



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة محمد الحميد بن باديس - مستغانم
Université Abdel Hamid Ben Badis – Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie



N° d'ordre : M2...../GPM/2023

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

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

Etude du Premier Principe des Propriétés Elastiques et Thermodynamiques des composés Heusler

Présenté par :

- ❖ Guebabi Yamina
- ❖ Gaham Keltoum

Soutenu le /06/ 2023 devant le jury composé de :

Président : Zitouni Ali	Grade : MCA	U - Mostaganem
Encadrante : Bendahma Fatima	Grade : MCA	U - Mostaganem
Examinatrice : Sefir Yamina	Grade : MCA	U - Mostaganem

Année Universitaire : 2022 / 20223



C'est l'esprit qui mène le
monde et non
l'intelligence.

Antoine de Saint-Exupéry

Citation Célèbre

Citation Célèbre

Remerciements



Tout d'abord, nous exprimons nos plus profonde gratitude au Tout-Puissant Dieu de nous avoir guidé dans la réalisation de ce mémoire.

*Avant de décrire le travail de recherche que nous avons effectué au sein du Laboratoire de Technologie et Propriétés des Solides (LTPS) de l'Université Abdelhamid Ibn-Badis, Faculté des Sciences et de la Technologie, Mostaganem. Nous tenons à exprimer nos remerciements et notre gratitude à notre encadrante docteur **BENDAHEMA FATIMA** qui n'a pas épargné de son temps et de sa compétence pour nous encadrer et nous diriger et avoir su nous communiquer son enthousiasme et son attachement au travail bien fait.*

*Un très grand merci aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à nos travaux et pour avoir accepté d'être membres du jury de mémoire : docteur **ZITOUNI ALI**, qui nous a fait l'honneur de présider ce jury, docteur **SEFIR YAMINA** pour nous avoir fait l'honneur d'être examinatrice de ce jury afin d'évaluer et de juger notre travail.*

*Nos sincères excuses si nous avons oublié de citer certains noms, à vous tous **MERCI**.*

Dédicaces

Je dédie ce travail :

Merci à mes très chers parents qui ont toujours été là pour moi et qui m'ont donné un exemple de travail acharné et de persévérance. J'espère qu'ils trouveront toute ma gratitude et tout mon Am A tous ce que j'aime

Our dans cette production.

A mes sœurs et mon frère

A mes amis qui ont toujours été à mes côtés et avec eux j'ai partagé les meilleurs moments de ma vie.

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

Yamina

Dédicaces

Je dédie ce travail :

Merci à mes très chers parents qui ont toujours été là pour moi et qui m'ont donné un exemple de travail acharné et de persévérance. J'espère qu'ils trouveront toute ma gratitude et tout mon Am A tous ce que j'aime

Our dans cette production.

A mes sœurs et mon frère

A mes amis qui ont toujours été à mes côtés et avec eux j'ai partagé les meilleurs moments de ma vie.

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

Keltoum

Résumé

Nous avons réalisé un calcul théorique 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, élastiques et thermodynamiques d'un alliage demi-Heusler CsCaSn. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité en utilisant l'approximation du gradient généralisée (GGA-PBE96). Pour confirmer la stabilité de ces composés, les constantes élastiques (C_{ij}) sont calculées à l'aide de la méthode contrainte – déformation. Le programme de Gibbs qui se base sur le modèle quasi-harmonique de Debye (MQHD), il a été utilisé pour estimer les propriétés thermodynamiques. Les résultats obtenus montrent que notre composé est ferromagnétique demi-métallique, ductile et anisotrope. L'étude des propriétés thermiques à des températures et de pressions différentes montrent la stabilité thermodynamique du composé CsCaSn.

Mots-clés : (FP-LAPW), Demi-métallique(DM), approximation du gradient généralisé (GGA), Stabilité thermodynamique.

Abstract

We performed a theoretical calculation using the Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method based on Density Functional Theory (DFT) implemented in the WIEN2k code, to determine the structural, elastic and thermodynamic properties of a half-HeuslerCsCaSn alloy. The potential for exchange and correlation was treated using the generalized gradient approximation (GGA-PBE96). To confirm the stability of these compounds, the elastic constants (C_{ij}) are calculated using the stress–strain method. The Gibbs program which is based on the quasi-harmonic model of Debye (MQHD), it was used to estimate the thermodynamic properties. The results obtained show that our compound is ferromagnetic half-metallic, ductile and anisotropic. The study of the thermal properties at different temperatures and pressures show the thermodynamic stability of the CsCaSn compound.

Keywords: (FP-LAPW), Half-metallic (DM), generalized gradient approximation (GGA), Thermodynamic stability.

ملخص

أجرينا حسابًا نظريًا باستخدام طريقة الموجة المستوية الخطية الكاملة المحتملة (FP-LAPW) بناءً على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المطبقة فيرمز WIEN2k، لتحديد الخصائص الهيكلية و المرنة والديناميكية الحرارية لسبائك CsCaSn نصف Heusler. تمت معالجة إمكانية التبادل والارتباط باستخدام تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE96). لتأكيد ثبات هذه المركبات، تم حساب الثوابت المرنة (Cij) باستخدام طريقة الإجهاد والانفعال. برنامج جيبس الذي يعتمد على النموذج شبه التوافقي لديباي (MQHD)، تم استخدامه لتقدير الخصائص الديناميكية الحرارية. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها أن مركبنا هو نصف معدني مغناطيسي، مطيل ومتباين الخواص. تظهر دراسة الخصائص الحرارية عند درجات حرارة وضغوط مختلفة الثبات الديناميكي الحراري لمركب CsCaSn.

الكلمات المفتاحية: (FP-LAPW)، نصف معدني (DM)، تقريب متدرج معمم (GGA)، الاستقرار الديناميكي الحراري.

Sommaire

Remerciements	i
Dédicaces	ii
Résumé	iv
Sommaire	vii
Liste des figures.....	x
Liste des tableaux.....	xi
Introduction générale.....	xii
Références.....	xiv

Chapitre I

Alliages Heusler

I.1 Introduction.....	18
I.2 Alliages Heusler	18
I.2.1 Structure cristalline des alliages Heusler.....	19
I.2.1.1 Alliages Heusler complet (Full-Heusler).....	19
I.2.1.2 Alliages demi-Heusler (Half-Heusler).....	19
I.3 Demi-métallicité des alliages Heusler.....	21
I.3.1 Définition	21
I.3.2 Applications des composés Heusler	23
I.3.2.1 Magnéto-résistance géante (MRG).....	23
I.3.2.2 Magnéto-résistance Tunnel (MRT)	23
I.4 Conclusion	24
Références	25

Chapitre II

Méthodes de calcul

II.1 Introduction	27
II.2 Equation de Schrödinger	27
II.3 Approximation de Born Oppenheimer	27
II.4 Approximation de Hartree et de Hartree-Fock.....	28
II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	28
II.5.1 Modèle de Thomas-Fermi.....	29
II.5.2 Equations de Kohn-Sham.....	29
II.5.3 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	30
II.6 Détail de calcul	31
II.7 Conclusion	33
Références	34

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Introduction	36
III.2 Propriétés structurales	36
III.3 Propriétés élastiques et critères de stabilité	38
III.4 Propriétés électroniques.....	39
III.4.1 Structure de bandes.....	39
III.5 Propriétés magnétiques	40
III.6 Propriétés thermodynamiques	41
III.6.1 Module de compressibilité	41
III.6.2 Température de Debye (θ_D).....	43
III.6.3 Chaleur spécifique à volume constante (C_V).....	44
III.6.4 Coefficient de dilatation thermique (α).....	45

III.6.5 Entropie	46
III.7 Conclusion	47
Références	48
Conclusion générale	49

Liste des figures

Figure N°	Titre de la figure	Page
I.1	Eléments chimiques X, Y et Z constituant les composés Heusler.	18
I.2	Structure cristalline de Half Heusler XYZ (a) et d'alliage Full Heusler X ₂ YZ (b).	20
I.3	Illustration schématique de la densité d'état.	21
I.4	Densités d'états d'un matériau (a) non ferromagnétique, (b) ferromagnétique et (c) demi-métallique ferromagnétique.	22
I.5	Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (GMR).	23
I.6	Principe de fonctionnement de la magnétorésistance tunnel (TMR).	24
II.1	Organigramme des Programmes dans WIEN2k .	32
III.1	Variation de l'énergie totale du composé CsCaSn en fonction du volume.	37
III.2	Structures de bande de CsCaSn (a) Spin majoritaire et (b) Spin minoritaire.	40
III.3	Variation du module de compressibilité en fonction de la température	43
III.4	Variation de la température de Debye en fonction de la température	44
III.5	Variation de la capacité thermique C _v en fonction de la température.	45
III.6	Variation du coefficient d'expansion thermique de CsCaSn en fonction de la température	46
III.7	Variation de l'entropie S de CsCaSn en fonction de la température.	47

Liste des tableaux

Tableau N°	Titre du tableau	Page
I.1	Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type $C1_b$.	20
III.1	Trois configurations possibles pour le composé CsCaSn.	37
III.2	Le paramètre de réseau a (Å), le module de compressibilité B (Gpa), sa première dérivée de pression B' , le l'énergie E_C (eV), le l'énergie de formation E_f (eV) et l'énergie totale minimale $E(Ry)$.	38
III.3	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 CsCaSn..	39
III.4	Calcul du moment magnétique total (M_{tot} en μB), moment magnétique interstitiel (M_{int} en μB) et les moments magnétique atomiques de composé semi-heusler CsCaSn.	41

Introduction Générale

Les matériaux magnétiques et les semi-conducteurs se sont développés séparément pendant longtemps, avec les matériaux magnétiques principalement utilisés pour le stockage de données comme dans les disques durs, et les dispositifs à base de semi-conducteurs pour le traitement de ces données comme dans les processeurs. C'est un défi de taille d'intégrer les deux classes de matériaux pour le développement de dispositifs spintroniques [1].

