



Department of Process Engineering

Ref :...../U.M/F.S.T/2024

قسم هندسة الطرائق

رقم :..... / ج.م.ك.ع.ت//2024

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : **GÉNIE DES PROCÉDÉS**

Option : **GÉNIE DES PROCÉDÉS DES MATÉRIAUX**

THÈME

Etude ab-initio des propriétés physiques et magnétiques du matériau inverse heusler Zr_2IrGa .

Présenté par

1- KREIRI IMANE

Soutenu le 25/06 / 2024 devant le jury composé de :

Président :	Fatima Bendahma	Pr	Université de Motaganem
Examineur :	Yamina Sefir	MCA	Université de Motaganem
Rapporteur :	Nabila Mehtougui	MCA	Université de Motaganem

Année Universitaire 2023/2024

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Dédicace

Louange à Allah le tout puissant, qui m'a donné la volonté, la force, et m'a éclairé le bon chemin, que nul ne peut se faire sans son désir.

Je dédie ce modeste travail : A ...

Mes parents « A ma très chère Mère, dont le courage face à la maladie est une source d'inspiration constante ; A mon très cher Père El ghali, mon plus grand soutien, sa

présence et ses encouragements m'ont aidé tout au long de ce chemin »

Ma sœur Senia, pour son soutien inconditionnel

A mon frère Mohamed pour sa présence

À toute ma famille et mes amies qui m'ont encouragé

A tous ceux qui ont Contribués a la

réalisation de ce Mémoire.

KREIRI IMANE

Remerciements

Avant de commencer la présentation de ce mémoire, je profite de cette occasion pour faire des remerciements. Avant tout, je remercie le bon dieu, c'est grâce au tout puissant que j'ai eu la force, la volonté et la patience de mener ce travail.

*Ce mémoire de Master a été réalisé au laboratoire « Technologie et propriétés des solides » (LTPS), Département de Génie des procédés, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem. Dirigée par **Dr Nabila Mehtougui**, Maître de conférences à l'université de Mostaganem. Je tiens à la remercier d'avoir dirigé ce mémoire au cours de cette année, elle a su orienter mes recherches et ma beaucoup conseillé ceci ma permis d'aboutir à la production de ce travail qui j'espère soit à la hauteur.*

*Et aussi mes remerciements **Pr Fatima Bendahma** maître de conférences à l'université de Mostaganem, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider mon jury.*

*je tiens également à exprimer mes remerciements à **Dr Yamina Sefir** Maître de conférences à l'université de Mostaganem, pour avoir acceptée d'examiner ce travail.*

Comme on dit le meilleur est pour la fin, alors mes plus sincère remerciements sont pour ma famille mes amis, qui par leurs encouragements et leur assistance morale, m'ont permis de réaliser ce mémoire dans de bonnes conditions.

Merci à tous

Résumé :

Nous avons étudié calcul 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) et implémentée dans le programme wien2k, pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastique du composé Heusler Zr_2IrGa .

Dans le but de déterminer ces propriétés nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC). Les résultats obtenus montrent que le composé est stable à l'état ferromagnétique (FM), il présente en outre un caractère demi-métallique (nature métallique dans le canal de spin up et un semi-conducteur dans le canal de spin down avec un gap indirect).

Mots clés : DFT, FP-LAPW, Wien2k.

Abstract:

We have studied theoretical calculation using the Linearized Enhanced Full Wave (FP-LAPW) method based on density functional theory (DFT) and implemented in the wien2k program to determine the structural, electronic, magnetic and elastic properties of compounds Heusler Zr_2IrGa .

In order to determine these properties, we used the approximation of the generalized gradient (GGA) for the term of the exchange and correlation potential (XC). the results obtained show that the compound is stable in the ferromagnetic state (FM), Moreover, it shows a half-metallic character (metallic nature in the spin-up channel and a semiconductor in the spin-down channel with an indirect gap).

Key words: DFT, FP-LAPW, Wien2k.

ملخص :

لقد درسنا حسابًا نظريًا باستخدام طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطياً (FP-LAPW) القائمة على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) و نفذناها في برنامج wien2k لتحديد الخواص الإنشائية والإلكترونية والمغناطيسية و المرورية للمركبات هوسلر Zr_2IrGa .

من أجل تحديد هذه الخصائص تم استخدام النظرية التقريبية (GGA). أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها ان المركب مستقر في الحالة المغناطيسية الحديدية، علاوة على ذلك فإنه يظهر سلوك نصف معدني

الكلمات المفتاحية: Wien2k , FP-LAPW, DFT

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Chapitre I		
Figure I.1	Répartition des éléments composants les alliages Heusler	7
Figure I.2	Représentation des différentes structures des alliages Heusler	7
Figure I.3	Structure cristalline de demi-Heusler XYZ (a) et d'alliage Heusler X ₂ YZ (b)	9
Figure I.4	Structure d'alliages Demi-Heusler (Half-Heusler).	10
Figure I.5	Structure d'alliages Heusler complet (Full-Heusler)	11
Figure I.6	Alliages Heusler à base de Mn ₂ (régulière et inverse)	12
Chapitre II		
Figure II.1	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.	30
Figure II.2	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en Sphères atomiques et en région interstitielle.	32
Figure II.3	Le code Wien2k.	36
Figure II.4	Organisation des modules du logiciel Wien2k.	39

Chapitre III		
Figure III.1	structure cristalline d'alliage Heusler de type Hg ₂ CuTi.	46
Figure III.2	Structure cristalline des alliages Zr ₂ IrGa.	47
Figure III.3	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé Zr ₂ IrGa.	49
Figure III.4	Structure de bande du Zr ₂ IrGa.	53
Figure III.5	Les densités d'état totales et partielles du Zr ₂ IrGa.	54

Liste des tableaux

tableaux	Titre	Page
Chapitre I		
Tableau I .1	Sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages quaternaire Heusler	11
Chapitre III		
Tableau III.1	Configuration électronique des éléments constitutifs des Inverse- Heusler Zr ₂ IrGa.	46
Tableau III.2	Les valeurs des paramètres de maille a en angström (Å), les modules de compression (B) et sa dérivée (B') en (GPa) dans les deux états ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) respectivement, pour les alliages Heusler Zr ₂ IrGa.	50

Tableau III.3	Les moments magnétiques en μB du Zr_2IrGa .	51
Tableau III.4	Propriétés élastiques du Zr_2IrGa .	56

SOMMAIRE

Introduction générale	2
Bibliographie.....	4
<i>Chapitre I : Généralités sur les alliages d'heuslers</i>	
I.1. Introduction	6
I.2. Classification des alliages Heusler	7
I.2.1. Les alliages half -Heusler (demi heusler).....	8
I.2.2. Les alliages Full-Heusler (heusler complé)	8
I.2.2.1. Les alliages d'Heusler quaternaires.....	8
I.2.2.2. Les Alliages Full-Heusler inverse (désordonné).....	8
I.3. Structures cristallines des alliage heusler:.....	9
I.3.1. Structure cristalline des alliages semi-Heusler	9
I.3.2. Structure cristalline des alliages full heusler.....	10
I.3.3. Structure cristalline des alliages heusler quaternaires	11
I.3.4. Structure cristalline des alliage Full-Heusler inverse.....	12
I.4. Le magnétisme et alliages Heusler.....	13
I.5. La spintronique et les alliages Heusler	13
I.6. Différentes propriétés des alliage hausler	14
I.6.1. Propriétés des alliages Half-Heusler	14
I.6.2. Propriétés des alliages Full-Heusler	15
I.7. Domaines d'applications	15
I.8. Conclusion.....	16
Bibliographie.....	17

Chapitre II : Méthodes de calcul

II.1. Introduction.....	22
II.2. L'équation de Schrödinger	22
II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer	23
II.4. Approximation de Hartree-Fock.....	24
II.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	25
II.6. Théorèmes de Hohenberg-Kohn	25
II.7. Approche de Kohn et Sham	26
II.8. Fonction d'échange-corrélation	28
II.8.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	28
II.8.2. Approximation du Gradient généralisé (GGA)	29
II.9. Méthodes des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	31
II.9.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	31
II.9.2. Principe de la méthode LAPW	32
II.9.3. La Méthode LAPW+LO.....	33
II.9.4. La méthode L/APW+lo.....	34
II.9.5. Concept de la méthode FP-LAPW	35
II.10. Le code Wien2k.....	35
II.10.1. L'initialisation	36
II.10.2. Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent).....	37
II.10.3. Calcul des propriétés	38
II.11. Conclusion.....	40
Bibliographie.....	41

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction	45
III.2. Présentation des matériaux	45
III.2.1. Configuration électronique	46
III.2.2. Structure cristalline	46
III.3. Détails de calcul	47
III.4. Propriétés structurales	47

III.4.1. Rappel théorique	47
III.4.2. Etude de la stabilité structurale de l'alliage Zr_2IrGa	49
III.5. Propriétés magnétiques	51
III.6. Propriétés électroniques	52
III.6.1. La structure de bande	52
III.6.2. La densité d'état	53
III.7 Les propriétés mécaniques	54
III.7.1. Introduction.....	54
III.7.2. Les coefficients élastiques	55
Bibliographie	58
Conclusion générale	60

Introduction générale

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

La spintronique a été déclenchée par la découverte de la magnétorésistance géante (en anglais giant magnétorésistance, GMR) indépendamment par A. Fert et P. Grünberg. Par la suite, le domaine de la spintronique a montré une expansion continue où plusieurs autres effets, tels que la magnétorésistance tunnel (en anglais tunnel magnétorésistance, TMR) et le couple de transfert de spin ont été découverts et utilisés dans des appareils et dispositifs commerciaux. Aujourd'hui, la spintronique est confrontée à une série de défis. La TMR dans les jonctions tunnel magnétiques (en anglais magnetic tunnel junction, MTJ), cellules élémentaires de capteurs et de mémoires magnétiques aléatoires non volatiles (en anglais magnetic random access memory, MRAM), doit être continuellement augmentée pour assurer des rapports signal sur bruit adéquats dans des dispositifs de plus en plus miniaturisés.

L'une des principales propriétés de ces matériaux est la « semi-métallicité », c'est-à-dire, les électrons de conduction qui sont 100% polarisés en spin en raison d'un écart au niveau de Fermi. Ce phénomène a suscité un grand intérêt dans le développement des matériaux qui possèdent cette propriété [1]. Une nouvelle classe a été prédite appelée les semi-métaux ferromagnétiques. Actuellement, les progrès technologiques et industriels dans différents domaines dépendent fortement de l'avancement de la recherche dans le domaine des matériaux magnétiques. Tandis que les applications de la spintronique ne sont pas bornées seulement à utiliser dans le cadre des effets GMR, Mais en remplaçant la barrière métallique par une barrière isolante, des vannes de spin en jonctions ont évolué vers des vannes de spin tunnel (MTJ), d'où la Naissance de l'effet de magnétorésistance tunnel (TMR) découvert par M. Jullière en 1975 [2]. Les MTJs sont devenus la base des nouveaux composants en spintronique, en particulier les futurs et nouveaux disques durs à mémoires magnétiques à accès aléatoires (Magnetic Random Access Mémoires) (MRAM) [3], où le stockage de données pourrait s'effectuer en utilisant le spin, comme bit magnétique correspondant aux orientations parallèles ou antiparallèles. Un dispositif de stockage de l'information beaucoup plus performant est la Spin Transfer Torque MRAM (STTMRAM) où a été exploité le couplage spin [4]. Une classe prometteuse parmi les matériaux qui ont des propriétés intéressantes à utiliser dans le domaine de la spintronique sont les alliages Heusler. Jusqu'à présent, la plupart des alliages Heusler étudiés composés d'un métal de transition 3d. Plus récemment, la recherche de nouveaux

matériaux a été élargi aux matériaux qui contiennent des éléments métalliques de 4d, tel que les alliages à base Zr_2 avec le type de structure Hg_2CuTi . Cependant, les alliages Heusler contenant des éléments métalliques de transition 5d, sont étudiés seulement dans des travaux concernant les alliages V_2ReZ [5] et Zr_2IrZ [6].

Dans ce manuscrit, nous avons fait l'étude d'un composé Inverse-Heusler contenant un élément métallique 5d, Zr_2IrGa est proposé pour l'étude. Les méthodes de simulation ont joué un rôle très important pour la détermination des différentes propriétés ; elles ont, en effet, donné une nouvelle dimension à l'investigation scientifique de nombreux phénomènes physiques et chimiques. Parmi ces méthodes les méthodes ab-initio.[7] qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des différentes propriétés des systèmes les plus complexes, parfois elles ont pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire ou très dangereuses. Ces nouvelles méthodes de calculs, qui utilisent l'outil informatique, reposent sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette dernière a connu de nombreuses réussites dans le domaine de la prédiction des propriétés des matériaux tel que les propriétés structurales, magnétiques, électroniques, élastiques, thermodynamiques et optiques. Dans ce travail, nous avons appliqué une méthode de calcul (ab-initio) pour retrouver les résultats dans le cas d'un composé de type Heusler à savoir le Zr_2IrGa nous avons effectué des calculs dans le cadre des méthodes basées sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [8] en utilisant l'approximation de Gradient Généralisé (GGA) au sein de la méthode de calcul La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [9] implémentés dans le code de calcul Wien2k [10]. Ce manuscrit est développé en trois chapitres principaux. Nous présenterons comme suit :

✓Le chapitre I est consacré à la présentation des alliages Heusler, leurs propriétés et applications.

