

Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique
Département de Physique.
Filière : Physique.

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Physique.
Option : **Physique des matériaux.**

Présenté par:
Boualem Kada

THEME:

**Etude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques
et optiques d'un alliage de type Heusler KCaSi**

Soutenu le / / 2021

Devant le jury composé de:

Abbes Charef	MCB	Université de Mostaganem	Président
Benatmane Saadya	MCA	Université de Mostaganem	Examineur
Bendahma Fatima	MCA	Université de Mostaganem	Encadreur

Année Universitaire: 2020 - 2021

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.

Kada.

Remerciements

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

*Nous exprimons toute notre gratitude et notre profonde reconnaissance à notre encadreur Madame **Bendahma Fatima**, Maître de conférences à l'université de Mostaganem. Nous sommes particulièrement honorées par la présence de Monsieur **Abbes Charef**, Maître de conférences à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem qui a bien accepté de présider ce jury de mémoire. Nos vifs remerciements s'adressent à madame **Benatmane Saadya** Maître 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.*

Liste des figures

Figure N°	Titre de la figure	Page
I.1	Répartition des éléments composants les alliages Heuslers	5
I.2	Structure cristalline de Half Heusler XYZ (a) et d'alliage Full Heusler X ₂ YZ (b)	6
I.3	Structure de demi-Heusler (Half-Heusler)	7
I.4	Structure Heusler L2 ₁ (Full-Heusler)	8
I.5	Structure cristalline d'un Heusler quaternaire	9
I.6	Différents types de désordre pouvant survenir dans la structure (half/full) Heusler	10
I.7	Illustration schématique de la densité d'état	11
I.8	Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un matériau (a) non ferromagnétique, (b) ferromagnétique et (c) demi-métallique ferromagnétique	12
I.9	Principe de fonctionnement d'un Spark Plasma Sintering	15
II.1	L'organigramme du calcul self consistant de la Théorie de la Fonctionnelle de la densité	25
II.2	Répartition de la maille unitaire en sphères MT (1) et en région interstitielle (2)	26
II.3	Fenêtres d'énergie multiple	30
II.4	l'organigramme des programmes du code Wien2K	32
III.1	Energie en fonction du volume du KCaSi	37
III.2	Structures de bande de KCaSi (a) Spin majoritaire et (b) Spin minoritaire	39
III.3	Densité totale et partielle des états du composé KCaSi	39
III.4	Fonction diélectrique et spectre de réflectivité de KCaSi	43

Liste des tableaux

Tableau N°	Titre du tableau	Page
I.1	Différents type d'occupations dans la structure de type $C1_b$	7
III.1	Trois configurations possibles pour le composé KCaSi	37
III.2	Le paramètre de réseau a (Å), le module de compressibilité B (GPa), sa première dérivée de pression B' , le volume V (bohr) ³ et l'énergie totale minimale E (Ry)	37
III.3	Moment magnétique total et partiel en (μB) du KCaSi	40
III.4	Les constantes élastiques calculées C_{ij} (GPa), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), coefficient de Poisson ν , facteur d'anisotropie A et module de Young E (GPa) du composé KCaSi	41

Résumé

Nous avons étudié le matériau Heusler KCaSi 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, élastiques et optiques de ce composé. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation de gradient généralisé (GGA). Nous avons noté que le canal de spin minoritaire est métallique, alors que dans le spin majoritaire il y a un gap direct X – X autour du niveau de Fermi d'environ 1,09 eV. Cela confirme que notre matériau est un ferromagnétique demi-métallique (FDM). En plus, le moment magnétique total $M_{tot} = 1\mu B$ de l'alliage KCaSi a une relation linéaire avec le nombre des électrons de valence (Z_{tot}) obéissant à la règle de Slater – Pauling ($M_{tot}=8-Z_{tot}$). Les constantes élastiques (C_{ij}) obtenus montrent que le KCaSi est ductile et anisotrope. Finalement, l'amplitude du pic dans la région d'absorption confirme que ce matériau est valable pour les applications optoélectroniques.

Mots-clés: Heusler, ferromagnétique demi-métallique (FDM), approximation du gradient généralisé (GGA), applications optoélectroniques.

Abstract

We investigated the Heusler material KCaSi using the Full Linearized Full Potential Plane Wave Method (FP-LAPW) based on Density Functional Theory (DFT) implemented in the WIEN2k code, to determine structural, electronic, magnetic, elastic and optical properties of this compound. The exchange and correlation potential is treated by the generalized gradient approximation (GGA). We noted that the minority spin channel is metallic, while in the majority spin there is a direct X - X gap around the Fermi level of around 1.09 eV. This confirms that our material is half-metallic ferromagnetic (HMF). In addition, the total magnetic moment $M_{tot} = 1\mu B$ of the KCaSi alloy has a linear relationship with the number of valence electrons (Z_{tot}) obeying the Slater - Pauling rule ($M_{tot} = 8-Z_{tot}$). The elastic constants (C_{ij}) obtained show that the KCaSi is ductile and anisotropic. Finally, the amplitude of the peak in the absorption region confirms that this material is valid for optoelectronic applications.

Keywords: Heusler, Half-metallic ferromagnetic (HFM), generalized gradient approximation (GGA), optoelectronic applications.

ملخص

لقد درسنا مادة KCaSi 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 لضوئية و لال هذا مركب. يتم التعامل مع إمكانات التبادل والارتباط من خلال تقريب التدرج المعمم (GGA). لاحظنا أن قناة الدوران الأقلية معدنية، بينما في الأغلبية توجد فجوة $X - X$ مباشرة حول مستوى فيرمي بحوالي 1.09 فولت. هذا يؤكد أن مادتنا عبارة عن مواد مغناطيسية حديدية نصف معدنية (HMF). بالإضافة إلى ذلك، فإن إجمالي العزم المغناطيسي $M_{tot} = 1 \mu B$ من سبيكة KCaSi له علاقة خطية مع عدد إلكترونات التكافؤ (Z_{tot}) التي تخضع لقاعدة Slater - Pauling ($M_{tot} = 8 - Z_{tot}$). تظهر الثوابت المرنة (C_{ij}) التي تم الحصول عليها أن KCaSi مطيل ومتباين الخواص. أخيرًا، تؤكد سعة الذروة في منطقة الامتصاص أن هذه المادة صالحة للتطبيقات الإلكترونية الضوئية.

الكلمات المفتاحية: Heusler ، فلز نصف معدني مغناطيسي (FHM)، تقريب التدرج المعمم (GGA) ، التطبيقات الإلكترونية الضوئية.

Sommaire

Dédicaces	i
Remerciements.....	ii
Résumé.....	iii
Sommaire	iv
Liste des figures	v
Liste des tableaux	vi
Introduction générale.....	1
Références	3

Chapitre I

Généralités sur les Alliages Heuslers

I.1 Introduction	5
I. 2 Alliages Heusler.....	5
I. 3 Alliages demi-Heusler (Half-Heusler)	5
I. 4 Structure cristalline.....	7
I.4.1 Demi-Heusler (Half-Heusler)	7
I.4.2 Aalliage Heusler (Full-Heusler)	8
I. 5 Demi-métallicité des alliages Heusler.....	10
I. 6 Composés Heusler pour les applications spintroniques	13
I.6.1 Magnétorésistance géante (MRG).....	13
I.6.2 Magnétorésistance Tunnel (MRT).....	14
I. 7 Procédés de synthèse des Heusler.....	15
I. 8 Applications des Heusler.....	16
Références.....	17

Chapitre II

Méthodes de calcul

II.1 Introduction.....	20
II.2 Equation de Schrödinger.....	20
II.3 Approximation adiabatique de Born Oppenheimer.....	20
II.4 Approximation de Hartree et de Hartree-Fock.....	21
II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	21
II.5.1 Modèle de Thomas-Fermi	22
II.5.2 Equations de Kohn-Sham.....	22
II.5.3 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	23
II.6 Self consistance dans les calculs de la DFT	24
II.7 Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	25
II.8 Méthode des ondes planes augmentées linéarités (FP-LAPW).....	27
II.8.1 Rôles des énergies de linéarisation (E_l)	28
II.8.2 Amélioration de la méthode FP-LAPW.....	29
II.8.3 Fenêtres d'énergies multiples.....	29
II.9 Code Wien2k.....	30
Références	33

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Introduction.....	36
III.2 Propriétés structurales.....	36
III.3 Propriétés électroniques.....	38
III.3.1 Structure de bandes.....	38
III.3.2 Densité d'états (DOS)	38
III.4 Propriétés magnétiques.....	40

III.5 Propriétés mécaniques.....	41
III.6 Propriétés optiques.....	42
Références	45
Conclusion générale.....	46

Introduction Générale

La science des matériaux est bien connue pour être l'une des sciences les plus interdisciplinaires. Les travaux de recherches réalisés dans ce domaine ont mené à beaucoup de découvertes passionnantes, de nouveaux matériaux et des nouvelles applications. La recherche de nouveaux matériaux solides est un enjeu majeur de l'industrie actuelle et ce quels que soient les domaines d'applications considérés (électronique, micro-électronique, énergie, etc...).

L'électronique conventionnelle est basée sur l'exploitation des charges électriques en contrôlant le courant qui est assuré par des charges négatives, dites électrons, et par des charges positives, appelées trous. L'électron, en plus sa masse et sa charge, possède aussi un degré de liberté supplémentaire, appelé spin d'où la spintronique (électronique de spin) est un domaine qui associe le contrôle de courant de spins et de charges. Il existe un grand nombre des matériaux avec des propriétés et des comportements divers selon la nature et les conditions ou ils existent.

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].

Les demi-Heuslers de formule chimique XYZ, où X et Y sont des métaux de transition et Z désigne un élément de la colonne III-V, cristallisent dans la structure MgAgAs avec le groupe d'espace $F43m$ [5 -7].

Les méthodes ab-initio ont actuellement la possibilité d'effectuer avec une grande précision des calculs pour différentes grandeurs, tels que l'élasticité, les spectres optiques, les fréquences de vibration du réseau...etc. même pour des systèmes très larges. Parmi ces méthodes ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des plus précises pour calculer la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont l'application numérique a été rendue possible par Hohenberg-Kohn et Kohn-Sham dans les années 60 et 70.

L'objectif principal de cette mémoire est l'étude des propriétés structurales, électronique, mécaniques et optiques d'un alliage de type Heusler KCaSi .

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.

