

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République algérienne démocratique et populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب  
Université –Ain Témouchent- Belhadj Bouchaib  
Faculté des Sciences et de Technologie  
Département des Sciences de la matière



Projet de Fin d'Etudes  
Pour l'obtention du diplôme de Master en :  
Domaine : SCIENCES DE LA MATIERE  
Filière : Physique  
Spécialité : Physique des Matériaux  
Thème

Étude Ab-initio des propriétés physiques et calcul phonons des  
alliages Heusler

**Présenté Par :**

Mme. ZEIDOUNI Rahma

**Devant le jury composé de :**

|                                    |    |                                |              |
|------------------------------------|----|--------------------------------|--------------|
| Pr. NEBATTI ECH-CHERGUI Abdelkader | Pr | UAT.B.B (Ain Temouchent)       | Président    |
| Dr. RACHEDI Samia                  |    | M C B UAT.B.B (Ain Temouchent) | Examinatrice |
| Dr. MESSAOUDI Souad Ilhem          |    | M C A UAT.B.B (Ain Temouchent) | Encadrante   |

*Année Universitaire 2024/2025*

# *DÉDICACE*



*Grâce à Dieu, el-Kadir, et par Sabénédition,  
les bonnes s'accomplissent.*

*Je dédie ce travail avec fierté et gratitude :*

*À mes parents les plus chers au monde qui m'ont soutenue tout au long de  
mes études et ont sacrifié tant de chose pour ma réussite.*

*«Que Dieu les protège et leur accorde une longue vie, pleine de santé et de  
sérénité».*

*À mon cher mari, compagnon de route et partenaire de vie, qui a été mon  
soutien à chaque étape, par sa patience et ses encouragements.*

*À ma chère sœur*

*À mes chers frères*

*À ma famille et mes amis et tous ceux qui m'ont encouragé de près ou de  
loin.*

# Remerciements

Tout d'abord, je remercie **Allah**, le Tout-Puissant, de m'avoir accordé la foi, la santé, la sagesse, le courage et la patience nécessaires à l'aboutissement de ce travail. C'est par Sa grâce que j'ai pu persévérer tout au long de mon parcours universitaire.

J'adresse mes sincères et profonds remerciements à mon encadrante, **Dr. MESSAOUDI Ilhem Souad**, Maître de conférences à l'université d'Ain Témouchent, pour son accompagnement exceptionnel, sa présence constante, sa patience exemplaire et la richesse de ses conseils. La rigueur scientifique de sa démarche, la clarté de ses explications et le sérieux de son approche ont nourri ma réflexion et m'ont donné la confiance nécessaire pour mener à bien cette étude. Sa gentillesse, sa bienveillance et sa personnalité remarquable, alliant exigence et sens de l'humour, m'ont profondément touchée.

Je lui suis infiniment reconnaissante pour le temps, l'énergie et l'attention qu'elle m'a consacrés. Je lui adresse tous mes vœux de réussite et d'épanouissement dans la suite de sa carrière.

Je remercie vivement Dr. **Nebatti Ech-Chergui Abdelkader**, Maître de conférences à l'université **BELHADJ Bouchaib** d'Ain Témouchent, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

J'adresse également mes sincères remerciements à **Dr. RACHEDI Samia**, Maître de conférences à l'université **BELHADJ Bouchaib** d'Ain Témouchent, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à exprimer tout mon respect à **Mes parents**, qui m'ont toujours encouragé et soutenue. J'espère qu'un jour, je pourrai leur rendre un peu de ce qu'ils ont fait pour moi. *Que Dieu leur accorde bonheur, santé et longue vie.*

Je voudrais remercier toute la promotion de Physique des Matériaux.

# *TABLE DES MATIÈRES*

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Remerciements</b>   | <b>ii</b> |
| <b>Liste de figures</b>  | <b>v</b>  |
| <b>Liste des tableaux</b>  | <b>vi</b> |
| <b>Introduction générale</b>   |           |
| <b>1. Théorie de la fonctionnelle de densité</b>                                     | <b>9</b>  |
| 1.1 Introduction .....   | 9         |
| 1.2 L'équation de Schrödinger pour les systèmes électroniques.....                   | 10        |
| 1.3 Approximation de Born-Oppenheimer.....   | 10        |
| 1.4 Approximations de Hartree et Hartree-Fock .....                                  | 11        |
| 1.5 Fondement de La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....                | 11        |
| 1.5.1 La théorie de Hohenberg et Kohn .....  | 12        |
| 1.5.2 Notion de fonctionnelle de densité.....  | 12        |
| 1.5.3 Les différentes interactions présentes dans la D.F.T.....                      | 13        |
| 1.6 L'approximation de la densité locale L.D.A.....                                  | 14        |
| 1.6.1 Modèle de Ceperley et Alder.....   | 14        |
| 1.6.2 Modèle de Hedin et Lundqvist.....  | 15        |
| 1.6.3 Énergie totale de Kohn et Sham.....  | 16        |
| 1.6.4 Les équations de Kohn et Sham.....   | 16        |
| 1.7 L'approximation du gradient généralisé (GGA).....                                | 17        |
| 1.8 Introduction à la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)..... | 18        |

|   |           |
|---|-----------|
| 1.8.1 Introduction.....   | 18        |
| 1.8.2 La méthode des Ondes Planes Augmentées (APW).....         | 18        |
| 1.8.3 Principe de la méthode FP-LAPW.....                       | 21        |
| 1.8.4 Le rôle des énergies de linéarisation ( $E_l$ ).....      | 22        |
| 1.8.5 Construction des fonctions radiales.....                  | 23        |
| 1.8.6 Les fonctions radiales non relativistes.....              | 23        |
| 1.8.7 Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$ ..... | 25        |
| <b>Bibliographie</b>  | <b>27</b> |
| <b>2. Généralité sur les alliages Full Heusler</b>              | <b>28</b> |
| 2.1. Introduction .....   | 28        |
| 2.2. Origines Historiques des alliages de Heusler .....         | 29        |
| 2.3. Classification des alliages de Heusler .....               | 29        |
| 2.3.1 Les alliages Full-Heusler .....                           | 30        |
| 2.3.2 Les alliages Half-Heusler.....                            | 30        |
| 2.3.3 Les alliages full-Heusler inverse.....                    | 30        |
| 2.3.4 Les alliages Heusler quaternaires.....                    | 31        |
| 2.4. Structures cristallographiques .....                       | 31        |
| 2.4.1 Structure L21.....  | 31        |
| 2.4.2 Structure C1b.....  | 32        |
| 2.4.3 Paramètres Cristallins.....                               | 33        |
| 2.5. Application des alliages Heusler .....                     | 33        |
| 2.6. Les différentes formes classiques du magnétisme .....      | 33        |
| 2.6.1 Le comportement Diamagnétisme .....                       | 34        |
| 2.6.2 Le comportement Paramagnétisme .....                      | 34        |
| 2.6.3 Le comportement Ferromagnétisme .....                     | 35        |
| 2.6.4 Le comportement Antiferromagnétisme .....                 | 35        |
| 2.6.5 Le comportement Ferrimagnétisme.....                      | 35        |
| <b>Bibliographie</b>  | <b>36</b> |

---

|  |           |
|--|-----------|
| <b>3. Résultats et discussion</b>  | <b>38</b> |
| 3.1 Introduction .....   | 38        |
| 3.1.1 Structure cristallographique de l'alliage $\text{Cu}_2\text{MnP}$ .....  | 39        |
| 3.1.2 Objectif et problématique de l'étude de l'alliage $\text{Cu}_2\text{MnP}$ .....                                  | 41        |
| 3.1.3 Méthodologie de calcul basée sur la méthode FP-LAPW.....   | 42        |
| 3.2 Les propriétés structurales.....   | 42        |
| 3.3 Les propriétés magnétiques.....  | 46        |
| 3.4 Les propriétés électroniques.....  | 47        |
| 3.4.1 Structures de bandes.....  | 47        |
| 3.4.2 Densité d'états électroniques.....   | 49        |
| 3.5 Les propriétés dynamiques.....   | 51        |
| 3.5.1 Introduction.....  | 51        |
| 3.5.2 Propriétés vibrationnelles de l'alliage $\text{Cu}_2\text{MnP}$ : spectre phononique et stabilité dynamique..... | 51        |
| <b>Bibliographie</b>   | <b>54</b> |
| <b>Conclusion générale</b>   | <b>56</b> |
| <b>Résumé</b>  |           |

# TABLE DES FIGURES

|   |    |
|---|----|
| 1.1 Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques.....  | 19 |
| 2.1 Combinaisons majeures pour la formation des alliages Heusler.....   | 29 |
| 2.2 Structure générale des composés Demi Heusler (Structure C1b).....   | 30 |
| 2.3 Structure Heusler quaternaire (LiMgPdSn). Les positions des atomes X=•, X'=•, Y=• et Z=• sont en coordonnées Wyckoff.....   | 31 |
| 2.4 Structure cristalline des alliages Full-Heuler .....  | 32 |
| 2.5 Structure cristalline des alliages Demi Heusler.....  | 32 |
| 3.1 Structure cristalline du composé de Heusler ternaire $Cu_2MnX(X=P)$ , obtenue par la visualisation XCrystDen[8] implémentée dans le code WIEN2k.....  | 40 |
| 3.2 Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'alliage de Heusler $Cu_2MnP$ dans les trois différents états : Ferromagnétique ( $FM$ ), Antiferromagnétique ( $AFM$ ) et Non magnétique ( $NM$ ), en utilisant l'approche de la $GGA$ ..... | 45 |
| 3.3 Structure de bande de l'alliage de Heusler $Cu_2MnP$ dans la structure $L2_1$ , obtenue à l'état ferromagnétique avec spin polarisé, en utilisant l'approximation $GGA$ .....   | 41 |
| 3.4 Densité d'états totale et partielle de l'alliage de Heusler $Cu_2MnP$ à l'état ferromagnétique ( $FM$ ) en utilisant l'approximation $GGA-PBE$ avec polarisation de spin.....   | 50 |
| 3.5 Courbe de dispersion des phonons pour l'alliage $Cu_2MnP$ dans la structure régulière de type $L2_1$ à l'état ferromagnétique ( $FM$ ), le long des directions haute symétrie de la zone de Brillouin.....  | 53 |

# *LISTE DES TABLEAUX*

- 3.1 Paramètre de maille  $a_0$  (Å), module de compressibilité  $B$  (GPa), sa première dérivée ( $B'$ ), ainsi que l'énergie minimale  $E_0$  (Ry) de l'alliage de Heusler ***Cu<sub>2</sub>MnP*** comparés aux données théoriques et expérimentales dans les trois états magnétiques.....44
- 3.2 Moments magnétiques partiels, interstitiels et total en ( $\mu_B$ ) pour l'alliage de Heusler ***Cu<sub>2</sub>MnP*** en utilisant l'approximation ***GGA***. Les données théoriques sont également citées à titre de comparaison .....47

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

« En science, il n'y a que de la physique ; tout le reste, c'est de la philatélie. »  
-Niels Bohr-

## 1.1 Introduction

L'étude des matériaux fonctionnels, et en particulier des matériaux magnétiques et électroniques, constitue un domaine de recherche central en physique de la matière condensée et en science des matériaux. Ces matériaux trouvent de nombreuses applications dans des secteurs de haute technologie tels que la spintronique, les dispositifs de mémoire non volatile, les capteurs magnétiques ou encore la conversion d'énergie [1,2]. Une attention particulière est portée aux alliages intermétalliques, qui peuvent présenter une grande diversité de structures cristallines et de propriétés physiques remarquables.

Parmi ces alliages, certains possèdent des propriétés électroniques et magnétiques exceptionnelles, qui résultent de la nature des éléments constitutifs, de leur organisation cristalline et des interactions entre leurs électrons [3]. La possibilité de concevoir des matériaux aux propriétés ajustables, en jouant sur leur composition et leur structure, ouvre la voie à l'ingénierie de matériaux sur mesure pour des applications spécifiques [4].

Les alliages de Heusler, découverts au début du XXe siècle par *Fritz Heusler*, constituent une famille unique de composés ternaires ou quaternaires qui cristallisent dans des structures cristallines bien définies, telles que les structures  $L2_1$  (pour les Heusler complets  $X_2YZ$ ) et  $C1b$  (pour les semi-Heusler  $XYZ$ ) [5,6].

Ce qui les rend particulièrement remarquables, c'est leur capacité à présenter des propriétés magnétiques, électroniques ou thermoélectriques notables, même lorsque leurs éléments constitutifs sont individuellement non magnétiques à l'état pur [7]. En raison de cette flexibilité électronique et structurale, les alliages de Heusler sont au centre d'intenses recherches en physique de la matière condensée et en science des matériaux, notamment en vue d'applications dans la spintronique, où la combinaison de magnétisme et conduction électronique polarisée en spin est essentielle.

Dans cette vaste famille, certains systèmes ont été particulièrement étudiés, comme les composés  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  ou  $\text{NiMnSb}$ , particulièrement en raison de leur forte polarisation de spin et de leur stabilité structurale. En revanche, d'autres sous-familles comme les alliages de type  $\text{Cu}_2\text{MnX}$  (où  $X$  est un élément p, généralement du groupe III à VI) restent relativement peu explorées, malgré des premiers résultats encourageants. Ces matériaux présentent un ordre magnétique intéressant, souvent de type ferromagnétique, et cristallisent dans une structure de type  $\text{L2}_1$ , typique des Full-Heusler. Cette structure, de symétrie cubique  $\text{Fm-3m}$ , favorise des interactions d'échange entre les sites  $\text{Mn}$  et  $\text{Cu}$ , et ouvre la possibilité d'obtenir des états électroniques particuliers, tels que la demi-métallicité.

Parmi ces composés, le  $\text{Cu}_2\text{MnP}$ , un alliage Heusler à base de cuivre, suscite une attention croissante en raison de ses propriétés magnétocaloriques, électroniques et mécaniques singulières. Ce composé binaire élargi appartient à la famille des Full Heusler et adopte une structure cristalline dérivée de celle de  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  [8], un des composés Heusler les plus étudiés historiquement. Le remplacement de l'élément du groupe principal par du *phosphore* ( $\text{P}$ ) ouvre de nouvelles perspectives quant à la modulation du comportement magnétique, à l'optimisation du transport électronique, ou encore à l'étude des effets de couplage spin-orbite dans les systèmes cristallins faiblement symétriques [9].

