



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
People's Democratic republic of Algeria
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم
Abdelhamid Ibn Badis University - Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculty of Sciences and Technology
قسم هندسة الطرائق
Department of Process Engineering



Department of Process Engineering

قسم هندسة الطرائق

The Date

التاريخ :

Ref :...../U.M/F.S.T/2023

رقم : / ج.م.ك.ع.ت//2023

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie des procédés des matériaux

Thème

**Introduction au calcul ab-initio par la DFT de la structure
électronique.**

Présenté par

1-DENDANE Naima

Soutenu le 04/07/2023 devant le jury composé de :

Président :	ZITOUNI Ali	MCA	Université de Mostaganem
Examinatrice :	FARES Zineb	MAA	Université de Mostaganem
Rapporteur :	BENATMANE Saadiya	MCA	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2022/2023

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

Les propriétés structurales, magnétiques, électroniques et élastiques de l'heusler N_2BaCa ont été étudiées en utilisant la méthode de calcul des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code Wien2k. Dans cette approche, l'approximation du gradient généralisé Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA) a été utilisée pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation. La dépendance en composition des propriétés structurales, magnétiques et électroniques à savoir, le paramètre de maille, le module de compressibilité, le moment magnétique et le gap d'énergie ont été analysés.

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

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

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

Abstract: Recently, there is considerable interest in magnetism in a number of systems containing only *s* and *p* electrons. The structural, magnetic, electronic and elastic properties of the Heusler compound N_2BaCa has been studied using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within density functional theory (DFT), as implemented in the Wien2k code.

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

It is found that the magnetic moment in this compound is mainly contributed by the spin-polarized *p* orbitals of N atom. Half-metallic ferromagnetism is observed in N_2BaCa . The band structures for our compound exhibit a gap separating the anion and the cation states in majority spin channels, while the minority-spin bands are strongly metallic.

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

ملخص : تعاضم في الآونة الحالية الاهتمام بالمغناطيس في بعض المواد هس لروالتي لها تطبيقات هامة في مجال أجهزة الالكترونيات الدوارنية . بواسطة طريقة الأمواج المستوية خطيا FP-LAPW والتي تركز على نظرية الكثافة الدالية DFT مدمجة ضمن برنامج WIEN2K قمنا بحساب الخصائص البنيوية , الالكترونية , المغناطيسية , المطاطية للمركب (N_2BaCa) عن طريق هذه النظرية, قمنا باستعمال تقريب التدرج المعمم PBE-GGA لأجل حساب كمون التبادل – الارتباط (XC) بغية حساب الخصائص البنيوية والإلكترونية المراد معرفتها:وسيط الشبكة ،معامل الانضغاط وعصابات الطاقة .وانتهينا بمقارنة التنبؤات الأولية بالنتائج المحققة بالأعمال النظرية المتعلقة بها .وقد وجد أن العزم المغناطيسي في هذا المركب يساوي عدد كامل .

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

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

À mes enfants.

A mes parents.

A toute ma famille

Dendane Nouria

Remerciements

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

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

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

Que **Madame Fares Zineb** enseignante à l'université de Mostaganem, trouve ici toute ma reconnaissance pour avoir accepté de porter un regard critique sur cet humble travail de recherche.

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

Liste des figures

Figure I.1	Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler.	7
Figure I.2	Tableau périodique des éléments. Les éléments X en rouge, Y en bleu et Z en vert.	8
Figure I.3	Une représentation schématique du sel de roche, de la structure du type Zinc-blende et Semi-Heusler.	9
Figure I.4	Représentation de diverses structures d'alliages Heusler complets.	10
Figure I.5	Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles de composés Heusler quaternaires (a) type 1, (b) type 2 et (c) type 3.	11
Figure I.6	Densité d'états de paramagnétique, matériaux semi-métalliques ferromagnétiques et ferromagnétiques [17].	12
Figure III.1	Différents types de structure pour le composé N_2BaCa	29
Figure III.2	Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA-PBE.	30
Figure III.3	Calcul spin-polarisé (SP) de la structure de bande du N_2BaCa (a) spin majoritaires, et (b) spin minoritaires. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.	35
Figure III.4	Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du N_2BaCa La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.	37

Liste des tableaux

Tableau III.1	Valeurs des RMT en u.a pour les différents atomes Ba, N et Ca	27
Tableau III.2	Etat de valence pour chaque atome du composé N ₂ BaCa	28
Tableau III.3	Valeurs des calculs ferromagnétique, non ferromagnétique et anti ferromagnétique en utilisant GGA-PBE du paramètre de réseau d'équilibre a (Å), module de compressibilité B (GPa) ,sa dérivée (B'), et la différence d'énergie entre les états ferromagnétique et antiferromagnétique $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$ (meV) , énergie de cohésion E_c (Ry) et l'énergie de formation E_f (Ry).	31
Tableau III.4	les constantes et les paramètres élastique	34
Tableau III.5	Valeurs du gap demi-métallique HM (eV) (ou spin flip gap) et du gap E_g (eV)	36
Tableau III.6	Valeurs des moments magnétiques, μ_{Total} (μ_B /molécule), par atome μ_{Ba} , μ_N , μ_O et μ_{Ca} (μ_B)	37

Liste des abréviations

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

Table des matières

Introduction Générale	1
REFERENCES.....	4
Chapitre I. Généralités sur les alliages d’Heusler	6
I.1 Introduction.....	6
I.2 Définition d’un alliage.....	7
I.3 Généralité sur les alliages Heusler	7
I.3.1 Alliage semi Heusler XYZ (Half-Heusler).....	8
I.3.2 Alliages Heusler complets X_2YZ (Full-Heusler)	9
I.3.3 Composés Heusler Quaternaires.....	10
I.4 Demi-métallicité des alliages Heusler.....	11
I.5 Les applications.....	12
I.5.1 magnétorésistance Géante (GMR)	13
I.5.2 Magnétorésistance Tunnel (TMR)	13
I.6 Conclusion.....	15
REFERENCES.....	16
Chapitre II. Formalisme et méthodes de calculs	18
II.1 Introduction.....	18
II.2 Les approximations proposées pour résoudre l’équation de Schrödinger	19
II.2.1 L’approximation de Born Oppenheimer.....	19
II.2.2 Approximation de Hartree	19
II.2.3 Approximation de Hartree-Fock.....	19

II.3 Fondement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	20
II.3.1 Principe	20
II.3.2 La densité électronique	20
II.3.3 Premier théorème de Hohenberg et kohn.....	20
II.3.4 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	21
II.3.5 L'approximation de densité Locale (LDA)	21
II.3.6 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	22
II.4 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	22
II.5 Le code Wien2k.....	23
II.6 Conclusion.....	24
REFERENCES.....	25
Chapitre III. Résultats et discussions	26
III.1 Introduction.....	26
III.2 Détails de calculs.....	27
III.3 Propriétés structurales	28
III.4 Propriétés élastiques.....	32
III.5 Propriétés électroniques.....	34
III.5.a Structure de bande.....	34
III.5.b Densité d'états.....	36
III.6 Les propriétés magnétiques.....	37
III.7 Conclusion	38
REFERENCES.....	39
CONCLUSION GENERALE	41

Introduction Générale

En 1928 Heisenberg postule que dans un matériau magnétique “classique”, disons métallique pour simplifier, les atomes possèdent une couche électronique incomplète ($3d$ pour les métaux de transition, $4f$ pour les terres rares) dans lesquelles les spins électroniques s’alignent parallèlement pour satisfaire aux règles de Hund [1]. Jusqu’à une époque récente tous les matériaux magnétiques étaient formés à partir de ces seuls atomes ou ions métalliques, soit par des alliages, soit sous forme d’oxydes. En effet, le magnétisme a été observé expérimentalement ou théoriquement prédit dans un certain nombre de systèmes contenant uniquement des électrons s et p . La combinaison de deux éléments chimiques ou plus quand cela est possible donne en général une nouvelle substance dont les propriétés sont tout à fait nouvelles. Ceci donne une latitude salutaire aux chercheurs pour mettre au point de nouveaux matériaux ayant des qualités particulières recherchées. Récemment, il y a un intérêt considérable pour les demi-métalliques [2].

Depuis l’étude théorique de Groot [3], un grand nombre de composés, tels que le Fe_3O_4 [4], CrO_2 [5], les perovskites à valence mixte [6] et les alliages de Heusler [7-10], ont été prédits comme étant des demi-métaux. En outre, cette propriété demi-métallique a été démontrée expérimentalement à basse température. Toutefois, les oxydes demi-métaux ont une faible température de Curie et donc la polarisation en spin doit être dérisoire à température ambiante.

Grâce aux propriétés de conduction, les matériaux demi-métalliques présentant ainsi une faible résistance pour un type de spin et une grande résistance pour l’autre type de spin envisageant alors de forts effets magnétorésistifs (magnétorésistance tunnel et magnétorésistance géante) [11-13]. Ces dernières années, la spintronique, ou l’électronique de spin, est devenue incontournable dans le domaine du stockage de l’information.

Le développement de la spintronique nécessite par conséquent l’utilisation de matériaux à forte polarisation en spin et ayant de faibles coefficients d’amortissement.

Les demi-métaux possèdent donc un énorme potentiel pour être utilisés dans les composants spintroniques. Ces matériaux sont donc des sources idéales pour les courants fortement polarisés en spin permettant de réaliser des taux de magnétorésistance très élevés, une faible densité de courant de retournement d'aimantation dans les dispositifs à base de transfert de spin, et pour une injection efficace de spin dans les semi-conducteurs [14].