Enfin, 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] H. Luo, Z. Zhu, G. Liu, S. Xu, G. Wu, H. Liu, J. Qu, Y. Li, Ab-initio investigation of electronic properties and magnetism of half-Heusler alloys XCrAl (X=Fe, Co, Ni) and NiCrZ (Z=Al, Ga,In), Phys. B Condens. Matter 403 (2008) 200e206.
- [6] I. Galanakis, K. Ozdogan, E. Sasyglu, Ab initio electronic and magnetic properties of half-metallic NiCrSi and NiMnSi Heusler alloys: the role of defects and interfaces, J. Appl. Phys. 104 (2008), 083916.
- [7] Van A. Dinh, K. Sato, H.K. Yoshida, Structural and magnetic properties of room temperature ferromagnets NiCrZ (Z=Si, P,Ge,As,Se,Sn,Sb, and Te), J. Comput. Theor. Nanosci. 6 (2009) 2589e2596.

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. 2 Alliages Heusler

Tout a commencé en 1903 avec l'historique découvert de Fritz Heusler, où un alliage avec une formule de type Cu_2MnAl 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. 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.

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.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).

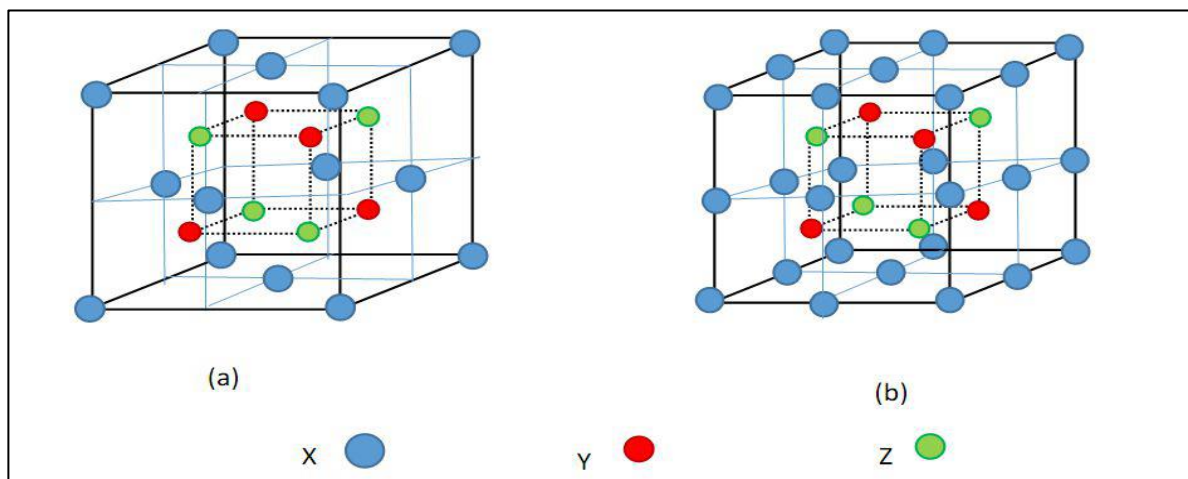


Figure I.2: Structure cristalline de Half Heusler XYZ (a) et d'alliage Full Heusler X₂YZ (b)

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 CaF₂ 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.

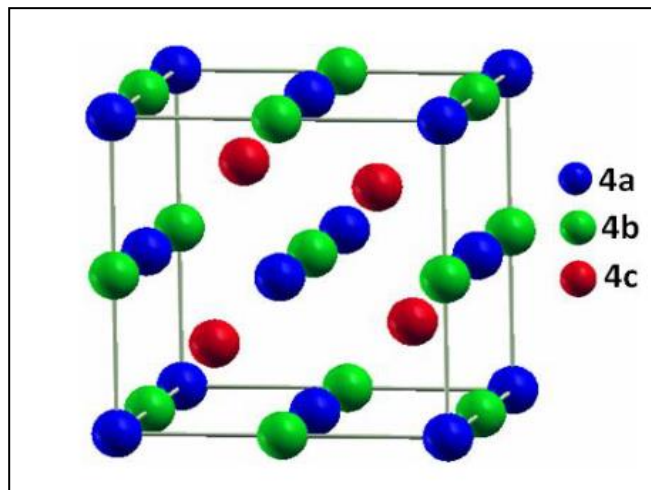


Figure I.3: Structure de demi-Heusler (Half-Heusler).

Tableau I.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. Alliage Heusler (Full-Heusler)

Selon le groupe d'espace Fm-3m (groupe d'espace N 225) les alliages Heusler de type X₂YZ se cristallisent avec Cu₂MnAl noté souvent (L₂₁) comme prototype [5, 6], la position 8c (1/4,1/4, 1/4) est occupée par les atomes X, quant aux position 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2) sont occupées par les atomes Y et Z, la structure L₂₁, se constitue de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, dont deux parmi eux sont occupés par l'atome X.

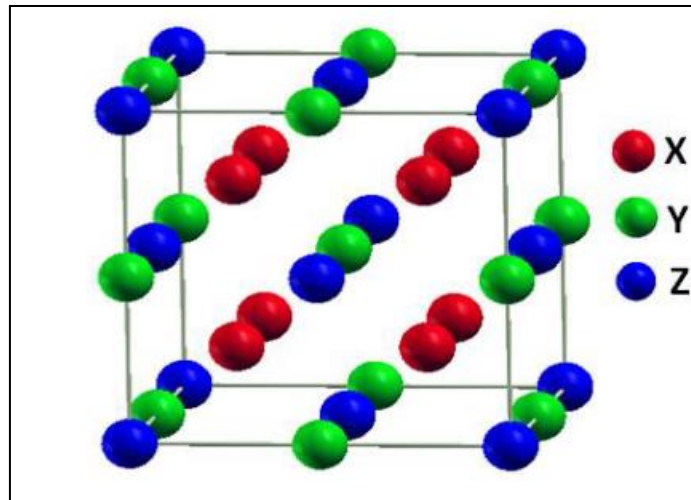


Figure I.4: Structure Heusler L₂₁ (Full-Heusler).

Dans ce cas, la structure de type NaCl est formée à partir des éléments Y (moins électropositif) et Z (plus électropositif) qui occupent les sites octaédriques, quant à la structure ZnS, celle-ci est formée par les sites tétraédriques réservés aux atomes X. En déplaçant les arêtes des cellules unitaires de l'alliage Heusler de (1/4, 1/4, 1/4) par rapport à la cellule Fm-3m, la structure L₂₁, illustrée dans la figure I.4 peut être considérée comme une superstructure CsCl, parfois, il existe les exceptions où l'ordre de classement est relatif à l'échelle de l'électronégativité, on peut considérer que la combinaison de deux alliages binaire d'une structure CsCl forme un composé Heusler [7].

Il existe une autre famille pour les alliages d'Heusler, connus sous le nom de composés Heusler quaternaires, d'où sont issus quatre atomes chimiques différents avec deux éléments différents X et X' également, l'emplacement de ces derniers est respectivement dans les positions 4a et 4d. Pour l'élément Y, celui-ci est placé sur les positions 4b, quant à l'élément Z, lui est placé sur les positions 4c, le prototype LiMgPdSn est présenté par cette structure qui cristallise dans le groupe d'espace F-43m (groupe d'espace N° 216).

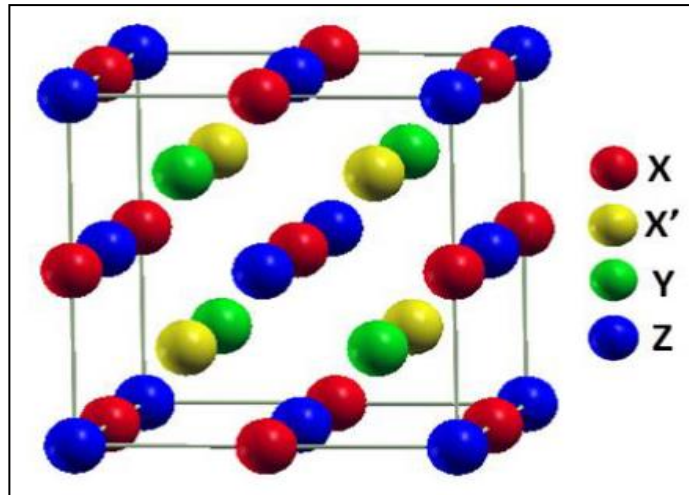


Figure I.5: Structure cristalline d'un Heusler quaternaire.

Les propriétés des alliages d'Heusler sont décrites par leurs arrangements atomiques, dont une modification partielle dans l'empilement peut conduire à une autre structure électronique. Différents types de désordre atomique peuvent être observés pour la structure des alliages d'Heusler, ces types de désordres sont illustrés avec les différents mélanges des positions Wyckoff, les différentes phases possibles sont citées ci-dessous (Figure I.6):

- ✓ La première phase: C1 groupe d'espace $Fm-3m$, où des atomes de même nature occupent les positions 4a et 4b.
- ✓ La deuxième phase: L21 groupe d'espace $Fm-3m$ obtenue par un mélange entre les positions 4c et 4d.
- ✓ La troisième phase: B2 groupe d'espace $Pm-3m$ obtenue par un mélange supplémentaire des atomes sur les positions 4a et 4b.
- ✓ La quatrième phase: B32a groupe d'espace $Fd-3m$ obtenue par un mélange entre les positions 4a, 4c d'une part, et 4b, 4d d'autre part.
- ✓ La cinquième phase: W groupe d'espace $Im-3m$, où les atomes sont de même nature chimique occupent toutes les positions de Wyckoff (4a, 4b, 4c et 4d).