Pour répondre à ces défis technologiques, ces dernières années les chercheurs se sont orientés vers cette nouvelle discipline pour trouver des matériaux multilatéraux rapides, et non volatiles, qui combinent les avantages des matériaux magnétiques et des semi-conducteurs. Cette classe des matériaux qui hybrident entre un conducteur et un semi-conducteur ou isolant sont appelés des demi-métaux [2].

Les composés Heusler couvrent un large éventail de propriétés physiques remarquables dans de nombreux domaines de recherche tels que la supraconductivité, le magnétisme, l'optique, ... Ils ont été le sujet idéal pour une recherche sur les états demi-métalliques pour les applications technologiques dans le domaine de la spintronique. Comprendre l'origine du magnétisme de ces matériaux représente un enjeu majeur tant du point de vue fondamental et constituent une part importante du travail de recherche en physique de la matière condensée [3].

L'intérêt des techniques de calcul ab-initio pour la compréhension des résultats expérimentaux n'étant plus à démontrer, nous avons choisi d'effectuer des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité pour répondre aux diverses questions se posant autour des alliages d'Heusler [4, 5]. Dans ce contexte, l'utilisation du code Wien2k qui repose sur un traitement trous électrons du matériau et constitue un logiciel complet pour le calcul des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques du l'alliage demi-Heusler CsCaSn. Dans cette recherche, les calculs ont été réalisés en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéaires à plein potentiel (FP-LAPW) dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA) [6-8].

Cette recherche est organisée autour de trois chapitres :

- Le chapitre 1 commence par une introduction aux propriétés générales du système étudié, c'est-à-dire le demi-Heusler.
- Le chapitre 2 sont des informations détaillées sur la forme du calcul des propriétés structurales et électroniques basées sur la méthode des ondes planes améliorées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi que les résultats d'optimisation, la structure de bande et la densité d'états.
- Le chapitre 3 est consacré aux résultats et à la discussion.

Enfin, le manuscrit se conclut par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus dans le cadre de cette étude.

Références

- [1] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. *Physical Review B*, 39(7): 4828–4830 (1989).
- [2] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. *Physical Review Letters*, 50(25): 2024–2027 (1983).
- [3] V. A. Dinh, K. Sato, H. K. Yoshida, *J Supercond Nov Magn* 23: 75 (2010).
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 864 (1964).
- [5] J. P. Perdew, J. Q. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Perderson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, 6671 (1992).
- [6] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, p 3098 (1988).
- [7] Y. Wang, J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 45, p 13298 (1992).
- [8] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, p 3865 (1996).

C*hapitre I*

Alliages Heusler

I.1 Introduction

L’objectif de ce chapitre est d’introduire le contexte dans 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 de ces matériaux.

I.2 Alliages Heusler

Un alliage de Heusler est un alliage métallique ferromagnétique basé sur une phase de Heusler, une phase intermétallique de composition particulière, de structure cristallographique cubique à faces centrées.Ils sont ferromagnétiques, bien qu’aucun de leurs éléments constitutifs ne le soient, en raison du mécanisme de double échange entre les éléments magnétiques voisins. Le terme alliages Heusler est attribué à un groupe de composés qui contient à peu près 3000composés identifiés .Ces composés remarquables ont été découverts la première fois par Fritz Heusler en 1903 tandis qu’il travaillait sur le ferromagnétisme de l’alliage Cu₂MnAl [1].Grace à un large éventail de propriétés ,ces composés peuvent avoir le comportement de demi-métaux, semi-conducteurs ,de supraconducteurs et bien d’autres .

Les principales combinaisons des alliages Heuslers sont présentées dans la Figure I.1.

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 1.98	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 : Eléments chimiques X, Y et Z constituant les composés Heusler

I.2.1 Structure cristalline des alliages Heusler

I.2.1.1 Alliages Heusler complet (Full-Heusler)

Les composés full Heusler (X_2YZ) commandés avec la stœchiométrie 2: 1: 1 cristallisent dans la structure cubique à face centrée avec le prototype Cu_2MnAl (L21) qui appartient au groupe d'espace 3 (225) [2]. Cette structure se compose de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés (les atomes Y et Z ont 8 atomes X comme premiers proches voisins et l'atome X a 4 atomes Y et 4 atomes Z comme premiers proches voisins). Si l'atome Y est plus électronégatif que l'atome X, le composé se cristallise dans la structure prototype $AgLi_2Sb$ qui appartient au groupe d'espace (216) [3].

Dans le cas où le numéro atomique de l'élément Y est supérieur à celui de l'élément X ($Z(Y) > Z(X)$), une structure inverse et différente est observée [4]. Souvent, cette structure inverse est désignée dans la littérature par X, avec le prototype $CuHg_2Ti$. Cette structure cristallise dans le groupe d'espace cubique F-43m (groupe d'espace N° 216).

I.2.1.2 Alliages demi-Heusler (Half-Heusler)

Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ; en 1983, Groot et ses collaborateurs [5] ont découvert un alliage demi-Heusler de type $NiMnSb$ [6]. 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.

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).

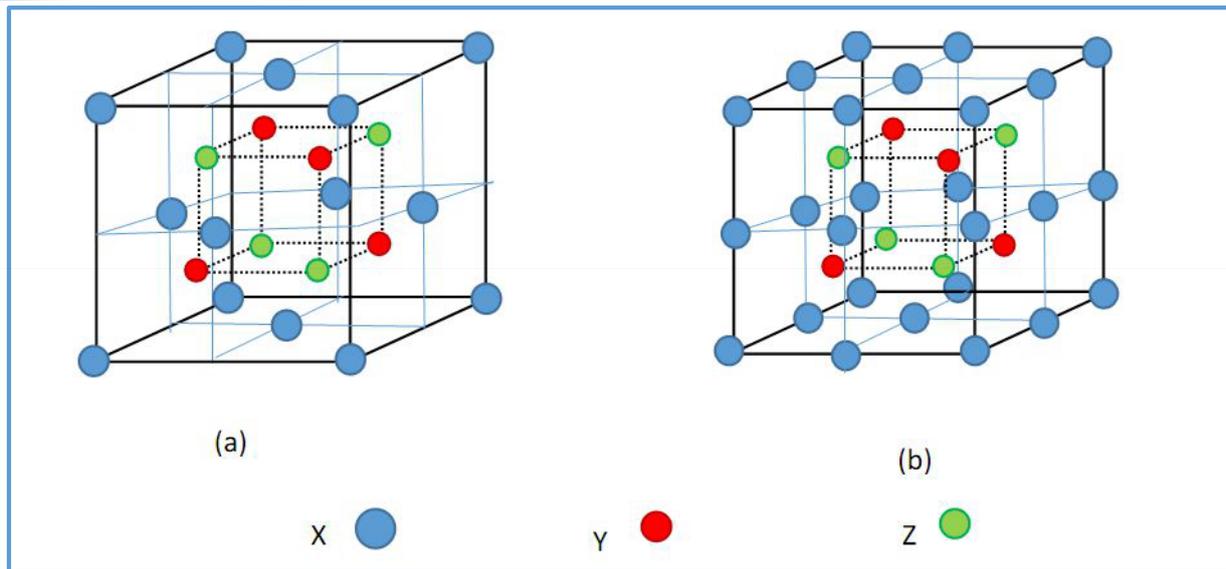


Figure I.2: Structure cristalline de Half Heusler XYZ (a) et d’alliage Full Heusler X₂YZ (b)

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. On trouve, trois arrangements atomiques différents et possibles dans ce type de structure comme indiquant dans le tableau suivant :

Tableau I.1: Différents type d’occupations des sites non-équivalents 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

I.3 Demi-métallicité des alliages Heusler

1.3.1 Définition

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 [7]. 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 [8 ,9].

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par Groot et al [10] au début des années 1980 qui s'intéresse au calcul de la structure de bandes pour l'alliage demi-Heusler NiMnSb[11], 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. 3).