Le but de notre travail est d'étudier certains matériaux de type heusler sans la présence d'atomes de métaux de transition ou de terre rare, cette classe comprend des matériaux contenant uniquement des atomes avec des orbitales s ou p partiellement remplies.

L'outil informatique de base qui sert de guide au génie des matériaux est actuellement la modélisation et la simulation numérique, il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations ou « des expériences virtuelles » qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou quelles soit très coûteuse et difficilement réalisable. Les calculs *ab-initio* constituent un outil essentiel dans la physique de la matière condensée moderne et la chimie quantique moléculaire. Ils permettent les calculs des propriétés des systèmes à électrons corrélés. Le mouvement corrélé des électrons joue un rôle crucial dans l'agrégation des atomes dans les molécules et les solides, les propriétés de transport électronique et de nombreux autres phénomènes physiques majeurs.

Actuellement, le moyen le plus utilisé pour inclure les effets de corrélation électronique dans les calculs est la méthode des ondes planes augmentées ou FP-LAPW [15, 16], elle est basée sur la théorie moderne de la fonctionnelle de densité (DFT) [17, 18]. Cette méthode qui est rapide et souvent très précise, comporte un certain nombre de limites bien connues, telle la limite des connaissances disponibles de la forme mathématique exacte de la fonctionnelle décrivant l'échange-corrélation. La précision de la forme approximative de la théorie est non-uniforme et non-universelle, et il existe des classes importantes de matériaux pour lesquels, elle donne qualitativement des réponses inadéquates. elle est aussi appropriée à la modélisation des solides, de par la simplification drastique qu'elle apporte aux équations de la mécanique quantique qui est implémentée dans le code de calcul Wien2k [19] qui nous a permis d'étudier les propriétés aussi bien électroniques qu'optiques de nos systèmes.

Les méthodes théoriques se révèlent être des outils de choix pour modéliser les matériaux à l'échelle atomique voire électronique, et accéder de manière directe à un ensemble de données fondamentales comme les propriétés magnétiques des matériaux [20].

Dans ce travail, nous nous sommes proposés d'étudier les propriétés structurales, élastiques, magnétiques et électroniques de l'heusler N_2BaCa dans le cadre de la fonctionnelle de la densité, en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) [21]. Ce manuscrit est divisé en trois grandes parties essentielles. Dans le premier chapitre nous nous intéressons aux alliages d'Heusler, la deuxième partie présente le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail, ou les fondements de la DFT sont exposés, principalement la méthode employé pour résoudre le problème électronique résultant de l'introduction de l'approximation de Born-Oppenheimer sur l'équation de Schrödinger multi-corps, et les approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation, et nous allons voir que le résultat le plus important de cette théorie est d'aboutir à une expression de l'énergie totale d'un système comme une fonctionnelle de la densité d'état à l'état fondamental. Enfin, il nous semble naturel que dans un travail de ce genre, nous finissons par étudier des cas concrets, c'est l'objectif de ce mémoire dans la quelle nous présentons nos résultats numériques obtenus des propriétés structurales, élastiques, magnétiques et électroniques de l'heusler N_2BaCa . Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale résumant nos résultats les plus saillants.

REFERENCES

- [1] L. Halpern and S. Labbé, "La théorie du micromagnétisme. Modélisation et simulation du comportement des matériaux magnétiques," *Matapli*, vol. 66, pp. 77-92, 2001.
- [2] M. Sieberer, J. Redinger, S. Khmelevskiy, and P. Mohn, "Ferromagnetism in tetrahedrally coordinated compounds of I/II-V elements: Ab initio calculations," *Physical Review B*, vol. 73, p. 024404, 2006.
- [3] R. De Groot, F. Mueller, P. Van Engen, and K. Buschow, "New class of materials: half-metallic ferromagnets," *Physical Review Letters*, vol. 50, p. 2024, 1983.
- [4] A. Yanase and K. Siratori, "Band structure in the high temperature phase of Fe_3O_4 ," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 53, pp. 312-317, 1984.
- [5] K. Schwarz, " CrO_2 predicted as a half-metallic ferromagnet," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 16, p. L211, 1986.
- [6] J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan, "Direct evidence for a half-metallic ferromagnet," *Nature*, vol. 392, pp. 794-796, 1998.
- [7] H. C. Kandpal, G. H. Fecher, and C. Felser, "Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based Heusler compounds," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, p. 1507, 2007.
- [8] K. Özdog and I. Galanakis, "First-principles electronic and magnetic properties of the half-metallic antiferromagnet Cr_2MnSb ," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 321, pp. L34-L36, 2009.
- [9] V. Alijani, S. Ouardi, G. H. Fecher, J. Winterlik, S. S. Naghavi, X. Kozina, G. Stryganyuk, C. Felser, E. Ikenaga, and Y. Yamashita, "Electronic, structural, and magnetic properties of the half-metallic ferromagnetic quaternary Heusler compounds CoFeMn Z ($Z = \text{Al, Ga, Si, Ge}$)," *Physical Review B*, vol. 84, p. 224416, 2011.
- [10] I. Galanakis, K. Özdoğan, and E. Şaşıoğlu, "High-T C fully compensated ferrimagnetic semiconductors as spin-filter materials: the case of CrVXAl ($X = \text{Ti, Zr, Hf}$) Heusler compounds," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 26, p. 086003, 2014.
- [11] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, "Giant magnetoresistance of (001) $\text{Fe}/(001)$ Cr magnetic superlattices," *Physical Review Letters*, vol. 61, p. 2472, 1988.
- [12] Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange," *Physical Review B*, vol. 39, p. 4828, 1989.
- [13] A. Barthélémy, M. Bowen, and J. Cibert, "De nouveaux matériaux pour l'électronique de spin," *Reflets de la physique*, pp. 6-11, 2009.
- [14] J. Cibert, J.-F. Bobo, and U. Lüders, "Development of new materials for spintronics," *Comptes Rendus Physique*, vol. 6, pp. 977-996, 2005.
- [15] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Physical Review B*, vol. 12, pp. 3060-3083, 1975.
- [16] D. J. Singh and L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*:

Springer, 2005.

- [17] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical Review*, vol. 136, p. B864, 1964.
- [18] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Physical Review*, vol. 140, pp. A1133-A1138, 1965.
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*: Vienna University of Technology, Austria, 2012.
- [20] C. Ataca, H. Sahin, and S. Ciraci, "Stable, single-layer MX₂ transition-metal oxides and dichalcogenides in a honeycomb-like structure," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 8983-8999, 2012.
- [21] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Physical Review Letters*, vol. 77, pp. 3865-3868, 1996.

Chapitre I

Généralités sur les alliages d'Heusler

I.1 Introduction

Toujours dans le besoin de miniaturisation des technologies actuelles, plusieurs groupes s'intéressent de surmonter le challenge actuel en recherchant un matériau avec caractère demi-métallique qui assure une polarisation au niveau de fermi ainsi qu'une température élevée avec un caractère ferromagnétique. En dépit de la progression rapide pour la plupart des matériaux, toutes ces recherches ne surmontent pas les résultats escomptés : faible magnéto-résistance ainsi qu'un fonctionnement en dessous de la température ambiante, ainsi que les défauts de stœchiométrie, les défauts ponctuels, les défauts bidimensionnels, et l'apparition de ces derniers peut bouleverser les propriétés physiques qui résultent la diminution de la température et même supprimer le caractère demi-métallique. Au moment où les chercheurs ne maîtrisent pas ces défauts, autant plus des expérimentations coûteuses et dans la plupart décevantes. Ces anomalies servent pour développer de nouveaux matériaux [1]. La recherche de nouveaux matériaux à propriétés spécifiques est l'un des différents intérêts que présente la prospection de nouveaux matériaux. Nous avons choisi les alliages de Heusler qui sont à l'origine de dimensionnalités spécifiques ainsi que de nouvelles propriétés pour de potentielles applications. Pourtant leurs succès étaient loin d'être écrit, les alliages de Heusler possèdent des propriétés intéressantes et présente un intense sujet de débat. Il aura fallu attendre les 10 dernières années pour enfin être capable de considérés cette famille comme candidats pionniers autant plus pour les théoriciens que pour les expérimentateurs [1].

Dans ce chapitre on va définir les alliages d'Heusler, leurs types et leurs propriétés, et on finit cette partie par les applications de ces matériaux en domaine de la spintronique.

I.2 Définition d'un alliage

Le terme alliage désigne un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux, ce terme était réservé durant une bonne période aux métaux, cette définition s'est très vite associée à d'autres matériaux, plus particulièrement la céramique et les polymères.

Le développement rapide des techniques de la croissance cristalline, et la purification des semi-conducteurs a permis la réalisation de plusieurs alliages binaires ternaires et quaternaires.

Un alliage semi-conducteur est un matériau qui offre la possibilité de moduler l'amplitude du gap et d'autre paramètres physique afin de mieux optimiser et étendre le domaine d'application, notamment en micro-électronique et optoélectronique.

En effet, le progrès fait par les chimistes, les physiciens et technologistes à contribuer efficacement à l'étude et l'élaboration de nouveaux matériaux parmi eux les alliages semi-conducteurs.

