



UNIVERSITE  
Abdelhamid Ibn Badis  
MOSTAGANEM

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM



**Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique**

**Département de Physique.**

**Filière : Physique.**

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Physique.

Option : **Physique des matériaux.**

Présenté par :

**REGUIEG KAOUTER KHEROUFA**

THEME :

**Etude théorique des propriétés structurales, élastiques,  
électroniques et optiques des alliages full-Heusler  $\text{Na}_2\text{MgSi}$**

Soutenu le : 21-06-2022

Devant le jury composé de :

ABBASSA Hamza	MCA	Université de Mostaganem	Président
BELBACHIR Souheil	MCB	Université de Mostaganem	Examineur
ABBES Charef	MCA	Université de Mostaganem	Encadrant

Année Universitaire 2021-2022

## RESUME

### *Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques de l'alliage Heusler Complet Na<sub>2</sub>MgSi.*

Dans ce travail, nous avons effectué une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code WIEN2k pour déterminer les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques du composé Full-Heusler Na<sub>2</sub>MgSi. L'énergie d'échange-corrélation est décrite dans l'approximation GGA et GGA-mBJ. Les résultats des propriétés structurales montrent que la structure la plus stable de notre alliage est de type Hg<sub>2</sub>CuTi dans la phase non magnétique. La fragilité du cristal et sa stabilité ont été discutées en utilisant les constantes élastiques et les paramètres associés. Les résultats obtenus pour la structure des bandes électronique montre que Na<sub>2</sub>MgSi est un semi-conducteur à gap indirect ( $\Gamma - X$ ) et les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) confirment ce comportement. De plus, les propriétés optiques en termes de la fonction diélectrique sont étudiées pour le composé Na<sub>2</sub>MgSi.

**Mots clés :** DFT, FP-LAPW, GGA, GGA-mBJ, Alliages Full-Heusler, et semi-conducteur.

## ABSTRACT

*Study of the structural, elastic, electronic and optical properties of the Heusler Compound Na<sub>2</sub>MgSi alloy.*

In this work, we performed a theoretical study 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 properties, elastic, electronic and optical of the Full-Heusler compound Na<sub>2</sub>MgSi. The exchange-correlation energy is described in the GGA and GGA-mBJ approximation. The results of the structural properties show that the most stable structure of our alloy is of Hg<sub>2</sub>CuTi type in the non-magnetic phase. Crystal brittleness and stability were discussed using elastic constants and related parameters. The results obtained for the electronic band structure show that Na<sub>2</sub>MgSi is an indirect gap semiconductor ( $\Gamma - X$ ) and the total (TDOS) and partial (PDOS) densities of states confirm this behavior. Moreover, the optical properties in terms of the dielectric function are studied for the compound Na<sub>2</sub>MgSi.

**Keywords:** DFT, FP-LAPW, GGA, GGA-mBJ, Full-Heusler alloys, and semiconductor.

## **REMERCIEMENT**

*Nos remerciement s'adressent à ALLAH le tout puissant de nous avoir donné, santé, prospérités et savoir afin de mener ce modeste travail jusqu'au bout.*

*Je tiens tout particulièrement à remercier mon encadreur Monsieur ABBES Charef, maître de conférence A à l'université de Mostaganem de m'avoir encadré ce travail, et qui m'a beaucoup soutenu dans cette recherche.*

*Je suis profondément reconnaissant à Monsieur ABBASSA Hamza, maître de conférences A à l'université de Mostaganem qui a accepté de présider le jury de cette mémoire.*

*J'adresse aussi mes chaleureux remerciements à Monsieur BELBACHIR Souheil maître de conférence B, à l'université de Mostaganem ; pour avoir accepté d'être examinateur de ma thèse.*

*Enfin, je remercie infiniment tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.*

## **DEDICACE**

*Je dédie ce travail*

*Tout d'abord à mon grand-père DJELLAT Djilali 'ALLAH yarhmou' qui m'est très chère.*

*A ma mère et à mon père.*

*A mon frère et à mes sœurs.*

*Et à toute ma famille.*

## Liste des figures

Figure N°	Titre de la figure	Page
Figure I.1	Répartition des éléments composants les alliages Heuslers	3
Figure I.2	représentation des différentes structures des alliages Heuslers	4
Figure I.3	Structure cristalline des alliages Full-Heusler	5
Figure I.4	Illustration schématique de la densité d'états pour (a) un métal, (b) un composé ferromagnétique, (c) un semi-conducteur, (d) un composé ferromagnétique demi- métallique	7
Figure I.5	(a) Alliages semi-Heusler de type XYZ, seulement un sous réseau magnétique puisque seulement les atomes sur les emplacements octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) Les alliages Heusler de $X_2YZ$ , nous avons deux sous réseaux magnétiques où nous pouvons trouver un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique.	7
Figure I.6	Illustration des dispositifs de base pour la spintronique. Dans la partie supérieure, des multicouches GMR. Dans la partie inférieure, un dispositif TMR.	9
Figure II.1	Schéma électronique d'un système à 9 noyaux.	14
Figure II.2	Schéma électronique après l'approximation de Born-Oppenheimer.	15
FigureII.3	Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	18
FigureII.4	(a)- Approximation Muffin-tin de la forme du potentiel. (b)- Forme de la fonction d'onde dans les deux régions.	22
FigureII.5	Potentiel « Muffin-Tin »	22
FigureII.6	Calcul self consistant de la fonctionnelle de densité	24
FigureII.7	Vu globale sur l'organigramme du code Wien2k	27

FigureIII.1	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $\text{Na}_2\text{MgSi}$ avec des structures de type $\text{Hg}_2\text{CuTi}$ et $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ dans les états ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM)	32
FigureIII.2	Structures de bandes pour le composé $\text{Na}_2\text{MgSi}$ utilisant les approximations GGA-PBE et mBJ-GGA. Le niveau de Fermi est indiqué par la ligne pointillée horizontale correspondant à une énergie nulle (0 eV)	36
FigureIII.3	densités d'état totales (TDOS) et partielles (PDOS) de l'alliage $\text{Na}_2\text{MgSi}$ via les approches GGA et mBJ-GGA	37
FigureIII.4	La variation de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon du composé $\text{Na}_2\text{MgSi}$ calculée par les deux approches GGA et GGA-mBJ	40
FigureIII.5	La variation de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon du composé $\text{Na}_2\text{MgSi}$ calculée par les deux approches GGA et GGA-mBJ	40

## Liste des tableaux

Tableau N°	Titre du tableau	Page
Tableau <b>I.1</b>	Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b	5
Tableau <b>I.2</b>	Les trois arrangements possibles des alliages Heusler quaternaire	6
Tableau <b>III.1</b>	Paramètres structuraux d'équilibre du composé Na <sub>2</sub> MgSi dans la structure de type Hg <sub>2</sub> CuTi.	32
Tableau <b>III.2</b>	Valeurs calculées des constantes élastiques C <sub>ij</sub> (GPa), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), le module de Young E (GPa), le coefficient de poisson $\nu$ et le coefficient d'anisotropie A de l'alliage Na <sub>2</sub> MgSi	34

# Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I généralités sur les Heusler</b>	
I .1 Introduction .....	3
I .2 Alliages Heusler .....	4
I .2.1 Les alliages Heusler (Full-Heusler) $X_2YZ$ .....	4
I .2.2 Les alliages demi-Heusler (XYZ) (Half-Heusler) .....	5
I .2.3 Les alliages d'Heusler quaternaires $X'XYZ$ .....	5
I .3 Ferromagnétisme demi-métallique .....	6
I .4 Le magnétisme dans les Full-Heusler .....	7
I .5. Les applications sur les Heusler .....	7
I .5.1 Magnétorésistance Géante .....	8
I .5.2 Magnétorésistance Tunnel (TMR) .....	8
I .6 Spintronique. . . . .	9
I .7 Conclusion .....	10
Référence .....	11
<b>Chapitre II Formalisme de la DFT</b>	
II.1 Introduction .....	13
II.2 Equation de Schrödinger .....	13
II.3 Approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger .....	15
II .3.1 Approximation de Born-Oppenheimer .....	15
II .3.2 Approximation de Hartree-Fock .....	15
II.4 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) .....	16
II .4.1 Théorème de Hohenberg-Kohn .....	16
II .4.1.1 Premier postulat du théorème de Hohenberg-Kohn .....	17
II .4.1.2 Deuxième postulat de Hohenberg-Kohn .....	17
II .4.2 Equation de Kohn-Sham .....	17
II .5 Le traitement d'échange-corrélation .....	18
II .5.1 Approximation de la Densité Locale (LDA) .....	18
II .5.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA) .....	19

II .5.3 Les approximations LDA et GGA avec polarisation du spin . . . . .	20
II .5.4 L'approximation GGA-mBJ . . . . .	20
II .6 Résolution des équations de Kohn-Sham par une méthode d'ondes planes . . . . .	21
II .7 Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées. . . . .	21
II .7.1 Méthode des ondes planes augmentées APW . . . . .	21
II .7.2 Principe de la méthode LAPW . . . . .	22
II .7.3 Concept de la méthode FP-LAPW. . . . .	23
II .8 Code Wien2K . . . . .	24
II .9 Conclusion . . . . .	26
Référence . . . . .	28

### **Chapitre III Résultats et discussions**

III.1 introduction. . . . .	30
III.2 Matériau étudié et détails de calcul . . . . .	30
III.2.1 Structure cristalline . . . . .	30
III.2.2 Détails de calcul . . . . .	30
III.3 Etude des propriétés structurales. . . . .	31
III.4 Etude des propriétés élastiques et mécaniques. . . . .	33
III.4 Etude des propriétés électronique . . . . .	36
III.5.1 Structure de bande . . . . .	36
III.5.2 Densité d'états électronique (DOS) . . . . .	37
III.6 Propriétés optiques . . . . .	38
III.6.1 La fonction diélectrique. . . . .	38
III .7 Conclusion . . . . .	41
Référence . . . . .	43
<b>Conclusion générale.</b> . . . . .	<b>44</b>

## **INTRODUCTION GENERALE**

La part de l'ingénierie électronique dans les produits industriels croît chaque année et apporte le plus souvent aux produits une amélioration qualitative et soutenue en vue d'un meilleur confort et d'une utilisation appropriée de nos équipements et matériels. L'apport de l'électronique dans l'automobile, la photographie, les activités de gestion d'entreprise, la communication, l'industrie informatique (hardware et software), les énergies propres et renouvelables est bien connu. Cependant, bien que les dispositifs microélectroniques nous fournissent des composants ultra-fiables et efficaces, ils font face à des limites de miniaturisation ; limites physiques et économiques. En réponse à ces deux limites, les industriels et les communautés scientifiques internationales se sont lancés depuis plusieurs années dans l'exploration de nouveaux concepts. Notamment l'utilisation de nanomatériaux à effets quantiques avérés et prédominants dotés d'excellentes propriétés ultra-efficaces et d'une fiabilité à toute épreuve aux performances optimales telles que les pérovskites (simples et doubles), les full et half Heusler, les skutterudites aboutissant au développement de matériaux innovants tels que les ferromagnétiques semi-métalliques et ouvrant la voie à la spintronique et ses diverses applications technologiques telles que : magnétorésistance géante (GMR), capteurs magnétiques à base de "spin valves" et spin transistor. Les composés Full-Heusler ont la formule générale  $X_2YZ$ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant, il existe une nouvelle classe d'alliages full Heusler, notamment ceux qui excluent les métaux de transition et qui incluent les métaux alcalins (Li, Na, Cs) et les éléments alcalino-terreux (Ba, Mg, Sr et Ca). Ces éléments possèdent l'orbitale d vide est communément appelée  $d^0$  Full Heusler. Les bandes passantes de ces composés peuvent être facilement variées de 0 à 4 eV en modifiant simplement leur composition chimique.