✓Le chapitre II est le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail (Méthode de simulation et code).

✓Le chapitre III est un résumé de nos résultats et leurs interprétations et nous terminerons ce mémoire par une conclusion.

Bibliographie

- [1] K.H.J. Buschow, P.G. van Engen, J. Magn. Magn. Mater. 25 (1981) 90–96.
- [2] GRUNDLER (D.), Spintronics, Physics World, April 2002, p.39.
- [3] www.savoirs.essonne.fr/thematiques/les-technologies/electronique/de-lelectronique-despin-aux-memoires-du-futur/.
- [4] Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2016. Français.
- [5] H.Y. Jia, X.F. Dai, X.M. Zhang, L.Y. Wang, L. Chen, F. Wang, M. Jia, G.D. Liu, J. Magn. Magn. Mater. 343 (2013) 83.
- [6] L. Zhang, et al., Electronic structures, magnetic properties and half-metallicity in Heusler alloys Zr₂IrZ (Z = Al, Ga, In), Current Applied Physics (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2015.06.016>
- [7] D. L. Singh, Plane Waves, Pseudopotentials and the LAPW, Method, Kluwer Academic (1994).
- [8] Blaha, P, Schwarz, K., Sorantin, P. & Tricky, S. Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. Comput. Phys. Commun. 59, 399–415. (doi:10.1016/0010-4655(90)90187-6) , 1990.
- [9] O. K. Andersen, Solid State Commun. 13, 133(1973); Phys.Rev B12, 3060 (1975).
- [10] P. Blaha, K.Schwarz, J.Luitz, Wien2K, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 2001.

Chapitre I :
***Généralités sur les alliages
d'heuslers***

I.1. Introduction

Grâce les différentes propriétés physiques et la structure électronique dans d'alliages Heusler, peut être des matériaux de choix pour plusieurs applications. Ils ont une multitude de propriétés physiques différentes, allant des composés demi- métalliques ferromagnétiques [1, 2], des antiferromagnétiques complètement compensés [3] à semi-conducteurs non magnétiques [4, 5], et même supraconducteurs [6, 7]. Pour historique dans ce matériau peut être remontée à l'année 1903, lorsque l'ingénieur minier allemand Friedrich Heusler a découvert un alliage avec une Formule de type Cu_2MnAl est trouvé comme un matériau ferromagnétique sont des composés ternaires, contenant du cuivre, du manganèse et de l'aluminium, d'où le terme Heusler. Les propriétés magnétiques de l'alliage varient considérablement avec la composition ou température, dans cet alliage, les trois matériaux non magnétiques présentent une aimantation non nulle en les combinant [9,10]. C'est en 1934, Bradley et Rogers ont montré que à température ambiante la phase ferromagnétique d'alliage heusler était une structure entièrement ordonnée du type L21 il y a un réseau cubique primitif d'atome de cuivre avec des cellules centrées sur le corps par le manganèse et l'aluminium [11]. En 1963, Oxley a mesuré de la température de Curie de l'alliage, à 357°C il devient ferromagnétique [12] la diffraction neutronique. Maintenant le terme alliages Heusler sont des comportant comme un élément ferromagnétique, malgré que les constituants ne soit magnétique. Actuellement les alliages heusler aujourd'hui comprennent plus de 1000 composés. Les alliages heusler sont des alliages ternaires composés de deux métaux de transition X et Y, et un élément non magnétique Z des groupes III à V dans le tableau périodique (figure.I.1). Il existe deux classes : les alliages dits full heusler de formule X_2YZ et ceux dits demi heusler de formule XYZ [13].

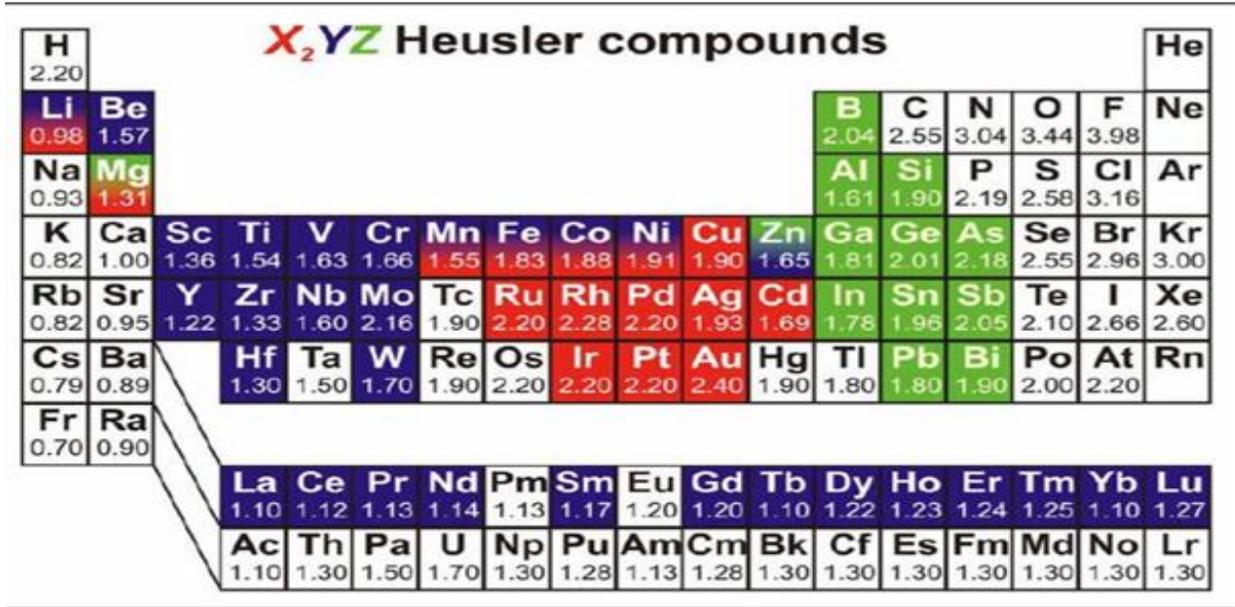


Figure I.1 : Répartition des éléments composants les alliages Heusler [14].

I.2. Classification des alliages Heusler

Cette classification basée sur la composition et la structure des alliages de Heusler (Figure I.2)
Voici des explications pour chaque type

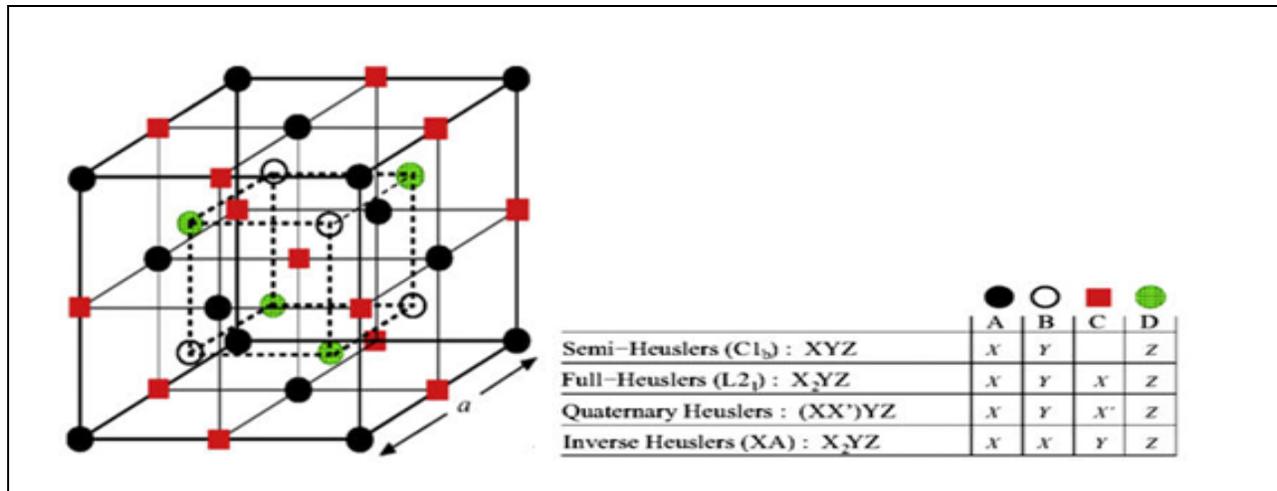


Figure I.2 : représentation des différentes structures des alliages Heusler

I.2.1 Les alliages half-Heusler (demi heusler)

La composition chimique de Les alliages de cette famille est du formule XYZ ; Groot et ses collaborateurs en 1983 [15] ont découvert un alliage demi-Heusler (half heusler) de type NiMnSb [16]. De composés constitués à deux partie, une partie covalente et une partie ionique. X et Y est un les atomes de caractère cationique distinct, et Z peut être considéré comme l'équivalent anionique .tel que l'élément le plus électropositif est placé au début de la formule (Il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares). Tandis que l'élément le plus électronégatif qui se trouve à la fin, est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique [17-18].

I.2.2. Les alliages Full-Heusler (heusler complé)

La composition chimique de Les alliages de cette famille est du formule X₂YZ, X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément principal du groupe s-p. L'alliage peut adopter différentes structures avec un désordre atomique. Selon les sites atomiques occupés par les atomes X, Y et Z dans la maille élémentaire, dans l'alliage full heusler on distingue deux modes d'arrangements atomique possible selon l'ordre de l'électronégativité entre les atomes X et Y, d'où si l'atome X est plus électronégative que Y, on obtient un arrangement atomique de type Cu₂MnAl, et si l'inverse on obtient un arrangement atomique de type Hg₂CuTi (on parle d'une structure Inverse-Heusler) [19,20]. Dans alliages full-heusler il y a cas particuliers appelés heusler quaternaires et l'autre est Heusler inverse et expliquons chaque cas particulier comme suit :

I.2.2.1. Les alliages d'Heusler quaternaires

Est un d'autre famille de Heusler de type LiMgPdSn, aussi connue sous le nom des composés d'Heusler de type LiMgPdSb [21]. Ce sont des composés quaternaires de formule chimique (XX')YZ où X, X', et Y sont des atomes de métaux de transition. La valence de X' est plus basse que la valence de X, et la valence de l'élément Y est inférieure à la valence des deux X et X' [22].

I.2.2.2. Les Alliages Full-Heusler inverse (désordonné)

Dans Les alliages Full-Heusler sont basés sur stabilisé des positions atomiques occupées par les éléments X et Y. quant à alliage full-heusler inverse nous obtiendrons dans le cas où le numéro

atomique de l'élément Y est plus grand que le numéro atomique de X c'est -à-dire ($Z(Y) > Z(X)$) sur la même période [23].

I.3. Structures cristallines des alliages heusler

Selon les sites atomiques occupés par les atomes X, Y et Z dans la maille élémentaire, l'alliage peut adopter différentes structures avec un désordre atomique (Figure I.3).

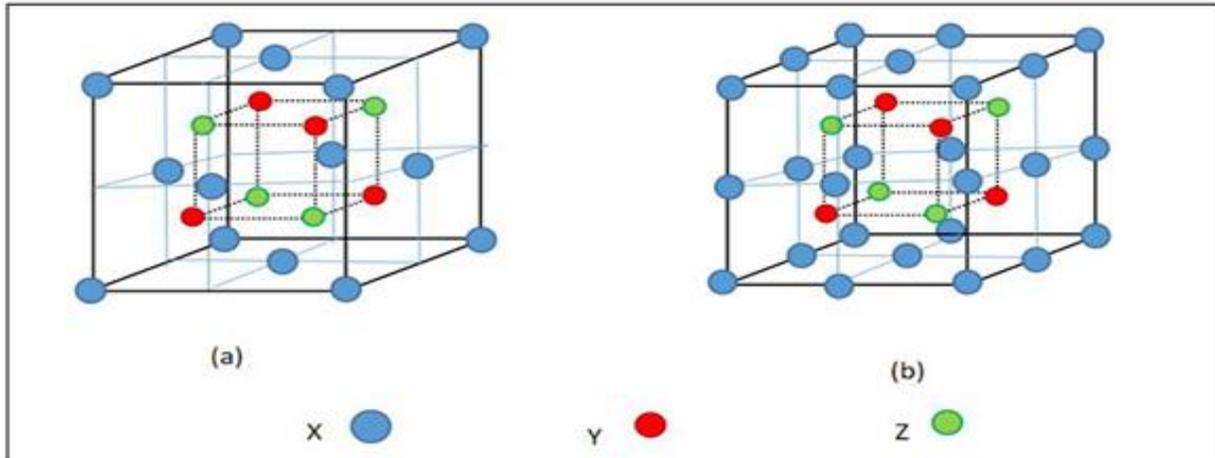


Figure I.3 : Structure cristalline de demi-Heusler XYZ (a) et d'alliage Heusler X₂YZ (b)

I.3.1. Structure cristalline des alliages semi-Heusler (Half-heusler)

Comme nous l'avons mentionné précédemment Les alliages heusler Ce sont des alliages ternaires donc les alliages semi-heusler aussi avec de stœchiométrie (1, 1, 1) et la formule XYZ dans la structure $C1b$ qui est cubique à face centré (CFC) dans le groupe d'espace $F\bar{4}3$ (N°216). Les trois atomes présents dans la structure de $C1b$ sont disposés comme suit : (0, 0, 0) pour X, et $(1/4, 1/4, 1/4)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$ pour Y et Z respectivement. Cette structure peut être vue comme quatre réseaux cubiques face-centrés s'interpénétrant, avec un des sous réseaux vide (Figure I.4) [24].