I.3 Généralité sur les alliages Heusler

Dans la littérature, Il existe différents types d'alliages Heusler tels que la figure I.1

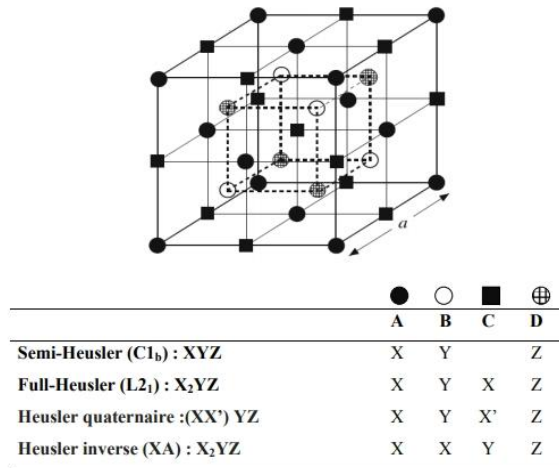


Figure I.1 : Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler [1]

X₂YZ Heusler compounds

H																		He
2.20																		
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	2.40	1.90	1.80	1.80	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 I.2 : Tableau périodique des éléments. Les éléments X en rouge, Y en bleu et Z en vert. Un grand nombre d'alliages Heusler est possible d'être formé par la combinaison des différents éléments indiqués au tableau [2].

Étonnamment, les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent être prédites en comptant simplement le nombre d'électrons de valence [3]. Les alliages Heusler ferromagnétiques semi-métalliques sont des semi-conducteurs selon une orientation du spin, alors qu'ils sont métalliques pour l'orientation opposée du spin. Ces composés montrent une complète polarisation de spin pour les électrons de conduction, ce qui les rend matériaux plus adaptés pour les applications technologiques en spintronique. Les alliages Heusler ont continuellement attiré l'intérêt en raison de leurs températures de Curie élevées [4]. Actuellement, ils sont utilisés dans les jonctions tunnel magnétiques [5].

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

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

fcc est décalée d'un quart de la cellule unitaire de la diagonale du corps de la structure du sel de roche (NaCl) [6]. En principe, les alliages demi-Heusler forment une variante farci et farci de semi-conducteurs classiques à coquilles fermées d'électrons qui cristallisent dans un réseau de Zinc blende (type ZnS) tel que GaAs. Les huit électrons de valence sont répartis entre trois atomes au lieu de deux. Le troisième atome occupe les espaces vacants octaédriques dans le réseau de type ZnS. Ce fait conduit automatiquement à la formation d'un sous-réseau de type rocheux caractérisé par une interaction de liaison ionique [7]. La relation entre ces différents réseaux cristallins est affichée dans la (figure I.3) La relation entre ces trois structures peut être comprise de la manière suivante : dans la structure stable conventionnelle, les atomes Y et Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$), formant le rock- arrangement de structure de sel. L'atome X est situé dans la poche coordonnée octaédrique, à l'une des positions centrales du cube 4c ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$) laissant l'autre position 4d ($\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$) vide. Lorsque les positions atomiques Z sont vides, la structure est analogue à la structure zinc-blende, ce qui est courant pour un grand nombre de semi-conducteurs [8].

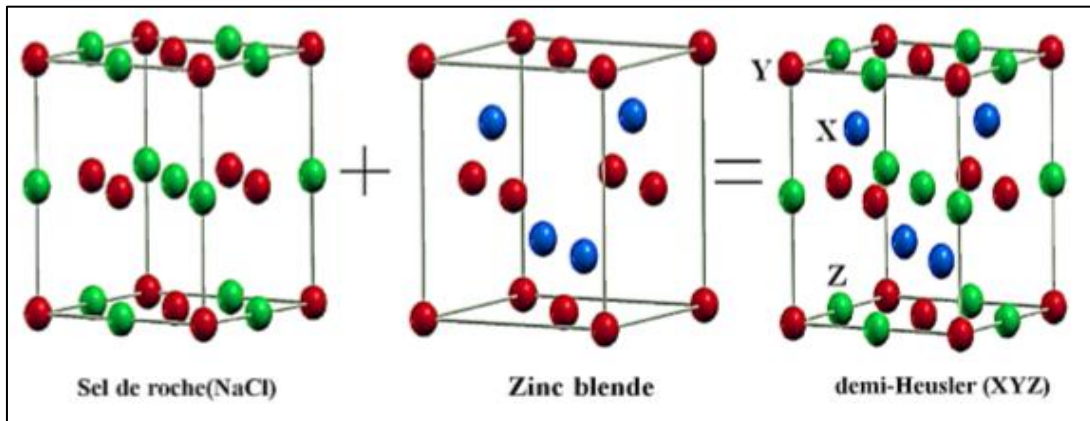


Figure I.3: Une représentation schématique du sel de roche, de la structure du type Zinc-blende et Semi-Heusler.

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

Les alliages Heusler complets sont des composés intermétalliques ternaires qui peuvent être définis par la formule stœchiométrique X_2YZ , où X et Y sont des éléments de transition et Z est un élément de groupe III, IV ou V. Cu_2MnSn a été le premier alliage Heusler découvert par Heusler [9]. Par la suite, un grand nombre d'alliages Heusler ont été découverts avec une large gamme de propriétés physiques.

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

- Structure cubique régulière de Heusler (Type- Cu_2MnAl) avec groupe spatial $Fm\bar{3}m$ (N 225), [10]. Si le nombre atomique de X est supérieur à Y ($Z(X) > Z(Y)$), les deux atomes de X sont des sites tétraédriques, c'est-à-dire les emplacements $(0,0,0)$ et $(1/2,1/2,1/2)$, tandis que les atomes Y et Z se trouvent sur les sites octaédriques et les positions $(1/4, 1/4, 1/4)$ pour les atomes Y et $(3/4, 3/4, 3/4)$ pour les atomes Z (Figure I.4(a)).
- La structure cubique inverse de Heusler (Type- Hg_2CuTi) avec le groupe spatial $F\bar{4}3m$ (N 216) [11]. Si $Z(Y) > Z(X)$ Les atomes X sont placés sur les positions 4a $(0,0,0)$ et 3d $(3/4, 3/4, 3/4)$ alors que les atomes Y et Z sont situés à 4b $(1/2,1/2,1/2)$ et 4c $(1/4,1/4,1/4)$, respectivement. (Figure I.4(b))

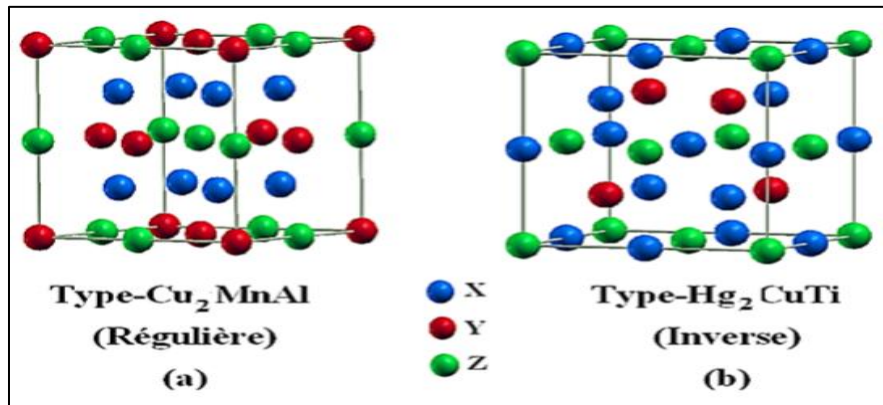


Figure I.4: Représentation de diverses structures d'alliages Heusler complets.

I.3.3 Composés Heusler Quaternaires

De nos jours, une autre famille d'alliages Heusler, la classe des alliages quaternaires de Heusler, a attiré une attention considérable pour l'application dans des dispositifs spintroniques [12]. Lorsque l'un des deux atomes X dans les composés X_2YZ (composés Heusler complets) est remplacé par un métal de transition différent X' , un composé quaternaire avec la composition $XX'YZ$ peut désigner pour Heusler quaternaire, où X, X' et Y représentent des métaux de transition et Z représente les éléments de groupe principal. $XX'YZ$ cristallise dans un $LiMgPdSn$ (Figure I.5).

Pour les composés de Heusler quaternaires de type LiMgPbSb, il existe trois arrangements d'atomes différents possibles [13]. La responsabilité de cette profession portant sur les alliages quaternaires de Heusler a été prouvée par des études théoriques et expérimentales [14].

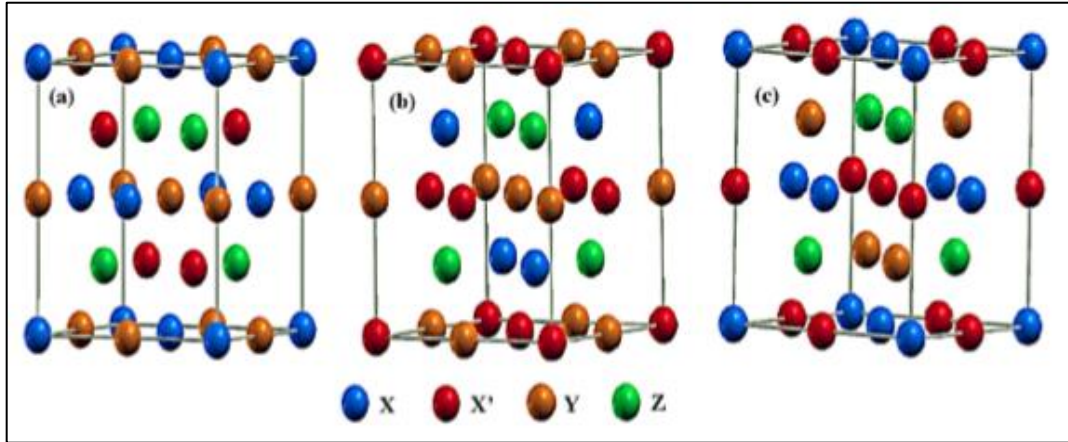


Figure I.5 : Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles de composés Heusler quaternaires (a) type 1, (b) type 2 et (c) type 3.

