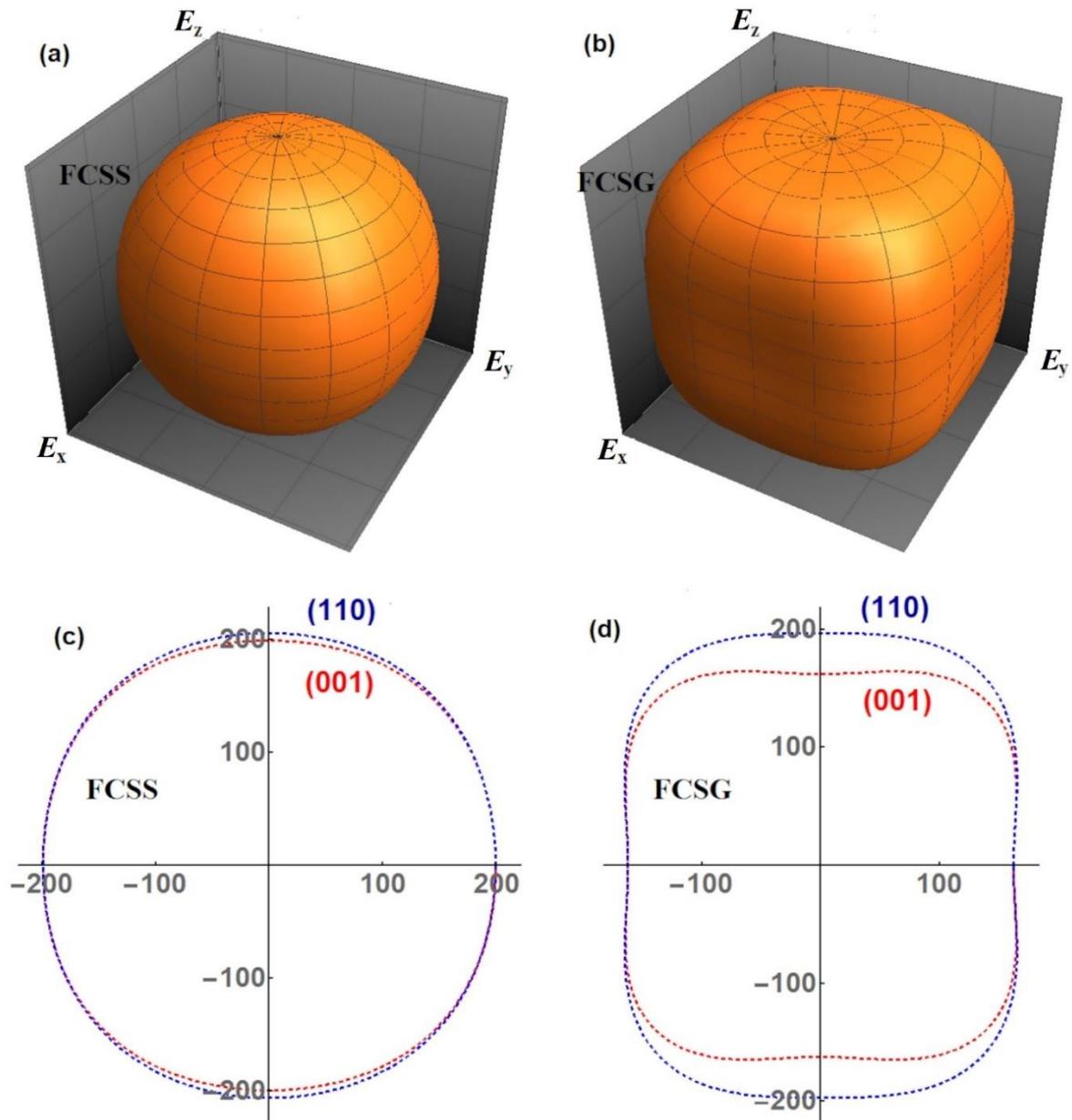


Figure 4.5 : Visualisation tridimensionnelle du module d'Young (E , en GPa) et de ses sections transversales dans les plans cristallographiques (110) et (001) à 0 GPa pour les composés de type Heusler FCSS et FCSG.

La conductivité thermique d'un matériau solide décrit la diffusion du flux de chaleur par les phonons. Elle diminue avec l'augmentation de la température pour atteindre une limite appelée conductivité thermique minimale (κ^{\min}). κ^{\min} et son anisotropie ont été évaluées selon l'expression suivante [28] :

$$\kappa^{\min} = 0.87k_B(N_A n/M)^{2/3} \rho^{1/6} E^{1/2} \quad (4.9)$$

La [Figure 4.6](#) illustre la représentation 3D de la dépendance de κ^{\min} à la direction cristalline et ses projections dans les plans cristallographiques (110) et (001) à une pression nulle pour les composés FCSS et FCSG. Puisque κ^{\min} est proportionnel à $E^{1/2}$ (voir équation (4.9)), la dépendance de κ^{\min} à la direction cristalline montre une tendance similaire à celle observée pour le module de Young. Le composé FCSS est thermiquement isotrope, tandis que le composé FCSG présente une faible anisotropie thermique, tel qu'illustré sur la [Figure 4.6](#).

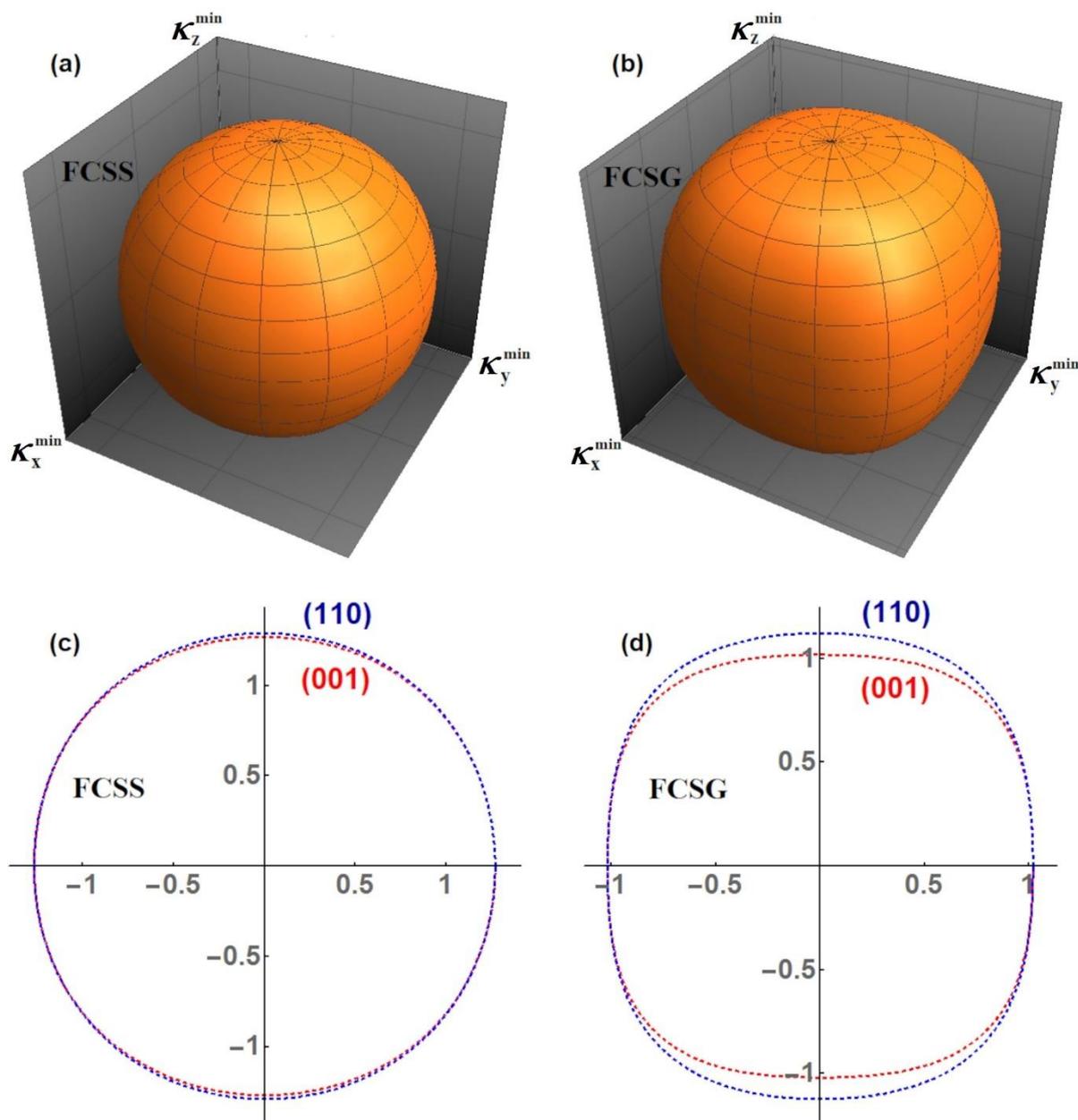


Figure 4.6 : Visualisation tridimensionnelle de la conductivité thermique minimale (κ^{\min} , en $\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$) et de ses sections transversales dans les plans cristallographiques (110) et (001) à 0 GPa pour les composés de type Heusler FCSS et FCSG.

4.4.2 Effet de la pression sur les propriétés élastiques

4.4.2.1 Constantes élastiques monocristallines et stabilité mécanique

La Figure 4.7 montre les constantes élastiques (C_{ij}) calculées en fonction de la pression pour les composés de type Heusler FCSS et FCSG. Selon cette figure, les trois constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} augmentent pour ces matériaux sous l'effet d'une pression hydrostatique allant de 0 à 50 GPa.