À ce jour, le matériau  $\text{Cu}_2\text{MnP}$  fait l'objet de peu d'études expérimentales et théoriques, ce qui laisse un large champ d'investigation encore inexploré. Cette rareté d'informations constitue une motivation majeure pour notre travail, qui vise à réaliser une analyse détaillée des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de cet alliage de Heusler à base de cuivre. Ces propriétés sont particulièrement intéressantes pour des applications technologiques actuelles et futures, telles que l'électronique de spin, la spintronique ou encore les mémoires magnétiques. En explorant ce système peu documenté, nous espérons contribuer

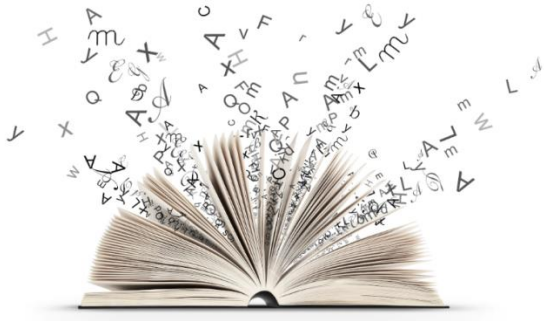
à l'enrichissement des connaissances fondamentales tout en identifiant des voies potentielles pour le développement de nouveaux matériaux fonctionnels.

L'objectif principal est de comprendre comment la structure cristalline de ce composé influe sur son comportement électronique et magnétique. Cette étude s'inscrit dans un cadre plus large de compréhension et de modélisation des matériaux fonctionnels basés sur les alliages de Heusler, qui représentent un pont entre la physique fondamentale des matériaux et les innovations technologiques futures.

Ce manuscrit est réparti en trois chapitres, organisés de la manière suivante :

- ✓ Le *premier chapitre* présente les fondements théoriques de la physique de la matière condensée, nécessaires à la compréhension des propriétés des matériaux. Il introduit l'équation de *Schrödinger* appliquée aux systèmes périodiques, les notions de structure de bande, ainsi que les principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*), qui constitue la base de notre approche de modélisation.
- ✓ Le *deuxième chapitre* est consacré aux alliages de Heusler. Après une présentation générale, il aborde leur classification (full-Heusler, semi-Heusler, quaternaires), leur structure cristalline, ainsi que leurs principales propriétés physiques, en insistant sur leur potentiel dans le domaine du magnétisme et des matériaux multifonctionnels.
- ✓ Le *troisième chapitre* est dédié à l'étude théorique du composé de Heusler  $\text{Cu}_2\text{MnP}$ . En utilisant le code *Wien2k*, basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (*LAPW*), nous analysons ses propriétés structurales, électroniques, magnétiques et dynamiques. Les résultats obtenus sont interprétés afin de mieux comprendre le comportement de ce composé et d'évaluer son potentiel pour des applications technologiques.

Enfin, notre travail se conclura par une synthèse générale qui résumera les principaux résultats obtenus ainsi que les perspectives envisagées pour ce mémoire.



## ***BIBLIOGRAPHIE***

- [1] I. Žutić, J. Fabian and S. Das Sarma. (2004). "Spintronics: Fundamentals and applications". *Reviews of Modern Physics*, 76(2), 323–410.
- [2] C. Felser and A. Hirohata. (Eds.). (2015). *Heusler Alloys: Properties, Growth, Applications*. Springer.
- [3] J. M. D. Coey, (2010). *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press
- [4] B.D. Cullity and C.D. Graham. (2011). *Introduction to Magnetic Materials* (2nd ed.). Wiley-IEEE Press.
- [5] T. Graf, C. Felser and S. S. P. Parkin, (2011). "Simple rules for the understanding of Heusler compounds." *Progress in Solid State Chemistry*, 39(1), 1–50.
- [6] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck, (1988). "Heusler Alloys." In *Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements. Part 2* (pp. 75–184). Springer.
- [7] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P.G. van Engen and K. H. J. Buschow, (1983). "New class of materials: half-metallic ferromagnets." *Physical Review Letters*, 50(25), 2024.
- [8] A. Deb and Y. Sakurai, "Electronic structure of the Cu<sub>2</sub>MnAl Heusler alloy," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 12, pp. 2997–3012, 2000.
- [9] Y. Sun et al., "Topological surface states and spin–orbit coupling in Heusler compounds," *Physical Review B*, vol. 95, no. 23, p. 235104, 2017.
- [10] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244, (1992).

# CHAPITRE 1



## THÉORIE DE LA

## FONCTIONNELLE DE DENSITÉ

*«En science il n'y a que de la physique ; tout le reste, c'est de la philatélie.»  
-Niels Bohr-*

### 1.1 Introduction

La physique de la matière condensée est l'une des branches les plus vastes et les plus dynamiques de la physique contemporaine. Elle étudie les propriétés physiques des systèmes où un grand nombre de particules interagissent entre elles, principalement dans les phases solide et liquide de la matière. Ces phases, dites condensées, se caractérisent par une densité de particules relativement élevée et des interactions fortes entre les constituants.

La compréhension des propriétés électroniques des matériaux repose fondamentalement sur la mécanique quantique, et plus précisément sur l'équation de Schrödinger. Cette équation, proposée en 1926, permet en théorie de déterminer toutes les caractéristiques physiques d'un système quantique à partir de sa fonction d'onde. Appliquée à un système de plusieurs particules, elle décrit l'évolution de l'état quantique en prenant en compte les interactions entre électrons et entre électrons et noyaux.

Cependant, malgré sa validité théorique universelle, l'équation de Schrödinger présente un problème majeur dès que l'on s'intéresse à des systèmes complexes, tels que les solides ou les molécules de grande taille : elle devient impossible à résoudre analytiquement ou numériquement, en raison de la complexité exponentielle liée au nombre de particules. C'est pour contourner cette difficulté que des méthodes approchées ont été développées. Parmi elles, la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) s'est imposée comme l'une des plus puissantes et des plus utilisées. Proposée dans les années 1960 par Hohenberg, Kohn et Sham, la DFT reformule le problème quantique à  $N$  corps en un problème dépendant uniquement de la densité électronique, une grandeur beaucoup plus simple à manipuler que la fonction d'onde complète.

## 1.2 L'équation de Schrödinger pour les systèmes électroniques

En pratique, l'équation de Schrödinger est limitée aux systèmes composés d'un petit nombre de particules (typiquement quelques électrons ou quelques noyaux), car la complexité du calcul de la fonction d'onde croît de manière exponentielle avec le nombre de particules.

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

$H$  : l'opérateur Hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie.

$E$  : L'énergie totale du cristal.

$\Psi$  : Une fonction d'onde du système contenant toutes l'information sur son état quantique.

Considérons un système composé de  $N$  électrons et de  $M$  noyaux. L'opérateur Hamiltonien associé à ce système s'écrit alors :

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{él}} + \hat{T}_{\text{noy}} + \hat{V}_{\text{noy-él}} + \hat{V}_{\text{él-él}} + \hat{V}_{\text{noy-noy}} \quad (1.2)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger conduit à la solution d'un problème avec  $N$  corps. Il est impossible de résoudre exactement ce problème. Pour déterminer des états propres approximatifs acceptables, il est nécessaire de faire des approximations [1].

## 1.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron [2]. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ( $T_{\text{noy}} = 0$ ) et l'énergie coulombienne ( $V_{\text{noy-noy}}$ ) due à la répulsion entre noyaux devient une constante. A ce stade, nous passons d'un problème pour lequel il fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à  $N$  électrons +  $M$  noyaux, à la résolution de l'équation Schrödinger pour un système à  $N$  électrons ressentant le potentiel des noyaux (potentiel extérieur,  $v_{\text{ext}}$  est proportionnel à  $V_{\text{noy-noy}}$ ). L'Hamiltonien ne contient alors que des contributions de types monoélectronique ( $T_{\text{él}}$  et  $T_{\text{noy-él}}$ ) biélectronique ( $V_{\text{él-él}}$ ). L'équation devient [3] :

$$\hat{H}^{\text{elec}} = \hat{T}_{\text{él}} + \hat{T}_{\text{noy}} + \hat{V}_{\text{noy-él}} + \hat{V}_{\text{él}} \quad (1.3)$$

### 1.4 Approximations de Hartree et Hartree-Fock :

L'une des premières tentatives de résoudre l'équation de Schrödinger est proposée par Hartree Cette approximation consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi = \Psi_1(\vec{r}_1) + \Psi_1(\vec{r}_2) + \Psi_1(\vec{r}_3) \dots \dots \dots \Psi_1(\vec{r}_N) \quad (1.4)$$

L'approximation Hartree est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes [4] :

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

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première. Pour corriger ce défaut, Fock a proposé le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spins orbitaux monoélectroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde [5].

$$\Psi^{HF}(X_1 \dots \dots X_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(X_1) & \dots & \varphi_N(X_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(X_N) & \dots & \varphi_N(X_N) \end{bmatrix} \quad (1.5)$$

Où :  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est la constante de normalisation.

Il est à noter que les méthodes précédentes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides.

### 1.5 Fondement de La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

Principe : Chaque état possède une énergie potentielle externe. L'énergie totale du système électronique en interaction est exprimée par la fonction de densité électronique  $\rho$  de l'état fondamental :

$$E = E(\rho) \quad (1.6)$$

### 1.5.1 La théorie de Hohenberg et Kohn

Le théorème de la fonctionnelle de densité [6], [7] est basé sur celui de Hohenberg et Kohn [8]. Ces derniers stipulent que l'énergie totale  $E$ , d'un système interagissant de spin non polarisé dans un potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité. Le caractère variationnel de la fonctionnelle de la densité est donné par la relation :

$$E(\rho) = \langle (\Psi)_\rho | (T + W + V) | (\Psi)_\rho \rangle \quad (1.7)$$

$V$  est le potentiel extérieur,  $T$  l'énergie cinétique et  $W$  l'énergie d'interaction entre particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur. La densité exacte de l'état fondamental peut être obtenue par minimisation de  $E(\rho)$ :

$$E_0 = E(\rho_0) \quad (1.8)$$

$\rho_0$  : étant la densité de charge des électrons à l'état fondamental.

$E_0$  : est la valeur minimale que peut prendre  $E(\rho)$ .

Cependant, malgré l'importance de ce théorème, l'équation correspondante ne peut être résolue car la fonctionnelle est inconnue

### 1.5.2 Notion de fonctionnelle de densité

On peut écrire la relation (1.7) sous la forme :

$$E(\rho) = \langle (\Psi)_\rho | (T + W) | (\Psi)_\rho \rangle + \langle (\Psi)_\rho | V | (\Psi)_\rho \rangle \quad (1.9)$$

Selon Hohenberg et Kohn, il existe une fonction unique de la densité de charge  $\rho(\mathbf{r})$ , indépendante du potentiel externe, telle que :

$$E(\rho) = F_{HK}(\rho) + \int V(\mathbf{r})(\rho) d\mathbf{r}^3 \quad (1.10)$$

Où  $F_{HK}$  est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn, elle est identique pour toutes les particules.

La forme de  $F_{HK}$  est donnée par :

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (1.11)$$

Avec :

$T[\rho]$ : L'énergie cinétique du système électronique.

$V_{ee}[\rho] = E_{Hartree}[\rho] + E_{xc}[\rho]$ : est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree (la répulsion Coulombienne entre électrons) et l'énergie d'échange et de corrélation.

### 1.5.3 Les différentes interactions présentes dans la D.F.T

Kohn et Sham [9] ont eu l'idée en 1965 de montrer qu'il existe un moyen pour modéliser le problème de la résolution de l'équation (1.10) à celui de la résolution d'un système de  $N$  électrons indépendants se déplaçant dans un potentiel extérieur effectif  $V_{eff}(r)$  donné par la relation suivante :

$$V_{eff}(r) = V_{ext} + V_{Hartree} + V_{xc} \quad (1.12)$$

Où le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation sont écrits comme suit :

$$V_{Hartree}(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (1.13)$$

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (1.14)$$

La densité électronique  $\rho(r)$  est une somme sur l'ensemble des orbitales occupés  $\Psi_{KS}^i$ , elle est donnée par :

$$\rho(r) = \sum_i |\Psi_{KS}^i|^2$$

Finalement, l'équation de Schrödinger, se réduit, dans ce cas, à l'équation de Khon-Sham :

$$H_{KS}\Psi_{KS}^i(r) = \left(\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right)\Psi_{KS}^i(r) = E_i\Psi_{KS}^i(r) \quad (1.15)$$

Ou plus explicitement :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(r)}\right)\Psi_{KS}^i(r) = E_i\Psi_{KS}^i(r) \quad (1.16)$$

La résolution de l'équation de Khon et Sham est impossible puisque la fonctionnelle d'échange et de corrélation demeure inconnue. Pour l'exprimer, il est donc nécessaire d'introduire des approximations.

## 1.6 L'approximation de la densité locale L.D.A

L.D.A Supposons qu'au point  $r$ , l'énergie d'échange et de corrélation de chaque atome du gaz électronique homogène, notée  $E_{xc}(r)$ , est égale à l'énergie d'échange et de corrélation du gaz électronique inhomogène, mais avec la même densité  $\rho(r)$ . L'énergie totale d'échange et d'association est donnée par :

$$E_{xc}(r) = \int \epsilon_{xc}(r) \rho(r) d^3r \quad (1.17)$$

Avec :

$$\epsilon_{xc}(r) = \epsilon_{xc}^{hom} \rho(r) \quad (1.18)$$

Il représente la densité uniforme du gaz électronique, qui se traduit par deux contributions :

$$\epsilon_{xc}^{hom} \rho(r) = \epsilon_x \rho(r) \epsilon_c \rho(r) \quad (1.19)$$

Elle peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner (1938), Kohn et Sham, de Hedin (1971), de Vosko (1980) ou de Perdew (1981) [10].

### 1.6.1 Modèle de Ceperley et Alder

La fonctionnelle de l'énergie d'échange de Dirac  $\xi(\rho(r))$ , est donnée par :

$$\xi_x \rho(r) = -C_x \rho(r)^{1/3} \quad (1.20)$$

Avec :

$$C_x = \frac{3}{4} (3/\pi)^{1/3} \quad (1.21)$$

Le potentiel d'échange est donné par la relation :

$$v_s = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (1.22)$$

La fonctionnelle de l'énergie de corrélation, paramétrée est donnée par  $\epsilon_c \rho(r)$  .

Des valeurs précises de  $\epsilon_c \rho(r)$  sont disponibles par les calculs de Monte-Carlo quantique de Ceperley et Adler [11].

Ainsi en posant :

$$r_s = \left[ \frac{3}{4\pi\rho} \right]^{1/3}$$

On obtient le potentiel de corrélation  $v_c$  :

1. Pour  $r_s < 1$  :

$$v_c = 0.0311 \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0013 r_s (\ln(r_s)) - 0.084 r_s \quad (1.23)$$

2. Pour  $r_s \geq 1$  :

$$v_c = -0.1423 \frac{1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.444\sqrt{r_s}}{(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.334)^2} \quad (1.24)$$

Ce modèle offre des avantages par rapport aux autres modèles ceci pour les motifs suivants :

- Ces résultats sont basés sur un échantillonnage stochastique d'une solution exacte de l'interaction d'un gaz d'électrons.
- Les valeurs résultantes sont convenables dans des limites de faible densité.
- Il est possible de faire une extension à la polarisation de spin.

