



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 محمد الحميد بن باديس - مستغانم  
Université Abdel Hamid Ben Badis – Mostaganem  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
Faculté des Sciences et de la Technologie



N° d'ordre : M2...../GPM/2021

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés  
Option: Génie des procédés des matériaux

### *Propriétés structurales, électromagnétiques et élastiques de l'alliage Heusler quaternaire CoFeHfAs*

Présenté par:

1. Rahmouni Houria
2. Zbalah Kheira

Soutenu le 28/06/ 2021 devant le jury composé de:

<b>Président :</b>	Chouaih AEK	<b>Grade</b>	Professeur	<b>U -Mostaganem</b>
<b>Encadrante :</b>	Bendahma Fatima	<b>Grade</b>	MCA	<b>U - Mostaganem</b>
<b>Examinatrice:</b>	Benatmanne Saadiya	<b>Grade</b>	MCA	<b>U - Mostaganem</b>
<b>Examinatrice:</b>	Ziane Samira	<b>Grade</b>	MCA	<b>U - Mostaganem</b>
<b>Invitée:</b>	Dib Hanae	<b>Grade</b>	MCB	<b>U - Mostaganem</b>

Année Universitaire : 2020 / 2021

## Remerciements

*Ce mémoire de Master a été réalisé au laboratoire « Technologie et propriétés des solides » (TPS), Département de Génie des procédés, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.*

*Nous exprimons toute notre gratitude et notre profonde reconnaissance à notre encadrante Madame **Bendahma Fatima**, Maître de conférences à l'université de Mostaganem. Nous sommes particulièrement honorées par la présence de monsieur **Chouaih Abdelkader**, professeur à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem qui a bien accepté de présider ce jury de mémoire. Nos vifs remerciements s'adressent à mesdames **Benatmane Saadiya, Ziane Samira et Dib Hanae** Maîtres de conférences à l'université de Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem pour avoir bien voulu faire partis du jury et d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

## Dédicaces

*Je dédie ce travail :*

*A mes chers parents, ma mère et mon père pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs encouragements.*

*A mes sœurs et mon frère*

*A mes très chers amis*

*A tous ceux qui m'aiment*

*A tous ce que j'aime*

*A tous ceux qui m'ont aidé de loin où de près à ce travail.*

*Houria.*

## Dédicaces

*Je dédie ce travail :*

*A mes chers parents, ma mère et mon père pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs encouragements.*

*A mes sœurs et mon frère*

*A mes très chers amis*

*A tous ceux qui m'aiment*

*A tous ce que j'aime*

*A tous ceux qui m'ont aidé de loin où de près à ce travail.*

*Kheira.*

## **Résumé**

Nous avons étudié le matériau quaternaire Heusler en utilisant la méthode des ondes planes à potentiel complet linéarisé augmenté (FP-LAPW) basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2k, pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques du composé CoFeHfAs. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation de gradient généralisé (GGA). Pour confirmer la stabilité de ce composé, les constantes élastiques ( $C_{ij}$ ) sont calculées à l'aide de la méthode contrainte – déformation. Les résultats obtenus montrent que le CoFeHfAs est ferromagnétique métallique (FM), ductile et anisotrope.

**Mots-clés:** Heusler, ferromagnétique métallique (FM), approximation du gradient généralisé (GGA), propriété élastique.

## **Abstract**

We studied quaternary Heusler material using the method of plane waves full potential linearized augmented (FP- LAPW) based on density functional theory (DFT) implemented in the WIEN2k code, to determine the structural, electronic, magnetic and elastic properties of CoFeHfAs compound. The exchange and correlation potential is treated by the generalized gradient approximation (GGA). To further confirm the stability of this compound, the elastic constants ( $C_{ij}$ ) are calculated using the stress–strain method. The results obtained show that CoFeHfAs is ferromagnetic metallic (FM), ductile and anisotropic.

**Keywords:** Heusler, ferromagnetic metallic (FM), generalized gradient approximation (GGA), elastic property.

## ملخص

لقد درسنا مادة quaterner Heusler باستخدام طريقة الموجات المستوية الكاملة المعززة الخطية المحتملة (FP-LAPW) بناءً على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المطبقة في كود WIEN2k، لتحديد الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية والمرنة لمركب CoFeHfAs. يتم التعامل مع إمكانات التبادل والارتباط من خلال تقريب التدرج المعمم (GGA). لتأكيد ثبات هذا المركب بشكل أكبر، تم حساب الثوابت المرنة (C<sub>ij</sub>) باستخدام طريقة الإجهاد والانفعال. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن CoFeHfAs عبارة عن فلز مغناطيسي حديدي (FM)، مطيل ومتباين الخواص.

**الكلمات المفتاحية:** Heusler، فلز مغناطيسي حديدي (FM)، تقريب التدرج المعمم (GGA)، الخاصية المرنة.

# *Sommaire*

Remerciements.....	i
Dédicaces .....	ii
Résumé.....	iii
Sommaire .....	iv
Introduction générale.....	1
Références .....	2

## *Chapitre I*

### *Alliages Heusler*

I.1 Introduction.....	4
I. 2Alliages Heusler .....	4
I.3 Types des alliages Heusler.....	4
I.3. 1 Alliages demi-Heusler (Half-Heusler).....	4
I. 3. 2 Alliages Heusler complet (Full-Heusler).....	4
I. 3. 3 Alliages Heusler quaternaire (Quaterner -Heusler).....	6
I.4 Structure cristalline .....	6
I.4.1 Demi-Heusler « Half-Heusler » .....	6
I.4.2 Heusler complet « Full-Heusler » .....	7
I.4.3 Heusler quaternaire « Quaterner-Heusler » .....	8
I. 5 Procédés de synthèse des Heusler.....	8
I.6 Applications des Heusler .....	9
Références .....	10

## *Chapitre II*

### *Méthodes de calcul*

<b>II.1 Introduction .....</b>	<b>12</b>
<b>II.2 Equation de Schrödinger .....</b>	<b>12</b>
<b>II.3 Approximation de Born Oppenheimer .....</b>	<b>13</b>
<b>II.4 Approximation de Hartree et de Hartree-Fock.....</b>	<b>13</b>
<b>II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....</b>	<b>14</b>
<b>II.5.1 Modèle de Thomas-Fermi.....</b>	<b>14</b>
<b>II.5.2 Equations de Kohn-Sham.....</b>	<b>14</b>
<b>II.5.3 Approximation du gradient généralisé (GGA).....</b>	<b>15</b>
<b>Références .....</b>	<b>17</b>

## *Chapitre III*

### *Résultats et discussions*

<b>III.1 Introduction .....</b>	<b>19</b>
<b>III.2 Propriétés structurales .....</b>	<b>19</b>
<b>III.3 Propriétés électroniques.....</b>	<b>20</b>
<b>III.3.1 Structure de bandes.....</b>	<b>21</b>
<b>III.3.2 Densité d'états (DOS) .....</b>	<b>21</b>
<b>III.4 Propriétés magnétiques.....</b>	<b>23</b>
<b>III.5 Propriétés élastiques.....</b>	<b>23</b>
<b>Références .....</b>	<b>25</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>26</b>



## **Introduction Générale**

Les alliages Heusler sont une catégorie particulière de composés intermétalliques nommés d'après Friedrich Heusler en 1903 [1]. Grâce aux progrès enregistrés dans la croissance d'hétéro structures par épitaxie et la compréhension de la physique des solides, les composés Heuslers ont suscité un intérêt considérable à la fois théorique et expérimental en raison de leurs propriétés physiques ambitieuses qui leurs permettent de les utiliser pour des applications de spintroniques [2], thermodynamiques [3] et magnétiques [4].