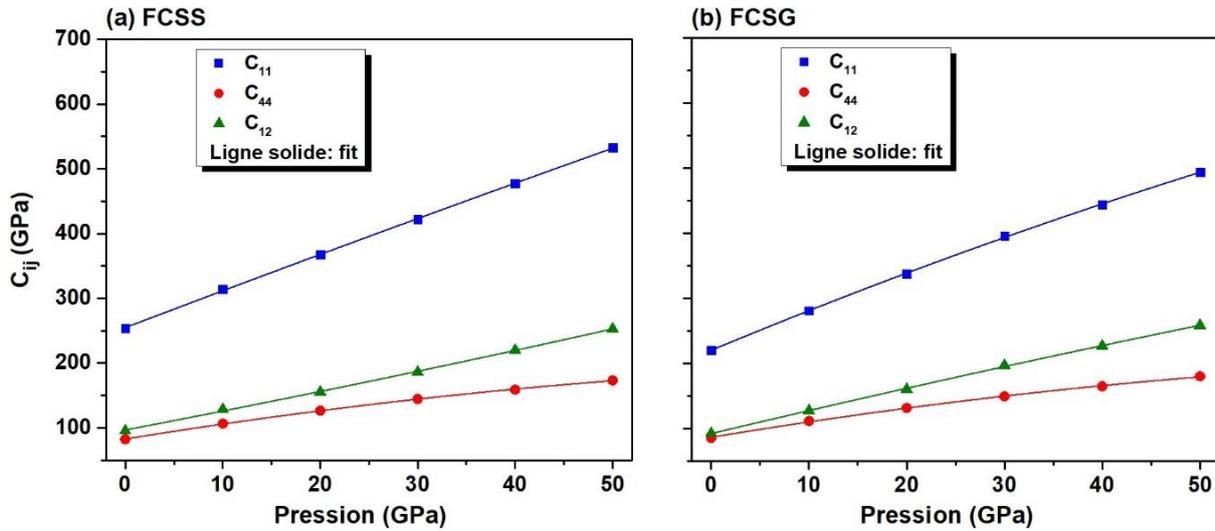


Figure 4.7 : Constantes élastiques (C_{ij}) calculées en fonction de la pression pour les composés de type Heusler FCSS et FCSG. Les lignes solides représentent l'ajustement des données C_{ij} par une équation polynomiale du second ordre.

Sur la Figure 4.7, on peut également voir que la constante élastique C_{11} augmente plus vite que C_{12} et C_{44} . La dépendance à la pression des constantes élastiques des systèmes FCSS et FCSG peut être exprimée par les équations polynomiales du second ordre suivantes :

$$\text{FCSS} \begin{cases} C_{11}(p) = 254.869 + 5.719 p - 0.004 p^2 \\ C_{12}(p) = 96.720 + 2.876 p + 0.005 p^2 \\ C_{44}(p) = 82.786 + 2.430 p - 0.013 p^2 \end{cases} \quad (4.10)$$

$$\text{FCSG} \begin{cases} C_{11}(p) = 220.393 + 6.235 p - 0.015 p^2 \\ C_{12}(p) = 92.408 + 3.578 p - 0.005 p^2 \\ C_{44}(p) = 86.621 + 2.492 p - 0.013 p^2 \end{cases} \quad (4.11)$$

La stabilité mécanique des composés de type Heusler FCSS et FCSG sous effet de pression a été vérifiée sur la base des restrictions de stabilité élastique des cristaux cubiques

[29]. Pour les matériaux de symétrie cubique, les critères de stabilité mécanique sous l'effet de pression sont exprimés par les formules suivantes :

$$C_{44} - P)0, \quad C_{11} - P)(C_{12} + P), \quad C_{11} - P+2(C_{12} + P))0 \quad (4.12)$$

Nous avons constaté que les constantes élastiques C_{ij} , calculées sous une pression hydrostatique allant de 0 à 50 GPa, satisfont les contraintes requises. Ainsi, les alliages de type Heusler FCSS et FCSG sont mécaniquement stables.

4.4.2.2 Modules élastiques polycristallins

Les modules élastiques macroscopiques discutés ci-dessus (B , G , H_V , B/G , E , γ , ν_m , Θ_D et T_m) sous l'effet de la pression hydrostatique sont répertoriés dans le [Tableau 4.4](#). Selon ce tableau, ces modules élastiques augmentent avec l'augmentation de la pression, ce qui conduit à une amélioration des propriétés élastiques des composés de type Heusler FCSS et FCSG, notamment leur rigidité, leur dureté et leur stabilité thermique.

| | P | B | G | H_V | B/G | E | γ | ν_m | Θ_D | T_m |
|------|-----|--------|--------|-------|-------|-----|----------|---------|------------|-------|
| FCSS | 0 | 147.49 | 80.67 | 10.37 | 1.83 | 205 | 0.269 | 4235 | 530 | 2040 |
| | 10 | 190.84 | 100.85 | 11.68 | 1.89 | 257 | 0.275 | 4596 | 586 | 2414 |
| | 20 | 226.15 | 117.92 | 12.85 | 1.92 | 301 | 0.278 | 4852 | 629 | 2726 |
| | 30 | 264.75 | 133.22 | 13.45 | 1.99 | 342 | 0.285 | 5057 | 665 | 3047 |
| | 40 | 305.78 | 146.09 | 13.54 | 2.09 | 378 | 0.294 | 5210 | 693 | 3375 |
| | 50 | 344.17 | 158.26 | 13.72 | 2.17 | 412 | 0.301 | 5344 | 718 | 3681 |
| FCSG | 0 | 134.36 | 75.53 | 10.21 | 1.78 | 191 | 0.263 | 3744 | 461 | 1839 |
| | 10 | 178.82 | 96.07 | 11.50 | 1.86 | 244 | 0.272 | 4088 | 515 | 2214 |
| | 20 | 219.39 | 112.35 | 12.16 | 1.95 | 288 | 0.281 | 4314 | 553 | 2548 |
| | 30 | 263.51 | 126.84 | 12.36 | 2.08 | 328 | 0.293 | 4495 | 584 | 2892 |
| | 40 | 299.34 | 139.50 | 12.74 | 2.15 | 362 | 0.298 | 4634 | 609 | 3178 |
| | 50 | 337.13 | 151.88 | 13.02 | 2.22 | 396 | 0.304 | 4762 | 633 | 3472 |

Tableau 4.4 : Valeurs calculées sous l'effet de pression de module de compressibilité B (en GPa), module de cisaillement G (en GPa), dureté Vickers H_V (en GPa), indice de Pugh B/G , module d'Young E (en GPa), coefficient de Poisson γ , vitesse moyenne du son ν_m (en m/s), température de Debye Θ_D (en K) et température de fusion T_m (en K) pour les composés de type Heusler FCSS et FCSG.

4.4.2.3 Anisotropie élastique

Les valeurs de l'indice d'anisotropie A^U calculées sous pression, ainsi que les valeurs de module d'Young E et de la conductivité thermique minimale κ^{\min} dans les directions [001], [110] et [111], sont présentées dans le [Tableau 4.5](#). D'après ce tableau, l'indice A^U augmente avec l'augmentation de la pression entre 0 et 50 GPa. Ainsi, l'anisotropie élastique des composés de type Heusler FCSS et FCSG sous l'effet de pression devient graduellement significative. De plus, pour les deux composés étudiés, les valeurs les plus élevées de E et de κ^{\min} sont atteintes dans la direction [111], tandis que les valeurs les plus faibles sont atteintes dans la direction [001]. L'anisotropie élastique (thermique) peut être estimée quantitativement en calculant le rapport R_E (R_κ), qui représente la valeur minimale de E (κ^{\min}) divisée par sa valeur maximale. À pression nulle, les valeurs de E (κ^{\min}) sont respectivement de 0,96 et 0,76 (0,98 et 0,87) pour les composés de type Heusler FCSS et FCSG, ce qui confirme une fois de plus la faible anisotropie élastique (thermique) des composés étudiés. Ces résultats sont clarifiés par les [Figure 4.5](#) et [Figure 4.6](#). Sous l'effet de la pression hydrostatique, le rapport R_E diminue et l'anisotropie élastique devient graduellement apparente pour les composés de type Heusler étudiés, tandis que le rapport R_κ diminue lentement, comme le montre le [Tableau 4.5](#).

| | P | A^U | $E_{[001]}$ | $E_{[110]}$ | $E_{[111]}$ | R_E | $\kappa_{[001]}^{\min}$ | $\kappa_{[110]}^{\min}$ | $\kappa_{[111]}^{\min}$ | R_κ |
|------|-----|-------|-------------|-------------|-------------|-------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------------|
| FCSS | 0 | 0.003 | 199.22 | 206.02 | 208.40 | 0.96 | 1.27 | 1.29 | 1.30 | 0.98 |
| | 10 | 0.021 | 240.19 | 261.27 | 269.14 | 0.89 | 1.41 | 1.47 | 1.49 | 0.94 |
| | 20 | 0.037 | 275.38 | 307.42 | 319.82 | 0.86 | 1.52 | 1.61 | 1.64 | 0.93 |
| | 30 | 0.049 | 308.15 | 350.08 | 366.72 | 0.84 | 1.62 | 1.72 | 1.76 | 0.92 |
| | 40 | 0.053 | 338.82 | 387.05 | 406.33 | 0.83 | 1.71 | 1.82 | 1.87 | 0.91 |
| | 50 | 0.057 | 367.22 | 421.83 | 443.83 | 0.83 | 1.79 | 1.91 | 1.96 | 0.91 |
| FCSG | 0 | 0.121 | 162.25 | 197.00 | 212.14 | 0.76 | 1.02 | 1.12 | 1.16 | 0.87 |
| | 10 | 0.171 | 201.39 | 253.40 | 277.26 | 0.73 | 1.15 | 1.29 | 1.35 | 0.85 |
| | 20 | 0.190 | 234.40 | 298.90 | 329.08 | 0.71 | 1.25 | 1.41 | 1.48 | 0.84 |
| | 30 | 0.205 | 264.34 | 340.86 | 377.26 | 0.70 | 1.33 | 1.52 | 1.59 | 0.84 |
| | 40 | 0.212 | 290.82 | 376.73 | 417.88 | 0.70 | 1.41 | 1.60 | 1.69 | 0.83 |
| | 50 | 0.222 | 316.00 | 412.33 | 458.97 | 0.69 | 1.48 | 1.69 | 1.78 | 0.83 |

Tableau 4.5 : Indice d'anisotropie élastique universel A^U , module d'Young E (en GPa) et conductivité thermique minimale κ^{\min} (en $\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$) le long des directions cristallines [001], [110] et [111], les rapports R_E et R_κ sous pression P (en GPa) pour les composés de type Heusler FCSS et FCSG.

4.5 Propriétés électroniques

La structure électronique polarisée en spin des matériaux est un outil important en physique de la matière condensée, car elle permet de distinguer différentes classes de matériaux, tels que les métaux (M), les demi-métaux (HM), les semi-conducteurs à gap de spin nul (SGS) et les matériaux filtres de spin (SFM) [30, 31, 18, 32]. Pour plus de détails, les Figures ((1.3 et 1.7) chapitre 1), montrent les représentations schématiques de la densité d'états polarisée en spin (DOS) pour les systèmes M, HM, SGS de type II et SFM. Il est évident que dans les métaux, les deux canaux de spin présentent des propriétés métalliques, tandis que dans les demi-métaux, un canal de spin présente un comportement métallique et l'autre montre un comportement semi-conducteur. Dans les semi-conducteurs à gap de spin nul de type II, il existe un gap entre les bandes de valence et de conduction dans des canaux de spin opposés, alors qu'il n'y a pas de gap entre les bandes de valence de spin-up et les bandes de conduction de spin-down. Dans les matériaux filtres de spin, les deux canaux de spin ont des bandes interdites (gaps) finies et inégales.