Ces composés constituant une nouvelle catégorie de matériaux semi-conducteurs. L'étude des matériaux semi-conducteurs, au cours de la dernière décennie, a considérablement augmenté en raison de leurs diverses applications technologiques telles que le traitement par irradiation solaire et photovoltaïque. La détermination des matériaux semi-conducteurs Heusler a été un défi pour la communauté scientifique. Parmi les composés semi-conducteurs Heusler, les matériaux Full-Heusler à base de Li qui ont reçu plus d'attention et ont été largement examinés, en raison de leur utilisation potentielle dans des applications optiques et photoniques linéaires. Les alliages Heusler à base de Li ont reçu

beaucoup d'attention en tant que semi-conducteurs prometteurs pour les dispositifs électroniques de puissance à haut rendement, en raison de leur comportement optique.

Dans cette étude, des investigations liées aux propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques de l'alliage Full-Heusler complet  $\text{Na}_2\text{MgSi}$  a été menée. Pour ce faire, une approche DFT de premiers principes appelée méthode d'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel (FP-LAPW) et implémentée dans le code de calcul WIEN2k est exécutée. A notre connaissance, il n'y a pas de données expérimentales ou théoriques pour les propriétés étudiées du composé  $\text{Na}_2\text{MgSi}$  disponibles dans la littérature, et donc nos résultats peuvent servir de prédiction pour de futures recherches, en particulier pour les expérimentateurs.

Le travail se compose de trois chapitres, le premier chapitre est consacré à une présentation des propriétés principales structurales, magnétiques et électroniques des alliages Heusler, plus précisément les alliages Full-Heusler. Dans le deuxième chapitre nous représentons la théorie sur laquelle sont basés nos calculs des structures électroniques à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le troisième chapitre est consacré aux résultats et discussions : premièrement, nous présentons la structure cristalline de notre matériau étudié et les détails de calcul. Ensuite nous présentons nos résultats et leurs interprétations relatifs aux propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques du composé  $\text{Na}_2\text{MgSi}$ .

Enfin une conclusion générale résumant nos résultats.

## I.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous donnons un bref aperçu sur la classe de la série des alliages étudiés dans ce travail à savoir les alliages Heusler en décrivant leurs différentes structures, les principales propriétés et les domaines d'utilisation.

Fritz Heusler représente l'histoire qui remonte à l'année 1903, d'une des classes des matériaux très intéressants et prometteurs. Il est découvert qu'un alliage avec une formule de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  se comporte comme un matériau ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques en eux-mêmes [1,2]. Cette classe de matériaux comprend maintenant une collection de plus de 1000 composés, connus sous le nom des composés ou alliages Heusler.

Au cours des dernières années, les composés Heusler ont été redécouverts et leur énorme potentiel d'utilisations dans de nombreux domaines, allant de la spintronique, aux alliages à mémoire de forme (Shape memory alloys), et les semi-conducteurs (SC) ce qui a généré un effort de recherche considérable [3].

Les alliages Heusler sont généralement des composés ternaires qui se comportent comme des demi-métaux, des semi-conducteurs, de supraconducteurs [4]. Ils se divisent en deux grandes classes selon leur composition chimique : les Heusler complets (*Full-Heusler*) d'une composition  $\text{X}_2\text{YZ}$  et les demi-Heusler (*Half-Heusler*) d'une composition  $\text{XYZ}$  et se cristallisent généralement dans une structure cristalline cubique. La Figure I.1 donne la répartition des combinaisons possibles d'éléments composants les alliages Heusler

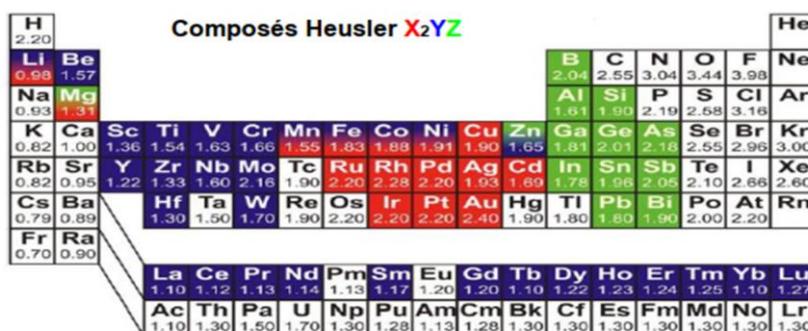


Figure I.1 : Répartition des éléments composants les alliages Heusler [5].

## I.2 Alliages Heusler

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

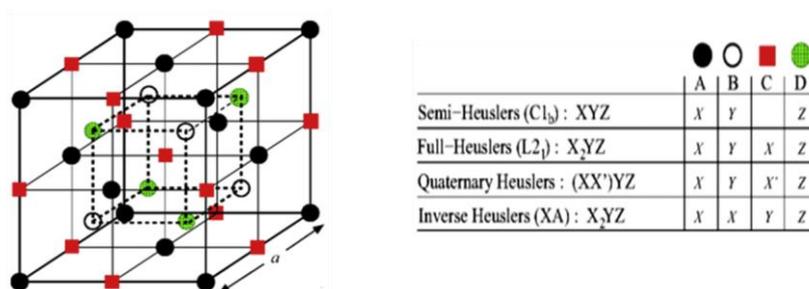


Figure I.2 : représentation des différentes structures des alliages Heusler [8]

### I.2.1 Les alliages Heusler (Full-Heusler) $X_2YZ$

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

Si le numéro atomique de l'élément Y est supérieur à celui de l'élément X, la structure cubique inverse de type- $Hg_2CuTi$  désignée par Axes observée. Le groupe d'espace de cette structure est  $F-43m$  n° 216 [6]. Les atomes X sont placés sur les positions 4a (0, 0,0) et 3d ( $3/4, 3/4, 3/4$ ) alors que les atomes Y et Z sont situés à 4b ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) et 4c ( $1/4, 1/4, 1/4$ ), respectivement.

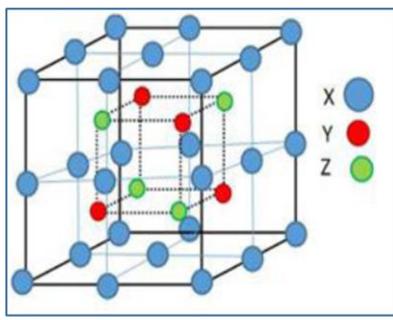


Figure .3 : structure cristalline des alliages Full-Heusler

### I.2.2 Les alliages demi-Heusler (XYZ) (Half-Heusler)

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

Tableau I.1 : Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type  $C_{1b}$

	4a	4b	4c
I	X	Y	Z
II	Z	X	Y
III	Y	Z	X

### I.2.3 Les alliages Heusler quaternaires X'XYZ

La classe des alliages Heusler quaternaires, a attiré une attention considérable pour l'application dans des dispositifs spintroniques [5]. Cette famille présente le prototype LiMgPdSn (groupe d'espace n° 216 ; F-43m).

Il existe trois arrangements d'atomes différents possibles [6]. Le tableau I .2 indique les positions des atomes pour les trois configurations possibles pour les alliages Heusler quaternaire XX'YZ.

**Tableau I.2 :** Les trois arrangements possible des alliages Heusler quaternaire

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

### I.3 Ferromagnétisme demi-métallique

Les ferromagnétiques demi-métalliques (HMF) ont deux bandes de spin qui présentent un comportement complètement différent. Alors que l'une d'elles (généralement la bande de spin majoritaire désormais également appelée bande de spin up) montre un comportement métallique typique avec une densité d'états (DOS) non nulle au niveau de Fermi  $E_F$ , la bande minoritaire (spin down) montre un comportement semi-conducteur avec un écart à  $E_F$ .

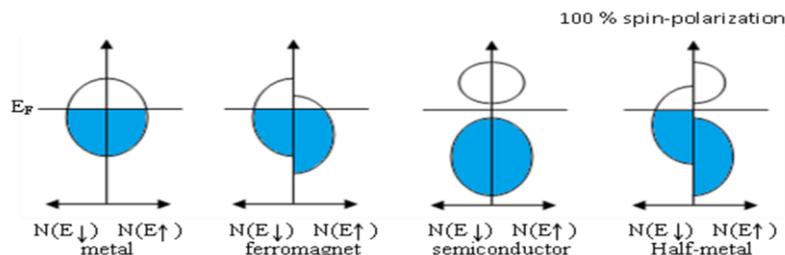
Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par Groot et al [7], en s'intéressant au calcul de la structure de bande d'alliages Semi-Heusler : NiMnSb. Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'états électronique ( $N(E_F)$ ) au niveau de Fermi pour 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 suivante :

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

Jusqu'à présent, trois classes principales de matériaux demi-métaux ferromagnétiques ont été trouvées par théorie ou expérience avec des structures cristallines distinctes. Ce sont les alliages Heusler [8,9], tels que  $Co_2CrAl$  ; les oxydes tels que  $CrO_2$  [10] ; et ceux ayant la structure Zinc-blende (par exemple, Cr As) [11,12] ou la structure en diamant [13]

Les alliages Heusler, en particulier les Heusler ferromagnétiques, sont identifiés comme des matériaux multifonctionnels et attirent une attention considérable de nos jours. La nature ferromagnétique semi-métallique (HMF) (de Groot et al. 1983), les propriétés multifonctionnelles comprennent l'effet de mémoire de forme FM, la déformation induite par le champ, l'effet magnéto-calorique géant, la magnétorésistance géante (GMR) et l'effet

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



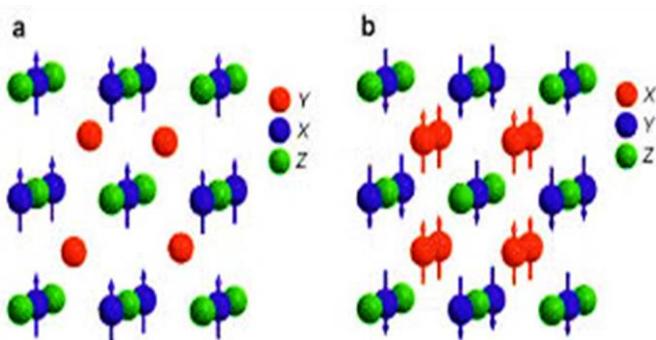
**Figure I.4 :** Illustration schématique de la densité d'états pour (a) un métal, (b) un composé ferromagnétique, (c) un semi-conducteur, (d) un composé ferromagnétique demi- métallique [17]

### I.4 Le magnétisme dans les Full-Heusler

En 1903, F. Heusler a constaté que le composé  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  devient ferromagnétique, Bien que. Ses éléments constitutifs ne sont pas ferromagnétiques [1,2].

Dans les composés Heusler  $\text{X}_2\text{YZ}$  à cause des deux atomes X, qui occupent les sites tétraédriques, ce qui permet une interaction magnétique entre les atomes X et la formation d'un second sous-réseau magnétique plus délocalisé (Figure 1.4.b). En raison de ces deux sous-réseaux magnétiques différents, les composés Heusler  $\text{X}_2\text{YZ}$  peuvent montrer toutes sortes de phénomènes magnétiques.

De nos jours plusieurs types sont connus tel que ferromagnétisme, ferrimagnétisme et ferromagnétisme demi-métallique.



**Figure I.5 :** (a) Alliages semi-Heusler de type XYZ, seulement un sous réseau magnétique puisque seulement les atomes sur les emplacements octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) Les alliages Heusler de  $\text{X}_2\text{YZ}$ , nous avons deux sous réseaux magnétiques où nous pouvons trouver un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique.

## **I.5 Les applications sur les Heusler**

En 1988, année de la découverte de la magnétorésistance par les équipes d'Albert Fert et de Peter Grunberg [14], et pour laquelle le prix Nobel de Physique 2007 leur a été attribué. Cet effet était observé dans une structure composée des multicouches ferromagnétiques et il est réellement le point de départ de la spintronique qui peut se décrire comme une électronique qui contrôle non seulement la charge, mais aussi le spin des électrons, simultanément afin de traiter et sauvegarder les informations. Le concept général de la spintronique est de placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'utiliser l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Cette influence, d'abord suggérée par Mott en 1936 [15], a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60 [16].

