



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
كلية العلوم و التكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2...../GPM/2021

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie des procédés des matériaux

Thème

**Etude des Propriétés Structurales, Electroniques, Magnétiques et
Elastiques de l'alliage heusler BaNCaO**

Présenté par

BENGUENOUNA Mohamed.

Soutenu le /07 / 2021 devant le jury composé de :

CHOUIAH Abdelkader	Pr	Université de Mostaganem	Président
ZIANE Samira	MCA	Université de Mostaganem	Examinatrice
MERAD Hanae	MCB	Université de Mostaganem	Examinatrice
BENATMANE Saadiya	MCA	Université de Mostaganem	Encadrant

Année Universitaire 2020/2021

Résumé : Récemment, il y a un intérêt considérable pour le magnétisme dans un certain nombre de systèmes contenant uniquement des électrons s et p .

Les propriétés structurales, magnétiques, électroniques et élastiques de l'heusler Quaternaire BaNCaO ont été étudiées en utilisant la méthode de calcul des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code Wien2k. Dans cette approche, l'approximation du gradient généralisé Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA) a été utilisée pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation. La dépendance en composition des propriétés structurales, magnétiques et électroniques à savoir, le paramètre de maille, le module de compressibilité, le moment magnétique et le gap d'énergie ont été analysés.

On remarque que la valeur du moment magnétique total de ce matériau est entière, ainsi nous pouvons prédire que ce composé est un ferromagnétique HM.

Les structures de bande pour notre composé présente un gap séparant les états anion et cation pour la polarisation spin-haut, tandis que pour la polarisation spin-bas, les bandes de valence et de conduction se recouvrent considérablement et il n'y a aucune bande interdite (gap) au niveau de Fermi. Ce résultat confirme la métalllicité de ce matériau dans cet état.

Mots Clés : Demi-metal, propriétés magnétiques, GGA-PBE, DFT, ferromagnétique.

Abstract: Recently, there is considerable interest in magnetism in a number of systems containing only s and p electrons. The structural, magnetic, electronic and elastic properties of the quaternary Heusler compound BaNCaO has been studied using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within density functional theory (DFT), as implemented in the Wien2k code.

In this approach, the Perdew-Burke-Ernzerhof generalized gradient approximation (PBE-GGA) was used for the exchange-correlation potential. The composition effect on lattice constant, bulk modulus, the magnetic moment and band gap was analyzed.

It is found that the magnetic moment in this compound is mainly contributed by the spin-polarized p orbitals of N and O atoms. Half-metallic ferromagnetism is observed in BaNCaO. The band structures for our compound exhibit a gap separating the anion and the cation states in majority spin channels, while the minority-spin bands are strongly metallic.

Keys Words: Half-metallicity, magnetic properties, GGA-PBE, DFT, ferromagnet.

ملخص : تعاضم في الآونة الحالية الاهتمام بالمغناطيس في بعض المواد هسدرولتي لها تطبيقات هامة في مجال أجهزة الالكترونيات الدوارنية . بواسطة طريقة الأمواج المستوية خطيا FP-LAPW والتي تركز على نظرية الكثافة الدالية DFT مدمجة ضمن برنامج WIEN2K قمنا بحساب الخصائص البنيوية , الالكترونية , المغناطيسية , المطاطية للمركب (BaNCaO) عن طريق هذه النظرية, قمنا باستعمال تقريب التدرج المعمم PBE-GGA لأجل حساب كمون التبادل – الارتباط (XC) بغية حساب الخصائص البنيوية والإلكترونية المراد معرفتها:وسيط الشبكة ،معامل الانضغاط وعصابات الطاقة .وانتهينا بمقارنة التنبؤات الأولية بالنتائج المحققة بالأعمال النظرية المتعلقة بها .وقد وجد أن العزم المغناطيسي في هذا المركب يساوي عدد كامل .

الكلمات المفتاحية : نصف معدني – الخصائص المغناطيسية - DFT -PBE-GGA - فرو مغناطيسي

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

- *A mes chers parents.*
- *A mes sœurs*
- *A mes frères : Salime et Nani*
- *A toute ma famille.*
- *A mes amis mohamed et salah eddine, hadj ahmed et amine.*
- *A tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près pour effectuer ce modeste travail.*
- *A mes collègues de travail.*
- *A tous les enseignants du département génie des procédés.*

Remerciements

En premier lieu, je tiens tout d'abord à remercier **DIEU** le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'achever ce modeste travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes remerciements les plus chaleureux et les plus sincères à mon encadreur **M^{me} BENATMANE Saadiya**. Merci à vous, pour le suivi de ce travail, pour l'encadrement et pour les corrections apportées à ce manuscrit.

J'exprime également mes remerciements à **Monsieur Chouiah Abdelkader**, professeur à l'université de Mostaganem, qui m'a fait l'honneur de s'intéresser à ce travail et de présider le jury d'examen.

Que **Mesdames Ziane Samira et Merad Hanae** MCA à l'université de Mostaganem, trouvent ici toute ma reconnaissance pour avoir accepté de porter un regard critique sur cet humble travail de recherche.

Merci également à ma famille qui m'a soutenu pendant toutes ces années, sans oublier mes amis, mes collègues et tous les enseignants du département GP de l'université de Mostaganem.

Liste des figures

Figure I.1	Image des domaines magnétiques faite par Microscopie Electronique par Transmission d'un échantillon ferromagnétique de Co_2MnSi [3].	6
Figure I.2	Configurations magnétiques	6
Figure I.3	Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler [1]	7
Figure I.4	Tableau périodique des éléments. Les éléments X en rouge, Y en bleu et Z en vert. Un grand nombre d'alliages Heusler est possible d'être formé par la combinaison des différents éléments indiqués au tableau [7].	8
Figure I.5	Une représentation schématique du sel de roche, de la structure du type Zinc-blende et Semi-Heusler.	9
Figure I.6	Représentation de diverses structures d'alliages Heusler complets.	10
Figure I.7	Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles de composés Heusler quaternaires (a) type 1, (b) type 2 et (c) type 3.	11
Figure III.1	Différents types de structure pour le composé BaNCaO	27
Figure III.2	Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA-PBE.	29
Figure III.3	Calcul spin-polarisé (SP) de la structure de bande du BaNCaO (a) spin majoritaires, et (b) spin minoritaires. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.	37
Figure III.4	Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du BaNCaO La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.	38

Liste des tableaux

Tableau III.1	les positions atomiques de chaque type de matériau étudié.	27
Tableau III.2	Valeurs des calculs ferromagnétique, non ferromagnétique et anti ferromagnétique en utilisant GGA-PBE du paramètre de réseau d'équilibre a (Å), module de compressibilité B (GPa), sa dérivée (B'), et la différence d'énergie entre les états ferromagnétique et antiferromagnétique $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$ (meV), énergie de cohésion E_c (Ry) et l'énergie de formation E_f (Ry).	28
Tableau III.3	Constantes élastiques (C_{11}, C_{12}, C_{44}), en GPa pour BaNCaO.	31
Tableau III.4	Regroupe le module de compression B (en GPa), le rapport B/G , le module de Young E (en GPa), le module de cisaillement G (en GPa), le coefficient de Poisson (ν) et le facteur d'anisotropie de Zener (A) pour BaNCaO.	32
Tableau III.5	Facteur d'anisotropie de Zener pour certains semiconducteurs: IA, IV et I-VII.	33
Tableau III.6	Valeurs des moments magnétiques, μ_{Total} (μ_B /molécule), par atome μ_{Ba}, μ_N, μ_O et μ_{Ca} (μ_B).	35
Tableau III.7	Valeurs du gap demi-métallique HM (eV) (ou spin flip gap) et du gap E_g (eV) pour BaNCaO.	36

Liste des abréviations

P	Polarisation	1
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory)	17
GGA	Approximation du gradient généralisée (Generalized gradient approximation)	19
LDA	Approximation de densité Locale (Local Density Approximation)	19
FP-LAPW	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total	20
SCF	Self Consistent Field	21
NM	Non-magnétique (Non-magnetic)	26
FM	Ferromagnétique (Ferromagnetic)	26
AFM	Antiféromagnétique (Antiferromagnetic)	26
B	Module de compressibilité (Bulk modulus)	26
A	Paramètre de maille (Lattice parameter)	28
E_c	Energie de cohésion (The cohesive energy)	28
E_f	Energie de formation (The formation energy)	28
DOS	Densité d'états (Density of States)	35
HM	gap demi-métallique (half-metallic gap)	36
E_f	Niveau de Fermi (Fermi level)	37

Table des matières

Introduction Générale	1
REFERENCES.....	3
Chapitre I. Le magnétisme et les alliages d'Heusler	4
I.1 Introduction.....	4
I.2 Rappel sur les différents types de magnétisme.....	4
I.2.1 le diamagnétisme.....	5
I.2.2 Le paramagnétisme.....	5
I.2.3 Le ferromagnétisme.....	5
I.2.4 Le ferrimagnétisme.....	6
I.2.5 L'antiferromagnétisme.....	7
I.3 Généralité sur les alliages Heusler.....	7
I.3.1 Alliage semi Heusler XYZ (Half-Heusler)	8
I.3.2 Alliages Heusler complets X_2YZ (Full-Heusler)	9
I.3.3 Composés Heusler Quaternaires.....	10
I.4 Les applications.....	11
I.4.1 magnétorésistance Géante (GMR)	11
I.4.2 Magnétorésistance Tunnel (TMR)	12
I.5 Conclusion.....	12
REFERENCES.....	13
Chapitre II. Formalise et méthodes de calculs	15
II.1 Introduction.....	15
II.2 Les approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger	16
II.2.1 L'approximation de Born Oppenheimer.....	16
II.2.2 Approximation de Hartree	16
II.2.3 Approximation de Hartree-Fock.....	16