4.5.1 Propriétés électroniques à pression nulle

4.5.1.1 Structure de bandes électroniques

Les structures de bandes polarisées en spin des composés de type Heusler FCSS et FCSG à 0 GPa dans la direction de haute symétrie des points- k (W-L- Γ -X-W-K) sont représentées sur la Figure 4.8. Cette figure montre que les deux structures de bande des composés FCSS et FCSG, présentent un comportement semi-conducteur magnétique (ou comportement de matériau filtre de spin) avec deux gaps différents. Le gap de spin-up (down) se trouve entre les bandes de valence triplement dégénérées et occupées t_{1u}^\uparrow (t_{2g}^\downarrow) et les bandes de conduction doublement dégénérées et inoccupées e_u^\uparrow (triplement dégénérées et inoccupées t_{1u}^\downarrow). Le maximum de la bande de valence (VBM) dans les bandes t_{1u}^\uparrow et t_{2g}^\downarrow se produit au point de haute symétrie Γ , tandis que le minimum de la bande de conduction (CBM) dans les bandes e_u^\uparrow et t_{1u}^\downarrow se produit respectivement aux points de haute symétrie X et L. La valeur du gap dans le canal de spin-up est inférieure à celle dans le canal de spin-down dans les composés FCSS et FCSG. Par conséquent, le gap de spin-up représente le gap fondamental (E_g) de nature indirecte Γ -X. Ses valeurs sont respectivement de 0,201 eV et 0,067 eV pour les composés de type Heusler FCSS et FCSG. Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés dans la référence [16].

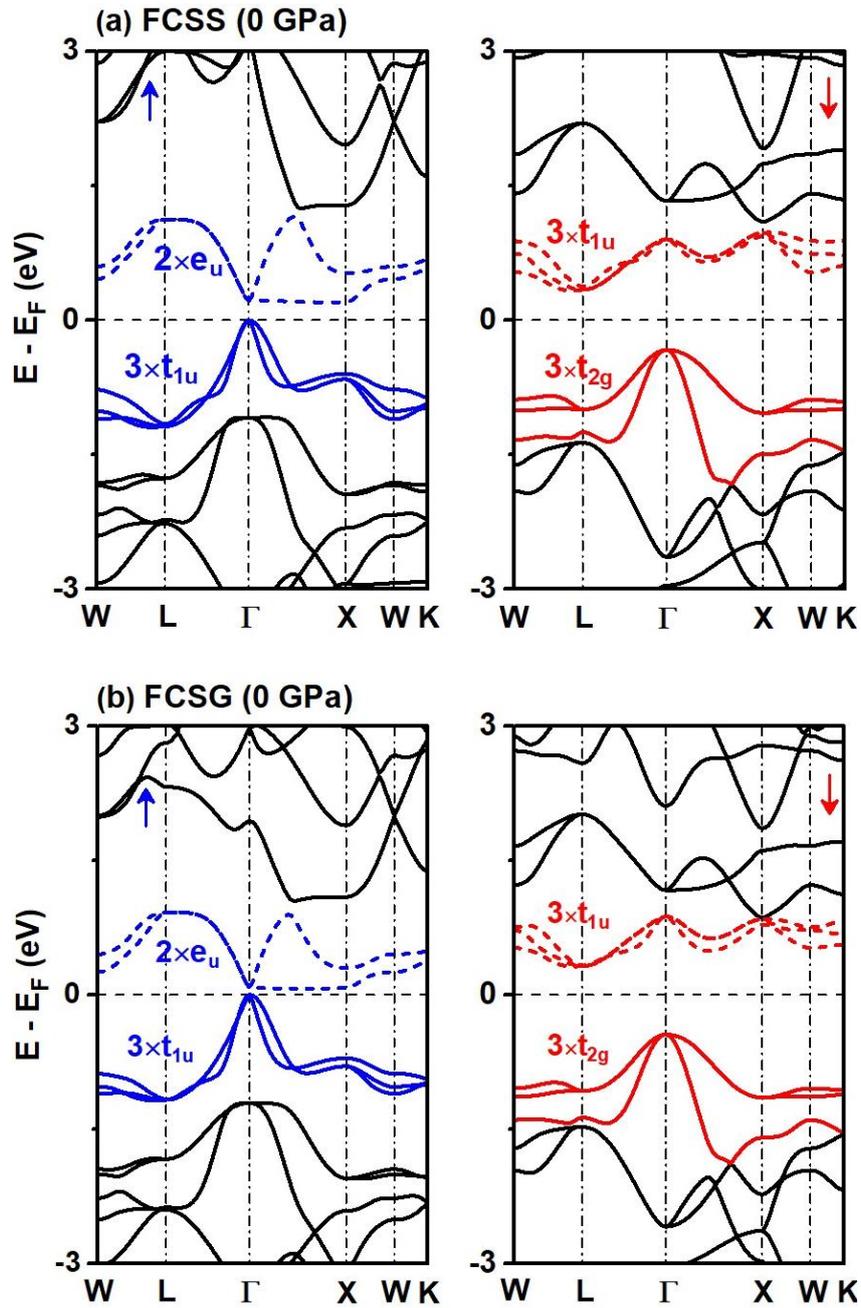


Figure 4.8 : Structures de bandes polarisées en spin à 0 GPa pour les composés de type Heusler FCSS et FCSG. t_{1u}^{\uparrow} et t_{2g}^{\downarrow} (e_u^{\uparrow} et t_{1u}^{\downarrow}) sont les représentations irréductibles du maximum (minimum) des bandes de valence (conduction). Le symbole \uparrow (\downarrow) indique la direction du spin up (down).

4.5.1.2 Origine du gap dans les semi-conducteurs magnétiques FCSS et FCSG

Pour comprendre l'origine du comportement semi-conducteur magnétique des composés de type Heusler FCSS et FCSG, la représentation irréductible des niveaux d'énergie polarisés en spin et leurs occupations électroniques pour les composés à 21 électrons de valence au point

de haute symétrie Γ sont schématisées sur la [Figure 4.9](#), selon la nomenclature utilisée dans les références [20, 33]. Sur la [Figure 4.9](#), les bandes de valence occupées de spin majoritaire (spin-up) comprennent $1 \times s$, $3 \times p$, $2 \times e_g$, $3 \times t_{2g}$, $3 \times t_{1u}$, tandis que les bandes e_u ne sont pas occupées, et le gap est créé entre les bandes t_{1u} et e_u . Dans le cas du spin minoritaire (spin-down), les bandes de valence occupées comprennent $1 \times s$, $3 \times p$, $2 \times e_g$, $3 \times t_{2g}$, et les bandes t_{1u} sont situées au-dessus de l'énergie de Fermi, le gap étant créé entre les bandes t_{2g} et t_{1u} . Cela équivaut à une occupation électronique de $N_{\uparrow}=12$ et $N_{\downarrow}=9$ électrons par unité de formule (u.f). Les nombres 1, 2 et 3 font référence à la dégénérescence des bandes s , p , e et t . À noter que les bandes s et p proviennent de l'atome Si/Ge, tandis que les bandes e et t résultent de l'hybridation entre les orbitales d des métaux de transition Fe, Cr et Sc (pour plus de détails, voir la sous-section 1.2.2.1, chapitre 1).

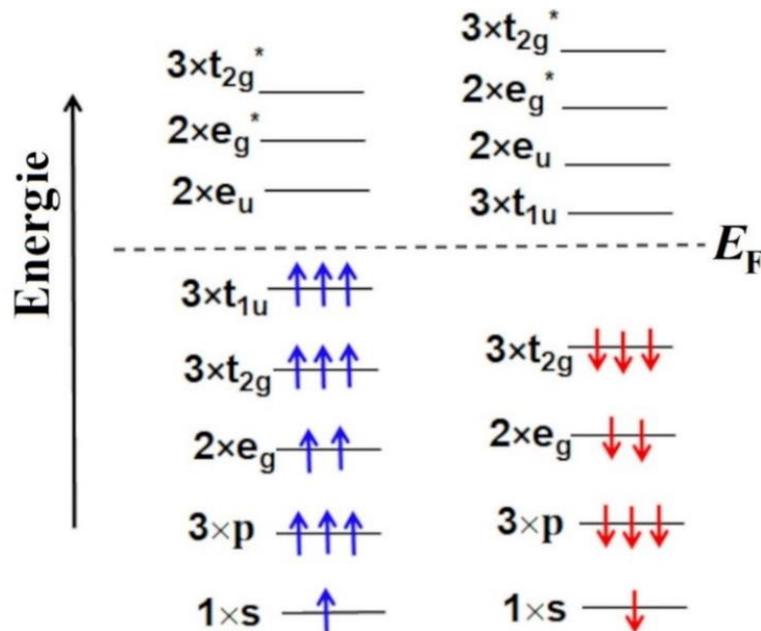


Figure 4.9 : Représentation irréductible des niveaux d'énergie polarisés en spin et leurs occupations de spin à 0 GPa pour les composés de type Heusler FCSS et FCSG. Le symbole \uparrow (\downarrow) indique la direction du spin up (down).

4.5.1.3 Densité d'états électroniques

La densité d'états électroniques est l'une des propriétés les plus cruciales pour comprendre le comportement et la nature électronique d'un système. Elle correspond au nombre d'états électroniques par unité d'énergie. On distingue deux types de densité d'états : la densité d'états totale (TDOS, Total Density of States) et la densité d'états partielle (PDOS, Partial Density of States).

La densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) polarisée en spin des composés de type Heusler FCSS et FCSG à pression nulle est affichée sur la [Figure 4.10](#). Il est clair à partir de ces spectres que la région d'énergie inférieure (moins de -8 eV) est formée par les états s de l'atome Si/Ge, tandis que la région d'énergie supérieure (autour du niveau de Fermi E_F) est dérivée des états d des éléments de métaux de transition Fe, Cr et Sc, ainsi qu'une petite contribution des états p de l'atome Si/Ge. L'hybridation entre les orbitales d des atomes de Fe, Cr et Sc, dans la fenêtre d'énergie de -6 à 2 eV, est principalement responsable des gaps d'énergie, et donc du comportement semi-conducteur magnétique observé dans les composés de type Heusler FCSS et FCSG.