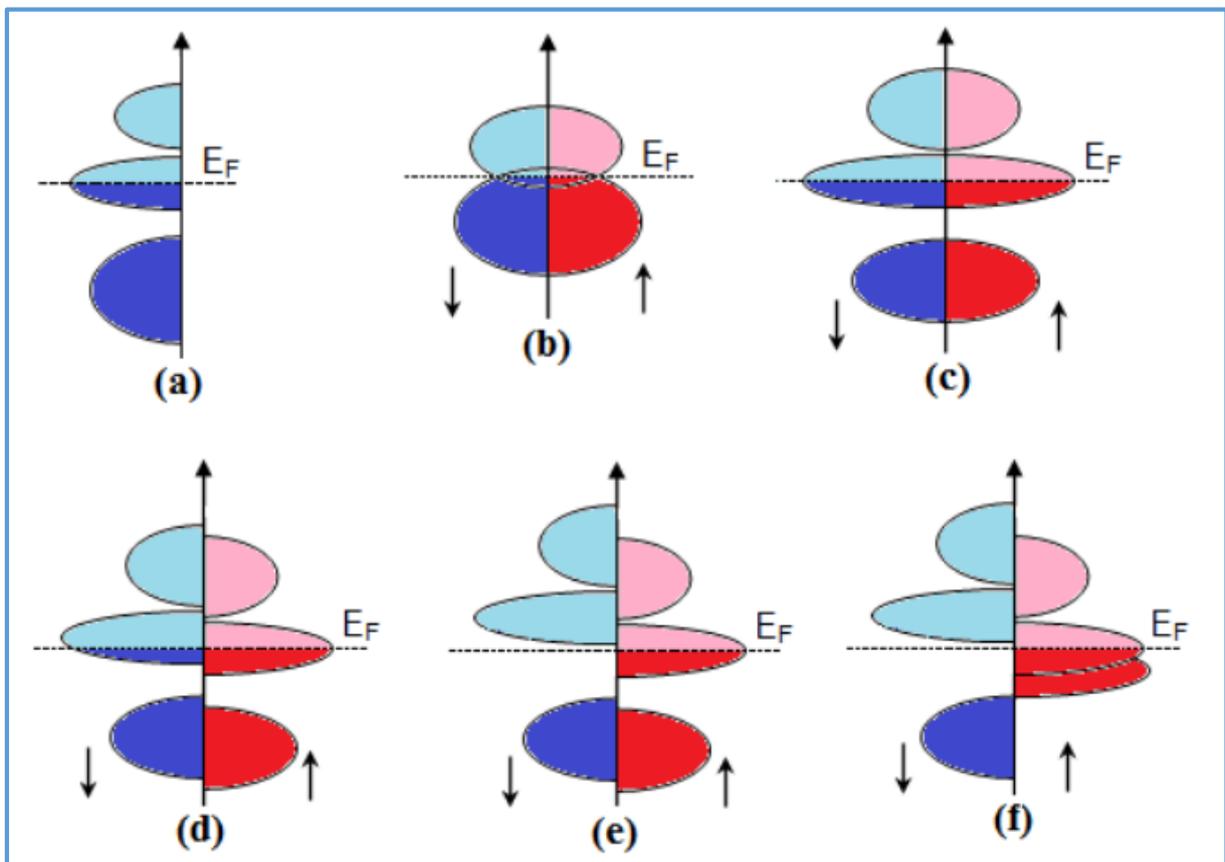


Figure I.3: Illustration schématique de la densité d'état.

La figure I.3 schématise la densité d'états de différents matériaux : (a) un métal avec une densité d'états localisée au niveau de Fermi, (b) un semi-métal avec un chevauchement, (c) un métal avec polarisation en spin, (d) matériau ferromagnétique avec un décalage des états majoritaires et minoritaires, (e) un demi-métal ferromagnétique et (f) un demi-métal ferrimagnétique.

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

Pour les matériaux demi-métalliques, les propriétés de conduction diffèrent complètement entre les états de spins minoritaires et majoritaires, présentant ainsi une propriété métallique pour une direction de spin (densité d'état non-nulle au niveau de Fermi) et une propriété semi-conductrice ou même isolante pour l'autre direction et par conséquent un taux de polarisation en spin de 100% (Figure I.4). C'est-à-dire, l'un des deux orientations de spin ne contribue pas à la conduction. Cette caractéristique est appelée ferromagnétisme semi-métallique.

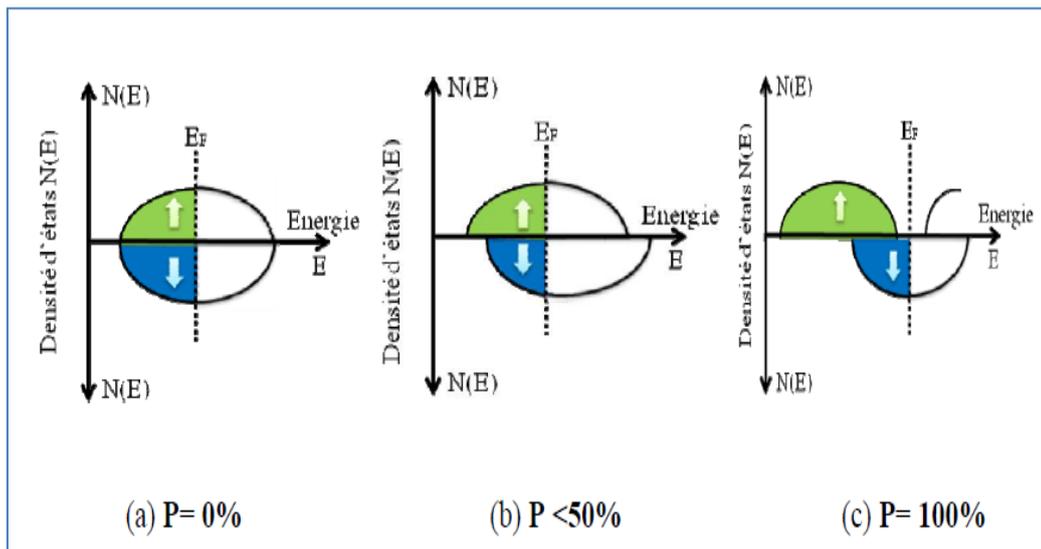


Figure I.4 : Densités d'états d'un matériau (a) non ferromagnétique, (b) ferromagnétique et (c) demi-métallique ferromagnétique.

I.3.2 Applications des composés Heusler

I.3.2.1 Magnétorésistance géante (MRG)

La MRG peut être observée dans un empilement de type Ferro/Métal/Ferro. 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 Grunberg du Centre de recherche de Jülich en Allemagne [34, 35]. La MRG apparaît comme la différence de résistance électrique entre une configuration où les aimantations des couches ferromagnétiques sont parallèles, et une configuration où les aimantations sont antiparallèles. Le principe de fonctionnement de la (MRG) est illustré sur la figure I.5. Deux canaux portent le courant : un canal pour les électrons de spin up et l'autre canal pour les électrons de spin down.

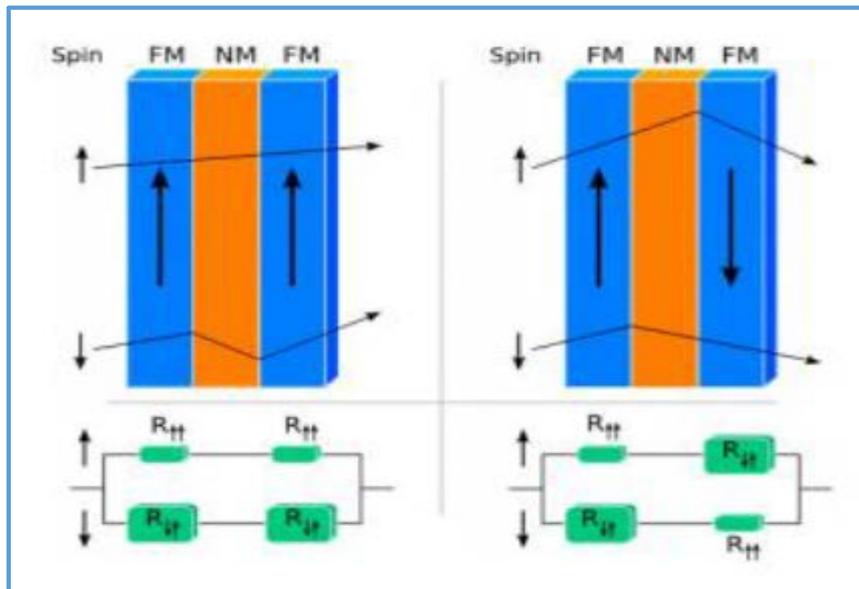


Figure I.5: Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (GMR)

I.3.2.2 Magnétorésistance Tunnel (MRT)

L'effet Magnétorésistance Tunnel a été observé dans des jonctions tunnel métal/isolant/métal, dans lesquelles les deux électrodes métalliques sont magnétiques [38]. La magnétorésistance tunnel est une propriété qui apparaît dans une jonction tunnel sous une mince barrière isolante entre deux électrodes conductrices, c'est-à-dire deux couches métalliques magnétiques où le passage du courant se fait par effet tunnel à travers cette barrière, dont l'épaisseur est comprise entre 1 à 2 nanomètres (Figure I.6).