II.3	Fondement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	17
II.3.1	Principe	17
II.3.2	La densité électronique	17
II.3.3	Premier théorème de Hohenberg et kohn.....	17
II.3.4	Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	18
II.3.5	L'approximation de densité Locale (LDA)	19
II.3.6	L'approximation du gradient généralisé (GGA)	19
II.4	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	20
II.5	Le code Wien2k.....	20
II.6	Conclusion.....	22
	REFERENCES.....	23
 Chapitre III. Résultats et discussions.....		24
III.1	Introduction.....	24
III.1.1	Présentation d'un heusler quaternaire BaNCaO.....	24
III.1.2	Détails de calculs.....	24
III.2	Propriétés structurales	26
III.3	Propriétés élastiques.....	30
III.3.1	Le coefficient de Poisson ν	32
III.3.2	Le facteur d'anisotropie de Zener A	33
III.3.3	Le module de Young E	34
III.4	Les propriétés magnétiques.....	35
III.5	Propriétés électroniques.....	35
III.5.a	Structure de bande.....	37
III.5.b	Densité d'états.....	39
II.6	Conclusion	40
	REFERENCES.....	39
 CONCLUSION GENERALE.....		42

Introduction Générale

Ces dernières trois décennies, des applications technologiques de très grandes envergures sont mises en place grâce au progrès vertigineux que connaît l'élaboration de matériaux innovants. La grande partie de cette révolution technologique est liée à la bonne compréhension de la physique du solide, cette dernière est devenue plus accessible avec l'avènement des techniques de caractérisation très avancé et aussi de la simulation DFT. En se basant sur les principes fondamentaux de la physique du solide et de la matière condensée, on a voulu investiguer, par le biais de ce mémoire quelques propriétés physiques à savoir les propriétés structurale, électronique, optique et thermoélectrique d'un matériau de type Heusler. Les alliages Heusler sont des composés ternaires, quaternaires ou autres de type ferromagnétique. En étudiant l'alliage Cu_2MnSb , Friedrich Heusler [1] a découvert en 1903 cette classe de matériaux. La particularité de cette découverte vient du fait que trois éléments non magnétiques présentent une aimantation non nulle en les combinant. Suite à la prédiction de la demi-métallicité, par de Groot et al. en 1983, de l'alliage NiMnSb , l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à susciter des intérêts à la fois théorique et expérimental considérables. Plusieurs autres alliages Heusler ont été prédits, par des calculs ab-initio, comme des demi-métaux (100% de taux de polarisation P en spin). Les composés semi-Heusler présentent un ferromagnétisme semi-métallique HMF (Half Metallic Ferromagnétisme) [2-3]. Ils ont un gap énergétique dans une direction de spin au niveau de Fermi, alors que l'autre direction est métallique. L'objectif du présent travail est l'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques optique et thermoélectriques du demi-Heusler ternaire de RhTiSb . Ce mémoire est structuré comme suit : une introduction générale qui sera suivie un le premier chapitre qui illustre quelques généralités de la classe du

matériau étudié. Le deuxième chapitre est consacré à la méthodologie de calcul qui est basée sur la méthode FP-LAPW implémenté dans le code WIEN2K [4] ou l'énergie d'échange et corrélation est traitée par l'approximation du gradient généralisé GGA [5]. Le troisième et dernier chapitre expose les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations. Ce mémoire est clôturé par la conclusion générale et quelques perspectives.

RÉFÉRENCES

- [1] Youn SJ, Min BI, Phys Rev B 51 (1995) 10436.
- [2] S.Ishida, S.Akazawa, Y.Kubo and J.Ishida, J. Phys. F: Met. Phys, 12, (1982) 1111-1122.
- [3] S.Fujii, S.Ishida and S.Asano, J. Phys. Soc. Jpn, 64, 185-191 (1995).
- [4] V.A. Chernenko, V. A. L'vov, R. Mullner, G. Kosterz and T. Takagi, Phys. Rev. B 69, (2004) 134410.
- [5] S. E. Kulkova, S. V. Ereemeev, T. Kakeshita, S. S. Kulkov and G. E. Rudenski, Mater. Trans. 47, (2006) 599.

Chapitre I

Le magnétisme et les alliages d'Heusler

I.1 Introduction

L'alliage Heusler est connu pour être l'un des meilleurs ferromagnétiques demi-métalliques en raison de sa haute température de curie. Afin de mettre en œuvre les alliages Heusler en « spintronique », la demi-métallicité doit être maintenue sous sa forme de film mince. Cela nécessite de surmonter les défis majeurs tels que la formation de la phase entièrement ordonnée et le désordre atomique sur les surfaces [1].

Dans ce chapitre on va donner quelques notions de base concernant le magnétisme et on va décrire les différents comportements des matériaux en présence d'un champ magnétique extérieur, puis on va définir les alliages d'Heusler, leurs types et leurs propriétés, et on finit cette partie par les applications de ces matériaux en domaine de la spintronique.

I.2 Rappel sur les différents types de magnétisme

Le magnétisme trouve essentiellement son origine dans les propriétés des électrons telles qu'elles sont expliquées par la physique quantique. Leur état quantique de spin avait deux parties responsables : la première partie c'est le magnétisme de spin et une deuxième partie est imputable au mouvement orbital des électrons autour du noyau de l'atome (magnétisme orbital) et également au magnétisme du noyau lui-même (magnétisme, nucléaire) on trouve ça dans les techniques d'imagerie médicale par résonance magnétique nucléaire. Le magnétisme est donc produit par des charges électriques en mouvement. La force agissant sur ces charges ce que nous appelle la force de Lorentz, traduit la présence d'un champ magnétique.

La manifestation de différents types de magnétisme peut être associée à cinq grandes familles: Diamagnétisme, Paramagnétisme, Ferromagnétisme, Ferrimagnétisme et

Antiferromagnétisme. Les matériaux dans deux premiers groupes sont ceux qui ne montrent aucune interaction magnétique collective et n'ont pas un ordre magnétique.

Les matériaux dans les trois derniers groupes montrent à longue portée un ordre magnétique au-dessous d'une certaine température critique.

I.2.1 le diamagnétisme

Les matériaux diamagnétiques sont des matériaux ne comportant pas de moments magnétiques en absence de champ magnétique appliqué. Lors de l'application d'un champ, ils acquièrent une polarisation magnétique de sens opposé à la direction du champ. L'origine de ce phénomène provient d'une déformation des orbitales atomiques et cela peut se décrire par application de la loi de Lenz. Un matériau diamagnétique isotrope est donc caractérisé par une susceptibilité magnétique négative. En réalité, tout corps présente une réponse diamagnétique, cependant, ce dernier est souvent négligeable devant les autres formes de magnétisme. Le bismuth, le mercure et l'argent sont des exemples de matériaux diamagnétiques.

I.2.2 Le paramagnétisme

Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui possèdent un moment magnétique nul en absence de champ appliqué. A température ambiante, l'agitation thermique entraîne un arrangement désordonné des moments. Ces derniers se compensent mutuellement de telle façon que l'aimantation globale s'annule. Si un champ magnétique est appliqué, les moments magnétiques s'alignent avec la direction du champ. Ainsi, les matériaux paramagnétiques se caractérisent par une susceptibilité magnétique positive. L'aluminium, le manganèse et le tungstène sont des exemples de matériaux paramagnétiques.

I.2.3 Le ferromagnétisme

Les matériaux ferromagnétiques présentent une magnétisation spontanée importante même en absence de champ magnétique excitateur car les moments magnétiques s'alignent parallèlement de la même façon au sein des domaines magnétiques (voir Figure I.1). Dans ces substances la permittivité magnétique est élevée $\mu \gg 1$ et l'induction à l'intérieur dans ce type des matériaux est beaucoup plus élevée que le champ appliqué comme certains métaux : Fer, Nickel, Cobalt, Gadolinium...etc. Si la température augmente les substances

ferromagnétiques perdent leurs propriétés magnétiques et se transforment en matériaux paramagnétiques au-dessus d'une certaine température qui s'appelle la température de Curie qui atteint 747(K) pour le Co_2CrSi [2].

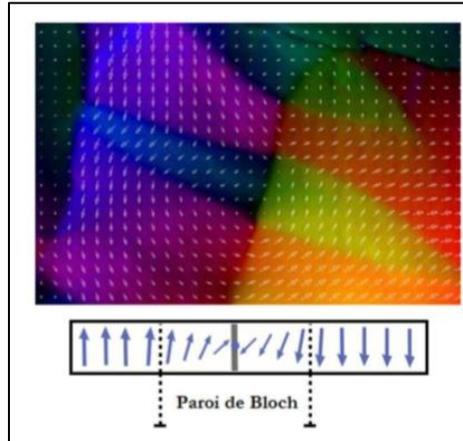


Figure I.1 : Image des domaines magnétiques faite par Microscopie Electronique par Transmission d'un échantillon ferromagnétique de Co_2MnSi [3].

I.2.4 Le ferrimagnétisme

Les matériaux Ferrimagnétiques également se décomposent en deux sous-réseaux comme les Antiferromagnétiques où leurs moments magnétiques sont antiparallèles mais d'amplitudes différents, au-delà l'aimantation magnétique résultante est non nulle. Ils possèdent une magnétisation spontanée même en absence de champ appliqué. Les ferrites comme la magnétite (Fe_3O_4) et $\text{NiO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ [4] sont des exemples de matériaux Ferrimagnétiques.

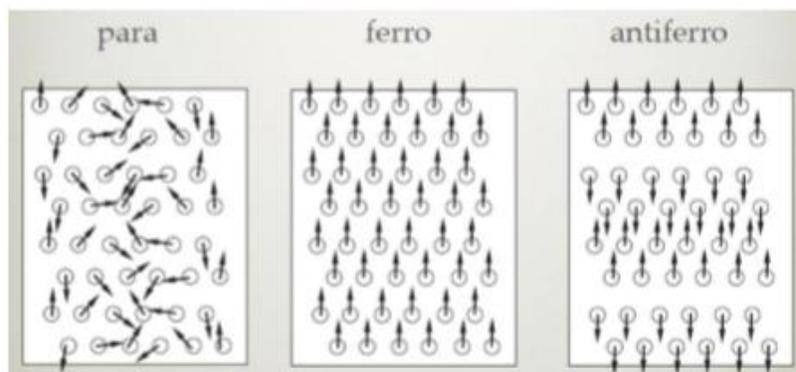


Figure I.2: Configurations magnétiques

I.2.5 L'antiferromagnétisme

Les matériaux antiferromagnétiques se décomposent en deux sous-réseaux ferromagnétiques où leurs moments magnétiques sont égaux mais de sens opposé, au-delà l'aimantation magnétique résultante est nulle. Dans une même structure cristalline on peut avoir plusieurs configurations Antiferromagnétiques comme le cas de la structure cubique qui possède trois types de configuration Antiferromagnétiques par maille élémentaire. Ces substances perdent leurs propriétés antiferromagnétiques et se transforment en matériaux paramagnétiques au-dessus d'une température critique qui s'appelle la température de Néel [5] qui atteint 350 (K) pour le Pt₂MnGa [6]. Les alliages ErAs, Ru₂CrGe et l'oxyde NiO sont aussi des exemples des matériaux antiferromagnétiques.

