



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 des propriétés structurales, électroniques du composé Full-Heusler par la théorie de la densité fonctionnelle

Présenté par:

- SAHNOUNE Ahlame
- RAHOU Chaimaa

Soutenu le 13/06/ 2024 devant le jury composé de:

Présidente : CHERID Samira Grade Pr U – Mostaganem

Examinatrice: FARES Zineb Grade MAA U - Mostaganem

Encadrante : BENTATA Rachida Grade MCA U - Mascara

Année Universitaire : 2023 / 2024

Dédicace

*Je dédie ce travail
A mes chers parents.
A mes sœurs et mes frères.
A mes amis.
A tous mes proches.*

Remerciements

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

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes remerciements les plus chaleureux et les plus sincères à mon encadreur Mme BFNJAJA RAHQDA . Merci à vous, pour le suivi de ce travail, pour l'encadrement et pour les corrections apportées à ce manuscrit.

J'exprime également mes remerciements à Madame. EHFQD SAMRA . , enseignante à l'université de Mostaganem, qui m'a fait l'honneur de s'intéresser à ce travail et de présider le jury d'examen.

Que Madame FARFZ ZNFJ enseignante à l'université de Mostaganem, trouvent ici toute ma reconnaissance pour avoir accepté de porter un regard critique sur cet humble travail de recherche.

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

Liste des figures

Figure I.1	Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux d'Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs. [6]	6
Figure I.2	: Structure d'un alliage d'Heusler. Dans le cas d'une formule générale X_2YZ	8
Figure I.3	une représentation schématique du sel de roche, de la structure du type zinc blende et demi-Heusler	10
Figure I.4	Représentation de diverses structures d'alliages d'Heusler complets	11
Figure I.5	Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles des composés Heusler quaternaires (a) type 1, (b) type 2 et (c) type 3	12
	Mise en œuvre d'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer	20
Figure III.1	Structure cristalline de Cs_2CrGe . a) Type Cu_2MnAl b) type Hg_2CuTi .	33
Figure III.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé Cs_2CrGe .	35
Figure III.3	Structure de bandes des spins majoritaires et minoritaires de Cs_2CrGe Pour les approximations a) GGA et b) mBJ-GGA.	37
Figure III.4	Coefficient de Seebeck (S) en fonction de la température.	39
Figure III.5	Variation de conductivité électronique σ par temps de relaxation τ en fonction de la variation de température.	40
Figure III.6	Variation de la conductivité thermique K par temps de relaxation τ en fonction de la variation de la température.	41

Liste des tableaux

Tableau III.1	Les paramètres utilisés dans ce travail sont donnés dans le tableau ci-dessous	32
Tableau III.2:	Ce tableau regroupe les résultats des valeurs obtenues pour le paramètre de maille à l'équilibre, le module d'incompressibilité ainsi que sa dérivée pour notre matériau Cs ₂ CrGe.	35

Liste des abréviations

DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory)	21
GGA	Approximation du gradient généralisée (Generalized gradient approximation)	23
LDA	Approximation de densité Locale (Local Density Approximation)	23
FP-LAPW	La méthode des ondes planes augmentéeslinéarisées à potentiel total	24
SCF	Self Consistent Field	25
NM	Non-magnétique (Non-magnetic)	34
FM	Ferromagnétique (Ferromagnetic)	33
B	Module de compressibilité (Bulk modulus)	33
A	Paramètre de maille (Lattice parameter)	
Ec	Energie de cohésion (The cohesive energy)	33
Ef	Energie de formation (The formation energy)	
DOS	Densité d'états (Density of States)	
Eg	Band gap	36
EF	Niveau de Fermi (Fermi level)	