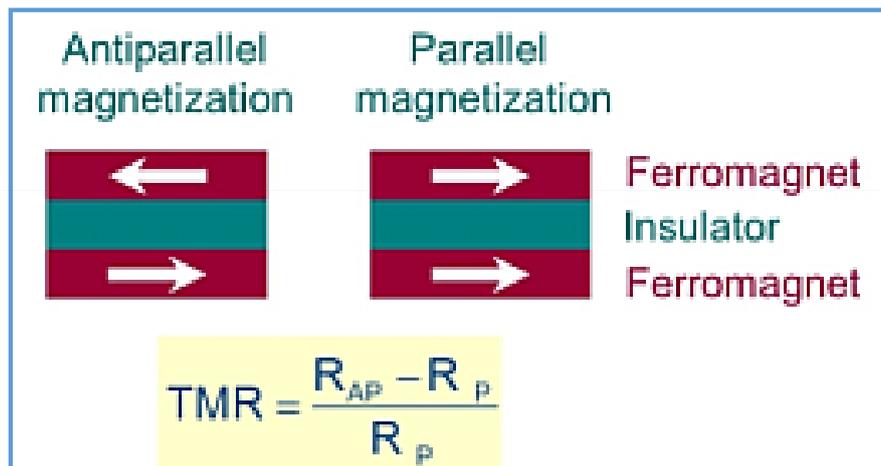


Figure I.6: Principe de fonctionnement de la magnéto-résistance tunnel (TMR)

I.4 Conclusion

Ce premier chapitre constitue un état de l'art sur les matériaux Heusler du point de vue de leurs structures cristallines, leurs classifications et leurs applications. Les matériaux Heusler ont acquis un énorme intérêt et sont devenue l'un des sujets les plus motivants dans le domaine de la recherche scientifique en raison de la simplicité de leur structure cristalline.

Références

- [1] E.L. Shirley, D.C. Allan, R. M. Martin, J.D. Joannopoulos, *physicalReview B*, 1989.40(6):p.3652.
- [2] F.Heusler. *Z.Anorg. Allg. Chem*, 161,159 -160 (1927).
- [3] H.C.Kandpal, C.Felser, and R.Seshadri. *J Phys. D: Appl. Phys.*, 39(5), 776 (2006).
- [4] W.Wunderlich, X.Motoyama. *Mater. Re. Soc. Symp. Proc*, 1129, 1128-U01-10 (2009).
- [5] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G.van Engen and K.H.J. Buschow. *Phys. Rev. Lett*, 50, pp. 2024–2027(1983).
- [6] K.Watanabe, *Trans.Jpn.Inst.Met*, 17, pp. 220–226(1976).
- [7] C.M. Fang, G.A. de Wjjs, R.A. de Groot, *J ApplPhys* 91 (2002) 8340.
- [8] Y.Miura, K.Nagao and M.Shirai, *Phys.Rev, B* 69, pp. 144413(1–7)(2004).
- [9] S.Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser and S. C. Zhang, *Nat. Mat*, 9,pp. 541–545 (2010).
- [10] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G.van Engen and K.H.J. Buschow. *Phys. Rev. Lett*, 50,pp2024–2027(1983).
- [11] K.Watanabe, *Trans.Jpn.Inst.Met*, 17,pp.220–226(1976).

C*hapitre II*

Méthodes de calcul

II.1 Introduction

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 différentes méthodes utilisées pour la résolution de l'équation de Schrödinger avec différents niveaux d'approximations qui permettent de traiter des systèmes de taille important (système complexe).

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].

II.2 Equation de Schrödinger

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

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

E : est l'énergie totale de système.

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

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ($T_{\text{noy}} = 0$) et l'énergie coulombienne ($V_{\text{noy-noy}}$) due à la répulsion entre noyaux devient une constante.

À ce stade, nous passons d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à (N électrons + M noyaux), à la résolution de l'équation pour un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux (potentiel extérieur $V_{\text{ext}}V_{\text{noy-noy}}$). L'Hamiltonien ne contient alors que des contributions de type mono électronique (T_e et $V_{\text{noy-e}}$) et bioélectronique (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 [5]. Dans l'approximation de Hartree [6], On considère les électrons comme indépendants, dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons, désignant par l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ, à chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde mono électronique, de sorte que [7]:

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

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

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

L'approche de la DFT (Density Functional Theory) permet d'atteindre une bonne précision de calcul, pour une taille réaliste du système. L'idée principale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est que l'énergie d'un système d'électrons peut être exprimée en fonction de la densité électronique $\rho(r)$. Pour un système de N électrons, $\rho(r)$ correspond à la densité

électronique au point de l'espace r [8]. La DFT est basée sur deux théorèmes fondamentaux introduits par Hohenberg et Kohn et ensuite étendus par Kohn et Sham [9, 10].

II.5.1 Modèle de Thomas-Fermi

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

II.5.2 Equations de Kohn-Sham

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

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

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

La fonctionnelle de Kohn-Sham s'écrit :

$$E_{KS}(n) = T_{KS} + E_H(n) + E_{xc}(n) + \int V_{ext}(r)n(r)dr \quad (\text{II. 5})$$

Avec T_{KS} l'énergie cinétique.

$$T_{KS} = \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i | \frac{\nabla^2}{2} | \Psi_i \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\nabla \Psi_i(r)|^2 \quad (\text{II. 6})$$

E_H l'énergie d'Hartree :

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (\text{II. 7})$$

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 :

$$H_{KS}\Psi_i(r) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{II. 8})$$

Avec :

$$V_{eff} = V_H + V_{ext} + V_{xc} \quad (\text{II. 9})$$

Et :

$$V_H(r) = \frac{\delta E_H[n]}{\delta n} = \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' \quad (\text{II. 10})$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\rho(r)} \quad (\text{II. 11})$$

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

$$E_{xc}[n(r)] = \{V_{ee}[n(r)] - E_H[n(r)]\} + \{T[n(r)] - T_s[n(r)]\} \quad (\text{II. 12})$$

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

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

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

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

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

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^h[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II. 13})$$

$\varepsilon_{XC}^h[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$: 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 Détail de calcul

Les calculs sont effectués en utilisant le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) dans la méthode d'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel (FP LAPW) [15]. Telle que mise en œuvre dans le paquet WIEN2K [16]. Le potentiel de corrélation d'échange a été traité en utilisant l'approximation de gradient généralisée (GGA) dans le paramétrage de Perdew- Burke-Ernzerhof (PBE) [17]. Les rayons muffin tin (RMT) ont été choisis pour assurer la proximité des sphères et minimiser l'espace interstitiel. $RMT \times K_{max} = 7$ (où K_{max} est l'amplitude du plus grand vecteur K dans l'onde plane et RMT est le rayon moyen des sphères de muffin tin) a été utilisé pour le nombre d'ondes planes et l'expansion des fonctions d'onde a été fixé à $l_{max} = 10$ à l'intérieur des sphères de muffin tin, tandis que la densité de charge a été étendue à Fourier jusqu'à $G_{max} = 12 \text{ au}^{-1}$, où G_{max} est le plus grand vecteur dans l'expansion de Fourier. L'énergie de séparation a été choisie comme -6 Ry , ce qui définit la séparation des états de valence et les états de cœur. Nous avons effectué l'intégration sur les points k spéciaux de la zone de Brillouin de $(14 \times 14 \times 14)$, où la convergence auto-cohérente de l'énergie totale était de 10^{-5} Ry .

Remarque : L'usage des différents programmes du code Wien2K est présenté dans la figure II.1.