### 1.6.2 Modèle de Hedin et Lundqvist

Dans cette approximation [12], les termes d'échange et de corrélation sont déterminés séparément. Le terme d'échange est défini par la relation :

$$\epsilon_x = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} = \frac{-3e^2}{4\pi a r_s} \quad (1.25)$$

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

$$\frac{4\pi}{3} (r_s a_b)^3 = \frac{1}{\rho} \quad (1.26)$$

le potentiel d'échange devient :

$$v_x r_s = \xi_x(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\epsilon_x(r_s)}{dr} = \frac{4}{3} \epsilon_x(r_s) \quad (1.27)$$

L'énergie de corrélation :

$$\epsilon_c r_s = \frac{-ce^2}{2} \left[ (1 + x^3) \log(1 + \frac{1}{x}) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (1.28)$$

avec :

$$x = \frac{r_s}{A}$$

$A=21$  et  $C=0.045$

Le potentiel de corrélation :

$$v_c r_s = \epsilon_c(r_s) - \frac{r_s d\epsilon_c(r_s)}{3dr_s} = -\frac{ce^2}{2} \log\left(1 + \frac{1}{x}\right) \quad (1.29)$$

### 1.6.3 Énergie totale de Kohn et Sham

La fonctionnelle de l'énergie totale donnée par Kohn et Sham et donnée par :

$$E(\Psi_1) = 2 \sum \int \Psi_i \left(\frac{-\hbar^2}{2m}\right) \Psi_i d^3r + \int V_{ion}(r) \rho(r) d^3r + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3r_1 d^3r_2 + E_{xc}[\rho(r)] + E_{ion}[R(i)] \quad (1.30)$$

Où :

$E$  : représente l'énergie de Kohn et Sham.

$\Psi_i$  : Fonction d'onde associée aux états électroniques.

$E_{ion}$  : est l'énergie de coulomb associé aux ions localisés aux positions.

$V_{ion}$  : est le potentiel électronique total associé à l'interaction ion-électron.

$P(r)$  : la densité de charge électronique.

$E_{xc}[\rho(r)]$  : l'énergie d'échange et de corrélation.

La densité de charge  $\rho(r)$  est donnée par :

$$\rho(r) = 2 \sum |\Psi_i(r)|^2 \quad (1.31)$$

Seul le minimum de l'énergie de Kohn et Sham a une signification physique, qui correspond à l'énergie totale du système dans l'état fondamental. Il suffit donc de déterminer la fonction d'onde électronique  $\Psi_i$  qui minimise l'énergie totale  $E$ .

### 1.6.4 Les équations de Kohn et Sham

Le but de ces équations [13] est la détermination des fonctions d'ondes électroniques qui minimisent l'énergie totale, elles sont déterminées d'une manière auto cohérente, à partir d'une équation similaire à celle de l'équation de Schrödinger :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (1.32)$$

$i$  : représente le niveau de l'état d'énergie du système qui sera donc caractérisé par la fonction d'onde, par la valeur propre particulière de Kohn et Sham  $\varepsilon_i$  et par le potentiel de Hartree-Fock des électrons, qui est donné par :

$$V_H(r) = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d\rho(r_1)d\rho(r_2) \quad (1.33)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation par :

$$V_{xc}(r) = \frac{dE_{xc}[\rho(r)]}{d\rho(r)} \quad (1.34)$$

Les équations de Kohn et Sham permettent l'étude d'un système à plusieurs électrons, où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les autres.

$$H(\Psi_i) = \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2(r) + V_{eff}(r) \right] \Psi_i(r) = E(\Psi_i(r)) \quad (1.35)$$

L'approximation de la densité locale (LDA) donne une description réaliste des propriétés de la structure atomique, élastique et vibrationnelle d'un grand nombre de systèmes. Cependant, elle n'est pas suffisamment précise pour d'écrire les réactions chimiques énergétiques (réaction de chaleur, énergie d'activation).

Cette approximation surestime également les énergies de liaison des molécules et des solides. D'un autre côté, il existe également de nombreux exemples où l'ordre énergétique de la phase cristalline du LDA est médiocre, même qualitativement, pour certains matériaux.

## 1.7 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Cette approximation prend en compte non seulement le gradient de la densité électronique locale  $\rho(r)$ , mais également le gradient de cette densité  $|\nabla \rho(r)|$ , améliorant ainsi l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}$  de l'approximation de la densité locale LDA, qui est connue sous le nom d'approximation du gradient généralisé (GGA). Symboliquement, cela peut s'écrire ainsi :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(r), \nabla \rho(r)] d^3r \quad (1.36)$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations parmi elle celle de Perdew et de ses collaborateurs (1992, 1996) [14], [15]. Des séries de tests sur différents systèmes ont montré des résultats prometteurs.

## 1.8 Introduction à la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

### 1.8.1 Introduction

Il existe différentes techniques pour calculer les caractéristiques des bandes qui sont regroupées dans différents types. Trois catégories principales dépendant de la nécessité d'obtenir des résultats expérimentaux ou des données éléments essentiels :

- *Les méthodes empiriques* pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- *Les méthodes semi-empiriques* pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- *Les méthodes ab-initio* pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, plusieurs chercheurs ont développés des méthodes basées sur des concepts purement théoriques connus sous le nom « *les méthodes de premier principes* ».

La méthode *LAPW* (linearized augmented plane wave), développée par Anderson [16], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (*APW*) élaborée par Slater [17], [18] (Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [19]). Nous rappellerons en premier lieu les bases de la méthode *APW*.

### 1.8.2 La méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)

Slater expose la méthode *APW* (augmented plane wave) dans son article [16]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_\alpha$ .

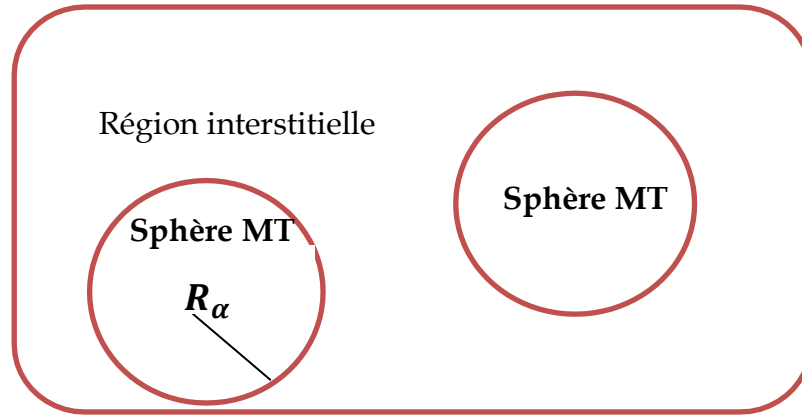
Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère *MT* et ondes planes dans la région interstitielle (Figure 1.1).

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

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & , \quad r > R_\alpha; \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & , \quad r < R_\alpha. \end{cases} \quad (1.37)$$

Où  $R_\alpha$  représente le rayon de la sphère MT,  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ . La fonction  $U_l(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (1.38)$$



**Figure 1.1 :** Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques.

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (1.39)$$

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

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (1.38) et en l'intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que :

- Les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.
- Les fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_l$  est une valeur propre.

Cette approximation fonctionne très bien pour les matériaux ayant une structure cubique à faces centrées et devient de moins en moins satisfaisante à mesure que la symétrie du matériau diminue. Afin d'assurer la continuité de la fonction  $\Phi(\mathbf{r})$  sur la surface de la sphère MT, le coefficient  $A_{lm}$  doit être formulé en fonction du coefficient  $C_G$  de l'onde plane existant dans la zone de gap.

Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(R\alpha)} \sum_G C_G j_l((K + g|R_\alpha) Y_{lm}(K + G) \quad (1.40)$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ .

Les paramètres d'énergie  $E_l$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs). Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_l$ .

En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice G. Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l R_\alpha$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (1.40). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_\alpha E_\alpha$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [20] et par Andersen [16].

La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\Phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$  par rapport à l'énergie, donnant ainsi naissance à la méthode *LAPW*.

### 1.8.3 Principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode *FP-LAPW*, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_l(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode *APW* (1.42) et la fonction  $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (1.41)$$

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

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} , & r > R_\alpha ; \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) , & r < R_\alpha . \end{cases} \quad (1.42)$$

Où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ .

Les fonctions *LAPWs* sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode *APW*. Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (1.43)$$

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

La méthode *FP-LAPW* assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère *MT*. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode *APW* qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode *FP-LAPW* entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_l)^4$ .

Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FL-LAPW.

Takeda et Kubler [21] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N - 1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{li}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour  $N = 2$  et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$ , tandis que pour  $N > 2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [22] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de Cut off des ondes planes.

#### **1.8.4 Le rôle des énergies de linéarisation ( $E_l$ )**

Les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même  $l$ , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence.

Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes.

Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même  $l$ .

### 1.8.5 Construction des fonctions radiales

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continués à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(r)$ .
- Les coefficients  $a_{lm}$  et  $b_{lm}$  qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du  $\text{Cut}_{\text{off}}$  du moment angulaire  $l_{\text{max}}$  et pour la représentation du  $\text{Cut}_{\text{off}}$   $G_{\text{max}}$  des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon  $R_\alpha$ . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces  $\text{Cut}_{\text{off}}$ , tels que  $R_\alpha G_{\text{max}} = l_{\text{max}}$  ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FPLAPW est assurée pour  $R_\alpha G_{\text{max}}$  compris entre 7 et 9.

### 1.8.6 Les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales  $U_l(r)$  sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation  $E_l$ .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (1.44)$$

Où  $V(r)$  est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour  $l = 0$ . La condition aux limites  $r U_l(0) = 0$  ayant été appliquée.

La dérivée par rapport à l'énergie  $E_l$  est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (1.45)$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (1.46)$$

$U_l$  est une solution homogène de l'équation inhomogène (1.43) de la forme  $h_l \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l$ . En utilisant la condition de normalisation (1.46), il apparaît immédiatement que la fonction  $U_l$  et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (1.47)$$

La fonction  $\dot{U}_l$  est normalisée,

$$N_l \equiv \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_l^2(r) dr \quad (1.48)$$

Cette condition de normalisation dans la méthode *FP-LAPW* peut être remplacée par l'équation suivante :

$$R_\alpha^2 [U'_l(R_\alpha) \dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}'_l(R_\alpha)] = 1 \quad (1.49)$$

Avec :  $U'_l(E, r) \equiv (\partial U_l(E, r) / \partial r)$  et  $\dot{U}_l(E, r) \equiv (\partial U_l(E, r) / \partial E)$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$ . Avec cette normalisation on peut développer  $U_l$  sous la forme :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (1.50)$$

Avec ce choix, la norme de  $\dot{U}_l(r)$ , soit  $(\|\dot{U}_l\|)$ , indique l'ordre de grandeur de l'énergie  $E_l$ . En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables quand :

$$(\|\dot{U}_l\|) |E_l - E| \leq 1 \quad (1.51)$$

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie  $E_l$  appartenant à chaque état.
- Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthode quadratique).
- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme du dérivé de  $U_l(r)$ .

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées par la suite. La dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et elle n'a été appliquée, à notre connaissance, que par Goedecker [21].

### 1.8.7 Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$

Les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de  $MT$ .

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle

$$\Phi(K_n) = \Omega^{\frac{1}{2}} e^{ik_n r} \quad (1.52)$$

Avec  $K_n \equiv k + K_n$  et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères Muffin-Tin.

$$\Phi(K_n) = \sum [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} U_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (1.53)$$

Dans cette équation,  $\Omega$  est le volume de la cellule,  $K$  le vecteur d'onde, et  $K_n$  un vecteur du réseau réciproque. A l'opposé du formalisme de la méthode  $APW$  standard, dans laquelle l'énergie  $E_l$  suivant la valeur du moment angulaire. La condition aux limites à la surface de la sphère de Muffin-Tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\Phi(K_n, R) = 4\pi\Omega^{1/2} \sum_{lm} i^l j_l(k_n, R) Y_{lm}^* Y_{lm}(R) \quad (1.54)$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R^2 \Omega^{1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (1.55)$$

$$a_l(K_n) = \frac{\dot{U} \left( \frac{d}{dr} \right) j_l(k_n R) - \left( \frac{dU_l}{dr} \right) j_l(k_n R)}{R^2 \left[ \left( \frac{dU_l}{dr} \right) \dot{U}_l - U_l \left( \frac{d\dot{U}_l}{dr} \right) \right]} \quad (1.56)$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R^2 \Omega^{1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \quad (1.57)$$

$$b_l(K_n) = \frac{\left( \frac{dU_l}{dr} \right) j_l(k_n R) - U_l \left( \frac{d}{dr} \right) j_l(k_n R)}{R^2 \left[ \left( \frac{dU_l}{dr} \right) \dot{U}_l - U_l \left( \frac{d\dot{U}_l}{dr} \right) \right]} \quad (1.58)$$

et, compte tenu de l'équation (1.58), (1.56) devient :

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R^2 \Omega^{1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (1.59)$$

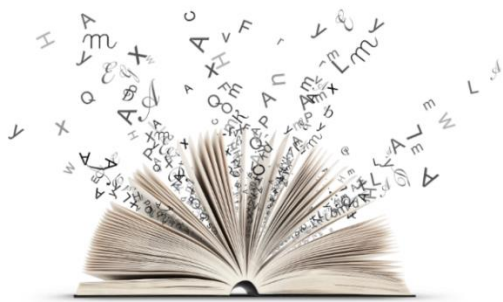
$$a_l(k_n) = \dot{U}_{j'_l}(n) - \dot{U}'_{j_l}(n) \quad (1.60)$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R^2 2\Omega^{1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) b_l(k_n) \quad (1.61)$$

$$b_l(k_n) = U'_l j_l(n) - U_{j'_l}(n) \quad (1.62)$$

où  $j_l(k_n R)$  est remplacé par  $i_l(n)$ .

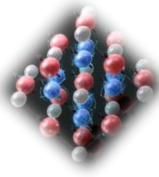
Cette procédure dans la méthode *FP-LAPW* a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode *APW*.