Table des matières

- Introduction générale	01
- Chapitre I : Les alliages d'Heusler.	
- I.1 Introduction	05
- I.2 Généralité sur les alliages d'heusler.....	05
- I.2.1 Définition d'un alliage.....	07
- I.3 Les différents types d'Alliages d'Heusler.....	07
- I.3.1 Les alliages d'Heusler inverses.....	07
- I.3.2 Les alliages demi-Heusler (XYZ) : (Half-Heusler).....	09
- I.3.3 Les alliages d'Heusler complets.....	10
- I.3.4 Les Heusler Quaternaires	11
- I.4 Applications des alliages d'Heusler.....	12
- I.5 Magnétorésistance tunnel (TMR).....	13
- I.5 La magnétorésistance géante (GMR)	13
-I.6 Applications des alliages d'heusler pour les dispositifs magnétorésistances.	14
- Conclusion	14
- Références	14
- Chapitre II : Formalise Et Méthodes De Calcul.	
- II.1 Introduction	17
- II.2 Résolution de l'équation de Schrödinger	17
- II.3 Approximation de Born-Oppenheimer.....	19
-II.4 Approximation De Hartree	21
- II.5 L'Approximation De Hartree fock	21
-II.6 Théorie de fonctionnelle de densité (DFT)	
- II6.1 Principe	21
- II6.2 La densité électronique	21
- II6.3 Premier théorème de Hohenberg et kohn.....	22
- II6.4 Deuxième théorème de Hohenberg et kohn.....	22
- II6.5 L'Approximation De Densité Locale (LDA).....	23
- II6.6 L'Approximation DU Gradient Généralise (GGA)	23

- II.7 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	24
- II.8 Le code Wien2k	24
- Conclusion	25
- Références	26
- Chapitre III : Résultats Et Discussions.	
- III.1 Introduction	31
- III.2 Détail du calcul	31
- III.3 Les propriétés structurales	32
- III.3.1 la structure cristalline	32
- III.3.2 Les paramètres d'équilibre	33
- III.4 Les propriétés électroniques	35
- III.4.1 Structure de bandes	36
- III.5 Les propriétés thermoélectriques	38
- III.5.1 Le coefficient de seebeck (S).....	38
- III.5.2 La conductivité électrique	39
- III.5.3 La conductivité thermique	41
- Bibliographie	42
- Conclusion	42
- Références	42
- Conclusion Générale	44

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les Heusler sont une catégorie particulière de composé intermétallique nommés d'après celui qui les a découverts Friedrich Heusler, qui en 1903 a rapporté que le Cu_2MnAl est un matériau ferromagnétique alors que ses constituants élémentaires ne le sont pas [1].

En 1983, De Groot et ses collaborateurs ont prédit le caractère demi-métallique chez le demi-Heusler NiMnSb . Dans ce type de matériau, la structure de bande est celle d'un métal pour une direction de spin et celle d'un semi-conducteur pour l'autre direction. La polarisation de spin est de l'ordre de 100% au niveau de Fermi E_F [2]. Depuis ces découvertes et grâce aux progrès enregistrés dans la croissance d'hétéro structures par épitaxie et la compréhension de la physique des solides, les composés demi-Heuslers ont suscité un intérêt considérable à la fois théorique et expérimental en raison de leurs propriétés physiques ambitieuses qui leurs permettent de les utiliser pour des applications de spintroniques [3].

Les demi-Heuslers de formule chimique XYZ, où X et Y sont des métaux de transition et Z désigne un élément de la colonne III-V avec le groupe d'espace (F43m). Leurs structures électroniques et leurs propriétés sont déterminées grâce au nombre d'électrons de valence [4]. Actuellement, les méthodes de simulation ont donné une nouvelle dimension à l'investigation scientifique pour de nombreux phénomènes physiques ou chimiques. Les méthodes ab-initio sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés des systèmes complexes, elles ont pu remplacer des expériences très coûteuses ou très dangereuses. Ces nouvelles méthodes de calculs reposent sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, théorie qui a connu une grande réussite dans le domaine de la prédiction des propriétés structurales, électroniques... etc.

Le but de notre travail est d'étudier certains matériaux de type heusler sans la présence d'atomes de métaux de transition ou de terre rare, cette classe comprend des matériaux contenant uniquement des atomes avec des orbitales s ou p partiellement remplies. Au cours des dernières années, de nombreux travaux ont été réalisés sur de nombreux matériaux. Dans le premier chapitre, nous montrerons quelques généralités sur les alliages heusler : la définition, les différents types de ces alliages, et différentes formes magnétiques. Le deuxième chapitre est consacré à la méthodologie de calcul qui est basée sur la méthode FP-

LAPW implémenté dans le code WIEN2K où l'énergie d'échange et corrélation est traitée par l'approximation du gradient généralisé GGA. Le troisième et dernier chapitre expose les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations. Ce mémoire est clôturé par la conclusion générale et quelques perspectives.