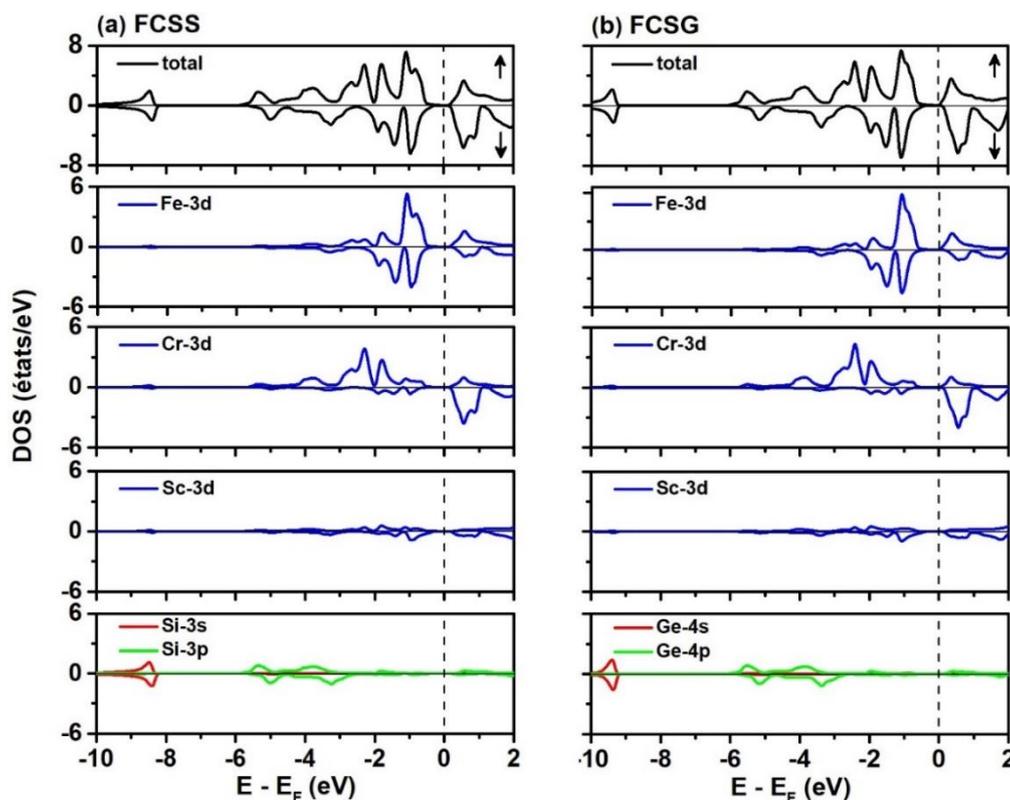


Figure 4.10 : Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) polarisée en spin des composés de type Heusler FCSS et FCSG à 0 GPa.

4.5.2 Effet de la pression sur les propriétés électroniques

Afin d'étudier l'effet de la pression hydrostatique sur la structure électronique des composés de type Heusler FCSS et FCSG, les variations du maximum de la bande de valence (VBM) des bandes t_{1u}^\uparrow et t_{2g}^\downarrow , et du minimum de la bande de conduction (CBM) des bandes e_u^\uparrow et t_{1u}^\downarrow en fonction de la pression, sont représentées sur la Figure 4.11. Le niveau de Fermi (E_F) est fixé à 0 eV. De plus, pour faciliter la compréhension des graphiques illustrée sur la Figure 4.11, il est important de distinguer entre le gap demi-métallique (E_{HM}) et le gap fondamental (E_g). Pour les structures de bandes polarisées en spin, E_{HM} représente le plus petit gap d'énergie des deux gaps $E_F - \text{VBM}$ et $\text{CBM} - E_F$ par rapport à la même direction de spin [34], tandis que E_g caractérise simplement la différence d'énergie $\text{CBM} - \text{VBM}$, indépendamment de la direction de spin.

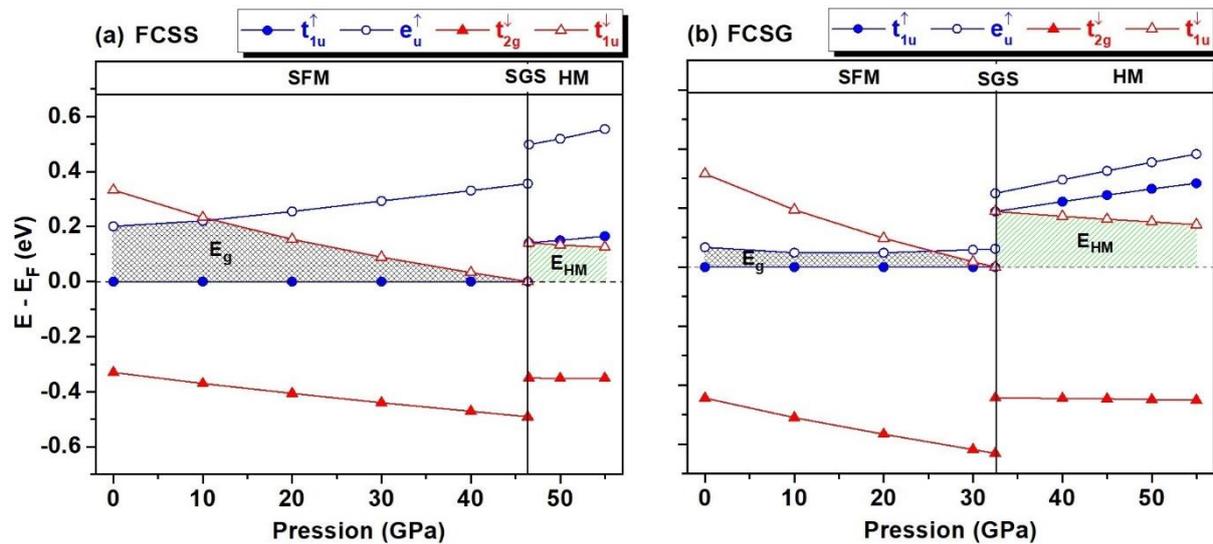


Figure 4.11 : Effet de la pression sur le maximum de la bande de valence (VBM) des bandes t_{1u}^\uparrow et t_{2g}^\downarrow et le minimum de la bande de conduction (CBM) des bandes e_u^\uparrow et t_{1u}^\downarrow pour les composés de type Heusler FCSS et FCSG. La région ombrée en gris (vert) représente le gap d'énergie fondamental E_g (demi-métallique E_{HM}). La ligne verticale aux valeurs de pression de 46,37 GPa et 32,48 GPa indique respectivement le comportement semi-conducteur à gap de spin nul des composés de type Heusler FCSS et FCSG.

Comme le montre la Figure 4.11, le caractère de matériau filtre de spin (SFM) est maintenu sous une pression allant de 0 à 46,37 GPa (0 à 32,48 GPa) pour le composé de type Heusler FCSS (FCSG). Le gap fondamental E_g de nature Γ -X, qui se situe initialement entre les

bandes d'énergie t_{1u}^\uparrow et e_u^\uparrow , augmente lentement (généralement constant) jusqu'à une valeur de pression de 11,2 GPa (25,3 GPa) pour le composé de type Heusler FCSS (FCSG). À 11,2 GPa (25,3 GPa), E_g va se situer entre les bandes d'énergie t_{1u}^\uparrow et t_{1u}^\downarrow , et donc sa nature change de Γ -X à Γ -L. Ensuite, E_g de nature Γ -L diminue rapidement pour atteindre la valeur de zéro-gap, c'est-à-dire $E_g = 0$ eV, à une valeur de pression de 46,37 GPa (32,48 GPa). À ce point de pression, un comportement semi-conducteur à gap de spin nul de type II (SGS-II) est prédit pour FCSS (FCSG). Au-dessus d'une valeur de pression de 46,37 GPa (32,48 GPa), le composé de type Heusler FCSS (FCSG) présente un comportement demi-métallique (HM). Le gap demi-métallique E_{HM} diminue lentement de 0,141 eV (0,188 eV) à 0,133 eV (0,153 eV) à 50 GPa. Les calculs de la structure de bande polarisée en spin aux pressions de 46,37 GPa et 32,48 GPa confirment respectivement le comportement SGS-II des composés de type Heusler FCSS et FCSG, comme illustré sur la [Figure 4.12](#).

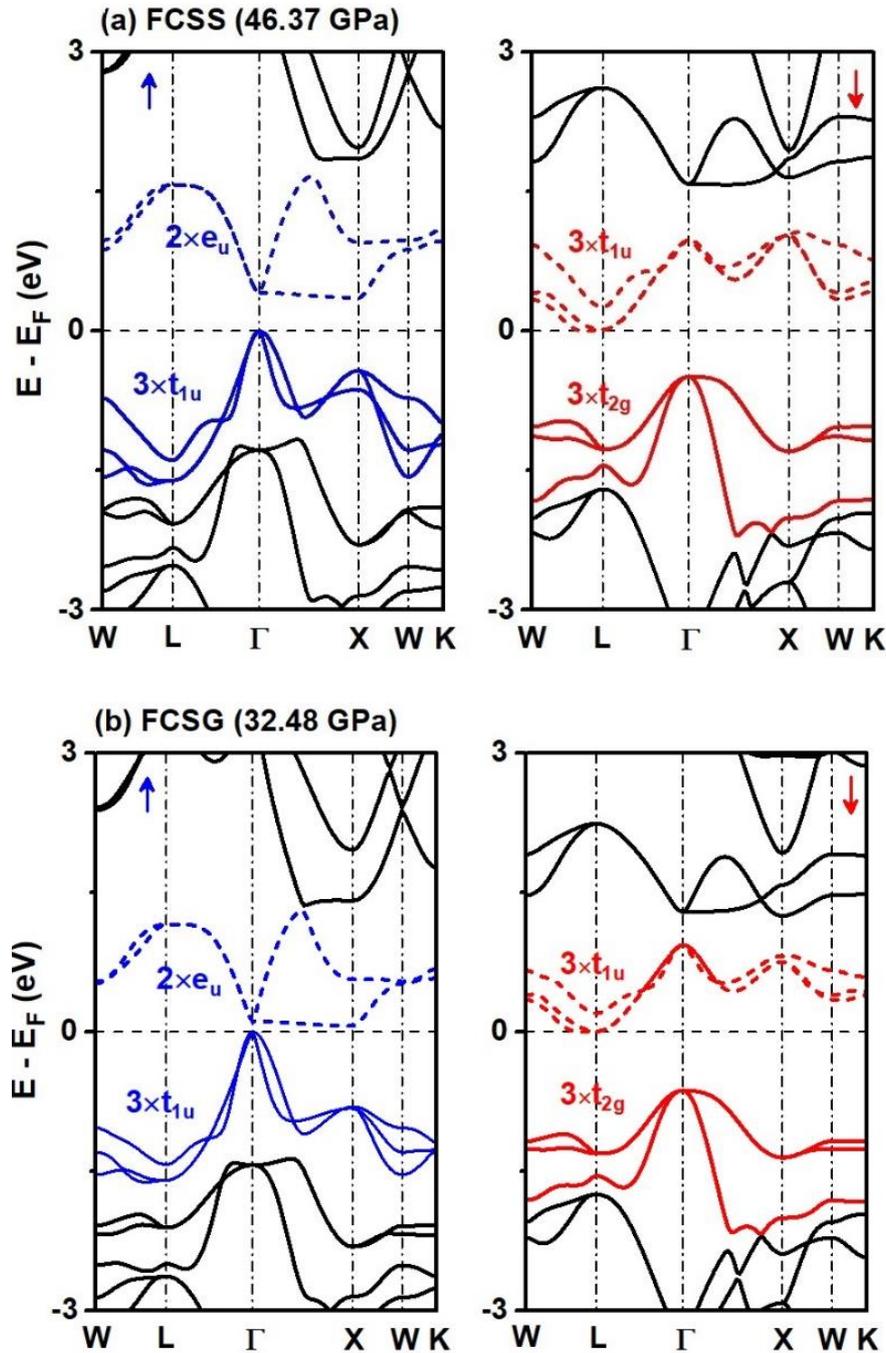


Figure 4.12 : Structures de bandes polarisées en spin à 46,37 GPa et 32,48 GPa pour les composés de type Heusler FCSS et FCSG, respectivement.