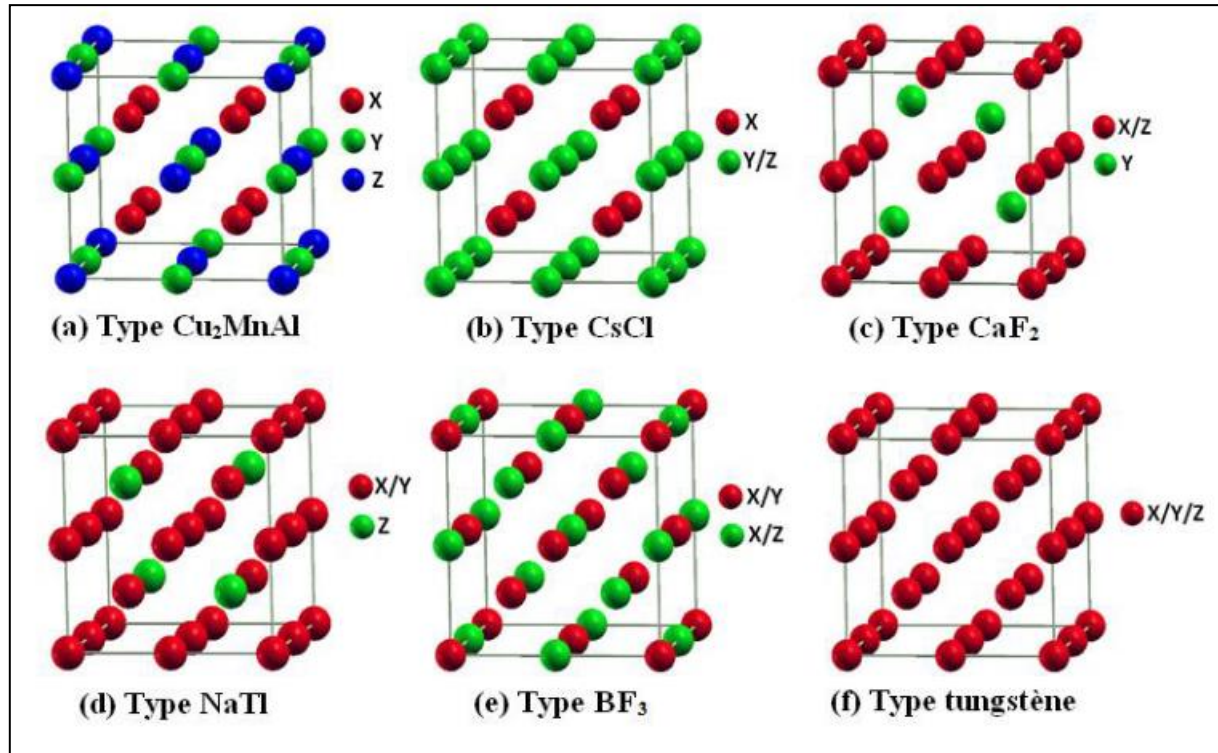


Figure I.6: Différents types de désordre pouvant survenir dans la structure (half/full) Heusler

I.5 Demi-métallicité des alliages Heusler

Dans les années quatre-vingt, les propriétés magnéto-optiques inhabituelles de plusieurs composés full-Heusler sont motivé l'étude de leur structure électronique, cela a conduit à un résultat inattendu.

Un demi-métal est un matériau qui se comporte comme un métal dans une des directions de spin («Spin-Up» ou bien «Spin-Down») et comme un isolant électrique ou un semi-conducteur dans la direction opposée [8]. Cette fonctionnalité est appelée le ferromagnétisme demi-métallique. Bien que les demi-métaux soient ferromagnétiques, par contre la plupart des substances ferromagnétiques ne sont pas des demi-métaux [9,10].

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par Groot et al [11] au début des années 1980 qui s'intéresse au calcul de la structure de bandes pour l'alliage demi-Heusler NiMnSb [12], seuls les électrons d'une orientation de spin donnée («up » ou « down ») ont le caractère métallique, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant ou celui d'un semi-conducteur.

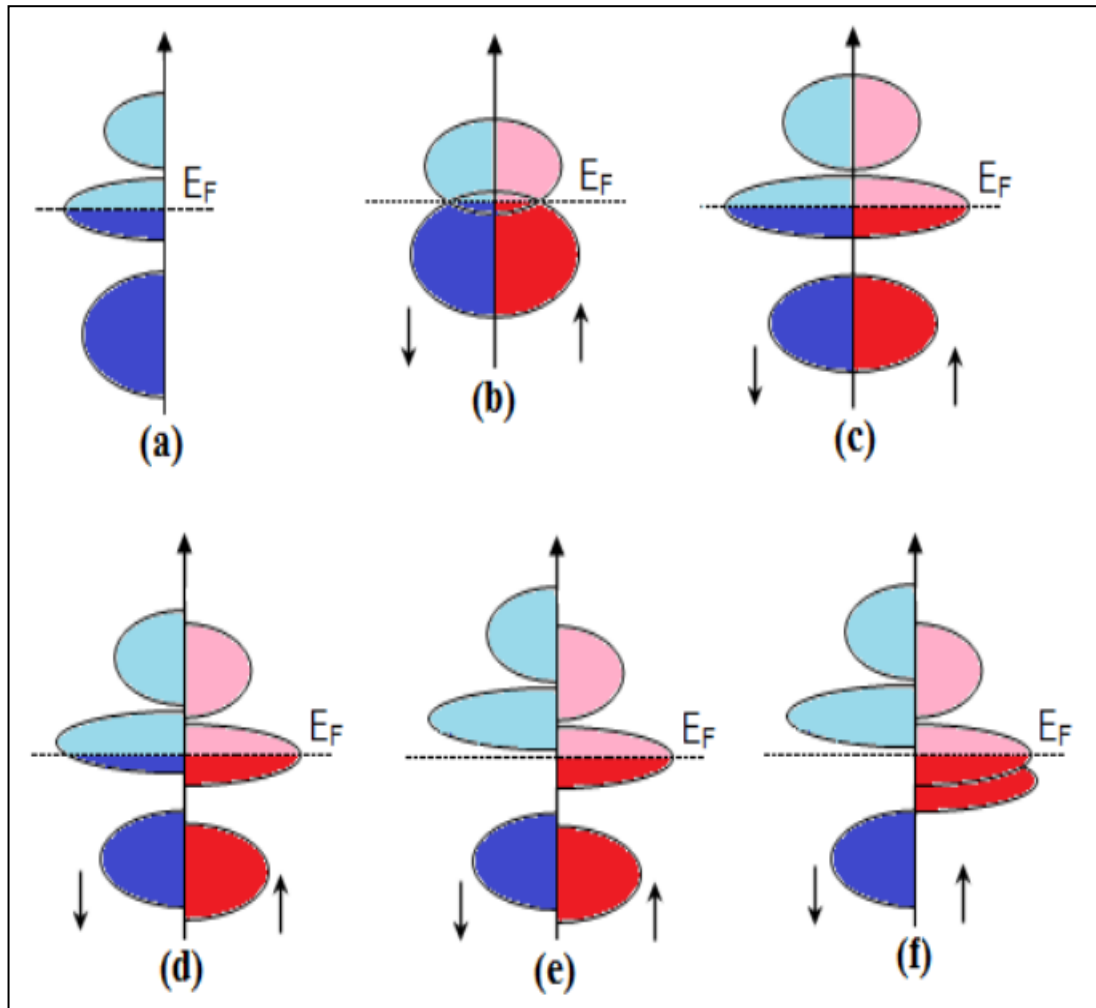


Figure I.7: Illustration schématique de la densité d'état.

La figure I.7 représente la densité d'états (DOS) dans les cas suivants: (a) un métal avec une densité d'états localisée au niveau de Fermi, (b) un semi-métal avec un petit chevauchement des densités d'états autour du niveau de Fermi, (c) une représentation d'un métal tenant compte de la polarisation en spin de deux états sont identiques suivant les deux directions de spin, (d) montre la densité d'états d'un matériau ferromagnétique dans lequel les états majoritaires et les états mineurs sont décalés les uns par rapport aux autres, cela est expliqué par l'existence d'une aimantation mesurable, et (e) le cas d'un demi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un isolant ou un semi-conducteur pour une direction privilégiée de spin et comme un métal pour la direction qui s'oppose; les matériaux HMF sont polarisés en spin à

100%, où ils ont un vaste potentiel d'application en spintronique et optoélectronique. Enfin la Figure I.8 (f) est le cas d'un demi-métal ferrimagnétique.

Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque l'un de ses deux orientations de spin ne contribue pas à la conduction.

Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'états électronique ($N(E_F)$) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires ($N\uparrow(E_F)$) et de spin minoritaires ($N\downarrow(E_F)$). La définition de la polarisation en spin (P), est la mesure de l'asymétrie en spin, elle est donnée par la relation suivante [13] :

$$P = \frac{\rho\uparrow(E_f) - \rho\downarrow(E_f)}{\rho\uparrow(E_f) + \rho\downarrow(E_f)} \times 100\% \quad (\text{I.1})$$

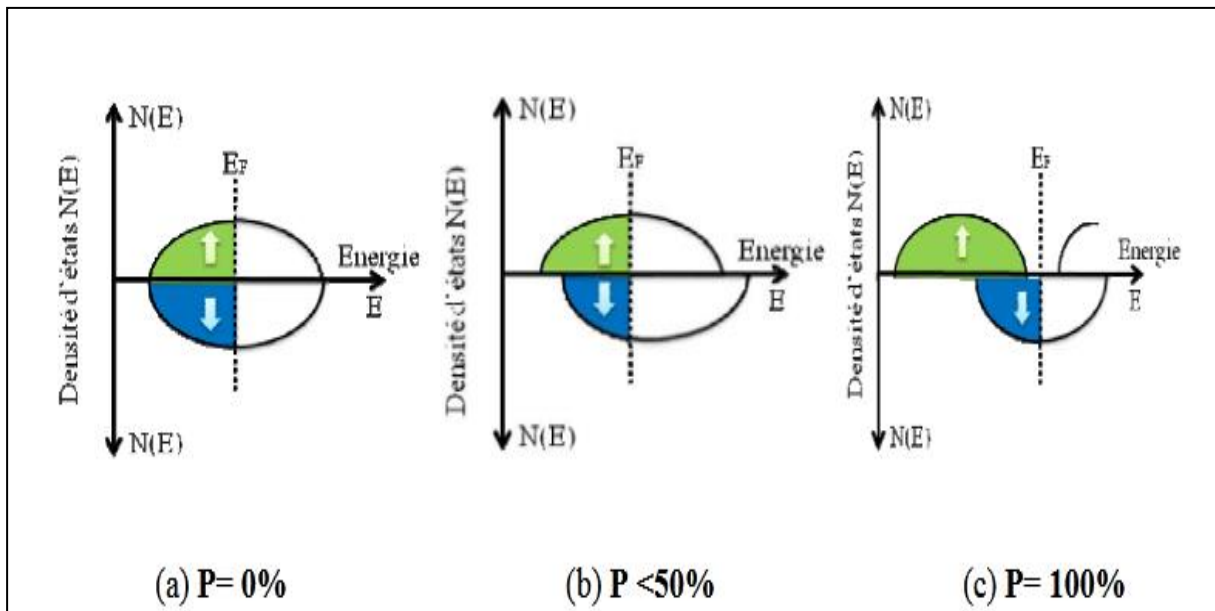


Figure I.8: Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un matériau (a) non ferromagnétique, (b) ferromagnétique et (c) demi-métallique ferromagnétique.

I.6 Composés Heusler pour les applications spintroniques

I.6.1 Magnétorésistance géante (MRG)

La première manifestation d'un effet caractéristique de spintronique a été la magnétorésistance géante (Giant Magneto-Resistance, ou GMR), découverte en 1988 par deux équipes indépendantes, celle d'Albert Fert de l'Université de Paris Sud - Orsay, et celle de Peter Grünberg du Centre de recherche de Jülich en Allemagne [14, 15]. Dans des structures artificielles alternant un métal magnétique et un métal non magnétique, un changement de résistance important est observé lorsque, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle aligné. Les amplitudes observées sont d'un, voire de deux ordres de grandeurs supérieures aux valeurs usuelles observées dans des métaux simples. Des structures artificielles plus complexes, appelées vannes de spin, ont ensuite été développées à IBM-Almaden pour augmenter la sensibilité de l'élément magnétorésistif, afin de pouvoir l'utiliser dans les disques durs d'ordinateurs. Dans la géométrie usuelle où le courant électrique circule parallèlement au plan des couches, la magnétorésistance géante est directement liée au phénomène de diffusion dépendant du spin. Cependant, dans le cas particulier où le courant circule perpendiculairement au plan des couches, l'effet d'accumulation de spin devient également important.