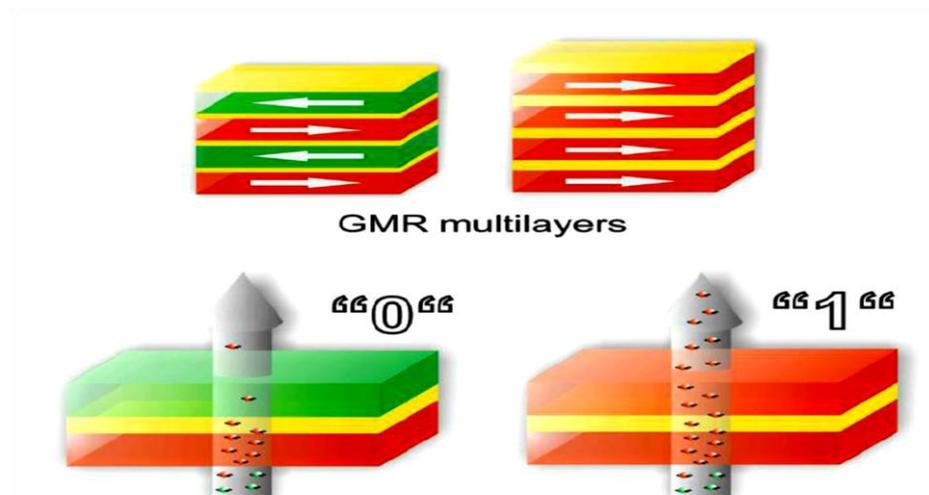
### **I.5.1 Magnétorésistance Géante (GMR)**

C'est la première manifestation d'un effet de la spintronique découverte en 1988 à Orsay par l'équipe d'A.Fert. Dans des structures artificielles alternant un métal magnétique et un métal non magnétique, un changement de résistance important est observé lorsque, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle aligné. Les amplitudes observées sont d'une valeur de deux ordres de grandeurs supérieures aux valeurs usuelles observées dans des métaux simples. Des structures artificielles plus complexes, appelées vannes de spin, ont ensuite été développées à IBM-Almaden pour augmenter la sensibilité de l'élément magnéto résistif, afin de pouvoir l'utiliser dans les disques durs d'ordinateurs. Dans la géométrie usuelle où le courant électrique circule parallèlement au plan des couches, la géante est directement liée au phénomène de diffusion dépendant du spin. Cependant, dans le cas particulier où le courant circule perpendiculairement au plan des couches, l'effet d'accumulation de spin devient également important. La magnétorésistance géante est un outil de choix pour détecter des champs magnétiques de très faible amplitude. L'application principale développée dans les années 90 concerne les têtes de lecture pour disques durs d'ordinateurs [18]

L'effet GMR correspond à une différence de résistance électrique suivant relative des aimantations dans les deux électrodes où la résistance au passage des électrons d'une électrode à l'autre est plus élevée si les deux électrodes ont leur aimantation antiparallèle l'une par rapport à l'autre que si leur aimantation est parallèle.

### **I.5.2 Magnétorésistance Tunnel (TMR)**

La magnétorésistance à effet tunnel est une propriété dérivant strictement de la mécanique quantique et elle est similaire à la magnétorésistance géante. Les premières observations de cet effet ont été faites en 1975 par Julliere [19], Les effets magnétorésistance et la magnétorésistance géant sont similaire, tunnel. Elle été observé dans des jonctions tunnel (métal/isolant/métal). Avec deux électrodes magnétiques. Dès comportement similaire est observé et la fort variation de magnétorésistance à température ambiante, trois fois supérieur à la magnétorésistance géant, proche à 50% associée l'impédance élevée (de 0.1 à 100 kW), aussi proche de l'impédance caractéristique des composants semi-conducteurs usuels. Il apparaît que la magnétorésistance tunnel dépend principalement de l'asymétrie de spin, mais également de la structure électronique de l'isolant et du caractère des liaisons électroniques à l'interface métal/isolant.



**Figure I.6** : Illustration des dispositifs de base pour la spintronique. Dans la partie supérieure, des multicouches GMR. Dans la partie inférieure, un dispositif TMR

## **I.2 Spintronique**

Aujourd'hui, la spintronique est largement utilisée dans notre vie quotidienne, elle cherche à développer de nouveaux matériaux qui permettent de répondre aux exigences de la technologie et introduire à la réalisation de nouveaux dispositifs avec de nouvelles caractéristiques. Parmi ces matériaux qui ont des propriétés magnétiques tel que le transport électronique, les alliages Heusler qui font la base de la spintronique [20] dont la grande partie

de ces alliages peut être magnétiques et présente une structure électronique très différente selon le spin ainsi la bande de valence de spin majoritaire peut être métallique, alors que la bande de valence de spin minoritaire peut être isolante. Parmi ces alliages semi-métalliques, on note le  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  qui est un bon candidat dans les applications de la spintronique en raison de leur température de Curie et moment magnétique très élevés [21].

### **I.1 Conclusion :**

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

## Référence

- [1] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [2] F. Heusler, Verh DPG 5(1903) 219.
- [3] Tanja Graf and al., Handbook of Magnetic Materials, 21 (2013)1
- [4] P.G. Van Engen, K.H. J. Buschow, R. Jongebreur, M. Erman, Appl. Phys. Lett., 42,202 (1983).
- [5] Yan, P.-L., et al. The structural, electronic, magnetic and mechanical properties of quaternary Heusler alloys ZrTiCrZ (Z= Al, Ga, In, Si, Ge, Sn): a first-principles study. Journal of Physics D: Applied Physics, 2016. 49(25): p. 255002.
- [6] Ma, J., et al. New Half-Metallic Materials: FeRuCrP and FeRhCrP Quaternary Heusler Compounds. Materials, 2017. 10(12): p. 1367.
- [7] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, Phys Rev Lett **50** (1983) 2024.
- [8] Groot, R. A., Mueller, F., Engen, P. and Buschow, K. (1983). New class of materials: Half-metallic ferromagnets, Phys. Rev. Lett.50, p. 2024.
- [9] Galanakis, I. (2002b). Surface properties of the half- and full-Heusler alloys, J. Phys.: Condens. Mat.14, p. 6329
- [10] Schwarz, K. (1986). CrO<sub>2</sub> predicted as a half-metallic ferromagnet, J. Phys. F: Met. Phys. 16, p. L211.
- [11] Akinaga, H., Manago, T. and Shirai, M. (2000a). Material design of half-metallic zinc blende CrAs and the synthesis by molecular-beam epitaxy, Jpn. J. Appl. Phys. Lett.39, p. L1118.
- [12] Pask, J. E., Yang, L. H., Fong, C. Y., Pickett, W. E. and Dag, S. (2003). Six low-strain zinc-blende half metals: An ab initio investigation, Phys. Rev. B 67, p. 224420.
- [13] Qian, M. C., Fong, C. Y., Liu, K., Pickett, W. E., Pask, J. E. and Yang, L. H. (2006a). Half-metallic digital ferr
- [14] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, H. Sowers, Phys Rev Lett 57 (1986), p 2442.
- [15] N. F. Mott, Proc Roy. Soc. A153 (1936), p 699.
- [16] B. Loegel, F. Gautier, J. phys. Chem. Sol.32 (1971), p 2723
- [17] Watanabe, K., Magnetic Properties of Clb-Type Mn Base Compounds. Transactions of the Japan Institute of Metals, 1976. 17(4): p. 220.
- [18] G.E.Moore, Proceedings of the IEEE 86 (1998).

[19] G.H.Fecher, H.C.Kandpal, S.Wurmehl, C.Felser, and G.Schonhense. J.Appl.Phys., 99: 08J106

[20] A. Barthélémy, A. Fert, F. Petroff, « Giant Magnetoresistance in Magnetic Multilayers », Handbook of Magnetic Materials, 12, p.1, Elsevier, (1999).

[21] C. Felser, G. H. Fecher, B. Balke, Angew. Chem. 2007, 119, 680; Angew. Chem. Int. Ed., 46 (2007), p 668.

## **II.1 Introduction**

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

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

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

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

Ensuite une nouvelle théorie a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (*DFT*). Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono corps (ou, à la rigueur, bicorps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme par exemple l'énergie.

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

## II.2 Equation de Schrödinger

En 1926, le physicien Autrichien Erwin Schrödinger [2] a proposé une équation qui fait la base de la mécanique quantique appelée l'équation de Schrödinger. Cette équation sert à décrire toutes les propriétés des matériaux à l'échelle macroscopique et comprendre la façon dans laquelle les particules (les noyaux et les électrons) constituant leurs systèmes s'organisent et réagissent entre eux. Elle est donnée par :

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

Où E est l'énergie de l'état fondamentale décrit par la fonction propre  $\psi$ , généralement l'opérateur hamiltonien s'écrit :

$$\widehat{H} = \widehat{T}_n + \widehat{T}_e + \widehat{V}_{e-e} + \widehat{V}_{e-n} + \widehat{V}_{n-n} \quad (\text{II.2})$$

$\widehat{T}_n$ : Terme d'énergie cinétique des noyaux.

$\widehat{V}_{n-n}$ : Terme d'interaction noyaux- noyaux.

$\widehat{V}_{e-n}$ : Terme d'interaction électrons-noyaux.

$\widehat{V}_{e-e}$ : Terme d'interaction électron-électron.

$\widehat{T}_e$ : Terme d'énergie cinétique des électrons.

L'Hamiltonien  $\widehat{H}$  du système donné par la relation (II-2) devient :

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}}{M} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}}{m} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{eZ_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.3})$$

$\nabla$ : représente l'opérateur gradient de la particule i.

$\vec{r}_i$ : La position des électrons

$\vec{R}_j$ : La position des noyaux

$Z_i, Z_j$ : sont les nombres atomiques des noyaux (i) et (j) respectivement.

$e$  : la charge de l'électron.

$m$  : la masse de l'électron.

$M$  : la masse du noyau.

$\epsilon_0$  : est la constante de permittivité du vide.

Il n'existe pas de solution analytique exacte de l'équation de Schrödinger. Pour trouver des états propres approximés acceptables, on a besoin de faire des approximations.

La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born Oppenheimer [3].