Références bibliographiques :

- [1] F.Heusler, W.Starck, E.Haupt, Verh DPG 5: 220 (1903).
- [2] C.T.Tanaka, J.Nowak and J.S.Moodera, J.Appl. Phys. 81, 8 (1997).
- [3] I.Galanakis, P.Mavropoulos, P.H.Dederichs, J.Phys. D.Appl. Phys. 39: 765 (2006).
- [4] V.A.Dinh, K.Sato, H.K.Yoshida, J SupercondNovMagn 23: 75 (2010).

C*hapitre I*

**Généralité sur les
Heuslers**

I.1.Introduction :

Depuis la découverte de la demi-métallicité ferromagnétique des alliages Heusler, ces derniers sont devenus un domaine d'intérêt de la recherche pour les applications de l'électronique de spin [1]. Le terme alliages Heusler est attribué à un groupe de composés qui contient à peu près de 3000 composés identifiés. Grâce à un large éventail de propriétés, ces composés peuvent avoir le comportement de métaux, de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres. Les alliages d'Heusler ferromagnétiques demi-métallique ont de comportement des semi-conducteurs selon une orientation du spin, alors qu'ils sont métalliques pour l'orientation opposée du spin. Les alliages d'Heusler ont continuellement attiré l'intérêt en raison de leurs températures de Curie élevées [2]. L'objectif de ce chapitre est d'introduire le contexte dans lequel le mémoire s'inscrit. Tout d'abord, on a débuté par l'historique des alliages d'Heusler et une description générale des règles de base connues à propos des alliages Heusler et nous fournirons un aperçu général de cette classe des matériaux, leur structure cristalline, les relations qui existent entre leurs propriétés et quelques une de leurs applications envisagées.

I.2 Généralité sur les alliages d'heusler :

Les alliages d'Heusler ont suscité un intérêt scientifique renouvelé parce qu'ils étaient censés être de nouveaux candidats pour des applications futures. Les composés Intermetalliques Heusler sont des composés ferromagnétiques ternaires de formule générale (X_2YZ) , découverts pour la première fois il y a un siècle par l'ingénieur allemande Friedrich Heusler en 1903, étudiant l'alliage (Cu_2MnSb) , il le trouve qu'il se comporte comme un matériau ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques en eux-mêmes car ils présentent une aimantation non nulle en les combinant [3, 4].

C'est en 1963, qu'il a été montré que c'est principalement le (Mn) qui contribue au moment magnétique de spin dans ces alliages [5]. Il est intéressant de relever que le (Mn) pur présente un ordre de type antiferromagnétique. Les propriétés magnétiques des Heulser sont fortement dépendantes de la structure cristalline car c'est l'arrangement des atomes entre eux qui donne lieu au ferromagnétisme. Ce matériau remarquable et ses équivalents, qui comprennent maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, sont maintenant

connus comme composés ou alliages d'Heusler. Ce sont des matériaux semi-conducteurs ou métalliques ternaires avec un mélange 1 :1 :1

X₂YZ Heusler compounds

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

Figure I.1: Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux d'Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs. [6].

I.2.1 Définition d'un alliage

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

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

I.3 Les différents types d'Alliages d'Heusler

Dans la littérature, il existe plusieurs types d'alliages Heusler. Les alliages Heusler ont pour formule générale X_2YZ où XX et YY sont souvent des métaux de transition et est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique.

Dans des rares cas, l'élément YY peut être un élément des terres rares, ou un métal alcalino-terreux.

Généralement, l'atome doublé XX se situe au début de la formule, et l'atome du groupe III, IV ou V à la fin, comme par exemple le Co_2MnSi [7, 8]. On peut trouver des exceptions où l'ordre de classement suit l'échelle de l'électronégativité, soit par Exemple l'élément LiCu_2Sb [9].