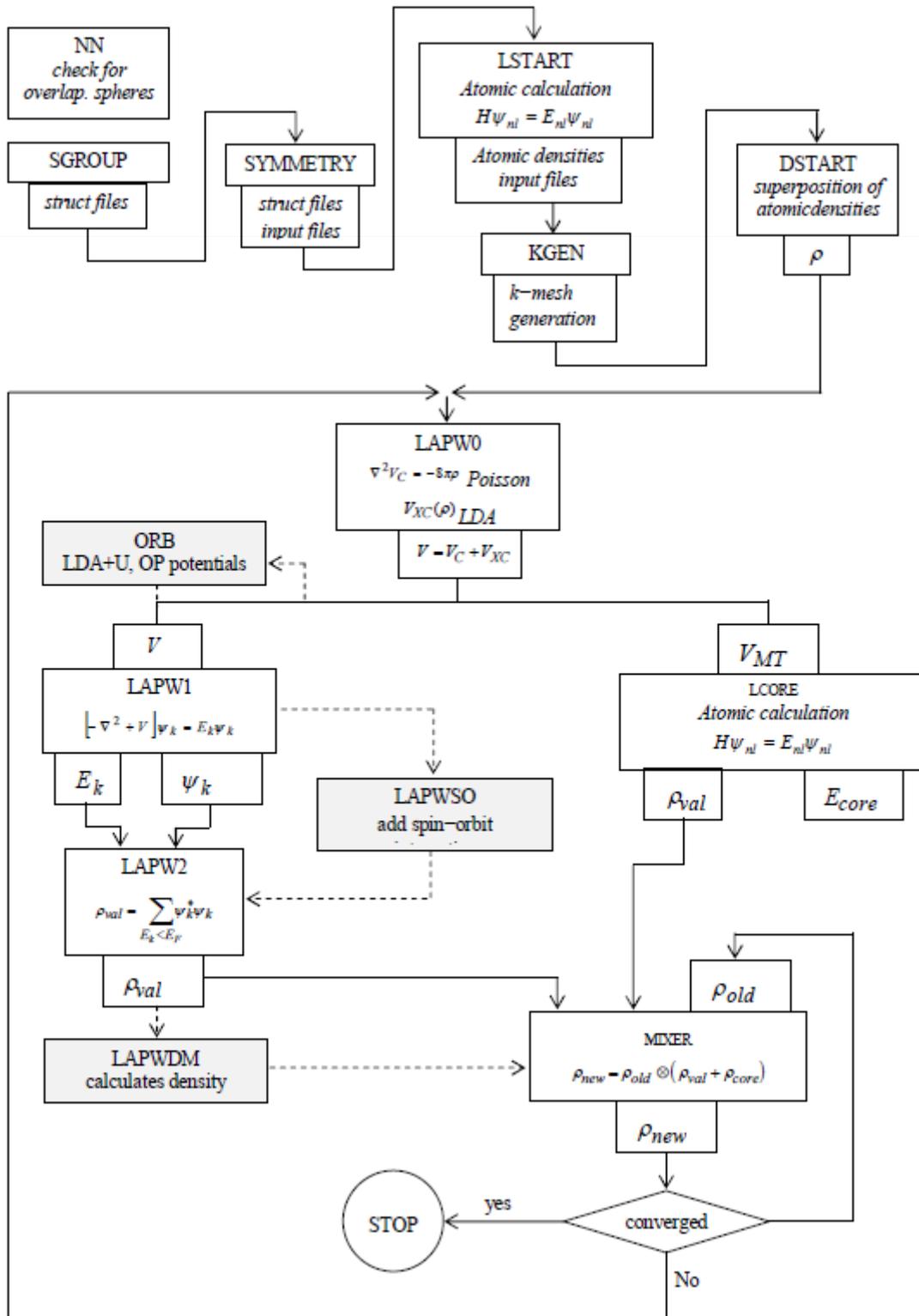


Figure II.1: Organigramme des Programmes dans WIEN2k [18].

II.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les principales méthodes et les approximations utilisées en vue de résoudre l'équation de Schrödinger. Dans ce chapitre, nous avons abordé aussi le formalisme de la DFT, formalisme basé sur la densité électronique comme une variable de base au lieu de la fonction d'onde. Le principe de la DFT nécessite de connaître la forme exacte de l'énergie d'échange afin d'obtenir une densité électronique aussi exacte ; le fait est que plus la connaissance de l'énergie d'échange est précise, plus la densité sera connue avec précision. Finalement, nous avons aussi décrit le code WIEN2k avec le fonctionnement de ces sous-programmes où l'ensemble de ces packages est un outil d'exploitation fondamental de la méthode FP-LAPW. Cette dernière serait utilisée dans le prochain chapitre pour étudier les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques de notre matériau.

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] H.A. Goodwin, Top. Curr. Chem. **234** (2004).
- [4] Y. Garcia, P. Gütllich, Top. Curr. Chem. **234** (2004) 49.
- [5] D.R.Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. **24**, **89** (1928).
- [6] J.E. Enderby, A.C. Barnes, Rep. Prog. Phys. **53** (1990) 85.
- [7] B. E. Mellander, Phys. Rev. B **26**, (1982) 5886.
- [8] K.Hamar. Etude «ab initio» des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des couches d'alliages FePt L10, mémoire de master académique, Université de MOULOUD MAMMERI, Tizzi Ouezzo.
- [9] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. **1**, **36**, B 864 (1964).
- [10] W. Kohn et L.J Sham, Phys. Rev. **140**, A1113 (1965).
- [11] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. **23**, 542 (1927).
- [12] E. Fermi, Z. Phys. Rev. **53**, (1951).
- [13] Kohn, W. and L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Physical Review, 1965. **140** (4A): p. A1133-A1138.
- [14] Perdew, J.P. and A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. Physical Review B, 1981. **23**(10): p. 5048-5079.
- [15] S. E. Kulkova, S. V. Eremeev, S. S. Kulkov, *Solid State Commun.* **130**, 793 (2004).
- [16] 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).
- [17] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.

C*hapitre III*

Résultats et Discussions

III.1 Introduction

Une étape très importante dans les calculs *ab initio* consiste à déterminer les propriétés structurales du matériau afin d'obtenir le maximum d'informations sur ses propriétés d'un point de vue microscopique, en obtenant ces informations (paramètres d'équilibre), cela nous permet de prédire le matériau à partir de ses valeurs énergétiques en équilibre. La phase la plus stable de la phase et en apprendre davantage sur d'autres propriétés physiques (électronique, thermodynamique, etc.).

Pour déterminer les potentiels d'échange et de corrélation, l'approximation (GGA) de Perdew, Burk et Ernzerhof [1] a été utilisée. Dans la méthode FP-LAPW, la fonction d'onde de Kohn et Sham est développée à partir d'harmoniques sphériques dans la sphère MV avec un maximum de $l_{\max} = 10$ et est une série de Fourier dans la région de l'écart. Les ondes planes sont limitées à $RMT.K_{\max} = 8$ (où RMT est le rayon minimum de la sphère MT et K_{\max} est la valeur maximum du vecteur d'onde K). Le nombre de points K utilisés pour échantillonner la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque a été pris égal à 455, ce qui est suffisant pour faire converger l'énergie totale. Répétez le processus itératif auto-cohérent jusqu'à ce que l'énergie de convergence soit inférieure ou égale à une valeur de 10^{-4} Ry.

III.2 Propriétés structurales

L'énergie totale en fonction du volume cellulaire est ajustée à l'aide de l'équation de Murnaghan [2].

La figure III.1 présente l'énergie totale du composé CsCaSn en fonction du volume, approximée par la méthode GGA, montrant que l'état ferromagnétique (α - Type) est plus favorable car il a une énergie plus faible que (β - Type) ou (γ - Type) correspondant à la structure cubique.

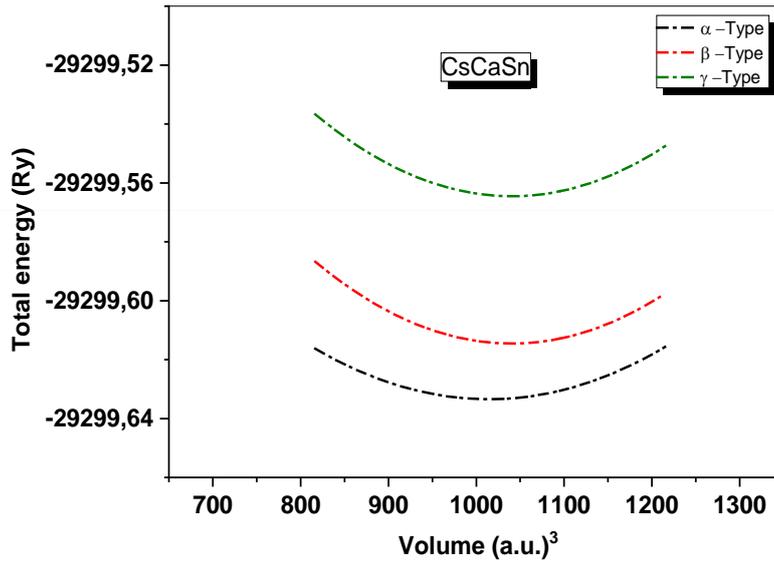


Figure III.1: Variation de l'énergie totale du composé CsCaSn En fonction du volume.

Le composé CsCaSn cristallise sous la forme d'une structure CFC avec le groupe d'espace F-43m (216). Cette structure a trois positions atomiques sont présentés dans le tableau III.1.

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

Type/Atom	Cs	Ca	Sn
α-Type	(0.25, 0.25, 0.25)	(0.75, 0.75, 0.75)	(0, 0, 0)
β-Type	(0, 0, 0)	(0.75, 0.75, 0.75)	(0.25, 0.25, 0.25)
γ-Type	(0.5, 0.5, 0.5)	(0.75, 0.75, 0.75)	(0, 0, 0)

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

Il est important de calculer les énergies de formation (E_f) et les énergies de cohésion (E_c) de notre matériau afin de vérifier sa stabilité et la possibilité de le synthèse en utilisant les relations suivantes [3]:

$$E_f^{CsCaSn} = E_{tot}^{CsCaSn} - (E_{bulk}^{Cs} + E_{bulk}^{Ca} + E_{bulk}^{Sn}) \tag{III. 3}$$

Où E_{tot}^{CsCaSn} est l'énergie totale d'équilibre ; E_{bulk}^{Cs} ; E_{bulk}^{Ca} et E_{bulk}^{Sn} sont les énergies totales des composants atomiques dans la structure en vac.

$$E_c^{CsCaSn} = (E_{atom}^{Cs} + E_{atom}^{Ca} + E_{atom}^{Sn}) - E_{tot}^{CsCaSn} \quad (III.4)$$

Où E_{tot}^{CsCaSn} est l'énergie totale du matériau ; E_{atom}^{Cs} ; E_{atom}^{Ca} et E_{atom}^{Sn} sont les energies totales des atomes libres.

Tableau III.2 : Le paramètre de réseau a (Å), le module de compressibilité B (GPa), sa première dérivée de pression B' , l'énergie E_c (eV), le l'énergie de formation E_f (eV) et l'énergie totale minimale $E(Ry)$.