I.3 Généralité sur les alliages Heusler

Dans la littérature, Il existe différent types d'alliages Heusler tels que la figure I.3. Étonnamment, les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent être prédites en comptant simplement le nombre d'électrons de valence [8].

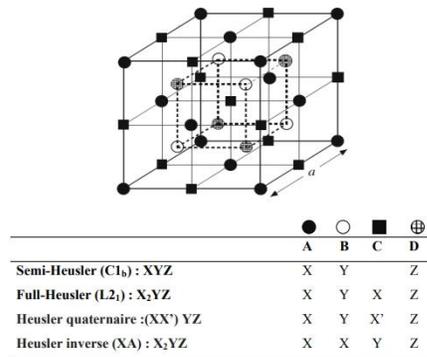


Figure I.3 : Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler [1]

Les alliages Heusler ferromagnétiques semi-métalliques sont des semi-conducteurs selon une orientation du spin, alors qu'ils sont métalliques pour l'orientation opposée du spin. Ces composés montrent une complète polarisation de spin pour les électrons de conduction, ce qui les rend matériaux plus adaptés pour les applications technologiques en spintronique. Les alliages Heusler ont continuellement attiré l'intérêt en raison de leurs températures de Curie élevées [9]. Actuellement, ils sont utilisés dans les jonctions tunnel magnétiques [10].

X₂YZ Heusler compounds

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89	Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn		
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

Figure I.4 : Tableau périodique des éléments. Les éléments X en rouge, Y en bleu et Z en vert. Un grand nombre d'alliages Heusler est possible d'être formé par la combinaison des différents éléments indiqués au tableau [7].

I.3.1 Alliage semi Heusler XYZ (Half-Heusler)

La famille des alliages semi-Heusler a été largement étudiée ces dernières années et sont connus pour la richesse de leurs propriétés physiques, qui comprennent : le ferromagnétisme demi-métallique, les propriétés de la mémoire de forme, les propriétés semi-conductrices et thermoélectriques. Les alliages demi-Heusler XYZ sont intermétalliques ternaires impliquant deux TM différents X et Y, et Z est un élément à sp valence et cristallisé dans la structure cubique du type MgAgAs cubique ou du type C1b (groupe de l'espace F4 / 3m (216)). Cette structure se compose de trois sous-réseaux fcc interpénétrant et remplis. La troisième

structure fcc est décalée d'un quart de la cellule unitaire de la diagonale du corps de la structure du sel de roche (NaCl) [11]. En principe, les alliages demi-Heusler forment une variante farcie et farcie de semi-conducteurs classiques à coquilles fermées d'électrons qui cristallisent dans un réseau de Zinc blende (type ZnS) tel que GaAs. Les huit électrons de valence sont répartis entre trois atomes au lieu de deux. Le troisième atome occupe les espaces vacants octaédriques dans le réseau de type ZnS. Ce fait conduit automatiquement à la formation d'un sous-réseau de type rocheux caractérisé par une interaction de liaison ionique [12]. La relation entre ces différents réseaux cristallins est affichée dans la (figure I.3) La relation entre ces trois structures peut être comprise de la manière suivante : dans la structure stable conventionnelle, les atomes Y et Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$), formant le rock- arrangement de structure de sel. L'atome X est situé dans la poche coordonnée octaédrique, à l'une des positions centrales du cube 4c ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$) laissant l'autre position 4d ($\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$) vide. Lorsque les positions atomiques Z sont vides, la structure est analogue à la structure zinc-blende, ce qui est courant pour un grand nombre de semi-conducteurs [13].

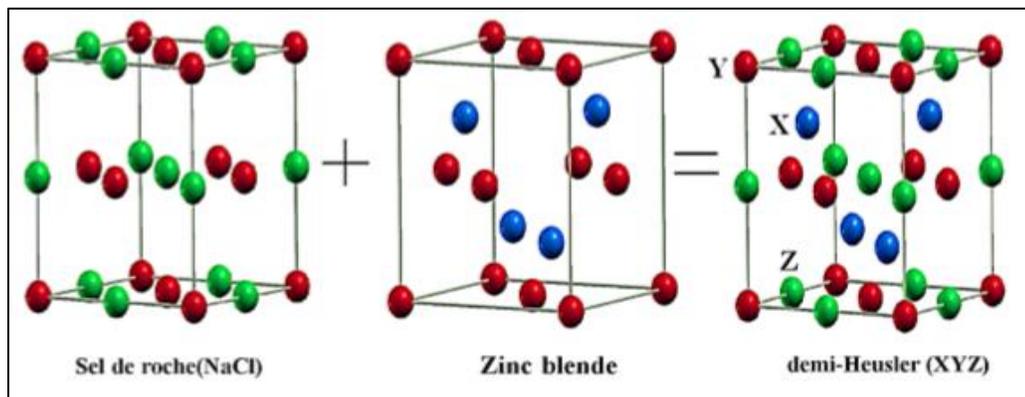


Figure I.5: Une représentation schématique du sel de roche, de la structure du type Zinc-blende et Semi-Heusler.

I.3.2 Alliages Heusler complets X_2YZ (Full-Heusler)

Les alliages Heusler complets sont des composés intermétalliques ternaires qui peuvent être définis par la formule stœchiométrique X_2YZ , où X et Y sont des éléments de transition et Z est un élément de groupe III, IV ou V. Cu_2MnSn a été le premier alliage Heusler découvert

par Heusler [14]. Par la suite, un grand nombre d'alliages Heusler ont été découverts avec une large gamme de propriétés physiques.

Les alliages Heusler complets X_2YZ sont généralement cristallisés en deux structures cubiques :

- Structure cubique régulière de Heusler (Type- Cu_2MnAl) avec groupe spatial $Fm\bar{3}m$ (N 225), [15]. Si le nombre atomique de X est supérieur à Y ($Z(X) > Z(Y)$), les deux atomes de X sont des sites tétraédriques, c'est-à-dire les emplacements $(0,0,0)$ et $(1/2,1/2,1/2)$, tandis que les atomes Y et Z se trouvent sur les sites octaédriques et les positions $(1/4, 1/4, 1/4)$ pour les atomes Y et $(3/4, 3/4, 3/4)$ pour les atomes Z (Figure I.6(a)).
- La structure cubique inverse de Heusler (Type- Hg_2CuTi) avec le groupe spatial $F\bar{4}3m$ (N 216) [16]. Si $Z(Y) > Z(X)$ Les atomes X sont placés sur les positions 4a $(0,0,0)$ et 3d $(3/4, 3/4, 3/4)$ alors que les atomes Y et Z sont situés à 4b $(1/2,1/2,1/2)$ et 4c $(1/4,1/4,1/4)$, respectivement. (Figure I.6(b))

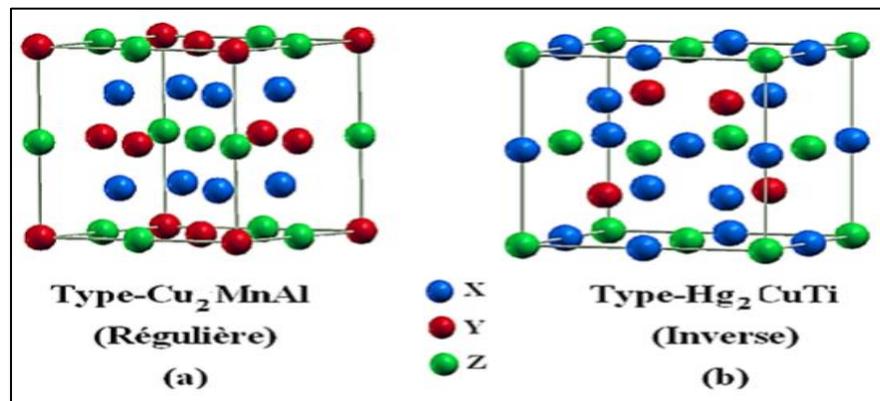


Figure I.6: Représentation de diverses structures d'alliages Heusler complets.

I.3.3 Composés Heusler Quaternaires

De nos jours, une autre famille d'alliages Heusler, la classe des alliages quaternaires de Heusler, a attiré une attention considérable pour l'application dans des dispositifs spintroniques [17]. Lorsque l'un des deux atomes X dans les composés X_2YZ (composés Heusler complets) est remplacé par un métal de transition différent X' , un composé quaternaire avec la composition $XX'YZ$ peut désigner pour Heusler quaternaire, où X, X' et

Y représentent des métaux de transition et Z représente les éléments de groupe principal. $XX'YZ$ cristallise dans un $LiMgPdSn$ (Figure I.7).

Pour les composés de Heusler quaternaires de type $LiMgPbSb$, il existe trois arrangements d'atomes différents possibles [18]. La responsabilité de cette profession portant sur les alliages quaternaires de Heusler a été prouvée par des études théoriques et expérimentales [19].