I.3.1 Alliages d'Heusler inverses

Les composés d'Heusler inverses ont la formule X_2YZ où la valence de l'atome de métal de transition X est plus petite que celle de Y . Comme conséquence, les composés inverses Heusler cristallisent dans la structure dite XA ou $X\alpha$, où la séquence des atomes est $X-XY-Z$ et le prototype est Hg_2TiCu [10]. Plusieurs alliages d'Heuslers inverses ont été étudiés en utilisant des calculs de structure électronique de premier-principe [11,12].

Dans tous les cas, la structure XA est énergétiquement préférée par rapport à la structure $L21$ des composés d'Heusler complets habituels où la séquence des atomes est $X-Y-X-Z$. Ce dernier a également été confirmé par des expériences sur Mn_2CoGa et Mn_2CoSn films ainsi que des échantillons Mn_3Ga dopés au Co [13, 14], mais des expériences sur Mn_2NiSb révèlent que l'arrangement réel des atomes sur les différents sites peut être influencé par la méthode de préparation [15].

Les composés d'Heusler inverses sont devenus plus intéressants depuis leurs utilisations en combinant la croissance cohérente sur les semi-conducteurs avec de grandes températures de Curie qui peuvent dépasser les 1000°K comme dans le cas de Cr_2CoGa [16].

Plusieurs de ces composés ont été identifiés comme étant des aimants semi-métalliques. L'apparence de la semi-métallicité est associée dans tous les cas à un comportement Slater-Pauling du moment total spin magnétique.

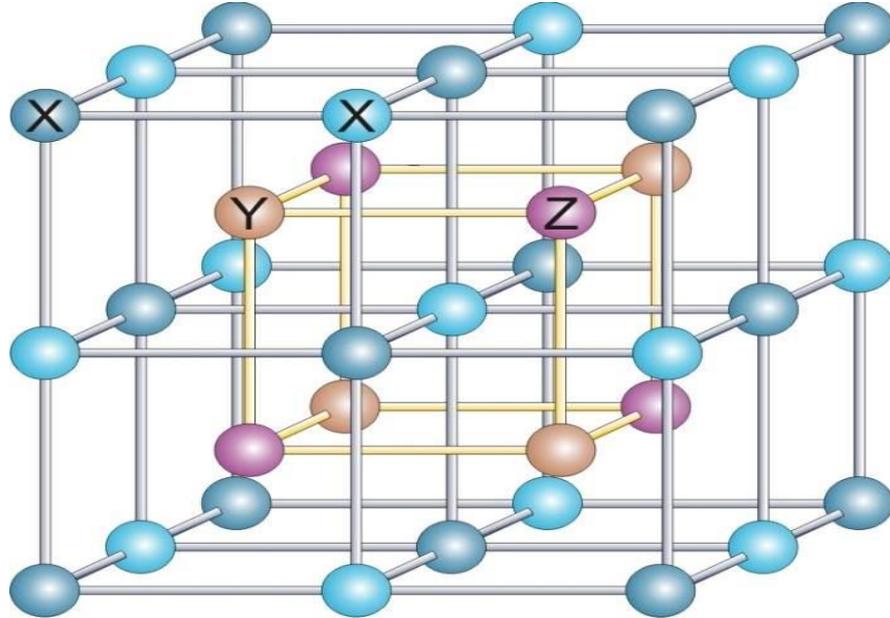


Figure I.2 : Structure d'un alliage d'heusler . Dans le cas d'une formule générale X_2YZ

I.3.2 Alliages demi-Heusler (XYZ) : (Half-Heusler)

La famille des alliages demi-Heusler a été largement étudiée ces dernières années et sont connus pour la richesse de leurs propriétés physiques, qui comprennent : le ferromagnétisme, la demi-métallicité, les propriétés de la mémoire de forme, les propriétés semi-conductrices et thermoélectriques. Les alliages demi-Heusler XYZ sont intermétalliques ternaires impliquant deux métaux de transitions différents X et Y , et Z est un élément à valence sp et cristallise dans la structure cubique du type $MgAgAs$ cubique ou du type $C1b$ (groupe de l'espace $F4 / 3m$ (216)). Cette structure se compose de trois sous-réseaux fcc interpénétrant et remplis. La troisième structure fcc est décalée d'un quart de la cellule unitaire de la diagonale du corps de la structure du sel de roche ($NaCl$) [17]. En principe, les alliages demi-Heusler forment une variante farcie et farcie de semi-conducteurs classiques à coquilles fermées d'électrons qui cristallisent dans un réseau de Zinc blende (type ZnS) tel que $GaAs$.