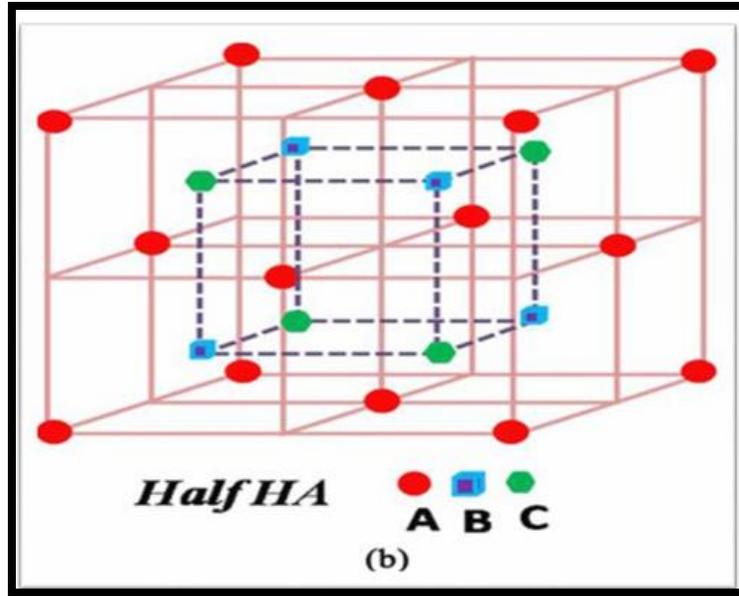


Figure I.4 : Structure d'alliages Demi-Heusler (Half-Heusler).

I.3.2. Structure cristalline des alliages full heusler

Les alliages full-Heusler se sont caractérisés avec la forme X_2YZ et la maille conventionnelle cubique dans la structure L21 et par la stœchiométrie (2,1,1), où les atomes X et Y sont des métaux de transition, pendant que le Z est un semi-conducteur ou un métal non magnétique dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}$ (N 225). Les quatre atomes présents dans la structure L21 sont déposés comme suit : (0, 0, 0) et (1/2, 1/2, 1/2) pour X, et (1/4, 1/4, 1/4) et (3/4, 3/4, 3/4) pour Y et respectivement [25]. il y a huit positions sont occupées dans alliages full Heusler, la structure cristalline est L21 donc au total La moitié de ces sites est quatre (Figure I.5).

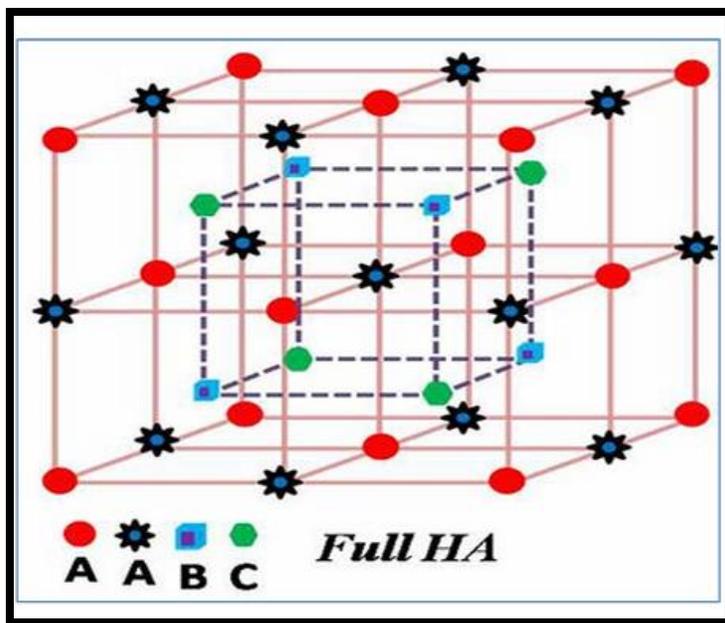


Figure I.5: Structure d'alliages Heusler complet (Full-Heusler)

I.3.3. Structure cristalline des alliages heusler quaternaires

Heusler quaternaires connus sous le nom car est dérivé de quatre atomes chimiques différents avec deux éléments X, X' différents situés respectivement en positions 4a et 4d, et l'élément Y est placé en positions 4b, le groupe d'espace de cet alliage est F-43m [26] (N 216). La séquence des atomes le long de la diagonale du cube à face centré (CFC) est XY-X'-Z qui est énergétiquement la plus stable [27].

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

Tableau I.1 : Sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages quaternaire Heusler

I.3.4. Structure cristalline des alliages Full-Heusler inverse

Dans les composés X_2YZ Une structure Heusler inverse est observée le numéro atomique de Y est plus élevé que celui de X de la même période ($Z(Y) > Z(X)$), mais elle peut également aussi apparaître dans les composés des métaux de transition a différentes périodes [28].

Habituellement, l'élément X est plus électropositif que l'élément Y. Donc X et Z forment une structure rock Salt pour réaliser une coordination octaédrique pour X. Les atomes X et les atomes Y restants occupent les sites tétraédriques à symétrie d'ordre 4. Cette structure est toujours décrite par quatre sous-réseaux CFC qui s'interpénètrent, cependant les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple. Ils occupent les positions 4a (0, 0, 0) et 4d (3/4, 3/4, 3/4), mais les atomes Y et Z sont situés à 4b (1/2,1/2,1/2) et 4c (1/4,1/4,1/4), respectivement. On distingue les alliages Heusler inverses a des alliages Heusler normaux par la formule (XY) X Z. cette structure heusler inverses est souvent observée pour les matériaux à base de Mn2 avec $Z(Y) > Z(Mn)$ comme illustré dans la (figure I.6). [29,30].

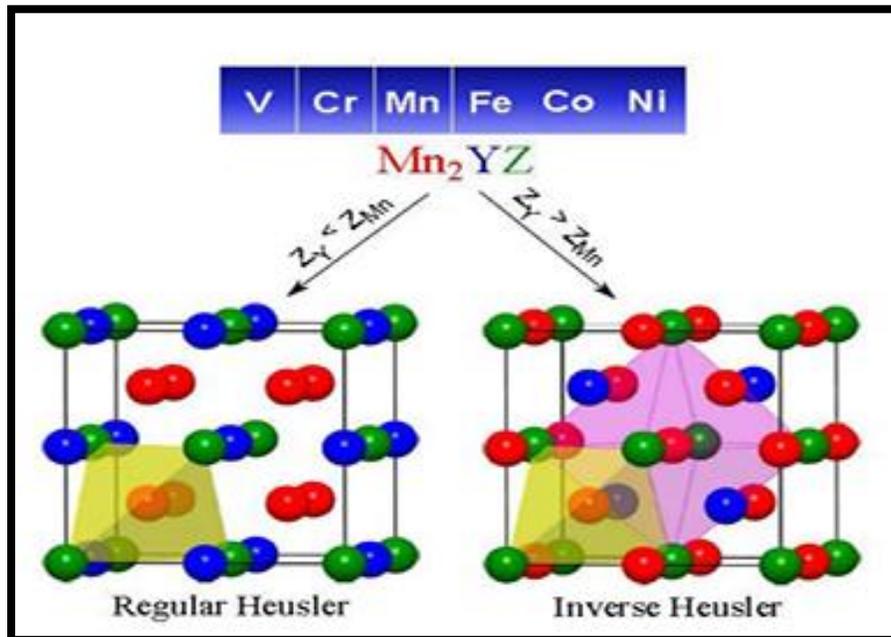


Figure I .6 : alliages Heusler à base de Mn2 (régulière et inverse)

I.4. Le magnétisme et alliages Heusler

On sait que Fritz Heusler a découvert le ferromagnétique dans l'année 1903, donc la communauté scientifique a été attirée par des alliages de heusler [31]. Mais il a fallu trois décennies pour déterminer la structure cristalline comme structure cubique à face centrée [32,33]. Dans les décennies suivantes ils sont tombés dans l'oubli mais dans les années 70 seulement peu de rapports sur la synthèse de composés heusler nouveaux [34,35]. Il est important qu'attendre la prédiction du ferromagnétisme semi-métallique dans le composé MnNiSb par de Groot et al. [36] et dans le composé Co₂MnSn par Kübler et al. Les matériaux de heusler retrouvés l'intérêt scientifique en 1983 [37]. La situation est complètement différente à cause des deux atomes X dans les composés Heusler X₂YZ 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. En raison de ces deux sous-réseaux magnétiques différents les composés Heusler X₂YZ.

I.5. La spintronique et les alliages Heusler

Nous pouvons dire la spintronique ou l'électronique de spin c'est une issue de la rencontre de magnétisme et de l'électronique, grâce à la découverte de la GMR (magnétorésistance géant) en 1988. Les applications nécessitent de spintronique les matériaux combinant des propriétés de transport électronique et de magnétique [38]. Certains alliages heusler peuvent avoir pour principale caractéristique d'être magnétique et présenter une structure électronique très différente selon le spin : ainsi que la majorité de la bande de valence de spin peut être métallique, alors que la minoritaire de la valence de spin peut être isolante. Co₂MnGe est un alliage heusler semi-métallique est considéré comme un candidat le plus avantageux pour la spintronique par ce qu'il combine une température de Curie élevée (905 K) et un moment magnétique élevé 5 μ B [39]. Ishikawa et al [40] et Hakamata et al [41] à la base de Co₂MnGe ont fabriqué des jonctions tunnel épitaxiales et aussi trouvé des taux de magnétorésistance tunnel relativement élevés de 185% à 4,2 K et 83% à température ambiante.

Expérimentalement, la photoémission résolue en spin est une méthode permettant directement mesurer la polarisation en spin Wang et al ont observé sur Co₂MnSi moins de 10 % de polarisation en spin [42]. Mais Wüstenberg et al ont modifié la stœchiométrie du composé et doublé cette valeur [43]. Avec en gardant l'équivalent à quatre entités chimiques par formule, ils se sont aperçus

qu'en augmentant la concentration en Mn et en diminuant le Si, la polarisation augmentait et restait positive. A l'inverse en diminuant le Mn et en augmentant le Si, la valeur de la polarisation augmente également mais devient négative. Jourdan et al ont observé sur Co_2MnSi une polarisation au niveau de Fermi de $93 \pm 7 \%$ et c'était en 2014 [44], pour le moment la valeur mesurée est la plus élevée.

I.6. Différentes propriétés des alliages Heusler

La composition chimique de l'alliages "Full Heusler" et "Half-Heusler" ont différentes donc des propriétés physiques différentes.

I.6.1. Propriétés des alliages Half-Heusler

Les alliages half-Heusler c'est un matériau intermétallique avec une structure cristalline de type Heusler, mais ayant une semi-occupation des sites cristallins. Les matériaux ont également des propriétés électroniques et physiques intéressantes.

Ils sont des candidats idéaux pour les applications électroniques par ce qu'ils possèdent une conductivité électrique élevée. Aussi contiennent une haute conductivité thermique donc ils sont utilisés pour les applications de gestion de chaleur.

Peut-être en fait efficacement l'énergie thermique en énergie électrique par ce qu'ils disposent des propriétés thermoélectriques.

Dernièrement peuvent ces alliages des propriétés magnétiques donc utilisé pour les applications en stockage de données magnétiques et en spintronique.

Les alliages de half-Heusler apprécier des types ont une bonne stabilité chimique, ce qui est intéressant pour les applications dans des environnements corrosifs.

I.6.2. Propriétés des alliages Full-Heusler

Ces alliages intéressants ont des propriétés physiques et électroniques par exemple la conductivité électrique élevée, cela les rend idéales pour les applications électroniques, Ils ont possédé diverses des propriétés magnétiques, à partir des matériaux non magnétiques aux ceux avec un moment magnétique élevé, donc ils importants pour les applications en stockage de données magnétique et en spintronique.

Ils sont utilisés pour les applications de conversion d'énergie thermique en énergie électrique par ce qu'ils disposent d'une haute conductivité.

Les alliages Full-Heusler présentent des propriétés structurales métastables, ce qui veut dire qu'ils peuvent être synthétisés sous forme de films minces, de nanocristaux et de nanostructures.

I.7. Domaines d'applications

En 1903 les composés Heusler ont un intérêt considérable car de leurs propriétés multiples dans divers domaines de technologie.

Nous remarquons le caractère semi-métallique dans les propriétés qui ont contribué à la multiplication des travaux sur ces alliages [45] et la température de Curie élevée [46].

Ils présentent un ferromagnétisme semi-métallique et aussi un gap énergétique au niveau de Fermi dans une direction de spin malgré que dans l'autre direction il est métallique et résulte en une spin-polarisation des électrons de conduction.