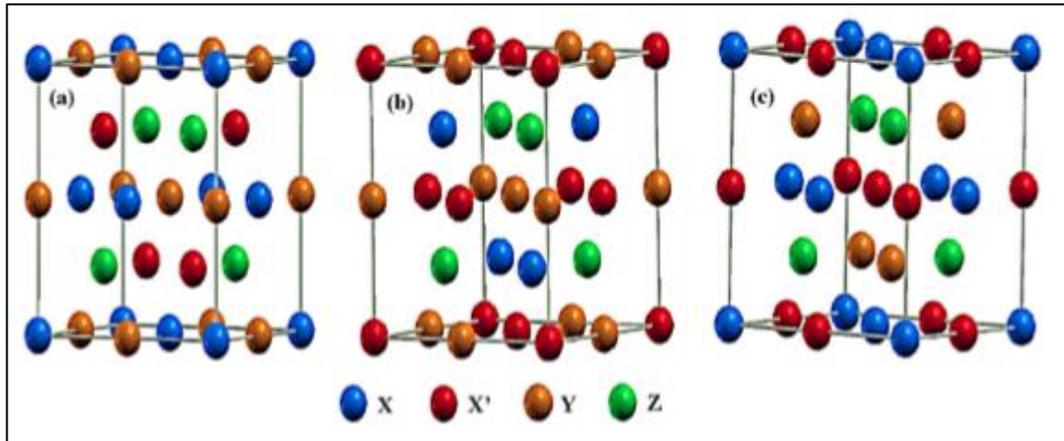


Figure I.7 : Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles des composés Heusler quaternaires (a) type 1, (b) type 2 et (c) type 3.

I.4 Les applications

Ces dernières années, la Spintronique, ou électronique de spin, est devenue incontournable dans le domaine du stockage de l'information.

La spintronique est une nouvelle technologie qui met à profit le spin de l'électron et plus précisément, le phénomène de courant polarisé en spin.

I.4.1 magnétorésistance Géante (GMR)

La GMR elle est observée dans un empilement de type Ferro Métal Ferro. Elle se manifeste comme une différence de résistance électrique entre une configuration où les aimantations des couches ferromagnétiques sont parallèles, est une configuration où les aimantations sont antiparallèles, la GMR est un effet quantique observé dans les structures de films minces

composées d'une alternance de couches ferromagnétiques et de couches non magnétiques communément appelées multicouches [20-23].

I.4.2 Magnétorésistance Tunnel (TMR)

La TMR peut être observé dans les systèmes Ferro Isolant Ferro. Elle se manifeste comme une variation de résistance électrique, d'un courant traversant l'isolant par effet tunnel, en fonction de la configuration de matériaux ferromagnétiques. La conduction purement quantique entre les deux matériaux ferromagnétiques implique que la TMR est liée à la différence d'états disponibles pour les spins up et les spins down, de part et d'autre et d'autre de la barrière [24].

I.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré le contexte dans lequel le thème s'inscrit. Les alliages de Heusler présentent des nombreux avantages qui pourraient bien s'adapter à des technologies actuelles, comme une forte aimantation, une température de Curie élevée et un faible amortissement magnétique. On note que malgré des nombreux travaux sur ces alliages de Heusler, beaucoup de mécanismes restent mal compris, comme montre par les écarts entre prédictions théoriques et résultats expérimentaux. Cela justifie le fait que, après 115ans de sa découverte, le nombre de travaux sur ces alliages ne cessent de développé.

Dans le chapitre qui suit, nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité qui s'est rapidement imposée comme un moyen relativement rapide et fiable pour simuler les propriétés électroniques et structurales pour l'ensemble des éléments du tableau périodique allant de la molécule au cristal.

RÉFÉRENCES

- [1] C. Felser, H. Atsufumi. Heusler Alloys Properties, Growth, Applications. Springer Series in Materials Science 222 (2016)
- [2] X.-Q. Chen, R. Podloucky, P. Rogl, arXiv preprint cond-mat/0611466, (2006).
- [3] G. Ortiz Hernandez, Elaboration et étude des propriétés physiques de couches minces monocristallines d'alliage de Heusler à faible amortissement magnétique pour composants hyperfréquences, in, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2013.
- [4] S. Blum, P.C. LI, Journal of the American Ceramic Society, 44 (1961) 611-617.
- [5] L. Neel, Magnétisme et champ moléculaire local, in : Conference Nobel, 1970, pp. 57.
- [6] S. Singh, S. D'Souza, J. Nayak, E. Suard, L. Chapon, A. Senyshyn, V. Petricek, Y. Skourski, M. Nicklas, C. Felser, Nature Communications, 7 (2016).
- [7] A. Hirohata, M. Kikuchi, N. Tezuka, K. Inomata, J. Claydon, Y. Xu, and G. Vanderlaan, Heusler alloy/semiconductor hybrid structures, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., vol. 10, no. 2, pp. 93–107, Apr. 2006.
- [8] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, Z Naturforsch B 31 (1976)1540.
- [9] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, Appl Phys Lett 88 (2006) 032503.
- [10] W. Wang, E. Lui, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, Phys Rev B 81 (2010) 140402.
- [11] T. Graf, C. Felser, S. S. P. Parkin, Progress in Solid State Chemistry 39 (2011) 1-50
- [12] F. Casper, T. Graf, S. Chadov, B. Balke, C. Felser ; Semicond. Sci. Technol. 27 (2012)063001
- [13] B. R. K. Nanda and I. Dasgupta, J. Phys : Condens. Matter 17 (2005)5037-5048
- [14] F. Heusler, Verh. Dtsch. Phys. Ges. 5 (1903) 219.
- [15] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. Phys. Rev. Lett, 50(1983)2024.
- [16] M. Pusej and Z. Ban. Croat. Chem. Acta, 41(1969)79.
- [17] Peng-Li Yan, Jian-Min Zhang, Bo Zhou, Ke-Wei Xu, J. Phys. D : Appl. Phys. 49 (2016) 255002.
- [18] J. Ma, L. Feng, R. Guo, Y. Liao, R. Khenata, G. Liu and L. Wang, Materials 2017, 10(12), 1367
- [19] Y.C. Gao, X. Gao, AIP Advances 5, (2015)057157.
- [22] M. Julliere. Physics Letters A, 54 :225 –226, 1975.
- [21] M. Johnson and R. H. Silsbee. Phys. Rev. Lett., 55 :1790–1793, Oct1985.
- [22] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Phys. Rev. Lett., 61 :2472–2475, Nov 1988.

- [23] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Phys. Rev. B, 39 :4828–4830, Mar 1989.
- [24] W. Wang, E. Lui, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, Phys Rev B 81 (2010) 140402.

Chapitre II

Formalise et méthodes de calculs

II.1 Introduction

Les propriétés des semi-conducteurs sont gouvernées par le moment des électrons qui baignent dans un potentiel périodique généré par les ions situés aux nœuds du réseau cristallin. Le système obéit à l'équation de Schrödinger :

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

L'opérateur hamiltonien du système s'écrit [1]:

$$\hat{H} = \hat{T}_{noy} + \hat{T}_{\text{él}} + \hat{V}_{noy-\text{él}} + \hat{V}_{\text{él}-\text{él}} + \hat{V}_{noy-noy} \quad (\text{II.2})$$

Où:

\hat{T}_{noy} : est l'énergie cinétique des noyaux.

$\hat{T}_{\text{él}}$: est l'énergie cinétique des électrons.

$\hat{V}_{noy-\text{él}}$: est l'énergie d'interaction entre noyaux et électrons.

$\hat{V}_{\text{él}-\text{él}}$: est l'énergie d'interaction des électrons.

$\hat{V}_{noy-noy}$: est l'énergie d'interaction des noyaux.

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2} \sum \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum \frac{\nabla_{\vec{r}_j}^2}{m_j} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_i z_j}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum \frac{e^2 z_i z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.3})$$

Où :

\vec{R}_i, M_i : La position et la masse du noyau ;

\vec{r}_j, m_j : La position et la masse de l'électron.

Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, trois approximations sont utilisées pour résoudre cette équation.

II.2 Les approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger

II.2.1 L'approximation de Born Oppenheimer

Dans ce cas $T_{\text{noy-noy}} = 0$, $V_{\text{noy-noy}}$ est constante [2], l'hamiltonien peut s'écrire sous la forme:

$$\hat{H}^{el} = \hat{T}_{el} + \hat{V}_{\text{noy-el}} + \hat{V}_{el} \quad (\text{II.4})$$

Soit

$$\hat{H}^{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.5})$$

Cette approximation permet de séparer les coordonnées des électrons et des noyaux, mais elle ne suffit cependant pas à elle seule à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree.

II.2.2 Approximation de Hartree

En considérant que les électrons comme indépendants, chacun d'eux évoluant dans le champ créé par tous les autres [3]. A chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde à une particule, orthogonales entre elles :

$$\psi(r_i) = \psi_1(r_1) \dots \psi_{N_e}(r_{N_e}) \quad (\text{II.6})$$

II.2.3 Approximation de Hartree-Fock

Fock a montré qu'en exprimant la relation de Hartree (II.6) à l'aide d'un déterminant de Slater (II.7) on tient compte plus finement des interactions [4].

$$\psi(r_i) \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \cdot & \cdot & \cdot & \psi_{N_e}(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \cdot & \cdot & \cdot & \psi_{N_e}(r_2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \psi_1(r_{N_e}) & \psi_2(r_{N_e}) & \cdot & \cdot & \cdot & \psi_{N_e}(r_{N_e}) \end{pmatrix} \quad (\text{II.7})$$

L'approximation de Hartree-Fock conduit à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde (Ψ), pour la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique du système (ρ) définie dans l'espace physique \mathbb{R}^3 . Par la méthode DFT on peut résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que de l'observable ρ , au lieu de l'espace de configuration à $3N$ variable, dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock).

II.3 Fondement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

II.3.1 Principe

Chaque état possède une énergie totale d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur qui est représentée comme une fonctionnelle de densité électronique ρ de l'état fondamental :

$$E = E_{\min}(\rho) \quad (\text{II.8})$$

II.3.2 La densité électronique

Un électron ne peut être localiser en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître la disposition spatiale des électrons.

II.3.3 Premier théorème de Hohenberg et kohn

Le théorème de Hohenberg et Khon [5] montre que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque consiste à donner une justification théorique à l'idée à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel $v_{ext}(\mathbf{r})$ est en effet déterminé, à une constante près, par la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ qui fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système.

