



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ ABDELHAMID IBN BADIS -
MOSTAGANEM



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 :

M^{elle} BENHALIMA Zoubida

THEME :

**Etude des propriétés structurales électroniques et
magnétiques des alliages Heusler quaternaires
CoZrCrZ (Z=Al,Ga)**

Soutenu le : /06/2021

Devant le jury composé de :

ABBASSA Hamza	M.C.A	Université de Mostaganem	Président
MESKINE Said	M.C.A	Université de Mostaganem	Examineur
ABBES Charef	M.C.A	Université de Mostaganem	Encadreur

Année Universitaire 2020-2021

Résumé :

Les propriétés structurelles, élastiques, électroniques et magnétiques pour les deux composés Heusler quaternaires CoZrCrZ ($Z = \text{Al, Ga}$) ont été calculées par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le code Wien2K. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé GGA pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation. D'après les propriétés élastiques il a été constaté que nos matériaux est mécaniquement stable. Les propriétés électroniques et magnétiques sont également discutées, d'après le calcul de la structure de bande électronique et de la densité d'états totale polarisée en spin (DOS), nous avons constaté que nos composés présentent un gap pour les états de spin minoritaires. Le moment magnétique calculé est $4\mu_B$, il est en bon accord avec la règle de Slater-Pauling, nos composés $\text{CoZrCrZ}(Z=\text{Al,Ga})$ a montré un comportement demi-métallique avec de polarisation 100 % de spin. Ces caractères permis Ces composés peuvent être des bons candidats pour les applications spintroniques.

Summary:

The structural, elastic, electronic and magnetic properties for the two quaternary Heusler compounds $\text{CoZrCrZ}(Z=\text{Al,Ga})$ have been calculated by the augmented plane wave method (FP-LAPW) which is based on density functional theory (DFT) using the Wien2K code. We used the GGA generalized gradient approximation for the exchange and correlation potential term. From the elastic properties it was found that our material is mechanically stable. The electronic and magnetic properties are also discussed, from the calculation of the electronic band structure and the total spin-polarized density of states (DOS), we found that our compounds exhibit a gap for the minority spin states. The calculated magnetic moment is $4\mu_B$, it is in good agreement with the Slater-Pauling rule, our $\text{CoZrCrZ}(Z=\text{Al,Ga})$ compounds showed a half-metallic behavior with of 100% spin polarization. These characteristics allow the compound to be a good candidate for spintronic applications.

ملخص :

تم دراسة الخصائص, البنيوية, الميكانيكية, الالكترونية المغناطيسية لمركب رباعي هسلر CoZrCrZ ($Z=\text{Al, Ga}$) باستخدام طريقة الامواج المستوية المتزايدة الخطية (FP-LAPW) في اطار نظرية دالية الكثافة DFT باستعمال برنامج WIEN2K لاجل حساب كمون التبادل-الارتباط تم استخدام تقريب التدرج المعمم GGA. من الخصائص, الميكانيكية وجدنا ان المركب مستقر ميكانيكيا, الخصائص الالكترونية و المغناطيسية تم مناقشتها أيضا تبعا للدراسة هيكل الفرقة ومن كثافة الحالة هذه المركب يحمل فجوة في حالة الأقلية وعزمه المغناطيسي في اتفاق مع قاعدة سلاتر بولينغ $4\mu_B$ أظهر مركب CoZrCrZ ($Z=\text{Al, Ga}$) سلوكاً نصف معدني مع استقطاب دوران 100%. هذه السمات تسمح للمركب أن يكون مرشحا جيداً للتطبيقات spintronic.

Dédicaces

Je voudrais dédier ce modeste travail à :

Mes chers parents pour lesquels les mots ne suffiront pas pour
Témoigner toute ma gratitude pour leur entière disponibilité, leur assistance
Et leur dévouement tout au long de mon cursus et la réalisation de ce travail.

« Que Dieu me les garde »

Mon Mari

Mes chers frères et mes chères sœurs : Kacem , Abdenacer , Abderrahmane , Ibrahim ,
Souad et Djamila,

Ainsi qu'à tous mes proches.

Mes chers amis (es) spécialement : HAMOU Iman, HANI Wafaa, MDJAHRI Fatima,
HADOU Asmae

Et BELIAD Djouhaina, et tous mes collègues sans exception.

BNHALIMA Zoubida

Remerciements

Tout d'abord, je remercie le BON DIEU ALLAH de m'avoir donné du courage et la patience pour réaliser ce modeste travail.

J'adresse aussi mes vifs remerciements :

A mon encadrant Mr. Abbes Charef pour son aide et sa disponibilité.

Je lui exprime toute ma gratitude pour m'avoir encadré et guidé, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'il a bien voulu me consacrer et sans qui ce

Mémoire n'aurait jamais vu le jour.

Aux membres du jury, Messieurs ABBASSA Hamza et Mekine Said d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie également l'ensemble des professeurs qui m'ont accueilli dans leur classe, en me donnant leurs précieux enseignements et qui par leurs compétences m'ont soutenu tout au long de mes études.

Ainsi qu'à toute personne ayant de près ou de loin contribué à l'élaboration de ce présent mémoire.

Merci

Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées :

DFT Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory)

LDA Approximation de la densité locale (Local density approximation)

GGA Approximation du gradient généralisée (Generalized gradient approximation)

FP-LAPW La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total

E_F Niveau de Fermi (Fermi level)

DOS Densité d'états (Density of States)

NM Non-magnétique (Non-magnetic)

FM Ferromagnétique (Ferromagnetic).

GMR Giant Magneto-Resistance)

AFM Antiferromagnétique (Antiferromagnetic)

TMR la magnétorésistance tunnel

E_c Energie de cohésion (The cohesive energy)

Liste des figures.

Figure. 1. 1	Répartition des éléments composants les alliages Heuslers [5].	05
Figure .1.2	représentation des différentes structures des alliages Heusler[8]	07
Figure. 1.3	Illustration schématique de la densité d'états pour (a) un métal, (b) un composé ferromagnétique, (c) un semi-conducteur, (d) un composé [10]	09
Figure .2.1	Partition de l'espace selon la méthode APW : Zone I « sphère Muffin-Tin » et zone II « région interstitielle» [20].	23
Figure .3.1	Structure cristallin alliages Heusler quaternaire CoZrCrZ ($Z=\text{Al}, \text{Ga}$) [3].	34
Figure .3.2	Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage CoZrCrAl	35
Figure .3.3	Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage CoZrCrGa	36
Figure .3.4.	Structure de bande électronique des spins minoritaires (a) et majoritaires (b) de l'alliage Heusler quaternaire CoZrCrAl	43
Figure .3.5	Structure de bande électronique des spins minoritaires (a) et majoritaires (b) de l'alliage Heusler quaternaire CoZrCrGa	43
Figure .3.6	Densités d'état totales des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Heusler quaternaire CoZrCrAl	45
Figure .3.7	Densités d'état totales des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Heusler quaternaire CoZrCrGa	45

Liste des tableaux

Tableau.1.1	Les trois arrangements possibles des alliages Heusler quaternaire	8
Tableau .3.1	Différents types de la structure pour le composé CoZrCrZ	34
Tableau .3.2	Paramètre de maille a (Å), le module de compressibilité B (GPa), sa dérivée B' , l'énergie de cohésion E_c (eV) et l'énergie de formation E_f (eV) Energie totale (eV) de l'alliage CoZrCrZ ($Z=Al, Ga$).	36
Tableaux .3.3	constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} et Module de compressibilité B et Module de Young, Module de cisaillement G , Coefficient de poisson ν , Paramètre d'anisotropie A et Rapport B/G pour les deux composés CoZrCrZ(Al,Ga)	40
Tableau .3.4	le gap d'énergie E_g (eV) de l'alliage CoZrCrZ ($Z=Al, Ga$)	42
Tableau .3.5	Moments magnétiques total en (μ_B) des deux composés Heusler quaternaire CoZrCrZ ($Z=Al, Ga$).	46

Tableaux des matières

Introduction Générale	01
Chapitre 1 : Généralité sur les Alliage Heusler	04
1.1 Introduction	04
1.2 Alliages de Heusler	05
1.2.1 Alliages demi-Heusler (XYZ) (Half-Heusler)	05
1.2.2 Les alliages Heusler (Full-Heusler) X ₂ YZ	06
1.2.3 Les alliages d'Heusler quaternaires X'XYZ	06
1.2.4 Ferromagnétisme demi-métallique	06
1.3 Les applications	09
1.4 Conclusion	09
Références bibliographiques	10
CHAPITRE 2 : Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	12
2.1. Introduction	12
2.2. L'équation de Schrödinger	13
2.3. Méthode pour la résolution de l'équation de Schrödinger	15
2.3.1. Approximation de Born Oppenheimer	15
2.3.2. Approximation de Hartree et de Hartree-Fock	15
2.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	16
2.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	17
2.4.2. Les équations de Kohn et Sham	18
2.5. Fonctionnelles utilisées en DFT	18
2.5.1. Approximation de la densité locale (LDA)	18
2.5.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)	19
2.6. Résolution des équations de Kohn-Sham par une méthode d'ondes planes	20
2.7. La Méthode APW	20
2.8. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	23
2.9. Code de calculs Wien2k	24
Références bibliographiques	26
Chapitre 3 : Résultats et discussions	29
3.1. Introduction	29
3.2. Détails de calculs	29
3.3. Propriétés structurales	30
3.3.1. Energie totale et paramètres de maille :	30

3.4. Les propriétés mécaniques	34
3.4.1. Propriétés élastiques	34
3.5. Les propriétés électroniques	39
3.5.1. Structure de bande :	39
3.5.2. Densité d'états électroniques	40
3.5.3. Propriétés magnétiques	42
3.6. Conclusion	43
Références bibliographiques	44
Conclusion générale	46

Introduction Générale

Introduction Générale

Le progrès rapide du monde est liée a l'utilisation correcte des matériaux dans les différentes filières de vie, donc il est nécessaire de crée un champ spécialisé a l'étude par la caractérisation et la modélisation de ses matériaux, c'est la physique du solide.

La physique du solide est considérée comme une branche riche et diverse et une partie indissociable du développement technologique et industriel. L'étude des propriétés des matériaux est le premier important but de la physique du solide.