I.4 Demi-métallicité des alliages Heusler

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par Groot et al, en s'intéressant au calcul de la structure de bande d'alliages demi Heusler : NiMnSb [15]. Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'états électronique ($N(E_F)$) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (up : $N\uparrow(E_F)$) et de spin minoritaires (down : $N\downarrow(E_F)$). Nous pouvons alors définir la polarisation P en spin, qui mesure l'asymétrie en spin, par l'expression [16] :

$$P = \frac{D\uparrow(E_F) - D\downarrow(E_F)}{D\uparrow(E_F) + D\downarrow(E_F)} \quad (\text{I.1})$$

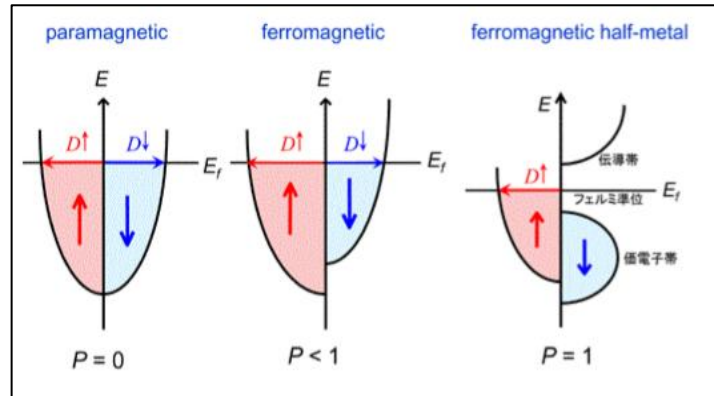


Figure I.6: Densité d'états de paramagnétique, matériaux semi-métalliques ferromagnétiques et ferromagnétiques [17].

Les matériaux semi-métalliques ($P=1$) montrent des propriétés de conduction complètement différentes entre spins minoritaires et spins majoritaires. Ils présentent 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 de spin et par conséquent un taux de polarisation en spin de 100%.

Depuis l'étude de Groot [15] un grand nombre de composés, tels que les alliages Heusler CrO_2 [18] ou le graphène [19] sont prédits comme étant des demi-métaux. Grâce aux propriétés de conduction, les matériaux semi-métalliques peuvent potentiellement posséder une polarisation en spin de 100%, envisageant alors de ports effets magnéto résistifs (magnétorésistance tunnel et magnétorésistance géante).

I.5 Les applications

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

La spintronique est une nouvelle technologie qui met à profit le spin de l'électron et plus précisément, le phénomène de courant polarisé en spin. Les travaux fondateurs de la spintronique concerne la Magnétorésistance Tunnel (TMR pour Tunneling Magnétorésistance), découverte par Jullière en 1975 [20], l'injection de courant polarisé en spin d'un matériau ferromagnétique vers un métal non-magnétique, observé par Johnson and Silsbee en 1985 [21], et notamment, la Magnétorésistance Géante (GMR pour Géant Magnétorésistance) découvert par Fert. Et al. En 1988 [22], et Grunber et al. En 1989 [23].

Dans les matériaux ferromagnétiques comme le Fe ou le Co, les bandes d, des électrons up et des électrons down, sont dissymétriques, c'est-à-dire que la densité d'états électroniques pour les spins up et pour les spins down est différente. On parle alors de spin majoritaires et spin minoritaires. Cela implique qu'un électron traversant un matériau ferromagnétique aura une probabilité de diffusion différente selon son état de spin, se traduisant par une différence de résistivité électrique des spins up et des spins down. Ainsi, un courant électrique, passant à travers un matériau ferromagnétique, voit sa quantité d'électrons avec spin up et spin down modifiée : on dit que le courant est polarisé en spin. Cet effet est à la base des phénomènes de Magnétorésistance Géante (GMR) et de Magnétorésistance Tunnel (TMR).

I.5.1 magnétorésistance Géante (GMR)

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

GMR est un effet quantique observé dans les structures de films minces composées d'une alternance de couches ferromagnétiques et de couches non magnétiques communément appelées multicouches. Elle se manifeste sous forme d'une baisse significative de la résistance observée sous l'application d'un champ magnétique externe. Dans la découverte initiale, les deux couches ferromagnétiques adjacentes ont en l'absence de champ magnétique appliqué une aimantation antiparallèle qui résulte d'un couplage antiferromagnétique. Un champ magnétique externe induit un renversement d'aimantation : les aimantations respectives des deux couches s'alignent et la résistance de la multicouche décroît brutalement. L'effet se produit parce que le spin des électrons du métal non magnétique se répartit équitablement de façon parallèle et antiparallèle, et subit ainsi une diffusion magnétique moins importante lorsque les couches ferromagnétiques sont aimantées de façon parallèle.

I.5.2 Magnétorésistance Tunnel (TMR)

La TMR peut être observé dans les systèmes Ferro Isolant Ferro. Elle se manifeste comme une variation de résistance électrique, d'un courant traversant l'isolant par effet tunnel, en fonction de la configuration de matériaux ferromagnétiques. La conduction purement quantique entre les

deux matériaux ferromagnétiques implique que la TMR est liée à la différence d'états disponibles pour les spins up et les spins down, de part et d'autre et d'autre de la barrière.

Les têtes de lecture des disques durs modernes fonctionnent sur la base de jonctions tunnel magnétiques. La TMR, ou plus précisément la jonction tunnel magnétique, est également à la base de MRAM, un nouveau type de mémoire non volatile. Les technologies de 1ère génération se sont appuyées sur la création de champs magnétiques à points croisés sur chaque bit pour écrire les données, bien que cette approche ait une limite d'échelle autour de 90 -130 nm. Deux techniques de 2ème génération sont en cours de développement : la commutation à assistance thermique (TAS) et le transfert par rotation de spin (STT). Les jonctions tunnel magnétiques sont également utilisées pour des applications de détection. Par exemple, un capteur TMR peut mesurer des angles dans les girouettes modernes de haute précision, utilisées dans l'industrie éolienne.

La magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel, sont les premières manifestations de la spintronique. Cette découverte a entraîné un bouleversement technologique majeur dans le domaine de la microinformatique.

Cela se reflète évidemment dans le développement de nouvelles architectures de têtes de lecture de disque dur moderne basées sur ce principe qui ont permis d'accroître la densité des disques durs des ordinateurs ce qui augmente leurs capacités de manière immense pouvant atteindre le Téraoctet.

D'autres applications ont vu le jour. Ainsi la MRAM (Magnetic Random Acces Memory) a connu un intérêt grandissant car elle offre des caractéristiques intéressantes comme la rapidité, et la non-volatilité de l'information même en l'absence de tension d'alimentation. En effet, les MRAM permet de remplacer les mémoires DRAM (Dynamic Random Access Memory) dans la mémoire vive des ordinateurs actuels avec des temps d'accès beaucoup plus courts. Et en contraire aux mémoires DRAM, l'information dans les MRAM n'est plus stockée sous forme de charges électriques mais sous forme de moments magnétiques grâce à la technologie des jonctions magnétiques tunnels. Ce type de mémoire non-volatile consomme beaucoup moins d'énergie que les mémoires DRAM actuelles car il n'a pas besoin d'un rafraichissement constant des données grâce aux propriétés des alliages Heusler qui possèdent une température de Curie élevée ce qui les rend intéressants, du côté de leur stabilité thermique pour leur application dans des dispositifs,

donc un atout décisif pour accroître l'autonomie de toutes les applications électroniques, comme les ordinateurs portables.

I.6 Conclusion

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

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

RÉFÉRENCES

- [1] C. Felser, H. Atsufumi. Heusler Alloys Properties, Growth, Applications. Springer Series in Materials Science 222 (2016)
- [2] A. Hirohata, M. Kikuchi, N. Tezuka, K. Inomata, J. Claydon, Y. Xu, and G. Vanderlaan, Heusler alloy/semiconductor hybrid structures, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 10, no. 2, pp. 93–107, Apr. 2006.
- [3] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, *Z Naturforsch B* 31 (1976)1540.
- [4] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, *Appl Phys Lett* 88 (2006) 032503.
- [5] W. Wang, E. Lui, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, *Phys Rev B* 81 (2010) 140402.
- [6] T. Graf, C. Felser, S. S. P. Parkin, *Progress in Solid State Chemistry* 39 (2011) 1-50
- [7] F. Casper, T. Graf, S. Chadov, B. Balke, C. Felser ; *Semicond. Sci. Technol.* 27 (2012)063001
- [8] B. R. K. Nanda and I. Dasgupta, *J. Phys : Condens. Matter* 17 (2005)5037-5048
- [9] F. Heusler, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* 5 (1903) 219.
- [10] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. *Phys. Rev. Lett.*, 50(1983)2024.
- [11] M. Puselj and Z. Ban. *Croat. Chem. Acta*, 41(1969)79.
- [12] Peng-Li Yan, Jian-Min Zhang, Bo Zhou, Ke-Wei Xu, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 49 (2016) 255002.
- [13] J. Ma, L. Feng, R. Guo, Y. Liao, R. Khenata, G. Liu and L. Wang, *Materials* 2017, 10(12), 1367
- [14] Y.C. Gao, X. Gao, *AIP Advances* 5, (2015)057157.
- [15] R. A. de Groot and F. M. Mueller, "New Class of Materials : Half-Metallic Ferromagnets," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, Jun. 1983.
- [16] M. Hehn, F. Montaigne, and A. Schuhl, "Magnétorésistance géante et électronique de spin." *Techniques de l'Ingénieur l'expertise technique et scientifique de référence*, 10-Nov 2002.
- [17] M. Miao and W. R. Lambrecht, "Stability and half-metallicity of transition metal pnictides in tetrahedrally bonded structures," *Physical Review B*, vol. 71, p. 064407, 2005.
- [18] J. M. D. Coey and M. Venkatesan, "Half-metallic ferromagnetism : Example of CrO₂ (invited)," *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 10, p. 8345, (2002).
- [19] Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, "Half-metallic graphenenanoribbons," *Nature*, vol. 444, no. 7117, pp. 347–349, Nov. 2006.
- [20] M. Julliere. *Physics Letters A*, 54 :225 –226, 1975.
- [21] M. Johnson and R. H. Silsbee. *Phys. Rev. Lett.*, 55 :1790–1793, Oct1985.