Dans ce cas on peut déterminer l'hamiltonien si les énergies cinétiques et d'interactions entre particules sont spécifiées :

$$\rho \Rightarrow \{N, Z_\alpha, R_\alpha\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_{fond} \Rightarrow E_{fond} \quad (\text{II.9})$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité, $E = E[\rho(\mathbf{r})]$, que nous pouvons réécrire en séparant les parties dépendantes du système (N, v_{ext}) de celles qui ne le sont pas.

$$\begin{aligned} E[\rho(\mathbf{r})] &= T_{el}[\rho(\mathbf{r})] + V_{el-el}[\rho(\mathbf{r})] + V_{noy-el}[\rho(\mathbf{r})] \\ &= F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) V^{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{II.10})$$

Et

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_{el}[\rho(\mathbf{r})] + V_{el-el}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.11})$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn (F_{HK}). Cette nouvelle fonctionnelle contient $T_{el-el}[\rho]$, l'énergie cinétique électronique et $V_{el-el}[\rho]$, l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues, par contre nous pouvons extraire de V_{el-el} la partie classique, énergie de Hartree ($V_{el-el}^{cal}[\rho]$).

$$V_{el-el}^{cal}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (\text{II.12})$$

II.3.4 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

La densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Mais, comment pouvons-nous être sur qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ? Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers leur second théorème que nous pouvons énoncer de la façon suivante : l'énergie $E[\rho_{test}]$, associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires $\rho_{test}(r) \geq 0$ et $\int \rho_{test}(r) = N$ et associée à un potentiel extérieur V_{ext} , est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental, $E[\rho_{fond}]$. D'après le premier théorème, une densité d'essai définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai. De là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \psi_{test} | \hat{H} | \psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E[\rho_{fond}] = \langle \psi_{fond} | \hat{H} | \psi_{fond} \rangle \quad (\text{II.13})$$

II.3.5 L'approximation de densité Locale (LDA)

L'approximation de densité locale « LDA » [6], [7] repose sur l'hypothèse que les termes d'échange et corrélation ne dépendent que de la valeur locale de la densité $\rho(r)$. L'énergie d'échange – corrélation s'exprime de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (\text{II.14})$$

Où :

$\varepsilon[\rho(r)]$: est la densité d'énergie d'échange corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme. Elle est déterminée par des procédures de paramétrisation. Elle est divisée en deux contributions ; énergie d'échange et énergie de corrélation telle que :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{II.15})$$

II.3.6 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé GGA [8-9] où l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla \rho) dr \quad (\text{II.16})$$

Où :

$\epsilon_{xc}[\rho(r)]$: est la densité d'énergie d'échange-corrélation. La difficulté réside dès lors dans la recherche d'expressions analytiques de ϵ_{xc}^{GGA} . A cet effet, de nombreuses fonctionnelles ont été développées.

II.4 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de Kohn-Sham. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elle les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [10-11], permettent de traiter les métaux de transition. Les méthodes des ondes planes orthogonalisées (OPW) et leurs dérivées [12-13] applicables aux bandes de conduction de caractère " s-p " des métaux simples.

Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [14]. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen: Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales "muffin-tin" linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions : la première région est la sphère de Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques dans les sphères.

II.5 Le code Wien2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz, et leurs collaborateurs. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de

transition, les oxydes non ferromagnétiques, les molécules ainsi que le gradient du champ électrique.

Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN2K peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes:

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

NN: Un sous programme permettant de calculer les distances entre les plus proches voisins et les positions équivalentes (non chevauchement des sphères) ainsi que la détermination du rayon atomique de la sphère.

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

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

KGEN: Il génère le nombre de points spéciaux (points K) dans la zone de brillouin.

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

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

LAPW0: Il génère le potentiel de poisson pour le calcul de la densité.

LAPW1: Il permet de calculer les bandes de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres.

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

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

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

3- Détermination des propriétés: Une fois le calcul auto-coherent achevé, les propriétés de l'état fondamental (structure de bandes, densité d'état, densité de charges,...etc) sont alors déterminer.

II.6 Conclusion

J'ai présenté dans ce chapitre la méthodologie qui me servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. En ce qui me concerne, la mise en œuvre est faite à l'aide du code de calcul wien2k. La DFT nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans les simulations atomistiques. Certaines sont peu contrôlables durant les calculs comme le maillage de la première zone de Brillouin ou la taille de la base d'onde.

REFERENCES

- [1] P. Kireev."La physique des semi-conducteurs".Edition MIR Mouscou.
- [2] H.Benaissa. " Etude des propriétés structurales électroniques de l'alliage $\text{InN}_x\text{As}_{1-x}$ ".
2007. Thèse de magistère
- [3] N. Hout-Saidi "Propriétés structurales et électronique des composés binaires Ti-V par la
méthode FP-LAPW". 2008. Thèse de doctorat.
- [4] V.A.Fock, Z.Phys, 15 126, (1930).
- [5] P. Hohenberg and W.Khon, Phys. Rev. B 136, 867, (1964)
- [6] W.Khon, phys.Rev.A, 34, 737, (1986).
- [7] W.E.Pickett, "pseudo-potential methods in condensed matter applications", North-
Holland-Amsterdam 1989.
- [8] 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).
- [9] J. P. Perdew, S. Burk and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Let. 77, 3865 (1996).
- [10] M. Coté , O. Zakharov, A. Rubio, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 55,13025 (1997).
- [11] Y. Al-Douri , H. Abid, H. Aourag Physica B 322, 179 (2002).
- [12] M.L. Cohen, Phys. Rev. B 32, 7988 (1985).
- [13] M.B. Kanoun, W. Sekkal, H. Aourag .Physics Letters. A 275,113 (2001).
- [14] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J.Luitz. WIEN2k, An Augmented
PlaneWave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties User's
Guide, 2001.

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Introduction

L'étude de propriétés (macroscopiques) fondamentales des matériaux solides se base sur les propriétés microscopiques à savoir le type de la structure, paramètres de maille, nature des atomes, la symétrie du système Ce qui implique une diversité des matériaux.

Il existe énormément des matériaux solides aux propriétés très différentes, constituant autant de domaines d'étude qui se juxtaposent et se complètent : les métaux, les isolants, les verres de spin, les supra-conducteurs, les super-solides, les piezo-électriques, les demi-métaux, les ferro-magnétiques...

Dans ce travail on s'intéresse plutôt à l'heusler quaternaire BaNCaO.

III.1.1 Présentation d'un heusler quaternaire BaNCaO

La nature nous offre différents types d'atomes et de structures cristallines et amorphes mais il faut l'intelligence humaine pour les assembler artificiellement afin de réaliser de nouvelles structures fonctionnelles. Les matériaux de choix pour la spintronique et beaucoup d'autres applications citée la haut sont les demi-métalliques II-V et les percées récentes en techniques de fabrication et de caractérisation ont mis l'ingénierie quantique à un niveau sans précédent, créant de divers dispositifs technologiques.

Notre matériau est constitué d'un élément de métaux alcalin (Ca) en combinaison avec le baryum, l'azote et l'oxygène.

III.1.2 Détails de calculs

Nous avons constaté qu'il y'a aucune étude expérimentale ou théorique pour pouvoir comparer nos résultats obtenus.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de calcul de la stabilité magnétique et des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques du composé BaNCaO. On utilisant la méthode tout électron des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW.

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs de premier principe basés sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k [1]. Les atomes sont représentés par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé GGA développée par Perdew *et al.* [2].

Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en deux régions: les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (dites sphères muffin-tin) de rayons R_{MT} et la région interstitielle située entre les sphères. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés d'une part en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin-tin pour une valeur maximale de $l_{max}=10$ et d'autre part, en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure (cut-off) $R_{MT} * K_{max} = 9$ (R_{MT} est le plus petit rayon des sphères muffin-tin et K_{max} représente le plus grand vecteur d'onde dans l'extension des ondes planes d'écrivant la région interstitielle).

Nous avons utilisé des sphères Muffin-Tin différentes suivant les éléments du composé étudié, les valeurs des rayons Muffin-Tin (R_{MT}) mesurées en unité atomique (a.u) pour Ba, N, Ca et O ont été choisies égales à 2.10, 1.88, 2.00 and 1.90 Bohr respectivement. Le nombre d'ondes planes utilisées dans le développement de la densité de charge et le potentiel dans la région interstitielle est limité par un cut-off $G_{max}=24$.

Nous avons développé le calcul avec 3000 points spéciaux, l'échantillonnage de la zone de Brillouin a été effectué dans l'esprit de la méthode de Monkhorst et Pack [3]. La première étape de notre travail, qui constitue l'étape fondamentale pour la suite des calculs, est l'optimisation structurale c'est-à-dire la détermination des paramètres d'équilibre de nos composés binaires, à savoir le paramètre du réseau (a), le module de compressibilité (B) et de sa dérivée (B'). Pour cela, nous avons effectué un calcul autocohérent (self consistent) de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre théorique.

La procédure commune utilisée pour vérifier la stabilité magnétique en étudiant les phases non magnétiques (NM), antiferromagnétique (AFM) et magnétiques (FM), ainsi que pour définir la structure cristalline la plus stable, on calcule l'énergie totale pour les différentes structures (type-1, type-2 et type-3) au voisinage de l'équilibre, de notre composé que nous étudions ont été déterminées après avoir étudié différentes possibilités des valeurs du paramètre de réseau.

Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à une équation d'état semi empirique. Dans le présent travail nous avons utilisé l'équation de Murnaghan [4] qui est donnée par l'expression suivante:

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

Où E , E_0 , V_0 , V , B et B' sont respectivement L'énergie totale, l'énergie de l'état fondamental, le volume d'équilibre à l'état fondamental, le volume d'équilibre, le module de compression (rigidité) et la dérivée du module de compressibilité par apport à la pression.