Les huit électrons de valence sont répartis entre trois atomes au lieu de deux. Le troisième atome occupe les espaces vacants octaédriques dans le réseau de type ZnS. Ce fait conduit automatiquement à la formation d'un sous-réseau de type rocheux caractérisé par une interaction de liaison ionique [18].

La relation entre ces différents réseaux cristallins est affichée. La relation entre ces trois structures peut être comprise de la manière suivante : dans la structure stable conventionnelle, les atomes Y et Z sont situés aux positions 4a (0, 0,0) et 4b(1/2,1/2,1/2), formant le rock- arrangement de structure de sel. L'atome X est situé dans la poche coordonnée octaédrique, à l'une des positions centrales du cube 4c (1/4, 1/4, 1/4), laissant l'autre position 4d (3/4,3/4,3/4) vide. Lorsque les positions atomiques Z sont vides, la structure est analogue à la structure zinc-blende, ce qui est courant pour un grand nombre de semi-conducteurs [19].

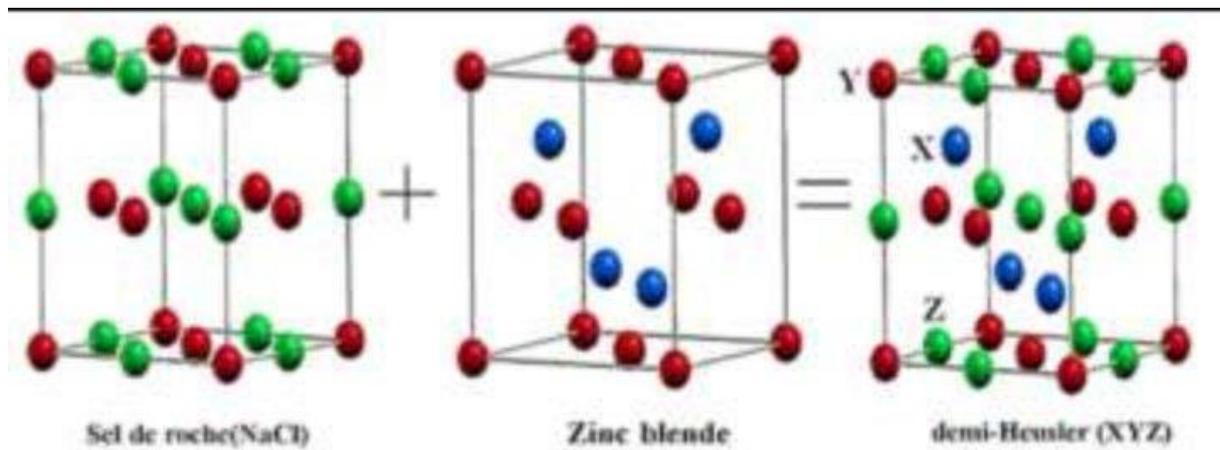


Figure I.3 : une représentation schématique du sel de roche , de la structure du type zinc blende et demi-Heusler

I.3.3 Les Alliages d'Heusler complets

Le type Heusler complet X_2YZ cristallise dans le groupe d'espace cubique $Fm-3m$ (groupe d'espace N° 225) en utilisant Cu_2MnAl (L21) comme prototype [20]. Les atomes X sont en position 8c (1/4, 1/4, 1/4), les atomes Y sont en position 4a (0, 0, 0) et les atomes Z sont en position 4b (1/2, 1/2, 1/2).

L'atome X occupe deux des quatre sous-réseaux fcc interpénétrés dans cette structure. Les composants les moins et les plus électropositifs se combinent pour produire une structure de sel gemme (atomes Y et Z). Ces éléments ont des coordonnées octaédriques en raison de la nature de leur interaction. L'atome X, quant à lui, occupe toutes les positions tétraédriques. Cette structure est également connue sous le nom de structure de blende de zinc. Une superstructure CsCl est fréquemment utilisée pour caractériser les composés d'Heusler dans la littérature.