La [Figure 4.13](#) montre les calculs de la structure de bande polarisée en spin à 50 GPa, qui confirment également le comportement demi-métallique des composés de type Heusler FCSS et FCSG. Par conséquent, sous l'effet uniforme de la pression dans la plage de 0 à 50 GPa, les composés de type Heusler FCSS et FCSG présentent des transitions de phase électroniques de la séquence SFM \rightarrow SGS-II \rightarrow HM.

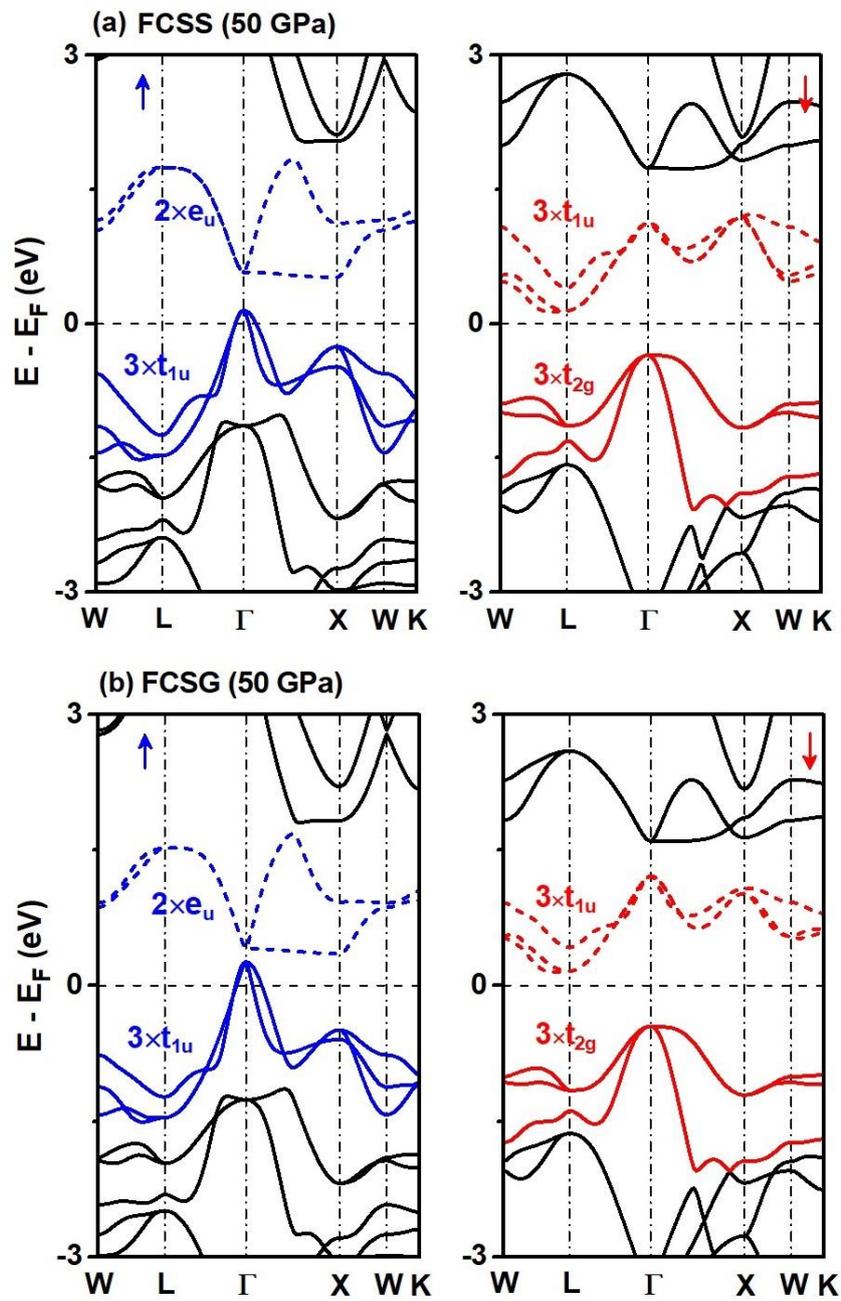


Figure 4.13 : Structures de bandes polarisées en spin à 50 GPa pour les composés de type Heusler FCSS et FCSG.

4.6 Propriétés magnétiques

Le moment magnétique total et atomique des composés quaternaires de type Heusler FCSS et FCSG sous pression hydrostatique est présenté sur la [Figure 4.14](#). Comme mentionné ci-dessus, l'occupation électronique des bandes de valence est de $N^\uparrow = 12$ et $N^\downarrow = 9$ électrons par unité de formule (u.f) pour les canaux de spin-up et de spin-down, respectivement. Par conséquent, le moment magnétique total (M_t) du matériau de type Heusler FCSS/FCSG est $M_t = N^\uparrow - N^\downarrow = 3\mu_B/\text{u.f.}$ Cette valeur entière est cohérente avec la règle de Slater-Pauling $M_t = Z_t - 2N^\downarrow = Z_t - 18$ [20], où $Z_t = N^\uparrow + N^\downarrow$ représente le nombre total d'électrons de valence ($Z_t = 21$ électrons/u.f). À noter que la valeur de M_t obtenue est en bon accord avec celle rapportée dans les calculs théoriques précédents [17, 18]. De plus, on peut voir sur la [Figure 4.14](#) que le moment magnétique de l'atome de Cr diminue avec l'augmentation de la pression de 0 à 50 GPa, tandis que celui de l'atome de Fe augmente, entraînant un moment magnétique total constant de $3 \mu_B/\text{u.f.}$ L'atome de Cr porte un grand moment magnétique positif, tandis que l'atome de Fe porte un petit moment magnétique négatif, qui devient positif à une pression d'environ 20 (30 GPa) pour le matériau de type Heusler FCSS (FCSG). Les atomes Sc et Si/Ge ont de petits moments magnétiques négatifs. Ainsi, les composés de type Heusler étudiés présentent un ordre ferrimagnétique dans la plage de pression hydrostatique considérée.

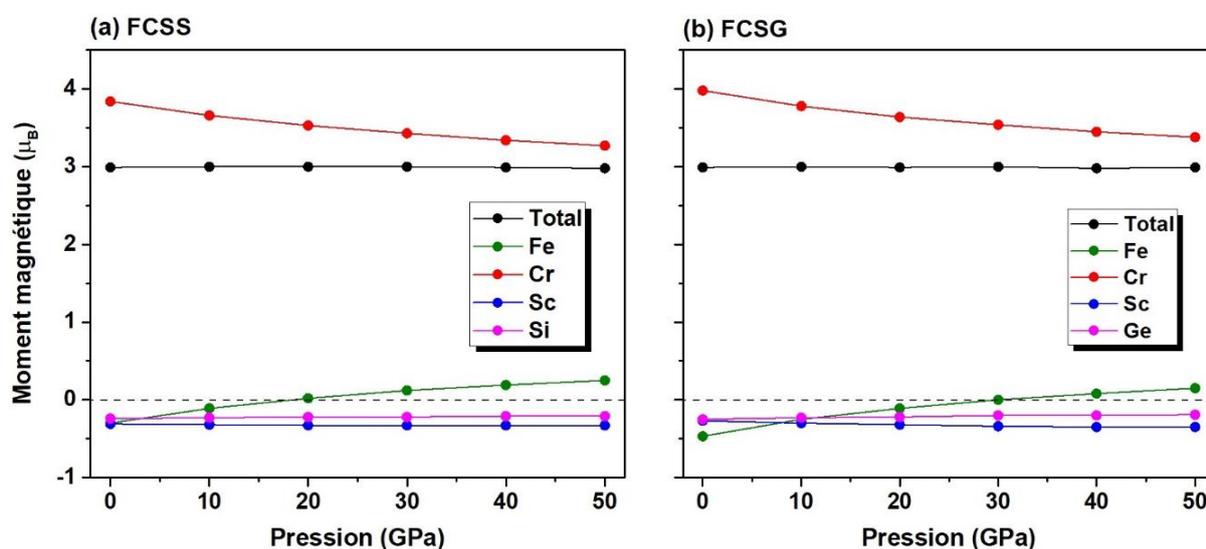


Figure 4.14 : Moment magnétique total et atomique en fonction de la pression pour les composés de type Heusler FCSS et FCSG.