La magnétorésistance géante est un outil de choix pour détecter des champs magnétiques de très faible amplitude. L'application principale développée dans les années 90 concerne les têtes de lecture pour disques durs d'ordinateurs. Un petit élément magnétorésistif détecte la variation de champ magnétique généré par les transitions entre bits de données dans un support d'information (e.g. disque dur, floppy, bande, ...) et transcrit l'information sous la forme de pulses électriques images du changement de résistance. Aujourd'hui, la totalité de la production mondiale des têtes de lecture/écriture pour disques durs (environ 1 milliard de têtes par an) est constituée de têtes magnétorésistives de type vannes de spin. En parallèle, les applications comme capteurs de champ ultra sensibles pour l'automobile et l'aéronautique sont également en plein essor.

I.6.2 Magnétorésistance Tunnel (MRT)

Un effet de magnétorésistance similaire à la magnétorésistance géante, appelé magnétorésistance tunnel, a été observé dans des jonctions tunnel métal/isolant/métal, dans lesquelles les deux électrodes métalliques sont magnétiques [16]. Un comportement similaire est observé, à savoir une variation importante de la résistance de la jonction lorsque les directions relatives des aimantations des couches ferromagnétiques varient. La forte variation de magnétorésistance à température ambiante, trois fois supérieure à la magnétorésistance géante, soit une variation relative proche de 50%, associée l'impédance élevée (de 0.1 à 100kW), proche de l'impédance caractéristique des composants semi-conducteurs usuels, permettent d'envisager utiliser ces structures comme cellules de stockage dans des mémoires non volatiles à accès aléatoire. Dans ces mémoires, appelées MRAM (Magnetic Random Access Memories), l'information n'est plus stockée sous la forme d'une charge dans une capacité, comme c'est le cas des mémoires semi-conductrices de type DRAM ou Flash, mais sous la forme d'une direction d'aimantation dans la jonction tunnel magnétique. La nature intrinsèquement stable du magnétisme permet d'envisager la réalisation de mémoires qui combindraient la rapidité des SRAM, la densité des DRAM et le caractère non volatile des Flash. Des prototypes fonctionnels de MRAM ont déjà démontré la validité de l'approche et la plupart des grands groupes industriels du domaine de la microélectronique projettent la mise sur le marché rapide de composants fonctionnels. Paradoxalement, malgré l'avènement imminent de produits commerciaux, les mécanismes physiques en jeu sont encore mal compris. Bien que présentant le même comportement « macroscopique » que la magnétorésistance géante, le mécanisme physique à l'origine de la magnétorésistance tunnel est différent. Il apparaît que la magnétorésistance tunnel dépend principalement de l'asymétrie de spin, mais également de la structure électronique de l'isolant et du caractère des liaisons électroniques à l'interface métal/isolant. Un autre enjeu important du domaine est la recherche de matériaux ferromagnétiques demi-métalliques, dans lesquels un seul type de spin est présent (l'asymétrie de spin est de 100%). Parmi ces matériaux, les manganites du type LaSrMnO_3 ont permis d'obtenir des amplitudes de magnétorésistance tunnel de 1800% correspondant à une polarisation en spin de l'émission tunnel de 95%. Cependant la température maximale utile de LaSrMnO_3 est trop basse pour des applications dans l'électronique grand public. D'autres pistes sont actuellement à l'étude pour obtenir des matériaux demi-métalliques de température de Curie plus élevée.

Enfin, un autre challenge concerne la commutation de la cellule de mémoire magnétique, effectué aujourd'hui en quelques nanosecondes par application d'un champ magnétique créé par des lignes de courant. La réduction du temps de commutation et de la puissance consommée lors du processus d'écriture est aujourd'hui le principal écueil au développement des MRAM. Parmi les approches envisagées, la commutation directe à partir d'un courant électrique polarisé en spin (e.g. a forte asymétrie de spin) a récemment été démontrée [17].

I. 7 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 [18]. 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.9). Dans la pratique, les poudres ou éventuellement les nanopoudres, généralement en graphite, sont enfermées dans un container de forme cylindrique. Deux pistons permettent d'appliquer simultanément une forte pression

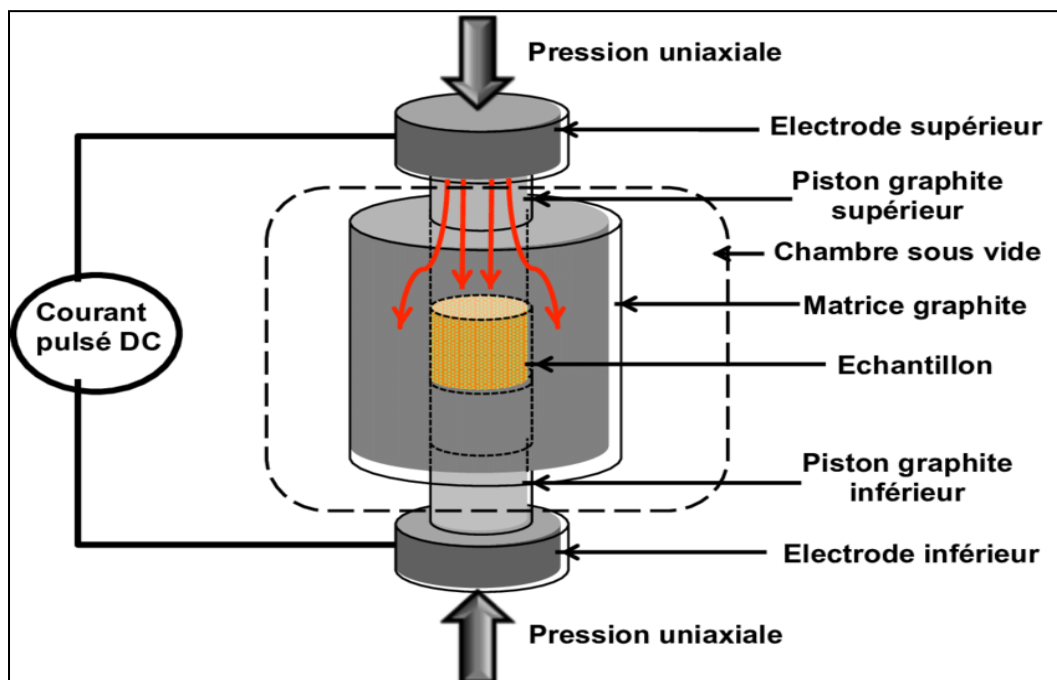


Figure I.9: Principe de fonctionnement d'un Spark Plasma Sintering.

I. 8 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 [19].
- Magnétorésistance Tunnel [20].
- Systèmes logiques à base d'ondes de spin et de filtres à spin [21].

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] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, Z Naturforsch B 31, 1540, (1976).
- [6] H. Hohl, A.P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wolfing, E. Bucher, J Phys Condens Matter 11,1697, (1999).
- [7] W.H. Butler, C.K.A. Mewes, C. Liu, T. Xu, arXiv: vol 1 (2011) 3855.
- [8] C.M. Fang, G.A. de Wjjs, R.A. de Groot, J Appl Phys 91 (2002) 8340.
- [9] Y.Miura, K.Nagao and M.Shirai, Phys.Rev, B 69, pp. 144413(1–7)(2004).
- [10] S.Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser and S. C. Zhang, Nat. Mat, 9,pp. 541–545 (2010).
- [11] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G.van Engen and K.H.J. Buschow. Phys. Rev. Lett, 50,pp.2024–2027(1983).
- [12] K.Watanabe,Trans.Jpn.Inst.Met, 17,pp.220–226(1976).
- [13] M. Hehn, F. Montaigne and A. Schuhl, " Magnétorésistance géante et électronique despin ", Techniques de l'Ingénieur l'expertise technique et scientifique de référence, 10-Nov-2002
- [14] Baibich, M. N., J. M. Broto, et al. (1988). "Giant Magnetoresistance of (001) Fe/ (001) Cr Magnetic Superlattices." Phys. Rev. Lett. 61: 2472.
- [15] Binash, G., P. Grünberg, et al. (1989). Phys. Rev. B 39: 4828.
- [16] M. Jullière, Phys. Lett. A 54, 225 (1975).
- [17] F. J. Albert, J. A. Katine, R. A. Burham, and D. C. Ralph, Appl. Phys. Lett.77, 3809 (2000).
- [18] 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).
- [19] M.Julliere, Phys. Lett, A54, pp. 225–226 (1975).
- [20] R.Pandey, J.E.Jaffe and A.B Kunz, Phys. Rev, B43, pp. 9228–9237 (1991).

[21] 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], 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 adiabatique 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}):

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

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 [3]. Dans l'approximation de Hartree [4], 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 [5]:

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

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 [6]. La DFT est basée sur deux

théorèmes fondamentaux introduits par Hohenberg et Kohn et ensuite étendus par Kohn et Sham [7, 8].

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 ρ définie sur l'espace usuel R^3 . C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [9] et Fermi [10]. 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 [11] 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 Ψ 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 [12], 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.

II.6 Self consistence dans les calculs de la DFT

La nouvelle densité de charge est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées : Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{out} et ρ_{in} de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II. 15})$$

Avec :

i : représente ième itération.

α : est un paramètre de mélange (mixage).