Récemment, beaucoup d'efforts ont été faits pour étudier les alliages Heuslers et plus précisément les alliages Heuslers quaternaires qui sont obtenue en remplaçant l'un des atomes X dans la stoechiométrie  $X_2YZ$  par un autre atome  $X'$  sous la formule chimique  $XX'YZ$ , où X,  $X'$ , et Y sont des métaux de transition et Z est un élément sp. Ces alliages se cristallisent sous la structure de LiMgPbSb-type connue sous le nom de Y-type (L21) avec le groupe d'espace F-43m [5]. La valence de site  $X'$  est inférieure à la valence des atomes X, et la valence de Y est inférieure à la valence des deux atomes X et  $X'$  [6].

Aujourd'hui, les méthodes ab-initio sont devenues un outil de base pour le calcul des propriétés des systèmes complexes, elles ont pu remplacer des expériences très coûteuses ou très dangereuses. Dans ce contexte, l'utilisation du code Wien2k qui repose sur un traitement trous électrons du matériau et constitue un logiciel complet pour le calcul des propriétés structurales, électromagnétiques et élastiques du l'alliage Heusler quaterner CoFeHfAs.

Ce travail est structuré comme suit:

- Dans le premier chapitre, nous présentons les alliages Heuslers.
- Le second chapitre est consacré à une présentation des principales méthodes de calcul.
- Le troisième chapitre regroupe les résultats trouvés.

Finalement, une conclusion générale récapitulera l'essentiel des points abordés et liste les résultats les plus marquants, tout en proposant des voies d'explorations futures.

## **Références**

- [1] F.Heusler, W.Starck, E.Haupt, Verh DPG 5: 220 (1903).
- [2] I.Galanakis, P.Mavropoulos, P.H.Dederichs, J.Phys. D.Appl. Phys. 39: 765 (2006).
- [3] V.A.Dinh, K.Sato, H.K.Yoshida, J Supercond Nov Magn 23: 75 (2010).
- [4] Lihong Huang, et al, Recent progress in half-Heusler thermoelectric materials, Materials Research Bulletin, 76 : 107-112 (2016).
- [5] J.Drews, U.Eberz and H.Schuster, J. Less-Common Met, 116, pp. 271-278 (1986).
- [6] X.Dai, G.Liu, G.H.Fecher, C.Felser, Y.Li and H. Liu, J.Appl.Phys, 105, pp. 07E90(1- 4) (2009).

# ***Chapitre I***

***Alliages Heusler***

## I.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'introduire le contexte dans lequel le mémoire se s'inscrit. Tout d'abord, on a débuté par l'historique des alliages Heusler. Ensuite, les différentes classes avec leurs structures cristallines de ces composés sont présentées. Finalement, les principales applications qui utilisent des matériaux magnétiques sont données.

## I. 2Alliages Heusler

Tout a commencé en 1903 avec l'historique découvert de Fritz Heusler, où un alliage avec une formule de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  est trouvé comme un matériau ferromagnétique, bien qu'aucun de ces éléments constitutifs ne soit un matériau magnétique [1]. C'est la naissance d'une nouvelle classe des matériaux des plus passionnants. Cette classe de matériaux comprend actuellement une grande collection avec plus de 1000 composés, connus sous le nom composés ou alliages Heusler. Une première classe est constituée avec des matériaux ternaires semiconducteurs ou métalliques avec une stoechiométrie de type 1:1:1 (connus sous le nom demi-Heusler "Half-Heusler"), et une autre classe de type 2:1:1 (connus sous le nom "Full-Heusler").

## I.3 Types des alliages Heusler

### I.3. 1 Alliages demi-Heusler (Half-Heusler)

Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ; en 1983, Groot et ses collaborateurs [2] ont découvert un alliage demi-Heusler de type NiMnSb [3]. Ces alliages peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique. Le choix de position atomique pour les éléments X, Y et Z ne peut pas être directement dérivé de cette nomenclature parce que souvent de mauvaises positions utilisés dans les modèles mènent à de mauvais résultats.

### I. 3. 2 Alliages Heusler complet (Full-Heusler)

Les alliages de cette famille sont décrits par la formule  $\text{X}_2\text{YZ}$ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément principal du groupe s-p (figure I.1).

**Composés Heusler  $XX'YZ$**

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

Figure I.1: Répartition des éléments composants les alliages Heuslers.

Selon les sites atomiques occupés par les atomes X, Y et Z dans la maille élémentaire, l'alliage peut adopter différentes structures avec un désordre atomique (Figure I. 2).

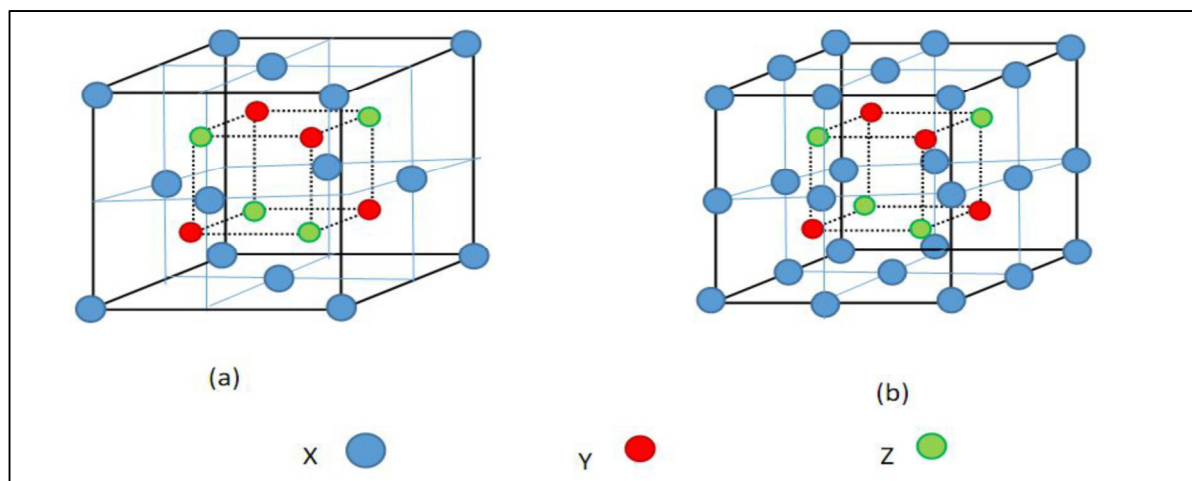


Figure I.2: Structure cristalline de Half Heusler XYZ (a) et d'alliage Full Heusler  $X_2YZ$  (b)

### I.3.3 Alliages Heusler quaternaire (Quaterner -Heusler)

Une nouvelle série d'alliages Heuslers quaternaires qui sont composés de 4 atomes différents avec une stoechiométrie de type 1:1:1:1, ces derniers peuvent être obtenue en remplaçant l'un des atomes X dans la formule  $X_2YZ$  par un autre atome  $X'$ .