Bibliographie

- [1] J. S. Moodera, G. X. Miao, T. S. Santos, *Frontiers in spin-polarized tunneling*, *Phys. Today* 63 (2010) 46.
- [2] I. Žutić, J. Fabian, S. D. Sarma, *Spintronics: Fundamentals and applications*, *Rev. Mod. Phys.* 76 (2004) 323.
- [3] G. X. Miao, J. S. Moodera, *Magnetic tunnel junctions with MgO-EuO composite tunnel barriers*, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 144424.
- [4] A. Mauger, C. Godart, *The magnetic, optical, and transport properties of representatives of a class of magnetic semiconductors: The europium chalcogenides*, *Phys. Rep.* 141 (1986) 51.
- [5] T. Graf, C. Felser, S.S.P. Parkin, *Simple rules for the understanding of Heusler compounds*, *Prog. Solid State Chem.* 39 (2011) 1.
- [6] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, A. J. Joannopoulos, *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*, *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) 1045.
- [7] M. D. Segall, P. J. Lindan, M. A. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, *First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code*, *J. Phys. Cond. Matter* 14 (2002) 2717.
- [8] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [9] D. Vanderbilt, *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.
- [10] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [11] K. Refson, P. R. Tulip, S. J. Clark, *Variational density-functional perturbation theory for dielectrics and lattice dynamics*. *Phys. Rev. B* 73 (2006) 155114.
- [12] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*, Oxford university press, Oxford, (1985).
- [13] V. Alijani, J. Winterlik, G. H. Fecher, S. S. Naghavi, S. Chadov, T. Gruhn, C. Felser, *Quaternary Heusler compounds $\text{Co}_{2-x}\text{Rh}_x\text{MnZ}$ ($Z = \text{Ga}, \text{Sn}, \text{Sb}$): crystal structure, electronic structure, and magnetic properties*, *J. Phys. Cond. Matter* 24 (2012) 046001.
- [14] Enamullah, Y. Venkateswara, S. Gupta, M. R. Varma, P. Singh, K. G. Suresh, A. Alam, *Electronic structure, magnetism, and antisite disorder in CoFeCrGe and CoMnCrAl quaternary Heusler alloys*, *Phys. Rev. B* 92 (2015) 224413.

-
- [15] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. App. Crystallogr.* 44 (2011) 1272.
- [16] J. P. Poirier, A. Tarantola, A logarithmic equation of state, *Phys. Earth Planet. Inter.* 109 (1998) 1.
- [17] Y. Wang, X. Zhang, B. Ding, Z. Hou, E. Liu, Z. Liu, X. Xi, H. Zhang, G. Wu, W. Wang, Magnetic semiconductors based on quaternary Heusler compounds, *Comput. Mater. Sci.* 150 (2018) 321.
- [18] Q. Gao, I. Opahle, H. Zhang, High-throughput screening for spin-gapless semiconductors in quaternary Heusler compounds, *Phys. Rev. Materials* 3 (2019) 024410.
- [19] B. R. Sahu, Electronic structure and bonding of ultralight LiMg, *Mater. Sci. Eng. B* 49 (1997) 74.
- [20] K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, I. Galanakis, Slater-pauling behavior in LiMgPdSn-type multifunctional quaternary Heusler materials: half-metallicity, spin-gapless and magnetic semiconductors, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 193903.
- [21] M. Born et K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [22] Y. Tian, B. Xu, Z. Zhao, Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 33 (2012) 93.
- [23] S. F. Pugh, XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *Phil. Mag.* 45 (1954) 823.
- [24] S. Appalakondaiah, G. Vaitheeswaran, S. Lebegue, N. E. Christensen, A. Svane, Effect of van der Waals interactions on the structural and elastic properties of black phosphorus, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 035105.
- [25] S. I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, Universal elastic anisotropy index, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 055504.
- [26] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*. Leipzig: Teubner; (1928).
- [27] A. Reuss, (1929). Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle, *Angew Z. Math. Mech.* 9 (1929) 49.
- [28] D. R. Clarke, Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.* 163 (2003) 67.
- [29] G. V. SinKo, N. A. Smirnov, Ab initio calculations of elastic constants and thermodynamic properties of bcc, fcc, and hcp Al crystals under pressure, *J. Phys. Cond. Matters* 14 (2002) 6989.

[30] R.A. De Groot, F.M. Mueller, P.G. Van Engen, K.H.J. Buschow, New class of materials: half-metallic ferromagnets, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 2024.

[31] I. Galanakis, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, Spin-filter and spin-gapless semiconductors: the case of Heusler compounds, *AIP Adv.* 6 (2016), 055606.

[32] X. L. Wang, Proposal for a new class of materials: spin gapless semiconductors, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 156404.

[33] Z. H. Liu, Y. J. Zhang, E. K. Liu, G. D. Liu, X. Q. Ma, G. H. Wu, Role of dd and pd hybridization in CoTi-based magnetic semiconductors with 21 and 26 valence electrons, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 48 (2015) 325001.

[34] B. G. Liu, Robust half-metallic ferromagnetism in zinc-blende CrSb, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 1724.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons présenté une étude ab-initio de la structure cristalline, l'élasticité, les transitions de phase électroniques ainsi que les propriétés magnétiques des composés quaternaires de type Heusler FeCrScZ (Z = Si, Ge), à l'aide de la méthode d'ondes planes et pseudopotentiels (PP-PW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentées dans le code CASTEP. Les diverses propriétés étudiées ont été calculées en utilisant l'approximation du gradient généralisé proposée par Perdew – Burke – Ernzerhof (GGA-PBE) et un pseudopotentiel de type ultradoux de Vanderbilt. Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

(i) À pression nulle : le calcul des propriétés structurales révèle que les composés de type Heusler FCSS et FCSG favorisent la cristallisation dans la sous-structure de type α dans leur état magnétique, qui est énergétiquement plus stable que les types β et γ . Les constantes de réseau optimisées sont en excellent accord avec les calculs théoriques précédents. Les valeurs de module de compressibilité obtenues montrent que le composé de type Heusler FCSS est plus résistant aux changements de volume que le composé FCSG. De plus, les valeurs d'énergie de cohésion et de formation sont négatives, ce qui indique que les composés de type Heusler FCSS et FCSG sont thermodynamiquement stables et peuvent être synthétisés. L'analyse des propriétés élastiques montre que les matériaux étudiés, FCSS et FCSG, sont mécaniquement stables et ductiles, et ne présentent pas d'anisotropie élastique significative. L'analyse de la structure électronique prédit un comportement de matériau filtre de spin ferrimagnétique (SFM) avec un petit gap fondamental indirect de 0,201 et 0,067 eV pour les composés de type Heusler FCSS et FCSG, respectivement. Ce gap d'énergie est principalement dû à la forte hybridation entre les orbitales d des métaux de transition Fe, Cr et Sc. L'analyse des populations électroniques de Mulliken montre que les matériaux étudiés présentent également un moment magnétique total de $3 \mu_B/\text{u.f.}$, qui provient principalement de l'atome de Cr et suit la règle de Slater-Pauling " $M_t = Z_t - 18$ ".

(ii) Sous une pression hydrostatique comprise entre 0 et 50 GPa : les propriétés élastiques des composés de type Heusler FCSS et FCSG sont améliorées. En particulier, les deux composés examinés conservent leur stabilité mécanique et leur ductilité observées à pression nulle. L'analyse de la structure électronique polarisée en spin révèle que les composés FCSS et FCSG subissent des transitions de phase électroniques de l'ordre suivant :

SFM \rightarrow SGS-II \rightarrow HM. Cela signifie que la structure électronique de ces matériaux peut être ajustée par l'application d'une pression externe. De plus, ni le moment magnétique total, ni l'ordre magnétique des composés FCSS et FCSG ne sont affectés par la pression appliquée.

Enfin, basé sur les résultats obtenus, ce travail de recherche suggère que les composés de type Heusler FCSS et FCSG pourraient être des candidats prometteurs pour des applications spintroniques.

En perspective, nous allons continuer à étudier les propriétés physiques des alliages quaternaire de type Heusler, notamment ceux qui présentent un comportement semi-conducteur magnétique, en introduisant d'autres effets que la pression, tels que le dopage et la substitution. Parallèlement, nous passerons de l'étude des matériaux massifs (3 dimensions) à celle des matériaux en couches minces (2 dimensions) à base de composés de type Heusler. Aujourd'hui, la physique des surfaces et des interfaces constitue un élément clé dans le développement des technologies avancées. Nous essaierons également de mener des études expérimentales en conjonction avec des investigations théoriques.

Annexe A

Description du code CASTEP

A.1 Introduction

Actuellement, de nombreux codes de calcul basés sur la DFT sont disponibles, offrant une gamme variée de fonctionnalités et de capacités. Parmi les programmes typiquement utilisés en physique et en science des matériaux, on peut citer VASP [1], ABINIT [2], WIEN2K [3], QUANTUM ESPRESSO [4]. Ces programmes se distinguent les uns des autres par la méthode (le choix de la base et le potentiel) utilisés pour la résolution des équations de Kohn et Sham. Comme aucun code n'est conçu pour répondre à tous nos besoins, il est essentiel de réfléchir sérieusement aux raisons pour lesquelles la simulation est nécessaire et à ce qui peut être accompli grâce à elle. Ensuite, un processus de sélection peut être suivi, exigeant un équilibre très minutieux entre précision et efficacité.

Dans ce travail, nous utiliserons le code de calcul CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package), qui est un programme de calcul ab initio intégré dans l'ensemble de logiciels de simulation numérique appelé Material Studio (MS), commercialisé par Accelrys ©.

A.2 Présentation du code CASTEP

CASTEP est un programme de modélisation numérique basé sur la mécanique quantique créé pour la science des matériaux à l'état solide, initialement développé par Payne et al. [5, 6]. Il permet d'effectuer des calculs de premiers principes afin d'explorer les propriétés fondamentales (telles que les propriétés structurales, la structure de bande, la densité d'états (DOS), les constantes élastiques, les propriétés optiques, etc.) des cristaux et des surfaces dans des matériaux tels que les semi-conducteurs, les métaux, les céramiques, et plus encore. Il utilise la DFT pour la résolution de l'équation de Schrödinger avec la méthode d'ondes planes et pseudopotentiels (PP-PW : pseudopotential plane-wave). Les fonctions d'ondes électroniques sont développées sur une base d'ondes planes définie par le théorème de Bloch. Les pseudopotentiels couramment utilisés pour décrire le potentiel électron-noyau sont les pseudopotentiels à norme conservée et pseudopotentiels ultrasoft (ultrasoft). Des procédures de minimisation de l'énergie, les forces et le stress sont utilisées pour obtenir de façon autocohérente les fonctions d'onde électroniques et la densité de charge correspondante, en calculant uniquement les orbitales de Kohn-Sham dont le vecteur \vec{G} appartient à la partie irréductible de la zone de Brillouin. Ces procédures sont basées sur la symétrisation, qui utilise les matrices du groupe d'espace, ce qui permet de réduire de manière significative le temps de calcul en diminuant le nombre de points- k de la maille élémentaire. Comme indiqué

précédemment, CASTEP utilise la méthode de Monkhorst-Pack pour l'échantillonnage de la première zone de Brillouin [7]. Cette méthode permet de générer une grille de points- k répartis uniformément dans la zone de Brillouin irréductible (IZB).