Il existe un grand nombre des matériaux avec des propriétés et des comportements divers selon la nature et les conditions ou il existe.

Une classe très important a été découverte dite les Alliages Heusler, est un catégorise des alliages comprend de plus de 1000 composés.

Les Alliages Heusler sont une catégorie particulière de composés intermétalliques nommés d'après Friedrich Heusler, qui en 1903 a rapporté que le Cu_2MnAl est un matériau ferromagnétique alors que ses constituants élémentaires ne sont pas ferromagnétiques. Depuis 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. En plus de NiMnSb , plusieurs autres alliages Heusler ont été prédits, par des calculs ab-initio, comme des demi-métaux (100% de taux de polarisation en spin), tels que les alliages Heusler à base de Co, qui sont considérés comme des candidats prometteurs pour les applications de spintronique commerciaux, en raison notamment de leurs hautes températures de Curie [1].

Les Heusler ont la formule générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux.

Introduction Générale

Dans ce travail nous avons utilisé le code Wien2k, qui repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de la DFT à partir de la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW).

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une des méthodes quantiques les plus couramment employées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination des grandeurs physiques et quantiques d'un système (et particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons), telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation ... etc. C'est une méthode dite de premier principe. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées. Pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience [2].

L'objectif de ce travail est de déterminer par une étude théorique les propriétés structurales, électroniques, magnétique et mécanique des alliages Heusler CoZrCrZ ($Z=\text{Al, Ga}$).

Le travail est divisé en trois chapitres. Le premier chapitre donne des généralités sur la famille des alliages étudiés dans ce travail. Dans le deuxième chapitre nous exposons le formalisme de la DFT. Le troisième chapitre présente les principaux résultats obtenus. Finalement ce travail s'achève par une conclusion générale.

Références bibliographiques

[1] H.Tuzcuoglu. Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de Co_2FeAl . Physique [physics]. Université Paris 13, 2014. Français.

[2] S.Lardjane. Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semiconducteur magnétique dilué : ZnO dopé au Cobalt. Autre. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard; Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, 2013.

Chapitre 1

Généralités sur les Alliages Heuslers

Chapitre 1

Généralités sur les alliages Heusler

1.1. Introduction :

Les alliages Heusler sont connus depuis plus d'un siècle [1] exactement en 1903 lorsque l'ingénieur Fritz Heusler a découvert qu'un alliage de composition Cu_2MnAl se comporte comme un ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas magnétique [2]. En 1934, Bradley et Rogers ont montré que la phase ferromagnétique à température ambiante était une structure parfaitement ordonnée de type $L2_1$ [3]. Il s'agit d'une structure cubique primitive formée par les atomes de cuivre, de paramètre de maille 5,95Å, dont le centre est occupé alternativement par les atomes de manganèse et d'aluminium. Ce matériau remarquable et ses équivalents, qui comprennent maintenant une vaste collection de plus de 3000 composés, sont connus sous le nom d'alliages Heusler de formule chimique générale X_2YZ , où les atomes X et Y sont les éléments de transition, tandis que Z est un semi conducteur ou un métal non magnétique. En fonction de leur composition chimique, les alliages Heusler sont classés en deux familles : les Heusler complet (Full Heusler) de formule chimique X_2YZ et les semi-Heusler (Half-Heusler) ternaire ou quaternaire de formule chimique XYZ ou $XX'YZ$. Pour de nombreux composés Heusler, leurs propriétés peuvent être prédites simplement en comptant le nombre d'électrons de valence [4]. Par exemple, les Heusler non-magnétique composés de 27 électrons de valence sont supraconducteurs. Aussi, il a été prouvé que les propriétés magnétiques des Heusler sont fortement dépendantes de la structure cristalline (l'arrangement des atomes entre eux). La Figure 1.1 donne la répartition des combinaisons possibles d'éléments composants les alliages Heuslers

Composés Heusler X_2YZ

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

Figure : 1.1 : Répartition des éléments composants les alliages Heuslers [5].

1.2. Alliages Heusler:

Les alliages Heusler sont classés principalement en deux catégories en fonction de leur composition chimique, où on distingue la famille des demi-Heusler (Half-Heusler) avec une stœchiométrie 1:1:1 représentée par la formule chimique XYZ et les alliages Heusler complets (Full-Heuslers) représentée par X_2YZ avec une stœchiométrie 2:1:1. Lorsque X, Y ou Z est partiellement substitué par un autre élément du groupe 3d ou III-V, il en résulte les alliages souvent appelés alliages quaternaires à stœchiométrie 1:1:1:1 ($XX'YZ$). Les éléments X, X' et Y peuvent être des éléments d'un groupe principal, des métaux de transition ou des éléments des terres rares. L'élément Z est un élément d'un groupe principal qu'il est plus électronégatif comme le Ge, Sn, Sb.

1.2.1. Les alliages demi-Heusler (XYZ) (Half-Heusler) :

Définies par la formule chimique XYZ; les alliages demi-Heusler cristallisent dans la structure cubique non-Centro symétrique de type C1b (groupe de l'espace n° 216 F-43m). Cette structure se compose de trois sous-réseaux cubique à faces centrées interpénétrant et remplis, dont chacun est occupé par les atomes X, Y et Z. selon les positions de Wyckoff suivantes; 4a (0,0,0), 4b (1/2,1/2,1/2), et 4c (1/4,1/4,1/4).

1.2.2. Les alliages Heusler (Full-Heusler) X_2YZ :

Les alliages Full-Heusler X_2YZ se cristallisent généralement dans la structure cubique régulière $L2_1$ (Cu_2MnAl comme prototype) avec le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ n° 225. Les deux atomes X occupent la position 8c ($1/4, 1/4, 1/4$), tandis que les positions 4a (0, 0, 0) et 4b ($1/2, 1/2, 1/2$) sont occupées par les atomes Y et Z.

Si le numéro atomique de l'élément Y est supérieur à celui de l'élément X, la structure cubique inverse de type-Hg₂CuTi désignée par Axes observée. Le groupe d'espace de cette structure est $F43m$ n° 216 [6]. 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.

1.2.3. Les alliages Heusler quaternaires $X'XYZ$:

La classe des alliages Heusler quaternaires, a attiré une attention considérable pour l'application dans des dispositifs spintroniques [7]. Cette famille présente le prototype LiMgPdSn (groupe d'espace n° 216; $F43m$).

Il existe trois arrangements d'atomes différents possibles [8]. Le tableau 1.1 indique les positions des atomes pour les trois configurations possibles pour les alliages Heusler quaternaire $XX'YZ$.

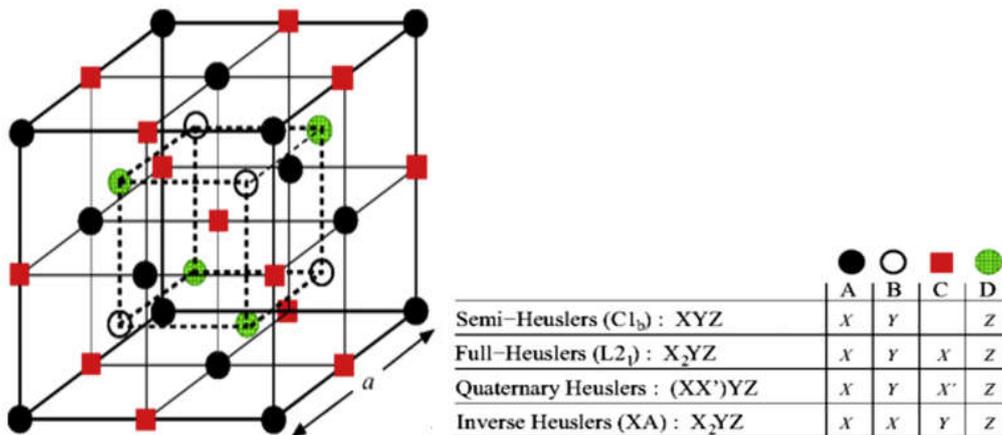
Tableau 1.1 : Les trois arrangements possible des alliages Heusler quaternaire

	4a (0, 0, 0)	4c ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$)	4b ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)	4d ($\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$)
Type I	Y	X	X	Z
Type II	Y	X	X	Z
Type III	X	Y	X	Z

1.2.4. Ferromagnétisme demi-métallique :

Actuellement les progrès technologiques et industriels dans différents domaines dépendent fortement de l'avancement de la recherche dans le domaine des matériaux

magnétiques. Parmi ces matériaux les demi-métaux ferromagnétiques qui ont attiré l'attention pour leurs applications potentielles en spintronique.



La Figure 1.2 : représentation des différentes structures des alliages Heusler [8]

Un matériau non ferromagnétique, tel que le silicium (Si) par exemple, a une dégénérescence de spin dans ses états d'énergie, c'est-à-dire que les énergies sont indépendantes du spin et que l'occupation des états de spin-up (\uparrow) et de spin-down (\downarrow) est égale, conduisant à une polarisation de spin nette nulle. Dans un métal ferromagnétique, tel que Fe, cette dégénérescence est rompue et des états d'une direction de spin (direction "majoritaire") sont plus occupés que l'autre (direction "minoritaire"), conduisant à une polarisation de spin non nulle et à des propriétés ferromagnétiques. La polarisation de spin est définie par :

$$P = \frac{d \uparrow - d \downarrow}{d \uparrow + d \downarrow} \quad 1 - 1$$

Où $d \uparrow$ et $d \downarrow$ sont les densités d'états (DOS) de Spin \uparrow et Spin \downarrow au niveau de Fermi E_F , respectivement.

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par Groot et al au début des années 1980 qui s'intéresse au calcul de la structure de bandes pour l'alliage demi-Heusler NiMnSb [10], 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. Bien que les demi-

métaux soient ferromagnétiques, par contre la plupart des substances ferromagnétiques ne sont pas des demi-métaux.

L'ajout du degré de liberté de spin aux dispositifs électroniques conventionnels à base de semi-conducteurs présente plusieurs avantages tels que la non-volatilité, une vitesse de traitement des données accrue, une consommation d'énergie électrique réduite et des densités d'intégration accrues.