Ainsi, les HM FS ont un courant 100% spin polarisé et peuvent être utilisés comme injecteurs de spin pour les mémoires magnétiques MRAM ce qui signifie Magnetic Random Access Memories en plus d'autres dispositifs dont le fonctionnement dépend du spin par exemple les jonctions tunnel magnétiques [47]. Pour leur bande interdite par la différence d'électronégativité des constituants peuvent être réglées entre 0 et 4 eV mais pour le magnétisme il peut être introduit dans les composés qui utilisent des éléments de terres rares, du manganèse ou un dopage électronique. Les problèmes actuels comme la pollution de l'environnement ou la crise énergétique, accentuent l'activité de recherche à meilleure qualité dans le domaine de matériaux thermoélectriques nouveaux [48]. Aussi des domaines d'utilisation des alliages Heusler autre que ce qu'on cite spintronique, l'optoélectronique [49], la supraconductivité [50], la mémoire à forme magnétique [51].

I.8. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté le contexte dans lequel se déroule le mémoire. On va donner quelques notions de base concernant la généralité sur alliage de heusler, tout d'abord nous commençons par une introduction dont nous avons discuté son historique et son définition simple de celui-ci, aussi est expliqué a leurs types et leurs structure cristallin et leurs propriétés, ensuit la relation entre Le magnétisme et alliages Heusler et pour La spintronique et les alliages Heusler et on finit cette partie par les domaines d'applications de ces matériaux et conclusion.

Bibliographie

- [1] J. Kübler, A. R. Williams, C. B. Sommers, Phys. Rev. B 28, 1745 (1983).
- [2] C. Felser, G. H. Fecher, B. Balke, Angew. Chem. Int Ed 46, 668 (2007).
- [3] S. Wurmehl, H. C. Kandpal, G. H. Fecher and C. Felser, J. Phys. Condens. Matter, 18, 6171 (2006).
- [4] D. Jung, H. J. Koo, M. H. Whangbo, J. Mol. Struct: Theochem, 527, 113 (2000).
- [5] J. Pierre, R. V. Skolozdra, J. Tobola, S. Kaprzyk, C. Hordequin, M. A. Kouacou, I. Karla, R. Currat, E. Lelievre-Berna, J. Alloys. Compd. 262, 101 (1997).
- [6] J. H. Wernick, G. W. Hull, T. H. Geballe, J. E. Bernadini, J. V. Waszczak, Mater Lett. 2,90 (1983).
- [7] J. Winterlik, G. H. Fecher, A. Thomas, C. Felser, Phys. Rev. B 79, 064508(1) (2009).
- [8] K. Endo, T. Ohoyama, and R. Kimura. On the magnetic moment of Mn in aluminum Heusler alloy. Journal of the Physical Society of Japan, 19 :1494–1495, 1964
- [9] W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [10] F. Heusler, Verh DPG 5(1903) 219
- [11] Bradley A.J. et Rogers J.W., « The Crystal Structure of the Heusler Alloys », Proc. Roy. Soc., vol. A144, no 852, 1934, p. 340–359
- [12] Oxley D.P., Tebble R.S. and Williams K.C. (1963). "Heusler Alloys". J. Appl. Phys.
- [13] Heusler, F., W. Starck, and E. Haupt, Magnetisch-chemische studien. Verh. Dtsch. Phys. Ges, 1903. 5: p. 219-232.

- [14] H. ZENASNI, « Etude théorique des propriétés magnétique électronique et structurales des alliages Heusler », Université de Tlemcen, Thèse (2013).
- [15] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G.van Engen and K.H.J. Buschow. Phys. Rev. Lett, 50, pp. 2024–2027(1983).
- [16] K.Watanabe, Trans.Jpn.Inst.Met, 17, pp. 220–226(1976).
- [17] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, Z Naturforsch B 31, 1540, (1976).
- [18] P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, Solid State Sci, 8, 560, (2006)
- [19] Electronic structure and chemical bonding in half-Heusler phases Laila Offernes*, P. Ravindran, A.Kjekshus Journal of Alloys and Compounds 439 (2007) 37-54.
- [20] Tanja Graf, Claudia Felser, and Stuart S. P. Parkin. Simple rules for the understanding of Heusler compounds. Progress in Solid State Chemistry, 39 :1, 2011.
- [21] D. Xu, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, J. Appl. Phys. 105, 07E901 (2009).
- [22] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S.S. Naghavi, C. Felser, Phys. Rev. B 83, 184428 (2011)
- [23] Winterlik, J., et al., Electronic, magnetic, and structural properties of the ferrimagnet Mn₂CoSn. Physical Review B, 2011. 83(17): p. 174448
- [24] M. Haouam, Etude des propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques des alliages Heusler, Université de Guelma, 2019.
- [25] M. Haouam, Etude des propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques des alliages Heusler, Université de Guelma, 2019.
- [26] X.Dai, G.Liu, G.H.Fecher, C.Felser, Y.Li and H.Liu, J. Appl. Phys, 105, pp. 07E901 (1–3) (2009)

- [27] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S.S. Naghavi, C. Felser, Phys. Rev. B 83, 184428 (2011)
- [28] M. Puselj, Z. Ban, Croat Chem Acta 41 (1969) 79.
- [29] V.V. Surikov, V.N. Zhordochkin, T.Y. Astakhova, Hyperfine Interact 59 (1990) 469.
- [30] N. Lakshmi, A. Pandey, K. Venugopalan, Bull Mater Sci 25 (2002) 309
- [31] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5, 220 (1903).
- [32] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, PhysRevLett 79, 1909(1997).
- [33] M. Morcrette, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstrom, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, Electrochim Acta, 52, 5339(2007).
- [34] P.J Webster, J Phys. Chem. Solids, 32, 1221(1971).
- [35] S. Brooks, J.M Williams, Phys. Stat. Sol., A 32, 413(1975).
- [36] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, Phys. Rev. Lett., 50 (1983)
- [37] J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, Phys. Rev., B 28, 1745(1983)
- [38] G.E. Moore, Proceedings of the IEEE 86, 82-85(1998).
- [39] G.H. Fecher, H.C. Kandpal, S. Wurmehl, C. Felser, and G. Schonhense. J. Appl. Phys., 99: 08J106, (2006).
- [40] T. Ishikawa, T. Marukame, K. Matsuda, T. Uemura, M. Arita, and M. Yamamoto. J. Appl. Phys. 99(3) 08J110 (2006).
- [41] S. Hakamata, T. Ishikawa, T. Marukame, K. Matsuda, T. Uemura, M. Arita, and M. Yamamoto. J. Appl. Phys., 101(2) 09J513 (2007).

- [42] W.Wang, M.Przybylski, W.Kuch, L.Chelaru, J.Wang, Y.Lu, J.Barthel, H.Meyerheim, and J.Kirschner, *Phys. Rev. B* 71, 144416 (2005).
- [43] J.P.Wüstenberg, R.Fetzer, M.Aeschlimann, M.Cinchetti, J. Minár, J.Braun, H.Ebert, T.Ishikawa, T.Uemura, and M.Yamamoto, *Phys. Rev. B* 85, 064407 (2012).
- [44] M.Jourdan, J.Minár, J.Braun, A.Kronenberg, S.Chadov, B.Balke, A.Gloskovskii, M.Kolbe, H.J.Elmers, G.Schönhense, H.Ebert, C.Felser, and M.Kläui, *Nat. Commun.* 5, 3974 (2014).
- [45] X.L.Wang, X.S.Dou, and C.Zhang.*NPG Asia Mater.*2(1) 31(2010).
- [46] S.Wurmehl, G.H.Fecher, H.C.Kandpal, V.Ksenofontov, C.Felser, H.J.Lin, *Appl Phys Lett* 88, 032503 (2006).
- [47] C.Felser, B.Heitkamp, F.Kronast, D.Schmitz, S.Cramm, H.A.D'urr, H.J.Elmers, G.H.Fecher, S.Wurmehl, T.Block, D.Valdaitsev, S.A.Nepijko, A.Gloskovskii, G.Jakob, G.Schönhense, and W.Eberhardt. *J. Phys.: Condens. Matter*, 15: 7019 - 7027 (2003).
- [48] F.Casper, T.Graf, S.Chadov, B.Balke and C.Felser, Half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications, *Semiconductor Science and Technology*, 27(6)(2012).
- [49] D. Kieven, R.Klenk, S.Naghavi, C.Felser, and T.Gruhn. *Phys. Rev. B*, 81(7),075208 (2010).
- [50] J. Winterlik, G. H. Fecher, and C. Felser. *Solid State Comm.*, 145:475–478 (2008).
- [51] C. F. G. Blum, S. Ouardi, G. H. Fecher, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 98 :252501 (2011).

Chapitre II :

Méthodes de calcul

II.1. Introduction

L'étude des différentes propriétés physiques des matériaux consiste à étudier un système d'électrons en interaction entre eux et avec les ions. Le calcul de ces propriétés à l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. Plusieurs approximations ont été proposées pour résoudre ce problème ; l'une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les approches et les approximations utilisées et tout l'environnement du code Wien2K que nous utiliserons dans cette étude.

II.2. L'équation de Schrödinger

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

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

Où H est l'hamiltonien du système et E est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction propre Ψ . Généralement, l'opérateur hamiltonien s'écrit :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{Ne} \quad (\text{II.2})$$

$$T_e = -\frac{\hbar}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 : \text{Énergie cinétique de } N \text{ électrons de masse } m \quad (\text{II.3})$$

$$T_N = -\frac{\hbar}{2M} \sum_I^A \nabla_I^2 : \text{Énergie cinétique des noyaux.} \quad (\text{II.4})$$

$$V_{ee} = \sum_{i<j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.} \quad (\text{II.5})$$

$$V_{NN} = \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} : \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.} \quad (\text{II.6})$$

$$V_{Ne} = -\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électron.} \quad (\text{II.7})$$

Sous cette forme l'équation est trop complexe pour pouvoir résoudre le problème à N corps exactement, et afin de trouver des solutions acceptables, on a besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [1].

II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer

Puisque la masse du noyau est très lourde devant celles des électrons, l'approximation de Born-Oppenheimer [2] propose de considérer la position des noyaux atomiques comme fixe, ce qui résulte la négligence du mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons autrement dit, On néglige leurs énergies cinétiques et ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. Dans cette approximation l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante, l'hamiltonien devient alors :

$$H_T = T_e + V_{Ne} + V_{ee} \quad (\text{II.8})$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau, ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre [1].

II.4. Approximation de Hartree-Fock

L'une des premières tentatives de résoudre l'équation de Schrödinger est proposée par Hartree. Cette approximation consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2)\Psi_3(r_3) \dots \dots \Psi_n r_n \quad (\text{II.9})$$

L'approximation de Hartree est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes:

- ✓ La répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est surestimée.
- ✓ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première. Pour corriger ce défaut, Fock a proposé le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin orbitales² mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde [3] :

$$\Psi^{HF}(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left| \begin{pmatrix} \varphi_1(x_1) & \dots & \varphi_n(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_n) & \dots & \varphi_n(x_n) \end{pmatrix} \right| \quad (\text{II.10})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ Est la constante de normalisation.

Il est évident à noter que les méthodes précédentes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides [3].

II.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Résoudre l'équation de Schrödinger avec N électrons doit utiliser des méthodes Approximatives qui permettent de reproduire le plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) offre ainsi des perspectives intéressantes puisque, en principe, elle permet d'obtenir la densité électronique ρ et l'énergie totale du système exactement.

La méthode est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi [4,5] à la fin des années 30. Il stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en termes de fonctionnelles de la densité électronique ρ définie sur l'espace usuel R^3 .

La densité électronique $\rho(r)$ étant la probabilité de présence un électron dans un Volume unitaire en r . Cette quantité est définie de la façon suivante [6] :

$$\rho(r^{\rightarrow 1}) = N \int_{\text{tout espace}} \Psi^*(r^{\rightarrow 1} \dots r^{\rightarrow N}) \Psi(r^{\rightarrow 1} \dots r^{\rightarrow N}) dr^{\rightarrow 1} \dots dr^{\rightarrow N} \quad (\text{II -11})$$

Et :

$$N = \int \rho(r^{\rightarrow}) dr^{\rightarrow} \quad (\text{II -12})$$

Cette propriété, sur laquelle se base les techniques du calcul DFT, a été démontré par Pierre Hohenberg et Walter Kohn (prix Nobel de chimie en 1998).

II.6. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans potentielle externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964 [7].

➤ Théorème 1 Il existe une relation biunivoque entre le potentiel extérieur (V_{ext}) et la densité (ρ) de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons (atome, molécule, solide) [8].

➤ Théorème 2 La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn F_{HK} est la même pour n'importe quel système à plusieurs électrons (F_{HK}) est universelle. $E_{V_{ext}}$ atteint sa valeur minimale (qui est l'énergie totale à l'état fondamental) pour la densité de l'état fondamental correspondant à (V_{ext}) donné [8].

II.7. Approche de Kohn et Sham

Puisqu'il existe une solution unique pour la densité de l'état fondamental, il ne manque plus que la façon de calculer cette densité. En 1965 Kohn et Sham mettent alors en place une méthode pratique pour réaliser ce calcul de manière approchée. L'idée générale est de remplacer le système de particules réelles par un système à particules équivalentes indépendantes, tel que dans l'état fondamental ces deux systèmes aient la même densité. Ainsi le système de départ est remplacé par un système fictif de particules indépendantes plongées dans un potentiel moyen. Le minimum d'énergie du système fictif de Kohn-Sham correspond à l'état fondamental souhaité pour lequel on obtient la densité associée [9].