## ***BIBLIOGRAPHIE***

- [1] P. Atkins and R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, 2010.
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann.Phys. (Leipzig)* 84, 457 (1927).
- [3] I.N. Levine, *Quantum Chemistry*, Pearson (7th ed.), 2013.
- [4] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, (1996) 3865.
- [5] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, (1986) 8800.
- [6] D. Singh, *Planes waves, pseudopotentiels and the LAPW methode* (1994).
- [7] A.Belabbes, M.Ferhat, A.Zaoui, *Appl. Phys.Lett.*88.152109 (2006).
- [8] P.Hohenberg, W. Kohn.*Phys. Rev. B* 136,864 (1964).
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [10] J. P.Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244, (1992).
- [11] D.M. Ceperley and B.J. Alder, *Phys.Rev. Lett*,45,566 (1980).
- [12] L.Hedin and B.I. Lundqvist , *J.Phys.C : Solid State Phys*, 4,2064 (1971).
- [13] W.Kohn and L.J.Sham, *phys.rev*, A1133, 140, (1965).
- [14] J. P.Perdew, J. A.Chevary, S. H.Vosko, K. A.Jackson, M. R.Pederson, D. J.Singh and C.Fiolhais , *Phys. Rev. B* 46, 6671 (1992).
- [15] J. P.Perdew, S.Burke and M.Ernzerhof, *Phys. Rev. Let.* 77, 3865 (1996).
- [16] O. K. Anderson, *Phys. Rev. B*12, 3060, (1975).
- [17] J.C.Slater, *Phys. Rev.*51, 846, (1937).
- [18] C. Slater *Advances in Quantum Chemistry* 1, 35 (1964).
- [19] T.L. Loucks, ” *The Augmented Plane Wave Method* ”, Benjamin, New York (1967).
- [20] D. D. Koelling and G . O. Abrman, *J. Phys. F* 5, 2041 (1975).
- [21] S.Geodecker, *Phys. Rev. B* 47, 9881 (199).

# CHAPITRE 2



## GÉNÉRALITÉS SUR LES ALLIAGES FULL HEUSLER

«Si vous croyez avoir comprise la théorie quantique,  
c'est que vous ne l'avez pas comprise ».  
-Kelvin-

### 2.1 Introduction

Les alliages de Heusler constituent une classe remarquable de matériaux intermétalliques présentant une diversité exceptionnelle de propriétés physiques, en particulier électroniques et magnétiques. Découverts au début du XXe siècle, ces composés doivent leur nom au chimiste allemand *Friedrich Heusler* [1], qui observa en 1903 qu'un alliage de cuivre, de manganèse et d'aluminium pouvait présenter un comportement ferromagnétique, bien que chacun de ses constituants soit non magnétique à l'état pur. Cette découverte fut d'une importance capitale, car elle révéla que certaines propriétés magnétiques pouvaient émerger de l'arrangement électronique et cristallographique des atomes, indépendamment de la nature intrinsèque des éléments.

Depuis cette époque, les alliages de Heusler n'ont cessé de susciter l'intérêt croissant de la communauté scientifique en raison de leur capacité à combiner des caractéristiques structurales bien définies avec des propriétés fonctionnelles utiles, telles que la demi-métallicité, le ferromagnétisme, le comportement thermoélectrique ou encore les transitions de phase structurales. Leur potentiel dans des domaines de haute technologie comme la spintronique ou les matériaux intelligents les place aujourd'hui au cœur de nombreuses recherches avancées en science des matériaux.

Dans ce premier, nous exposons certaines notions liées aux alliages d'Heusler en donnant leurs principales caractéristiques qui font d'eux de bons candidats pour des dispositifs de spintronique.

## 2.2 Origines Historiques des alliages de Heusler

Fritz Heusler a découvert en 1903 qu'un alliage avec une formule de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  se comporte comme un matériau ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques en eux-mêmes [1, 2]. Cette découverte a bouleversé la compréhension des interactions magnétiques dans les alliages, ouvrant la voie à une nouvelle classe de matériaux multifonctionnels, appelés composés ou alliages Heusler. Ces derniers peuvent présenter des caractéristiques de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres encore. La Figure (2.1) montre les principales associations d'alliages Heusler.

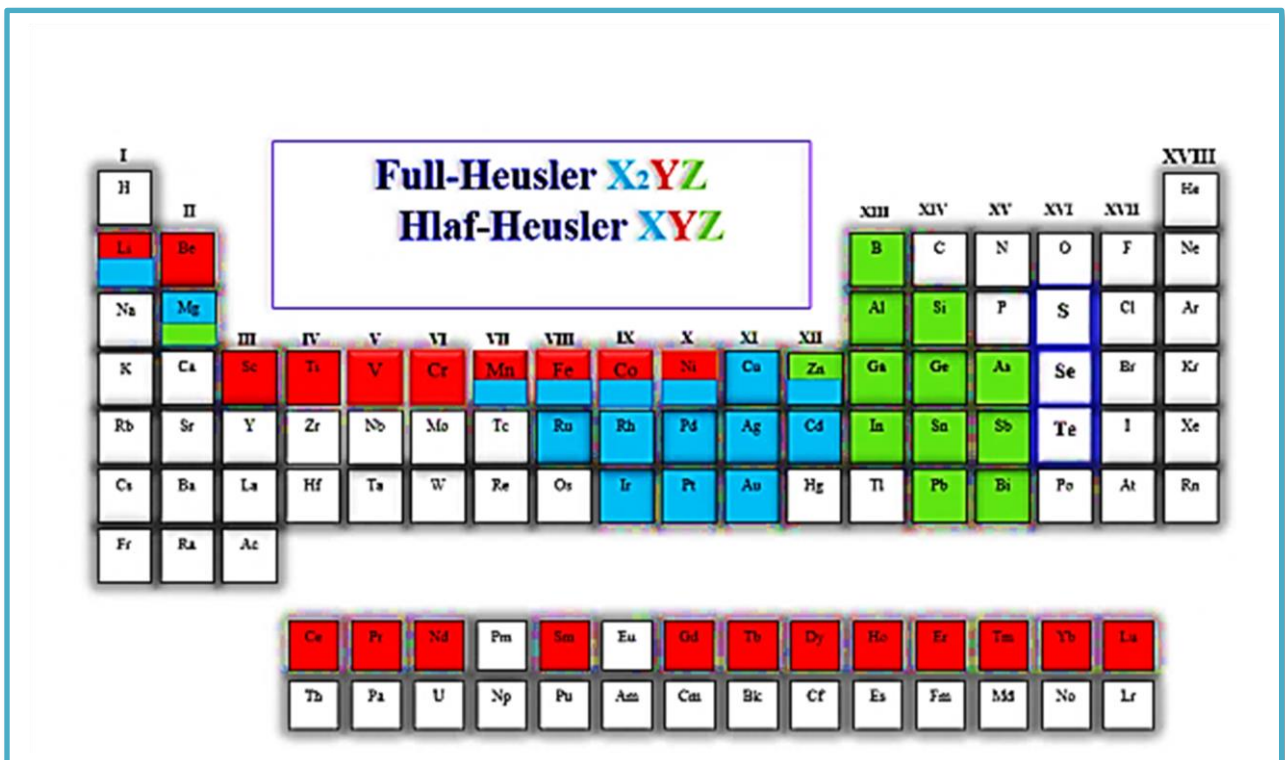


Figure 2.1 : Combinaisons majeures pour la formation des alliages Heusler.

## 2.3 Classification des alliages de Heusler

Les alliages de Heusler sont généralement représentés par les formules chimiques  $X_2YZ$  pour les composés dits *Full-Heusler* et  $XYZ$  pour les *Half-Heusler*. La classification repose principalement sur la composition chimique et la structure cristallographique :

### 2.3.1 Les alliages Full-Heusler

Les alliages *Full-Heusler* possèdent une formule générale  $X_2YZ$ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe principal (généralement des groupes IIIA à VA). Leur structure cristallographique est du type cubique à faces centrées (cfc), souvent notée  $L2_1$  (structure de type  $Cu_2MnAl$ ) [3]. Ces composés présentent souvent des propriétés magnétiques intéressantes, notamment une forte aimantation et une demi-métallicité.

### 2.3.2 Les alliages Half-Heusler

Les *Half-Heusler* sont caractérisés par la formule  $XYZ$ , dans laquelle un site cristallographique sur quatre est vacant par rapport à la structure  $L2_1$ . Leur structure correspond au type  $C1b$ . Ils présentent souvent un comportement semi-conducteur ou semi-métallique et sont fortement étudiés pour les applications thermoélectriques.

### 2.3.3 Les alliages full-Heusler inverse

Les *Heusler inversés* partagent la même composition chimique que les full-Heusler, mais se distinguent par l'ordre d'occupation des sites cristallographiques. Ce type de structure apparaît généralement lorsque les éléments X et Y possèdent une différence d'électronégativité particulière ou des tailles atomiques proches. Leur configuration atomique particulière influe sur leurs propriétés électroniques et magnétiques. Cette structure correspond au type  $Hg_2CuTi$  dans le groupe d'espace  $F-43m$  ( $n^\circ 216$ ) [4]. Les atomes X se trouvent aux emplacements  $(0, 0, 0)$  et  $(3/4, 3/4, 3/4)$ , alors que les atomes Y et Z sont situés aux positions  $(1/2, 1/2, 1/2)$  et  $(1/4, 1/4, 1/4)$  respectivement. Figure 2.2.

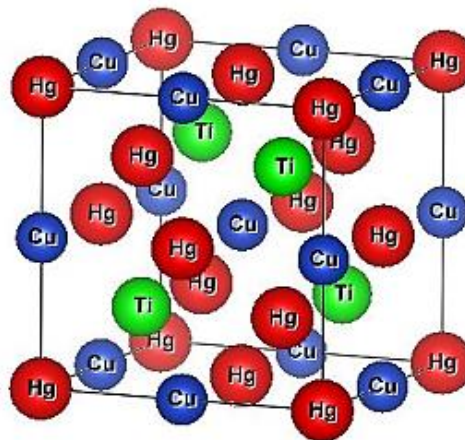
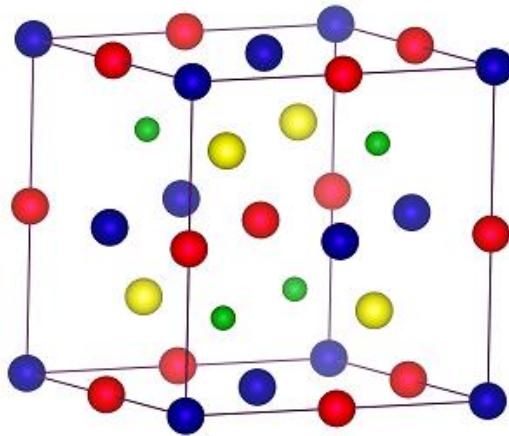


Figure 2.2 : Structure générale des composés Demi Heusler (Structure  $C1b$ ).

### 2.3.4 Les alliages Heusler quaternaires :

Une autre famille de Heusler de type LiMgPdSn, également connue sous le nom de composés Heusler de type LiMgPdSb [5] appelés Heusler quaternaires. Ce sont des composés quaternaires de formule chimique  $(XX')YZ$  où X, X' et Y sont des atomes de métaux de transition. La valence de X' est plus basse que la valence de X, et la valence de l'élément Y est inférieure à la valence des deux X et X'. La séquence des atomes le long de la diagonale du cube à face centré (cfc) est X-Y-X'-Z qui est énergétiquement la plus stable [6]. Figure 2.3.



**Figure 2.3:** Structure Heusler quaternaire (LiMgPdSn). Les positions des atomes X=•, X'=•, Y=• et Z=• sont en coordonnées Wyckoff.

## 2.4 Structures cristallographiques

### 2.4.1 Structure $L2_1$

La structure  $L2_1$  est une structure cubique  $Fm\bar{3}m$ , dans laquelle les atomes X occupent les positions  $(0, 0, 0)$  et  $(1/2, 1/2, 1/2)$ , Y est en  $(1/4, 1/4, 1/4)$ , et Z en  $(3/4, 3/4, 3/4)$  [5,6]. Ce réseau est dérivé de la structure du sel gemme, avec une alternance ordonnée de différents types d'atomes. Dans la littérature, les composés de Heusler sont souvent décrits par une superstructure de type CsCl [7].

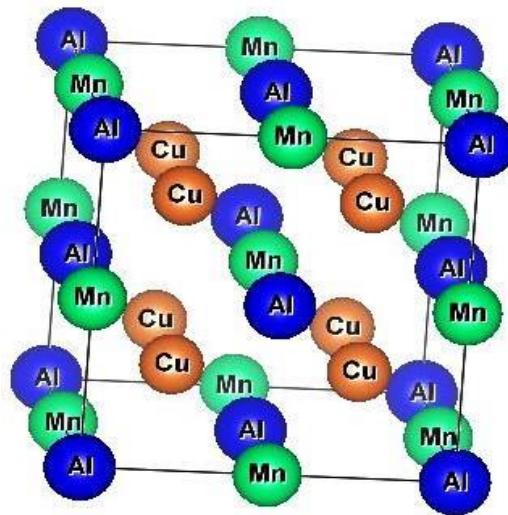


Figure 2.4 : structure cristalline des alliages Full-Heusler

### 2.4.2 Structure $C_{1b}$

La structure  $C_{1b}$  est également cubique mais de type  $F\bar{4}3m$  groupe d'espace N° 216 [4]. Cette structure est équivalente à un sous-réseau ZnS avec des positions 4a et 4c, et des sites octaédriques 4b occupés [8]. Cette structure Half-Heusler peut être décrite par l'entrelacement de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc), chacun étant peuplé par les atomes des éléments X, Y et Z. Dans cette structure, les sites sont occupés de la manière suivante : 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), 4c (1/4, 1/4, 1/4) [9], Figure 2.5.

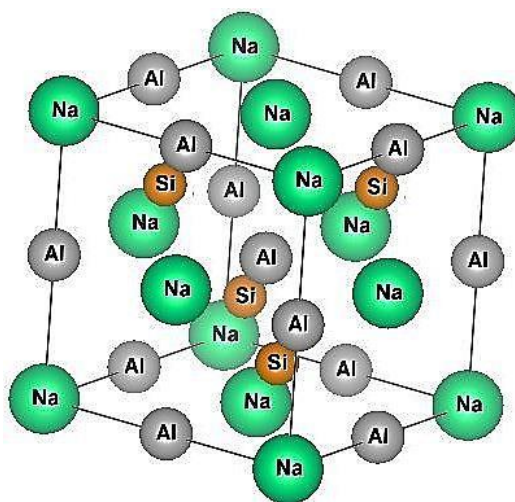


Figure 2.5 : structure cristalline des alliages Demi Heusler

### **2.4.3 Paramètres Cristallins**

Les constantes de maille varient en fonction de la nature des éléments chimiques mais restent généralement comprises entre 5,5 Å et 6,2 Å. Ces paramètres influencent la bande d'énergie, l'ordre magnétique et la stabilité structurale [10].

## **2.5 Application des alliages Heusler**

Depuis leurs découvertes et grâce aux progrès enregistrés dans la croissance d'hétérostructures par épitaxie et la compréhension de la physique des solides, les composés Heusler ont suscité un intérêt considérable à la fois théorique et expérimental en raison de leurs propriétés physiques ambitieuses qui leur permettent de les utiliser pour des applications de spintronique [11], thermodynamiques [12], thermoélectriques [13] et optoélectroniques [14]. Les alliages Heusler, avec leurs excellentes propriétés magnétiques, offrent une solution potentielle pour l'industrie.