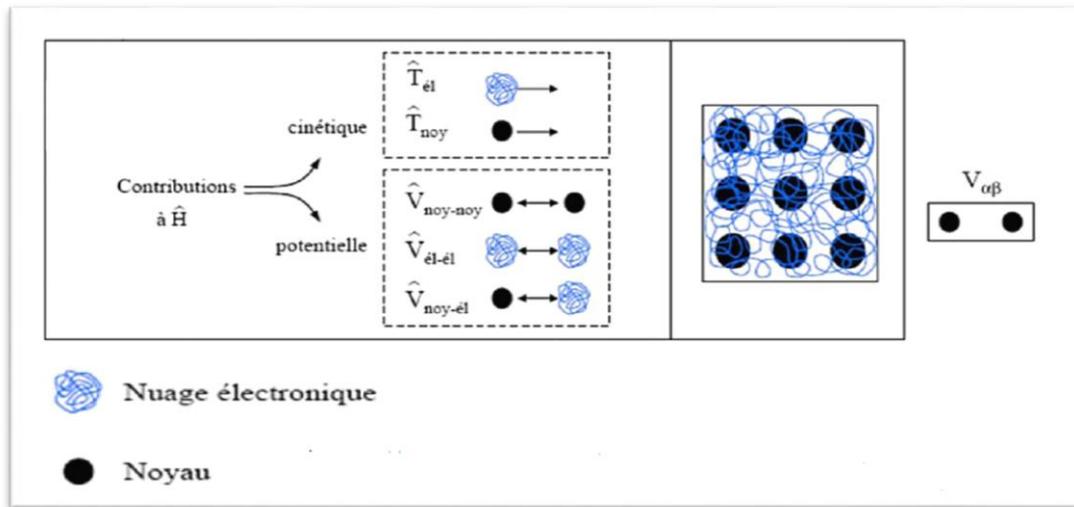


Figure. II.1 : Schéma électronique d'un système à 9 noyaux

## II.3 Approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger

### II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

en 1927, Max Born et Robert Oppenheimer [4] ont décrit une approximation qui consiste à négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est très grande par rapport à celle des électrons ce qui rend leur déplacement plus rapide que celui des noyaux atomiques. Par conséquent, l'énergie cinétique  $\hat{T}_n$  des noyaux sera négligée et l'énergie potentielle noyaux-noyaux  $\hat{V}_{n-n}$  devient une constante, elle est choisie comme la nouvelle origine des énergies. Alors, l'Hamiltonien électronique remplace l'Hamiltonien total, et s'exprime comme suit [5] :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \widehat{V}_{e-e} + \widehat{V}_{e-n} \quad (\text{II.4})$$

L'équation de Schrödinger devient :

$$\widehat{H}_e \psi = E_e \psi \quad (\text{II.5})$$

Malgré cette simplification de l'équation (II.1), sa résolution exacte reste toujours très difficile voire impossible. Donc il est nécessaire d'introduire d'autres approximations.

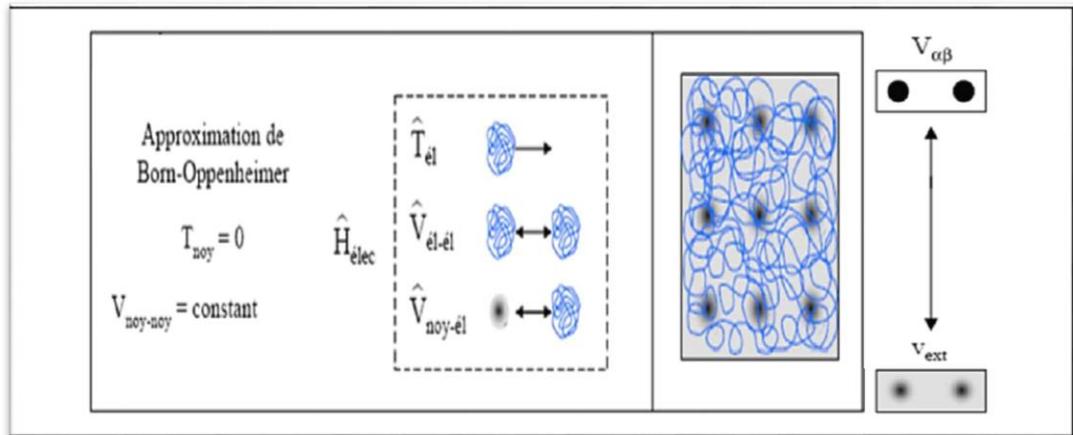


Figure.II.2 : Schéma électronique après l'approximation de Born-Oppenheimer

### II.3.2 Approximation de Hartree-Fock

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

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II. 6})$$

Cependant, les solutions de ce problème ne vérifient pas le principe de Pauli qui stipule que, comme les électrons sont des «fermions», la fonction d'onde doit changer de signe si nous échangeons les variables de deux électrons, Ce principe est équivalent à la déclaration que deux électrons ne peuvent pas occuper le même état électronique [4].

Contrairement à l'approche précédente, dans l'approximation de Hartree et Fock le principe de Pauli est respecté. Ici, on suppose que la fonction d'onde peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater qui s'écrit : [4-6].

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2) & \dots & \phi_1(\vec{r}_N) \\ \phi_2(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \phi_2(\vec{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_N(\vec{r}_1) & \phi_N(\vec{r}_2) & \dots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.7})$$

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

## **II.4 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)**

La DFT s'avère être une méthode plus moderne et probablement plus puissante, son histoire revient à la première trentaine du 20ème siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux postulats de Hohenberg et Kohn [7]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  au lieu de sa fonction d'onde.

### **II.4.1 Théorème de Hohenberg-Kohn**

En 1964, Pierre Hohenberg et Walter Kohn [8] ont donné une nouvelle reformule de la théorie de densité fonctionnelle proposée par Thomas et Fermi en développant une approche qui peut être appliquée pour tout système à plusieurs corps en interaction. Sa formulation est basée sur deux théorèmes.

#### **II.4.1.1 Premier postulat du théorème de Hohenberg-Kohn**

Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale  $E$  d'un système à l'état fondamental dans un potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  est une fonctionnelle unique de la densité d'électrons  $\rho(\mathbf{r})$ . Autrement dit, que la connaissance de la densité électronique suffit pour déterminer toutes les fonctions d'onde.

#### **II.4.1.2 Deuxième postulat de Hohenberg-Kohn**

Le 2ème théorème énonce que la valeur minimale de cette fonctionnelle c'est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui donne cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental et que tous les propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.8})$$

$\rho_0$ : La densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho](r) = F[\rho(r)] + \int V_{\text{ext}}(r) \rho(r) dr^3 \quad (\text{II. 9}) \quad -$$

La fonctionnelle  $F[\rho]$  est valable pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle  $F[\rho]$  est connue, alors il est facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Mais malheureusement, les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent aucune indication concernant la forme de  $F[\rho]$  [9]. Il est alors nécessaire de trouver des approximations suffisamment permettant de traiter ce problème [10].

#### **II.4.2 Equation de Kohn-Sham**

Le choix de Kohn et Sham [11] référer à un système fictif de  $N$  électrons sans interaction implique la résolution de  $N$  équations de Schrödinger mono électroniques. Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn et Sham, La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons :

$$\psi_i(r) = \sum C_{ij} \phi_j(r) \quad (\text{II. 10})$$

$\Phi_j(\mathbf{r})$  : sont les fonctions de base

$C_{ij}$  : sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Sa résolution pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent.

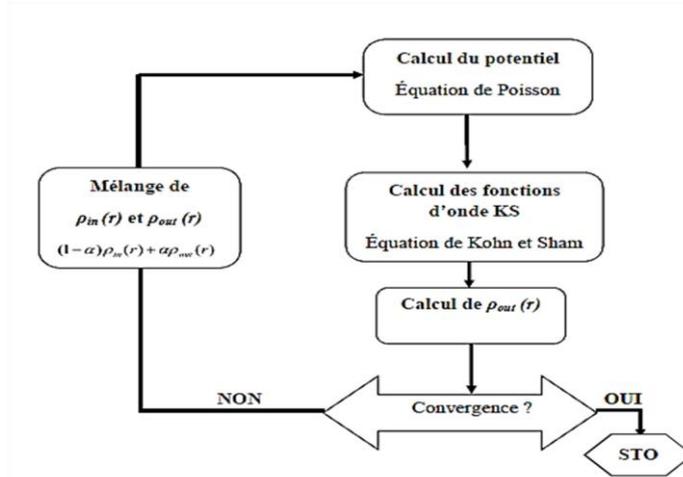


Figure II.3 : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

## II.5 Le traitement d'échange-corrélation

L'objectif principale de la DFT consiste à déterminer la fonctionnelle  $E[\rho]$  qui a été réduite à une fonctionnelle universelle  $F_{HK}[\rho]$  et finalement à une énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho]$ . Pour effectuer les calculs du terme d'échange et de corrélation, il est nécessaire de simplifier l'expression cette fonctionnelle en introduisant quelque. d'approximations qui permettent la résolution des équations de Kohn-Sham.

### II.5.1 Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'idée de la LDA [12] est de considérer l'énergie d'échange et de corrélation comme une quantité locale, définie en un point  $r$ , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point  $r$ . Ainsi, en un point  $r$  auquel correspond une densité  $\rho(\vec{r})$ , il sera associé un potentiel d'échange et de corrélation comparable à celui d'un gaz d'électrons de même densité  $\rho(\vec{r})$ . L'énergie d'échange et de corrélation totale  $E_{XC}$  s'exprime alors en fonction de l'énergie d'échange-corrélation par particule de  $\epsilon_{XC}^{LDA}$  la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (II.11)$$

$\epsilon_{XC}^{LDA}$  : Est l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons :

$$\epsilon_{XC}^{LDA}[\rho] = \epsilon_X^{LDA}[\rho] + \epsilon_C^{LDA}[\rho] \quad (II.12)$$

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

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\epsilon_X^{LDA}[\rho])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II.13})$$

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

### **II.5.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)**

L'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximations) GGA [13] est une approximation développée afin d'améliorer l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}$  de l'approximation de densité locale LDA. Elle consiste à introduire des termes en gradient  $\nabla\rho(r)$  et dans le but de prendre en considération l'inhomogénéité du système. Nous obtenons alors l'énergie d'échange et de corrélation par [14] :

$$[E_{xc}^{GGA}(\rho)] = \int \rho(r)f_{xc}[\rho(r),\nabla\rho(r)]d^3r \quad (\text{II.14})$$

$f_{xc}[\rho(r),\nabla\rho(r)]$  : est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité.

L'approximation GGA a été développée pour élever le niveau de la précision des calculs par rapport à l'approximation LDA à l'aide de certaines versions telles que Langreth et Perdew [15] ; Becke (B88) [16] ; Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE) [17] Wu et Cohen (WC-2006) [18] qui sont largement utilisées en physique du solide.

### **II.5.3 Les approximations LDA et GGA avec polarisation du spin**

Pour un système magnétique (couches « d » et « f » sont incomplètes), les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin : les densités électroniques de spin majoritaire  $\rho\uparrow$  et les densités électroniques de spin minoritaire  $\rho\downarrow$  où l'énergie d'échange et de corrélation est fonctionnelle de deux densités de spin haut et bas (spin up et spin down) et elle est définie de la manière suivante [19] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho\uparrow(r),\rho\downarrow(r)] = \int \rho(r)\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho\uparrow(r),\rho\downarrow(r)]d^3r \quad (\text{II.15})$$

$$E_{xc}^{LDA}[\rho\uparrow(r),\rho\downarrow(r)] = \int \rho(r)\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho\uparrow,\rho\downarrow,\nabla\rho\uparrow,\nabla\rho\downarrow(r)]d^3r \quad (\text{II.16})$$

Avec,  $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$  (II.17)

### II.5.4 L'approximation GGA-mBJ

GGA-mBJ est une approximation améliorée pour le calcul du gap énergétique par la modification du potentiel de Becke-Johnson. La fonctionnelle de Tran et Blaha notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA ou PBE (la version du GGA pour les solides). La forme de la version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson est comme suit :

$$V_{X,\sigma}^{mBJ}(r) = C_{X,\sigma}^{BJ}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II.18})$$

$\rho_{\sigma}$  La densité électronique 1

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}(r)|^2 \quad (\text{II.19})$$

$t_{\sigma}$ : La densité d'énergie cinétique.