- [22] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. *Phys. Rev. Lett.*, 61 :2472–2475, Nov 1988.
- [23] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. *Phys. Rev. B*, 39 :4828–4830, Mar 1989.

Chapitre II

Formalisme et méthodes de calculs

II.1 Introduction

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

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

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

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

Où:

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

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

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

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

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

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

Où :

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

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

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

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

II.2.1 L'approximation de Born Oppenheimer

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

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

Soit

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

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

II.2.2 Approximation de Hartree

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

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

II.2.3 Approximation de Hartree-Fock

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

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

L'approximation de Hartree-Fock conduit à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde (Ψ), pour la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique du système (ρ) définie dans l'espace

physique R^3 . Par la méthode DFT on peut résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que de l'observable ρ , au lieu de l'espace de configuration à $3N$ variable, dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock).

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

II.3.1 Principe

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

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

II.3.2 La densité électronique

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

II.3.3 Premier théorème de Hohenberg et kohn

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

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

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

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

$$E[\rho(r)] = T_{el}[\rho(r)] + V_{el-el}[\rho(r)] + V_{noy-el}[\rho(r)] \quad (\text{II.10})$$

$$= F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r) V^{ext}(r) dr$$

Et

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

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

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

II.3.4 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

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

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

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

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

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

Où :

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

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

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

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

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

Où :

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

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

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

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

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

II.5 Le code Wien2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz, et leurs collaborateurs. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques, les molécules ainsi que le gradient du champ électrique.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

II.6 Conclusion

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

REFERENCES

- [1] P. Kireev. "La physique des semi-conducteurs". Edition MIR Mouscou.
- [2] H. Benaïssa. " Etude des propriétés structurales électroniques de l'alliage $\text{InN}_x\text{As}_{1-x}$ ". 2007. Thèse de magistère
- [3] N. Hout-Saidi "Propriétés structurales et électronique des composés binaires Ti-V par la méthode FP-LAPW". 2008. Thèse de doctorat.
- [4] V.A.Fock, Z.Phys, 15 126, (1930).
- [5] P. Hohenberg and W.Khon, Phys. Rev. B 136, 867, (1964)
- [6] W.Khon, phys.Rev.A, 34, 737, (1986).
- [7] W.E.Pickett, "pseudo-potential methods in condensed matter applications", North-Holland-Amsterdam 1989.
- [8] J. P.Perdew, J. A.Chevary, S. H Vosko, K. A .Jackson., M. R Pederson., D. J Singh. and C. Fiolhais. Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [9] J. P. Perdew, S. Burk and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Let. 77, 3865 (1996).
- [10] M. Coté , O. Zakharov, A. Rubio, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 55,13025 (1997).
- [11] Y. Al-Douri , H. Abid, H. Aourag Physica B 322, 179 (2002).
- [12] M.L. Cohen, Phys. Rev. B 32, 7988 (1985).
- [13] M.B. Kanoun, W. Sekkal, H. Aourag .Physics Letters. A 275,113 (2001).
- [14] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J.Luitz. WIEN2k, An Augmented PlaneWave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties User's Guide, 2001.

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Introduction

Comme nous l'avons déjà mentionnée, les alliages d'Heusler jouent un rôle important dans la physique de la spintronique parce qu'ils peuvent être magnétiques et présenter une structure électronique très différente selon le spin. Ces alliages présentent aussi un aspect attractif comme candidats potentiels pour les applications technologiques en raison de leur température de Curie largement supérieure à la température ambiante, et leur structure cohérente avec la structure zinc blende des semiconducteurs binaires utilisés industriellement. Depuis la découverte de la demi-métallicité ferromagnétique, les alliages d'Heusler ont été grandement étudiés. Après les premières synthèses des alliages d'Heusler à base de cobalt dans les années 80 [1], les premières indications de demi-métallicité sont rapportées sur les couches de Co_2MnAl et de Co_2MnSn par Kübler [2] et de Co_2MnSi , Co_2MnGe par Ishida [3]. Le composé Co_2FeSi [4], [5] présente aussi, expérimentalement et théoriquement un comportement demi-métallique. Par la suite, la recherche a été pratiquement focalisée sur de nombreux alliages Full-Heusler ferromagnétiques. Les composés Heusler demi-métallique à base de Co, Fe, Cr et à base de Ni ont été largement étudiés [3, 6]. Parmi ces composés ferromagnétiques, citons Co_2MnZ ($Z=\text{Sn, Ge, Al}$) et Ni_2MnZ ($Z=\text{Sn, Ge, Al}$) qui sont demi-métalliques et ils possèdent des propriétés intéressantes notamment leur température de Curie relativement élevée et très peu de désordre à l'exception du Co_2MnAl . Une étude qui englobe la plus part des travaux sur les alliages Full-Heusler à base de Co est effectuée par Trudel en 2010 [7]. En particulier Galanakis et al. Proposent un modèle décrivant l'origine du gap pour les spins minoritaires [8]. En regardant les bandes au point Γ , l'arrangement énergétique et les symétries peuvent être compris en utilisant la théorie des groupes. Une autre classe intéressante des Full-Heusler est celle des alliages demi-métallique ferrimagnétiques à base de Mn. Cette classe a reçu une attention considérable dans les études théoriques en raison de leurs intérêt beaucoup plus souhaitables que l'autre classe des Full-Heusler dans les applications magnéto-électronique[9]. Généralement, le ferrimagnétisme dans ces alliages dû à la compensation interne des spins menant à une petite valeur du moment magnétique total. Parmi

les alliages d'Heusler de type Mn_2YZ , nous avons le Mn_2VAl qui fut le premier à être proposé comme un demi-métal ferrimagnétique (DMFI) et a été étudié en détail expérimentalement et théoriquement [10] et [11]. Plus tard, les structures de bande ont été étudiées dans la série d'alliages de type Mn_2VZ ($Z = Al, Ga, In, Si, Ge, \text{ et } Sn$). Jusqu'à présent, la majorité des alliages d'Heusler étudiés sont des Full-Heusler à base de Co, Mn Cr et Ni avec Cu_2MnAl comme prototype. En effet, à notre connaissance il y'a relativement moins d'investigation encore pour les composés d'Heusler à base d'atome de terre rare (4f) dans la structure Heusler inverse avec Hg_2CuTi comme prototype.

L'objectif du travail est l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques du composé Heusler N_2BaCa .

III.2 Détails de calculs

Les résultats des calculs donnés dans cette partie sont obtenus par le code WIEN2k [12] 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) [13].

Le paramètre $R_{MT} * K_{max}$ est choisi égale à 8, où RMT est le plus petit rayon muffin-tin de la sphère MT et K_{max} le module maximal de vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin. Tableau III.1 montre les rayons des sphères RMT des différents atomes pris en considération durant les calculs par le code WIEN2k. L'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec 3000 k-points

Tableau III.1 Valeurs des RMT en u.a pour les différents atomes Ba, N et Ca

atome	Ba	N	Ca
RMT	2.15	1.94	2.05

Le choix des rayons des sphères muffin-tin valeurs doit répondre aux critères suivants :

- Éviter le chevauchement des sphères muffin-tin,
- Éviter la fuite de la charge des électrons de cœur de la sphère,
- Etres plus larges possibles pour économiser le temps de calcul,
- Les RMT des éléments s et p doivent être plus petits que ceux des éléments d.

-Le volume des sphères les plus larges ne doit pas dépasser 50% de celui des sphères les plus petites. Tableau III.2 donne l'état de valence de chaque atome du composé N_2BaCa .

Tableau III.2 Etat de valence pour chaque atome du composé N_2BaCa

atome	N	Ba	Ca
Etat de valence	[He] $2s^2 2p^3$	[Xe] $6s^2$	[Ar] $4s^2$

III.3 Propriétés structurales

Les alliages dits Full Heusler cristallisent, généralement, dans la structure régulière L21 ($Fm\bar{3}m$, groupe spatial N^0225) avec Cu_2MnAl ou comme prototype. Ils ont une composition stœchiométrique de type X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z représente les éléments non magnétiques du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. En général, les alliages Heusler cristallisent dans des structures cubiques du réseau de Bravais cubique à faces centrées, dans lequel les atomes X occupent les sites 8c ($1/4, 1/4, 1/4$) et, l'atome Y, Z occupe les positions 4a ($1/2, 1/2, 1/2$) et 4b (0, 0,0) comme le montre la figure III.1 et la structure inverse ont groupe d'espace cubique $F4\bar{3}m$ (N^0216) avec Hg_2MnAl comme prototype dans tous les cas, l'élément X est plus électropositif que Y. Par conséquent, X et Z forment une structure rock salt pour réaliser une coordination octaédrique pour X, et les atomes Y restent occupent les sites tétraédrique à symétrie d'ordre 4, la structure est encore décrite par quatre sous-réseaux CFC qui s'interpénètrent, mais les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple. Au lieu de cela, ils sont placés sur les positions 4a(1/4,1/4,1/4) et 4d(3/4,3/4,3/4) tandis que les atomes Y et Z sont situés à 4b(1/4,1/4,1/4) et 4c(0,0,0), respectivement cette structure Heusler inverse.