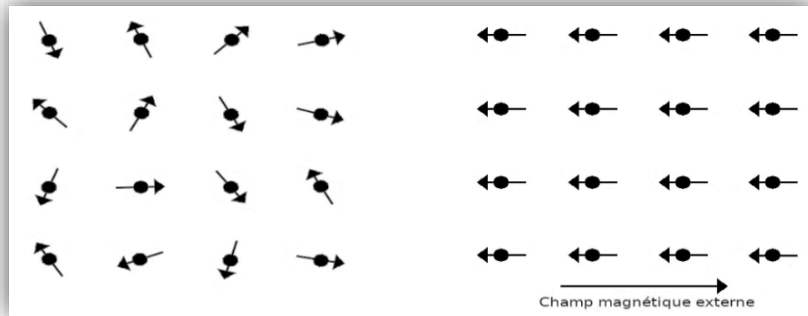
Dans le domaine de la spintronique [11], ces alliages sont utilisés comme matériaux ferromagnétiques à haute spin polarisation pour optimiser les dispositifs mémoire, capteurs magnétiques et transistors à effet tunnel [15]. Ils interviennent aussi dans les technologies de stockage d'information magnétique à haute densité et à faible consommation énergétique. Leur stabilité thermique et leur résistance mécanique font d'eux des choix privilégiés pour l'électronique de puissance et les systèmes embarqués.

## **2.6 Les différentes formes classiques du magnétisme :**

Dans de nombreuses situations en matière, les moments magnétiques n'agissent pas indépendamment, mais plutôt en interaction avec les autres et leur environnement. Cela donne lieu à un comportement collectif qui, sous une température seuil, se traduit par l'émergence d'ordre magnétique comme le ferromagnétisme, le ferrimagnétisme ou l'antiferromagnétisme. À basse température, on peut observer une disposition microscopique des moments magnétiques atomiques par diffraction neutronique, une technique expérimentale cruciale en magnétisme.

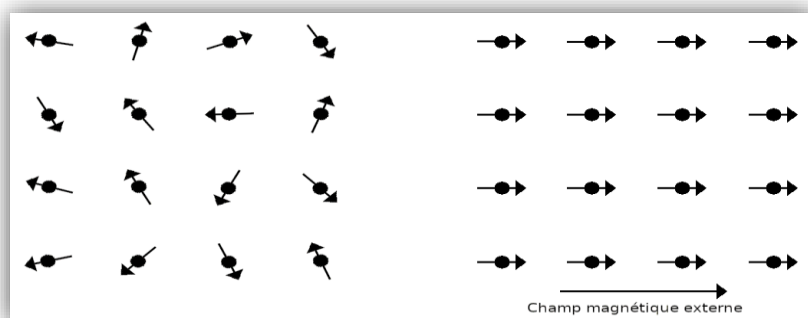
### 2.6.1 Le comportement Diamagnétisme :

Le diamagnétisme est une forme de magnétisme présente dans tous les matériaux, caractérisée par l'apparition d'une aimantation opposée au champ magnétique externe appliqué. Cela est dû aux courants induits dans les orbitales électroniques en réponse au champ externe, conformément à la loi de Lenz. En absence de champ, les moments magnétiques orbitaux s'annulent en moyenne.



### 2.6.2 Le comportement Paramagnétisme :

Le paramagnétisme fait référence aux matériaux qui contiennent des atomes ou des ions ayant des électrons non appariés, et par conséquent, disposant d'un moment magnétique propre. En l'absence de champ magnétique et à température ambiante, ces moments sont désordonnés en raison de l'agitation thermique. Cependant, en présence d'un champ magnétique externe, une portion de ces moments se positionne dans le sens du champ, générant ainsi une aimantation légère mais positive. Cette aimantation s'évanouit rapidement une fois le champ éliminé. Le paramagnétisme est habituellement plus puissant que le diamagnétisme, mais il demeure éphémère et réversible. Parmi les matériaux paramagnétiques, on peut citer l'aluminium, le platine ou encore l'oxygène sous forme liquide.



### 2.6.3 Le comportement Ferromagnétisme :

Dans un matériau ferromagnétique, l'interaction d'échange est la cause de l'alignement des moments magnétiques lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué. Le matériau est caractérisé par la saturation de l'aimantation selon le cycle d'hystérésis. Si l'aimantation est étroite, cela signifie que le matériau se comporte comme un matériau doux. Inversement, si le cycle d'hystérésis est large et que le champ coercitif est très élevé, cela indique que le matériau est dur. Les matériaux ferromagnétiques les plus fréquemment utilisés incluent le fer, le cobalt et divers alliages comme le NiFe.



### 2.6.4 Le comportement Antiferromagnétisme :

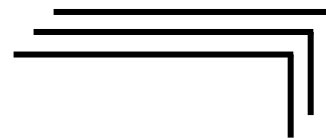
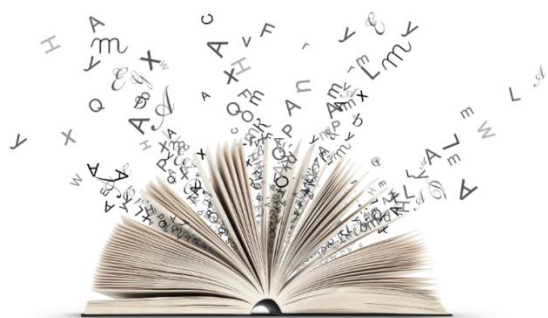
L'antiferromagnétisme est un type d'arrangement magnétique où les moments magnétiques des atomes se positionnent en orientation antiparallèle, c'est-à-dire qu'ils s'opposent par paires. Cette disposition entraîne une suppression totale du moment magnétique, faisant du matériau un élément globalement non magnétique à l'échelle macroscopique. Cette structure reste stable jusqu'à atteindre une certaine température qu'on appelle la température de Néel. Au-delà de cette température, le matériau acquiert des propriétés paramagnétiques. Les matériaux antiferromagnétiques jouent un rôle crucial en physique de l'état solide, surtout dans les dispositifs spintronique. Un cas courant est l'oxyde de manganèse (MnO).



### 2.6.5 Le comportement Ferrimagnétisme :

Le ferrimagnétisme est un état magnétique intermédiaire où les moments magnétiques s'alignent de manière antiparallèle, mais avec des magnitudes inégales, produisant une aimantation nette. Présent dans des composés comme la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), il partage plusieurs propriétés avec le ferromagnétisme, bien que les températures de Curie diffèrent. Les matériaux ferrimagnétiques sont largement utilisés dans les ferrites, notamment pour les noyaux magnétiques des antennes, transformateurs et inductances.



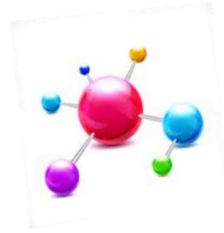


## ***BIBLIOGRAPHIE***

- [1] F. Heusler, W. Starck, and E. Haupt, *Verh DPG* 5, (1903)220.
- [2] F. Heusler, *Verh. DPG* 5, (1903)219.
- [3] F. Heusler, Magnetic manganese alloys, *Verhandl Deuts Phys. Ges.* 5 (1903) 219.
- [4] M. Puselj and Z. Ban. *Croat. Chem. Acta*, 41 (1969)79.
- [5] I. Galanakis, Ph. Mavropoulos, *J. Phys: Condens. Matter* 19 (2007) 315213.
- [6] I. Galanakis, K. Özdoğan, B. Aktas, E. Şaşıoğlu, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 042502
- [7] A. BAHNES, « Les propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des alliages de type Heuslers : Étude de premiers principes », Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, Thèse Doctorat (2018).
- [8] W. Wunderlich, X. Motoyama. *Mater. Re. Soc. Symp. Proc.*, 1129, 1128-U01-10 (2009).
- [9] P. J. Webster. "Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **32(6)**: 1221–1231, September 1971.
- [10] T. Graf, C. Felser, & S. S. P. Parkin, (2011). "Simple rules for the understanding of Heusler compounds." *Progress in Solid State Chemistry*, 39(1), 1–50.
- [11] I. Galanakis, P. Mavropoulos, P. H. Dederichs, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39: 765 (2006).
- [12] V. A. Dinh, K. Sato, H. K. Yoshida, *J Supercond Nov Magn* 23: 75 (2010).
- [13] Lihong Huang, et al, Recent progress in half-Heusler thermoelectric materials, *Materials Research Bulletin*, 76 : 107-112 (2016).

- [14] D.Kieven, R.Klenk, S.Naghavi, C.Felser, and T.Gruhn, I-II-V half-Heusler compounds for optoelectronics: Ab initio calculations, Phys. Rev. B81, 075208(2010).
- [15] G. Gamow, (1928). "*Zur Quantentheorie des Atomkernes.*" Zeitschrift für Physik, 51(3-4), 204–212.
- [16] Guillermo ORTIZ HERNANDEZ ; élaboration et étude des propriétés physiques de couches minces monocristallines d’alliage de Heusler à faible amortissement magnétique pour composants hyperfréquences. Université Toulouse 3 Paul Sébatier 2013.

# CHAPITRE 3



## RÉSULTATS & DISCUSSIONS

*«Toute science est une connaissance certaine et évidente».*  
*- René Descartes -*

### 3.1 Introduction

Les alliages de Heusler, qui sont des composés ternaires, ont suscité un intérêt croissant tant en recherche fondamentale qu'en recherche appliquée au cours des dernières années, en raison de la diversité remarquable de leurs propriétés physiques. Parmi eux, les alliages à base de cuivre (**Cu**) se distinguent par une polarisation de spin élevée, un moment magnétique important ainsi qu'une grande stabilité structurale. Ces matériaux, généralement représentés par la formule chimique  $Cu_2MnX$ , où **X** désigne un élément appartenant aux groupes V ou VI du tableau périodique, présentent un fort potentiel pour le développement de dispositifs innovants dans les domaines de la spintronique, de la conversion thermoélectrique et du stockage magnétique.

Dans le présent chapitre, nous proposons l'étude d'un nouveau composé de type Heusler dans le but d'explorer en détail ses propriétés structurales, magnétiques, électroniques et dynamiques. Il s'agit de l'alliage Full-Heusler  $Cu_2MnP$ , dont les caractéristiques sont examinées à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) [1]. Pour ce faire, nous avons adopté l'approximation du gradient généralisé (**GGA**), telle que formulée par *Perdew, Burke et Ernzerhof* (**PBE**), afin de traiter les effets d'échange et de corrélation électroniques [2].

Les calculs ab-initio ont été réalisés en utilisant le code *WIEN2k*, basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (*FP-LAPW*), reconnue pour sa précision dans l'étude des structures cristallines complexes [3]. Le composé *Cu<sub>2</sub>MnP* a été considéré dans la structure cristalline L2<sub>1</sub>, analogue à celle de Cu<sub>2</sub>MnAl, une structure largement étudiée dans les alliages de Heusler classiques pour leurs propriétés magnétiques remarquables [4,5]. Cette approche vise à évaluer le potentiel du *Cu<sub>2</sub>MnP* pour des applications avancées, notamment dans les domaines de la spintronique, des matériaux magnétiques fonctionnels et des technologies émergentes de stockage de l'information [6,7].

Les résultats obtenus pour l'alliage *Cu<sub>2</sub>MnP* (comprenant la structure de bandes, la densité d'états électroniques, les moments magnétiques et les paramètres de stabilité) seront analysés de manière comparative à la lumière des données disponibles dans la littérature, bien qu'aucune étude spécifique sur ce composé ne soit actuellement recensée.

Cette démarche vise à valider la fiabilité de notre approche théorique en la confrontant à des travaux portant sur des systèmes similaires, tout en contribuant à une meilleure compréhension des propriétés fondamentales de cet alliage, qui présente un fort potentiel pour des applications technologiques innovantes.

### 3.1.1 Structure cristallographique de l'alliage *Cu<sub>2</sub>MnP*

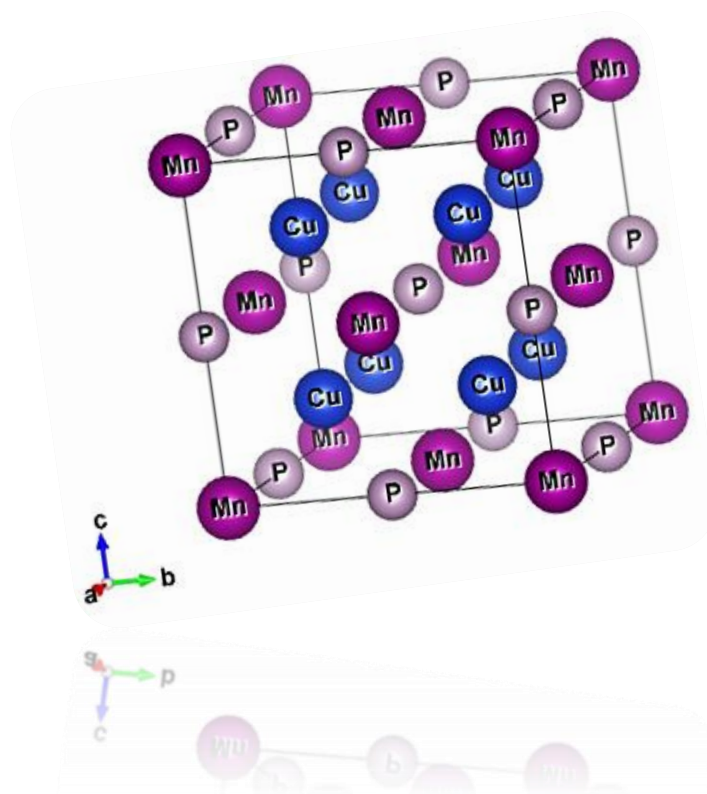
Le composé ternaire *Cu<sub>2</sub>MnP* appartient à la famille des alliages Full-Heusler de type *X<sub>2</sub>YZ*. Il est constitué de deux atomes de cuivre (*Cu*), d'un atome de manganèse (*Mn*) et d'un atome de phosphore (*P*). La présence du manganèse, élément magnétique par excellence, et la nature chimique du phosphore suggèrent que ce composé pourrait posséder un ordre magnétique intéressant. Cette configuration atomique particulière favorise les caractéristiques exceptionnelles du matériau, comme une polarisation de spin élevée, une magnéto-résistance significative et une grande stabilité thermique.

Ce composé à base de cuivre, se caractérise par une structure cristalline cubique à faces centrées (cF<sub>c</sub>). Cette structure, de type L2<sub>1</sub> (similaire à celle du composé Cu<sub>2</sub>MnAl), est particulièrement réputée pour ses caractéristiques physiques attrayantes, surtout dans les domaines de l'électronique de spin et du magnétisme.