Cette procédure reste en calcul jusqu'à la convergence. On peut lui schématiser par le diagramme suivant:

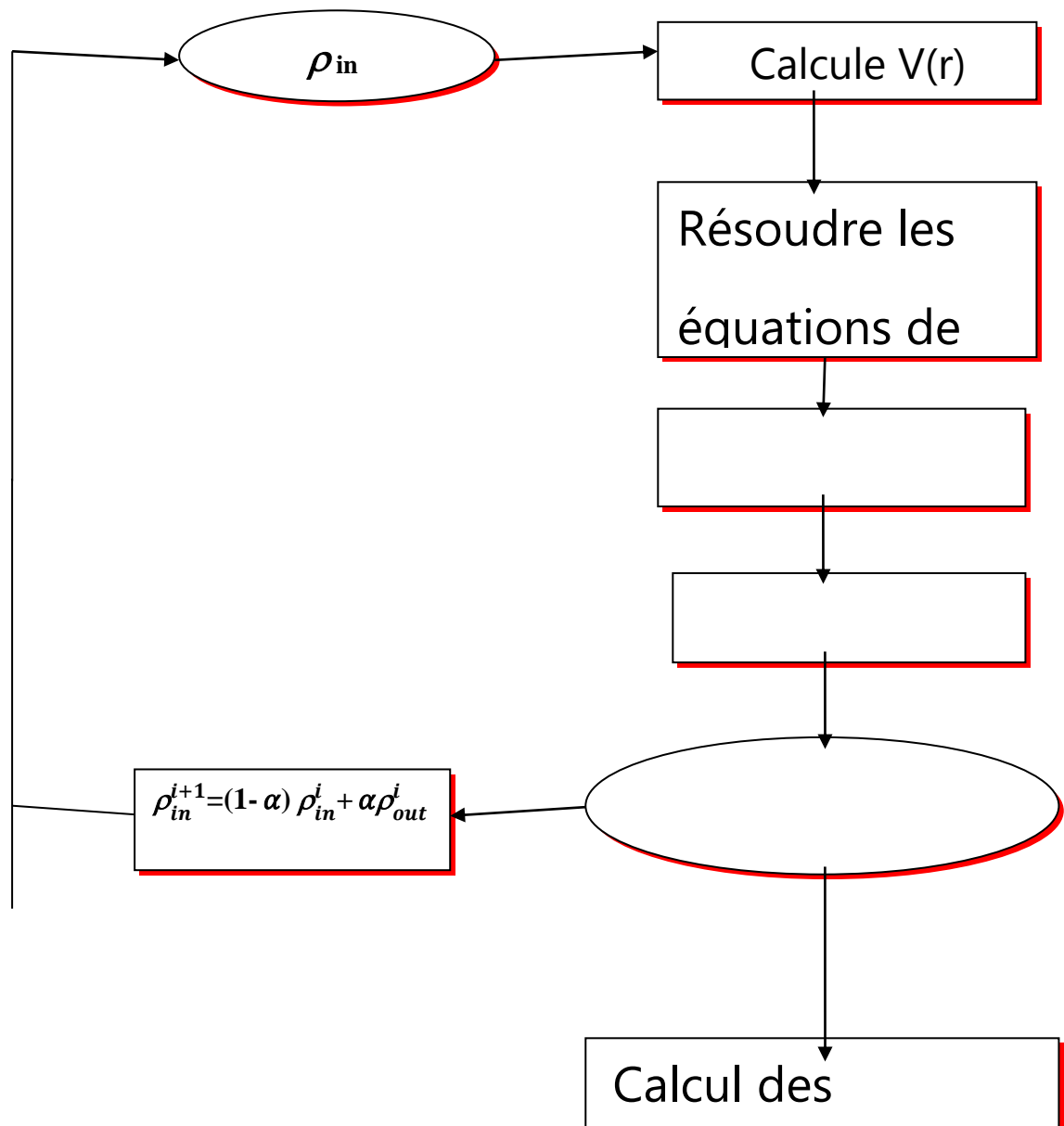


Figure II.1: L'organigramme du calcul self consistant de la Théorie de la Fonctionnelle de la densité.

II.7 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

L'élaboration de la méthode APW est basée sur l'observation de *Slater* [13] que:

- A proximité des noyaux, le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaire à ceux d'un atome; ils varient fortement mais selon une symétrie sphérique.
- Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde sont lisses.

Par conséquent, l'espace peut être divisé en deux régions: (1) des sphères appelées (**muffin-tin**) englobant les atomes et (2) **une région interstitielle** délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (Figure.2), dans lesquelles deux catégories appropriées de base sont utilisées:

- 1- Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques (muffin-Tin).
- 2- Des ondes planes pour la région interstitielle.

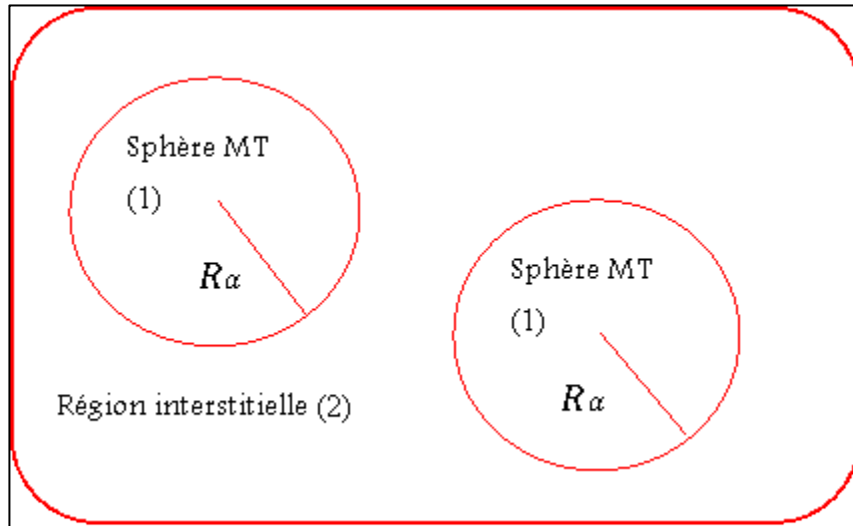


Figure II.2: Répartition de la maille unitaire en sphères MT (1) et en région interstitielle (2).

La fonction d'onde $\varphi(\vec{r})$ est alors de la forme :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \varphi_i(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & r > R\alpha \\ \varphi_s(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} U_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 16})$$

$\varphi(\vec{r})$: La fonction d'onde.

Ω : Le volume de la cellule unitaire de simulation.

$U_l^\alpha(\mathbf{r}, E_l)$: La fonction radiale.

$Y_{lm}(\mathbf{r})$: L'harmonique sphérique.

$C_{\mathbf{G}}, A_{lm}$: Les coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique.

\vec{k} : Le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin (ZB).

\vec{G} : Le vecteur de réseau réciproque et \mathbf{r} : Les positions à l'intérieur des sphères α

U_l^α La solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale donnée par:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.17})$$

$V(\mathbf{r})$: Représente le potentiel Muffin-Tin, c'est la composante sphérique du potentiel dans la sphère et E_l est l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [14] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante:

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II.18})$$

U_1, U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergies E_1 et E_2 respectivement.

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.20) et en l'intégrant par parties. **Slater** justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de **Schrödinger** lorsque le potentiel est constant, tandis que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_1 est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins bonne lorsque la symétrie du matériau diminue.

L'origine est prise au centre de la sphère, les coefficients A_{lm} sont déterminés une fois donnés les coefficients C_G des ondes planes et les paramètres d'énergie E_1 , ces deux derniers étant des coefficients variationnels dans la méthode APW. On impose la continuité de la fonction d'onde à la limite de la sphère Muffin-Tin. Pour ce faire on développe l'onde plane en fonction des fonctions de Bessel sphériques, et on obtient:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l R_\alpha} \sum_G C_G j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{g}| R_\alpha) Y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{g}) \quad (\text{II.19})$$

j_l : La fonction de Bessel d'ordre l .

C_G : Sont les coefficients des ondes planes existantes dans la région interstitielle.

II.8 Méthode des ondes planes augmentées linéarités (FP-LAPW)

Les méthodes **LAPW** sont une amélioration des méthodes **APW**. Les fonctions de base utilisées dans la région interstitielle sont toujours des ondes planes, mais cette fois-ci, les fonctions de base à l'intérieur des sphères sont des combinaisons linéaires des fonctions

Radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie, multipliées par les harmoniques sphériques $Y_{lm}(r)$. Les fonctions sont définies exactement comme dans la méthode APW et les fonctions doivent satisfaire l'équation suivante [15] :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r \dot{U}_l(r) = U_l(r) \quad (\text{II. 20})$$

La fonction d'onde s'écrit ainsi:

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \varphi_i(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & r > R\alpha \\ \varphi_s(\vec{r}) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l^\alpha(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l^\alpha(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 21})$$

Où A_{lm} : Sont des coefficients correspondant à la fonction $U_l(r)$.

B_{lm} : Sont des coefficients correspondant à la fonction $\dot{U}_l(r)$.

Par conséquent, la fonction $U_l(r)$, peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l(r)$, et de l'énergie E_l :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.22})$$

Où: $(E - E_l)^2$ est l'erreur quadratique énergétique. La méthode APW reproduit correctement les fonctions d'onde. Le passage vers la méthode LAPW introduit des erreurs de l'ordre de $(E - E_l)^2$ sur la fonction d'onde et des erreurs de l'ordre de $(E - E_l)^4$ sur l'énergie de bande. Les ondes planes linéairement augmentées LAPW forment une bonne base et tous les bandes de valences peut être traité dans une seule fenêtre d'énergie [16].

II.8.1 Rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont d'ordre $O(E - E_l)^2$ et dans les bandes d'énergie de l'ordre de $O(E - E_l)^4$, ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre E_l près du central de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus

inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres [17].

La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ aux états du cœur n'est satisfaite que si ces états du cœur ont le même paramètre d'énergie E_l , donc la méthode LAPW dépend du choix de E_l . Le chevauchement entre les états du cœur et les bases LAPW conduit à l'apparition de faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes [18].

II.8.2 Amélioration de la méthode FP-LAPW

L'énergie de linéarisation est d'une grande importance dans la méthode (FP-LAPW). Puisque, au voisinage de E_l , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable.

Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'un des deux moyens: l'usage de fenêtres d'énergies multiples, ou le développement en orbitales locales.

II.8.3 Fenêtres d'énergies multiples

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [19]. Cette procédure de traitement est illustrée dans (la Figure II.3).

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode FP-LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions $U_l(r)$ et $U_l(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

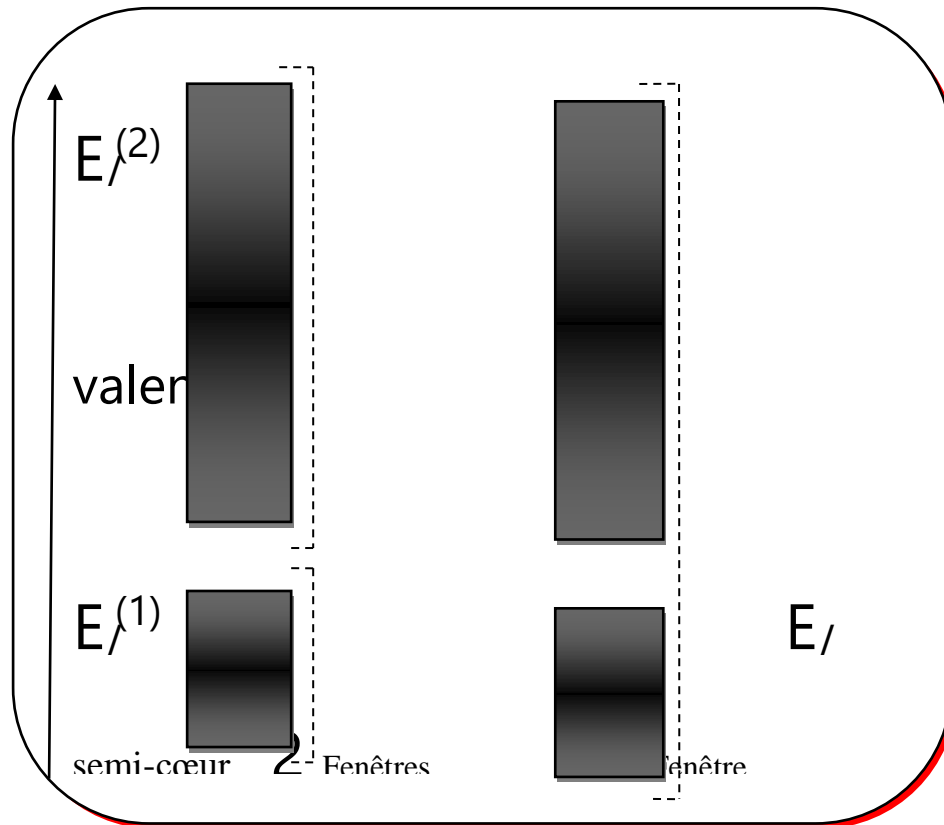


Figure II. 3: Fenêtres d'énergie multiple.