Type	a (Å)	B (GPa)	E_c (eV)	E_f (eV)	E_0 (Ry)
α-Type	8.41	15.06	-2.85	-2.24	-29299.6334
β-Type	8.13	14.98	-4.95	-3.11	-29299.6143
γ-Type	8.89	15.36	-4.98	-2.65	-29299.5645

III.3 Propriétés élastiques et critères de stabilité

Pour confirmer la stabilité de nos composés, les constantes élastiques (C_{ij}) sont calculées à l'aide de la méthode contrainte-déformation selon 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 $C_{12} < B < C_{11}$) [4].

Selon les valeurs obtenues dans le Tableau III.2, les critères ci-dessus sont satisfaits, confirmant la stabilité mécanique du matériau CsCaSn 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 [5, 6] selon aux expressions suivantes:

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

$$G = (G_V + G_R)/2 \quad (III.6)$$

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (III.7)$$

$$\nu = (3B - 2G)/[2(3B + G)]; \quad A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}); \quad E = 9BG/(3B + G) \quad (III.8)$$

Tableau III.3: 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 CsCaSn.

Composé	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	B/G	ν	A	E
CsCaSn	27.10	9.23	2.43	15.19	4.23	3.59	0.37	0.27	11.61

Un rapport de Pugh (B/G) supérieur à 1,75 correspond à des matériaux ductiles, tandis que des valeurs inférieures sont associées à des matériaux fragiles. Le tableau III.3 montre qu'un rapport B/G de 3.59 correspond à un alliage CsCaSn ductile. De plus, le coefficient de Poisson peut également être utilisé pour définir la ductilité ou la fragilité d'un matériau. Par conséquent, ce dernier est considéré comme ductile si le coefficient de Poisson (ν) est supérieur à $1/3$. Dans cette étude, ν égal à 0,37 confirme les résultats ci-dessus. La valeur calculée du facteur d'anisotropie A est d'environ 0,27. Il s'écarte significativement de l'unité (tableau III.3), ce qui explique l'anisotropie de CsCaSn. De plus, une valeur élevée du module d'Young (E) indique que le matériau est rigide. Le module de Young calculé était de 11,61 GPa, indiquant qu'il s'agit d'un matériau flexible.

III.4 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.4.1 Structure de bandes

Les structures de bande électronique des composés CsCaSn sont calculées sur la base des directions de symétrie dans la première zone de Brillouin (ZB), comme le montre la figure III.2. Nous notons que le canal à spin minoritaire est métallique, tandis que dans le spin majoritaire, CsCaSn a un gap X-X direct près du niveau de Fermi d'environ 0.74 eV. Cela confirme que notre matériau est un ferromagnétique demi-métallique (FDM).

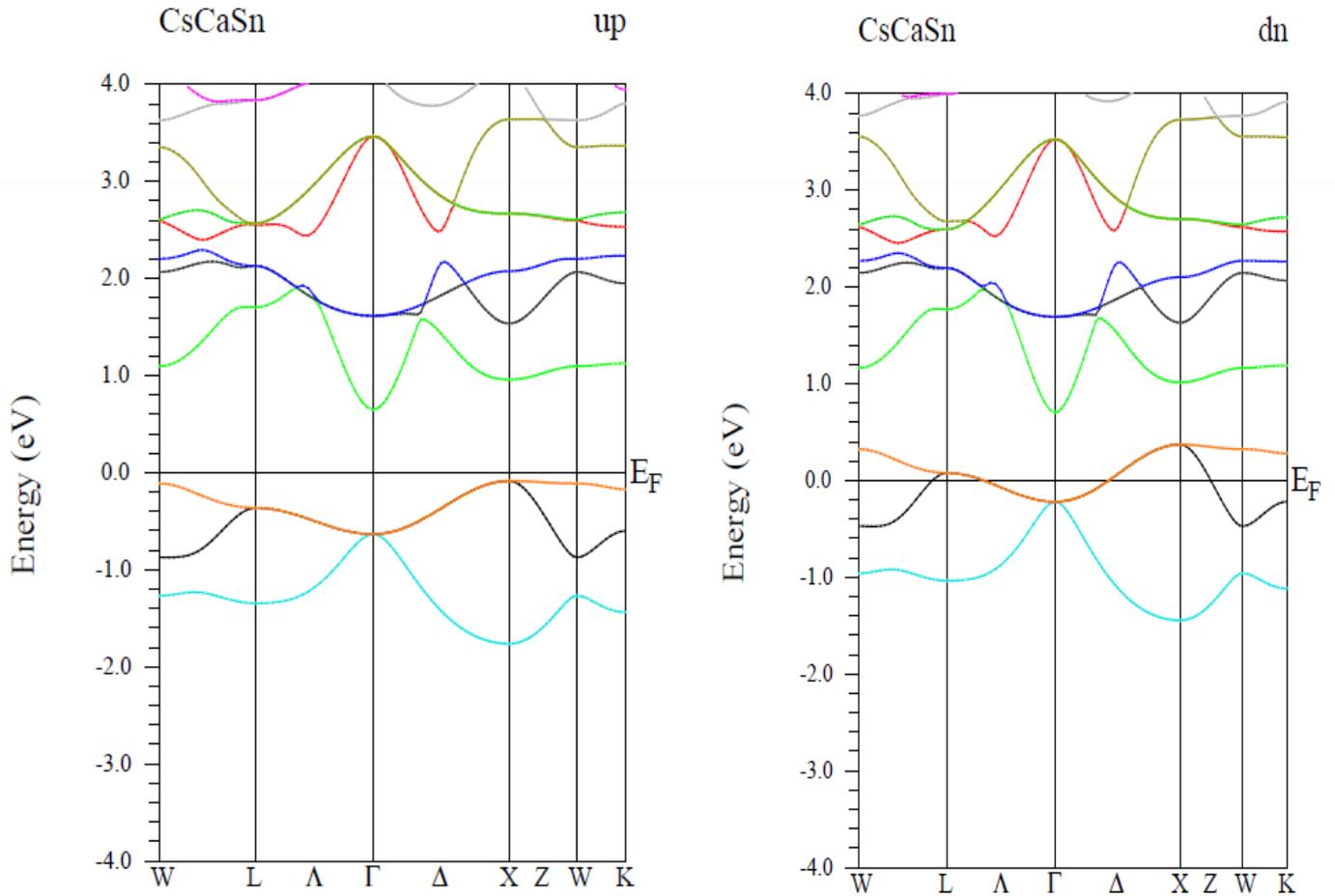


Figure III. 2: Structures de bande de CsCaSn (a) Spin majoritaire et (b) Spin minoritaire.

III.5 Propriétés magnétiques

Pour déterminer le comportement magnétique du composé Heusler CsCaSn, nous avons approximé les moments magnétiques totaux et partiels à l'aide de GGA (tableau III.3). Nous observons que la contribution principale au moment magnétique total (M_{tot}) provient des atomes de Sn avec un moment magnétique partiel de $0.29 \mu_B$.

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

$$M_{tot} = 8 - Z_{tot} \tag{III. 9}$$

Où CsCaSn a 7 électrons de valence : Cs ($1s^1$), Ca ($4s^2$) et Sn ($4s^2, 4p^2$).

M_{tot} obtenu est égal à $1\mu\text{B}$ pour CsCaSn, ce qui est en bon accord avec les résultats calculés du tableau III.4. Pour les autres atomes, les moments magnétiques positifs indiquent que l'interaction des spins s'aligne dans la même direction.

Tableau III.4. Calcul du moment magnétique total (M_{tot} en μB), moment magnétique interstitiel (M_{int} en μB) et les moments magnétique atomiques de composé semi-heusler CsCaSn.

Matériau	M_{Int} (μB)	M_{Cs} (μB)	M_{Ca} (μB)	M_{Sn} (μB)	$M_{tot}(\mu\text{B})$	$E_g(eV)$	Gap	Classification
CsCaSn	0.62	0.03	0.06	0.29	1.00	0.74	Indirect	DMF

III.6 Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermiques des matériaux sont la base de la physique du solide et des applications technologiques. Il devient nécessaire d'étudier les propriétés thermiques des matériaux afin d'étendre nos connaissances sur leur comportement spécifique lorsqu'ils subissent de fortes contraintes de pression ou de température. Dans cette partie de mémoire, nous essayerons de prédire l'effet de la température et de la pression sur le comportement thermodynamique de demi-Heusler, en fonction de modèle quasi-harmonique de Debye (MQHD) implanté dans le code Gibbs ce qu'il a clarifié par Blanco et ses collègues [8, 9].

Le (MQHD) est un modèle simple qui ne nécessite pas les calculs de supercellules, car il ne dépend que des calculs de l'énergie en fonction du volume de la cellule unitaire [10].

Dans cette approximation, la fonction de Gibbs hors équilibre $G^*(p, V, T)$ est donnée par la relation suivante :

$$G^*(p, V, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta_{D,T}] \quad (\text{III. 10})$$

où $E(V)$ est l'énergie totale par cellule unitaire, PV correspond à la constante de pression hydrostatique, A_{vib} , le terme vibrationnel et θ_D , la température de Debye. Dans le modèle Debye de la densité d'états de phonons, $A_{vib}(\theta_D, T)$ s'écrit sous la forme suivante [11]:

$$A_{vib}(\theta_{D,T}) = nk_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad (\text{III. 11})$$

où n est le nombre d'atomes par unité de formule, $D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$, l'intégrale de Debye.