La densité de Kohn-Sham s'écrit en fonction des N fonctions d'ondes des particules libres :

$$\rho(r) = \sum_i |\Psi(r)|^2 \quad (\text{II.13})$$

Les particules étant indépendantes, les fonctions d'ondes associées sont orthogonales et l'Hamiltonien est symétrique. La fonctionnelle de Kohn-Sham s'écrit :

$$E_{KS}(n) = T_{KS} + E_H(n) + E_{xc}(n) + \int V_{ext}(r)n(r)dr \quad (\text{II.14})$$

Avec T_{KS} l'énergie cinétique.

$$T_{KS} = \sum_{i=1}^N \left\langle \Psi_i \left| \frac{\nabla_i^2}{2} \right| \Psi_i \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\nabla \Psi_i(r)|^2 \quad (\text{II.15})$$

E_H L'énergie d'Hartree :

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II.16})$$

Et E_{xc} l'énergie d'échange-corrélation.

Les fonctions d'onde Ψ sont alors obtenues par la solution d'une équation de type *Schrödinger* avec un potentiel effectif :

$$H_{KS}\Psi_i(r) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{II.15})$$

Avec :

$$V_{eff} = V_H + V_{ext} + V_{xc} \quad (\text{II.16})$$

Et :

$$V_H(r) = \frac{\delta E_H[n]}{\delta n} = \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' \quad (\text{II.17})$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\rho(r)} \quad (\text{II.18})$$

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

$$E_{xc}[n(r)] = \{V_{ee}[n(r)] - E_H[n(r)]\} + \{T[n(r)] - T_s[n(r)]\} \quad (\text{II.19})$$

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

La bonne description de la densité électronique du système de particules devient alors totalement dépendante de la qualité de la fonctionnelle et de sa partie échange-corrélation. D'une part cette fonctionnelle va permettre de prendre en compte l'énergie d'échange d'Hartree-Fock et d'autre part elle va prendre en compte l'énergie de corrélation entre les électrons [3].

II.8. Fonction d'échange-corrélation

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham (KS) est le terme d'échange-corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de KS difficile, Néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité [10], Ceci dit l'énergie E_{xc} peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}[n] = \int n(r) \varepsilon_{xc}([n], r) d^3r \quad (\text{II.20})$$

$\varepsilon_{xc}([n], r)$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point r , elle dépend de $n(r)$ dans le voisinage de r . Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière. Nous allons apporter quelques définitions des plus populaires d'entre elles.

II.8.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation : LDA) [12] repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale $\rho(r)$, c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant homogène [13]. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II -21})$$

Où :

$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons uniforme.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'approximation de la densité locale de spin (Local Density Spin Approximation : LSDA), ou l'énergie d'échange-corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] dr \quad (\text{II.22})$$

ε_x^{hom} est l'énergie d'échange- corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

La LDA suppose que la fonctionnelle ε_{xc} est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{II.23})$$

ε_x est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation ε_{xc} . La fonctionnelle peut être constante mais, généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner, Ceperly et Adler, Perdew et Zunger, Kohn et Sham, Hedin et Lundqvist, Perdew et Wang [11,15].

II.8.2 Approximation du Gradient généralisé (GGA)

C'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla_n|$. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(r)]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons [14].

Dans ce cas, la contribution $E_{xc}[\rho(r)]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^h[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II.24})$$

$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

Il existe plusieurs versions de la GGA par-exemple :

- PW-GGA introduite par Perdew et Wang en 1992,
- PBE-GGA introduite par Perdew, Burke et Ernzerhof en 1996,
- Meta-GGA introduite par Tao et al en 2003,

WC-GGA introduite par Wu-Cohen en 2006, etc...

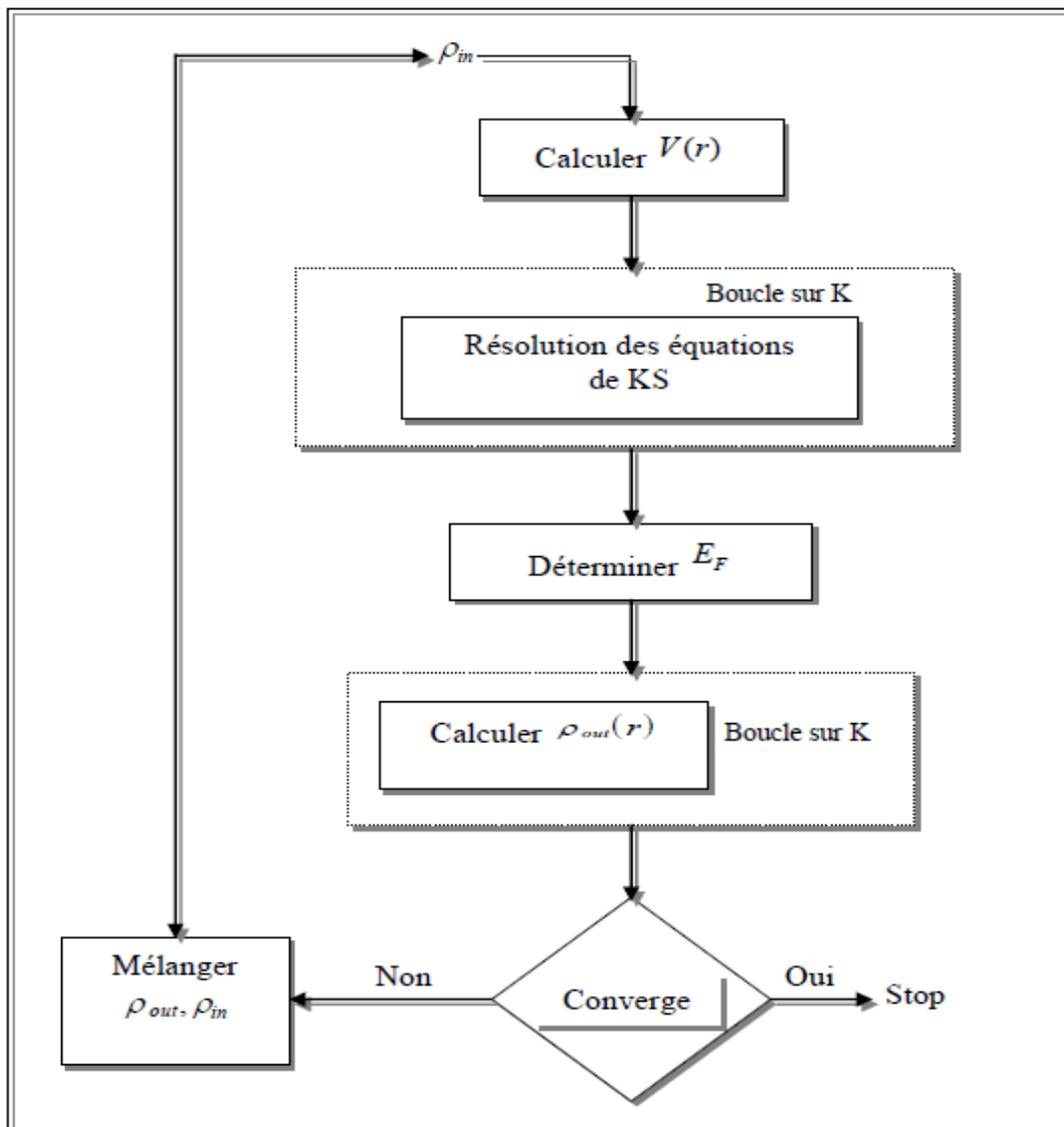


Figure II.1: diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.9. Méthodes des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW) de Slater (1937-1964) donc, avant d'entamer cette nouvelle méthode, on commence tout d'abord par un petit rappel sur la méthode (APW) et ces motivations dans la méthode (LAPW) [3].

III.9.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater a développé en 1937 la nouvelle méthode APW (Augmented Plane Wave) dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de régions :

- La première région est prise près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est-à-dire ils varient fortement, donc dans cette région qui est définie par des sphères «Muffin-Tin» (MT) de rayon R_α , le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales «solution de l'équation de Schrödinger».

- La deuxième région est la région interstitielle, où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes [3].

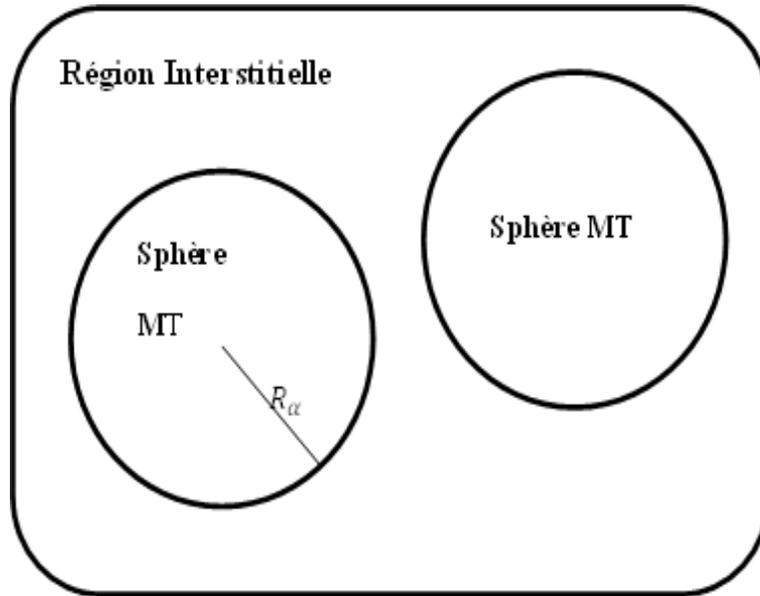


Figure II.2 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

II.9.2 Principe de la méthode LAPW

La méthode LAPW est destinée à résoudre les équations de Kohn et Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, en introduisant des bases spécialement adaptées au problème. Dans la méthode LAPW les bases à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales $U_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $U_l^*(r)Y_{lm}(r)$.

Les fonctions U sont définies exactement comme dans la méthode (APW) avec E_l fixe (équation (II.25)).

La dérivée de U_l par rapport à l'énergie satisfait à l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l^*(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.25})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et U_l^* assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode (FP-LAPW)

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_L(\vec{r}) + B_{lm} U_l^*(\vec{r})] Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.26})$$

Où B_{lm} sont les coefficients de la dérivée de fonction par rapport à l'énergie, tel que la A_{lm} pour les fonctions U_l . On remarque que dans la méthode (LAPW), on utilise toujours des ondes planes dans la région interstitielle (comme dans la méthode APW), par contre à l'intérieur de la sphère, on utilise des ondes planes linéairement augmentées (LAPWs) qui possèdent plus de liberté variationnelle que les ondes planes augmentées (APWs) dans la méthode (APW).

Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l par :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) U_l^*(E_l, r) + \theta((E - E_l)^2) \quad (\text{II.27})$$

II.9.3 La Méthode LAPW+LO

Singh [16] a proposé ces orbitales, notées « LO », sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

Les coefficients sont C_{lm} de la même nature que les coefficients A_{lm} , et B_{lm} .

Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \{A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)\}Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.28})$$

II.9.4 La méthode L/APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [17] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

Cette méthode est appelée « APW+lo ».

Une base « APW+lo » est donc définie par l'association des fonctions suivantes :

(i) des fonctions APWs pour un jeu d'énergies fixées, E_l

$$\Phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{e}^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\vec{r}}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm}U_L(\vec{r}) + B_{lm}U_l^*(\vec{r})]Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.29})$$

(ii) des orbitales locales :

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \{A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l)\}Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.30})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée.

II.9.5. Concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential » [3].

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.32})$$

II.10. 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 [18]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [19], les minéraux [20], les surfaces des métaux de transition [21], les oxydes non ferromagnétiques [22], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [23]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [24], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [25].

L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure (II.3). Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle.

La procédure de calcul passe par trois étapes :

WIEN2k software package

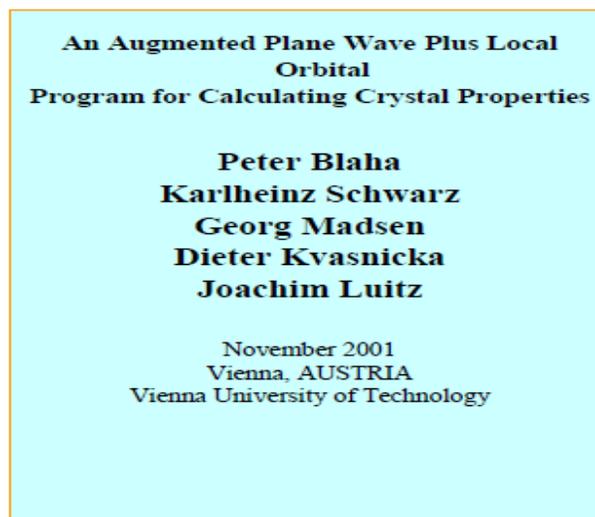
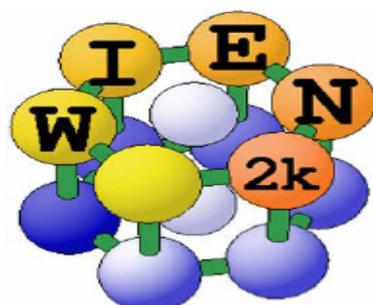


Figure II.3 : Le code Wien2k

II.10.1. L'initialisation

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 qui génèrent :

NN : un sous-programme permettant de vérifier les distance entre les plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le 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.