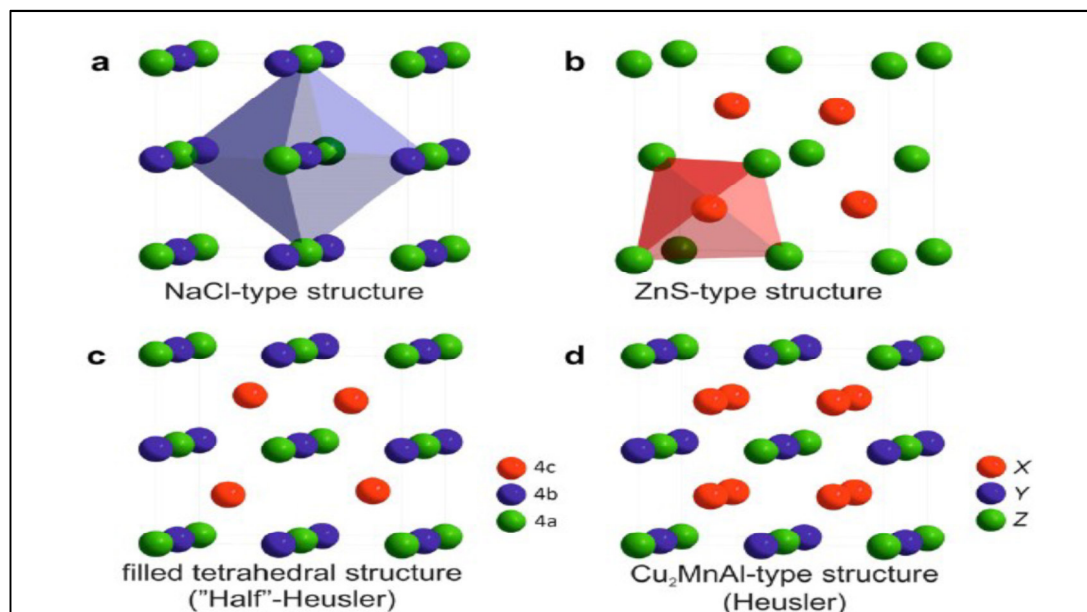
## I.4 Structure cristalline

### I.4.1 Demi-Heusler « Half-Heusler »

La première famille est celle des alliages demi-Heusler ou la formule générale XYZ et cristallisent selon une structure cubique non Centro-symétrique (groupe spatial no. 216, F43m C1B), qui est un système ternaire de structure  $CaF_2$  et peut être déduit de la structure tétraédriques de type ZnS en remplissant les sites du réseau octaédriques (Figure I.3).

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

trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure telle que résumés dans le Tableau I.1.



**Figure I.3:** (a) la structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d)

**Tableau .1** : Différents type d'occupations dans la structure de type  $C1_b$ .

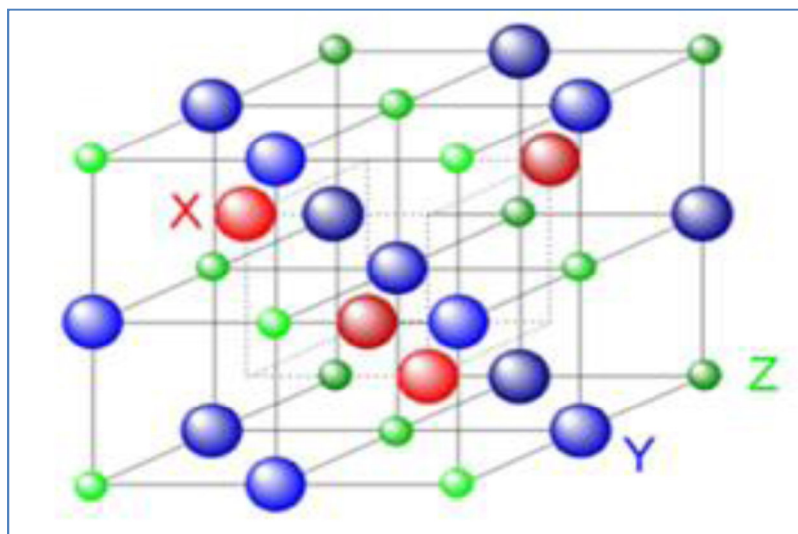
	4a (0,0, 0)	4b (1/2,1/2,1/2)	4c (1/4,1/4,1/4)
Type I	X	Y	Z
Type II	Z	X	X
Type III	Y	Z	Y

La structure demi-Heusler peut être considérée comme un sous-réseau ZnS (positions de Wyckoff (4a et 4c) ou les sites octaédriques (4b) sont occupés.

#### I.4.2 Heusler complet « Full-Heusler »

La deuxième famille  $X_2YZ$  qui cristallisent dans le groupe d'espace cubique Fm-3m (groupe d'espace N° 225) avec  $Cu_2MnAl$  (L21) comme prototype [5]. Les atomes X occupent la position 8c (1/4, 1/4, 1/4), les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2), respectivement. Cette structure se compose de quatre sous-réseaux cfc interpénètrents, deux sont occupés par l'atome X. Une structure de type rock salt est formée par les éléments les moins et les plus électropositifs (atomes Y et Z).

En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments ont les coordonnées octaédriques. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome X. Cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende. La Figure I.4 montre l'arrangement parfait des atomes dans cette structure:



**Figure I. 4:** Schémas représentatifs des mailles cubiques : Full-Heusler.

### I.4.3 Heusler quaternaire « Quaterner-Heusler »

La structure Y-type ( $\text{LiMgPbSb}$ ) peut être illustrée selon la figure I. 5.

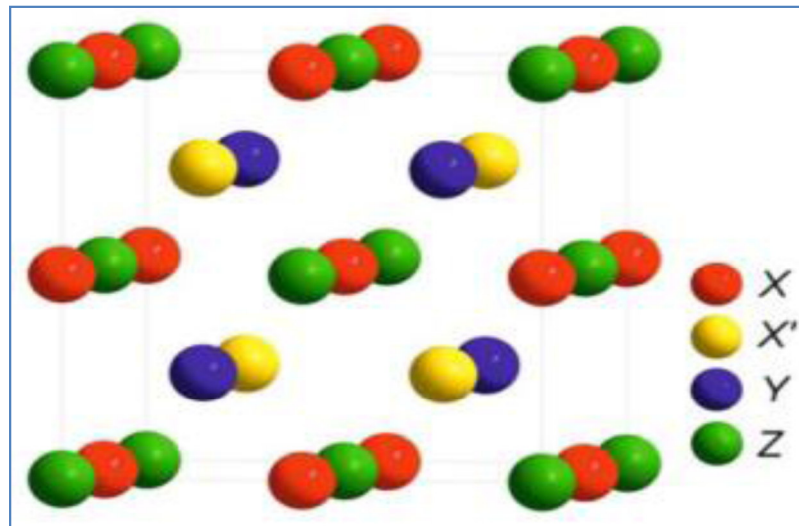


Figure I.5: Structure de l'alliage Heusler quaternaire ( $\text{LiMgPdSn}$ ).