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla \psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma} \quad (\text{II.20})$$

$V_{X,\sigma}^{mBJ}$ : Le potentiel de Becke –Roussel.

$$V_{X,\sigma}^{mBJ}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} (1 - e^{-X_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} X_{\sigma}(r) e^{X_{\sigma}(r)}) \quad (\text{II.21})$$

## II.6 Résolution des équations de Kohn-Sham par une méthode d'ondes planes

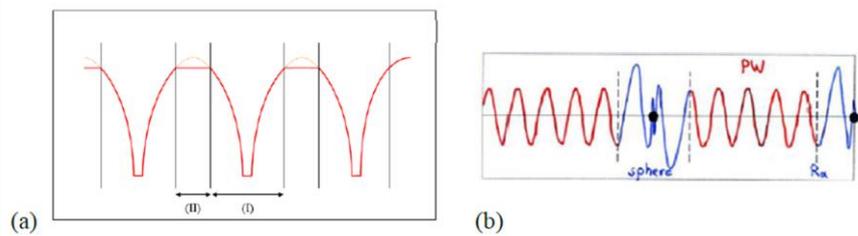
Une fois les fonctionnelles d'échange et corrélation sont connues, il est théoriquement possible de résoudre les équations de Kohn et Sham. Cependant la résolution d'un système constitué d'un nombre infini d'électrons qui circulent dans un potentiel effectif généré par un nombre infini de noyaux ou d'ions, est loin d'être évident. Il est donc indispensable de faire appel à des méthodes numériques complexes. La résolution des équations de Kohn et Sham se fait par plusieurs méthodes numériques. En effet, diverses méthodes sont utilisées pour déterminer la structure électronique des solides. Ces dernières

années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques, c'est-à-dire sans paramètres ajustés sur l'expérience. Ces méthodes sont dites de premiers principes car leurs calculs sont faits à partir des premières informations qu'on a sur les interactions entre les électrons et les noyaux des atomes qui constituent le solide. Parmi ces méthodes on trouve la LCAO [12], OPW [15], APW [14]...etc. Les méthodes qui ont permis de gagner beaucoup de temps de calcul, sont les méthodes linéarisées de Andersen [15] : Ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) et orbitales « Muffin-Tin » linéarisées (LMTO). La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [16].

## II.7 Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées

### II.7.1 Méthode des ondes planes augmentées APW

La méthode APW (Augmented Plane Wave), a été formulée par Slater, le potentiel et les fonctions d'ondes ont l'aspect d'une forme « Muffin-Tin » (MT) (figure II.3a), au voisinage du noyau atomique, et présentent aussi une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_\alpha$ , alors que dans l'espace éloigné restant du solide le potentiel peut être considéré constant. Ainsi, les électrons sont considérés libres, et seront décrits par des ondes planes, lorsqu'ils sont éloignés des noyaux, par contre les électrons seront décrits plus efficacement par des fonctions atomiques (figure II.3b), auprès du noyau, où ils auront le même comportement que dans un atome libre.

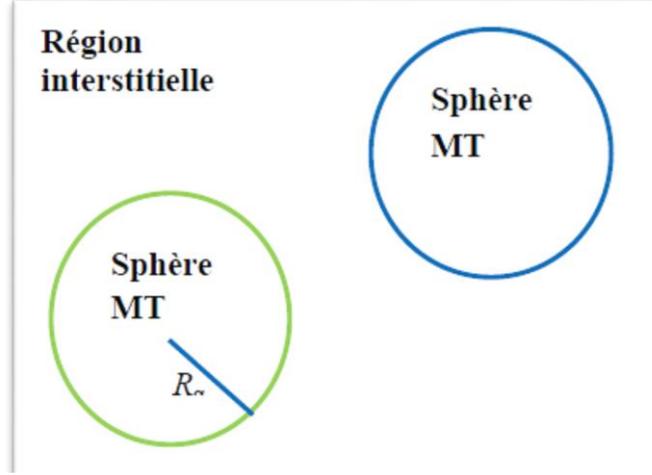


**Figure II.4** (a) : approximation Muffin-tin de la forme du potentiel

(b) : forme de la fonction d'onde dans les deux régions

En effet, le développement des fonctions d'ondes dans ce cas sera fait dans des bases différentes, selon les deux régions considérées qui divisent l'espace en deux régions :

solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT, et ondes planes dans la région interstitielle (Figure II.5).



**Figure III.5** : Potentiel « Muffin-Tin »

### II.7.3 Principe de la méthode LAPW

Les méthodes LAPW sont une amélioration des méthodes APW. Les fonctions de base utilisées dans la région interstitielle sont toujours des ondes planes, mais cette fois-ci, les fonctions de base à l'intérieur des sphères sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$  par rapport à l'énergie, multipliées par les harmoniques sphériques  $Y_{lm}(r)$ . Les fonctions sont définies exactement comme dans la méthode APW et les fonctions doivent satisfaire l'équation suivante [20] :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right) r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II. 22})$$

La fonction d'onde s'écrit ainsi :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{K} + \mathbf{G} \cdot \mathbf{r})} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II. 23})$$

$\mathbf{A}_{lm}$  : Sont des coefficients correspondant à la fonction  $U_l(r)$ .

$\mathbf{B}_{lm}$  : Sont des coefficients correspondant à la fonction  $\dot{U}_l(r)$

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

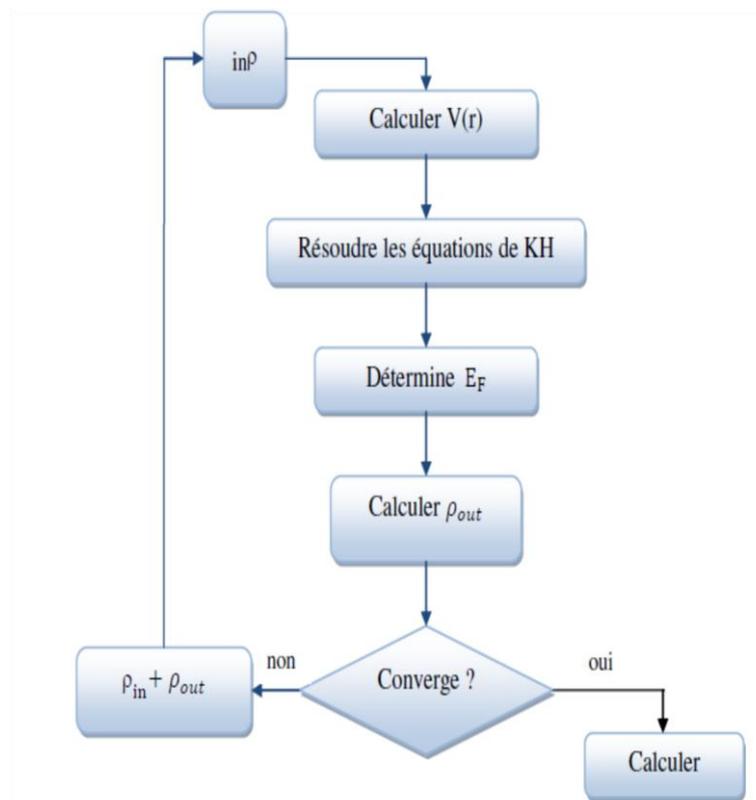
$$U_1(E, r) = U_1(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_1(E_l, r) + O((E - E_l))^2 \quad (\text{II. 24})$$

$(E - E_l)^2$  : est l'erreur quadratique énergétique

La méthode APW reproduit correctement les fonctions d'onde. Le passage vers la méthode LAPW introduit des erreurs de l'ordre de  $(E-E_l)^2$  sur la fonction d'onde et des erreurs de l'ordre de  $(E-E_l)^4$  sur l'énergie de bande. Les ondes planes linéairement augmentées LAPW forment une bonne base et tous les bandes de valences peut être traité dans une seule fenêtre d'énergie [21]

### III.7.3 Concept de la méthode FP-LAPW

La méthode LAPW utilisée avec un potentiel complet, donne naissance à La méthode FP-LAPW, qui résulte d'une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW), élaborée par Slater [22].



**Figure II.6** : Calcul self consistant de la fonctionnelle de densité [23]

## II.8 Code Wien2K

Dans cette étude, le programme WIEN2k utilisé, a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Le code a été distribué pour la première fois en 1990 [24] dont Les versions sont suivantes Wien93, Wien97 et Wien2k [25]. Le programme a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [26,27], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [28], les oxydes non ferromagnétiques [29] et même les molécules [23]. Le code WIEN2k est constitué de différents programmes indépendants, liés par le C-SHEL SCRIPT, 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-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (structure de bandes, densité d'état, densité de charges,...etc.) sont alors déterminées.

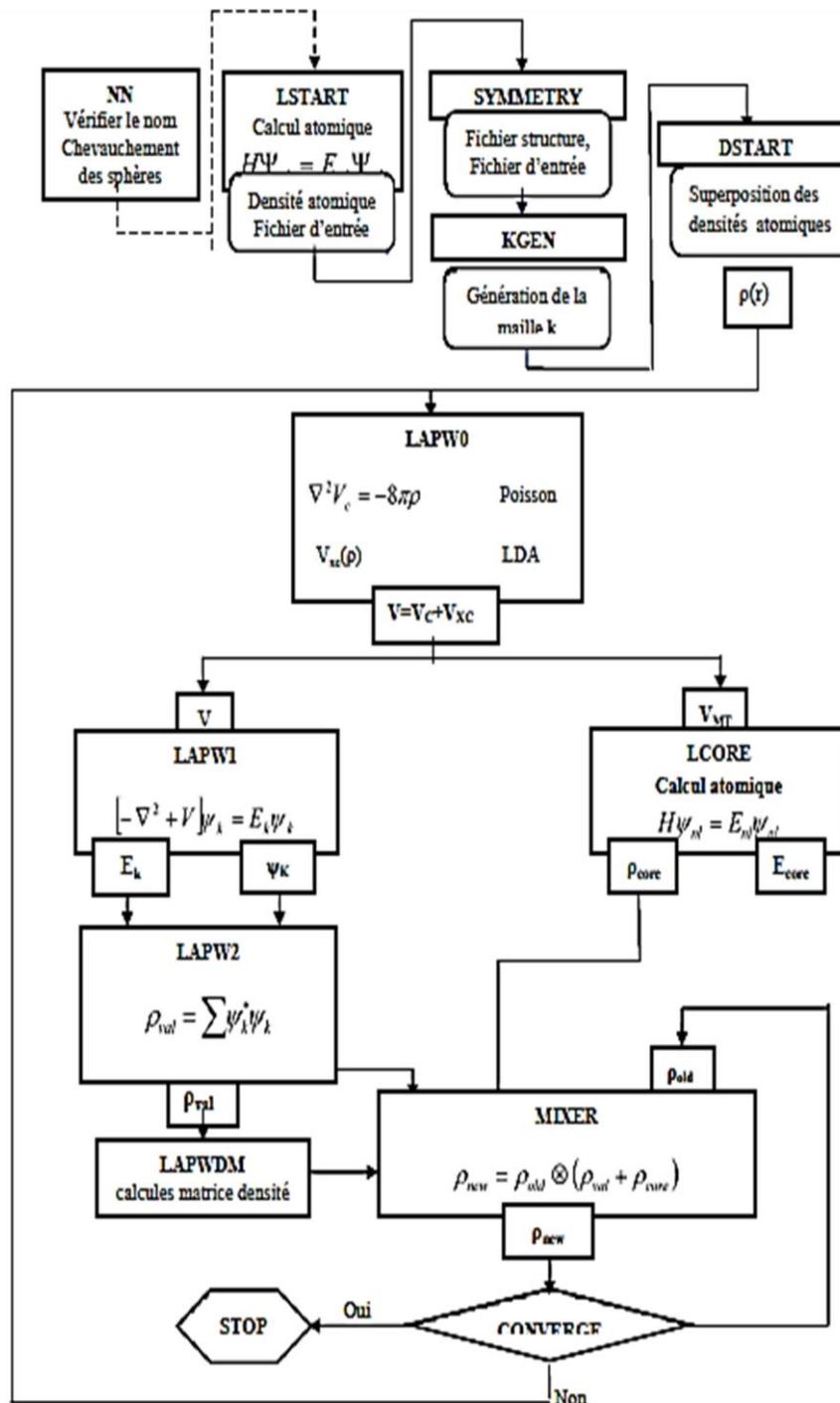


Figure II.7 : Vue globale sur l'organigramme du code Wien2k

## **II.1 Conclusion**

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

## Référence

- [1] T.Belaroussi.Etude des propriétés optoélectroniques et thermiques des anti-pérovskites, Université de USTO-MB, Thèse de doctora(2011), p1289.
- [2] E.Shrodinger, The Energy- impulse Hypothesis of Material Waves », Ann. Phys.i (Leipzig) 82: 265, (1927).
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, —Zur Quantentheorie der Molekeln, Ann. Phys. 87 (1927), 457-484.
- [4] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, 457, (1927).
- [5] P. Kiréev, La physique des semi-conducteur Livre 2 édition, édition Mir Moscou (1975)
- [6] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [7] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, (1930) 376.
- [8] p.Hohenberg and W.Kohn, phys.Rev.B, 136,864 (1964).
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev.A. 140, 1133 (1965).
- [10] R. Arras, « Structure électronique au voisinage des défauts de la magnétite et des interfaces Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO(001) », Université Toulouse III-Paul Sabatier, Thèse Doctorat, (2010), p 362.
- [11] BENYETTOU, S., Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages semi-conducteurs, 2016, Université Mohamed Khider-Biskra
- [12] Kohn,W. and L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Physical Review, 1965. 140(4A): p. A1133-A1138.
- [13] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof 'Generalized Gradient Approximation Made Simple' Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [14] J.A.White and D.M.Bird, Phys.Rev, B50, pp. 4954-4957 (1994).
- [15] D.C Langereth J.P Perdew, Phys.Rev.B.21, 5469(1980)
- [16] A.D. Becke, Phys. Rev. A, 38, 3098 (1989).
- [17] J. P. Perdew, K. Burke, M. Emzerhof, Phys. Rev. Lett. 79, 1396 (1997).
- [18] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73, 235116, (2006).
- [19] S. Lardjane, Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué : ZnO dopé au cobalt, thèse de doctorat, université de Tlemcen (2013).
- [20] F. Tran and P.Blaha, phys Rev.lett 102.226401(2009).