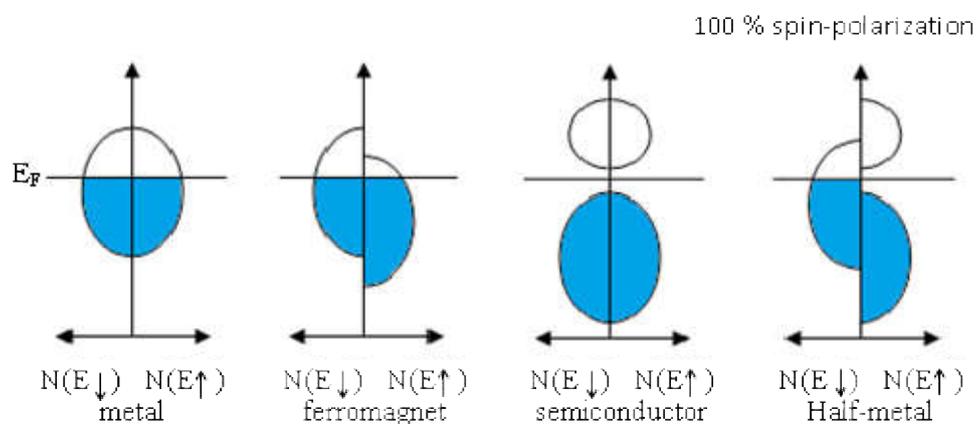


Figure 1.3 : Illustration schématique de la densité d'états pour (a) un métal, (b) un composé ferromagnétique, (c) un semi-conducteur, (d) un composé ferromagnétique demi- métallique [10]

Jusqu'à présent, trois classes principales de matériaux demi-métaux ferromagnétiques ont été trouvées par théorie et / ou expérience avec des structures cristallines distinctes. Ce sont les alliages Heusler [11,12], tels que Co_2CrAl ; les oxydes tels que CrO_2 [13]; et ceux ayant la structure Zinc Blende (par exemple, Cr As) [14,15] ou la structure en diamant [16]

Les alliages Heusler, en particulier les Heusler ferromagnétiques, sont identifiés comme des matériaux multifonctionnels et attirent une attention considérable de nos jours. Outre la nature ferromagnétique semi-métallique (HMF), les propriétés multifonctionnelles comprennent l'effet de mémoire de forme FM, la déformation induite par le champ, l'effet magnétocalorique géant, la magnétorésistance géante (GMR) et l'effet

Hall anormal. Ces dernières propriétés sont étroitement associées à la transition martensitique, qui est une transition magnéto structurale du premier ordre.

1.3. Les Applications :

Tout d'abord commencer en 1988, année de la découverte de la magnétorésistance par les équipes d'Albert Fert et de Peter Grunberg [17], et pour laquelle le prix Nobel de Physique 2007 leur a été attribué. Cet effet était observé dans une structure composée des multicouches ferromagnétiques et il est réellement le point de départ de la spintronique qui peut se décrire comme une électronique qui contrôle non seulement la charge, mais aussi le spin des électrons, simultanément afin de traiter et sauvegarder les informations. Le concept général de la spintronique est de placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'utiliser l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Cette influence, d'abord suggérée par Mott en 1936 [18], a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60 [19]. Aujourd'hui la spintronique possède des applications importantes, les plus répandues étant la lecture des disques durs par la magnétorésistance géante (GMR), la magnétorésistance tunnel (TMR: Tunnel Magneto Resistance) et l'écriture des mémoires magnétiques (MRAM Magnetoresistive Random Access Memories) dans nos ordinateurs

1.4. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons rappelé quelques généralités sur les alliages Heuslers, le contexte dans lequel le thème s'inscrit. Les alliages Heusler présentent de nombreux avantages qui pourraient bien s'adapter à des technologies actuelles. On note que malgré de nombreux travaux sur ces alliages Heusler, beaucoup de mécanismes restent mal compris, comme le montre les écarts entre les prédictions théoriques et les résultats expérimentaux.

Références bibliographiques :

[1] A. Kellou, N. E. Fenineche, T. Grosdidier, H. Aourag, C. Coddet, Journal of applied physics, 94, No5, (2003), p169.

[2] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) , p 220.

[3] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, Proc Roy Soc A 144 (1934), p340

[4] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, Angew Chem Int Ed 46 (2007), p 668.

[5]. P.G. Van Engen, K.H. J. Bushow, R. Jongebreuer, M. Erman, Appl Phys Lett 42 (1983), p202.

[6] H. ABBASSA, « Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des Alliages d'Heusler », Université de Mostaganem, Thèse de doctorat (2015), p 189.

[7] Yan, P.-L., et al. The structural, electronic, magnetic and mechanical properties of quaternary Heusler alloys ZrTiCrZ (Z= Al, Ga, In, Si, Ge, Sn): a first-principles study. Journal of Physics D: Applied Physics, 2016. 49(25): p. 255002.

[8] Ma, J., et al. New Half-Metallic Materials: FeRuCrP and FeRhCrP Quaternary Heusler Compounds. Materials, 2017. 10(12): p. 1367.

[9] Chadov, S., et al, Tunable multifunctional topological insulators in ternary Heusler compound. Nature materials, 2010. 9(7): p. 541.

[10] Watanabe, K., Magnetic Properties of Clb-Type Mn Base Compounds. Transactions of the Japan Institute of Metals, 1976. 17(4): p. 220-226.

[11] Groot, R. A., Mueller, F., Engen, P. and Buschow, K. (1983). New class of materials: Half-metallic ferromagnets, Phys. Rev. Lett. 50, p. 2024.

[12] Galanakis, I. (2002b). Surface properties of the half- and full-Heusler alloys, J. Phys.: Condens. Mat. 14, p. 6329

[13] Schwarz, K. (1986). CrO₂ predicted as a half-metallic ferromagnet, J. Phys. F: Met. Phys. 16, p. L211.

- [14] Akinaga, H., Manago, T. and Shirai, M. (2000a). Material design of half-metallic zinc-blende CrAs and the synthesis by molecular-beam epitaxy, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* 39, p. L1118.
- [15] Pask, J. E., Yang, L. H., Fong, C. Y., Pickett, W. E. and Dag, S. (2003). Six low-strain zinc-blende half metals: An ab initio investigation, *Phys. Rev. B* 67, p. 224420.
- [16] Qian, M. C., Fong, C. Y., Liu, K., Pickett, W. E., Pask, J. E. and Yang, L. H. (2006a). Half-metallic digital ferromagnetic heterostructure composed of a δ -doped layer of Mn in Si, *Phys. Rev. Lett.* 96, p. 027211.
- [17] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, H. Sowers, *Phys Rev Lett* 57 (1986), p 2442.
- [18] N. F. Mott, *Prac Roy. Soc.* A153 (1936), p 699.
- [19] B. Loegel, F. Gautier, *J. phys. Chem. Sol.*32(1971), p 2723
- [20] A. Barthélémy, A. Fert, F. Petroff, « Giant Magnetoresistance in Magnetic Multilayers », *Handbook of Magnetic Materials*, 12, p.1, Elsevier, (1999).
- [21] C. Felser, G. H. Fecher, B. Balke, *Angew. Chem.* 2007, 119, 680; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007), p 668.

CHAPITRE 2 : Théorie de la Fonctionnelle de Densité

Chapitre 2

Théorie de la fonctionnelle de densité

2.1 Introduction :

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique.

Le problème qui se pose dans cette étude est la résolution de l'équation de Schrödinger qui définit le système de chaque matériau ce qu'on appelle le système à plusieurs corps ou N corps qui est impossible à résoudre analytiquement l'équation de Schrödinger peut ensuite être simplifiée grâce à l'approximation de Born Oppenheimer (BO) qui découple le mouvement des électrons et des noyaux.

Une deuxième approche en ce sens a été développée en 1928 par Douglas Hartree. Il proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes. La méthode de champ auto-cohérent (self consistent Field) était née par la suite

En 1930 John Slater et Vladimir Fock introduiraient le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde (développé par Wolfgang Pauli) dans la méthode Hartree. La méthode Hartree-Fock n'est devenue réellement utilisée qu'à partir des années cinquante, avec l'invention de l'ordinateur, qui a permis d'élargir largement les possibilités d'applications. Malheureusement, l'approximation Hartree-Fock est insuffisante pour permettre un calcul précis des Propriétés [1].

Ensuite une nouvelle théorie a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (*DFT*). Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème

quantique à N corps en un problème mono corps (ou, à la rigueur, bicorps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme par exemple l'énergie.

Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul de l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons.

2.2 L'équation de Schrödinger :

La structure géométrique, les modes de vibration ainsi que d'autres observables décrivent de la structure électronique du système étudié à « N électrons » et « M noyaux ». La mécanique classique reste insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette structure électronique se déduit de l'équation de Schrödinger multi-électronique indépendante du temps :

$$\hat{H}\Psi = E \Psi \quad 2.1$$

Avec :

\hat{H} : L'opérateur Hamiltonien.

Ψ : La fonction d'onde du système.

E : Son propre énergie.

En réalité, la simplicité de cette formulation cache plusieurs problèmes pour ce faite plusieurs approximations ont été développés [2]. Nous détaillons certaines d'entre elles au cours des paragraphes suivants, en particulier la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique.

L'Hamiltonien du système s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{N-e} + \hat{V}_{e-e} \quad 2 - 2$$

$$\hat{T}_N = - \sum_{i=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2 : \text{l'énergie cinétique totale des noyaux}$$

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 : \text{l'énergie cinétique totale des électrons}$$

$$\hat{V}_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_I - \vec{R}_J|} : \text{l'énergie potentielle d'attraction entre les noyaux}$$

$$\hat{V}_{N-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_I}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_j|} : \text{l'énergie potentielle d'attraction noyaux - électrons}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{l'énergie potentielle d'attraction entre les électrons}$$

e : est la charge de l'électron M_I : est la masse du noyau

m_e : est la masse de l'électron

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h : est étant la constante de Planck

$|\vec{R}_I - \vec{R}_J|$: Est la distance noyau-noyau

$|\vec{r}_i - \vec{R}_j|$: Est la distance noyau-électron

$|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$: Est la distance électron-électron

La résolution de l'équation de Schrödinger nous permet d'obtenir toutes les informations sur le système qui sont compris dans sa fonction d'onde [3]. La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (2 -1) n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes. Vu le grand nombre de variables, ce problème est connu en physique théorique sous le nom problème à plusieurs corps, et c'est impossible à résoudre cette équation et nous devons donc passer par des approximations.