Nous avons effectué l'optimisation des propriétés structurales dans la structure régulière L21 avec Cu_2MnAl .

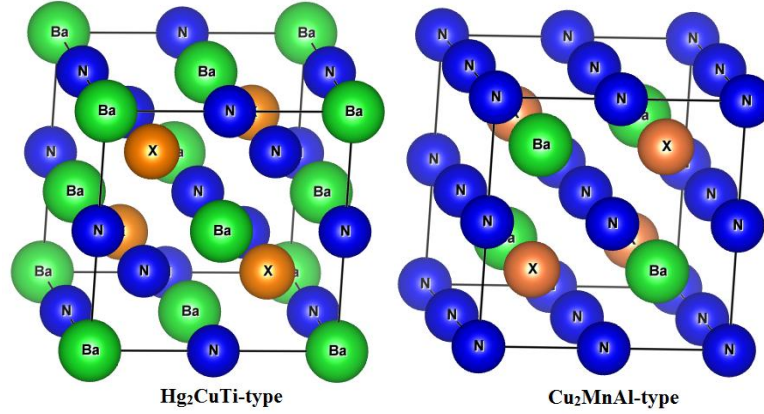


Figure III.1 Différents types de structure pour le composé N_2BaCa

Afin d'obtenir la structure de l'état fondamental de notre alliage 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), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM). La structure d'heusler N_2BaCa a été optimisée en calculant l'énergie totale en fonction du volume, puis en ajustant les données à l'équation d'état de Birch-Murnaghan [15] :

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

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

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

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

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

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

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

La courbe $E(V)$ est représentée dans la figure III.2.

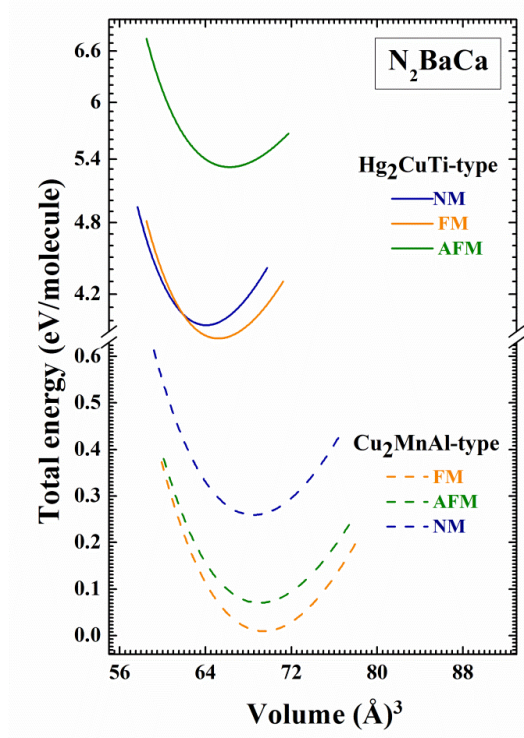


Figure III.2 Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA-PBE.

D'après la figure III.2, nous observons que notre composé est plus stable dans la phase ferromagnétique Cu_2MnAl parce que l'énergie correspondante est la plus basse. 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 calculés en utilisant l'approche GGA-PBE sont groupés dans le tableau III.3.

L'énergie de cohésion des solides est également calculée afin d'étudier la stabilité physique de la phase. C'est une mesure de la force qui lie l'ensemble des atomes à l'état solide. L'énergie de cohésion dans une phase donnée est définie comme la différence entre l'énergie totale de la phase particulière et la somme des énergies atomiques totales des atomes constituant le cristal.

$$E_c^{\text{N}_2\text{BaCa}} = E_{tot}^{\text{N}_2\text{BaCa}} - (2E_N + E_{Ba} + E_{Ca}) \quad (\text{III.4})$$

Où $E_{tot}^{\text{N}_2\text{BaCa}}$ est l'énergie totale du composé N_2BaCa , et E_N , E_{Ba} et E_{Ca} sont les énergies totales des atomes isolés. Les valeurs calculées obtenues pour l'énergie de cohésion aux constantes de réseau d'équilibre sont répertoriées dans le tableau III.3.

Les valeurs négatives de E_c pour le composé N_2BaCa indique que notre composé devraient être stable en raison de la haute énergie des liaisons chimiques. Ainsi, il peut être synthétisé expérimentalement.

Dans le but d'estimer la stabilité chimique et examiner la possibilité de synthétiser le composé N_2BaCa , nous avons calculé l'énergie de formation E_f , par unité de formule. Cette énergie est définie comme étant la différence entre l'énergie du cristal et la somme des énergies des éléments constituant ce cristal dans leurs états standard. Elle peut être calculée en utilisant la relation suivante:

$$E_{N_2BaCa}^{form} = E_{tot}^{N_2BaCa} - (2E_N^{bulk} + E_{Ba}^{bulk} + E_{Ca}^{bulk}) \quad (III.5)$$

où $E_{tot}^{N_2BaCa}$ l'énergie totale d'équilibre du composé N_2BaCa dans les deux structures Heusler, et E_N^{bulk} , E_{Ba}^{bulk} et E_{Ca}^{bulk} sont les énergies de volume calculées des atomes N, Ba et Ca dans leurs états standard. Les énergies de formation calculées pour tous les composés sont répertoriées dans le tableau III.3, les résultats illustrent que tous nos composés sont susceptibles de se former et leurs énergies de formation négatives indiquent leur stabilité thermodynamique.

Tableau III.3 Valeurs des calculs ferromagnétique, non ferromagnétique et anti ferromagnétique en utilisant GGA-PBE du paramètre de réseau d'équilibre a (Å), module de compressibilité B (GPa), sa dérivée (B'), et la différence d'énergie entre les états ferromagnétique et antiferromagnétique $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$ (meV), énergie de cohésion E_c (Ry) et l'énergie de formation E_f (Ry).

Matériau	structure	Méthode		a (Å)	B (GPa)	B'	E_c (Ry)	E_f (Ry)	ΔE (mEv)
N_2BaCa	Hg ₂ CuTi	Our work	GGA-PBE	FM	6.52	65	4.82	-1.16	-0.26
				NM	6.47	71	4.65	-1.16	-0.25
				AFM	5.21	52	6.02	-1.03	-0.12
	Cu ₂ MnAl	Our work	GGA-PBE	FM	6.52	71	4.16	-1.45	-0.54
				NM	6.49	71	4.14	-1.43	-0.53
				AFM	5.16	66	4.71	-1.45	-0.54

III.4 Propriétés élastiques

Dans les structures idéales, le matériau est stable mais quand il est soumis à des contraintes extérieures comme la température ou la pression, il change complètement de phase. Notre rôle est de vérifier que notre structure est la plus stable.

L'étude des propriétés élastiques des solides est l'outil indispensable pour fournir des informations précieuses sur la stabilité structurale et les propriétés mécaniques des matériaux, selon des critères bien définis. Le comportement élastique des matériaux est généralement décrit par les modèles basés sur une loi de comportement élastique linéaire, dite loi de Hooke. Le calcul des constantes élastiques pour notre alliage est élaboré récemment par la méthode de Thomas Charpin implémentée dans le code WIEN2k [12]. 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 repose sur la méthode de M. Mehl, qui consiste à imposer la conservation du volume de l'échantillon sous l'effet de la pression [16]. Les constantes élastiques C_{ij} d'un système cubique doivent satisfaire les critères de stabilité de Born suivants [17] :

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

Dans ce travail, nous avons utilisé le code runwien [17] pour déterminer les constants élastiques de notre alliage N_2BaCa .

Les valeurs obtenues pour les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de notre alliage sont listées dans le Tableau III.4. D'après les résultats précédents, et les critères de stabilité de Mehl, on remarque que le composé étudié est satisfaisant, tous les critères de la stabilité mécanique sont vérifiés, donc il est mécaniquement stable.

Le pionnier Robert Hooke (1635–1703) est le premier ayant fait des études sur le domaine des déformations élastiques où les solides ont la possibilité de revenir à leur état préalable sans dommage résiduel et restreint à des déformations dues à des contraintes limitées, alors qu'au-delà de ce domaine s'étend le domaine des déformations plastiques qui lui, est irréversible.

La connaissance des propriétés mécaniques d'un composé permet d'estimer et d'évaluer sa stabilité mécanique et de bien cerner son utilité. Le module de Young E est exprimé par la relation suivante :

$$E = \frac{9BG}{3G+B} \quad (\text{III.7})$$

B : module de compressibilité, G : le module de cisaillement.

Pour des cristaux cubiques, le module de cisaillement est lié aux constants élastiques selon l'approximation de Voigt- Reuss- Hill [18] par les relations suivantes :

$$G_V = \frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5} \quad (\text{III.8})$$

$$G_R = \frac{5(C_{11}-C_{12})C_{44}}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} \quad (\text{III.9})$$

$$G_H = \frac{G_R+G_V}{2} \quad (\text{III.10})$$

Où G_V est le module de cisaillement de Voigt correspondant à la limite supérieure des valeurs G et G_R est le module de cisaillement de Reuss pour les cristaux cubiques correspondants aux valeurs plus faibles.