- [21] Emilie. BRUYER, Propriétés structurales, électroniques et ferroélectriques de systèmes  $\text{Ln}_2\text{Ti}$  (Ln =lanthanides) et d'hétérostructures  $\text{SrTiO}_2/\text{BiFeO}_3$ , Thèse de doctorat, UNIVERSITE D'ARTOIS. D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991). Phys. Rev. B, 1991. 43: p. 6388.
- [22] J.C Slater, *Advances In Quantum Chemistry* 1,35
- [23] B.kohler.P .Ruggerone S Wilke and M.Scheffler, *Phys.Rev.lett* 74,1387 (1995)
- [24] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59, 399 (1990).
- [25] K. Schwarz and P. Blaha, *Comput. Mater. Sci.* 28, 259 (2003).
- [26] P. Blaha and K. Schwarz, *Hyperf. Interact.* 52, 153 (1989).
- [27] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* 75, 3545 (1995).
- [28] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 42, 2051 (1990).
- [29] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *Am. Mineralogist* 81, 545 (1996).

### **III.1 Introduction**

Vue leur importance technologique, les alliages Heusler ont attiré un intérêt de plus en plus croissant dans la recherche ces dernières années. Ils ont des propriétés remarquables et des applications multiples telles que la magnétorésistance géante (GMR), le stockage et la transmission de l'information. Le développement de nouveaux matériaux et la compréhension de leurs propriétés physiques sont au cœur des progrès technologiques et scientifiques.

L'objectif principal de ce travail est de mieux comprendre les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques du composé  $\text{Na}_2\text{MgSi}$ , par le biais de la modélisation et de la simulation.

## **II.2 Matériau étudié et détails de calcul**

### **III.2.1 Structure cristalline**

Les alliages Heusler avec la formule  $\text{X}_2\text{YZ}$ , où X et Y sont des métaux de transitions, et Z est un élément appartenant aux colonnes (III, IV et V) du tableau périodique, se cristallisent dans la structure cubique  $L2_1$  qui appartient au groupe d'espace **Fm-3m (n° 225)** (prototype  **$\text{Cu}_2\text{MnAl}$** ) [1,2], sinon ils cristallisent dans la structure cubique inverse  $\text{XA}$  de type-Hg<sub>2</sub>CuTi avec le groupe d'espace **F-43m (n° 216)**.

Cependant, il existe une nouvelle classe d'alliages full Heusler, notamment ceux qui excluent les métaux de transition et qui incluent les métaux alcalins (Li, Na, Cs) et les éléments alcalino-terreux (Ba, Mg, Sr et Ca). Ces éléments possèdent l'orbitale d vide est communément appelée  $d^0$  Full Heusler.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés fondamentales et du composé  $\text{Na}_2\text{MgSi}$ .

### **III.2.2 Détails de calcul**

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

Les fonctions de base, les densités électroniques, ainsi que les potentiels sont développés en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans les sphères atomiques, et en série de Fourier dans les régions interstitielles. Le

paramètre  $R_{MT} * K_{max}$  est choisi égale à 9, où  $R_{MT}$  est le plus petit rayon muffin-tin de la sphère et  $K_{max}$  est le module maximal de vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin est réalisée avec 2000 k-points basés sur un maillage de  $14 \times 14 \times 14$ .

La valeur du rayon  $R_{MT}$  utilisé est égale à 2.0 pour Na, Mg et Si. Le processus des itérations self-consistant est répété jusqu'à l'énergie de convergence inférieure ou égale à la valeur de  $10^{-4}$  Ry, l'énergie de séparation des états de cœur et des états de valence est basée sur -6.0 Ry.

### III.3 Etude des propriétés structurales :

La détermination des propriétés structurales d'un matériau donné constitue le premier pas vers le calcul de ces propriétés physiques et chimiques.

Dans le but de déterminer la phase la plus stable, l'énergie totale a été minimisée en fonction du volume pour chaque structure  $L2_1$  et XA et pour les deux cas ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM). Les courbes représentant la variation de l'énergie en fonction du volume pour le composé  $Na_2MgSi$  sont tracés sur la figure III-1. Par conséquent, la structure de type  $Hg_2CuTi$  est énergétiquement plus favorable que la structure de type  $Cu_2MnAl$ . En plus, les courbes des états FM et NM coïncident complètement les unes avec les autres [3] montrant le caractère non magnétique de ce composé.

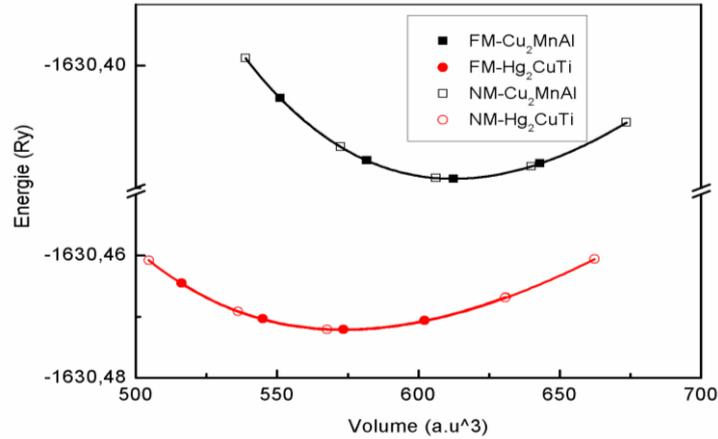
La courbe de la phase non magnétique de type  $Hg_2CuTi$  a été ajusté à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [4] donnée par la formule :

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

$E_0$  et  $V_0$  sont l'énergie et le volume d'équilibre,  $B$  et  $B'$  sont le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression.

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

Les paramètres structuraux d'équilibre, y compris le paramètre de réseau, le module de masse et sa dérivée sont répertoriés dans le tableau III 1



**Figure III.1 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé Na<sub>2</sub>MgSi avec des structures de type Hg<sub>2</sub>CuTi et Cu<sub>2</sub>MnAl dans les états ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM)

**Tableau III.1 :** Paramètres structuraux d'équilibre du composé Na<sub>2</sub>MgSi dans la structure de type Hg<sub>2</sub>CuTi.

Composés	Na <sub>2</sub> MgSi	Li <sub>2</sub> NaBi (LDA) [5]	Li <sub>2</sub> NaBi (GGA) [5]
a (Å)	6.9797	6.909	7.016
B(Gpa)	31.6295	27.34	25.36
B'	4.3272	3.86	-
E <sub>0</sub> (eV)	-1630.4721	-	-

Nous avons comparé nos résultats dans le tableau III.1 avec d'autres travaux théoriques de la même famille [5] effectués à l'aide de la méthode d'onde plane augmentée linéaire à potentiel complet (FP-LAPW), où les effets d'échange et de corrélation sont traités à la fois en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation généralisée du gradient (GGA). Les résultats obtenus restent en bon accord avec cette étude théorique. Sur cette base, tous les autres calculs sur les propriétés élastiques, électroniques et optiques de Na<sub>2</sub>MgSi ont été effectués dans la structure de type Hg<sub>2</sub>CuTi avec me paramètre de maille optimisé.

### III.4 Etude des propriétés élastiques et mécaniques

La réponse d'un cristal aux forces externes appliquées est déterminée par les constantes élastiques ; par conséquent, les constantes élastiques fournissent des informations importantes sur les propriétés mécaniques des matériaux. Par exemple, la stabilité structurale, le caractère anisotrope et les propriétés des liaisons. Les constantes élastiques  $C_{ij}$  sont déterminées en calculant l'énergie totale en fonction de la déformation en utilisant la méthode de Mehl [6]. Dans les cristaux cubiques, trois constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  sont déterminées en utilisant des distorsions de réseau appropriées.

Pour le calcul du module  $C_{11}-C_{12}$  nous avons utilisé le tenseur de déformation orthorhombique en maintenant le volume conservé.

$$\bar{\epsilon} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{pmatrix} \quad (III.3)$$

Où  $\delta$  est la déformation appliquée

L'application de cette déformation modifie l'énergie totale de sa valeur sans contrainte à :

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

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

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

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (III.5)$$

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

$$\bar{\epsilon} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{pmatrix} \quad (III.6)$$

L'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2}C_{44}V\delta^2 + 0[\delta^4] \quad (III.7)$$

Pour le système cubique, Les constantes élastiques  $C_{ij}$  doivent satisfaire les critères de stabilité suivants

$$C_{11} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{44} > 0 \quad (III.8)$$

A partir des résultats du tableau III.2, nous pouvons tirer les conclusions :

- les constantes élastiques sont positives et vérifient les conditions requises de stabilité. Par conséquent, la stabilité mécanique dans la structure de type  $Hg_2CuTi$  de l'alliage  $Na_2MgSi$  est confirmée.
- La valeur du module de compressibilité dérivée des constantes élastiques à pression nulle est très proche de la valeur calculée à partir de l'équation d'état de Birch-Murnaghan indiquant la fiabilité de la méthode théorique.
- $C_{11} > C_{44}$ , ce qui indique une résistance plus élevée à la déformation unidirectionnelle par rapport à la déformation par cisaillement.

Nous avons constaté que les valeurs des constantes élastiques  $C_{ij}$  de notre matériau sont similaires et en bon accord avec les travaux théoriques de Kalarasse et al pour les alliages  $Li_2NaSb$  [7]

Le module de cisaillement ( $G$ ), le module de Young ( $E$ ), le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) et le facteur d'anisotropie élastique ( $A$ ) sont calculés à partir des valeurs  $C_{ij}$  calculées, en utilisant l'approximation de Voigt – Reuss – Hill.