### I. 5 Procédés de synthèse des Heusler

La méthode « Spark Plasma Sintering » SPS ou littéralement « frittage plasma par étincelage » est la plus utilisée pour la synthèse des alliages Heusler [6]. Cette méthode consiste à faire passer un courant continu pulsé très intense à travers une poudre contenant les éléments en question afin d'utiliser la dissipation thermique pour chauffer très rapidement la poudre (l'effet Joule). (Figure I.6). Dans la pratique, les poudres ou éventuellement les nano-poudres, généralement en graphite, sont enfermées dans un container de forme cylindrique. Deux pistons permettent d'appliquer simultanément une forte pression



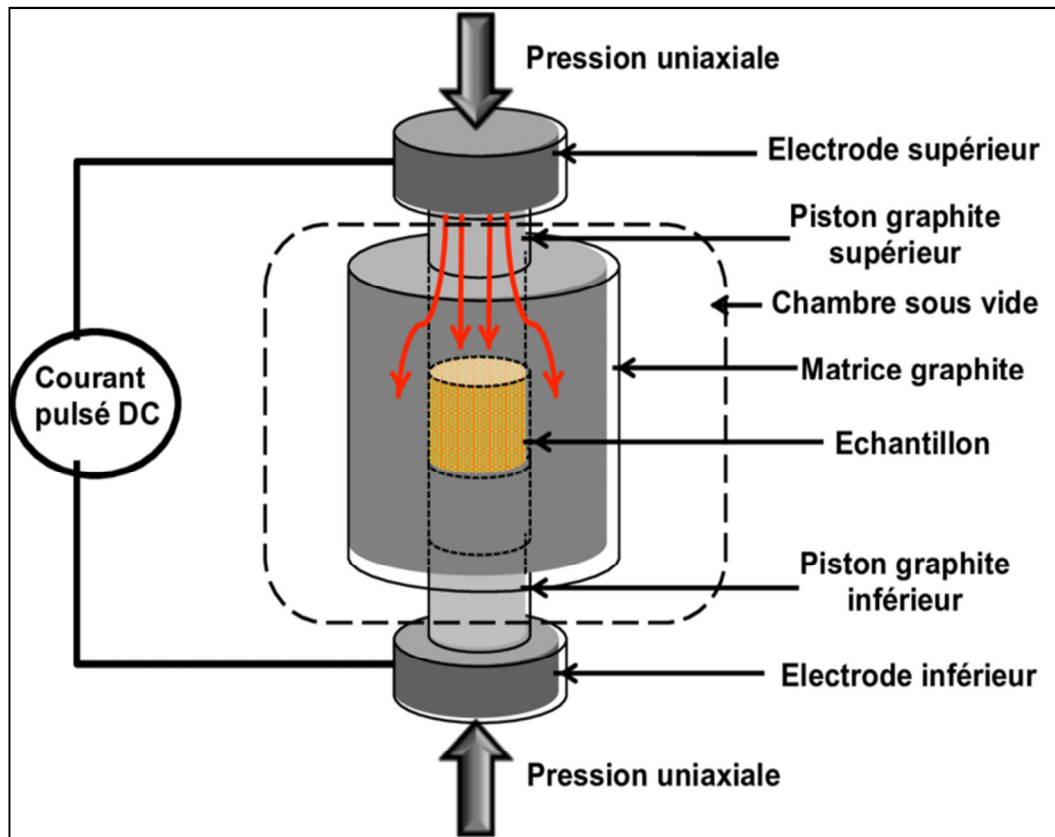


Figure I.6 Principe de fonctionnement d'un Spark Plasma Sintering.

## I.6 Applications des Heusler

Les matériaux Heusler ferromagnétiques peuvent être utilisés dans des différents domaines tel que :

- L'effet magnétorésistif géant (GMR) utilisé dans les têtes de lecture des disques durs actuellement est la première application de la magnéto-électronique et spintronique [7].
- Magnétorésistance Tunnel [8].
- Systèmes logiques à base d'ondes de spin et de filtres à spin [9].

**Références**

- [1] F.Heusler. *Verh. d. DPG*, 5: 219 (1903).
- [2] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G.van Engen and K.H.J. Buschow. *Phys. Rev. Lett*, 50, pp. 2024–2027(1983).
- [3] K.Watanabe,*Trans.Jpn.Inst.Met*, 17, pp. 220–226(1976).
- [4] W.Wunderlich, X.Motoyama. *Mater. Re. Soc. Symp. Proc*, 1129, 1128-U01-10 (2009).
- [5] K.Endo, T.Ohoyama, and R.Kimura.. *Journal of the Physical Society of Japan*, 19: 1494–1495 (1964).
- [6] O.Guillon, J.G.Julian, B.Dargatz, T.Kessel, G.Schierning, J.R.Athel, and M.Herrmann.. *Advanced Engineering Materials*, 16(7) ,830- 849(2014).
- [7] M.Julliere, *Phys. Lett*, A54, pp. 225–226 (1975).
- [8] R.Pandey, J.E.Jaffe and A.B Kunz, *Phys. Rev*, B43, pp. 9228–9237 (1991).
- [9] B.Hülsen, M.Scheffler, P.Kratzer, *Phys. Rev*, B79, pp. 094407(1-9) (2009).

**Chapitre II**

**Méthodes de calcul**

## II.1 Introduction

L'étude des différentes propriétés physiques des matériaux consiste à étudier un système d'électrons en interaction entre eux et avec les ions. Le calcul de ces propriétés à l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. Plusieurs approximations ont été proposées pour résoudre ce problème ; l'une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les approches et les approximations utilisées et tout l'environnement du code Wien2K que nous utiliserons dans cette étude [1]. Les méthodes de type ab-initio sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation.... Dans ce chapitre, nous allons exposer les deux méthodes utilisées pour la résolution de l'équation de Schrödinger (HF et DFT) avec ces différents niveaux d'approximations qui permettent de traiter des systèmes de taille importante (système complexe).

## II.2 Equation de Schrödinger

Du point de vue du calcul, l'étude des propriétés électroniques des matériaux nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système de N électrons dans l'état stationnaire [2, 4], cette équation est donnée par la formule suivante:

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

E: est l'énergie totale de système.

La résolution de l'équation de *Schrödinger* est extrêmement difficile car elle contient N+M corps avec 3 positions dans l'espace de chaque corps. Donc il s'agit de suivre certaines approximations pour obtenir la solution. La première approximation est l'approximation adiabatique de *Born-Oppenheimer*.