II.9 Code Wien2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par *Blaha*, *Schwarz* et leurs collaborateurs [20]. Ce code a permis de traiter avec succès des systèmes supraconducteurs à haute température [21], des minéraux, des surfaces des métaux de transition ou encore des oxydes non ferromagnétiques [22]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [23]. La structure de ce code est constituée de plusieurs sous-programmes indépendants, liés par un script de type C-Shell (figure II.4).

La procédure de calcul ab-initio dans le code WIEN2k se divise en deux étapes majeures. Dans un premier temps, l'initialisation consiste à générer la densité électronique de départ, à partir d'un calcul atomique. Différentes opérations sont alors effectuées grâce à l'ensemble de sous-programmes suivant :

- NN fournit les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes afin de déterminer le rayon atomique de la sphère Muffin-Tin.

- **LSTART** permet de générer les densités atomiques et détermine également comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bandes (états de coeur ou de valence).
- **SYMMETRY** permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.
- **KGEN** génère une maille de points k dans la zone de Brillouin.
- **DSTART** génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Dans un second temps, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées au cours d'un cycle auto-cohérent (ou self-consistent, noté SCF). Ce cycle est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence (sur l'énergie, la densité de charge, les forces, etc...) soit atteint. Un second ensemble de sous programmes est alors utilisé :

- **LAPW0** génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.
- **LAPW1** calcule les bandes de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.
- **LCORE** calcule les états et les densités de cœur.
- **MIXER** effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie du cycle i et du cycle $i - 1$.

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés caractéristiques de l'état fondamental, comme par exemple la densité de charge ou la structure de bandes, sont alors déterminées.

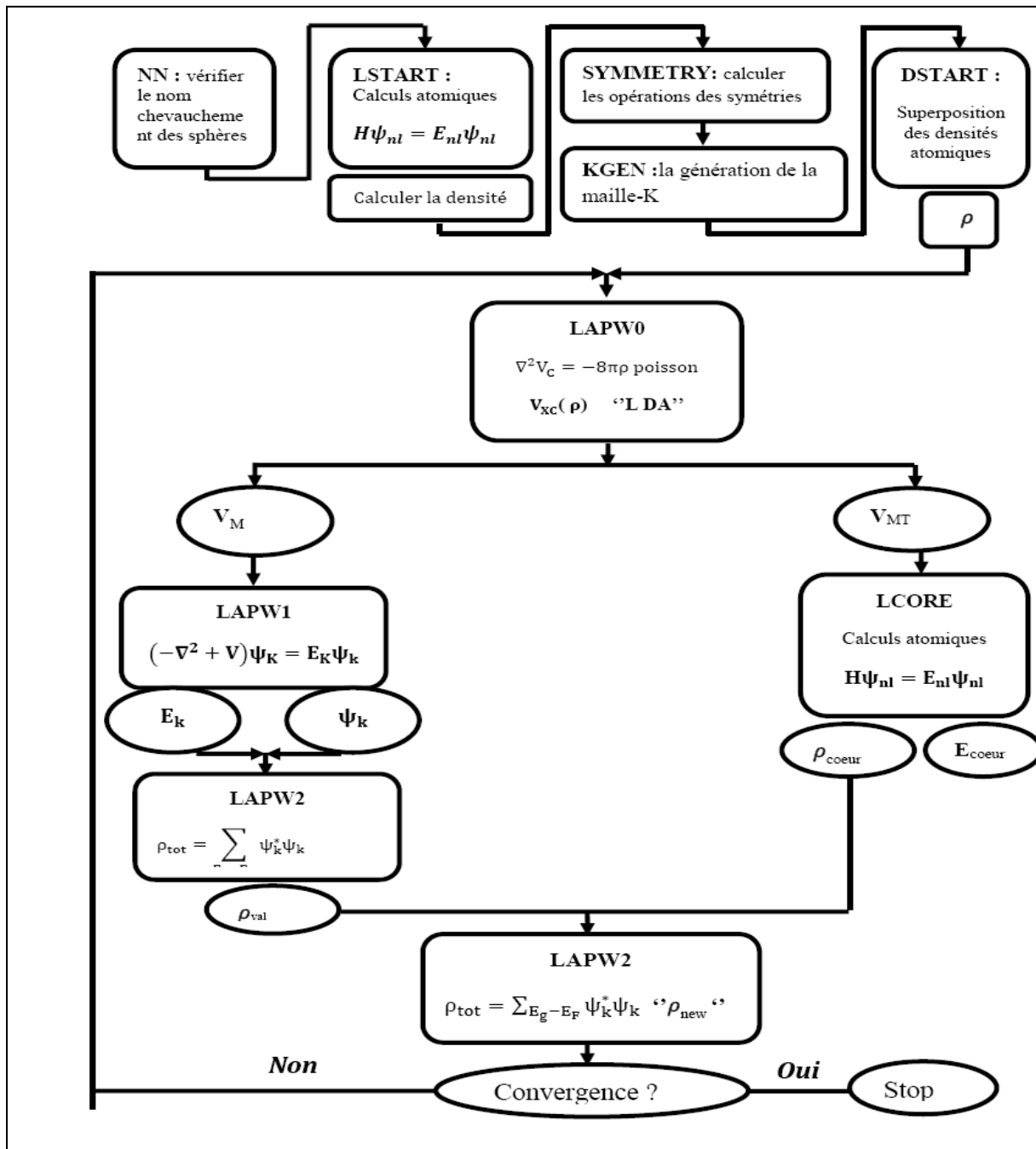


Figure II. 4: l'organigramme des programmes du code Wien2K

Références

- [1] O.Allal, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques de l'Oxyde de Magnésium (MgO), Thèse de doctorat, université Mohamed Bodiaf, 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] D.R.Hartree,Proc.Combridge Philos.Soc.24,**89**(1928).
- [4] J.E. Enderby, A.C. Barnes, Rep. Prog. Phys.**53** (1990) 85.
- [5] B. E. Mellander, Phys. Rev. B **26**, (1982) 5886.
- [6] K.Hamar.Etude «ab initio» des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des couches d'alliages FePt L10, mémoire de master academique, Université de MOULOUD MAMMERI,Tizzi Ouezzo.
- [7] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. 1, **36**, B 864 (1964).
- [8] W. Kohn et L.J Sham, Phys. Rev. **140**, A1113 (1965).
- [9] L.H. Thomas, Proc. Cambrige Philos. Soc. **23**, 542 (1927).
- [10] E. Fermi, Z. Phys. Rev. **53**, (1951).
- [11] Kohn,W. and L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Physical Review, 1965. **140**(4A): p. A1133-A1138.
- [12] 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.
- [13] Ch. Sifi, Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés PbS, PbSe, PbTe et leurs alliages Pb(1-x)CaxS, Pb(1-x) CaxSe et Pb(1-x) CaxTe, Thèse de doctorat, université de BADJI MOKHTAR, Annaba, 2010.
- [14] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [15] F. Tran and P.Blaha, phys Rev.lett102.226401(2009).

- [16] Emilie. BRUYER, Propriétés structurales, électroniques et ferroélectriques de systèmes Ln_2Ti (Ln =lanthanides) et d'hétérostructures $\text{SrTiO}_2/\text{BiFeO}_3$, Thèse de doctorat, UNIVERSITE D'ARTOIS.
- [17] D.J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451(1991).
- [18] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [19] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984).
- [20] Winkler, B., P. Blaha, and K. Schwarz, Ab-initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite. American Mineralogist, 1996. **81**: p. 545-549.
- [21] Kohler, B., et al. *Frustrated H-Induced Instability of Mo(110)*. Physical Review Letters, 1995.**74**(8): p. 1387-1390.
- [22] Wang, X.G., et al. The Hematite (Fe_2O_3) (0001) Surface: Evidence for Domains of Distinct Chemistry. Physical Review Letters, 1998. **81**(5): p. 1038-104.
- [23] Blaha, P., et al. Wien2k User's guide in An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, T.U. Wien, Editor. 2001: Vienna.

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 et optiques de l'alliage Heusler KCaSi . 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 $l_{\text{max}}=10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle. Les ondes planes sont limitées à $\text{RMT.K}_{\text{max}}=8$ (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

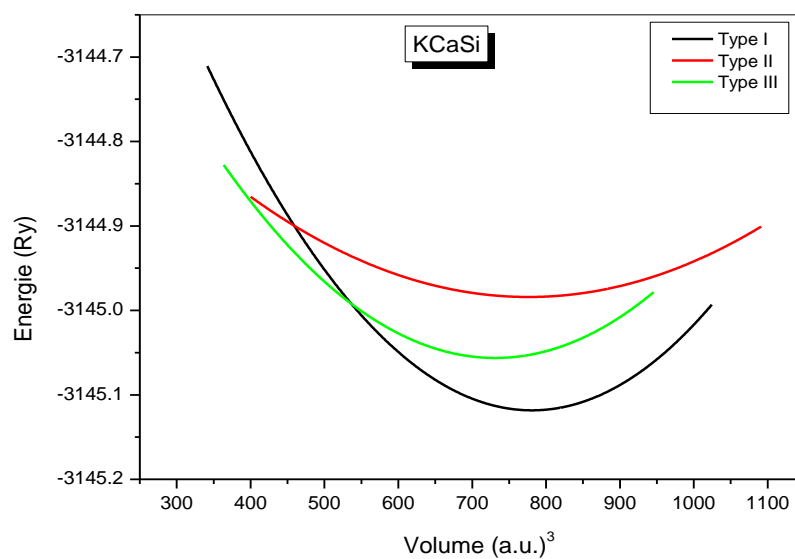
L'étude des propriétés structurales présente un intérêt majeur, car elle permet de recueillir des informations sur la structure microscopique des matériaux et aura donc un impact relativement important sur la prédiction des autres propriétés.