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(a)$

Le module de compression est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation:

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

Et la dérivée du module de compression B' est déterminée a partir de l'équation:

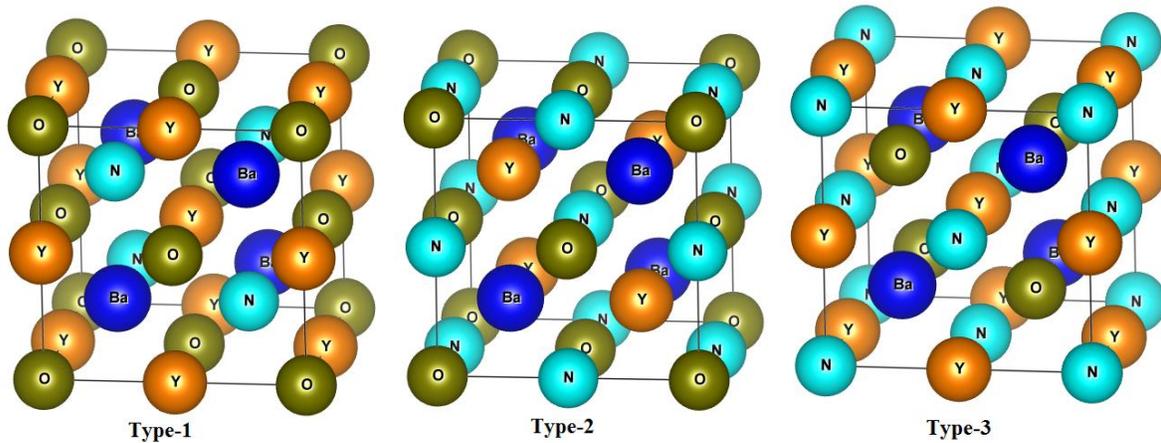
$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B}{B'(B'-1)} \right] \times \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III.3})$$

III.2 Propriétés structurales

La stabilité magnétique de l'heusler BaNCaO est décrite dans cette section. Nous avons vérifié la stabilité magnétique en étudiant les phases non magnétiques (NM), antiferromagnétique (AFM) et magnétiques (FM) pour différents types de structures cristallines à travers l'ajustement de l'équation d'état de Murnaghan (EOS) de l'énergie totale en fonction du volume.

Tableau III.1 les positions atomiques de chaque type de matériau étudié

Type/Atome	Ba	N	Ca	O
Type-1	4d (0.75, 0.75, 0.75)	4b (0.25, 0.25, 0.25)	4c (0.5, 0.5, 0.5)	4a (0, 0, 0)
Type-2	4d (0.75, 0.75, 0.75)	4c (0.5, 0.5, 0.5)	4b (0.25, 0.25, 0.25)	4a (0, 0, 0)
Type-3	4d (0.75, 0.75, 0.75)	4a (0, 0, 0)	4c (0.5, 0.5, 0.5)	4b (0.25, 0.25, 0.25)

**Figure III.1:** Représentation des structures utilisées pour l'heusler BaNCaO

Le figure III.2 illustre la variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue pour les configurations magnétique (spin polarisée SP) et non magnétique (non spin polarisé NSP) et antiferromagnétique (AFM) du composé BaNCaO pour les trois phases structurales: type-1, type-2 et type-3 avec l'approximation GGA-PBE. Nous obtenons le comportement habituel dû au potentiel XC.

Nous remarquons que la structure type-2 pour l'état ferromagnétique possède la plus faible énergie totale parmi les trois autres structures, elle est donc prise comme étant la structure de l'état fondamental.

Nous reportons dans le tableau III.2 un récapitulatif des différentes valeurs calculées avec et sans spin-polarisé pour les trois phases structurales type-1, type-2 et type-3 du paramètre de réseau d'équilibre (a) du module de compressibilité ainsi que de sa dérivée par rapport à la pression, ce sont des quantités extraites de l'équation d'état des systèmes étudiés.

Tableau III.2 Valeurs des calculs ferromagnétique, non ferromagnétique et anti ferromagnétique en utilisant GGA-PBE du paramètre de réseau d'équilibre a (Å), module de compressibilité B (GPa) ,sa dérivée (B'), et la différence d'énergie entre les états ferromagnétique et antiferromagnétique $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$ (meV) , énergie de cohésion E_c (Ry) et l'énergie de formation E_f (Ry)

Matériaux	structure	Méthode		a (Å)	B (GPa)	B'	E_c (Ry)	E_f (Ry)	ΔE (meV)
BaNCaO	Type-1	GGA-PBE	FM	6.45	69	5.02	-1.21	-0.38	
			NM	6.44	70	4.95	-1.20	-0.38	
	Type-2	GGA-PBE	FM	6.43	74	4.36	-1.53	-0.71	
			NM	6.42	74	4.46	-1.53	-0.70	
			AFM	6.44	73	3.86	-1.53	-0.70	49.30
	Type-3	GGA-PBE	FM	6.44	70	4.89	-1.21	-0.38	
			NM	6.43	71	4.86	-1.20	-0.37	

La stabilité de l'alliage peut être prédite en calculant l'énergie de formation, elle est décrite comme suit:

$$E_f^{\text{BaNCaO}} = E_{\text{tot}}^{\text{BaNCaO}} - (E_{\text{Ba}}^{\text{bulk}} + E_{\text{N}}^{\text{bulk}} + E_{\text{Ca}}^{\text{bulk}} + E_{\text{O}}^{\text{bulk}}) \quad (\text{III.4})$$

Ou $E_{\text{tot}}^{\text{BaNCaO}}$ est l'énergie totale de BaNCaO, $E_{\text{Ba}}^{\text{bulk}}$, $E_{\text{N}}^{\text{bulk}}$, $E_{\text{Ca}}^{\text{bulk}}$ et $E_{\text{O}}^{\text{bulk}}$ sont les énergies totales pour chaque atome Ba, N, Ca.

Les énergies de formation calculées pour notre composé sont répertoriées dans le tableau III.2, les résultats illustrent que notre composé est susceptible de se former et ses énergies de formation négatives indiquent sa stabilité thermodynamique.

En revanche, l'énergie de cohésion E_c pour notre composé quaternaire Heusler BaNCaO a été calculée selon la formule suivante:

$$E_c^{\text{BaNCaO}} = E_{\text{tot}}^{\text{BaNCaO}} - (E_{\text{Ba}} + E_{\text{N}} + E_{\text{Ca}} + E_{\text{O}}) \quad (\text{III.5})$$

Ou $E_{\text{tot}}^{\text{BaNCaO}}$ est l'énergie totale d'équilibre du composé BaNCaO, E_{Ba} , E_{N} , E_{Ca} et E_{O} sont les énergies totales des atomes isolés

Les valeurs calculées obtenues pour l'énergie de cohésion aux constantes de réseau d'équilibre sont répertoriées dans le tableau III.2.

Les valeurs négatives de E_c pour le composé BaNCaO indiquent que notre composé devrait être stable en raison de la haute énergie des liaisons chimiques. Ainsi, il peut être synthétisé expérimentalement.

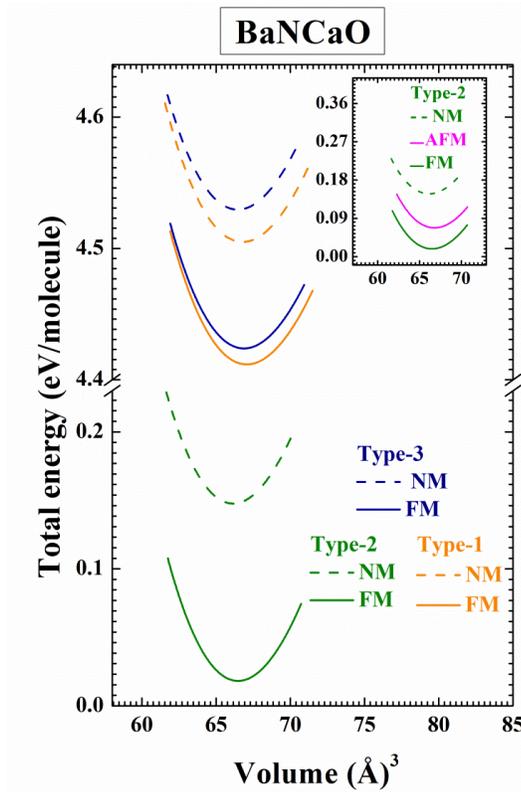


Figure III.2: Calcul ferromagnétique (FM), non magnétique (NM) et antiferromagnétique (AFM) de l'énergie totale en fonction du volume du BaNCaO dans différentes structures, type-1, type-2 et type-3.

En conclusion, ce matériau peut présenter des propriétés ferromagnétiques, malgré l'absence des éléments magnétiques pour les trois structures.

Du fait de l'intérêt technologique de la structure type-2, on va étudier les propriétés élastiques, électroniques, et magnétiques du composé BaNCaO dans cette structure et examiner l'influence du paramètre réseau a sur les propriétés magnétiques.

On retrouve le comportement habituel de la surestimation du paramètre du réseau et de la sous-estimation du paramètre de compressibilité. Le composé a également un module de compressibilité descendant en fonction du numéro atomique Z du cation, ce qui montre que le composé devient moins compressible quand l'ionicté augmente.

En examinant le tableau III.2, il est clair que la différence d'énergie totale entre les états ferromagnétique et antiferromagnétique $\Delta E = E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}}$, pour notre composé ΔE est positive, donc ce composé est stable dans la phase ferromagnétique.

III.3 Propriétés élastiques

Lorsqu'un corps solide est soumis à des forces extérieures, il peut se déplacer et /ou se déformer. Un solide sera dit élastique si, conformément à l'intuition, il reprend spontanément sa forme de départ lorsque les contraintes extérieures sont supprimées. Ainsi, les déformations des solides élastiques sont par définition réversibles.

M. Born et K. Huang [8] ont montré qu'en développant l'énergie interne d'un cristal en puissances dans la contrainte imposée et en imposant la convexité de l'énergie, il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques (C) soit positivement définie (Critères de Born). Une matrice est positivement définie si les déterminants des matrices d'ordres successifs qui la composent sont tous positifs. Ainsi, pour un exemple simple comme la maille cubique, on peut écrire les conditions suivantes :

$$\begin{cases} C_{44} \geq 0 \\ C_{11} - C_{12} \geq 0 \\ C_{11} + 2C_{12} \geq 0 \end{cases} \quad (\text{III.6})$$

A partir du tableau III.3, nous constatons que l'ensemble des constantes élastiques C_{ij} satisfont les critères de stabilité de Born-Huang [5], indiquant que le composé étudié est élastiquement stable . Il faut noter que nous ne disposons pas de valeurs expérimentales ou théoriques des C_{ij} pour une éventuelle comparaison.