Les paramètres structuraux sont les suivants :

- ✓ **Structure** : cubique de type Heusler régulier ( $L2_1$ ).
- ✓ **Groupe d'espace** :  $Fm\bar{3}m$  (n° 225).
- ✓ **Positions atomiques** :
  - **Cu** : « atome1 : (0, 0, 0) » et « atome2 : (1/2, 1/2, 1/2) ».
  - **Mn** : (1/4, 1/4, 1/4).
  - **P** : (3/4, 3/4, 3/4).

Le type de structure abordée dans ce travail est illustré dans la figure (3.1). La construction cristallographique de cette structure cubique a été obtenue en utilisant le module complémentaire de la visualisation des structures XCrystDen [8] implémenté dans le code WIEN2k.



**Figure 3.1** : Structure cristalline du composé de Heusler ternaire  $Cu_2MnX$  ( $X=P$ ), obtenue par la visualisation XCrystDen [8] implémentée dans le code WIEN2k.

### 3.1.2 Objectif et problématique de l'étude de l'alliage $Cu_2MnP$

L'alliage  $Cu_2MnP$  constitue un composé encore peu étudié, en particulier du point de vue **théorique**. Aucun résultat expérimental ou théorique n'est actuellement disponible dans la littérature concernant ses propriétés structurales, électroniques ou magnétiques. Dès lors, l'étude de ce matériau soulève une problématique scientifique importante :

*Le composé  $Cu_2MnP$ , lorsqu'il est cristallisé dans une structure de type Heusler  $L2_1$ , présente-t-il une stabilité structurale suffisante et des propriétés physiques (électroniques et magnétiques) susceptibles d'être exploitées dans des applications fonctionnelles ?*

Pour répondre à cette question, plusieurs objectifs ont été fixés dans le cadre de ce travail :

- *Déterminer les paramètres structuraux optimaux* du composé  $Cu_2MnP$  par des calculs ab-initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation **GGA** pour l'énergie d'échange-corrélation.
- *Analyser la stabilité du matériau*, notamment par le calcul de l'énergie de formation et la vérification de la cohérence structurale dans la phase  $L2_1$ .
- *Étudier la structure électronique* (bandes d'énergie et densité d'états) pour identifier la nature métallique, semi-métallique ou isolante du composé, et évaluer le degré de polarisation de spin éventuel.
- *Calculer les moments magnétiques* des atomes constituants et déterminer la nature des interactions magnétiques au sein de la structure.
- **Comparer les résultats obtenus à ceux de matériaux similaires** déjà décrits dans la littérature (tels que  $Cu_2MnAl$  ou  $Cu_2MnSb$ ) afin de valider la méthodologie et d'apprécier le potentiel fonctionnel du composé  $Cu_2MnP$ .
- Et, en dernière étape, le calcul de la dispersion des phonons sera effectué afin de confirmer la stabilité dynamique du matériau.

Ainsi, cette étude vise non seulement à enrichir les connaissances fondamentales sur les alliages de Heusler contenant du phosphore, mais aussi à identifier de nouveaux matériaux potentiellement utiles pour des applications dans les domaines émergents de la physique des matériaux.

### 3.1.3 Méthodologie de calcul basée sur la méthode FP-LAPW

L'étude des propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage Heusler  $Cu_2MnP$ , a été menée à l'aide de calculs ab-initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour cela, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisée à potentiel total FP-LAPW telle qu'implémentée dans le code Wien2k [9]. L'approximation utilisée durant ces calculs est bien la GGA-PBE [10]. Ce choix permet une meilleure estimation des propriétés structurales et magnétiques que l'approximation locale (LDA), particulièrement dans les systèmes comportant des éléments de transition.

Les fonctions de base, les densités électroniques, et les potentiels sont développées en combinaisons d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques jusqu'à  $l_{max} = 10$ , et en séries de Fourier dans la région interstitielle avec un paramètre de coupure  $RMT * K_{max} = 8$ . Le paramètre  $RMT * K_{max}$  détermine la taille de la base dans la région interstitielle où  $RMT$  est le plus petit rayon muffin-tin et  $K_{max}$  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres. Les critères de convergence sur l'énergie est de l'ordre  $0.1 \text{ mRy}$ . L'énergie de séparation des états de cœur et des états de valence est basée sur  $-7.0 \text{ Ry}$ . L'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec  $1500 \text{ k-points}$  et les rayons Muffin-tin ont été choisis égaux à  $R_{MT} = 2.3 \text{ u.a}$  pour tous les atomes du système.

## 3.2 Les propriétés structurales

La détermination des propriétés structurales constitue une étape fondamentale dans l'étude ab-initio d'un matériau, car elle précède l'évaluation de ses propriétés physiques et chimiques à partir de sa structure atomique à l'échelle microscopique.

Dans ce cadre, l'énergie totale du système a été calculée en fonction du volume de la cellule unitaire, afin d'obtenir les paramètres d'équilibre du réseau (paramètre de maille  $a_0$ ), le module de compressibilité isostatique  $B$ , ainsi que sa dérivée par rapport à la pression  $B'$ .

Les points calculés ont été ajustés en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [11], qui relie l'énergie totale au volume selon la formule suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B_0^i} \left( \frac{(V_0/V)^{B_0^i}}{B_0^i - 1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B_0^i - 1} \quad (3.1)$$

où :

- $E_0$  est l'énergie minimale à l'équilibre,
- $V_0$  est le volume d'équilibre,
- $B_0$  est le module de compressibilité (ou de rigidité),
- $B_0^i$  est la dérivée du module par rapport à la pression.

Avant d'initier les séries de calculs, il est essentiel de vérifier la règle de structure empirique associée aux alliages de Heusler, en particulier en analysant les numéros atomiques des éléments de transition  $X$  et  $Y$  dans le composé  $Cu_2MnP$ .

Cette règle, fréquemment utilisée pour anticiper la stabilité de la phase  $L2_1$ , repose sur le critère suivant :

**Si  $Z(X) > Z(Y)$** , alors la structure **cubique  $L2_1$**  (groupe d'espace **Fm-3m**) est généralement la plus stable et la plus favorable sur le plan thermodynamique [12,13].

Dans le cas de  $Cu_2MnP$ , cette condition est bien satisfaite :

- $Z(Cu) = 29$
- $Z(Mn) = 25$

Ce qui confirme la stabilité attendue de la structure  **$L2_1$  ordonnée**, typique des alliages Full Heusler [14,15].

Les résultats des différentes valeurs du paramètre de maille, du module de compressibilité ainsi que de sa dérivée première, obtenus à l'aide de l'approximation GGA-PBE dans la structure Heusler régulière de type  $L2_1$ , pour les trois états magnétiques : ferromagnétique (**FM**), antiferromagnétique (**AFM**) et non magnétique (**NM**), sont regroupés dans le **Tableau 3.1**.

La variation de l'énergie totale en fonction du volume, pour les trois configurations magnétiques (FM, AFM et NM), de l'alliage  $Cu_2MnP$ , est représentée dans la **Figure 3.2**.

Les résultats obtenus montrent que la configuration ferromagnétique, dans la structure régulière de type  $L2_1$  de l'alliage de Heusler  $\text{Cu}_2\text{MnP}$ , est celle qui présente l'énergie totale la plus faible, et est donc la plus stable. Par conséquent, elle constitue la configuration la plus appropriée pour l'étude de la structure électronique de ce composé.

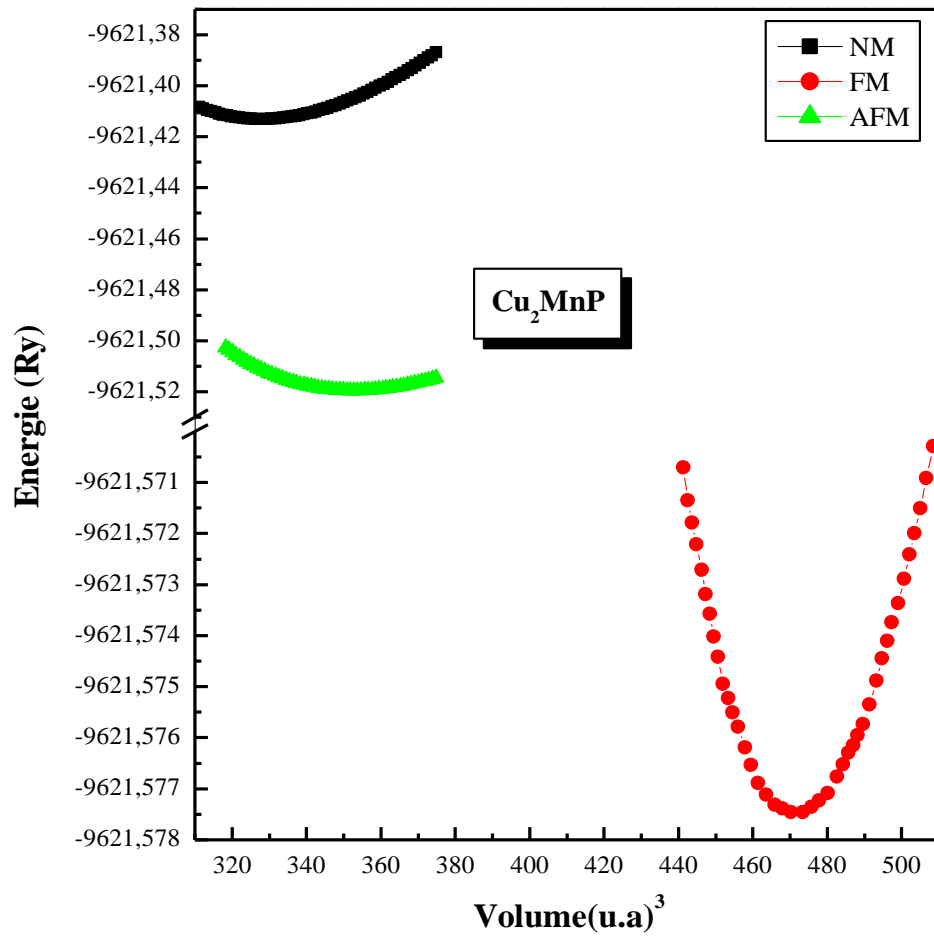
Nous constatons que le module de compressibilité  $B$  est très élevé, ce qui signifie que ce matériau résiste fortement aux déformations sous pression, lui conférant ainsi un caractère rigide et dur.

L'absence actuelle de données expérimentales sur ces propriétés invite cependant à la réalisation d'études complémentaires, qui permettront de confirmer ces prédictions et d'ouvrir de nouvelles perspectives pour l'exploitation de  $\text{Cu}_2\text{MnP}$  dans des domaines technologiques avancés.

| Matériaux                                  | Etats      | $a$ (Å)            | $B_0$ (GPa)         | $B'$               | $E_0$ (Ry)               |
|--|------------|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------------|
| <b><math>\text{Cu}_2\text{MnP}</math></b>  |            |                    |                     |                    |                          |
| Calc.pré                                   | <b>FM</b>  | 5.940              | 114.12              | 4.8626             | <u>-9621.5775</u>        |
|  | <b>AFM</b> | 5.9348             | 119.673             | 5.2266             | -9621.5195               |
|  | <b>NM</b>  | 5.7928             | 148.789             | 6.996              | -9621.4130               |
| <b><math>\text{Cu}_2\text{MnSb}</math></b> |            |                    |                     |                    |                          |
| Autres                                     |            | 6.313 <sup>a</sup> | 96.50 <sup>a</sup>  | 3.905 <sup>a</sup> | -----                    |
|  |            | 6.300 <sup>b</sup> | 95.052 <sup>b</sup> | 4.496 <sup>b</sup> | -21904.6197 <sup>b</sup> |
| Exp  |            | 6.096 <sup>c</sup> |                     |                    |                          |

<sup>a</sup>Ref. [16], <sup>b</sup>Ref. [17], <sup>c</sup>Ref. [18].

**Tableau 3.1** Paramètre de maille  $a_0$  (Å), module de compressibilité  $B$  (GPa), sa première dérivée ( $B'$ ), ainsi que l'énergie minimale  $E_0$  (Ry) de l'alliage de Heusler  $\text{Cu}_2\text{MnP}$  comparés aux données théoriques et expérimentales dans les trois états magnétiques.



**Figure 3.2** : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'alliage de Heusler  $\text{Cu}_2\text{MnP}$  dans les trois différents états : Ferromagnétique ( $FM$ ), Antiferromagnétique ( $AFM$ ) et Non magnétique ( $NM$ ), en utilisant l'approche de la GGA.

### 3.3 Les propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques de l'alliage Heusler  $\text{Cu}_2\text{MnP}$  ont été étudiées à l'aide de la méthode ab initio FP-LAPW, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant l'approximation GGA-PBE. Cette approche permet une évaluation précise des moments magnétiques localisés sur chaque atome, tout en intégrant la contribution interstitielle. Les résultats obtenus, exprimés en magnétons de Bohr ( $\mu_B$ ) par cellule, sont présentés dans le **tableau 3.2**.

Les résultats obtenus permettent de constater que :

- Le moment magnétique total du composé  $\text{Cu}_2\text{MnP}$  a été trouvé non entier, d'une valeur de **4,0148  $\mu_B$** , ce qui est en contradiction avec la règle de Slater-Pauling [19,20], confirmant ainsi le caractère métallique du composé.
- La contribution dominante au moment magnétique total provient principalement de l'atome de manganèse ( $\text{Mn}$ ), avec une contribution légère de l'atome de phosphore ( $\text{P}$ ). Ce comportement est caractéristique de nombreux alliages de Heusler [21]. En effet, selon S.E. Kulkova et al. [22], dans les alliages de type  $\text{Ni}_2\text{MnZ}$  et  $\text{Cu}_2\text{MnZ}$ , le moment magnétique ne dépasse généralement pas celui porté par l'atome de  $\text{Mn}$ , ce dernier étant le principal responsable des propriétés magnétiques de ces composés.
- Les valeurs positives des moments magnétiques associés aux atomes de  $\text{Cu}$  et de  $\text{Mn}$  indiquent un alignement parallèle de leurs spins, contribuant ainsi à l'augmentation du moment magnétique total et confirmant la nature ferromagnétique de l'alliage [20].
- Aucune donnée expérimentale ou théorique antérieure n'est disponible pour permettre une comparaison directe avec les valeurs calculées dans cette étude.

Les résultats semblent indiquer que l'état fondamental magnétique de  $\text{Cu}_2\text{MnP}$  est ferromagnétique ce qui est plutôt commun pour les alliages de Heusler au manganèse. De plus, l'absence de données expérimentales pour  $\text{Cu}_2\text{MnP}$  souligne les déterminants pratiques de la théorie développée dans ce travail qui, par ailleurs, pourrait motiver des études supplémentaires à l'avenir.

| Matériaux                        | $m_{Cu} (\mu_B)$ | $m_{Mn} (\mu_B)$ | $m_Z (\mu_B)$ | $m_{int} (\mu_B)$ | $m_{tot} (\mu_B)$  |
|----------------------------------|------------------|------------------|---------------|-------------------|--------------------|
| <b><i>Cu<sub>2</sub>MnP</i></b>  |                  |                  |               |                   |                    |
| Calc.pré                         | <b>0.0569</b>    | <b>3.7007</b>    | <b>0.2562</b> | <b>0.1441</b>     | <b>4.0148</b>      |
| <b><i>Cu<sub>2</sub>MnSb</i></b> |                  |                  |               |                   |                    |
| Calc.pré                         | 0.0089           | 3.7874           | 0.0085        | 0.1438            | 3.9578             |
| Autres                           | -----            | -----            | -----         | -----             | 3.905 <sup>a</sup> |

<sup>a</sup>Ref. [16].