L'anisotropie élastique d'un cristal cubique est mesurée par la variation entre les modules à travers le facteur d'anisotropie A :

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

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (\text{III.12})$$

ν : le coefficient de Poisson qui permet de caractériser la traction du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.

Le comportement ductilité ou fragilité de ces matériaux peut être prédit. Selon le critère de Pugh [19,20], si le rapport B/G est inférieur à 1.75 le matériau est fragile par contre s'il est supérieur à cette valeur le matériau est ductile.

Les résultats des propriétés mécaniques de notre alliage sont obtenus en utilisant la GGA-PBE, qui sont représentés sur le tableau III.3.

Vu que le N_2BaCa ayant un module d'élasticité E élevé, ce dernier subira une plus faible déformation avec module de cisaillement et un module de Young plus grand. Du point de vu de la ductilité et la fragilité, le rapport B/G est supérieur à la valeur critique 1.75 qui sépare le comportement ductile/fragile, ce qui classifie notre matériau comme un matériau ductile.

Ce matériau possède un module de compressibilité plus élevé, ce qui implique que le matériau étudié est difficile à briser. On peut expliquer ce résultat par une faible distance interatomique qui entraîne une grande cohésion du cristal. Pour un cristal isotopique A est égal à 1, mais quand il existe une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 ça signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope [21], concernant notre composé, nous remarquons que le coefficient d'anisotropie a dépassé l'unité, ce qui indique un caractère anisotropique. La valeur, du coefficient de Poisson sont inférieures à 0.5 (la valeur maximale de ν), indiquant que le composé N_2BaCa est parfaitement compressible.

Tableau III.4 les constantes et les paramètres élastique

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	E	ν	B/G
N_2BaCa	156.73	28.24	5.98	71.07	71.07	71.07	29.29	9.39	19.34	53.19	0.37	3.67

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

III.5 Propriétés électroniques

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

III.5.a Structure de bande

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) qui représente la différence entre les valeurs des énergies de la bande de valence supérieure et le bande de conduction inférieure, 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 la structure des bandes

électroniques figure III.3 ainsi que la densité d'état figure III.4 de notre composé suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin

D'après la Figure III.3(b) nous constatons un chevauchement au niveau de Fermi (E_F) pour les spins minoritaires, qui présentent un comportement métallique (c-à-dire que le gap est nul). D'autre part, notre composé N_2BaCa possède un caractère semi-conducteur dans la direction des spins majoritaires Figure III.3(a) où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne coïncident pas en même point de symétrie, ce qui signifie qu'il a un gap indirect dans la direction des spins majoritaires autour du niveau de Fermi de valeur, l'approximation mBJ-GGA-PBE, qui convient le mieux au calcul du gap donne une valeur de l'ordre de 3.78eV (voir le tableau III.3).

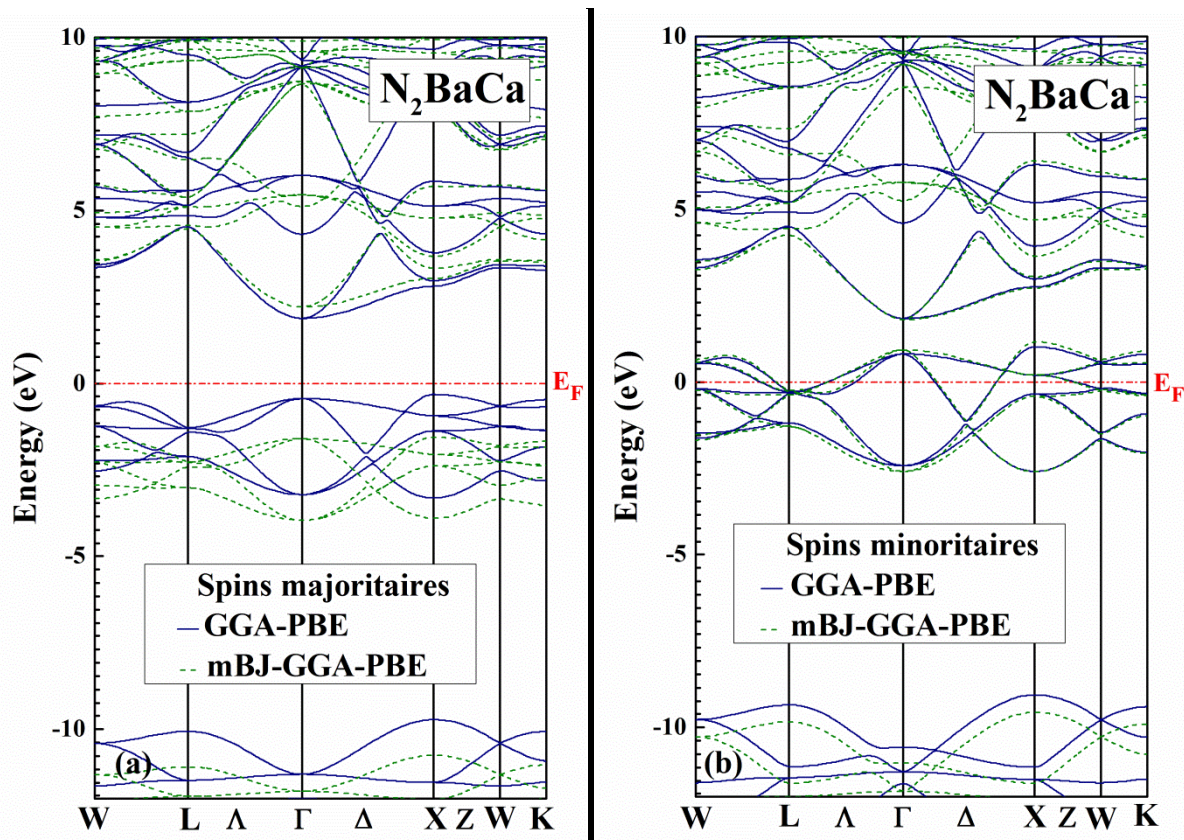


Figure III.3: Calcul spin-polarisé (SP) de la structure de bande du N_2BaCa (a) spin majoritaires, et (b) spin minoritaires. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

Tableau III.5 Valeurs du gap demi-métallique HM (eV) (ou spin flip gap) et du gap E_g (eV)

Matériau	Méthode	HM gap (eV)	E_g (eV)	Band gap
N ₂ BaCa	GGA-PBE	0.31	2.20	indirect (X- Γ)
	mBJ-GGA-PBE	1.56	3.78	indirect (X- Γ)

III.5.b Densité d'états

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

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

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

Afin de vérifier l'exactitude des résultats de notre structure de bande, nous avons appliqué la méthode du tétraèdre pour calculer la densité d'états DOS. Les densités d'états totales TDOS et partielles PDOS pour N₂BaCa correspondant à la structure de bande montrée précédemment est présentée sur la Figure III.4 pour les deux approches GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE.

Nous avons appliqué à la fois les deux approximations GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE. Les valeurs positives et négatives de la densité d'état sont projetées dans les deux polarisations de spin (haut et bas).

On note qu'il n'y a aucun gap de bande pour notre matériau dans la polarisation spin-bas, ce qui atteste le caractère métallique puisque la densité d'états (DOS) a une valeur non nulle au niveau de Fermi, ce qui reproduit le caractère ferromagnétisme demi métallique dans nos composés.

Nous montrons dans la Figure III.4 la contribution des états p de N dans la densité d'état. Ceci ne fait que soutenir l'idée que la raison de ces bandes planes est une hybridation des états t_{2g} du Ba avec p -N et Ca, et que la bande plane est essentielle pour les ferromagnétiques demi-métalliques.

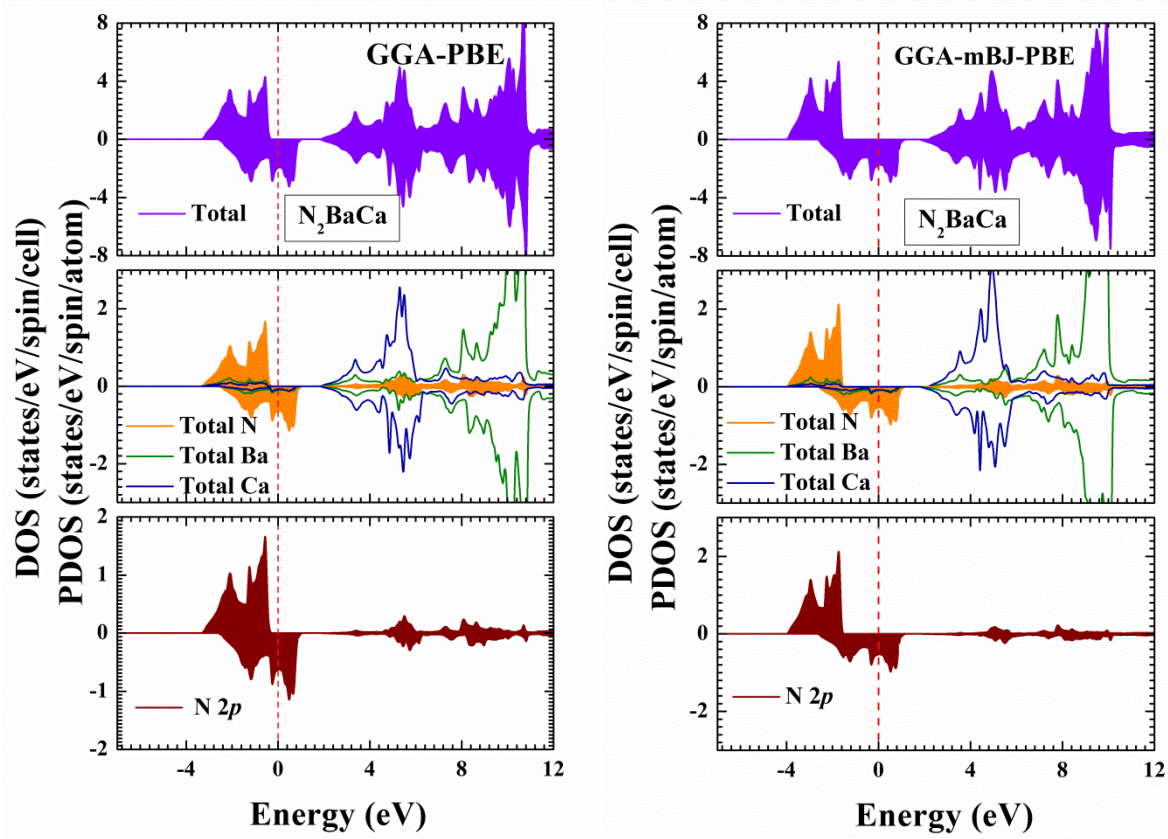


Figure III.4: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du N_2BaCa . La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.