2.3. Méthode pour la résolution de l'équation de Schrödinger

2.3.1 Approximation de Born Oppenheimer :

Les considérations faites dans cette approximation sont que la masse des électrons étant extrêmement petite devant celle des noyaux. La vitesse de ces derniers va être très faible devant celle des électrons. Les fréquences caractéristiques des électrons et des noyaux diffèrent donc largement, ce qui permet de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux et de calculer en deux temps leurs contribution aux diverses quantités caractéristiques du système. L'approximation de Born Oppenheimer ou approximation adiabatique nous permet donc à écrire la fonction d'onde comme le produit d'une fonction d'onde ionique et d'une fonction d'onde électronique.

$$\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = \varphi_N(\vec{R}_I) \Psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad 2 - 3$$

Où φ_N est la fonction d'onde des noyaux figés de positions \vec{R}_I . Ψ_e est la fonction d'onde électronique dépend des coordonnées électroniques \vec{r}_i et paramétriquement des coordonnées nucléaires \vec{R}_I [4].

Cette approche conduit à diviser l'équation de Schrödinger *en deux équations, la première décrit les propriétés des noyaux et la deuxième décrivant les propriétés électroniques du système.*

Cette approximation a réduit le degré de complexité du problème, mais la résolution de cette équation reste encore difficile à résoudre car pour un système à N électrons elle dépend de 3N coordonnées d'espace et de coordonnées de spin. D'autres approximations doivent donc être faites pour les interactions électroniques

2.3.2 Approximation de Hartree et de Hartree-Fock :

Même avec les positions des noyaux maintenus fixes, le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger reste insoluble car trop de degrés de liberté sont impliqués. L'une des approximations est celle introduite par Hartree en 1928 ignorant l'antisymétrie de la fonction d'onde. Les électrons sont considérés comme indépendants, et chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons.

Cette méthode consiste à écrire la fonction multiélectronique comme le produit de fonctions d'ondes mono-électroniques

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}_i) \quad 2 - 4$$

Cependant, les solutions de ce problème ne vérifient pas le principe de Pauli qui stipule que, comme les électrons sont des «fermions», la fonction d'onde doit changer de signe si nous échangeons les variables de deux électrons, Ce principe est équivalent à la déclaration que deux électrons ne peuvent pas occuper le même état électronique [5].

Contrairement à l'approche précédente, dans l'approximation de Hartree et Fock le principe de Pauli est respecté. Ici, on suppose que la fonction d'onde peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater qui s'écrit : [5, 6].

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2) & \dots & \dots & \phi_1(\vec{r}_N) \\ \phi_2(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \dots & \phi_2(\vec{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_N(\vec{r}_1) & \phi_N(\vec{r}_2) & \dots & \dots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad 2 - 5$$

De la forme déterminantale de la fonction d'onde découle un nouveau potentiel. Le calcul reste toujours très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de la densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

2.4 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 [7].

La DFT est basée sur deux théorèmes fondamentaux introduits par Hohenberg et Kohn et ensuite étendus par Kohn et Sham [8, 9].

2.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est fondée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn qui sont relatifs à tout système d'électrons (fermions) dans un champ externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ tel que celui induit par les noyaux. Ces théorèmes sont les suivants [10]

Théorème 1: « Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$ ».

Théorème 2: « L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique, $E=E[\rho(\mathbf{r})]$, et le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r})=\rho_0(\mathbf{r})$ (principe variationnel). Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi des fonctions de cette densité électronique de l'état fondamental ».

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad 2 - 6$$

ρ_0 : La densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho](\mathbf{r}) = F[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3 \quad 2 - 7$$

La fonctionnelle $F[\rho]$ est valable pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho]$ est connue, alors il est facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Mais malheureusement, les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent aucune indication concernant la forme de $F[\rho]$ [11]. Il est alors nécessaire de trouver des approximations suffisamment permettant de traiter ce problème [12].

2.4.2. Les équations de Kohn et Sham :

Le choix de Kohn et Sham [13] référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger mono électroniques. Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn et Sham, La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons.

$$\psi_i(r) = \sum C_{ij} \phi_j(r) \quad 2 - 8$$

Où : $\phi_j(r)$ sont les fonctions de base

C_{ij} sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

Sa résolution pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent.

2.5. Fonctionnelles utilisées en DFT

2.5.1. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'idée de la LDA [14] est de considérer l'énergie d'échange et de corrélation comme une quantité locale, définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point r . Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(\vec{r})$, il sera associé un potentiel d'échange et de corrélation comparable à celui d'un gaz d'électrons de même densité $\rho(\vec{r})$. L'énergie d'échange et de corrélation totale E_{XC} s'exprime alors en fonction de l'énergie d'échange-corrélation par particule de ϵ_{XC}^{LDA} la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad 2 - 9$$

Avec :

ε_{XC}^{LDA} : est l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons:

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho] = \varepsilon_X^{LDA}[\rho] + \varepsilon_c^{LDA}[\rho] \quad 2 - 10$$

Et le potentiel d'échange-corrélation s'écrit par l'expression suivante :

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_X^{LDA}[\rho])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad 2 - 11$$

Cette méthode permet d'obtenir l'énergie d'échange-corrélation en divisant le matériau en de petits volumes ayant une densité électronique constante. De ce fait, la LDA se révèle très performante pour des systèmes dont la densité varie peu ou lentement. Mais les résultats sont moins bons pour des systèmes où la densité électronique est moins homogène, Dans ce cas il est nécessaire de développer d'autre approximation telles que la GGA

2.5.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans le cadre de la GGA [15], 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 :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad 2 - 12$$

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.

2.6. Résolution des équations de Kohn-Sham par une méthode d'ondes planes

Une fois les fonctionnelles d'échange et corrélation sont connues, il est théoriquement possible de résoudre les équations de Kohn et Sham. Cependant la résolution d'un système constitué d'un nombre infini d'électrons qui circulent dans un potentiel effectif généré par un nombre infini de noyaux ou d'ions, est loin d'être évident. Il est donc indispensable de faire appel à des méthodes numériques complexes. La résolution des équations de Kohn et Sham se fait par plusieurs méthodes numériques. En effet, diverses méthodes sont utilisées pour déterminer la structure électronique des solides. Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques, c'est-à-dire sans paramètres ajustés sur l'expérience. Ces méthodes sont dites de premiers principes car leurs calculs sont faits à partir des premières informations qu'on a sur les interactions entre les électrons et les noyaux des atomes qui constituent le solide. Parmi ces méthodes on trouve la LCAO [16], OPW [18], APW [17]...etc. Les méthodes qui ont permis de gagner beaucoup de temps de calcul, sont les méthodes linéarisées de Andersen [18] : Ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) et orbitales « Muffin-Tin » linéarisées (LMTO). La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [19].

2.7. La Méthode APW :

En 1937, Slater [20] a présenté la méthode des ondes planes augmentées qui se base sur l'idée principale suivante : « le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaires à ceux d'un atome isolé ». D'où on peut tirer les deux conclusions suivantes :

Le potentiel et les fonctions d'ondes présentent une symétrie sphérique et ils varient fortement au voisinage du noyau.-Entre les atomes, c'est-à-dire loin du noyau, le potentiel et les fonctions d'ondes peuvent être considérées comme étant lisses (approximation muffin tin). En conséquence, l'espace est divisé en deux régions distinctes

: des sphères centrées sur les sites atomiques de rayons RMT et une région interstitielle (figure 2.1). De ce fait, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases

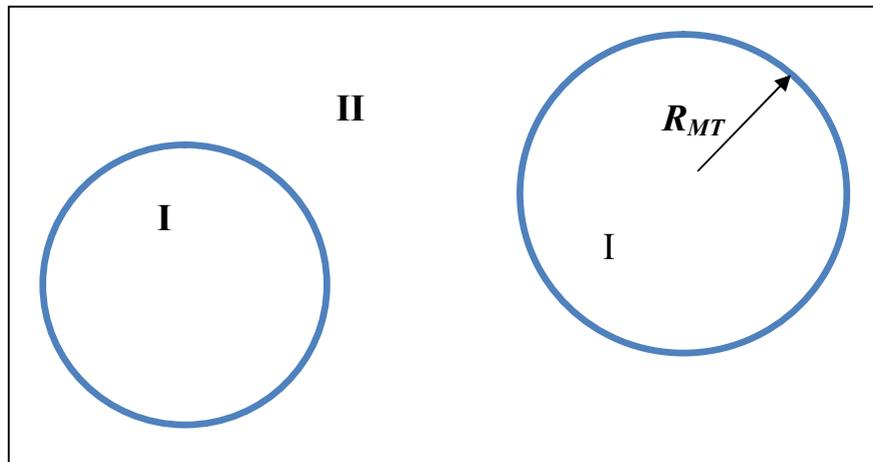


Figure 2.1 : Partition de l'espace selon la méthode APW : Zone I « sphère Muffin-Tin » et zone II « région interstitielle».[20].

différentes selon la région considérée : des solutions radiales de l'équation de Schrödinger dans la sphère de rayon RMT et des ondes planes dans la région interstitielle.