KGEM : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

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

II.10.2 Calcul Auto-Cohérent (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 valence, 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** calcule la nouvelle densité électronique en additionnant les densités de cœur et de valence. Celle-ci ne sert pas directement de densité d'entrée pour le cycle suivant, elle est mélangée avec les densités des cycles précédents selon un schéma plus ou moins complexe.

La méthode la plus simple, due à Pratt [26], consiste en l'utilisation d'une combinaison linéaire de la nouvelle densité avec la densité précédente :

$$\rho_{new}(r) = (1 - \alpha)\rho_{old}(r) + (\rho_c(r) + \rho_v(r)) \quad (\text{II.33})$$

α étant le paramètre de mélange.

Comme nous l'avons déjà précisé, l'autocohérence est atteinte lorsque la nouvelle densité, issue du cycle, est semblable à la densité d'entrée.

II.10.3 Calcul des propriétés

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

- **OPTIMISE** détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.
- **TETRA** calcule la densité d'état totale et partielle.
- **SPAGHETTI** calcule la structure de bande en utilisant les valeurs propres générées par **LAPW1**. **OPTIC** calcule les propriétés optiques.
- **XSPEC** calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons **X**.

En résumé, un certain nombre de paramètres fondamentaux conditionnent le type et la précision du calcul autocohérent, que nous détaillerons dans le chapitre III pour chacun des calculs effectués :

- les rayons de sphères *muffin-tin* qui déterminent la taille relative des régions dans lesquelles les décompositions en ondes planes ou en ondes sphériques sont utilisées.

Un certain nombre de conditions doivent être respectées lors de la détermination de ces rayons :

➤ les sphères *muffin-tin* ne doivent pas se recouvrir. Ceci est facilement vérifiable grâce au programme NN ;

➤ les rayons des sphères correspondant aux différents atomes ne doivent pas être trop différents entre eux afin d'éviter l'apparition de 'bandes fantômes [27] ; les rayons doivent être définis de telle sorte que les fonctions d'onde de cœur soient strictement localisées dans les sphères.

- le paramètre $\max RK$ est le produit du rayon de la plus petite sphère *muffin-tin* par la norme du plus grand vecteur d'onde intervenant dans la décomposition en ondes planes des fonctions d'onde ($2\max K$ est l'équivalent du cut-off utilisé dans les calculs en ondes planes et pseudo-potential). Cette quantité va naturellement déterminer la taille de la base utilisée et donc la taille des matrices à diagonaliser, qui est égale à la somme du nombre d'ondes planes et du nombre d'orbitales locales.

- le paramètre $\max l$ qui correspond au moment angulaire maximum intervenant dans la décomposition des fonctions d'ondes dans la sphère de muffin-tin sur la base des harmoniques sphériques.

- le type de fonctionnelle d'échange-corrélation.

- le nombre de points k . Le nombre minimum de points k dans la première zone de Brillouin, requis pour assurer la convergence de la densité d'états totale, a été retenu.

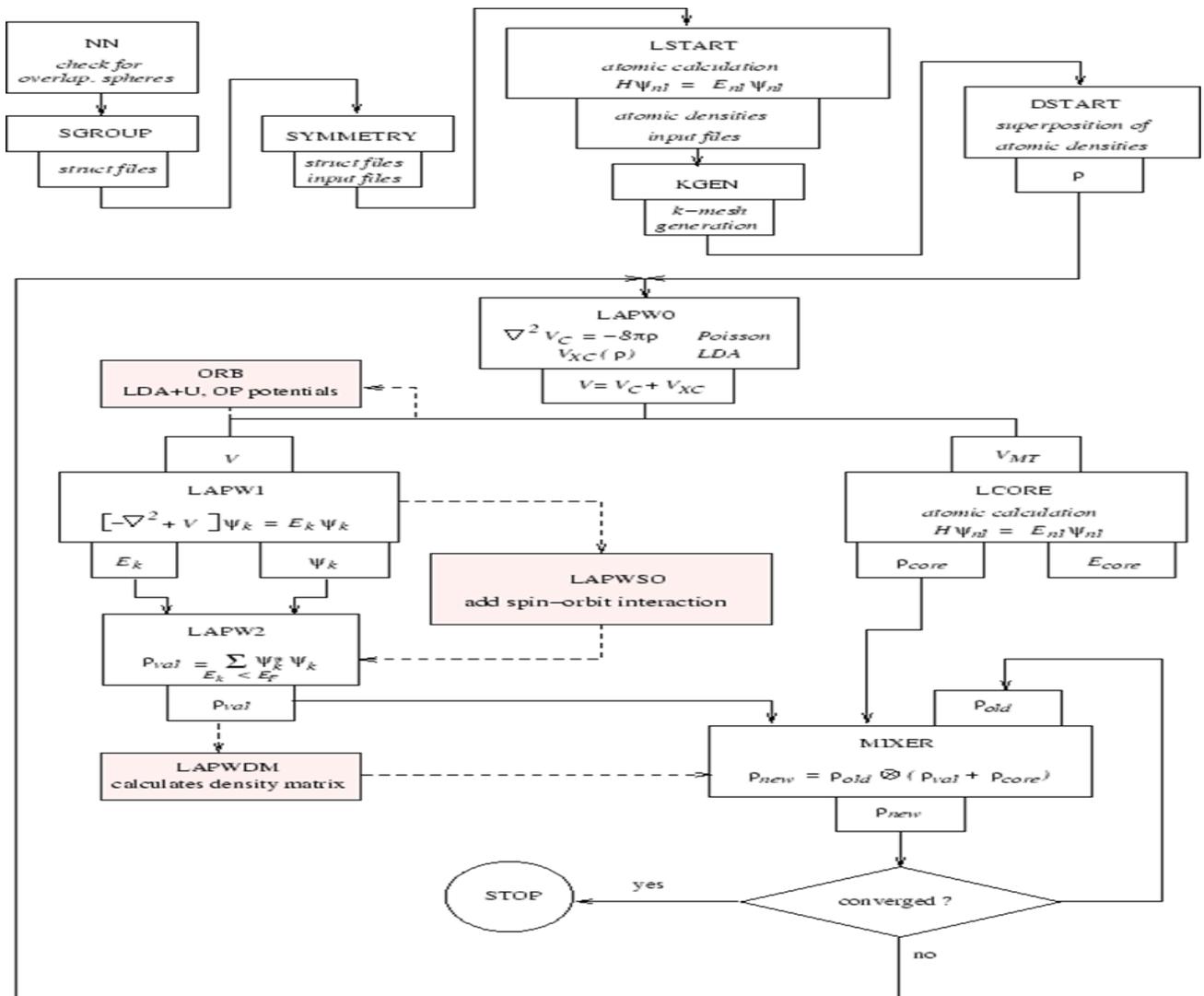


Figure II.4 Organisation des modules du logiciel Wien2k.

II.11. Conclusion

Ce chapitre est fragmenté en deux parties :

- Dans la première partie, nous avons présenté la théorie DFT et nous avons discuté sur tous les points essentiels et relatifs à notre travail.
- Dans la deuxième partie, nous avons cité les méthodes des premiers principes (*ab-initio*), tel que la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) à potentiel total, en décrivant ses définitions et ses principes. Finalement, nous avons brièvement exposé le code de calcul **WIEN2k** avec le fonctionnement des ses sous-programmes où l'ensemble de ces packages est un outil d'exploitation fondamental de la méthode FP-LAPW.

Bibliographie

- [1] I. ABDELLAOUI, « Etude du magnétisme dans les oxydes métalliques : TiO₂ et HfO₂ », Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Mémoire de Magister, 2011.
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, (1927) 457.
- [3] A. Boumaza. Etude ab initio des propriétés structurales, électroniques et thermiques des ternaires et quaternaires. thèse de doctorat en physique. Université Badji – Mokhtar. 2014
- [4] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields, Proc. Cambridge Phil. Soc., 23, 542, (1927).
- [5] E. Fermi, Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atome, Rend. Accad. Naz. Lincei, 6, (1927) 602.
- [6] R. G. Parr and W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules (Oxford Science Publication), (1989).
- [7] D. Yagoubi. Etude des propriétés structurales élastiques, électroniques et magnétiques du composé full heusler. mémoire de master en physique. Université Dr. Tahar Moulay de Saida. 2017
- [8] Z. Ayat. calcul des propriétés électroniques de quelques dihydrides de terres rares déterminés par le code de simulation WIEN2K. Université de Kasdi Merbah ourgla.
- [9] : M. Benaouali. contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des terres rares lourdes à base d'azote. Mémoire de master en physique. Université Hassiba benbouali de Chelef. 2016
- [10] A. Berghout. Etude ab initio de composés et d'alliages ternaires à base de béryllium. thèse de doctorat en physique. Université Paul Verlaine-Metz. 2007
- [11] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [12] D. M. Ceperley and B. J. Adler, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).

- [13] MARTENS, T., D'HAEN, J., MUNTERS, T., BEELEN, Z., GORIS, L., MANCA, J., D'OLIESLAEGER, M., VANDERZANDE, D., DE SCHEPPER, L. et ANDRIESSEN, R. (2003).
- [14] J.A. White and D.M. Bird. Implementation of gradient-corrected exchange-correlations potentials in Car-Parrinello total-energy calculations. *Phys. Rev. B.* 50(70):4957, Aug 1994
- [15] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996) .
- [16] D. Singh, *Phys. B* 43, 6388 (1991).
- [17] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114, 15 (2000).
- [18] P. Blaha, K. Schwarz, R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University, (1993).
- [19] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, *Phys. Rev. B.* 42 (1990) 2051.
- [20] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, *Am. Mineralogist.* 81 (1996) 545.
- [21] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 1387.
- [22] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 1038.
- [23] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 3545.
- [24] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek, J. Luitz, Computer Code WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).
- [25] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [26] PRATT, G.W. Wave function and energy levels for Cu⁺ as found by the Slater approximation to the Hartree-Fock equations *Phys. Rev.*, Vol. 88, pp.1217-1224, 1952.

- [27] Blaha, P., Schwarz, K., Luitz, J. Wien97, a Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties User's guide, Techn. Universität, Wien, Austria(2000).

Chapitre III :

Résultats et discussions

III.1. Introduction

Les méthodes ab-initio permettent de prédire diverses propriétés physico- chimiques des matériaux solides [1]. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés pour interpréter les mesures expérimentales, prédire de nouveaux effets et concevoir de nouveaux matériaux. L'objectif de ce chapitre est la présentation de nos différents résultats numériques pour le composé Heusler Zr_2IrGa . Nous déterminons l'état fondamental pour ce composé en se basant sur l'énergie totale. On propose ici de présenter une étude de leurs propriétés structurale, électronique, magnétique et mécanique dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) en utilisant la méthode (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, Le potentiel d'échange et corrélation est évalué en utilisant l'approximation (GGA) [2,3]. Nous comparerons nos résultats obtenus avec d'autres études expérimentales et théoriques disponible dans la littérature.

III.2. Présentation des matériaux

Comme déjà détaillé dans le chapitre □, les alliages Heusler sont divisés en deux classes : les alliages Half-Heusler qui cristallisent généralement dans le type de structure $C1_b$, et les alliages Full-Heusler, Ces derniers sont également divisés en deux classes ; les Full-Heusler qui cristallisent dans la structure cubique $L2_1$, et les Inverse-Heusler qui cristallisent dans la structure cubique XA .

Nous concentrons sur les Inverse-Heusler d'où leur prototype est la structure Hg_2CuTi (groupe d'espaces $216, F-43m$), qu'elle est considérée comme quatre réseaux cubiques à faces centrée CFC interpénétrés, et possède quatre sites cristallines uniques A $(0,0,0)$; B $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; C $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; D $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ en coordonnées de Wyckoff, d'où les atomes X sont localisés dans les sites A et B, tandis que les atomes Y et Z sont situés dans les sites C et D respectivement.

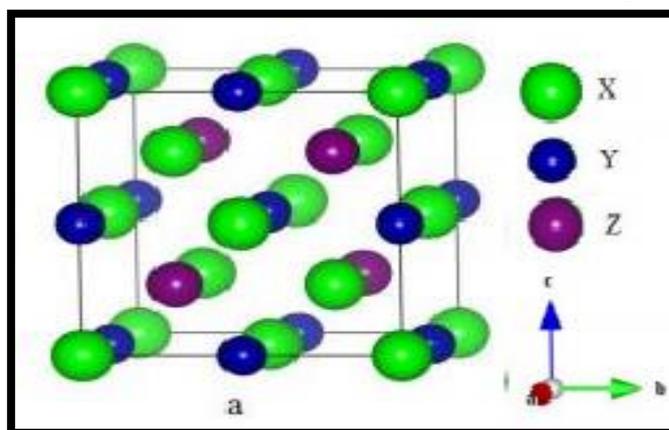


Figure III.1 structure cristalline d'alliage Heusler de type Hg_2CuTi

III.2.1. Configuration électronique

La configuration électronique des éléments constitutifs de l'Inverse-Heusler Zr_2IrGa est illustrée dans le Tableau III.1; Elle sera utile pour l'étude de leurs propriétés, notamment les propriétés électroniques.