III.6 Propriétés magnétiques

Les moments magnétiques total M_{tot} , interstitiel M_{int} et atomiques du composé Heusler N_2BaCa ont été calculés en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE, les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.6.

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

Matériau	Méthode	μ_{inters} (μ_B)	μ_N (μ_B)	μ_{Ba} (μ_B)	M_{Ca} (μ_B)	μ_{tot} (μ_B)
N_2BaSr	GGA-PBE	0.18	0.90	0.02	0.00	2.00
	mBJ-GGA-PBE	-0.06	1.12	-0.15	-0.02	2.00

Le moment magnétique de notre composé est $2\mu_B$, satisfaisant la règle de Slater-Pauling [22]. Par conséquent, ce composé est un matériau demi-métallique et obéit à la règle (Slater– Pauling). La contribution de chaque atome nous donne le phénomène magnétique. Nous observons que la contribution de l'élément N est très importante, une contribution faible pour les éléments Ba et Ca, nous constatons aussi que ces éléments possèdent un moment magnétique négligeable. À partir des valeurs obtenues, le moment magnétique total dans ce composé est dû principalement de l'atome N due à la forte contribution des états p autour du niveau de Fermi EF. En l'absence de résultats expérimentaux pour ces composés, les résultats obtenus sont préliminaires.

II.7 Conclusion

J'ai étudié les différentes propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques du composé heusler N_2BaCa en appliquant les approches théoriques précédemment exposées. Le calcul des propriétés structurales a montré que notre matériau peut présenter des propriétés ferromagnétiques.

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

REFERENCES

- [1] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. "New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets". *Physical Review Letters*, 50(25): 2024–2027, June 1983.
- [2] J. Kübler, A. William, and C. Sommers. "Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys". *Physical Review B*, 28(4): 1745–1755, August 1983.
- [3] S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii, and S. Asano. "Theoretical search for half-metallic films of Co_2MnZ ($Z = \text{Si}, \text{Ge}$)". *Phys. B Condens. Matter*, 245(1): 1–8, Jan 1998.
- [4] K. Inomata, S. Okamura, A. Miyazaki, M. Kikuchi, N. Tezuka, M. Wojcik, and E. Jedryka. "Structural and magnetic properties and tunnel magnetoresistance for $\text{Co}_2(\text{Cr}, \text{Fe})\text{Al}$ and Co_2FeSi full-Heusler alloys". *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(5): 816–823, Jan 2006.
- [5] Z. Gercsi and a K. Hono. "Ab initio predictions for the effect of disorder and quaternary alloying on the half-metallic properties of selected Co_2Fe -based Heusler alloys". *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(32): 326216 (1–14), July 2007.
- [6] S. Picozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman. " Co_2MnX ($X = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) Heusler compounds: An ab initio study of their structural, electronic, and magnetic properties at zero and elevated pressure". *Physical Review B*, 66(9): 094421(1–9), September 2002.
- [7] S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, and B. Hillebrands. "Magnetic anisotropy, exchange and damping in cobalt-based full-Heusler compounds: an experimental review". *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(19): 193001 (1–24), April 2010.
- [8] I. Galanakis, S. Ostanin, M. Alouani, H. Dreysse, and J. M. Wills. "Ab initio ground state and $L_{2,3}$ X-ray magnetic circular dichroism of Mn-based Heusler alloys". *Physical Review B*, 61(6): 4093–4102, February 2000.
- [9] W. E. Pickett and J. S. Moodera. "Metallic Magnets". *Physics Today*, 54(5): 39–45, 2001.
- [10] S. Ishida, S. Akazawa, Y. Kubo, and J. Ishida. "Band theory of Co_2MnSn , Co_2TiSn and Co_2TiAl ". *Journal of Physics F: Metal Physics*, 12(6): 1111–1122, 1982.
- [11] A. Yamasaki, S. Imada, R. Arai, H. Utsunomiya, S. Suga, T. Muro, Y. Saitoh, T. Kanomata, and S. Ishida. *Physical Review B*, 65:104410, 2002.
- [12] Blaha, P., et al., wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 2001.
- [13] K. Yao, J. Jiang, Z. Liu, and G. Gao, "First principle prediction of half-metallic ferromagnetism in zinc-blende MBi ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)," *Physics Letters A*, vol. 359, pp. 326-329, 2006.

-
- [14] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties: Vienna University of Technology, Austria, 2012.
- [14] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 13, p. 5188, 1976.
- [15] Murnaghan, F., The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1944. 30(9): p. 244-247.
- [16] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*, Oxford University Press, Oxford, 1985.
- [17] H. ABBASSA, « Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler », Université de Mostaganen, Thèse (2015).
- [18] A. BAHNES, Electronic, structural, magnetic, elastic and thermal properties of new quaternary Heusler alloys CoFeScP, 20èmes Journées Scientifiques et Pédagogiques (JSP'20), USTHB (2016).
- [19] G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B*. 59, 1758 (1999).
- [20] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B*. 50, 17953 (1994).
- [21] X. Wu, D. Vanderbilt, and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B*. 72, 035105(2005).
- [22] K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu and I. Galanakis, *J. Appl. Phys* **113**, 193903 (2013).

Conclusion Générale

Les matériaux magnétiques demi-métalliques sont d'un grand intérêt pour la science des matériaux, car leur structure relativement simple reflète divers propriétés: électroniques, et magnétiques. Les propriétés de ces matériaux ont rendu possible le développement et la fabrication de divers dispositifs technologiques. Les études sur ces nouveaux matériaux sont d'une grande importance pour obtenir des informations sur leurs propriétés physiques dans le but d'améliorer les dispositifs en vue de leurs applications immédiats.

Après avoir établi un chapitre pour les résultats obtenus, on va souligner l'intérêt et l'originalité de notre travail par cette conclusion pour cela on cite les différents points qu'on a traités avec les déductions correspondantes montrant ainsi l'intérêt de la nouveauté.

Nous avons utilisé la méthode des ondes planes linéairement augmentées et du potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour étudier les propriétés structurales, magnétiques, élastiques et électroniques du composé heusler N_2BaCa . Pour l'application de la théorie de la DFT (Fonctionnelle de la densité de l'état fondamentale), nous avons montré au premier lieu l'évolution de cette fonctionnelle dès l'apparition de l'équation de Schrödinger, jusqu'à ce qu'elle devenue un choix pour le calcul quantique de la structure électronique de la matière, passant par les approximations de Hohenberg-Kohn, puis de Kohn-Sham. En second lieu, et en se basant sur la densité électronique en tant que quantité de base pour le calcul, nous avons présenté les formules (l'équation d'état reliant la pression appliquée au volume de la maille, paramètre de la maille, les constantes élastiques,...) de l'état fondamentale du système étudié. Les résultats de notre travail sont très satisfaisants et nous ne pouvons que témoigner de la fiabilité du code Wien2k et la puissance de la méthode FP-LAPW, surtout pour l'étude des systèmes magnétiques du moment que c'est une méthode tout électron et qui ne fait aucune forme d'approximation pour le potentiel ni la densité de charge.

Nous avons tout d'abord calculé les propriétés structurales de notre matériau dans les trois structures (Hg_2CuTi et Cu_2MnAl). On a pu ainsi déterminer les paramètres du réseau

d'équilibre (a), le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) avec et sans spin polarisé, nous notons aussi que le composé est stable dans la phase Cu_2MnAl ferromagnétique.

Notre composé est ferromagnétique demi-métallique avec un moment magnétique total entier de $2 \mu_B$. L'étude de la structure de bande a été faite en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE pour décrire surtout la configuration FM dans un contexte comparatif. Pour notre composé les structures de bande spin-bas sont métalliques, alors que celles du spin-haut sont décrites par une bande interdite (un gap) au niveau de Fermi.

Les écarts non nuls du *gap demi-métallique* illustrent que notre composé comme étant de vrai ferromagnétique HM.

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

Nous pensons que, par cette multitude de résultats, ce mémoire apporte un ensemble d'aboutissements originaux. Les objectifs visés au début de ce travail ont été atteints et, même largement dépassés. Toutefois, certains résultats obtenus doivent être approfondis au moyen d'expériences à développer au niveau du laboratoire.

Un effort particulier devra être porté sur cet aspect, qui constitue un domaine de recherche très ouvert.