Tableau III.3 Constantes élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44}), en GPa pour BaNCaO

	C_{11}	C_{12}	C_{44}
BaNCaO	133.45	44.45	12.33

- *Une structure cubique*

$$B_H = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{III.7})$$

$$G_H = \frac{G_R + G_V}{2} \quad (\text{III.8})$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (\text{III.9})$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{III.10})$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III.11})$$

Il y a un intérêt considérable de l'effet des contraintes mécaniques sur la croissance des cristaux et des dispositifs électroniques et par conséquent sur leurs comportements et leurs fiabilités. Le calcul précis de telles contraintes exige la connaissance du module de Young et du coefficient de Poisson, en particulier pour des orientations cristallographiques spécifiques définissant la surface du matériaux [6]. Les résultats du module de compression obtenu à partir des constantes élastiques est proche de celui obtenu à partir de l'ajustement de l'équation d'état EOS (tableau III.2), par conséquent notre composé est mécaniquement stable.

Quant au module de Young E et le coefficient de Poisson (ν) sont obtenus directement à partir des formules [7]:

$$E = \frac{9BG}{3G+B} \quad (\text{III.13})$$

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (\text{III.14})$$

Tableau III.4 Regroupe le module de compression B (en GPa), le rapport B/G , le module de Young E (en GPa), le module de cisaillement G (en GPa), le coefficient de Poisson (ν) et le facteur d'anisotropie de Zener (A) pour BaNCaO

Matériau	BaNCaO
B	74.12
G	21.26
B/G	3.48
E	87.34
ν	0.29
A	0.51

III.3.1 Le coefficient de Poisson ν

Le coefficient de Poisson ν mesure la stabilité du cristal contre le cisaillement, prend formellement des valeurs entre -1 et 0.5 , qui correspondent, respectivement, à la limite inférieure où le matériau ne change pas sa forme et à la limite supérieure quand le volume ne change pas. Pour des systèmes avec une interaction interatomique principalement centrale (i.e. cristaux ioniques), la valeur du ν est habituellement près de 0.25 [8]. Pour les matériaux covalents ν est petit ($\nu = 0.1$), tandis que pour les matériaux métalliques $\nu = 0.33$ [9]. Ce coefficient permet de caractériser la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué ($\nu =$ contraction transversale unitaire/allongement axial unitaire). Dans le cas d'un matériau isotrope, le coefficient de Poisson permet de relier directement le module de cisaillement G au module de Young E .

Le coefficient de Poisson ν qui renseigne sur la fragilité d'un matériau donné, est généralement supérieur à 0.26 pour les matériaux ductiles et inférieur à cette valeur pour les matériaux fragiles (brittle materials).

D'après le tableau III.2 on voit clairement que notre composé possède un coefficient nettement supérieur à la valeur critique 0.25 ce qui montre l'aspect ductile de ce dernier. Ceci montre aussi que les liaisons chimiques covalente, et par conséquent ont une grande expansion latérale et ne sont pas affectés par les forces non centrales.

III.3.2 Le facteur d'anisotropie de Zener A

Le facteur d'anisotropie de Zener pour certains groupes : IA (Métaux alcalins : Li, Na, K), IV (semiconducteurs de structure diamant : C, Si, Ge) et I-VII (Halogénides : NaCl, KCl, RbCl) sont portés dans le tableau III.5.

Tableau III.5 Facteur d'anisotropie de Zener pour certains semiconducteurs: IA, IV et I-VII [10].

Li	8.4	Diamond	1.3	NaCl	0.70
Na	7.2	Si	1.6	KCl	0.37
K	6.7	Ge	1.7	RbCl	0.31

Si $A < 1$, le cristal est plus rigide le long des axes du cube, et quand $A > 1$, il est plus rigide le long des diagonales du cube. Les métaux alcalins cubiques centrés (Li, Na, K) sont beaucoup plus rigide le long de directions, de même que les éléments de la colonne IV (C, silicium, Ge) avec la structure diamant. En les deux structures les liaisons des plus proche-voisins sont également dans les directions. Pour les cristaux Halogénides avec la structure rocksalt (NaCl, KCl, RbCl), les liaisons des cations-anions sont orientées le long des directions [10].

L'anisotropie A qui est égal à 1 pour un cristal isotrope, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope.

En ce qui concerne notre matériau, d'après le tableau III.4 ce facteur est différent de 1, ce qui signifie que l'élasticité est anisotrope.

Afin d'examiner la ductilité et la fragilité d'un matériau, Pugh [11, 12] pose une relation empirique où le rapport B/G entre les modules de compression et de cisaillement est un

indicateur du comportement plastique du matériau. Ainsi si ($B/G > 1.75$) le matériau est ductile sinon si ($B/G < 1.75$) le matériau est fragile, Nos résultats montrent que pour BaNCaO, le rapport B/G est supérieure à 1.75, (tableau III.4) ce qui nous permet de classifier notre composé comme étant un matériau ductile.

III.3.3 Le module de Young E

Le module de Young E , qu'est défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation lors d'une expérience de traction ou de compression uniaxiale, habituellement utilisé pour fournir une mesure de la rigidité du solide, la valeur du module est illustrée dans le tableau III.4.

A ce jour, et à notre connaissance il n'existe pas de données expérimentales ni théoriques en littérature pour pouvoir les comparer avec nos résultats. Donc, nos résultats peuvent être considérés comme une prédiction pour ce composé.

III.4 Les propriétés magnétiques

Pour comprendre l'intérêt des technologies de l'électronique de spin, il faut remonter aux propriétés magnétiques des matériaux. En électronique, dans un matériau conducteur, le déplacement d'un électron, soumis à une tension électrique est dû à sa charge. Or l'électron possède aussi un spin ($S = \pm 1/2$). La spintronique prend en compte conjointement la charge et le spin dans le déplacement des électrons de conduction [13, 14]. La structure électronique des éléments non magnétiques est généralement la même pour les électrons de spin haut et bas. Cependant, pour les éléments magnétiques, tels que le cobalt, le fer et le nickel qui sont des métaux ferromagnétiques, la structure électronique portant les électrons de spin haut est plus basse en énergie que celle des spins bas.

Nous avons calculé le moment magnétique total en utilisant l'approximation GGA pour la structure type-2. Le moment magnétique total de la cellule unité est décomposé en

contribution des sphères atomiques et de la région interstitielle, Le moment magnétique total et partiel de notre matériau est représenté ci-dessus dans le tableau III.6 On remarque que le moment magnétique total prend son origine du moment magnétique de l'azote (N) et de l'oxygène (O) avec une faible contribution des de la région Interstitielle.

On remarque que la valeur du moment magnétique total de ce matériau est entière d'environ $1 \mu_B$, ainsi nous pouvons prédire que ce composé est un ferromagnétique HM.

Tableau III.6 Valeurs des moments magnétiques, μ_{Total} (μ_B /molécule), par atome μ_{Ba} , μ_{N} , μ_{O} et μ_{Ca} (μ_B)

Matériau	Méthode	μ_{inters} (μ_B)	μ_{Ba} (μ_B)	μ_{N} (μ_B)	μ_{Ca} (μ_B)	μ_{O} (μ_B)	μ_{tot} (μ_B)
BaNCaO	GGA-PBE	0.15	0.02	0.62	0.00	0.20	1.00

III.5 Propriétés électroniques

La compréhension de la structure électronique d'un matériau nécessite l'étude de la structure de bande électronique et La densité d'états partielle et totale (PDOS et TDOS) qui vont nous permettre d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau.

III.5.a Structure de bande

En physique du solide, dans l'hypothèse d'un cristal parfait et infini, on peut décrire les niveaux d'énergie par des états de Bloch rassemblés en bandes [15]: c'est la théorie des bandes.

La structure de bande représente les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque et pour simplifier les calculs, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Elles se décomposent en bandes de conduction la plus haute, la bande de valence la plus basse, et la bande interdite qui les sépare qui détermine principalement les propriétés de transport du matériau.

Tableau III.7 Valeurs du gap demi-métallique HM (eV) (ou spin flip gap) et du gap E_g (eV)

Matériau	Méthode	HM gap (eV)	E_g (eV)	Band gap
BaNCaO	GGA-PBE	0.48	2.41	indirect (Γ -X)
	mBJ-GGA-PBE	1.32	3.74	indirect (Γ -X)

Les structures de bandes calculées le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE, pour le composé BaNCaO sont illustrées dans la Figure III.4 pour la structure type-2 avec les constantes de réseau d'équilibre dans les deux états ferromagnétique spin-haut et spin-bas.

Le ferromagnétisme demi-métallique est observé dans BaNCaO. La structure de bande pour tous notre composé présente un gap séparant les états anion et cation pour la polarisation spin-haut, tandis que pour la polarisation spin-bas, les bandes de valence et de conduction se recouvrent considérablement et il n'y a aucune bande interdite (gap) au niveau de Fermi. Ce résultat confirme la métallicité de ce matériau dans cet état.

L'intervalle de bande, qui est défini par l'énergie minimale entre l'énergie la plus basse des bandes de conduction du spin-haut par rapport au niveau de Fermi et la valeur absolue de l'énergie la plus élevée des bandes de valence de spin majoritaire, est listé dans le tableau III.7 avec la valeur du gap demi-métallique HM (ou spin flip gap).

Nous pouvons déduire de grands écarts d'énergie pour les deux spin (haut et bas) créés par la division du champ cristallin, la division de spin fait l'écart d'énergie pour le spin-haut, et le spin-bas est localisé à différentes positions.