Pour obtenir l'état fondamental électronique des systèmes considérés, le code CASTEP intègre deux algorithmes SCF (Self-consistent field) :

- L'algorithme DM (Density Mixing) [8] est généralement une méthode plus rapide, minimisant la somme des valeurs propres électroniques dans un potentiel fixe plutôt que la minimisation auto-cohérente de l'énergie totale. À la fin de la minimisation, la densité électronique résultante (ρ^{out}) est mélangée à la densité initiale (ρ^{in}), et le processus est répété jusqu'à attendre la convergence. L'avantage de la méthode DM est sa capacité à faire converger efficacement les systèmes isolants et métalliques (en particulier surfaces métalliques).
- L'algorithme EDFT (Ensemble Density-Functional Theory) [9] est une technique de minimisation variationnelle de l'énergie totale très efficace, mais elle est généralement plus lente que la méthode DM, notamment en présence des bandes vides.

Le choix entre l'un ou l'autre algorithme pour la minimisation de l'énergie totale est gouverné par les difficultés de convergence spécifiques à un système donné dans CASTEP.

A.3 Optimisation de la géométrie avec CASTEP

L'optimisation de la géométrie est une étape cruciale avant le calcul théorique de toutes les propriétés physiques d'un solide. Elle permet d'obtenir une structure stable en réduisant son énergie. La position des atomes est ajustée autour de leur position initiale en subissant une force, et l'énergie de la nouvelle configuration est calculée. Ce processus est répété plusieurs fois jusqu'à ce que le seuil de convergence fixé soit atteint. Le code CASTEP utilise deux méthodes d'optimisation de géométrie : la méthode BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) [10] et la méthode DMD (Damped Molecular Dynamics) [11]. La méthode BFGS est capable d'optimiser les cellules, même sous une contrainte externe fixe, telle que la pression hydrostatique. Elle se concentre principalement sur l'optimisation des paramètres de réseau et des coordonnées atomiques du système. Une autre méthode d'optimisation de géométrie disponible dans CASTEP est la DMD, qui ne concerne que les coordonnées internes puisque les paramètres de la cellule sont fixés, et elle est moins efficace. La DMD inclut deux types de modes différents : les modes couplés et les modes indépendants, et les deux nécessitent un

nombre significatif d'itérations. L'optimisation de la géométrie est une procédure essentielle pour obtenir une structure moléculaire ou cristalline ainsi qu'une énergie statique comparables aux valeurs expérimentales.

A.4 Propriétés électroniques

A.4.1 Structure de bandes électroniques

La structure de bandes électroniques d'un solide révèle les valeurs propres de la zone de Brillouin d'une structure cristalline donnée le long de directions spécifiques liées aux bandes de conduction et de valence. L'une des raisons les plus importantes pour calculer la structure de la bande électronique est de déterminer la bande interdite, car cela peut donner un aperçu des utilisations potentielles dans diverses applications. Cependant, le gap d'énergie calculé à l'aide des méthodes LDA et GGA est sous-estimé par rapport au gap d'énergie mesuré expérimentalement.

Pour obtenir la structure de bandes électroniques d'un matériau, un calcul d'énergie doit être effectué pour déterminer les valeurs propres de Kohn-Sham correspondantes, en utilisant un grand nombre de points- k , selon des directions spécifiques dans la première zone de Brillouin. Ces valeurs propres permettent de construire les diagrammes de structure de bandes d'énergie ainsi que la densité d'états électroniques. Dans un système périodique, l'énergie des bandes varie en fonction de k , avec des minimas et des maximas généralement situés aux points et aux axes de haute symétrie du réseau réciproque. Pour obtenir la structure de bandes électroniques, on relie la valeur propre associée à chaque bande pour chaque points k , produisant ainsi une courbe $E_{band} = f(k)$.

A.4.2 Densité d'états électroniques

Un autre outil d'analyse des résultats qui peut aider à comprendre le comportement électronique des matériaux est constitué des courbes de densité d'états électroniques. Elle est définie par le nombre d'états électroniques par unité d'énergie, et l'on peut distinguer deux types :

- Densité d'états électroniques totale (TDOS, Total Density of States) expose, sous forme d'histogramme, le nombre d'états mono-électroniques en fonction de l'énergie.
- Densité d'états électroniques partielle (PDOS, Partial density of states) est reposée sur l'analyse des populations de Mulliken [12] et réalisée par projection des orbitales mono-

électroniques sur une base d'orbitales atomiques, localisées autour des différents noyaux de la maille. Les PDOS permettent d'identifier approximativement le type d'orbitales constituant chaque bande, en termes d'orbitales (s , p , d , ou f) des atomes constitutifs du système.

A.5 Propriétés élastiques

A.5.1 Loi de Hooke et comportement élastique des monocristaux

Un corps solide ou un cristal change de forme lorsqu'il est soumis à une contrainte. Tant que cette contrainte reste inférieure à une valeur seuil précise, appelée limite élastique, la déformation est réversible. Autrement dit, le corps retrouve sa forme initiale lorsque la contrainte est supprimée. En 1678, à travers des expériences courantes, Robert Hooke a observé que, dans la plage élastique (pour des contraintes suffisamment faibles), La quantité de déformation d'un matériau est proportionnelle de manière linéaire à l'ampleur de la contrainte appliquée. Après un siècle, la loi de Hooke a été généralisée par Cauchy qui a introduit les concepts de tenseur des contraintes et de tenseur de déformations. La proposition de Cauchy consiste à exprimer chaque composante du tenseur de déformation comme une fonction linéaire des composantes du tenseur de contraintes. Cela signifie que les relations entre les forces appliquées et les déformations résultantes peuvent être décrites de manière plus complète et précise, en tenant compte des variations dans différentes directions.

La loi de Hooke, reliant le tenseur de déformation ε_{ij} au tenseur des contraintes σ_{ij} , est formulée de la manière suivante :

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{ij}. \quad (\text{A.1})$$

Inversement, le tenseur des contraintes est lié à celui des déformations par la relation suivante :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{ij}, \quad (\text{A.2})$$

où S_{ijkl} et C_{ijkl} sont appelés respectivement les composantes de tenseur des souplesses élastiques et les composantes de tenseur des rigidités élastiques. Les relations (A.1) et (A.2) représentent chacune un ensemble de 9 équations reliant les coefficients d'un tenseur de rang 2 ($\bar{\varepsilon}$ ou $\bar{\sigma}$) à ceux d'un autre tenseur de rang 2 ($\bar{\sigma}$ ou $\bar{\varepsilon}$) via les coefficients S_{ijkl} ou C_{ijkl} , qui sont les composantes de tenseurs de rang 4.

On peut réécrire les relations (A.1) et (A.2) sous la forme :

$$\bar{\varepsilon} = \bar{S}\bar{\sigma} \quad (\text{A.3})$$

et

$$\bar{\sigma} = \bar{C}\bar{\varepsilon}, \quad (\text{A.4})$$

où \bar{S} est le tenseur d'élasticité et $\bar{C} = 1/\bar{S}$: est le tenseur de rigidité (\bar{C} représente également le module de Young (E)).

A.5.1.1 Tenseurs de contraintes et tenseur de déformations

La contrainte appliquée à un cristal tridimensionnel et la déformation résultante sont représentées par les tenseurs du second ordre suivants :

$$\bar{\sigma} = [\sigma_{ij}] = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{A.5}) \quad \text{et} \quad \bar{\varepsilon} = [\varepsilon_{ij}] = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}, \quad (\text{A.6})$$

Les composantes σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} représentent les contraintes normales, tandis que les autres (σ_{12} , σ_{21} , σ_{13} , ... etc) sont les composantes de cisaillement. La symétrie du tenseur de contrainte, $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, permet de réduire le nombre de composantes indépendantes de 9 à 6, trois composantes normales (σ_{11} , σ_{22} , σ_{33}) et trois composantes de cisaillement ($\sigma_{12} = \sigma_{21}$, $\sigma_{13} = \sigma_{31}$ et $\sigma_{23} = \sigma_{32}$). De manière similaire, le tenseur des déformations est symétrique, $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$, et donc le nombre de composantes indépendantes se réduit également à 6.

$$[\varepsilon_{ij}] = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e_{11} & (e_{12} + e_{21})/2 & (e_{13} + e_{31})/2 \\ (e_{12} + e_{21})/2 & e_{22} & (e_{23} + e_{32})/2 \\ (e_{13} + e_{31})/2 & (e_{23} + e_{32})/2 & e_{33} \end{bmatrix}, \quad (\text{A.7})$$

avec $\varepsilon_{ij} = (e_{ij} + e_{ji})/2$ et $e_{ij} = \partial u_i / \partial x_j$ (u_i est le déplacement d'un point x_i dans un corps déformé). Les composantes diagonales du tenseur ε_{ii} indiquent les allongements (ou les compressions), tandis que les autres composantes représentent les déformations de cisaillement.

A.5.1.2 Tenseur de constantes d'élasticité et de constantes de souplesse

Dans les tenseurs S_{ijkl} et C_{ijkl} , les indices i, j, k et l prennent les valeurs 1, 2 et 3 (correspondant respectivement à x, y, et z), ce qui signifie qu'ils contiennent chacun 81 composantes. Les symétries du tenseur de contrainte ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$) et du tenseur des déformations ($\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$) font que $S_{ijkl} = S_{jikl} = S_{ijlk} = S_{jilk}$ (ainsi, $C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk} = C_{jilk}$), ce qui permet de réduire le nombre de composantes indépendantes de 81 à 36. Dans ces tenseurs, les deux premiers indices (ij) sont simplifiés en un seul allant de 1 à 6, de même pour les deux derniers (kl), selon le schéma suivant [13] :

| | | | | | | | | | |
|----------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Notation tensorielle | 11 | 22 | 33 | 23 | 32 | 13 | 31 | 12 | 21 |
| Notation matricielle | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5 | 6 | 6 |

Les équation (4.1) et (4.2) prenant donc la forme plus simple suivante :

$$\varepsilon_I = S_{IJ}\sigma_J \quad (\text{A.8}) \quad \text{et} \quad \sigma_I = C_{IJ}\varepsilon_J \quad (I, J = 1, 2, \dots, 6). \quad (\text{A.9})$$

Ainsi, les tenseurs de contraintes et de déformations peuvent être transformés en vecteurs à 6 composantes, et par conséquent, les relations (A.8) et (A.9) peuvent être écrites sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{51} & S_{52} & S_{53} & S_{54} & S_{55} & S_{56} \\ S_{61} & S_{62} & S_{63} & S_{64} & S_{65} & S_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \quad (\text{A.10})$$

et

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.11})$$

Les matrices \bar{S} et \bar{C} peuvent être encore simplifiées en utilisant un argument d'énergie, qui

implique les égalités $C_{IJ} = C_{JI}$ et $S_{IJ} = S_{JI}$. Ces derniers rendent les matrices ($\bar{\bar{S}}$ et $\bar{\bar{C}}$) symétriques par rapport à sa diagonale principale, réduisant ainsi le nombre de constantes indépendantes de 36 à 21 [13].