D'après l'approximation muffin-tin, la fonction d'onde (r) est de la forme :

$$\varphi(r) = \sum_{l,m} A_{l,m} U_l(r) \text{ à l'intérieur de la sphère } R_{MT}$$

$$\varphi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(K+G)r} \text{ hors de la sphère RMT} \quad 2-13$$

Où Ω est le volume de la cellule unitaire, A_l , et C_G sont des coefficients de développement Y_l, m sont les harmoniques sphériques et U_l la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui est donnée par :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad 2-14$$

$V(r)$: Est la composante sphérique du potentiel dans la sphère (potentiel Muffin-Tin) et E_l est l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales tout état propre du cœur de la sphère. L'orthogonalité de ces fonctions

disparait à la limite de la sphère [21] comme c'est montré dans l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad 2 - 15$$

Telles que U_1 et U_2 des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement est construit par intégration par parties de cette équation. Slater considère que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant, c'est-à-dire dans la région interstitielle, 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 satisfaisante pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, mais non applicable pour les matériaux asymétriques. Pour assurer la continuité de la fonction à la surface de la sphère MT, les coefficients A_l doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes de la région interstitielle. Ces coefficients sont ainsi exprimés de la façon suivante :

$$A_{l,m} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_1(R_{MT})} \sum_G C_G j_l |K + G| R_{MT} Y_{l,m}^*(\vec{k} + G) \quad 2 - 16$$

L'origine est prise au centre de la sphère de rayon R_{MT} , et ainsi les coefficients sont exprimés en fonction des coefficients des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions d'indice G deviennent ainsi compatibles aux fonctions radiales dans les sphères, et on obtient donc des ondes planes augmentées APW. Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger pour les énergies E_l seulement. En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G , ce qui signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie. Le problème de la méthode APW est qu'on trouve dans le dénominateur de la fonction (R_{MT}) le paramètre E_l qui peut prendre la valeur zéro à la surface de la sphère MT, entraînant ainsi une séparation entre les fonctions radiales et les fonctions d'onde plane. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, les plus répandues sont celles de Koelling et Andersen [21]. La modification d'Andersen

consiste à représenter les fonctions d'ondes à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales (r) et de leurs dérivées par rapport à l'énergie E_l , soit donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

2.8. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (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 [22]:

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right)U_l(r) = rU_l(r) \quad 2 - 17$$

La fonction d'onde s'écrit ainsi :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)]Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} & r > r_0 \end{cases} \quad 2 - 18$$

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 :

$$U_1(E, r) = U_1(E_1, r) + (E - E_1)\dot{U}_1(E_1, r) + 0((E - E_1))^2 \quad 2 - 19$$

Où: $(E - E_1)^2$ 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 $(E - E_1)^2$ sur la fonction d'onde et des erreurs de l'ordre de $(E - E_1)^4$ 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 [23]

2.9. Code de calculs Wien2k :

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN [24], 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. Il existe plusieurs versions du code WIEN97, qui ont été amélioré pour donner le code WIEN2K. 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-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (structure de bandes, densité d'état, densité de charges,...etc.) sont alors déterminer.

Références bibliographiques :

- [1] T.Belaroussi. Etude des propriétés optoélectroniques et thermiques des anti-pérovskites, Université de USTO-MB, Thèse de doctorat (2011), p1289.
- [2] J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999), p759.
- [3] Schrödinger, E., An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. Physical review, 1926. 28(6): p. 1049.
- [4] De Vito, D.A., Modélisation de réactions chimiques par des méthodes de chimie quantique: adsorption du méthanol sur une surface de γ -alumine: échange de molécules d'eau dans des complexes hexaquo de rhodium (III) et iridium (III), 2003, p 8795, University of Geneva.
- [5] Kiréev, P., La physique des semiconducteurs. 2e édition, édition Mir, 1975, Moscou.
- [6] Fock, V., Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. Zeitschrift für Physik, 1930. 61(1-2): p. 126-148.
- [7] W. Kohn et L.J Sham, Phys. Rev. **140**, A1113 (1965), p 153.
- [8] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. **23**, 542 (1927), 253.
- [9] E. Fermi, Z. Phys. Rev. **53**, (1951), p 758.
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B (1964), p 864.
- [11] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A (1965), p 1133.
- [12] R. Arras, « Structure électronique au voisinage des défauts de la magnétite et des interfaces Fe₃O₄/MgO(001) », Université Toulouse III-Paul Sabatier, Thèse Doctorat, (2010), p 362.
- [13] BENYETTOU, S., Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages semi-conducteurs, 2016, Université Mohamed Khider-Biskra.

- [14] Kohn, W. and L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 1965. **140**(4A): p. A1133-A1138.
- [15] Ch. Sifi, Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés PbS, PbSe, PbTe et leurs alliages $Pb_{(1-x)}Ca_xS$, $Pb_{(1-x)}Ca_xSe$ et $Pb_{(1-x)}Ca_xTe$, Thèse de doctorat, université de BADJI MOKHTAR, Annaba, 2010.
- [15] 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
- [16] Bloch, F., F. Bloch, *Z. Phys.* 52, 555 (1928). *Z. Phys.*, 1928. 52: p. 555.
- [17] Herring, C., A new method for calculating wave functions in crystals. *Physical review*, 1940. 57(12): p. 1169.
- [18] Slater, J.C., Wave functions in a periodic potential. *Physical review*, 1937. 51(10): p. 846.
- [19] Andersen, O.K., OK Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975). *Phys. Rev. B*, 1975. 12: p. 3060.
- [20] Slater, J.C., Wave functions in a periodic potential. *Physical review*, 1937. 51(10): p. 846.
- [21] Slater, J., Energy band calculations by the augmented plane wave method, in *Advances in quantum chemistry* 1964, Elsevier. p. 35-58.
- [22] F. Tran and P. Blaha, *phys Rev.lett* 102.226401(2009).
- [23] Emilie. BRUYER, Propriétés structurales, électroniques et ferroélectriques de systèmes Ln_2Ti ($Ln = \text{lanthanides}$) et d'hétérostructures $SrTiO_3/BiFeO_3$, Thèse de doctorat, UNIVERSITE D'ARTOIS. D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991). *Phys. Rev. B*, 1991. 43: p. 6388.

[24] 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 3 : Résultats et discussions

Chapitre 3

Resultats et discussions

2.10. 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 magnétiques et mécaniques des alliages de Heusler CoZrCrZ ($Z=\text{Al, Ga}$).

3.2. Détails de calculs :

Les résultats des calculs donnés dans cette partie sont obtenus par le code WIEN2k basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Ce code est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [1, 2]. Pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé l'approximation (GGA) de Perdew, Burk et Ernzerhof

Les fonctions de base, les densités électroniques, ainsi que les potentiels sont développés en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans les sphères atomiques, et en série de Fourier dans les régions interstitielles. Le paramètre $R_{\text{MT}}*K_{\text{max}}$ est choisi égale à 9, où R_{MT} est le plus petit rayon muffin-tin de la sphère MT et bK_{max} le module maximal de vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin est réalisée avec 3000 k-points basés sur un maillage de $14 \times 14 \times 14$. Les valeurs des rayons R_{MT} utilisées sont 2.3, 2.4, 2.3, 2.3 et 2.2 u.a pour Co, Zr, Mn, Ga et Al respectivement

Le processus des itérations self-consistant est répété jusqu'à une énergie de convergence inférieure ou égale à la valeur de $10^{-4} R_y$, l'énergie de séparation des états de cœur et des états de valence est prise égale à $-6.0 R_y$.

3.3. Propriétés structurales :

Dans un calcul de premiers principes (ab-initio), l'étape la plus importante est de déterminer les propriétés structurales d'un système donné dans son état fondamental, qui vers la suite vont nous permettre de connaître d'autres propriétés physiques importantes. Les alliages Heusler quaternaires ont une structure chimique $XX'YZ$ avec la stœchiométrie de 1 :1:1:1, où X, X' et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe principal. Ces composés cristallisent dans la structure cristalline de LiMgPdSn avec le groupe d'espace $F43m$. L'alliage Heusler quaternaire $CoZrCrZ$ peut avoir trois types différents de structures

Tableau 3.1 Différents types de la structure pour le composé $CoZrCrZ$

	4a(0,0,0)	4c($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$)	4b($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)	4d($\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$)
Type I	Cr	Zr	Co	Z
Type II	Cr	Co	Zr	Z
Type III	Zr	Cr	Co	Z

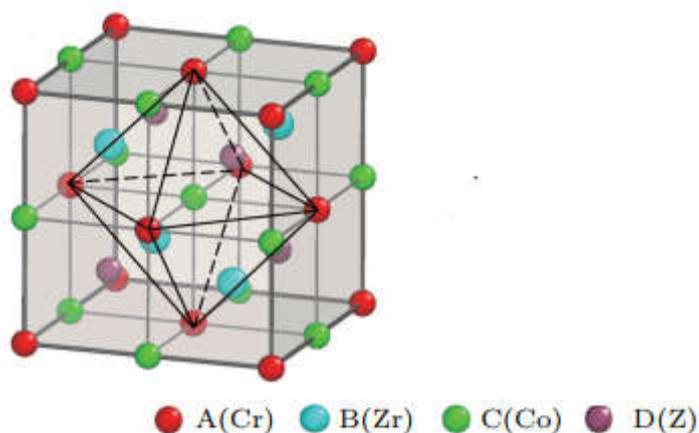


Figure.3.1: Structure cristallin alliages Heusler quaternaire $CoZrCrZ$ ($Z=Al, Ga$) [3].

3.3.1. Energie totale et paramètres de maille:

Afin d'obtenir la structure de l'état fondamental de nos alliages et l'état magnétique favorable, nous avons effectué des calculs d'énergie totale en fonction du volume pour les

trois différents types de structures possibles pour les phases non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM). La variation de l'énergie totale en fonction du volume, est ajustée à l'équation d'état de Murnaghan [4] :

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

Où $E(V)$ représente l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire V , et V_0 le volume de la maille primitive à une pression nulle, B et B' sont le module de compressibilité et sa dérivée, respectivement. Le module de compressibilité est déterminé par l'équation :

$$B = V \frac{\partial E^2}{\partial V^2} \quad 3 - 2$$

Les **figures 3.2 et 3.3** représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux composés CoZrCrZ ($Z = \text{Al, Ga}$).