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 pour trois types de structure: I, II et III (voir Tableau III.1).

Les courbes 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 KCaSi . Pour notre composé, la configuration de type I devrait être l'état le plus stable.

Tableau III.1 : Trois configurations possibles pour le composé KCaSi.

	4a (X)	4b (Y)	4c (Z)
Type I	(1/4,1/4,1/4)	(3/4,3/4,3/4)	(0,0,0)
Type II	(0,0,0)	(3/4,3/4,3/4)	(1/4,1/4,1/4)
Type III	(1/2,1/2,1/2)	(3/4,3/4,3/4)	(0,0,0)

**Figure III.1:** Energie en fonction du volume du KCaSi.

Les paramètres structuraux obtenus à l'équilibre statique (0K et 0GPa) sont présentés dans le tableau III.2.

Tableau III. 2 : Le paramètre de réseau a (Å), le module de compressibilité B (GPa), sa première dérivée de pression B' , le volume V (bohr^3) et l'énergie totale minimale E (Ry).

Matériau	a	B	B'	V	E
KCaSi Autre travail [6]	7.565 7.52	19.89	3.20	793.26	-3145.15

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 KCaSi 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 le canal de spin minoritaire est métallique, alors que dans le spin majoritaire il y a un gap direct X – X pour KCaSi autour du niveau de Fermi d'environ 1,09 eV. Cela confirme que notre matériau est un ferromagnétique demi-métallique (FDM) avec un demi-gap de 0,32 eV.

III.3.2 Densité d'états (DOS)

Pour mieux comprendre les propriétés électroniques du demi-Heusler étudié et pour expliquer la contribution des différents états dans les structures de bande, la densité totale (TDOS) et les densités partielles des états (PDOS) ont été évalués comme le montre la figure III.3. Le niveau de Fermi (E_F) est fixé à 0 eV.

Les états K ($1s^1$), Ca ($1s^2$) et Si ($4s^2$, $4p^2$) sont traités comme des électrons de valence du composé KCaSi.

Sur la Figure III. 3, on peut voir que la région entre – 1.8 et 0.2 eV, est principalement due aux états 3p du Si et à une petite contribution des états $4s^1$ de K et $4s^2$ de Ca pour KCaSi.

De plus, la région comprise entre 1.34 et 6.6 eV présente une forte contribution de l'état $4s^2$ de Ca et une faible contribution des orbitales $4s^1$ de l'atome K pour ce matériau.

Par conséquent, KCaSi a un comportement demi-métallique et sa densité d'états est dominée par les états Si-p.

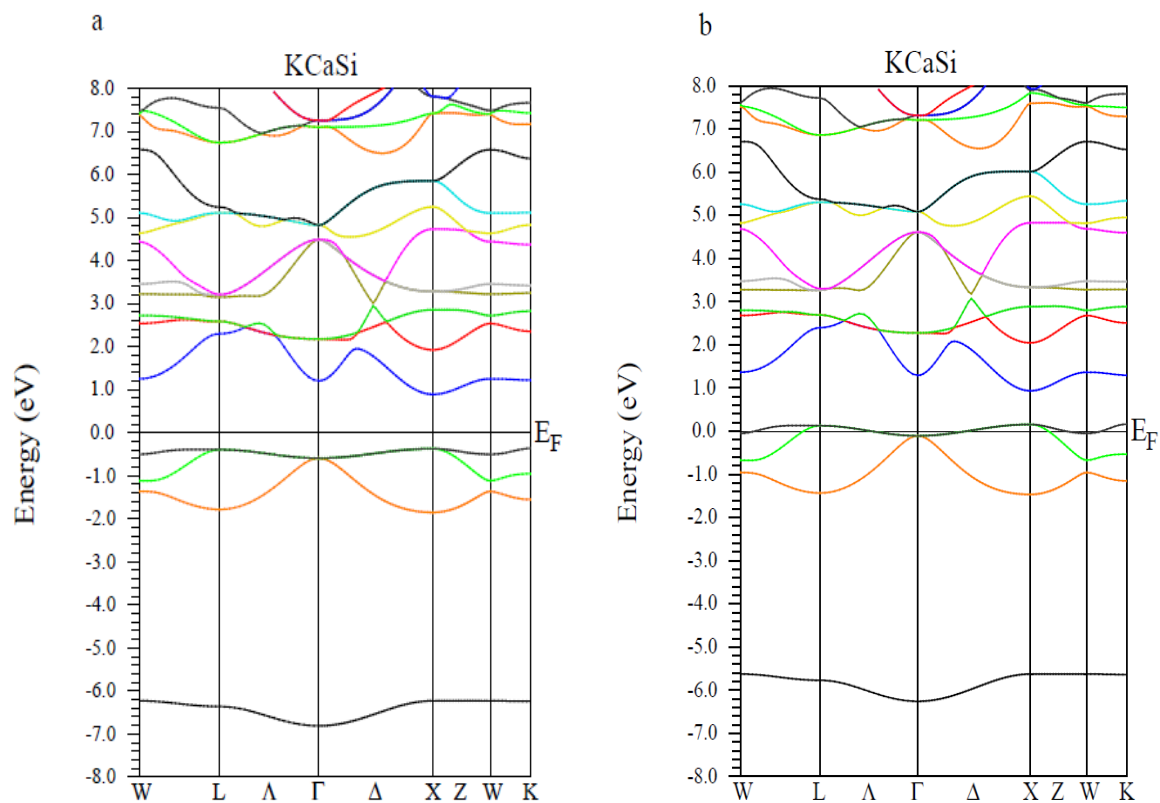


Figure III. 2: Structures de bande de KCaSi (a) Spin majoritaire et (b) Spin minoritaire.

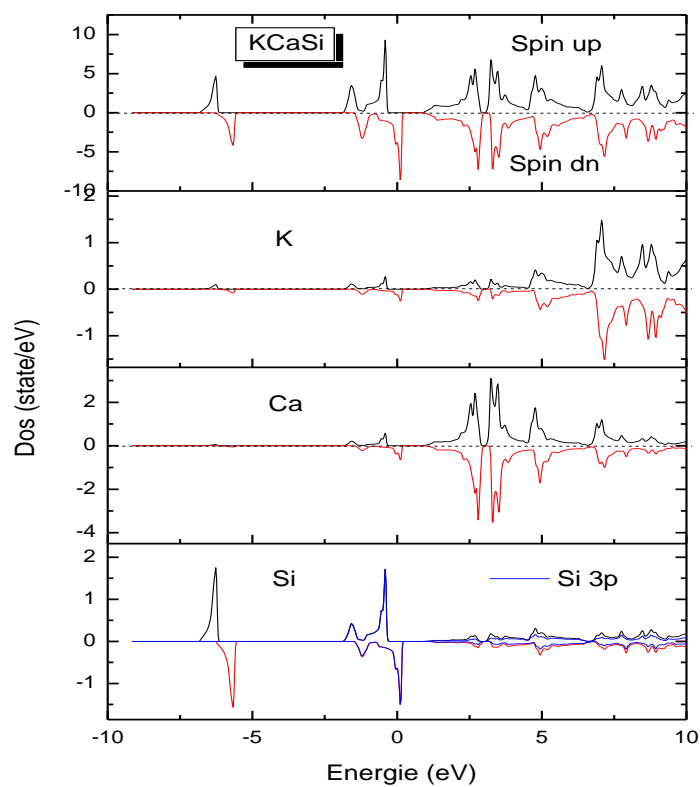


Figure III. 3: Densité totale et partielle des états du composé KCaSi.

III.4 Propriétés magnétiques

Afin de déterminer le comportement magnétique du demi-Heusler KCaSi, nous avons calculé les moments magnétiques total et partiels en utilisant l'approximation GGA (Tableau III. 3).

Nous observons que La principale contribution du moment magnétique total (M_{tot}) provient de l'atome Si avec un moment magnétique partiel de $0,72 \mu_B$.

En plus, le moment magnétique total M_{tot} de l'alliage KCaSi a une relation linéaire avec le nombre des électrons de valence (Z_{tot}) obéissant à la règle de Slater – Pauling [7].

$$M_{tot} = 8 - Z_{tot} \quad (\text{III. 1})$$

Où KCaSi a 7 électrons de valence: K ($4s^1$), Ca ($4s^2$) et Si ($3s^2, 3p^2$).

Selon l'équation (1), le M_{tot} obtenu est égal à $1\mu_B$ pour KCaSi, ce qui est en bon accord avec les résultats calculés du tableau III.3.

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

Tableau III. 3 Moment magnétique total et partiel en (μ_B) du KCaSi.

Matériau	μ_K	μ_{Ca}	μ_{Si}	μ_I	μ_{tot}
KCaSi	0.02	0.05	0.72	0.21	1.00
Autre travail [6]					1.00

La règle de polarisation de spin (P) au niveau de Fermi (E_F) est la suivante:

$$P = \frac{\rho \uparrow (E_f) - \rho \downarrow (E_f)}{\rho \uparrow (E_f) + \rho \downarrow (E_f)} \times 100\% \quad (\text{III. 2})$$

Où $\rho \uparrow (E_f)$ et $\rho \downarrow (E_f)$ sont les valeurs majoritaire et minoritaire du DOS au niveau de Fermi (E_F). On note qu'avec l'approche (GGA), l'alliage KCaSi est un demi-métal et avec un rapport de polarisation de spin de 100% autour du niveau de Fermi.

III.5 Propriétés mécaniques

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 $C_{12} < B < C_{11}$) [8].

Selon les valeurs obtenues présentées dans le tableau III.3, les critères ci-dessus sont satisfaits, confirmant la stabilité mécanique du KCaSi en phase cubique. D'autres paramètres macroscopiques tels que le module de cisaillement (G), le module de compressibilité (B), le coefficient de Poisson (ν), le facteur d'anisotropie (A) et le module de Young (E) peuvent être calculés en utilisant l'approximation de Voigt – Reuss – Hill [9, 10] selon aux expressions suivantes:

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

$$G = (G_V + G_R)/2 \quad (\text{III. 4})$$

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (\text{III. 5})$$

$$\nu = (3B - 2G)/[2(3B + G)]; A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}); E = 9BG/(3B + G) \quad (\text{III. 6})$$

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. 4 Les constantes élastiques calculées C_{ij} (GPa), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), coefficient de Poisson ν , facteur d'anisotropie A et module de Young E (GPa) du composé KCaSi.