**Tableau 3.2** Moments magnétiques partiels, interstitiels et total en ( $\mu_B$ ) pour l'alliage de Heusler ***Cu<sub>2</sub>MnP*** en utilisant l'approximation ***GGA***.  
Les données théoriques sont également citées à titre de comparaison

### 3.4 Les propriétés électroniques

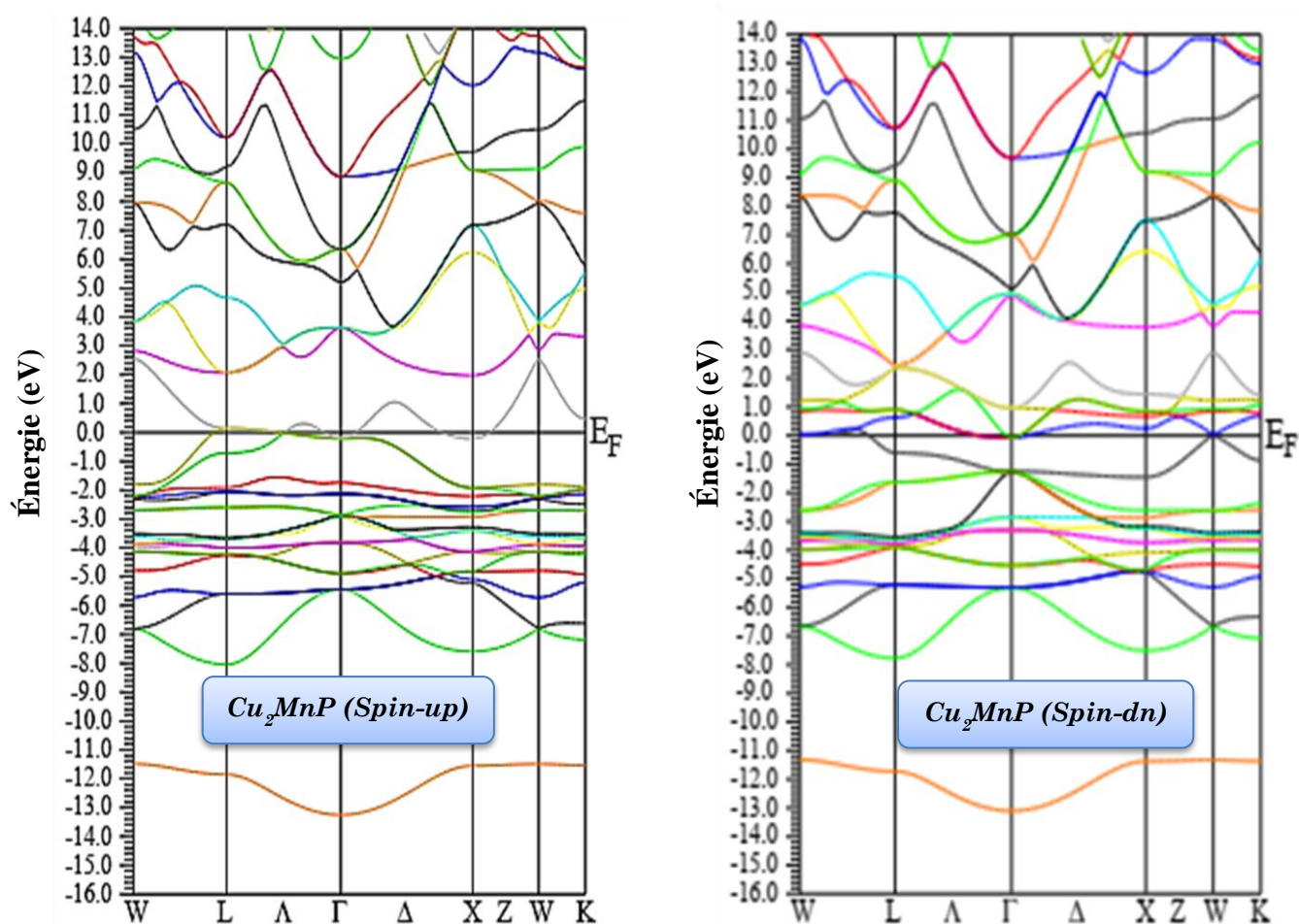
Les propriétés électroniques d'un matériau sont essentielles car elles nous aident à comprendre comment les atomes s'y lient entre eux. Elles englobent, par exemple, la structure de bandes, qui nous renseigne sur la valeur du gap d'énergie, la densité d'états (DOS), qui permet d'identifier la contribution de chaque atome, ainsi que la densité de charge, qui donne des indications sur le type de liaisons présentes dans le cristal.

#### 3.4.1 Structure de bande

Pour étudier le comportement électronique de l'alliage Heusler ***Cu<sub>2</sub>MnP*** à l'état ferromagnétique, nous avons analysé sa structure de bandes en utilisant la méthode GGA-PBE, dans le cadre de la structure ordonnée de type L2<sub>1</sub>.

Les bandes électroniques ont été calculées à une pression de 0 GPa et à une température de 0 K, le long des directions de haute symétrie de la zone de Brillouin. L'analyse a été effectuée séparément pour les électrons de spin majoritaire (spin-up) et de spin minoritaire (spin-down), comme illustré dans la figure 3.3. Dans les diagrammes obtenus, le niveau de Fermi est positionné à 0 eV.

L'analyse des figures révèle un point essentiel : des états électroniques sont présents au niveau de Fermi aussi bien pour les électrons de spin majoritaire (spin-up) que pour ceux de spin minoritaire (spin-down). Ce chevauchement des bandes autour du niveau de Fermi confirme clairement la nature métallique du matériau dans les deux orientations de spin, comme en témoigne l'absence de gap énergétique.



**Figure 3.3:** Structure de bande de l'alliage de Heusler  $\text{Cu}_2\text{MnP}$  dans la structure  $\text{L}_{21}$ , obtenue à l'état ferromagnétique avec spin polarisé, en utilisant l'approximation GGA.

### 3.4.2 Structure Densité d'états électroniques

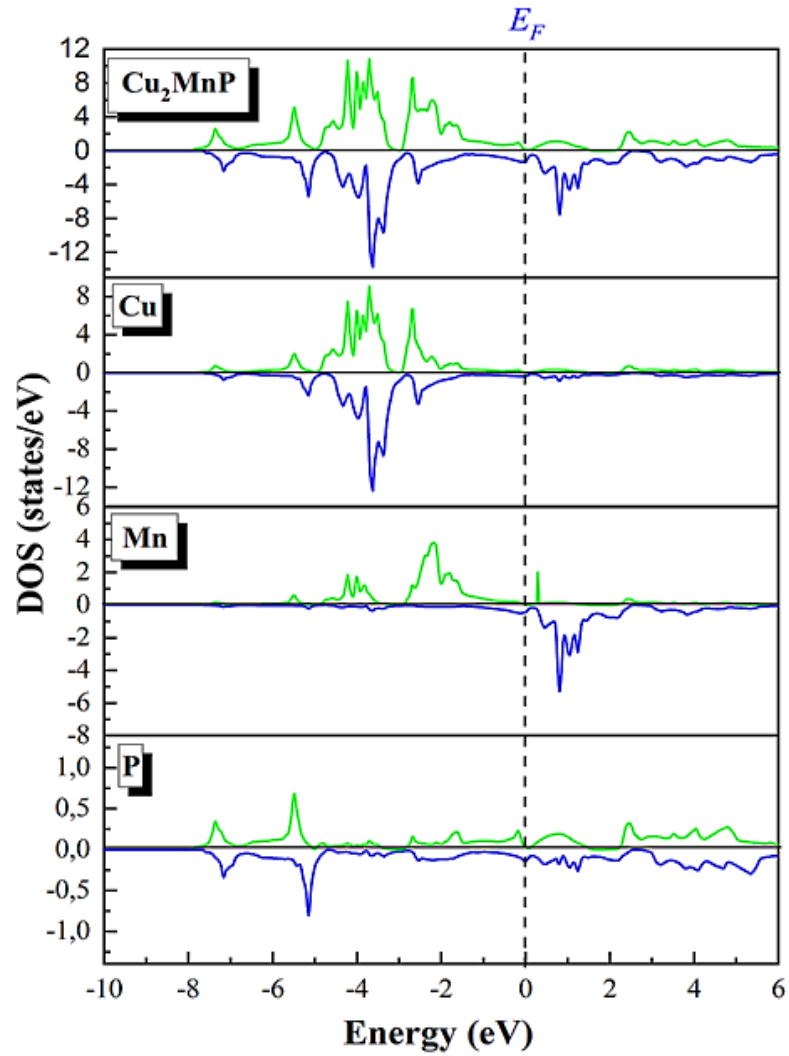
La densité d'états (DOS) décrit la répartition du nombre d'états électroniques en fonction de l'énergie, avec le niveau de Fermi généralement pris comme référence (énergie nulle). Les courbes DOS sont particulièrement utiles, car elles permettent d'identifier visuellement les bandes interdites ainsi que les contributions spécifiques de chaque atome à la densité d'états totale [23]. Cette étude vise à analyser la répartition des électrons à proximité du niveau de Fermi ( $E_F$ ).

Nous avons représenté la densité d'états totale ainsi que la densité d'états partielle de l'alliage Heusler  $Cu_2MnP$ , dans sa structure de type  $L2_1$  et à l'état ferromagnétique.

Selon la figure 3.4, on constate que :

- ✓ les deux états de spin, majoritaire (spin-up) et minoritaires (spin-down), présentent un caractère métallique. Par ailleurs, le caractère magnétique du matériau est clairement mis en évidence par l'antisymétrie observée entre les densités d'états des deux orientations de spin.
- ✓ La contribution des états  $s$  du phosphore  $P$  se manifeste dans une zone basse de la bande de valence, typiquement en dessous de -6 eV.
- ✓ Entre -5 eV et 0 eV, la bande de valence est dominée par les états  $d$  des atomes de cuivre ( $Cu$ ) et de manganèse ( $Mn$ ).
- ✓ Une contribution significative des états  $3d$  du cuivre ( $Cu$ ) est observée dans la région comprise entre -4 eV et -2 eV, selon les PDOS de l'alliage.
- ✓ Au-dessus du niveau de Fermi, c'est-à-dire dans la bande de conduction, seule une contribution notable des états électroniques du manganèse ( $Mn$ ) est observée, ce qui indique que cet élément joue un rôle clé dans la conduction électronique de l'alliage.

Ces résultats établissent que le composé  $Cu_2MnP$  présente une structure électronique favorable pour les applications en spintronique, un domaine où les caractéristiques électroniques et magnétiques sont profondément interconnectées et exploitables dans des dispositifs utilisant le spin.



**Figure 3.4:** Densité d'états totale et partielle de l'alliage de Heusler  $\text{Cu}_2\text{MnP}$  à l'état ferromagnétique ( $FM$ ) en utilisant l'approximation **GGA-PBE** avec polarisation de spin.

## 3.5 Les propriétés dynamiques

### 3.5.1 Introduction

Dans un solide cristallin, les atomes occupent des positions d'équilibre bien définies, mais ils ne sont jamais parfaitement immobiles. Sous l'effet de l'agitation thermique et des principes de la mécanique quantique, ils subissent des oscillations autour de leurs positions moyennes. Ce comportement vibratoire collectif constitue ce que l'on appelle les *propriétés dynamiques du solide*. Ces vibrations influencent directement de nombreuses propriétés macroscopiques, telles que la capacité calorifique, la conduction thermique, la stabilité structurale, ou encore les interactions électron-phonon [24,25].

Sur le plan quantique, ces vibrations sont décrites en termes de **phonons**, qui sont les quanta d'énergie associés aux modes normaux de vibration du réseau cristallin. Un phonon représente ainsi la plus petite quantité d'énergie que peut posséder une vibration collective dans le matériau, à l'image du photon pour les ondes électromagnétiques. L'énergie d'un phonon est donnée par  $\hbar\omega$ , où  $\omega$  est la fréquence du mode et  $\hbar$  la constante de Planck réduite [26]. Dans la courbe de dispersion des phonons, on distingue généralement deux types de branches : **acoustiques** et **optiques**.

- ★ Les *modes acoustiques* correspondent à des vibrations dans lesquelles les atomes d'une même cellule unité oscillent **en phase**, ce qui permet la propagation des ondes sonores dans les solides.
- ★ Les *modes optiques*, dans lesquels les atomes vibrent **en opposition de phase**, interagissant notamment avec les ondes infrarouges et Raman [27,28].