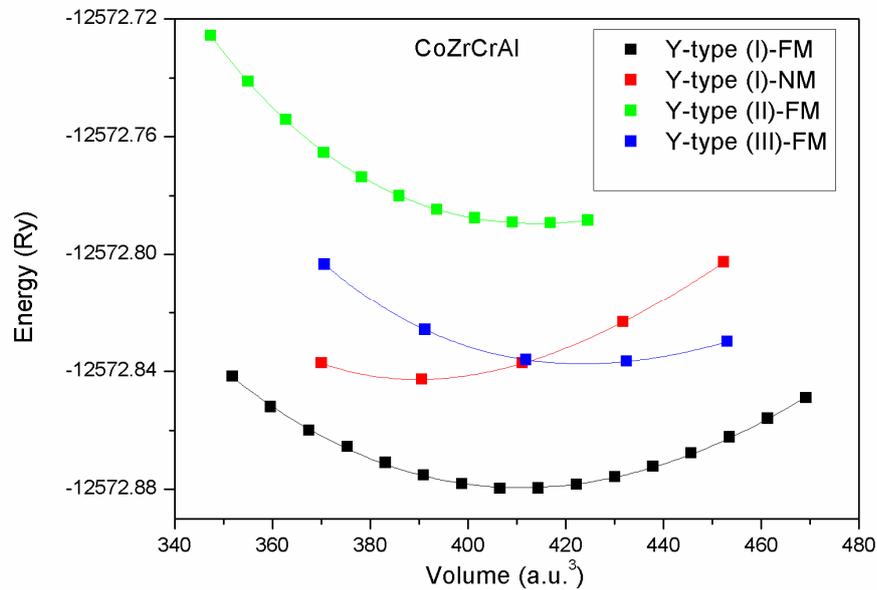


Figure.3.2 Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage CoZrCrAl

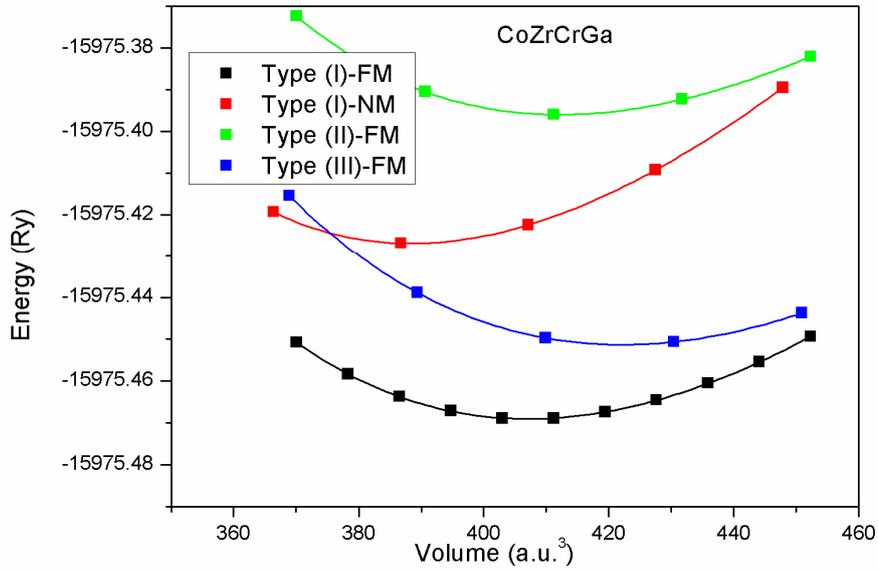


Figure 3.3 Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage CoZrCrGa

Ces figures montrent bien que les deux composés sont plus stables dans la phase ferromagnétique de type I. Les paramètres d'équilibre tels que la constante du réseau a , le volume V_0 , le module de compressibilité B et sa première dérivé B' qui correspond à l'état d'équilibre sont groupés dans le tableau 3.2.

Les valeurs du paramètre de maille obtenues pour la structure Y-type(I) sont en bon accord avec les résultats trouvés dans la littérature.

Afin de déterminer la stabilité thermodynamique et estimer la possibilité de synthétiser ces alliages, l'enthalpie de formation peut être calculée en utilisant la relation suivante

$$E_f = E_{Total}^{CoZrCrZ} - (E_{Co}^{bulk} + E_{Zr}^{bulk} + E_{Cr}^{bulk} + E_Z^{bulk}) \quad 3 - 3$$

Où $E_{Total}^{CoZrCrZ}$ est l'énergie totale à l'équilibre des composés étudiés sous leur constante de réseau à l'équilibre, E_{Co}^{bulk} , E_{Zr}^{bulk} , E_{Cr}^{bulk} et E_Z^{bulk} ($Z = Al, Ga$)

Les énergies de formation calculées pour les deux composés sont répertoriées dans le tableau 3.2, les résultats illustrent que nos composés sont susceptibles d'être synthétisés expérimentalement en raison de l'énergie de formation négative.

En revanche, l'énergie de cohésion E_c pour chaque composé quaternaire Heusler CoZrCrZ ($Z = \text{Al, Ga}$) a été calculée selon la formule suivante:

$$E_c = (E_{Co}^{iso} + E_{Zr}^{iso} + E_{Cr}^{iso} + E_Z^{iso}) - E_{Total}^{CoZrMnZ} \quad 3 - 4$$

$E_{Total}^{CoZrMnZ}$ est l'énergie totale d'équilibre des composés CoZrCrZ ($Z = \text{Al, Ga}$), E_{Co}^{iso} , E_{Zr}^{iso} , E_{Cr}^{iso} et E_Z^{iso} sont les énergies totales des atomes isolés. Les valeurs des énergies de cohésion E_c sont supérieures à 20 eV, ce qui indique que les composés CoZrCrZ ($Z = \text{Al, Ga}$) sont stables.

Tableau 3.2. Paramètre de maille a (Å), le module de compressibilité B (GPa), sa dérivée B' , l'énergie de cohésion E_c (eV) et l'énergie de formation E_f (eV) Energie totale (eV) de l'alliage CoZrCrZ ($Z=\text{Al, Ga}$).

	Calcul	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'	E_0 (Ry)	E_f (eV)	E_{coh} (eV)
CoZrCrAl							
	Nos calculs	6.234	118.58	3.01	-12572.88	-0.85	-25.31
Y-type(I)	Autres	6.210 ^[5] 6.250 ^[6]	-	-	-	-0.186 ^[5]	-
Y-type(II)	Nos calculs	6.260	130.25	3.97	-12572.79	-	-
Y-type(III)	Nos calculs	6.308	120.95	3.98	-12572.84	-	-
CoZrCrGa							
	Nos calculs	6.226	136.51	3.80	-15975.47	-0.64	-23.12
Y-type(I)	Autres	6.220 ^[5] 6.230 ^[6]	-	-	-	-0.143 ^[5]	-
Y-type(II)	Nos calculs	6.251	127.60	5.48	-15975.39	-	-
Y-type(III)	Nos calculs	6.301	126.10	3.79	-15975.45	-	-

3.4. Les propriétés mécaniques :

3.4.1. Propriétés élastiques :

Le matériau considéré peut ne pas être stable dans la structure proposée, alors qu'il existe une autre structure dans laquelle il est stable. L'étude des propriétés élastiques et mécaniques est un outil indispensable pour la vérification de la stabilité de tel matériau à telle structure. Les propriétés élastiques donnent une information importante sur les caractéristiques des liaisons entre plans atomiques adjacents, et le caractère anisotrope des liaisons, et aussi sur la stabilité structurale. Elles définissent les propriétés d'un matériau qui subit une contrainte, se déforme et puis revient à sa forme originale après la cessation de la contrainte. Les matériaux, qui sont l'objet de notre étude dans ce mémoire, se cristallisent dans la phase cubique. Afin de déterminer les constantes élastiques C_{ij} de cette phase nous avons utilisé le modèle de Mehl [7-9].

Dans le cas d'un cristal cubique, le nombre de modules d'élasticité peut être réduit à trois constantes indépendantes non nulles C_{11} , C_{12} et C_{44} , suite à certaines considérations de symétrie, leur détermination nécessite la disposition des trois équations à résoudre, qui sont générées par l'application de trois types différents de déformation. Le calcul des constants élastiques à partir de l'énergie totale consiste à imposer la conservation du volume de l'échantillon sous l'effet de la pression [10].

Le module ($C_{11} - C_{12}$) est calculé par le tenseur de déformation orthorhombique en volume conservé :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1 - \delta^2)} \end{pmatrix} \quad 3 - 5$$

Où δ est la déformation appliquée.

L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V\delta^2 + 0[\delta^4] \quad 3 - 6$$

Avec $E(0)$ est l'énergie du système prise dans l'état initial (sans contrainte) et V est le volume conservé de la maille élémentaire.

Pour obtenir les valeurs de C_{11} et C_{12} , nous avons besoin d'une deuxième équation qui est donnée par le module de compressibilité pour un cristal cubique isotrope par :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad 3 - 7$$

Finalement, pour déterminer la troisième constante élastique C_{44} , on exerce une déformation monoclinique à volume conservé, donné par l'expression suivant :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4 - \delta^2)} \end{pmatrix} \text{ après diagonalisatio} = \begin{pmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4 - \delta^2)} \end{pmatrix} \quad 3 - 8$$

L'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) \frac{1}{2} C_{44} V \delta^2 + 0[\delta^4] \quad 3 - 9$$

Les constantes élastiques C_{ij} d'un matériau cubique doivent satisfaire les critères de stabilité suivants :

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > C_{12}, (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \text{ et } C_{12} < B < C_{11} \quad 3-10$$

A partir des constantes élastiques on peut déterminer des propriétés élastiques très importantes telles que :

- 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

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad 3 - 11$$

- Les modules de cisaillement G qui mesurent la résistance au mouvement du glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ce dernier [11] :

$$G = \frac{1}{5} (3C_{44} + C_{11} + C_{12}) \quad 3 - 12$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{11} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad 3 - 13$$

$$G_V = \frac{(C_{11} - C_{12}) + 3C_{44}}{5} \quad 3 - 14$$

- Le module de Young E qui mesure la résistance du solide au changement de sa longueur.

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad 3 - 15$$

- Le coefficient de Poisson ν qui permet de caractériser la contraction du solide Perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué [12].

$$\nu = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{3B} \right) \quad 3 - 16$$

Les valeurs obtenues des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} et les paramètres E , B , G , ν , A et le rapport B/G de nos composés sont listées dans les **Tableaux 3.3**

D'après le **tableau 3.3**, Il est clair que les constantes élastiques sont positives et vérifient les critères de stabilité mécanique des cristaux cubiques. Par conséquent nos composés sont mécaniquement stables. On voit clairement que le coefficient A est supérieure de l'unité ce qui nous permet de dire que les deux composés sont anisotropes. Du point de vue ductilité et fragilité, le rapport B/G est supérieur à la valeur critique 1.75 qui sépare les comportements ductile / fragile ($1.75 < B/G < 1$ ductile), ce qui nous permet de classer nos composés comme des matériaux ductiles.