Matériau	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	B/G	E	ν	A
KCaSi	34.26	13.59	3.07	20.48	5.12	4	14.18	0.38	0.29

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 [11]. Le tableau III.4 montre un rapport B / G de 4 correspondant à un alliage KCaSi ductile. De plus, le coefficient de Poisson peut être également utilisé pour définir la ductilité ou la fragilité du matériau [12]. Ainsi, ce dernier est considéré comme ductile si le coefficient de Poisson (ν) est supérieur à 1/3. Dans cette étude, ν

est égal à 0,38 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 ($C_{12} - C_{44}$) [13]. La valeur positive de pression de Cauchy est de 10.52 GPa pour KCaSi.

La valeur calculée de l'anisotropie A est d'environ 0,29. Il s'écarte significativement de l'unité (tableau III.3), ce qui explique l'anisotropie du KCaSi. De plus, une valeur élevée du module de Young (E) indique un matériau rigide [14, 15]. Le module de Young calculé est de 14.18 GPa, ce qui suggère un matériau flexible.

III.6 Propriétés optiques

La connaissance des différentes manières dont la lumière interagit avec la matière s'est avérée primordiale dans la physique de l'état solide. Ces phénomènes peuvent être: l'absorption, la réfraction, la réflectivité, l'extinction et les pertes d'énergie. L'étude des propriétés optiques des solides est devenue indispensable pour une meilleure compréhension des propriétés électroniques de ces matériaux. Les propriétés optiques d'un matériau peuvent être obtenues en calculant la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$, décrivant la réponse de polarisation du matériau à un champ électrique appliqué de l'extérieur [16]. La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ est donnée par l'équation d'Ehrenreich et Cohen [17]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III. 7})$$

où $\varepsilon_1(\omega)$ est la partie réelle et $\varepsilon_2(\omega)$ est la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe. La relation de Kramers – Kronig est également utilisée pour calculer la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ à partir de $\varepsilon_2(\omega)$ [18]. La constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$, qui est la limite de basse énergie de $\varepsilon_1(\omega)$, dépend fortement de la bande interdite du composé. La relation inverse de $\varepsilon_1(0)$, avec la bande interdite peut être expliquée par le modèle de Penn [19]. Les résultats calculés pour les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour KCaSi sont présentés sur la Figure III. 4. Il ressort clairement de la figure que la constante diélectrique statique à fréquence nulle $\varepsilon_1(0)$ est de 6,73. La forte diminution de $\varepsilon_1(0)$ dans une plage d'énergie de 2.5 à 5 eV indique que le matériau n'interagit pas avec les photons dans cette plage. Ensuite, $\varepsilon_1(0)$ diminue pour atteindre des valeurs négatives et les pics de réflectivité atteignent le maximum. Dans ces régions d'énergies, les ondes électromagnétiques incidentes sont principalement réfléchies par le milieu. Ainsi, ce matériau présente un comportement métallique et peut être utilisé à des fins de protection contre les rayonnements dans cette gamme d'énergie.

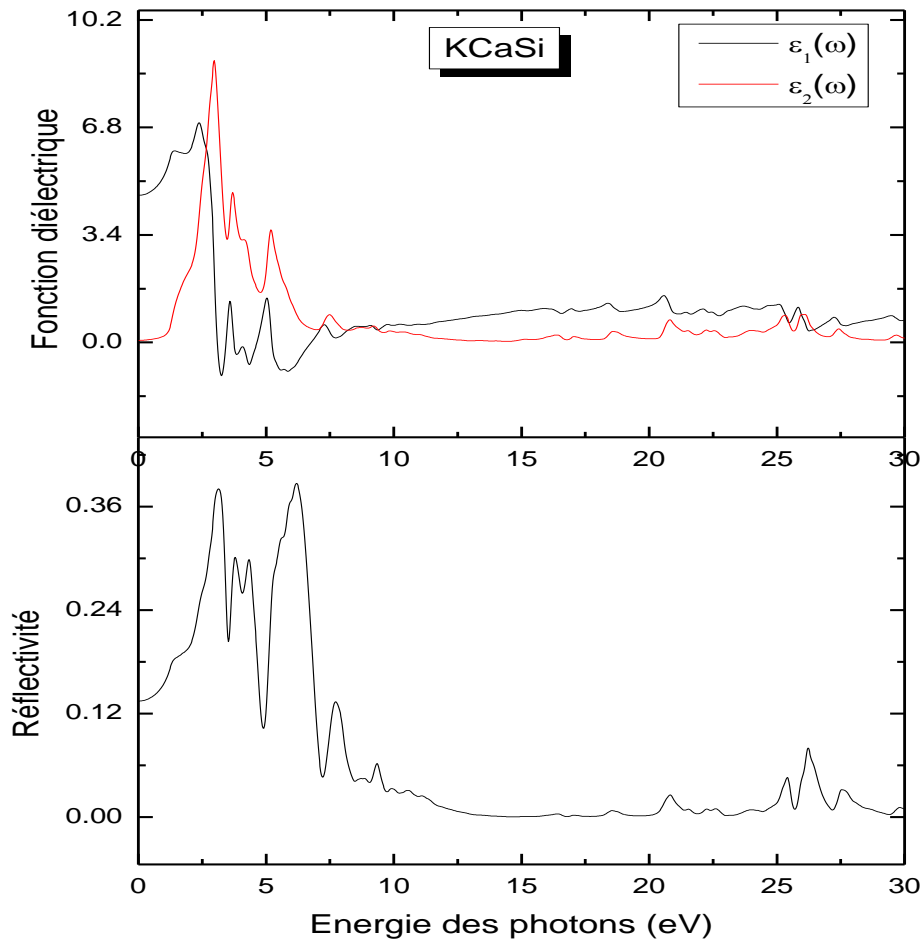


Figure III. 4: Fonction diélectrique et spectre de réflectivité de KCaSi.

La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique détermine les propriétés d'absorption de ce matériau. Les pics intenses d'absorption dus aux transitions électroniques de la bande de valence à la bande de conduction. Ces pics correspondent principalement aux transitions électroniques aux états de Si-3p. En outre, l'amplitude du pic dans la région d'absorption de la radiation ultraviolet (400 à 500 nm) confirme que ce matériau est valable pour les applications optoélectroniques tel que:

- En éclairagisme, existence de tubes « fluorescents », où le rayonnement ultraviolet émis par une décharge électrique dans un gaz sert à exciter le spectre de fluorescence (visible) du dépôt recouvrant la paroi du tube.
- Dans les techniques de reproduction graphique (tirage de plans...).
- En microscopie, par le gain en pouvoir de résolution résultant de la réduction de la tache de diffraction (dont la dimension est proportionnelle à la longueur d'onde).

- Dans les applications de la fluorescence à la visualisation d'objets fixes ou animés : les sources sont munies d'un filtre tel qu'un verre au nickel, arrêtant la lumière visible : il s'agit de la lumière de Wood, ou lumière noire.
- En analyse spectrochimique par émission. Cette méthode, faisant appel au spectre émis par des arcs ou des étincelles dans le visible et l'ultraviolet, est très largement utilisée dans les laboratoires et dans l'industrie (en sidérurgie, par exemple), et des appareils à réseaux équipés de multiples fentes de sortie et de récepteurs photoélectriques (quantomètres) permettent la détermination simultanée des concentrations d'un grand nombre d'éléments dans l'échantillon [20].

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] J. Chen, G.Y.Gao, K.L. Yao, M.H. Song, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 10172-10178.
- [7] J. Kübler, *Physica B.* 127, 257 (1984).
- [8] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A.* 65, 349 (1952).
- [9] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Germany, Leipzig:B.G. Teubner, 1928.
- [10] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* 9, 49 (1929).
- [11] S. F. Pugh, *Philos. Mag.* 45, 823 (1954).
- [12] R. Majumder, M. M. Hossain and D. Shen, *Mod. Phys. Lett. B* 33, 1950378 (2019).
- [13] O. Youb, Z. Aziz, F. Z. Meghoufel, B. Bouadjemi, D. Chenine, T. Lantri and S. Terkhi, *Mod. Phys. Lett. B* 33, 1950362 (2019).
- [14] N. Korozlu, K. Colakoglu, E. Deligoz and S. Aydin, *J. Alloys. Compd.* 546, 157 (2013).
- [15] G. Chen and P. Zhang, *Defence. Tech.* 9, 131 (2013).
- [16] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 1.
- [17] H. Ehrenreich, M.L. Cohen, *Phys. Rev.* 115 (1959) 786.
- [18] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic Press, New York, 1972.
- [19] D. Penn, *Phys. Rev.* 128 (1962) 2093.
- [20] Hélio Nitta MatsuuraFernanda de CostaAnna Carolina Alves YendoArthur Germano Fett-Neto, *Biotechnology for Medicinal Plants* pp 171-190 (2013).

Conclusion générale

Notre mémoire de Master a été réalisé au laboratoire « Technologie et propriétés des solides » (TPS), Département des Sciences et de la Technologie, 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 KCaSi 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, électroniques, magnétiques, mécaniques et optiques de l'alliage Heusler KCaSi.

Nous avons commencé à calculer les propriétés structurales dans les trois configurations possibles 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 structurales, électroniques, magnétiques, mécaniques et optiques, où le bilan des résultats nous a permis de faire les conclusions suivantes:

- la configuration de type I devrait être l'état le plus stable pour notre matériau.
- L'étude de la structure des bandes électroniques montre que le canal de spin minoritaire est métallique, alors que dans le spin majoritaire il y a un gap direct X – X pour KCaSi autour du niveau de Fermi d'environ 1,09 eV. Cela confirme que notre matériau est un ferromagnétique demi-métallique (FDM) avec un demi-gap de 0,32 eV.
- La densité d'états donne une explication détaillée sur la contribution des atomes pour des différentes orbitales dans la structure électronique. Par conséquent, KCaSi a un comportement demi-métallique et sa densité d'états est dominée par les états Si-p.

- le moment magnétique total M_{tot} de l'alliage KCaSi a une relation linéaire avec le nombre des électrons de valence (Z_{tot}) obéissant à la règle de Slater – Pauling
$$M_{tot} = 8 - Z_{tot}.$$
- les constantes élastiques C_{ij} obéissent aux conditions de stabilité cubique et indiquent que KCaSi 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.
- Les résultats calculés pour les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour KCaSi montrent que la forte diminution de $\epsilon_1(0)$ dans une plage d'énergie de 2.5 à 5 eV indique que le matériau n'interagit pas avec les photons dans cette plage. Ensuite, $\epsilon_1(0)$ diminue pour atteindre des valeurs négatives et les pics de réflectivité atteignent le maximum. En outre, l'amplitude du pic dans la région d'absorption confirme que ce matériau est valable pour les applications optoélectroniques.

Enfin, nous précisons que nos prédictions démontrent que KCaSi est un candidat potentiel pour les futures applications dans le domaine de la magnéto-électronique tel que les générateurs, les transformateurs et les mémoires magnétiques (disques durs, etc.) et le domaine optoélectroniques (détecteur).