La température de Debye θ_D distingue le comportement des phonons entre la mécanique quantique et les méthodes classiques. Elle correspond à la limite supérieure de la fréquence des phonons dans un cristal à basse température. IL est calculé en utilisant la relation classique suivante [12]:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[6\pi^2 V^{\frac{1}{3}} n \right]^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (\text{III. 12})$$

Où σ est le coefficient de Poisson, k_B la constante de Boltzmann, M la masse moléculaire par maille unitaire et B_S le module de volume adiabatique.

$f(\sigma)$ est exprimé par [13]:

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{3/2} + \left(\left(\frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} \right) \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (\text{III. 13})$$

Le module de compressibilité isotherme B_T est donné par:

$$B_T(P, T) = V \left(\frac{\partial^2 G^*(V, P, T)}{\partial V^2} \right)_{P, T} \quad (\text{III. 14})$$

La capacité thermique (C_V) et le coefficient de dilatation thermique (α) sont calculés comme suit [14]:

$$C_V = 3nk \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_D/T}{\exp(\theta_D/T) - 1} \right] \quad (\text{III. 15})$$

$$\alpha(T) = \frac{1}{V(T)} \frac{\partial V(T)}{\partial T} \quad (\text{III. 16})$$

Les propriétés thermiques sont déterminées dans la gamme de température allant de 0 à 1200K, où le modèle quasi harmonique de debye reste pleinement valide, alors que, l'effet de pression est étudié dans la gamme de 0 à 20 GPa.

III.6.1 Module de compressibilité

Le module de compressibilité (B) est une mesure de la force de couplage moyen entre atomes voisins. La figure III. 3. Montre l'évolution de B en fonction de la température à différentes valeurs de pression, et cette dernière figure montre clairement que la température entraîne une légère diminution du module de compression, alors que la pression augmente significativement. Lorsque la température augmente, la valeur du module de compression est approximativement une fonction linéaire décroissante. Le module de compressibilité diminue avec l'augmentation de la température à basse pression et diminue avec la pression à basse température. Cela signifie qu'une augmentation de la température et de la pression en parallèle entraîne une diminution de la dureté du matériau. De plus, à température ambiante et 0 GPa, le module de compression du CsCaSn est de 9.79 GPa ; C'est un haut niveau de preuve que le système triple Heusler présente comme un point fort et compressible important [15,16].

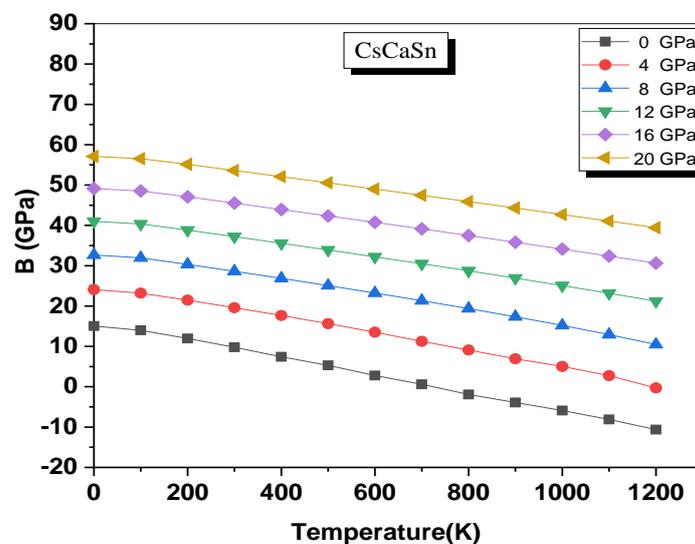


Figure III.3: Variation du module de compressibilité en fonction de la température

III.6.2 Température de Debye (θ_D)

La température de Debye (θ_D) est un paramètre d'importance fondamentale étroitement lié à de nombreuses propriétés physiques telles que la chaleur spécifique et la température de fusion. La figure III.4 représente l'évolution de la température de Debye θ_D (K) en fonction de la température dans la gamme de pression de 0 à 20 GPa. Avec une augmentation de pression le θ_D calculé à une température donnée augmente, cependant, à pression constante, la température de Debye diminue linéairement avec l'augmentation de la température. De plus, à 0 GPa et 300 K, la valeur obtenue pour $\theta_D(K)$ est de 142.59 K pour CsCaSn.

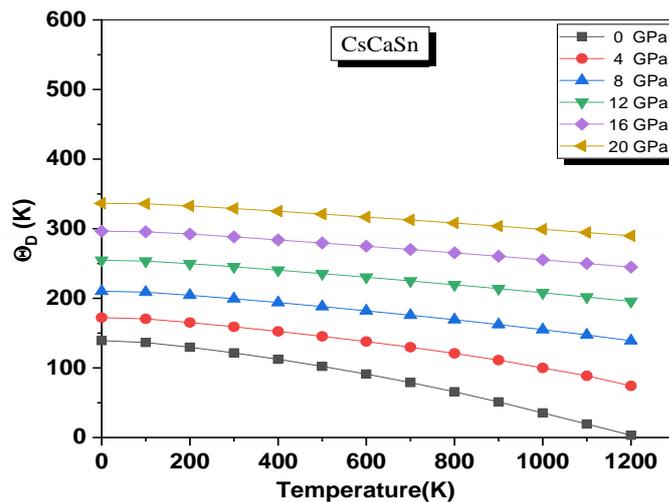


Figure III.4: Variation de la température de Debye en fonction de la température

III.6.3 Chaleur spécifique à volume constante (C_v)

La capacité calorifique C_v est une grandeur physique mesurable qui exprime la capacité d'un corps à absorber ou à récupérer de l'énergie par échange de chaleur lors de sa transformation lorsque sa température change. Grâce à la capacité calorifique C_v , on peut obtenir des informations sur les vibrations du réseau, la structure des bandes d'énergie, la densité d'état et la transition de phase du solide. L'évolution de C_v en fonction de la température dans la gamme de pression de 0 à 20 GPa est représentée par la figure III.5.

Nos résultats confirment que l'augmentation de la pression n'a aucun effet sur les valeurs de C_v . Tandis qu'une augmentation de la température conduit à trois domaines importants :

- La première région de température [$T \leq 300$ K] avec l'augmentation de la température, les valeurs de C_v augmentent rapidement, selon la loi de Debye. A 300 K et 0 GPa, la valeur C_v approche environ $72.60 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour CsCaSn.
- Zone II [300-700 K], la capacité calorifique augmente lentement avec la température ; Ceci est principalement dû aux vibrations atomiques.
- La troisième région de température [$T \geq 700$ K], où C_v augmente lentement avec la température. A $T = 700$ K, le taux d'augmentation s'arrête et sa valeur approche environ $75 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour CsCaSn. Par ailleurs, il convient de noter que la capacité calorifique en C_v la limite de Dulong – Petit qui est commune à tous les solides [17,18].

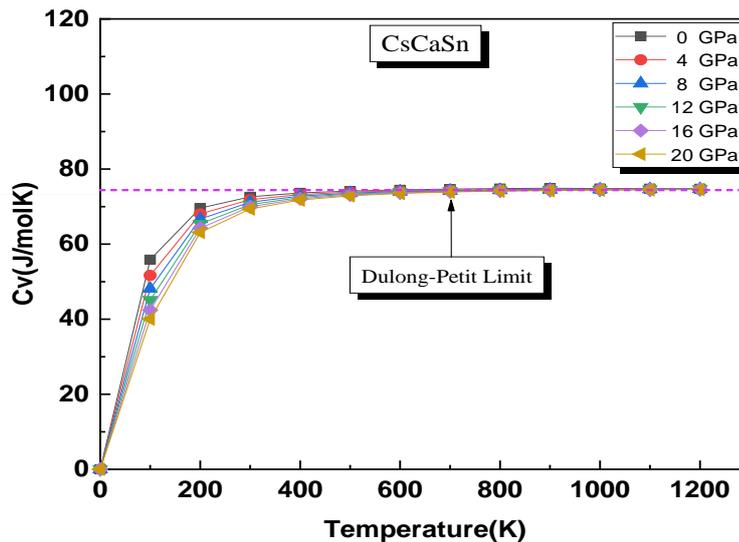


Figure III. 5: Variation de la capacité thermique C_V en fonction de la température

III.6.4 Coefficient de dilatation thermique (α)

Le coefficient de dilatation thermique d'un solide notée α est l'aptitude d'un matériau soumis à une variation de température à se dilater ou à se contracter (amplitude des vibrations atomiques de la structure) ou la tendance de la matière à changer de taille avec une température variable. Plus le coefficient de dilatation est faible, moins le matériau ne se déformera. La variation du coefficient d'expansion thermique α en fonction de la température pour CsCaSn est schématisée sur la figure III.6. Cette figure affiche un comportement identique pour le coefficient d'expansion thermique en fonction de la température dans le CsCaSn. Le coefficient d'expansion thermique augmente plus rapidement en température à pression nulle, tandis que le taux de leur croissance avec la température décroît considérablement quand la pression augmente comme la montre clairement la figure précitée. À haute pression et haute température, α converge vers une valeur constante. En outre, il peut être remarqué à partir de la figure (III.6) qu'à une pression donnée, α augmente très rapidement en fonction de la température entre 0 et 300 K. Par contre au-delà de 300 K, la variation de l'expansion thermique en température s'approche graduellement de la variation linéaire et le taux de leur croissance devient modéré, ce qui signifie que la dépendance en température pour α est faible à haute température. À 300 K et 0 GPa, l'expansion thermique prend la valeur $13.65 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$.