De plus, le coefficient de Poisson peut être également utilisé pour définir la ductilité ou la fragilité du matériau. Si le coefficient de Poisson est inférieur à 0,26, le matériau sera fragile, sinon le matériau sera ductile. Pour nos composés, le coefficient de Poisson (ν) est égal à 0,34 et 0,38 pour CoZrCrAl et CoZrCrGa respectivement, le coefficient de Poisson obtenu (ν) est supérieur à 0,26 donc ces composés sont ductiles.

Tableaux 3.3 constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} et Module de compressibilité B et Module de Young, Module de cisaillement G, Coefficient de poisson ν , Paramètre d'anisotropie A et Rapport B/G pour les deux composés CoZrCrZ(Al,Ga)

	Nos calculs		Autre [5]	
	CoZrCrAl	CoZrCrGa	CoZrCrAl	CoZrCrGa
C_{11}	165.73	155.73	172.74	163.89
C_{12}	112.05	127.35	112.81	124.87
C_{44}	95.82	90.10	73.05	68.09
B	129.95	136.81	132.78	137.88
G_R	47.24	28.67	46.37	34.11
G_V	68.23	59.74	55.82	48.66
G	57.73	44.2	51.09	41.38
B/G	2.94	3.84	2.598	3.331
E	155.59	122.06	135.87	112.86
ν	0.34	0.38	0.329	0.363
A	3.57	6.348	2.438	3.490

En revanche, la valeur positive (négative) de la pression de Cauchy est associée à la nature ductile (fragile) des matériaux; le caractère ductile de nos matériaux est également confirmé par la valeur positive de la pression de Cauchy. La rigidité du matériau est décrite par le module de Young (E). Si la valeur du module de Young est plus élevée, le matériau sera plus rigide. Les valeurs E calculées signifient que CoZrCrAl est plus rigide que CoZrCrGa.

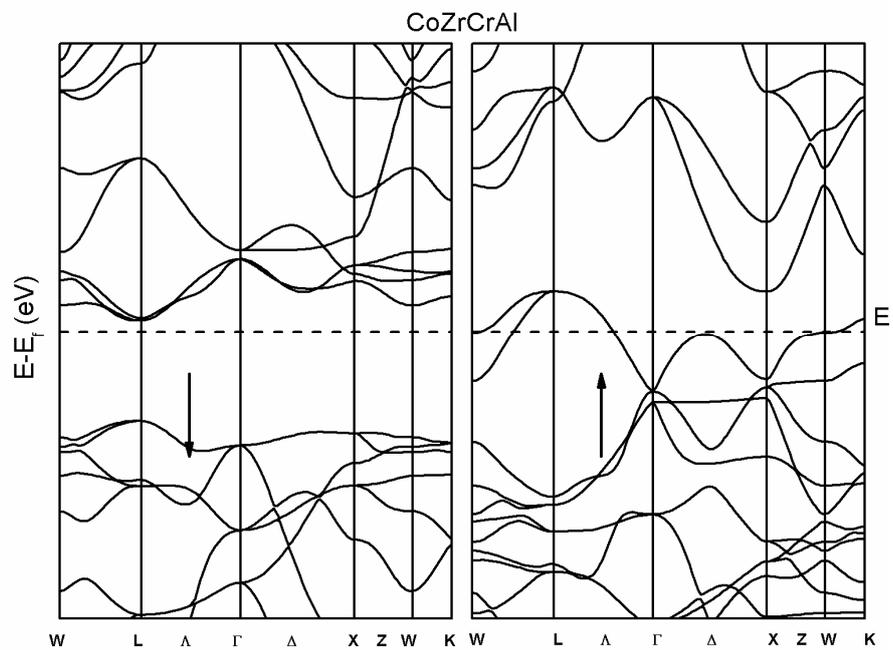


Figure 3.4. Structure de bande électronique des spins minoritaires (a) et majoritaires (b) de l'alliage Heusler quaternaire CoZrCrAl

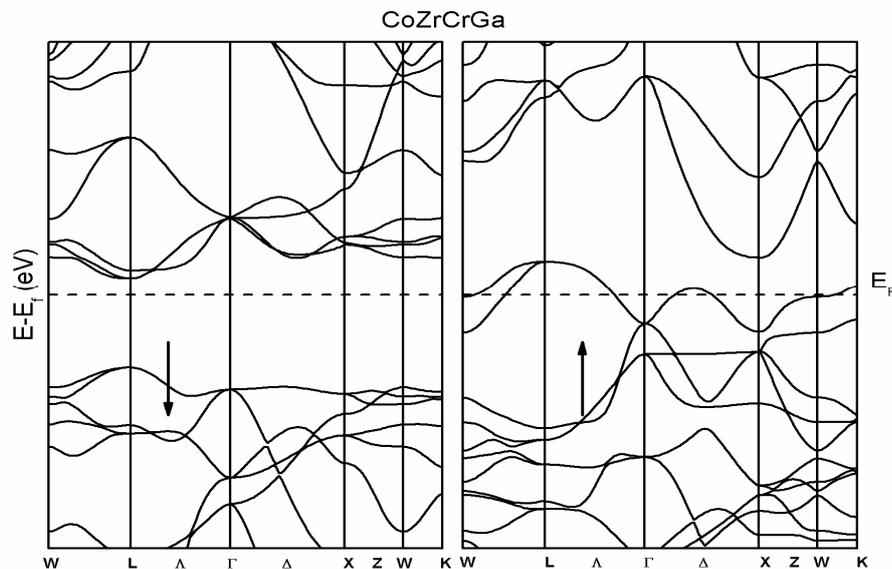


Figure 3.5. Structure de bande électronique des spins minoritaires (a) et majoritaires (b) de l'alliage Heusler quaternaire CoZrCrGa

3.5. Les propriétés électroniques :

3.5.1. Structure de bande :

La relation de dispersion $E(k)$ présente une propriété très importante dans le cas des matériaux solides. Une des raisons les plus importantes pour calculer la structure de bandes électroniques est de déterminer la bande interdite (le gap d'énergie), car cela peut donner une idée sur les utilisations potentielles pour des applications de différents dispositifs. En utilisant la méthode FP-LAPW, nous avons calculé les structures des bandes électroniques illustrées sur les figure 3.4 et figure 3.5.

Il est évident que les structures de bandes de spins majoritaires (spin-up) ont des intersections métalliques au niveau de Fermi pour les deux composés CoZrCrZ (Z = Al, Ga), ce qui indique un caractère métallique, pour ce qui est des spins minoritaires (spin-down) on remarque l'existence d'une bande interdite ce qui indique un caractère semi-conducteur. De ce fait nos matériaux ont un aspect ferromagnétique semi-métallique. Il est bien clair que la structure de bandes électroniques des deux alliages possède un gap direct L-L. Cependant, le gap d'énergie des structures de bandes de spins minoritaires

(spin-down) au niveau de Fermi, est de 1.05 eV et 1.06 eV dans les composés CoZrCrAl et CoZrCrGa respectivement. Les valeurs obtenues groupés dans le tableau 3.4, sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques:

Tableau.3.4 le gap d'énergie E_g (eV) de l'alliage CoZrCrZ (Z=Al, Ga).

Composés		E_g (eV)
	Nos calculs	1.057
CoZrCrAl	Autres	1.225[6]
		0.941[5]
	Nos calculs	1.060
CoZrCrGa	Autres	1.194[6]
		0.899[5]

3.5.2. Densité d'états électroniques :

La densité d'états électronique est un outil permettant de décrire en détail la structure électronique et les liaisons chimiques dans un matériau. Les **Figure 3.6** et **Figure 3.7** représentent les densités d'états totales des alliages CoZrCrZ (Z = Al, Ga) et la contribution de chaque atome aux états de spin majoritaire et de spin minoritaire. Il est clair que les électrons majoritaires (spin-up) ont un caractère métallique, tandis que l'apparition d'un gap au niveau de Fermi dans le cas des spins minoritaires, confirme la propriété de demi-métalllicité pour les deux composés. Ce gap d'énergie indique une polarisation de spin à 100%.

On remarque que les densités d'états totales des composés ZrCrCoZ (Z = Al, Ga) sont assez similaires.

L'atome Cr offre une contribution majeure au DOS totale dans la plage d'énergie comprise entre - 4 eV et -1 eV pour les états de spins minoritaires, alors que pour les états de spins majoritaires, la contribution provient principalement des atomes Cr et Co.

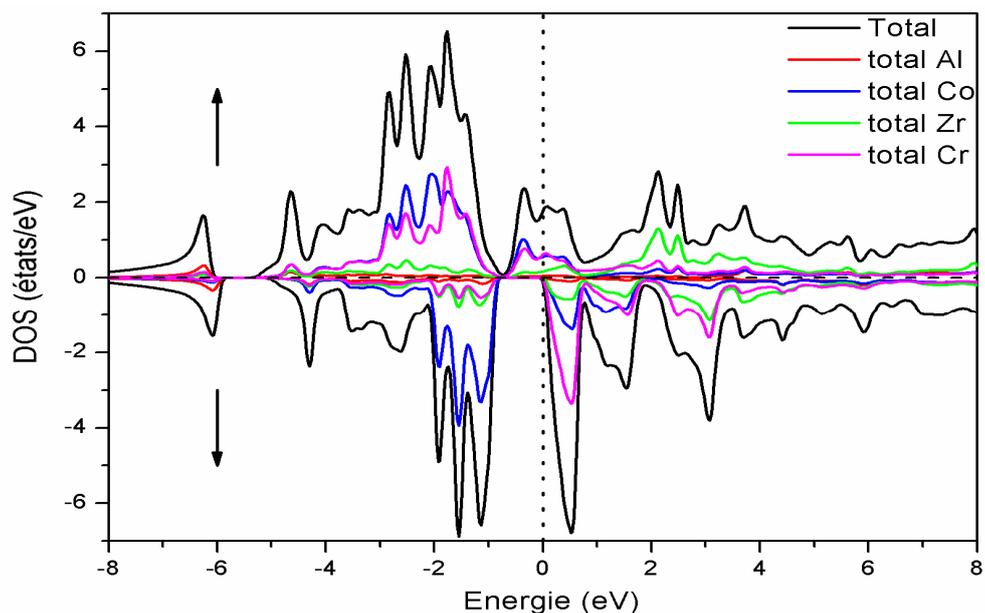


Figure 3.6. : Densités d'état totales des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Heusler quaternaire CoZrCrAl