Ces constantes mécaniques sont calculées en utilisant les relations suivantes :

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (III.9)$$

$$\text{Où } G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \text{ et } G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{(4C_{44} + 3(C_{11} + C_{12}))} \quad (III - 10)$$

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{III.11})$$

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

$$A = 2 \frac{C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad (\text{III.13})$$

**Tableau III.2 :** Valeurs calculées des constantes élastiques  $C_{ij}$  (GPa), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), le module de Young E (GPa), le coefficient de poisson  $\nu$  et le coefficient d'anisotropie A de l'alliage  $\text{Na}_2\text{MgSi}$

	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	B	G	E	$\nu$	A	B/G
$\text{Na}_2\text{MgSi}$	53.06	22.28	37.54	32.54	28.68	66.50	0.16	2.44	1.10
$\text{Li}_2\text{NaSb}$ [7]	52.89	20.74	39.78	31.46	27.66	41.21	0.28	2.47	1.14

A partir des valeurs calculées des paramètres ci-dessus, on peut conclure que : le rapport de Pugh B/G, utilisé pour prédire le caractère fragile ( $B/G < 1,75$ ) ou ductile ( $B/G > 1,75$ ), est d'environ 1.10, donc l'alliage  $\text{Na}_2\text{MgSi}$  révèle la nature fragile. Ce comportement est confirmé par la pression de Cauchy ( $C_P = C_{12} - C_{44}$ ). Car le caractère fragile apparaît, lorsque  $C_P < 0$ , ce qui est clairement le cas dans notre situation.

La valeur obtenue du coefficient de Poisson ( $\nu$ ) égale à 0,159, confirme à nouveau le résultat obtenu à partir du rapport de Pugh et de la pression de Cauchy. Le coefficient de Poisson pour les matériaux fragiles est inférieur à 0,26. Le coefficient de Poisson renseigne également sur la nature des liaisons dans un matériau cristallin. Il est généralement de l'ordre de 0,25 pour les matériaux ioniques et de 0,1 pour les matériaux covalents. La valeur calculée de  $\nu$  indique que le composé  $\text{Na}_2\text{MgSi}$  présente un caractère covalent.

Le module de Young E mesure la rigidité d'un composé. Nous avons remarqué que la valeur du module de Young de  $\text{Na}_2\text{MgSi}$  est plus grande que les valeurs obtenus pour  $\text{Li}_2\text{NaX}$  (Sb et Bi), indiquant que notre composé étudié est plus rigide.

Le facteur d'anisotropie A joué un rôle important en sciences de l'ingénieur. Il est utilisé pour quantifier l'anisotropie d'un cristal cubique. Si A est égal à 1.0, le cristal est élastiquement isotrope, tandis que toute valeur autre que 1 indique le caractère d'anisotropie. La valeur calculée de A de l'alliage  $\text{Na}_2\text{MgSi}$  suggère que ce composé est anisotrope.

### III.5 Etude des propriétés électroniques

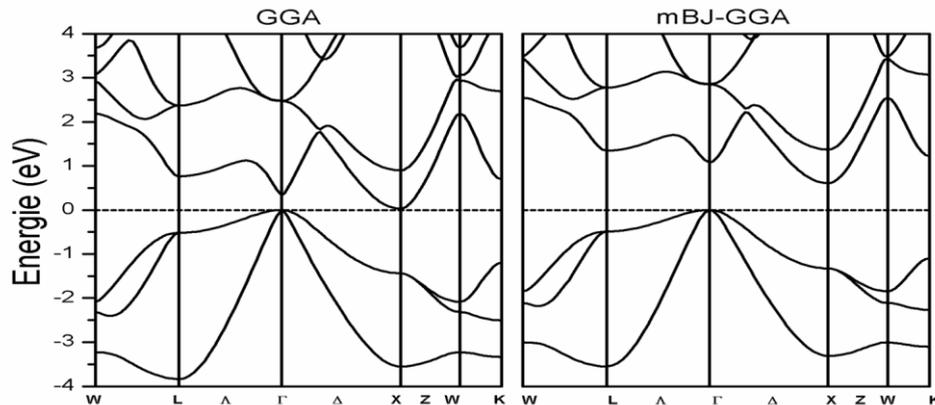
La relation de dispersion  $E(k)$  présente une propriété très importante dans le cas des matériaux solides. Une des raisons les plus importantes pour calculer la structure de bandes électroniques est de déterminer la bande interdite (le gap d'énergie), car cela peut donner une idée sur les utilisations potentielles pour des applications de différents dispositifs.

En utilisant la constante de réseau d'équilibre de la structure stable de l'alliage  $\text{Na}_2\text{MgSi}$ , l'approximation du gradient généralisé (GGA) et le potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié (mBJ) ont été appliqués pour étudier ces propriétés électroniques.

#### III.5.1 Structure de bande

La structure de bandes calculée utilisant à la fois les approches GGA et mBJ-GGA de l'alliage  $\text{Na}_2\text{MgSi}$  sont tracées sur la figure III.2.

La structure de bandes permet d'avoir une visibilité sur l'occupation énergétique des électrons dans un cristal et donc de délimiter avec une grande précision les bandes d'énergie autorisées et par conséquent de déterminer la nature du matériau étudié (isolant, conducteur et semi-conducteur). Il est bien connu que l'approximation GGA sous-estime généralement la bande interdite, tandis que l'approximation mBJ donne de meilleurs résultats plus près de l'expérience.



**Figure III.2 :** Structures de bandes pour le composé  $\text{Na}_2\text{MgSi}$  utilisant les approximations GGA-PBE et mBJ-GGA. Le niveau de Fermi est indiqué par la ligne pointillée horizontale correspondant à une énergie nulle (0 eV)

Comme on peut le voir la figure III.2, les deux approximations donnent un tracé de structure de bandes similaire.

La structure de bandes électronique de l'alliage Na<sub>2</sub>MgSi présente un comportement semi-conducteur avec une bande interdite indirecte ( $\Gamma - X$ ) de 0.033 avec l'approximation GGA eV et 0.609 eV avec l'approximation mBJ-GGA.

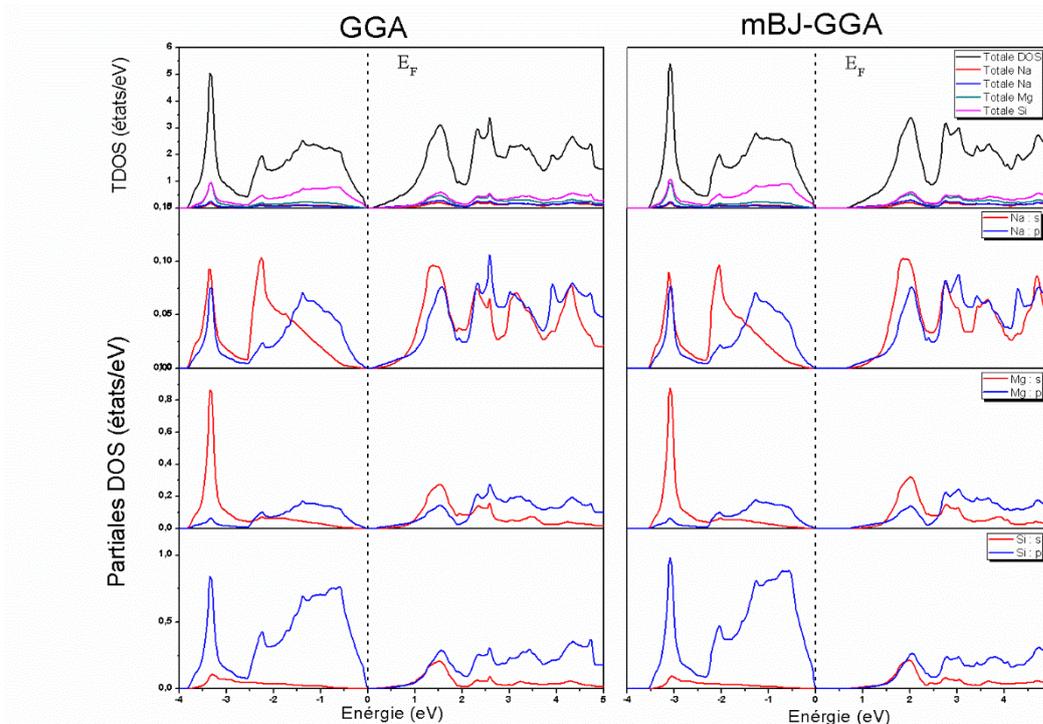
### III.5.2 Densité d'états électronique (DOS) :

Pour mieux comprendre la structure de bande, il est aussi intéressant de déterminer les densités d'états totales et partielles afin de savoir quel type d'hybridation et quels états sont responsable de la liaison.

Sur les figures III.3 nous avons tracés les courbes des densités d'état totales (TDOS) et partielles (PDOS) de l'alliage Na<sub>2</sub>MgSi étudié dans la configuration obtenues via les approches GGA et mBJ-GGA.

Nous constatons que la densité d'états obtenue avec l'approximation GGA-PBE est quasi similaire à celle obtenue avec l'approximation mBJ-GGA, ce qui indique que les deux approximations ont le même effet. La seule différence apparait au niveau des valeurs numériques du gap.

Les densités d'états totales TDOS obtenus par les approches GGA et GGA-mBJ, sont en meilleur accord avec les résultats tirés des structures de bande.



**Figure III.3 :** densités d'état totales (TDOS) et partielles (PDOS) de l'alliage Na<sub>2</sub>MgSi via les approches GGA et mBJ-GGA

On peut déduire de la figure III.3 que le haut des bandes de valence juste au-dessous du niveau de Fermi est fortement dominée par les états 3p de l'atome Si avec une faible contribution des états 2p des atomes Mg et Na. Alors qu'au-dessus du niveau de Fermi, la bande de conduction est prédominée par les états 3s et 3p de l'atome Si et les états Mg-3s.

### III.6 Propriétés optiques

L'interaction de la lumière avec un solide est décrite par les propriétés optiques macroscopiques qui peuvent fournir des informations essentielles pour ses applications dans divers domaines de la recherche photovoltaïque.

Les propriétés optiques (indice de réfraction, réflectivité, spectres de perte d'énergie, conductivité optique et absorption optique) sont déterminées à partir de la fonction diélectrique complexe  $\varepsilon(\omega)$  qui représente la réponse linéaire de la matière à un rayonnement électromagnétique incident de différentes fréquences. Cette fonction est donnée par [8]

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III.14})$$

où  $\varepsilon_1(\omega)$  la partie réelle et  $\varepsilon_2(\omega)$  la partie imaginaire de la fonction diélectrique, et elles sont liées par les relations de Kramers-Kronig [9].

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 + \omega^2} \quad (\text{III.15})$$

Les propriétés optiques de Na<sub>2</sub>MgSi calculées par les deux approches GGA et GGA-mBJ sont discutées uniquement en termes de la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe.

#### III.6.1 La fonction diélectrique

La partie réelle détermine la dispersion d'énergie due à la partie incidente tandis que la partie imaginaire indique l'énergie absorbée par le matériau.

Nous avons représenté sur la figure III.4, la variation de la partie réelle de la fonction diélectrique  $\varepsilon_1(\omega)$  en fonction de l'énergie des photons dans la plage 0–14 eV. On constate qu'avec l'application de l'approximation mBJ-GGA les pics se déplacent vers les énergies supérieures.

La quantité la plus importante est la limite statique  $\varepsilon_1(0)$ . Cette valeur limite de la partie réelle de la fonction diélectrique complexe qui correspond à une fréquence d'irradiation proche de zéro et qui est appelée constante diélectrique statique.  $\varepsilon_1(0)$  dépend fortement de la bande interdite du semi-conducteur et peut être calculée à l'aide du modèle de Penn [10] :

$$\varepsilon_1(0) = \left( \frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2 + 1 \quad (\text{III.16})$$

Ici,  $\omega_p$  et  $E_g$  sont respectivement la fréquence du plasma et l'énergie de la bande interdite.