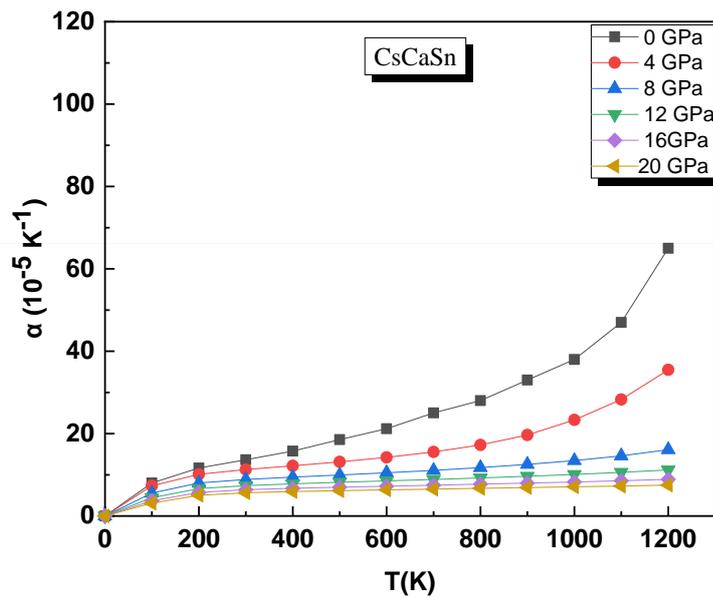


Figure III.6. Variation du coefficient d'expansion thermique de CsCaSn en fonction de la température

III.6.5 Entropie

L'entropie S d'un matériau donne un aperçu de ses propriétés vibrationnelles, ce qui a des implications importantes pour les performances de nombreux appareils tels que les moteurs thermiques, les réfrigérateurs et les pompes à chaleur. L'entropie S du composé CsCaSn en fonction de la température et de la pression est représentée sur la figure III.7. Nous avons constaté qu'à 0K, l'entropie est nulle pour toute valeur de pression. L'entropie augmente de façon exponentielle avec l'augmentation de la température, alors qu'elle augmente avec l'augmentation de la pression. La valeur d'entropie obtenue à température ambiante et pression 0GPa est de $89,34 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Pour des températures supérieures à 700 K, la valeur de l'entropie augmente progressivement. Ce changement d'entropie est dû à l'augmentation de l'énergie interne du système due au mouvement vibrationnel des atomes avec l'augmentation de la température.

Enfin, le diagramme d'entropie ne présente aucune discontinuité, ce qui indique que le matériau reste monophasé dans la plage de température et de pression choisie.

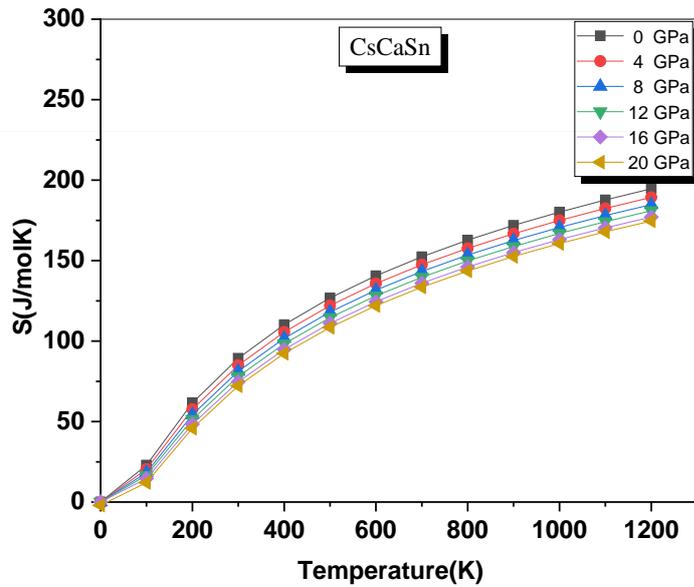


Figure III. 7 : Variation de l'entropie S de CsCaSn en fonction de la température.

III.7 Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons étudié des propriétés structurales telles que (paramètres du réseau, module de compression...) et électroniques telles que la structure de bande et les propriétés thermodynamiques. Les résultats obtenus montrent que les composés CsCaSn est un bon candidat pour des applications en spintronique.

Références

- [1] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [2] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 5390(1944).
- [3] N. Karimian and F. Ahmadian, *Solid States Comm.* **223**, 60 (2015).
- [4] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London* **65**, 350 (1952).
- [5] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Taubner, Leipzig, 1928.
- [6] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* **9**, 49 (1929).
- [7] J. Kübler, *Physica B.* **127**, 257 (1984).
- [8] M. A. Blanco, PhD Thesis «*The Quantum Theory of Atoms in Molecules*». Universidad d'Oviedo.1997.
- [9] M. A. Blanco, E. Francisco and V. Luaña, *Comput. Phys Commun*, **158**, 57 (2004).
- [10] C. Toher, J. J. Plata, O. Levy, Md Jong, M. Asta, M. B. Nardelli, S. Curtarolo, *Phys. Rev. B* **90**, 174107 (2014).
- [11] M. Flórez, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blanco, A. Martín Pendás, *Phys. Rev. B* **66**, 144112 (2002).
- [12] M. A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J. M. Recio, R. Franco, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **368**, 245 (1996).
- [13] E. Francisco, M. A. Blanco, G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* **63**, 094107 (2001).
- [14] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* **182**, 2232 (2011).
- [15] A.Y. Liu, R.M. Wentzcovich and M.L. Cohen, *Phys Rev. B* **38**, (1988) 9483.
- [16] H. Neumann, *Crystal research and technology.* **23**, (1988) 97.
- [17] Debye, P.: *Ann. Phys.* **39**, (1912) 789.
- [18] Fox, R., The background to the discovery of Dulong and Petit's law. *The British journal for the history of science*, **4**(1), (1968) 1-22.

Conclusion générale

Les travaux de recherche menés dans le cadre de ce mémoire ont été menés au niveau du Laboratoire « LTPS » de Technologie et Propriétés de l'Etat Solide, Université Abdul Hamid ibn Badis, Faculté des Sciences et Techniques de Mostaganem, sous la direction du Dr Fatima Bendahma. Ce travail a été basé sur une étude théorique des différentes propriétés physiques du demi-Heusler CsCaSn en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans le code Wien2k. 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, thermodynamique de l'alliage Heusler CsCaSn. Nous avons commencé à calculer les propriétés structurales dans les trois configurations possibles dans la phase ferromagnétique, à savoir (α), (β) et (γ). Les résultats obtenus montrent que le matériau est stable dans une phase ferromagnétique de type (α) dans laquelle tous les paramètres structuraux à l'équilibre sont déterminés telle que : le paramètre de réseau (a), le module de compressibilité (B) et leur première dérivée par rapport à la pression (B').

Pour examiner la stabilité structurale de l'alliage étudié, nous avons calculé l'énergie de formation (E_f) et de cohésion (E_C). Les valeurs négatives de l'énergie de formation montrent que le matériau peut être facilement produit expérimentalement avec des processus de formation exothermiques.

Les constantes élastiques calculées (C_{ij}) obéissent aux conditions de stabilité cubique et révèlent que le composé étudié est ductile et anisotrope. Le moment magnétique total est prédominé par le moment magnétique partiel de Cs à travers l'approximation GGA. La structure électronique indique que CsCaSn présente une nature demi-métallique avec un gap indirect dans la direction (Γ -X).

Les propriétés thermodynamiques étudiées à l'aide de l'approximation quasi-harmonique de Debye, approuvent la stabilité thermique du matériau CsCaSn.

- ❖ Les valeurs du module de compressibilité (B) obtenues en utilisant les propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques sont similaires.

- ❖ La capacité thermique à volume constant (C_v) augmente rapidement avec la température et suit la loi de Debye ($C_v \propto T^3$). A partir de $T = 600$ K, C_v augmente lentement avec une température approchant, atteignant la limite classique de Dulong-Petit, phénomène courant dans tous les solides.
- ❖ Avec une augmentation de pression le θ_D calculé à une température donnée augmente, cependant, à pression constante, la température de Debye diminue linéairement avec l'augmentation de la température.
- ❖ Le CsCaSn possède un coefficient de dilatation thermique faible ($13.65 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) à température ambiante indique que ce matériau ne se déformera pas facilement.
- ❖ L'élévation d'entropie est due à l'augmentation du mouvement vibrationnel des atomes avec la température conduisant à l'augmentation de l'énergie interne du système.

Finalement, ce travail revêt un caractère original car il étudie un composé qui n'a jamais été traité auparavant, en d'autre terme cette recherche vise à compléter les données actuellement disponibles sur la classe des demi-Heusler.