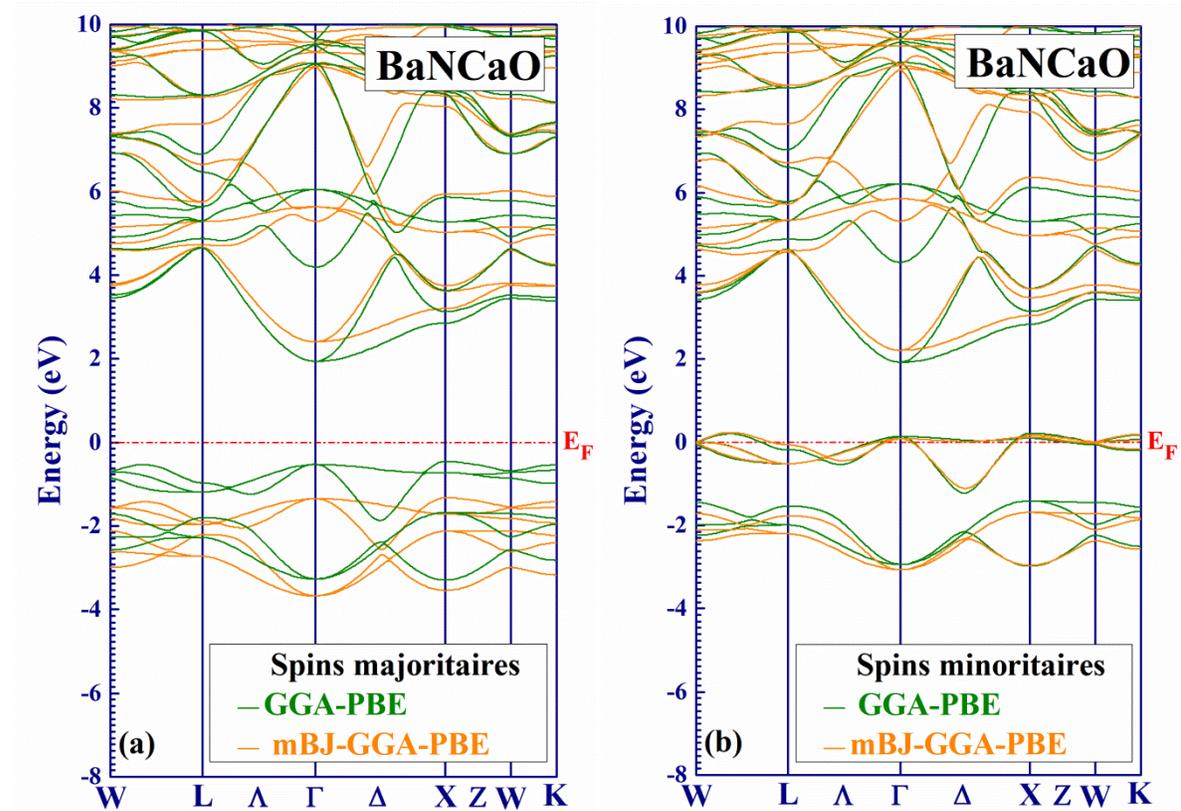


Figure III.3: Calcul spin-polarisé (SP) de la structure de bande du BaNCaO (a) spin majoritaires, et (b) spin minoritaires. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi E_F .

III.5.b Densité d'états

La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes qui nous renseigne sur le comportement et le caractère électronique du système. Elle nous permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. A partir des courbes de densités d'états partielles (PDOS) on peut déterminer le caractère prédominant pour chaque région.

Pour mieux comprendre la structure de bande, il est aussi intéressant de déterminer les densités d'états totales TDOS et partielles PDOS.

Le calcul de la densité d'états nécessite un grand nombre de points spéciaux (nous avons utilisé 5000 points spéciaux dans la zone de Brillouin).

Afin de vérifier l'exactitude des résultats de notre structure de bande, nous avons appliqué la méthode du tétraèdre pour calculer la densité d'états DOS. La densité d'état totale TDOS et partielle PDOS pour BaNCaO correspondant aux structures de bande montrées précédemment est présenté sur les Figures III.7.

Les valeurs positives et négatives de la densité d'état sont projetées dans les deux polarisations de spin (haut et bas). Nous pouvons voir à partir des figures du spin-haut un certain nombre de sous-bandes qui se chevauchent, elles se divisent en deux groupes séparés par un écart d'énergie. Le groupe inférieur forme les sous-bandes de la bande de valence, tandis que le supérieur forme celles de la bande de conduction. On note qu'il n'y a aucun gap de bande pour notre matériau dans la polarisation spin-bas, ce qui atteste le caractère métallique puisque la densité d'états (DOS) a une valeur non nulle au niveau de Fermi, ce qui reproduit le caractère ferromagnétique demi métallique dans nos composés.

Nous montrons dans la Figure III.7 la contribution des états p de N et O dans la densité d'état. Ceci ne fait que soutenir l'idée que la raison de ces bandes planes est une hybridation des états t_{2g} du Ca avec p -N et O, et que la bande plane est essentielle pour les ferromagnétiques demi-métalliques.

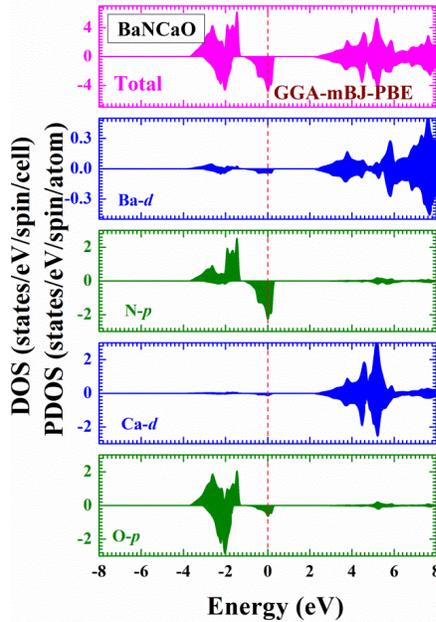


Figure III.4: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du BaNCaO La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.

II.6 Conclusion

J'ai étudié les différentes propriétés structurales, élastiques, électroniques des composés heusler BaNYO (Y=K, Rb et Cs) en appliquant les approches théoriques précédemment exposées. Le calcul des propriétés structurales a montré que nos trois matériaux peuvent présenter des propriétés ferromagnétiques, malgré l'absence des éléments magnétiques .

Le calcul de la structure de bande a montré que notre composé présente un gap séparant les états anion et cation pour la polarisation spin-haut, tandis que pour la polarisation spin-bas, les bandes de valence et de conduction se recouvrent considérablement et il n'y a aucune bande interdite (gap) au niveau de Fermi. Ce résultat confirme la métallicité de ce matériau dans cet état.

REFERENCES

- [1] K. Yao, J. Jiang, Z. Liu, and G. Gao, "First principle prediction of half-metallic ferromagnetism in zinc-blende MBi (M= Ca, Sr, Ba)," *Physics Letters A*, vol. 359, pp. 326-329, 2006.
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*: Vienna University of Technology, Austria, 2012.
- [3] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical review letters*, vol. 77, p. 3865, 1996.
- [4] F. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 30, pp. 244-247, 1944.
- [5] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, "Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces," *Physical review letters*, vol. 100, p. 136406, 2008.
- [6] V. Zayets, "Spin and charge transport in materials with spin-dependent conductivity," *Physical Review B*, vol. 86, p. 174415, 2012.
- [7] M. Azzouz, "Magnetic Transport in Spin Antiferromagnets for Spintronics Applications," *Symmetry*, vol. 9, p. 225, 2017.
- [8] W. A. Harrison, *Solid state theory*: Courier Corporation, 1980.
- [9] K. Kusakabe, M. Geshi, H. Tsukamoto, and N. Suzuki, "New half-metallic materials with an alkaline earth element," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 16, p. S5639, 2004.
- [10] G. Gao, K. Yao, E. Şaşıoğlu, L. Sandratskii, Z. Liu, and J. Jiang, "Half-metallic ferromagnetism in zinc-blende CaC, SrC, and BaC from first principles," *Physical Review B*, vol. 75, p. 174442, 2007.

- [11] G. Gao, K. Yao, M. Song, and Z. Liu, "Half-metallic ferromagnetism in rocksalt and zinc-blende MS (M= Li, Na and K): A first-principles study," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, pp. 2652-2657, 2011.
- [12] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, "Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 49, p. 16223, 1994.
- [13] M. Miao and W. R. Lambrecht, "Stability and half-metallicity of transition metal pnictides in tetrahedrally bonded structures," *Physical Review B*, vol. 71, p. 064407, 2005.
- [14] B. Sanyal, L. Bergqvist, and O. Eriksson, "Ferromagnetic materials in the zinc-blende structure," *Physical Review B*, vol. 68, p. 054417, 2003.
- [15] W.-H. Xie, B.-G. Liu, and D. Pettifor, "Half-metallic ferromagnetism in transition metal pnictides and chalcogenides with wurtzite structure," *Physical Review B*, vol. 68, p. 134407, 2003.

Conclusion Générale

Notre travail est consacré au problème du magnétisme dans les systèmes qui ne contiennent pas d'atomes de métal de transition ou de terre rare. En fait, le magnétisme basé sur les électrons s et p a été seulement expérimentalement observés et / ou théoriquement prédit d'exister dans un certain nombre de solides.

Nous avons tout d'abord calculé les propriétés structurales de notre matériau dans les trois structures (Type-1, Type-2 et Type-3). On a pu ainsi déterminer les paramètres du réseau d'équilibre (a), le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) avec et sans spin polarisé, nous notons aussi que notre composé est stable dans la phase ferromagnétique.

L'étude de la structure de bande a été faite pour chaque matériau en utilisant l'approximation GGA et mBJ-GGA pour décrire surtout la configuration FM dans un contexte comparatif. Pour notre composé la structure de bande spin-bas est métallique, alors que celle du spin-haut est décrite par une bande interdite (un gap) au niveau de Fermi.

L'écart non nul du gap demi-métallique illustre que notre composé comme étant de vrai ferromagnétique HM.

Le comportement élastique est d'un très grand intérêt pour divers domaines technologiques. Nos résultats montrent que les constantes C_{ij} sont toutes positives. Le module d'élasticité est calculé suivant l'approximation de Hill, le résultat obtenu pour le module de compression B , le module de cisaillement G et le module de Young E , montre que notre composé est ductile, anisotrope et mécaniquement stable.