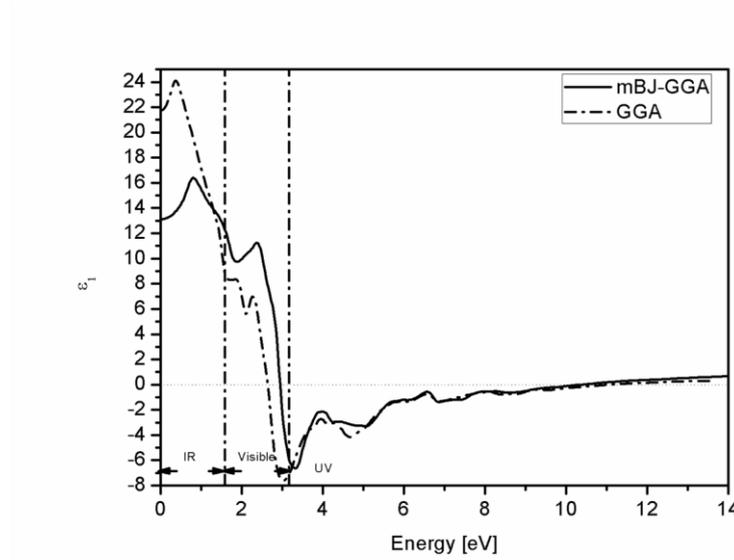
Ainsi, plus la valeur de  $\varepsilon_1(0)$  est grande, plus la bande interdite n'est petite. Dans l'approximation GGA  $\varepsilon_1(0) = 21.73$  et l'approximation GGA-mBJ  $\varepsilon_1(0) = 13.12$ , ce qui correspond bien aux résultats des propriétés électroniques, car la bande interdite calculée est la plus élevée pour GGA-mBJ.

Cependant, à basse énergie entre 0 et 2.9 eV (0 et 2.6 eV) dans l'approximation GGA (mBJ-GGA),  $\varepsilon_1(\omega)$  est positif, donc les photons se propagent à travers le matériau tandis qu'à l'intervalle 2.9 et 11.1 eV,  $\varepsilon_1(\omega)$  est négatif et l'absorption et la réflectivité des ondes électromagnétiques deviennent plus significatif. La région dont  $\varepsilon_1(\omega)$  montre une légère augmentation est stabilisée près de zéro à des énergies supérieures à 11.1 eV le matériau devient transparent.

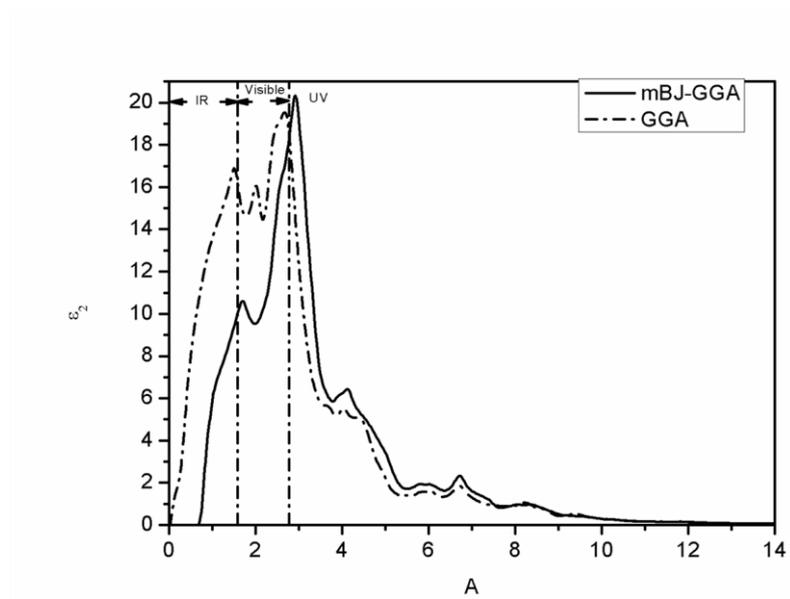
Nous constatons de la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\varepsilon_2(\omega)$  représentée sur la figure III.5 que le seuil d'absorption commence aux énergies 0.028 eV et 0.59 eV pour les approximations GGA et mBJ-GGA, respectivement. Ces énergies indiquent la transition des électrons de la band de valence la plus élevée vers la band de conduction la plus basse. Ces énergies correspondent bien aux gaps déterminés à travers la structure de band.

Après ce point critique, plusieurs pics correspondant à des transitions électroniques entre des niveaux de valence occupés et des niveaux de conduction inoccupés sont détectés.

Les pics des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique se produisent dans les régions infrarouge et visible. Par conséquent, cet alliage présente une potentielle utilisation dans des filtres optiques.



**Figure III.4 :** La variation de la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon du composé  $Na_2MgSi$  calculée par les deux approches GGA et GGA-mBJ



**Figure III.5 :** La variation de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon du composé  $Na_2MgSi$  calculée par les deux approches GGA et GGA-mBJ

### **III.6 Conclusion :**

Ce chapitre nous a permis de mieux appréhender les aspects structuraux, élastiques, électroniques et optiques du matériau  $\text{Na}_2\text{MgSi}$  appartenant à la famille des alliages Full-Heusler.

- ✓ L'optimisation de l'énergie totale du composé  $\text{Na}_2\text{MgSi}$  en fonction du volume, nous a permis d'affirmer que la structure de type  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  l'état non-magnétique (NM) est énergétiquement plus favorable.
- ✓ les constantes élastiques sont positives et vérifient les conditions requises de stabilité. Par conséquent, la stabilité mécanique dans la structure de type  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  de l'alliage  $\text{Na}_2\text{MgSi}$  est confirmée.
- ✓ La valeur du module de compressibilité dérivée des constantes élastiques à pression nulle est très proche de la valeur calculée à partir de l'équation d'état de Birch-Murnaghan indiquant la fiabilité de la méthode théorique.
- ✓ Les valeurs calculées du rapport de Pugh  $B/G$ , la pression de Cauchy ( $C_P = C_{12} - C_{44}$ ) et le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) révèlent la nature fragile du composé étudié.
- ✓ La structure de bandes électronique de l'alliage  $\text{Na}_2\text{MgSi}$  présente un comportement semi-conducteur avec une bande interdite indirecte ( $\Gamma - X$ ) de 0.033 eV avec l'approximation GGA et 0.609 eV avec l'approximation mBJ-GGA.
- ✓ Nous avons constaté à partir des courbes des densités d'état totales (TDOS) et partielles (PDOS) calculées par les deux approximations, que le haut des bandes de valence juste au-dessous du niveau de Fermi est fortement dominée par les états 3p de l'atome Si avec une faible contribution des états 2p des atomes Mg et Na. Alors qu'au-dessus du niveau de Fermi, la bande de conduction est prédominée par les états 3s et 3p de l'atome Si et les états Mg-3s.
- ✓ L'étude des propriétés optiques en terme de la fonction diélectrique, nous a permis de déduire que la valeur de  $\epsilon_1(0)$  dans l'approximation GGA est 231.73 et de 13.12 dans l'approximation GGA-mBJ, ce qui correspond bien aux résultats des propriétés électroniques
- ✓ le seuil d'absorption commence aux énergies 0.028 eV et 0.59 eV pour les approximations GGA et mBJ-GGA, respectivement. Ces énergies correspondent bien aux gaps déterminés à travers la structure de bands.

- ✓ Les pics des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique se produisent dans les régions infrarouge et visible. Par conséquent, cet alliage présente une potentielle utilisation dans des filtres optiques.

**Référence**

- [1] M. Belkhouane et al Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 377, 211 (2015).
- [2] F. Dahmane et al Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 407, 167 (2016).
- [3] A. Eftekhari and F. Ahmadian, J. Korean Phys. Soc, 73(9), 1370 (2018)],
- [4] F.D.Murnaghan, Proc.Natl .Acad Sci.USA, 30, 5390(1944).
- [5] Kalarasse L, Banneker B and Klarasse F, Comput. Mater. Sci. 50 2280 (2011)
- [6] Mehl, M.J:Phys.Rev .B47, 2493 (1993)
- [7] Kalarasse L, Bennecer B and Klarasse F, Comput. Mater. Sci. 50 2280 (2011)].
- [8] M. Sahnoun, M. Zbiri, C. Daul, R. Khenata, H. Baltache, M. Driz, Mater. Chem. Phys. 91 (2005) 185. [37] R.d.L. Kronig, Josa 12 (1926) 547]:
- [9] [D.C. Hutchings, M. Sheik-Bahae, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland, Opt. Quant. Electron. 24 (1992) 1e30.].
- [10] D. Penn, Phys. Rev. 128 (1962) 2093–2097]:

## CONCLUSION GENERALE

La compréhension des alliages Heusler est un domaine de recherche très vaste, elle est l'objectif de nombreuse des investigations aux cours de ces dernières années

Notre démarche a été guidée par un objectif, qui se résume dans la détermination de différentes propriétés physiques du composé  $\text{Na}_2\text{MgSi}$ . Nous avons commencé par les propriétés structurales en calculant le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée. Ensuite, on a attaqué les propriétés électroniques en traçant les schémas de bandes et les densités d'états totales et partiels. Cette partie a été suivie par l'étude des propriétés élastiques où nous avons déterminé les constantes et les modules élastiques ainsi que les propriétés mécanique. Nous avons achevé cette étude par les propriétés optiques.

L'outil employé pour effectuer cette étude est la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange-corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA), et l'approximation du gradient généralisé plus le potentiel Becke Johnson modifié (GGA + mBJ), qui ont été très efficaces pour donner suffisamment de précision, sur la largeur des bandes.

En premier lieu, on a défini l'arrangement correct des positions atomiques dans le cristal. La structure de type  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  non-magnétique du composé  $\text{Na}_2\text{MgSi}$ , s'avère être énergétiquement la plus stable et favorable.

- ✓ les constantes élastiques sont positives et vérifient les conditions requises de stabilité. Par conséquent, la stabilité mécanique dans la structure de type  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  de l'alliage  $\text{Na}_2\text{MgSi}$  est confirmée.
- ✓ La valeur du module de compressibilité dérivée des constantes élastiques à pression nulle est très proche de la valeur calculée à partir de l'équation d'état de Birch-Murnaghan indiquant la fiabilité de la méthode théorique.
- ✓ Les valeurs calculées du rapport de Pugh  $B/G$ , la pression de Cauchy ( $C_P = C_{12} - C_{44}$ ) et le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) révèlent la nature fragile du composé étudié.
- ✓ D'après les propriétés électroniques, les résultats montrent que l'alliage  $\text{Na}_2\text{MgSi}$  a un comportement semi-conducteur avec une bande interdite indirecte ( $\Gamma - X$ ) de 0.033 eV avec l'approximation GGA. Suivant l'approximation mBJ, l'approximation la plus indiquée pour le calcul du gap, la valeur de la bande interdite est de 0.609 eV.

## *Conclusion générale*

- ✓ Nous avons constaté à partir des courbes des densités d'état totales (TDOS) et partielles (PDOS) calculées par les deux approximations, que le haut des bandes de valence juste au dessous du niveau de Fermi est fortement dominée par les états 3p de l'atome Si avec une faible contribution des états 2p des atomes Mg et Na. Alors qu'au-dessus du niveau de Fermi, la bande de conduction est prédominé par les états 3s et 3p de l'atome Si et les états Mg-3s.
- ✓ L'étude des propriétés optiques en terme de la fonction diélectrique, nous a permis de déduire que la valeur de  $\epsilon_1(0)$  dans l'approximation GGA est 231.73 et de 13.12 dans l'approximation GGA-mBJ, ce qui correspond bien aux résultats des propriétés électroniques
- ✓ le seuil d'absorption commence aux énergies 0.028 eV et 0.59 eV pour les approximations GGA et mBJ-GGA, respectivement. Ces énergies correspondent bien aux gaps déterminés à travers la structure de bands.
- ✓ Les pics des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique se produisent dans les régions infrarouge et visible. Par conséquent, cet alliage présente une potentielle utilisation dans des filtres optiques.

À notre connaissance, aucune étude sur les propriétés structurales et physiques de l'alliage  $\text{Na}_2\text{MgSi}$  n'est disponible dans la littérature. Il serait donc avantageux de vérifier expérimentalement nos résultats prévus.