A.5.1.3 Effet de la symétrie cristalline

La présence de symétrie dans le cristal réduit encore le nombre des constantes indépendants S_{IJ} et C_{IJ} . En d'autres termes, le nombre de constantes indépendantes diminue avec l'augmentation de la symétrie cristalline. Ainsi, pour les matériaux possédant une symétrie cubique, il ne reste plus que trois composantes indépendantes, S_{11} , S_{12} et S_{44} , (et par conséquent C_{11} , C_{12} et C_{44}), tandis que toutes les autres constantes sont nulles dans les matrices $\bar{\bar{S}}$ et $\bar{\bar{C}}$:

$$\bar{\bar{S}} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{A.12})$$

et

$$\bar{\bar{C}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.13})$$

Les constantes d'élasticité C_{IJ} sont reliées aux constantes de souplesse S_{IJ} par les relations suivantes [14]:

$$C_{44} = 1/S_{44} \quad (\text{A.14})$$

$$C_{11} - C_{12} = 1/(S_{11} - S_{12}) \quad (\text{A.15})$$

$$C_{11} + 2C_{12} = 1/(S_{11} - 2S_{12}). \quad (\text{A.16})$$

A.5.2 Elasticité des polycristaux

Contrairement aux monocristaux, les polycristaux sont constitués de plusieurs grains cristallins ayant des orientations cristallographiques différentes. Cette diversité d'orientations se traduit par des variations dans les propriétés mécaniques à travers le matériau. En général, le comportement élastique d'un système polycristallin est complètement décrit par les modules élastiques suivants : le module de compressibilité et le module de cisaillement (B et G) ou le module de Young et le coefficient de Poisson (E et ν).

A.5.2.1 Modules élastiques isotropes

Module de compressibilité B

Le module de compressibilité B est défini comme le changement relatif de volume V lors de l'application d'une contrainte isotrope (pression hydrostatique P), et peut s'exprimer comme suit [13] :

$$B = -V dP/dV. \quad (\text{A.17})$$

Le module de compressibilité fournit ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une contrainte isotrope. On peut également le définir comme l'énergie nécessaire pour induire une déformation donnée tout en maintenant la forme constante. Plus ce module est élevé, plus le solide est rigide.

Module de cisaillement G

Le module de cisaillement mesure la résistance d'un matériau au changement de forme à volume constant. Pour un simple cisaillement, la déformation est définie par le changement d'angle θ associé à la face du corps étudié (voir [Figure A.1](#)). La distorsion θ résultant de l'application de la contrainte de cisaillement est égale, pour de petits déplacements, à :

$$\tan \theta = \frac{W}{L_0} = \theta. \quad (\text{A.18})$$

Dans ce cas, la loi de Hooke s'exprime ainsi :

$$\sigma = G \cdot \frac{W}{L_0} = G \cdot \theta. \quad (\text{A.19})$$

On peut ainsi définir le module de cisaillement par le rapport entre la contrainte de cisaillement appliquée et l'angle de déformation :

$$G = \frac{\sigma}{\theta}. \quad (\text{A.20})$$

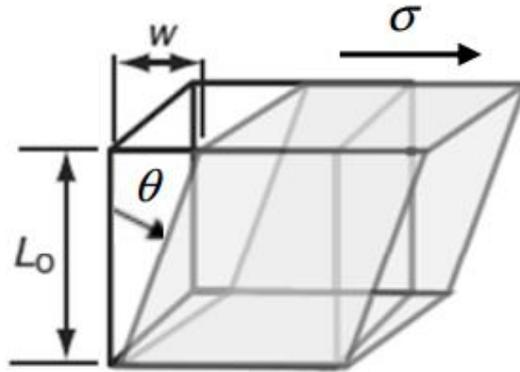


Figure A.1 : Illustration d'un test de cisaillement.

Module de Young E

Dans l'essai de traction uniaxiale, la loi de Hooke s'exprime de la manière suivante :

$$\sigma = E\varepsilon. \quad (\text{A.21})$$

Le module de Young E est une constante qui relie la contrainte de traction et la déformation pour un matériau élastique. Il est défini comme le rapport entre la contrainte σ appliquée à un matériau et la déformation ε résultante. Cette relation est valide tant que la déformation reste petite et que la limite d'élasticité du matériau n'est pas atteinte :

$$E = \sigma/\varepsilon. \quad (\text{A.22})$$

Coefficient de Poisson γ

Le coefficient de Poisson γ indique la variation de la largeur perpendiculaire à la direction d'une tension appliquée par rapport à celle de la longueur. D'après la [Figure A.2](#), le coefficient de Poisson est connu comme :

$$\gamma = \frac{(l_0-l)/l_0}{(L_0-L)/L_0} = -\frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}}. \quad (\text{A.23})$$

Le coefficient de Poisson est un nombre sans dimension, qui prend des valeurs comprises entre 0 et 0,5.

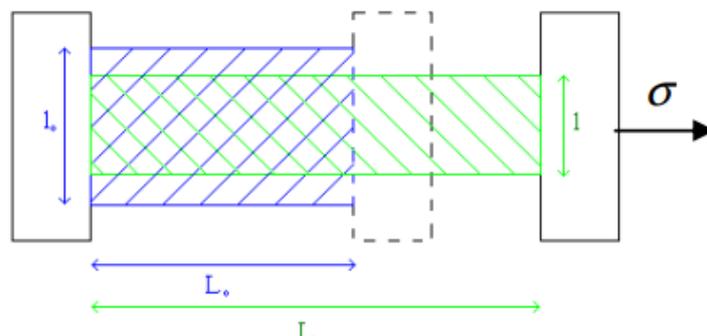


Figure A.2 : Illustration schématique d'un matériau soumis à une tension unidimensionnelle.

Pour un cristal cubique, les modules élastiques B , G , E et γ sont définis comme suit [14]:

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (\text{A.24}) \quad \text{et} \quad G = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5, \quad (\text{A.25})$$

$$E = 9BG/(3B + G) \quad (\text{A.26}) \quad \text{et} \quad \gamma = (3B - E)/6B. \quad (\text{A.27})$$

Dureté Vickers H_V (Vickers Hardness)

Le concept de dureté H_V a longtemps été employé comme un moyen simple de décrire le comportement mécanique des matériaux solides. Elle est définie macroscopiquement comme la capacité d'un matériau à résister aux rayures par un autre matériau. La dureté Vickers peut être estimée par la relation suivante [15] :

$$H_V = 0.92(B/G)^{-1.137} G^{0.708} \quad (\text{A.28})$$

où B/G : est l'indice de Pugh [16] qui détermine la fragilité ou la malléabilité d'un matériau.

A.5.2.2 Vitesses d'ondes élastiques et température de Debye

La vitesse moyenne v_m de propagation des ondes élastiques dans les matériaux polycristallins peut être estimée comme suit [17] :

$$v_m = [(1/3)(2/v_t^3 + 1/v_l^3)]^{-1/3} \quad (\text{A.29})$$

où v_t et v_l sont respectivement les vitesses moyennes transversales et longitudinales de propagation des ondes élastiques. Elles sont obtenues en utilisant le module de compressibilité B , le module de cisaillement G et la densité de masse du système ρ :

$$v_t = (G/\rho)^{1/2} \quad (\text{A.30}) \quad \text{et} \quad v_l = \{(3B + 4G)/3\rho\}^{1/2}. \quad (\text{A.31})$$

La température de Debye θ_D et la température de fusion T_m sont des paramètres très importants qui déterminent les propriétés thermiques des matériaux. Elles peuvent être estimées respectivement à partir de la vitesse moyenne de l'onde sonore v_m et la constante élastique C_{11} comme suit [17, 18] :

$$\theta_D = (h/k_B)(3/4\pi V_a)^{1/3} v_m. \quad (\text{A.32})$$

où h est la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann et V_a est le volume atomique du système.

$$T_m = 553(\text{K}) + 5.91(\text{K} / \text{GPa}) C_{11}(\text{GPa}) \pm 300(\text{K}). \quad (\text{A.33})$$

Bibliographie

- [1] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.
- [2] X. Gonze, J. M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G. M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, D. C. Allan, First-principles computation of material properties: the ABINIT software project, *Comput. Mater. Sci.* 25 (2002) 478.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 60 (2001).
- [4] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, R. M. Wentzcovitch, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 395502.
- [5] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, A. J. Joannopoulos, Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients, *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) 1045.
- [6] M. D. Segall, P. J. Lindan, M. A. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code, *J. Phys. Cond. Matter* 14 (2002) 2717.
- [7] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [8] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.
- [9] N. Marzari, D. Vanderbilt, M. C. Payne, Ensemble density-functional theory for ab initio molecular dynamics of metals and finite-temperature insulators, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 1337.
- [10] B. G. Pfrommer, M. Côté, S. G. Louie, M. L. Cohen, Relaxation of crystals with the quasi-Newton method, *J. Comput. Phys.* 131 (1997) 233.
- [11] M. I. J. Probert, Improved algorithm for geometry optimisation using damped molecular dynamics, *J. Comput. Phys.* 191 (2003) 130.
- [12] R. S. Mulliken, Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. I, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1833.
- [13] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*, Oxford university press, Oxford, (1985).

[14] E. Schreiber, O. L. Anderson, N. Soga, J. F. Bell, Elastic constants and their measurement, (1975).

[15] Y. Tian, B. Xu, Z. Zhao, Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 33 (2012) 93.

[16] S. F. Pugh, XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *Philos. Mag. A* 45 (1954) 823.

[17] O. L. Anderson, A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants, *J. Phys. Chem. Solids* 24 (1963) 909.

[18] M. E. Fine, L. D. Brown, H. L. Marcus, Elastic constants versus melting temperature in metals, *Scripta metallurgica*, 18 (1984) 951.

Publications dans des revues internationales

- A. Kolli, N. Guechi, M. Kharoubi, A. Kharmouche, First-principles characterization of structural, elastic, electronic phase transitions and magnetic properties of FeCrScZ (Z= Si, Ge) Heusler compounds under pressure, *Physica B: Condensed Matter*, 673 (2024) 415498.
- I. Bensehil, H. Baaziz, T. Ghellab, Z. Charifi, A. Kolli, N. Guechi, Electronic, Magnetic, and Elastic Features of Quaternary Heusler Alloys: FeVScSb and FeVYSb, *Physica Status Solidi (b)*, 260 (2023) 2300178.