Matériaux	Configuration électronique
Zirconium (Zr)	[Zr]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$
Iridium (Ir)	[Ir] : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^7 6s^2$
Galium (Ga)	[Ga] : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$

Tableau III.1 Configuration électronique des éléments constitutifs d'Inverse-Heusler Zr_2IrGa .

III.2.2. Structure cristalline

Les alliages Zr_2IrGa cristallisent dans la structure du prototype Hg_2CuTi (groupe d'espaces 216, F-43m), qu'elle est mentionnée en haut, et les atomes de se composer sont localisés dans les sites : A (0,0,0) ; B ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) ; C ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) ; D ($\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$)

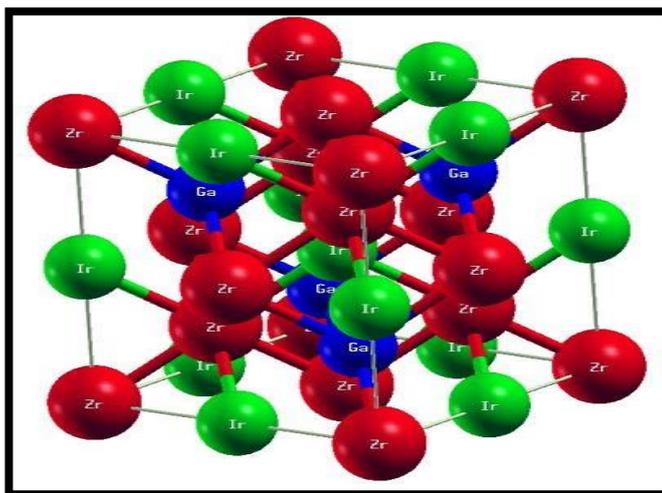


Figure III.2 Structure cristalline des alliages Zr_2IrGa .

III.3.Détails de calcul

Nous avons effectué, des calculs du premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, un code développé par Blaha, Schwartz et leurs collaborateurs [3]. Le potentiel d'échange et corrélation est évalué en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrisée par Perdew et al [4].

Pour le composé étudié Zr₂IrGa, nous avons pris une valeur de -6 Ry pour l'énergie de séparation, tandis que RMT*Kmax = 8.5 (où RMT est le rayon moyen des sphères muffin-tin et Kmax le vecteur du réseau réciproque qui limite le nombre des ondes planes).

Nous avons pris 3000 points dans la zone de Brillouin totale. La structure utilisée dans l'étude de la stabilité structurale du matériau est la structure XA qui correspond au groupe d'espace F-43m représentée à la figure (III.1) Pour cet éléments ZrIrGa nous avons utilisé un rayon muffin-tin (RMT) de 2.5.

III.4. Propriétés structurales

III.4.1.Rappel théoriques

Pour déterminer les différentes propriétés de l'état fondamental, il est impératif de procéder à l'optimisation de la structure du système étudié. Cette étape nous permet de prédire la phase la plus stable du matériau.

Une fois l'équilibre atteint, on peut accéder aux différentes propriétés (électroniques, élastiques, mécaniques, thermodynamiques et optiques) par la suite. La procédure commune utilisée pour déterminer ces propriétés consiste à effectuer un calcul « Self consistent » de l'énergie totale pour les différentes valeurs de la constante du réseau a.

Par la suite, la détermination de ces propriétés tel que le paramètre du réseau d'équilibre théorique, le module de compression et sa dérivée sont évalués par l'extrapolation de l'énergie totale obtenue $E_{tot}(a)$ en fonction du volume, en utilisant l'équation empirique de Murnaghan [5,6] qui est donnée par l'expression suivante :

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

Où V_0 est le volume de cellule unitaire à l'état fondamental. Le paramètre de réseau à l'équilibre

a_0 est donné par le minimum d'énergie totale E_{tot} .

$$V = V_0 \left[1 + \frac{B'P}{B_0} \right]^{-\frac{1}{B'}} \quad (\text{III.2})$$

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.3})$$

$$E_V = E_0 + \frac{B}{B' + (B' - 1)} \left[v \left(\frac{V_0}{V} \right)' - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III.4})$$

Rappelons que nos calculs sont effectués en utilisant la méthode FP-LAPW (le code Wien2k) avec l'approximation GGA, La figure ci-dessous présentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume. Etude de la stabilité structurale de l'alliage Zr_2IrGa .

III.4.2. Etude de la stabilité structurale de l'alliage Zr_2IrGa

L'étude de l'état d'équilibre est l'étude de la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille dans les deux phases : non magnétique notée NM, ferromagnétique FM. Ils sont représentés sur la même courbe voir la figure (III.3) dans la phase NM, FM pour bien mettre en évidence l'énergie la plus basse.

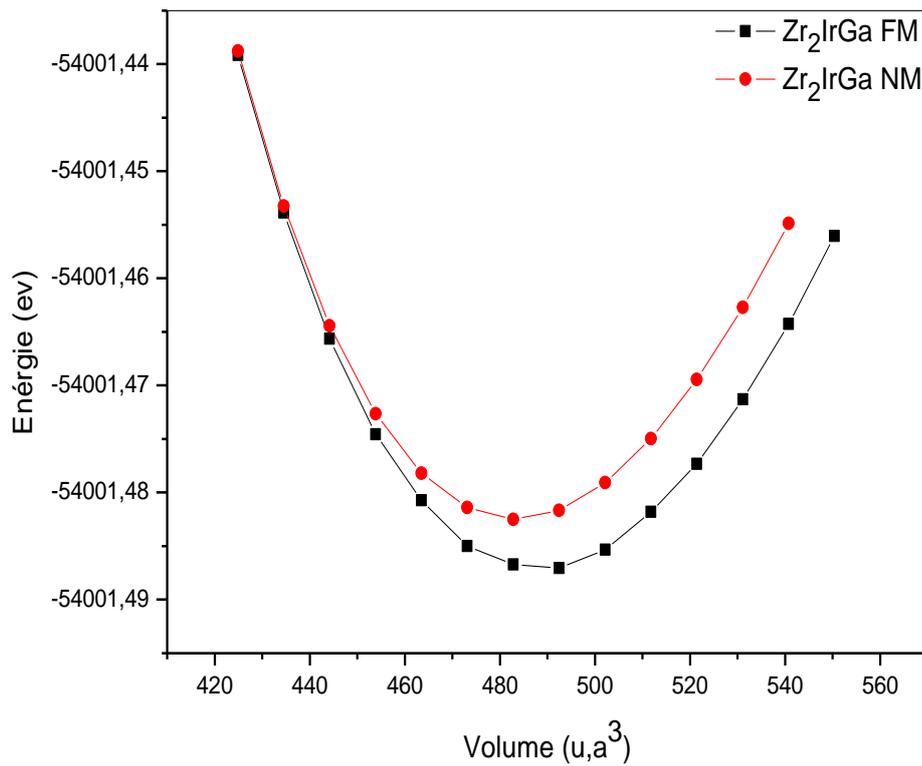


Figure III.3: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé Zr₂IrGa.

✓ Il est clair que pour tous les alliages étudiés, l'état FM montre une énergie plus basse que l'état NM. Qui indique que la stabilité structurale correspond bien à l'état ferromagnétique (FM). Les résultats obtenus (paramètre de maille à l'équilibre a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée première B') sont reportés dans le Tableau III.2.

Composés	Type de structure	A_0 (Å)	B (GPa)	B'(GPa)
Zr ₂ IrGa	FM	6.6126	138.6619	3.9591
	Théorique	6.59 [7]		
	NM	6.5916	145.2286	4.4043

Tableau III.2 Les valeurs des paramètres de maille a en angström (Å), les modules de compression (B) et sa dérivée (B') en (GPa) dans les deux états ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) respectivement, pour les alliages Heusler Zr₂IrGa.

✓ Après avoir calculé les deux phases (NM, FM), nous avons bien retrouvé que nos matériaux sont des matériaux de nature ferromagnétique.

✓ Après une petite comparaison des paramètres de maille dans les états ferromagnétique (FM) calculés avec d'autres références, nous permettrons de conclure que nos résultats expérimentaux sont proches aux résultats théoriques et avec un bon accord, malheureusement nous n'avons pas trouvé des références qui présentent des précédents résultats théoriques ou expérimentaux pour les autres grandeurs mentionnées au tableau (a 'NM', B, B').

✓ Il est convenable de noter que la différence d'énergie entre les états FM et NM dans leurs paramètres de maille d'équilibre correspond aux variations du nombre atomique des atomes de Z dans la même colonne de la classification périodique. Cela signifie que l'atome Ga joue un rôle très important dans la stabilisation de l'état Ferromagnétique (FM)

III.5 Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques nous renseignent spécialement sur le moment magnétique qui est un indicateur très important sur le taux du moment magnétique qui diffère d'un élément à un

autre dans le même matériau. Les tableaux ci-dessous rassemblent tous les résultats des moments magnétiques des atomes de nos composés étudiés (moments magnétiques totaux des composés étudiés, ainsi que les moments magnétiques partiels pour chaque élément). Dans ces mêmes tableaux nos résultats sont comparés aux valeurs théoriques des travaux disponibles dans la littérature.

Composés	μ_{Tot}	μ_{Zr}	μ_{Zr}	μ_{Ir}	μ_{Ga}
Zr ₂ IrGa	1.98654	0.84935	0.38527	0.06170	0.02041
Autre	2.00 [7]	1.60	0.64	-0.08	-0.16

Tableau III.3 Les moments magnétiques en μ_B du Zr₂IrGa.

Le Tableau III.3 montre que le composé Zr₂IrGa a un moment magnétique entier ($\mu_{\text{Tot}} = 2 \mu_B$).

✓ Ce résultat indique que le moment magnétique total μ_{Tot} de ces alliages a une relation linéaire avec le nombre d'électrons de valence Z_t , donc ces moments obéissent à la règle de Slater Pauling.

✓ En outre, on constate que les contributions majeures aux moments magnétiques totaux proviennent d'atomes de Zr(A) et Zr(B), alors que les atomes d'Ir et Ga ont une petite contribution.

✓ Les moments magnétiques atomiques des atomes Zr(A) et Zr(B) sont différents, indiquant un environnement atomique différent.

III.6 Propriétés électronique

La physique moderne est capable de fournir une description théorique des propriétés électroniques des solides à partir des lois microscopiques qui gouvernent le comportement des électrons. Et ceci, en calculant le taux d'occupation de chaque état atomique et par conséquent le transfert de charge entre les atomes. Ceci nous permet d'analyser et de comprendre la nature des liaisons chimiques qui se forment entre les différents éléments d'un matériau. Pour les systèmes magnétiques, les calculs à spins polarisés sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin up et spin-down séparément. Ces propriétés incluent la structure de bande, la densité d'états [8,9].

III.6.1 La structure de bande

On définit le gap d'énergie comme étant la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

✓ Il est bien clair que pour l'alliage Zr_2IrGa , dans le cas de la direction des spins majoritaires (spin up \uparrow), les états d'énergie de la bande de conduction traversent le niveau de Fermi (E_F), avec l'existence d'un pseudo-gap entre la bande de conduction et la bande de valence, indiquant un caractère semi-métallique.

✓ Tandis que la direction des spins minoritaires (spin down \downarrow), révèle que ces composés possèdent un gap indirect, à cause de la bande de valence maximale (au point Γ) qui ne coïncide pas avec la bande de conduction minimale (au point L), ce qui confirme la nature semi conductrice. (voir figure III.4).

✓ Ces alliages présentent donc le ferromagnétisme demi-métallique.

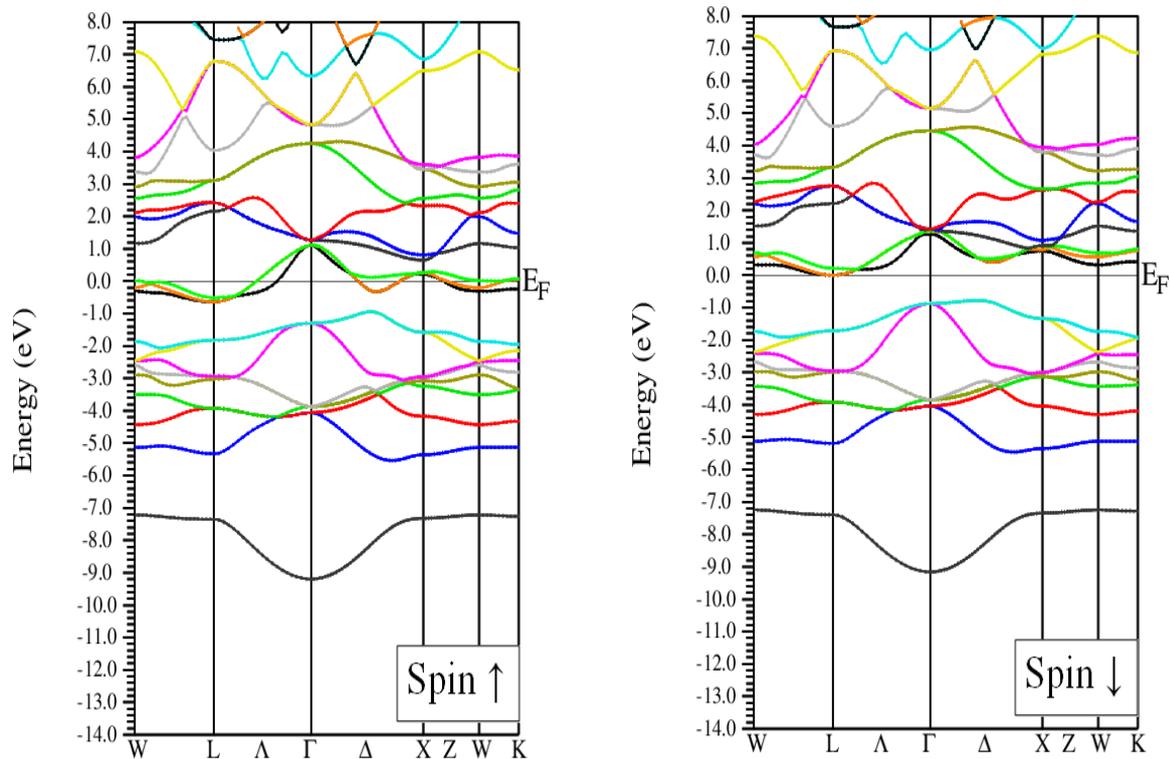


Figure III.4 Structure de bande du Zr_2IrGa .