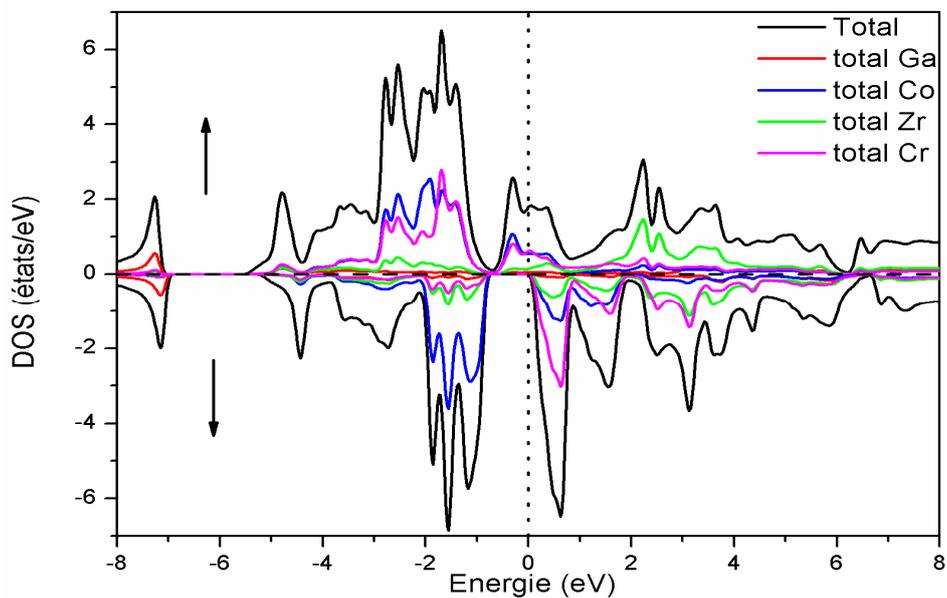


Figure 3.7: Densités d'état totales des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Heusler quaternaire CoZrCrGa

On peut voir qu'au-dessus du niveau de Fermi, pour les deux états de spins minoritaires et majoritaires la densité d'états totale provient principalement des atomes de Co et de Cr avec une faible contribution de l'atome Zr.

3.5.3. Propriétés magnétiques :

Les moments magnétiques total M_{tot} , interstitiel M_{int} et atomiques de chaque composé sont regroupées dans le tableau 3.5

Le moment magnétique des deux composés vaut $4 \mu_B$, satisfaisant la règle de Slater-Pauling [13]

$$M_t = Z_t - 18 \quad 3 - 17$$

$Z_t = 22$: est le nombre totale des électrons de valence. Où CoZrCrZ ($Z=Al, Ga$) ont 22 électrons de valence : Co ($4s^23d^7$), Cr ($4s^13d^5$), Zr ($5s^24d^2$), Al ($3s^23p^1$) et Ga ($4s^23d^{10}4p^1$).

Tableau 3.5 : Moments magnétiques totale, atomiques et interstitielle des composés CoZrCrZ ($Z=Al, Ga$).

	Nos calcule		Autre [5]	
	CoZrCrAl	CoZrCrGa	CoZrCrAl	CoZrCrGa
$m_Z(\mu_B)$	-0.023	-0.019	-0.179	-0.146
$m_{Co}(\mu_B)$	0.950	0.917	0.888	0.832
$m_{Zr}(\mu_B)$	-0.078	-0.074	-0.237	-0.256
$m_{Cr}(\mu_B)$	2.910	2.782	3.528	3.750
$m_{Inertial}(\mu_B)$	0.241	0.394	-	-
$m_{tot}(\mu_B)$	4.00	4.00	4.00	4.00

Nous remarquons que la contribution de l'atome Cr est très importante alors que la contribution de l'atome Co est faible. Nous constatons aussi que les deux éléments Zr et Z possèdent des moments magnétiques négligeables.

3.6. Conclusion :

Dans ce chapitre nous a avons étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des matériaux CoZrCrZ ($Z=\text{Al,Ga}$) appartenant à la famille des alliages Heusler quaternaires. Les principaux résultats obtenus sont comme suit :

- ✚ L'optimisation de l'énergie totale pour les deux composés CoZrCrZ ($Z=\text{Al,Ga}$) en fonction du volume , nous a permis d'affirmer que la structure à l'état ferromagnétique (FM) est plus stable dans les deux composés CoZrCrZ ($Z=\text{Al,Ga}$) par rapport à celle de l'état non-ferromagnétique (NF).
- ✚ Nos valeurs des constants élastiques tirés du modèle de Mehl satisfaisant les critères de stabilité pour les deux matériaux CoZrCrZ ($Z=\text{Al,Ga}$).
- ✚ Les spins majoritaires (spin-up) ont un caractère métallique, alors que les spins minoritaires (spin-down) ont caractère semi-conducteur. De ce fait nos matériaux ont un aspect ferromagnétique semi-métallique. Cependant, le gap d'énergie des structures de bandes de spins minoritaires au niveau de Fermi, est un gap direct L-L et est de 1.05 eV et 1.06 eV pour les composés CoZrCrAl et CoZrCrGa respectivement.
- ✚ Le moment magnétique des deux composés vaut $4 \mu_B$, satisfaisant la règle de Slater-Pauling.

Références bibliographiques :

- [1] Berri, S., et al. A first-principle study of half-metallic ferrimagnetism in the CoFeTiSb quaternary Heusler compound. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014. 354: p. 65-69.
- [2] Blaha, P., Improved and updated Unix version of the original copyrighted WIEN-code, which was published by P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and SB Trickey. *Comput. Phys. Commun.*, 1990. 59: p. 339.
- [3] Ozdoğan K, Şaşlıoğlu E and Galanakis I ~ 2013 *Appl.J.Phys.*
- [4] Feng, Y., et al, The effect of disorder on electronic and magnetic properties of quaternary Heusler alloy CoFeMnSi with LiMgPbSb-type structure. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015. 378: p. 7-15.
- [5] X. P Wei, T. Y. Cao, Xiao-Wei Sun, Qiang G., Pei-Feng G, Zhi-Lei G, and Xiao-Ma Tao. Structural, électronique, and magnétique propriétés of quaternaire Heusler CrZrCoZ compounds *Chin. Phys. B.* 29(7) (2020) p. 077105
- [6] R.K. Guo, G.D. Liu, T.T. Lin, W. Wang, L.Y. Wang, X.F. Dai, The electronic, structural and magnetic properties of Heusler compounds ZrCrCoZ(Z=B, Al, Ga, In): A first-principles study, *Solid State Communications* (2017)
- [7] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, and B. M. Klein, *Phys. Rev. B* 41 (1990) p 10311.
- [8] M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* 47 (1993), p 2493.
- [9] M. J. Mehl, B. M. Klein, and D. A. Papaconstantopoulos, in *Intermetallic Compounds: Principles and Practice, Principles*, edited by J. H. Westbrook and R. L. Fleischer, I. (1995).
- [10] Nye, J.F., *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices* 1985: Oxford université press.

[11] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, "Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, 49, p. 16223, 1994.

[12]. M. Miao and W. R. Lambrecht, "Stability and half-metallicity of transition metal pnictides in tetrahedrally bonded structures," *Physical Review B*, 71, p. 064407, 2005.

[13] I. Galanakis, P. H. Dederichs and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* 66 (2002) p. 174429.

Conclusion générale

Ce mémoire nous a permis de mieux appréhender les aspects structuraux, élastiques, électronique et magnétiques du matériau CoZrCrZ ($Z=\text{Al}, \text{Ga}$) appartenant à la famille des alliages Heusler quaternaire.

Les simulations de type ab-initio pouvaient venir compléter les données expérimentales. Les calculs théoriques sont en mesure d'apporter un appui à l'expérience en confirmant des hypothèses ou en apportant une interprétation fondamentale à un phénomène concret.

L'optimisation de l'énergie totale pour les deux composés CoZrCrZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}$) en fonction du volume dans une configuration ferromagnétique à l'aide de l'approximation GGA des trois types démontre que le type I est le plus stable, ainsi que l'optimisation de l'énergie totale de ce dernier en fonction du volume dans les deux configurations non-ferromagnétique (NF) et ferromagnétique (FM) nous a permis d'affirmer que la structure à l'état ferromagnétique (FM) est plus stable dans les deux composés CoZrCrZ ($Z=\text{Al}, \text{Ga}$) par rapport à celle de l'état non-ferromagnétique (NF).

Les propriétés structurales telles que les paramètres de maille (a) et le module de compressibilité (B) sont en bon accord avec les valeurs trouvées théoriquement dans la littérature.

Nos valeurs des constants élastiques tirés du modèle de Mehl satisfont les critères de stabilité pour les deux matériaux CoZrCrZ ($Z=\text{Al}, \text{Ga}$), ce qui indique que ces alliages sont stables. Nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par d'autres calculs.

Les propriétés électroniques ont été restreintes à l'analyse des structures de bande, l'analyse de la densité d'états donne une explication de la contribution de chaque atome.

L'existence d'un gap au niveau de Fermi dans une direction de spin ainsi qu'un caractère métallique dans l'autre direction de spin veut dire que nos alliages ont un

Conclusion générale

comportement demi-métallique. Ce résultat est en bon accord avec d'autres calculs théoriques faites sur ce matériau.

L'origine du magnétisme dans nos alliages Heusler provient principalement des éléments Co et Zr. Le résultat du moment magnétique pour les deux matériaux a révélé que le moment magnétique vaut $4 \mu_B$ ce qui est en parfait accord avec la règle de Slater Pauling. Ces alliages ont une polarisation de spin au niveau de Fermi de 100%. Ceci permet de les proposer comme candidats à l'utilisation dans les jonctions tunnels magnétiques.