### II.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. 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.

À ce stade, nous passons d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à (N électrons + M noyaux), à la résolution de l'équation pour un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux (potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}$   $V_{\text{noy-noy}}$ ). L'Hamiltonien ne contient alors que des contributions de type monoélectronique ( $T_e$  et  $V_{\text{noy-e}}$ ) et biélectronique ( $V_{e-e}$ ):

$$H = T_e + V_{e-e} + V_{\text{noy}} + V_{\text{noy-e}} \quad (\text{II. 2})$$

Il est à noter que les deux représentations (N électrons en interaction) + (M noyaux et N électrons en interaction) dans le potentiel extérieur (dû aux noyaux) sont équivalentes d'un point de vue formel.

### II.4 Approximation de Hartree et de Hartree-Fock

L'équation (I.1) ne peut-elle non plus; être résolue a moins de la réduire à une équation concernant une seule particule, il faut donc trouver un moyen qui permettrait de tenir en compte des interactions entre les électrons. Tout en substituant un système d'électron indépendant à un système d'électrons en interaction [5]. Dans l'approximation de Hartree [6], On considère les électrons comme indépendants, dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons, désignant par l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ, à chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde mono-électronique, de sorte que [7]:

$$\Psi = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \Psi_3(r_3) \dots \dots \Psi_n(r_n) \quad (\text{II. 3})$$

L'approximation de Hartree-Fock permet de réduire le problème de N corps à un problème d'un seul corps, ou chaque électron soumis à un potentiel effectif généré par les autres électrons. Notamment pour les systèmes du plusieurs électrons le calculs doit être difficiles, pour cela on recourt à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

## II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

L'approche de la DFT (Density Functional Theory) permet d'atteindre une bonne précision de calcul, pour une taille réaliste du système. L'idée principale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est que l'énergie d'un système d'électrons peut être exprimée en fonction de la densité électronique  $\rho(r)$ . Pour un système de  $N$  électrons,  $\rho(r)$  correspond à la densité électronique au point de l'espace  $r$  [8]. La DFT est basée sur deux théorèmes fondamentaux introduits par Hohenberg et Kohn et ensuite étendus par Kohn et Sham [9, 10].

### II.5.1 Modèle de Thomas-Fermi

Le principe principal de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité électronique  $\rho$  définie sur l'espace usuel  $R^3$ . C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [11] et Fermi [12]. L'avantage de ce modèle que la densité ne dépend pas des trois coordonnées spatiales des électrons de système étudié. Ce modèle comportait quelques points faibles, car quantitativement il décrivait mal les propriétés des molécules et des solides. Slater, Hohenberg et Kohn ont proposé une théorie exacte et plus élaborée, c'est la DFT qui est la méthode déterminant la densité de l'état fondamental. La DFT peut traiter de nombreux types de problèmes et d'être suffisamment précise.

### II.5.2 Equations de Kohn-Sham

Kohn et Sham [13] ont démontré que la densité électronique exacte était donnée par une solution auto-cohérente d'un ensemble d'équations mono-électroniques, de type Schrödinger, appelées équations de Kohn-Sham:

$$\rho(r) = \sum_i |\Psi(r)|^2 \quad (\text{II. 4})$$

Les particules étant indépendantes, les fonctions d'ondes associées sont orthogonales et l'Hamiltonien est symétrique.

La fonctionnelle de Kohn-Sham s'écrit :

$$E_{KS}(n) = T_{KS} + E_H(n) + E_{xc}(n) + \int V_{ext}(r)n(r)dr \quad (\text{II. 6})$$

Avec  $T_{KS}$  l'énergie cinétique.

$$T_{KS} = \sum_{i=1}^N \left\langle \Psi_i \left| \frac{\nabla_i^2}{2} \right| \Psi_i \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\nabla \Psi_i(r)|^2 \quad (\text{II. 7})$$

$E_H$  l'énergie d'Hartree :

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II. 8})$$

Et  $E_{xc}$  l'énergie d'échange-corrélation.

Les fonctions d'onde  $\Psi$  sont alors obtenues par la solution d'une équation de type *Schrödinger* avec un potentiel effectif:

$$H_{KS} \Psi_i(r) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{II. 9})$$

Avec :

$$V_{eff} = V_H + V_{ext} + V_{xc} \quad (\text{II. 10})$$

Et :

$$V_H(r) = \frac{\delta E_H[n]}{\delta n} = \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' \quad (\text{II. 11})$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\rho(r)} \quad (\text{II. 12})$$

Où on définit le terme d'échange et de corrélation :

$$E_{xc}[n(r)] = \{V_{ee}[n(r)] - E_H[n(r)]\} + \{T[n(r)] - T_s[n(r)]\} \quad (\text{II. 13})$$

$E_{xc}[n(r)]$  Comprend la correction à l'énergie cinétique pour un gaz d'électrons en interaction et la correction à l'énergie de Hartree dans l'interaction électron-électron.

La bonne description de la densité électronique du système de particules devient alors totalement dépendante de la qualité de la fonctionnelle et de sa partie échange-corrélation.

D'une part cette fonctionnelle va permettre de prendre en compte l'énergie d'échange d'Hartree-Fock et d'autre part elle va prendre en compte l'énergie de corrélation entre les électrons.

### II.5. 3 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans le cadre de la GGA [14], la contribution de chaque unité de volume à l'énergie d'échange-corrélation du système ne dépend pas seulement de la densité locale au sein de ce volume, mais également de la densité au sein des autres volumes voisins. L'énergie d'échange-corrélation sera donc exprimée en fonction de la densité électronique mais aussi du gradient de celle-ci :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^h[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II. 14})$$

$\varepsilon_{XC}^h[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$  : représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

Où  $f$  est une fonctionnelle de la densité locale et son gradient dépendante de la densité électronique et de son gradient. L'approximation GGA donne des meilleurs résultats pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules de compressibilité que la LDA. Toutefois, les largeurs de bandes pour les isolants et les semi-conducteurs restent trop faibles.



**Références**

- [1] O.Allal, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques de l'Oxyde de Magnésium (MgO), Thèse de doctorat, université Mohamed Boudiaf, Oran, 2010.
- [2] H. Zenasni, Etude théorique des propriétés Magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler, Thèse de doctorat, Université de ABOU BAKR BELKAID, Telemcen, 2013.
- [3] H.A. Goodwin, Top. Curr. Chem. **234** (2004).
- [4] Y. Garcia, P. Gülich, Top. Curr. Chem. **234** (2004) 49.
- [5] D.R.Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. **24**, **89** (1928).
- [6] J.E. Enderby, A.C. Barnes, Rep. Prog. Phys. **53** (1990) 85.
- [7] B. E. Mellander, Phys. Rev. B **26**, (1982) 5886.
- [8] K.Hamar. Etude «ab initio» des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des couches d'alliages FePt L10, mémoire de master académique, Université de MOULOUD MAMMERI, Tizzi Ouezzo.
- [9] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. **1**, **36**, B 864 (1964).
- [10] W. Kohn et L.J Sham, Phys. Rev. **140**, A1113 (1965).
- [11] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. **23**, 542 (1927).
- [12] E. Fermi, Z. Phys. Rev. **53**, (1951).
- [13] Kohn, W. and L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Physical Review, 1965. **140**(4A): p. A1133-A1138.
- [14] Perdew, J.P. and A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. Physical Review B, 1981. **23**(10): p. 5048-5079.