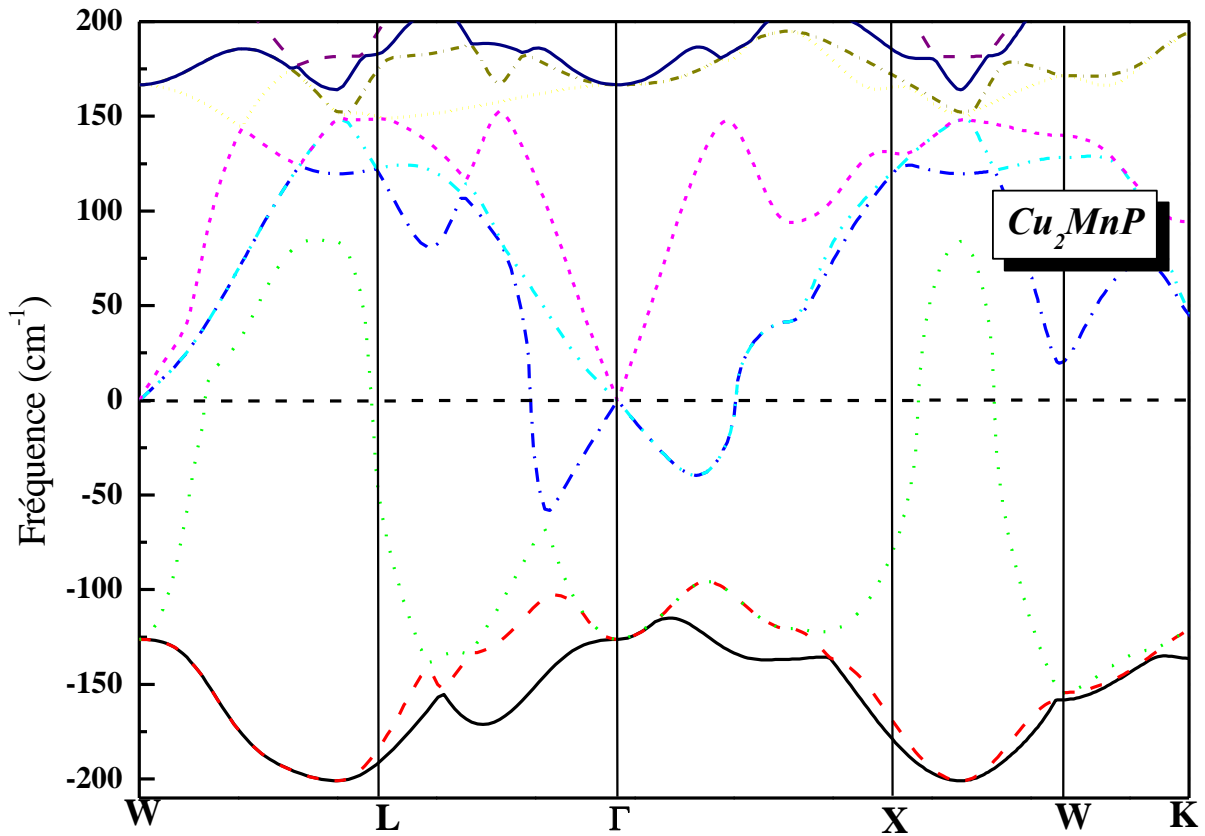
### 3.5.2 Propriétés vibrationnelles de l'alliage $Cu_2MnP$ : spectre phononique et stabilité dynamique

Les propriétés dynamiques ont été calculées en appliquant la théorie de la fonctionnelle de la densité perturbée (DFPT), une approche ab-initio dérivée de la DFT, spécifiquement développée pour le calcul des propriétés phononiques des matériaux. Un maillage de Monkhorst-Pack de  $4 \times 4 \times 4$  points  $k$  a été utilisé pour ces calculs.

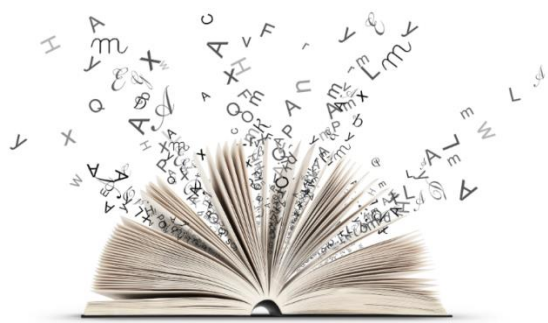
Sur cette base, nous avons tracé la courbe de dispersion des phonons de l'alliage Full Heusler  $\text{Cu}_2\text{MnP}$  dans la structure  $L2_1$ , à l'état fondamental, le long des directions de haute symétrie de la zone de Brillouin, comme illustré à la figure 3.5.

L'apparition de branches à fréquences négatives (mode imaginaire) est observée, ce qui indique une instabilité dynamique de notre composé  $\text{Cu}_2\text{MnP}$  dans la configuration cristalline considérée. Cette instabilité signifie que la structure cristalline  $L2_1$ , bien qu'acceptable d'un point de vue géométrique et conforme aux règles classiques des alliages de Heusler, ne représente pas l'état stable du composé  $\text{Cu}_2\text{MnP}$  à température nulle ( $T = 0$  K).

Autrement dit, **la règle de structure n'est pas systématiquement vérifiée** : ce composé peut préférer une autre configuration cristalline ou présenter une distorsion spontanée pour atteindre un état d'énergie plus bas. Cette observation met en évidence la nécessité de *valider les hypothèses structurales par des tests de stabilité dynamique*, et non de se limiter aux seules considérations symétriques ou empiriques.



**Figure 3.5:** Courbe de dispersion des phonons pour l'alliage  $Cu_2MnP$  dans la structure régulière de type  $L2_1$  à l'état ferromagnétique ( $FM$ ), le long des directions haute symétrie de la zone de Brillouin.



## ***BIBLIOGRAPHIE***

- [1] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). *Inhomogeneous Electron Gas*. *Physical Review*, **136**, B864
- [2] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. *Physical Review Letters*, **77**, 3865.
- [3] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K. H., Kvasnicka, D., & Luitz, J. (2001). WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Vienna University of Technology.
- [4] Graf, T., Felser, C., & Parkin, S. S. P. (2011). *Simple rules for the understanding of Heusler compounds*. *Progress in Solid State Chemistry*, **39**, 1–50.
- [5] Kübler, J., Williams, A. R., & Sommers, C. B. (1983). Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys. *Physical Review B*, **28**, 1745.
- [6] Felser, C., Wollmann, L., Chadov, S., Fecher, G. H., & Parkin, S. S. P. (2015). *Basics and prospective of magnetic Heusler compounds*. *APL Materials*, **3**, 041518.
- [7] Žutić, I., Fabian, J., & Das Sarma, S. (2004). *Spintronics: Fundamentals and applications*. *Reviews of Modern Physics*, **76**, 323.
- [8] Kokalj, A., *J. Mol. Graphics Modelling*, **1999**, *17*, 176--179. Code available from <http://www.xcrysden.org/>
- [9] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., & Luitz, J. (2001). *WIEN2k: An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Vienna University of Technology.
- [10] Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996). *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. *Phys. Rev. Lett.*, **77**(18), 3865.
- [11] Murnaghan, F. D. *The compressibility of media under extreme pressures*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, Vol. 30, pp. 244–247, 1944.

- 
- [12] Galanakis, I., P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. (2002). Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys. *Physical Review B*, 66(17), 174429.
- [13] Kübler, J., Williams, A. R., & Sommers, C. B. (1983). Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys. *Physical Review B*, 28(4), 1745–1755.
- [14] Graf, T., Felser, C., & Parkin, S. S. P. (2011). Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in Solid State Chemistry*, 39(1), 1–50.
- [15] Wollmann, L., Chadov, S., Kübler, J., & Felser, C. (2015). Magnetism in cubic manganese-rich Heusler compounds. *Physical Review B*, 92(6), 064417.
- [16] Uğur, Ş., Ulusu, M. Sc. E. *Scientific Proceedings XII International Congress “MACHINES, TECHNOLOGIES, MATERIALS”*, ISSN 1310-3946, 2 (2015) 114-115.
- [17] Benichou, B., Z. Nabi, B. Bouabdallah and H. Bouchenafa, *Revista Mexicana de Física*, 64 (2), 135–140, 2018.
- [18] Oxley, D. P., Tebble, R.S., and Williams Levingston, K. C. *J. Appl. Phys.* 34 (1963).
- [19] Slater, J., *JC Slater, Phys. Rev.* 49, 537 (1936). *Phys. Rev.*, 1936. **49**: p. 537.
- [20] L. Pauling, *Phys. Rev.* 54, 899 (1938). *Phys. Rev.*, 1938. **54**: p. 899.
- [21] H. C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser., *J Phys D Appl Phys.*, **40**, 6 (2006) 1507-1523.
- [22] S.E. Kulkova, S.V. Eremeev, T. Kakeshita, S.S. Kulkov, E. Gennadiy, *Materials Transactions.*, **47**, No. 3 (2006) 599 - 606.
- [23] C.D. Gelatt Jr., A.R. Williams , V.L. Moruzzi , *Phys. Rev. B* 27 (1983) 2005.
- [24] Ashcroft, N. W., & Mermin, N. D. *Solid State Physics*. Saunders College (1976).
- [25] Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed., Wiley (2005).
- [26] Ziman, J. M. *Principles of the Theory of Solids*. Cambridge University Press (1972).
- [27] Born, M., & Huang, K. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford University Press (1954).
- [28] Yu, P. Y., & Cardona, M. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, Springer (2010).

# CONCLUSION



# GÉNÉRALE

*« En science, il n'y a que de la physique ; tout le reste, c'est de la philatélie. »  
-Niels Bohr-*

Les alliages de Heusler conservent un intérêt majeur en raison de leurs caractéristiques physiques remarquables, notamment dans le domaine de la spintronique et des technologies informationnelles. Dans cette étude, nous nous sommes concentrés sur l'examen théorique de l'alliage Heusler  $Cu_2MnP$ . Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), nous avons utilisé la méthode ab-initio des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), qui intègre l'approximation GGA-PBE.

Nous avons réalisé des calculs relatifs aux propriétés structurales (paramètre de réseau, module d'incompressibilité, dérivée), électroniques (structure de bande, densité d'états et de charges) et magnétiques (moment magnétique global et local) ainsi que les propriétés dynamiques (les phonons) du  $Cu_2MnP$  dans la configuration cubique régulière  $L2_1$ .

Ce composé possède un aspect technologique grâce à son comportement magnétique remarquable, le qualifiant pour des utilisations en spintronique.

Les principaux résultats sont résumés comme suit :

- ✓ L'analyse de l'énergie globale en fonction du volume, réalisée pour différentes configurations magnétiques (FM, AFM et NM), révèle que la phase ferromagnétique présente la plus grande stabilité énergétique pour  $Cu_2MnP$ .

- ✓ L'origine du magnétisme dans notre alliage de Heusler provient principalement du métal de transition **Mn**, avec une contribution légère de l'atome **P**.
- ✓ Les atomes de cuivre (**Cu**), bien que moins magnétiques, renforcent le magnétisme global par une polarisation alignée positivement, ce qui renforce le moment magnétique total.
- ✓ La structure de bande de l'alliage de Heusler **Cu<sub>2</sub>MnP** indique un comportement métallique pour les deux orientations de spin, comme le démontre la valeur non entière du moment magnétique global.
- ✓ L'analyse des densités d'états globales et partielles (**DOS**) confirme les observations électroniques, mettant en évidence la caractéristique métallique pour les états de spin majoritaires (spin-up) et minoritaires (spin-down).
- ✓ Le matériau possède aussi une caractéristique magnétique bien établie, à cause de l'antisymétrie prononcée entre les deux orientations de spin.
- ✓ L'étude dynamique de ce composé, à travers le calcul des phonons, montre la présence de fréquences négatives (ou modes imaginaires), ce qui confirme son instabilité dynamique dans la structure régulière de type **L2<sub>1</sub>**.
- ✓ Les calculs de phonons révèlent que la règle **Z (X) > Z (Y)**, n'est pas une condition nécessaire à la stabilité dynamique des alliages de Heusler dans une structure donnée. Seule une étude approfondie des propriétés dynamiques permet de trancher sur la stabilité réelle d'un alliage donné.

Actuellement, il n'existe aucun résultat expérimental concernant le **Cu<sub>2</sub>MnP**. Cependant, les informations tirées de cette recherche pourraient servir de fondement utile pour des recherches expérimentales à venir. **Cu<sub>2</sub>MnP**, avec ses caractéristiques électroniques et magnétiques et dynamiques stimulantes, se présente comme un prétendant potentiel pour des usages en spintronique, y compris dans l'amélioration d'appareils magnétiques de haute performance.

## *PERSPECTIVES*

Ces résultats théoriques établissent une base solide pour guider les futures études expérimentales sur ces alliages Heusler à base de cuivre  $Cu_2MnX$ . Ils présentent également des perspectives intéressantes pour l'étude de diverses compositions et variations de ces systèmes, dans le but de développer de nouveaux matériaux ayant des caractéristiques magnétiques et électroniques. À titre d'exemple :

- ★ L'analyse des propriétés thermodynamiques, thermiques et optiques, ainsi que la prédiction de l'évolution en fonction de la pression et de la température, permet d'estimer des grandeurs clés comme la température de Curie.
  
- ★ L'étude d'autres propriétés physique telles que les propriétés élastiques et optiques.

## RÉSUMÉ

Dans ce travail, nous avons présenté une étude théorique des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et dynamiques de l'alliage de Heusler  $Cu_2MnP$ . L'objectif principal de cette étude est d'investiguer plusieurs paramètres physiques tels que le paramètre de maille à l'équilibre, le module de compressibilité, la densité d'états, la structure de bande électronique, le moment magnétique ainsi que les propriétés dynamiques à travers l'analyse des phonons. Les calculs ont été réalisés en utilisant la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code WIEN2k, dans le cadre général de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec l'approximation du gradient généralisé (GGA). L'étude de la courbe de dispersion des phonons permet de vérifier la stabilité dynamique de la structure cristalline et d'évaluer les interactions vibratoires. Les résultats indiquent que l'alliage  $Cu_2MnP$  est un ferromagnétique métallique, mais présente une instabilité dynamique, suggérant une possible métastabilité ou une transformation structurale à basse température.

**Mots clefs :** Spintronique, ab-initio, DFT, alliage Heusler.

## ABSTRACT

In this work, we presented a theoretical study of the structural, electronic, magnetic, and dynamic properties of the Heusler alloy  $Cu_2MnP$ . The main objective of this study is to investigate several physical parameters such as the equilibrium lattice parameter, bulk modulus, density of states, electronic band structure, magnetic moment, and dynamic properties through phonon analysis. Calculations were performed using the FP-LAPW method, as implemented in the WIEN2k code, within the general framework of density functional theory (DFT), employing the generalized gradient approximation (GGA). The phonon dispersion curves were analyzed to assess the dynamic stability of the crystal structure and to evaluate vibrational interactions. The results indicate that  $Cu_2MnP$  exhibits a ferromagnetic metallic character but shows dynamic instability, suggesting that the considered structure may be metastable or subject to a structural phase transition at low temperatures.

**Keywords:** Spintronic, ab-initio, DFT, alloys Heusler.

## ملخص

في هذا العمل قدمنا دراسة نظرية حول الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية والديناميكية لسبيكة  $Cu_2MnP$  من نوع Heusler. الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو التحقيق في عدة معايير فيزيائية مثل ثابت الشبكة عند التوازن، معامل الانضغاط، كثافة الحالات، تركيب الحزمة الإلكترونية، العزم المغناطيسي، بالإضافة إلى الخصائص الديناميكية من خلال تحليل الفونونات. طريقة الحساب المستخدمة هي طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً و الكمون الكامل FP-LAPW المدمجة في برنامج WIEN2K. وذلك في إطار نظرية الدالية للكثافة (DFT). باستخدام تقريب كثافة التدرج المعمم (GGA). يتيح تحليل منحنيات تشتت الفونونات التحقق من الاستقرار الديناميكي للبنية البلورية وتقييم التفاعلات الاهتزازية. وتشير النتائج إلى أن السبيكة  $Cu_2MnP$  تُظهر سلوكاً معدنياً مغناطيسياً (فرومغناطيسياً)، لكنها تعاني من عدم استقرار ديناميكي، مما قد يشير إلى أن البنية المدروسة في حالة شبه مستقرة أو معرضة لتحول بنيوي عند درجات حرارة منخفضة.

**الكلمات المفتاحية:** الإلكترونيات، DFT، ab-initio، السبائك.