III.6.2 La densité d'état

La densité d'état (DOS) est une grandeur physique importante, pour comprendre la nature de la structure de bande électronique elle permet de nous renseigner sur les propriétés de conduction électronique d'un matériau. Pour la représentation des DOS, l'origine des énergies sera en général fixée au niveau de Fermi qui sépare la bande de valence BV et la bande de conduction BC. Ces courbes sont très riches en information et permettent de visualiser facilement les bandes interdites si elles existent et les contributions de chaque atome à la densité d'état totale. Nous avons calculé les densités d'états totales et partielles du composé Zr_2IrGa . La Figure (III.5) représente les densités d'états correspondantes obtenues par la résolution des équations de Kohn Sham (avec GGA) au moyen de la méthode FPLAPW.

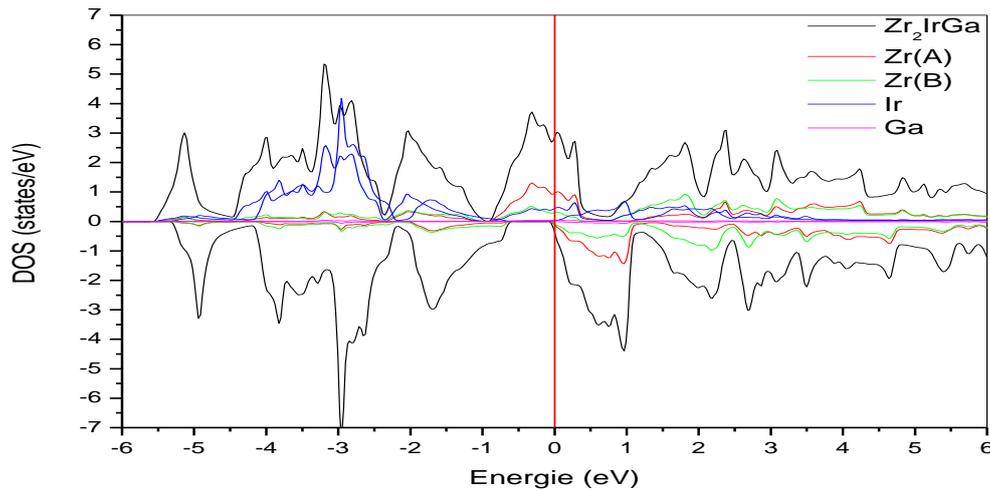


Figure III.5 : Les densités d'état totales et partielles du Zr_2IrGa .

Dans un premier temps nous avons tracé pour chaque composé la densité d'état totale et les densités partielles, ils sont montrés dans la figure ci-dessus pour Zr_2IrGa . La DOST projetée entre $-6eV$ à $6eV$ subdivise en quatre régions principales :

✓ La première région [$-4 eV ; -0.5 eV$] : est principalement occupées par les états 5d de l'Iridium (Ir). ✓ La deuxième région [$-0.5 eV ; 1.5 eV$] : elle se caractérise par la dominance des états 4d du Zirconium A (Zr(A)).

✓ La troisième région [$1.5 eV ; 3 eV$] : elle dérive des orbitales 4d du Zirconium B(Zr). Le composé étudié a une large bande interdite dans la direction de spin, qui est dans la direction des spins down et pas dans la direction des spins up.

III.7. Les propriétés mécaniques

III.7.1. Introduction

Les propriétés élastiques d'un solide dépendent de ces constantes élastiques, ces constantes établissent un lien entre le comportement mécanique et dynamique d'un cristal et donnent des informations importantes sur la nature des forces qui opèrent dans le solide. En particulier, Les constantes élastiques sont des grandeurs macroscopiques reliant, dans les solides homogènes qui fournissent des informations sur la stabilité, la rigidité et l'anisotropie des matériaux. L'effet de la pression hydrostatique nous permet de comprendre les interactions interatomiques, la

stabilité mécanique et les mécanismes de transition de phase donc les contraintes aux déformations permettent d'évaluer la vitesse de propagation des ondes élastiques. Les résultats obtenus ne sont valables que lorsque la longueur d'onde des ébranlements est grande devant la distance qui sépare les atomes.

III.7.2. Les coefficients élastiques

Pour le calcul des constantes élastiques C_{ij} , on a utilisé la méthode développée par Morteza Jamal et Ali H. Reshak [10], mis en application dans le code WIEN2k. Cette méthode proposée par Hill [11] utilise la moyenne de deux méthodes de Voigt [12] et Reuss [13] et estime le module de compression et le module de cisaillement pour la structure cubique comme suit :

Dans une structure idéale, le matériau est stable mais quand il est soumis à des contraintes extérieures comme la température ou la pression, il change complètement de phase.

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**.

Les matériaux cubiques possèdent trois constants élastiques indépendants à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} .

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 [7].

Pour le calcul des constantes élastiques C_{ij} , on a utilisé la méthode développée par Morteza Jamal et Ali H. Reshak [8], mis en application dans le code WIEN2k. Cette méthode proposée par Hill [9] utilise la moyenne de deux méthodes de Voigt [10] et Reuss [11] et estime le module de compression et le module de cisaillement pour la structure cubique comme suit :

$$B(V) = \frac{(C_{11} + 2C_{12})}{3} \quad (\text{III.4})$$

$$B_R = (3S_{11} + 6S_{12})^{-1} \quad (\text{III.5})$$

$$G_V = \frac{(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})}{5} \quad (\text{III.6})$$

$$G_R = 5(4S_{11} - 4S_{12} + 3S_{44})^{-1} \quad (\text{III.7})$$

Où C_{ij} et S_{ij} correspondent au tenseur élastique de rigidité et au tenseur élastique de conformité, respectivement.

Le module de compression BH et le module de cisaillement GH sont approximativement obtenus par les formules:

$$B_{Hill} = \frac{1}{2} (B_R + B_V) \quad (\text{III.8})$$

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

Les valeurs mesurées des constantes élastiques (C_{ij} , en GPa), le module de compressibilité (B en GPa), le module de cisaillement (G en GPa), le rapport (B/G) de l'alliage Zr, et coefficient d'anisotropie A sont énumérés dans le Tableau (III.4).

Composés	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)	G	B/G	A
Zr ₂ IrGa	159.326	126.545	9.816	137.472	12.445	11,0464	0,59888

Tableau III.4 Propriétés élastiques du Zr₂IrGa

La stabilité mécanique des cristaux a été le sujet des études théoriques extensives, l'étude systématique de la stabilité du réseau a été faite par Born et Huang qui ont formulé le critère

de la stabilité, il est exprimé en termes de constantes d'élasticité C_{ij} d'où pour le cristal cubique. Le système soit stable mécaniquement si les constantes qu'on a cités vérifient les critères suivants [15,16] :

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

✓ On constate que le composé Zr_2IrGa est mécaniquement stable, car ils obéissent aux critères de stabilité $C_{44} > 0$.

✓ Du point de vue ductilité et fragilité, le rapport B/G pour notre matériau est en général supérieur de la valeur critique 1.75 qui sépare le comportement ductile/fragile ($\text{fragile} < 1.75 < \text{ductile}$) [17].

✓ Alors, on peut classifie le composé Zr_2IrGa , comme un matériau ductile.

✓ Pour un cristal isotropique, A est égal à 1, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope

✓ D'après le Tableau III.4, on voit clairement que le coefficient A est différent à l'unité ce qui nous permet de dire que notre composé est un matériau anisotrope.

Il est important de souligner que, à notre connaissance, la communauté scientifique ne dispose d'aucune valeur expérimentale des modules d'élasticité pour ces composés.

Bibliographie

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys.Rev. 136, B864 (1964).
- [2] [2]: T.L. Loucks, The Augmented Plane Wave Method. Benjamin, New York (1967).
- [3]: P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin and S. Tricky, Comput. Phys. Commun .59 (1990).
- [4] Perdew J P, and Wang Y, Phys.Rev. B 33 8800 (1986).
- [5] F.D.Munaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. VSA30, 5390 (1944).
- [6] K.H.J. Buschow, P.G. van Engen, J. Magn. Magn. Mater. 25 (1981) 90–96.
- [7] L. Zhang, et al., Electronic structures, magnetic properties and half-metallicity in Heusler alloys Zr₂IrZ (Z = Al, Ga, In), Current Applied Physics (2015),
- [8] Peter Y. Yu, Manuel Cardona, Fundamentals of Semiconductors 4th ed, Springer (2010).
- [9] R. M. Dreizler and J. Província, « Density functional methods in physics », Plenum, New York, (1985).
- [10] G.J.Ackland, Rep.Prog.Phys. 64483, (2001)
- [11] L.D.Landau, E.M.Lifshitz, Theory of Elasticity, 3rd English ed (PergamonPressOxford,1986; Nauka, Moscow, 1987).
- [12] M.Dacorogna ,J.s. Ashkenazi et M.Peter .Phy.Rev.B26,1982,p(1527).
- [13] N.E.Christensen,Solid State Commun.49,p701 .(1984).
- [14] G.J.Ackland, Rep.Prog.Phys. 64483, (2001).
- [15] L.D.Landau, E.M.Lifshitz, Theory of Elasticity, 3rd English ed (PergamonPressOxford,1986; Nauka, Moscow, 1987).
- [16] M.Dacorogna ,J.s. Ashkenazi et M.Peter .Phy.Rev.B26,1982,p(1527).
- [17] N.E.Christensen,Solid State Commun.49,p701 .(1984).

Conclusion générale

Dans ce manuscrit, on avait comme but l'étude des propriétés physique d'un composé Inverse-Heusler contenant un élément métallique de transition 5d, Zr_2IrGa . Cette étude portant sur le calcul des propriétés structurales, magnétiques, électroniques et élastiques de l'Heusler a été largement évaluée et discutée. Les calculs de ces propriétés sont effectués par la méthode du premier principe basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) suivant l'approximation GGA, mis en application dans le code WIEN2K. Nous avons tout d'abord commencé par le calcul des propriétés structurales de ce composé Inverse-Heusler dans la phase structurale (XA), d'où la structure est cubique à face centrée (CFC) de groupe d'espace F-43m (N°216). A partir de ce calcul nous avons évalué le paramètre de réseau, le module compressibilité et leur dérivée en utilisant l'approximation GGA. Le calcul de l'énergie totale d'en fonction du volume nous permet de trouver que l'état ferromagnétique est plus stable que l'état non magnétique pour le composé Zr_2IrGa . Puisque ce composé étudié est considéré comme un matériau ferromagnétique, il a été faisable d'étudier les propriétés magnétiques, nous avons remarqué que les trois composés ont un moment magnétique entiers ($\mu_{Tot} = 2 \mu_B$), ce résultat indique que ce moment magnétique total μ_{Tot} obéisse à la règle de Slater Pauling : $M_t = Z_t - 18$. Ensuite, nous avons étudié les propriétés électroniques afin déterminer la nature exacte de ce composé. À travers le calcul de la structure de bande et de la densité d'états électronique, nous avons constaté que les trois composés possèdent un caractère demi-métallique, car ces derniers ont une largeur de bande interdite dans une direction de spin, qui est dans la direction des spins down. Enfin, les propriétés élastiques ont été largement étudiées et discutées au cours du dernier chapitre, d'où nous avons calculé les constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}), les modules de compressibilités (B), les facteurs d'anisotropie élastique (A), le module de cisaillement (G), et le rapport B/G. Ces valeurs confirment que les deux composés Zr_2IrGa est mécaniquement stables et ductiles et est c'est un composé anisotrope. Semblable aux alliages Heusler étudiés précédemment, les Inverse-Heusler à base Zr_2 , précisément les composés Zr_2IrGa sont près d'être un bon candidat pour le domaine de la spintronique, et peuvent être utilisés comme électrode magnétique dans des jonctions tunnels magnétiques, des vanes de spin ou encore des dispositifs hyperfréquences.