# **Chapitre III**

## **Résultats et discussions**

### **III.1 Introduction**

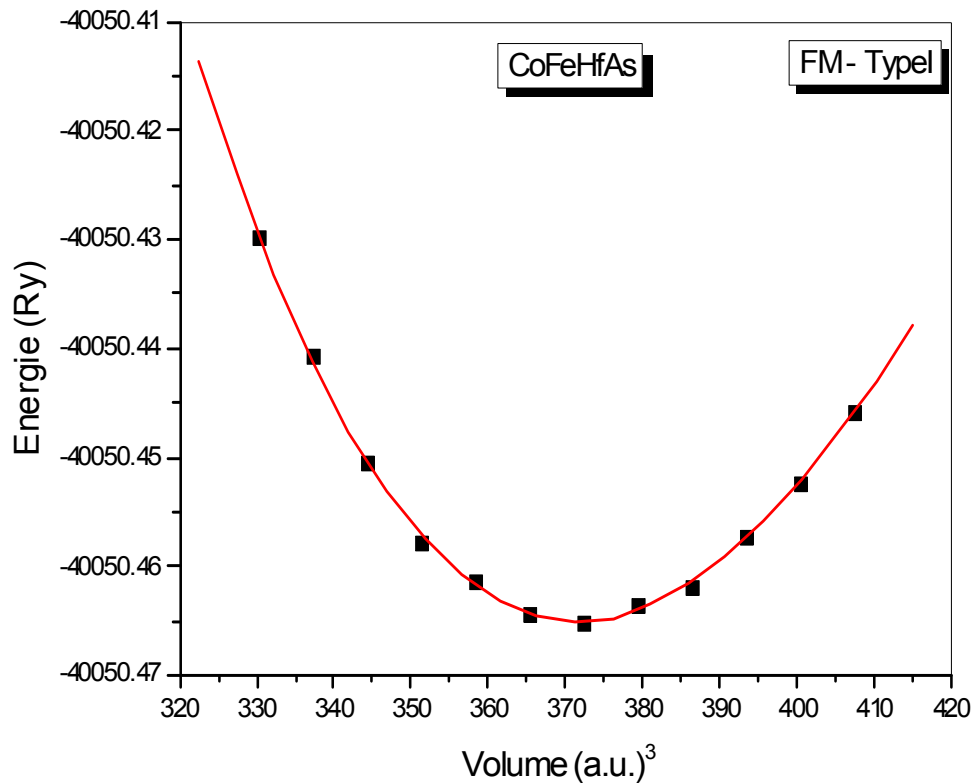
Au cours de ce chapitre nous allons étudier les propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité ..... ) et les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle) ainsi que les propriétés élastiques de l'alliage Heusler CoFeHfAs. Les résultats sont obtenus par le code WIEN2k [1] dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) [2] à partir de la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) [3]. Pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé l'approximation (GGA) de Perdew, Burk et Ernzerhof [4]. Dans la méthode FP-LAPW les fonctions d'onde de Kohn et Sham sont développées en termes d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères MT pour une valeur maximale de  $l_{\max}=10$  et en série de Fourier dans la région interstitielle. Les ondes planes sont limitées à  $RMT.K_{\max}=8$  (ou RMT est le plus petit rayon de la sphère MT et  $K_{\max}$  est le maximum du vecteur d'onde  $K$ ). Le nombre de  $K$  point utilisé pour échantillonner la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque est pris égal à 455 valeur suffisante pour converger l'énergie totale. Le processus des itérations self-consistant est répété jusqu'à l'énergie de convergence inférieure ou égale à la valeur de  $10^{-4}$  Ry.

### **III.2 Propriétés structurales**

L'étude des propriétés structurales présente un intérêt majeur, car elle permet de recueillir des informations sur la structure microscopique des matériaux et aura donc un impact relativement important sur la prédiction des autres propriétés.

Les paramètres d'équilibre de réseau ont été calculés en minimisant l'énergie totale par rapport aux paramètres de la cellule et aux positions atomiques, pour obtenir les propriétés structurales (voir Tableau III.1).

La courbe donnant l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire sont ajustées à l'aide de l'équation de Murnaghan [5]. La figure. III.1 présente l'énergie totale en fonction de l'unité de performance volumique du CoFeHfAs. Pour notre composé, la configuration de type I: (0.75, 0.75, 0.75) ; (0.25, 0.25, 0.25) ; (0.5, 0.5, 0.5) ; (0, 0, 0) devrait être l'état le plus stable.



**Figure II.1:** Variation de l'énergie totale du composé CoFeHfAs en fonction du volume.

Les paramètres structuraux obtenus à l'équilibre statique (0K et 0GPa) sont présentés dans le tableau III.1.

**Tableau III.1** Le paramètre de réseau  $a$  (*bohr*), le module de compressibilité  $B$  (*Gpa*), sa première dérivée de pression  $B'$ , le volume  $V$  (*bohr*)<sup>3</sup> et l'énergie totale minimale  $E$ (*Ry*).

Matériau	$a$	$B$	$B'$	$V$	$E$
CoFeHfAs	11.41	188.08	4.20	371.68	-40050.4649

### III.3 Propriétés électroniques

L'importance de cette partie réside dans le fait qu'elle nous permet de déterminer et d'analyser la nature d'un composé.

### III.3.1 Structure de bandes

La structure électronique des bandes du composé CoFeHfAs est calculée selon les directions de symétrie dans la première zone de Brillouin (ZB), comme le montre la figure III.2.

Nous avons noté que les deux cantals de spin minoritaire et spin majoritaire sont métallique, pour CoFeHfAs autour du niveau de Fermi. Cela confirme que notre matériau est un ferromagnétique métallique (FM).

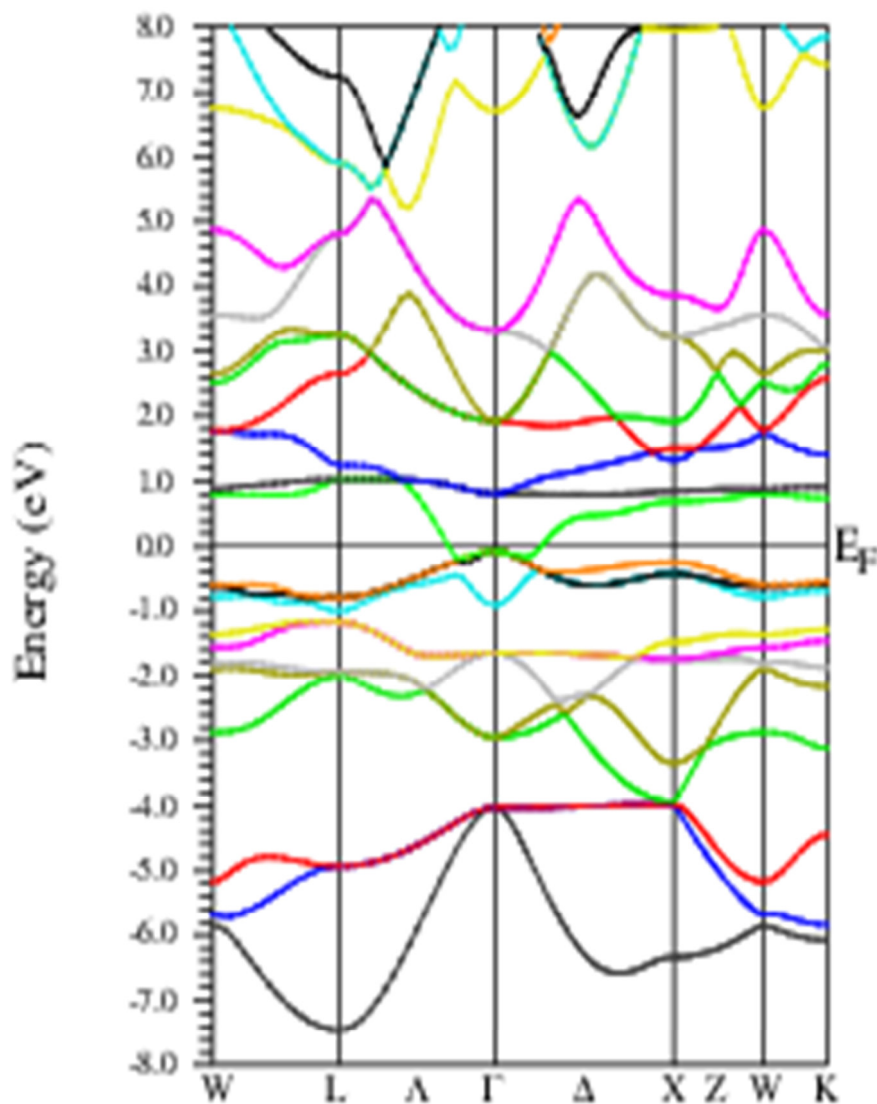


Figure III. 2: Structure de bandes du composé CoFeHfAs.

### III.3.2 Densité d'états (DOS)

Dans cette section nous décrivons comment il est possible de calculer quelques propriétés électroniques importantes. Cette importance réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et comprendre la nature de ces matériaux pour une exploitation optimale. Ces

propriétés comprennent la densité d'état (DOS pour : Density Of States). Le niveau de Fermi ( $E_F$ ) est fixé à 0 eV.

Les états Co ( $4s^23d^7$ ), Fe ( $4s^23d^6$ ), Hf ( $4d^2$ ) et As ( $4p^3$ ) sont traités comme des électrons de valence du composé CoFeHfAs.

Sur la Figure III. 3, on peut voir que la région entre  $-5$  et  $-2.5$  eV, est principalement due aux états 3d du Co et 3d du Fe et à une petite contribution des états 4d d'Hf et  $4p^3$  d'As pour CoFeHfAs.

De plus, la région comprise entre  $-2.5$  et 0 eV présente une forte contribution de l'état 3d du Fe et une faible contribution des autres orbitales des atomes Co, Hf et As pour ce matériau.

Par conséquent, CoFeHfAs a un comportement métallique et sa densité d'états est dominée par les états 3d du Fe.

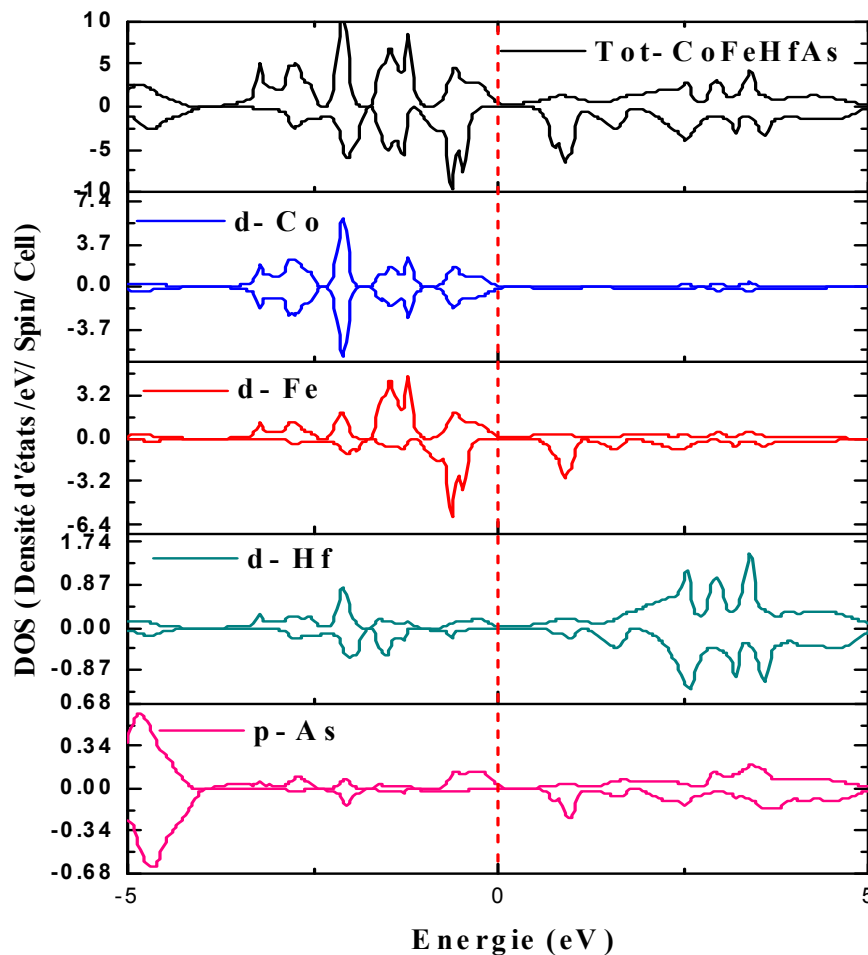


Figure III. 3: Densité totale et partielle des états du composé CoFeHfAs.

### III.4 Propriétés magnétiques

Afin de déterminer le comportement magnétique du Heusler CoFeHfAs, nous avons calculé les moments magnétiques totaux et partiels en utilisant l'approximation GGA (Tableau III. 2). Nous observons que la principale contribution du moment magnétique total (M<sub>tot</sub>) provient de l'atome Fe avec un moment magnétique partiel de 1.19  $\mu_B$ .

Pour les autres atomes, les moments magnétiques positifs indiquent que l'interaction des spins s'aligne dans la même direction (signe positive).

**Tableau III. 2** Moment magnétique total et partiel en ( $\mu_B$ ) du CoFeHfAs.

Matériau	$\mu_{Co}$	$\mu_{Fe}$	$\mu_{Hf}$	$\mu_{As}$	$\mu_I$	$\mu_{tot}$
CoFeHfAs	1.02	1.19	-0.12	0.03	-0.17	1.95

### III.5 Propriétés élastiques

Pour confirmer la stabilité de ce composé, les constantes élastiques ( $C_{ij}$ ) sont calculées en utilisant la méthode contrainte-déformation sous l'approche (GGA-PBE).

Pour un cristal cubique, il n'y a que trois constantes élastiques indépendantes:  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , où les conditions de stabilité mécanique doivent être ( $C_{11} - C_{12} > 0$ ;  $C_{11} + 2C_{12} > 0$ ;  $C_{44} > 0$  et  $C_{12} < B < C_{11}$ ) [6].

Selon les valeurs obtenues présentées dans le tableau III.3, les critères ci-dessus sont satisfaits, confirmant la stabilité mécanique du CoFeHfAs en phase cubique. D'autres paramètres macroscopiques tels que le module de cisaillement ( $G$ ), le module de compressibilité ( $B$ ), le coefficient de Poisson ( $\nu$ ), le facteur d'anisotropie ( $A$ ) et le module de Young ( $E$ ) peuvent être calculés en utilisant l'approximation de Voigt – Reuss – Hill [7, 8] selon aux expressions suivantes:

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5; \quad G_R = 5C_{44}(C_{11} - C_{12})/[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})] \quad (\text{III. 1})$$

$$G = (G_V + G_R)/2 \quad (\text{III. 2})$$

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (\text{III. 3})$$

$$\nu = (3B - 2G)/[2(3B + G)]; \quad A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}); \quad E = 9BG/(3B + G) \quad (\text{III. 4})$$

Nous observons que la valeur calculée du module de compressibilité ( $B$ ) à partir des constantes élastiques est conforme au résultat obtenu à partir des ajustements de l'équation de Birch Murnaghan (EBM) (voir tableau III.1).

**Tableau III.3** Les constantes élastiques calculées  $C_{ij}$  (GPa), module de compressibilité  $B$  (GPa), module de cisaillement  $G$  (GPa), coefficient de Poisson  $\nu$ , facteur d'anisotropie  $A$  et module de Young  $E$  (GPa) du composé CoFeHfAs.

Matériau	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$B$	$A$	$G$	$E$	$B/G$	$\nu$
CoFeHfAs	236.297	158.03	82.722	184.119	2.114	61.255	165.42	3.005	0.35

Le rapport de Pugh ( $B / G$ ) supérieur à 1,75 correspond à un matériau ductile tandis qu'une valeur inférieure est liée à un matériau fragile [9]. Le tableau III.4 montre un rapport  $B / G$  de 4 correspondant à un alliage CoFeHfAs ductile. De plus, le coefficient de Poisson peut être également utilisé pour définir la ductilité ou la fragilité du matériau [10]. Ainsi, ce dernier est considéré comme ductile si le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) est supérieur à 1/3. Dans cette étude,  $\nu$  est égal à 0.35 corroborant les résultats ci-dessus. Un autre indice lié à la ductilité est la pression de Cauchy, définie comme la différence entre les deux constantes élastiques ( $C_{12} - C_{44}$ ) [11]. La valeur positive de pression de Cauchy est de 153.575 GPa pour CoFeHfAs.

La valeur calculée de l'anisotropie  $A$  est d'environ 2.114. Il s'écarte significativement de l'unité (tableau III.3), ce qui explique l'anisotropie du CoFeHfAs. De plus, une valeur élevée du module de Young ( $E$ ) indique un matériau rigide [12, 13]. Le module de Young calculé est de 165.42 GPa, ce qui suggère un matériau flexible.



**Références**

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, L.D. Marks, Wien2k, An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties, Vienna University of Technology, (2018).
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, 1133A (1965).
- [3] S. E. Kulkova, S. V. Eremeev, S. S. Kulkov, *Solid State Commun.* 130, 793 (2004).
- [4] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [5] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30, 5390(1944).
- [6] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A.* 65, 349 (1952).
- [7] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Germany, Leipzig:B.G. Teubner, 1928.
- [8] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* 9, 49 (1929).
- [9] S. F. Pugh, *Philos. Mag.* 45, 823 (1954).
- [10] R. Majumder, M. M. Hossain and D. Shen, *Mod. Phys. Lett. B* 33, 1950378 (2019).
- [11] O. Youb, Z. Aziz, F. Z. Meghoufel, B. Bouadjemi, D. Chenine, T. Lantri and S. Terkhi, *Mod. Phys. Lett. B* 33, 1950362 (2019).
- [12] N. Korozlu, K. Colakoglu, E. Deligoz and S. Aydin, *J. Alloys. Compd.* 546, 157 (2013).
- [13] G. Chen and P. Zhang, *Defence. Tech.* 9, 131 (2013).

## **Conclusion générale**

Notre mémoire de Master a été réalisé au laboratoire « Technologie et propriétés des solides » (LTPS), Département de Génie des procédés, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.

Au cours de cette approche, nous faisons des investigations sur les différentes propriétés physiques du matériau étudié CoFeHfAs à l'aide de la méthode FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'énergie d'échange et corrélation est traitée par l'approximation du gradient généralisé (GGA). Pour ce fait, nous sommes intéressés à étudier les alliages Heusler grâce à leurs intérêts technologiques et industriels.

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électromagnétiques et élastiques de l'alliage Heusler quaternaire CoFeHfAs.

Nous avons commencé à calculer les propriétés structurales dans les trois configurations possibles de la structure LiMgPdSn à savoir le type (I), le type Y(II) et le type (III) prises dans la phase ferromagnétique. Les résultats obtenus montrent que ce matériau est stable dans la phase ferromagnétique de type (I), où tous les paramètres structuraux à l'équilibre sont déterminés dans cette phase (le paramètre du réseau ( $a$ ), le module de compressibilité ( $B$ ) et sa première dérivée par rapport à la pression ( $B'$ )).

La deuxième étape de ce modeste travail a été consacrée aux propriétés électroniques, magnétiques et élastiques, où le bilan des résultats nous a permis de faire les conclusions suivantes:

- L'étude de la structure des bandes électroniques montre que le composé CoFeHfAs a un caractère métallique ferromagnétique (MFM).
- La densité d'états donne une explication détaillée sur la contribution des atomes pour des différentes orbitales dans la structure électronique. Par conséquent, CoFeHfAs a un comportement métallique et sa densité d'états est dominée par les états Co-d et Fe-d.
- Les propriétés magnétiques sont estimées en raison de calcul des moments magnétiques locaux de chaque atome ainsi que le moment magnétique total pour notre composé.

- Le moment magnétique est principalement originaire des éléments de transition Co et Fe.
- les constantes élastiques  $C_{ij}$  obéissent aux conditions de stabilité cubique et indiquent que CoFeHfAs est ductile et anisotrope.
- Le module de compressibilité calculé à partir des constantes élastiques telles que  $B = (1/3) (C_{11} + 2 C_{12})$  a presque la même valeur que celui obtenu à partir de l'équation d'état de l'EOS de Birch Murnaghan.

À partir de tous ces résultats, il est évident que le composé quaternaire Heusler étudié est un très bon candidat pour les futures applications dans le domaine magnéto-électronique telle que: les dispositifs d'injection de spin, les filtres à spin, les jonctions de tunnels ou les dispositifs à magnétorésistance (GMR).