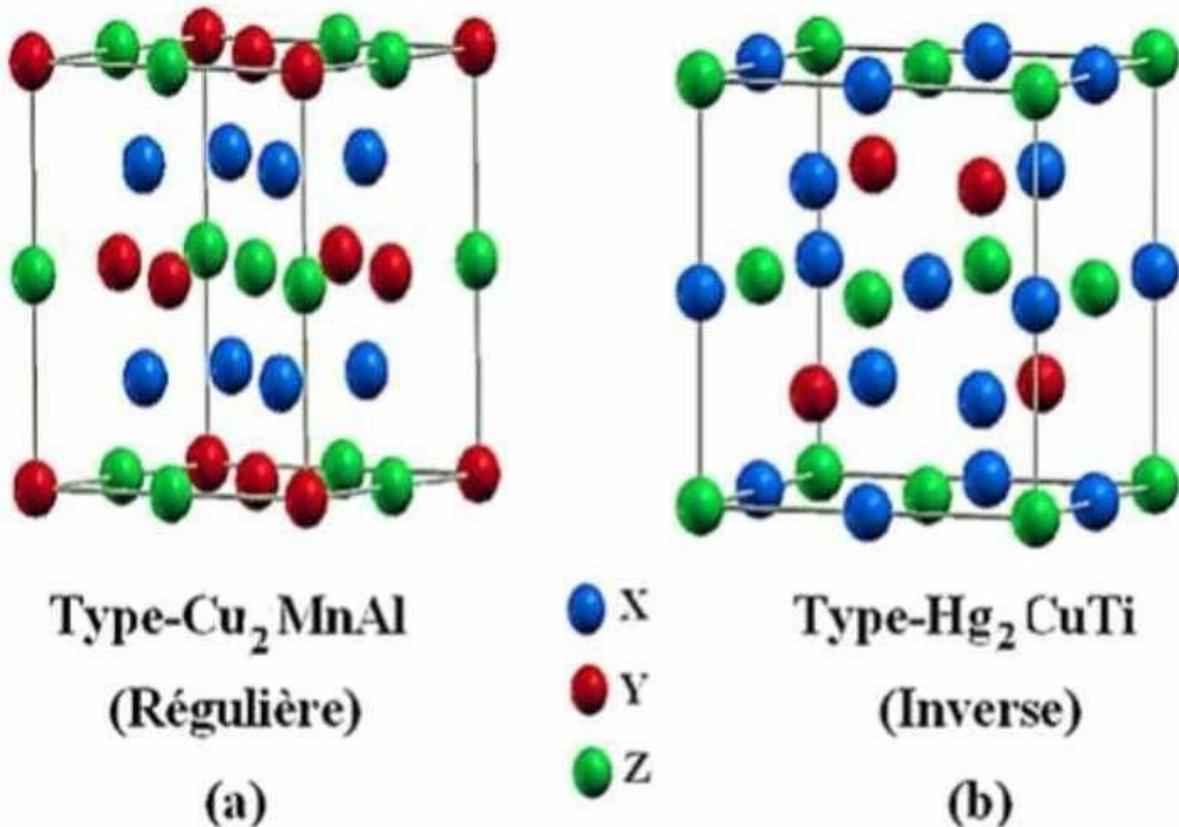


Figure I.4 : Représentation de diverses structures d'alliages d'Heusler complets

I.3.4 Heusler Quaternaires

De nos jours, une autre famille d'alliages d'Heusler, la classe des alliages quaternaires d'Heusler, a attiré une attention considérable pour l'application dans des dispositifs

spintroniques [19]. Lorsque l'un des deux atomes X dans les composés X_2YZ (composés d'Heusler complets) est remplacé par un métal de transition différent X' , un composé quaternaire avec la composition $XX'YZ$ peut désigner un Heusler quaternaire, où X, X' et Y représentent des métaux de transition et Z représente les éléments de groupe principal. $XX'YZ$ cristallise dans un LiMgPdSn.

Pour les composés d'Heusler quaternaires de type LiMgPbSb, il existe trois arrangements d'atomes différents possibles [20].

La responsabilité de cette profession portant sur les alliages quaternaires d'Heusler a été prouvée par des études théoriques et expérimentales [21].

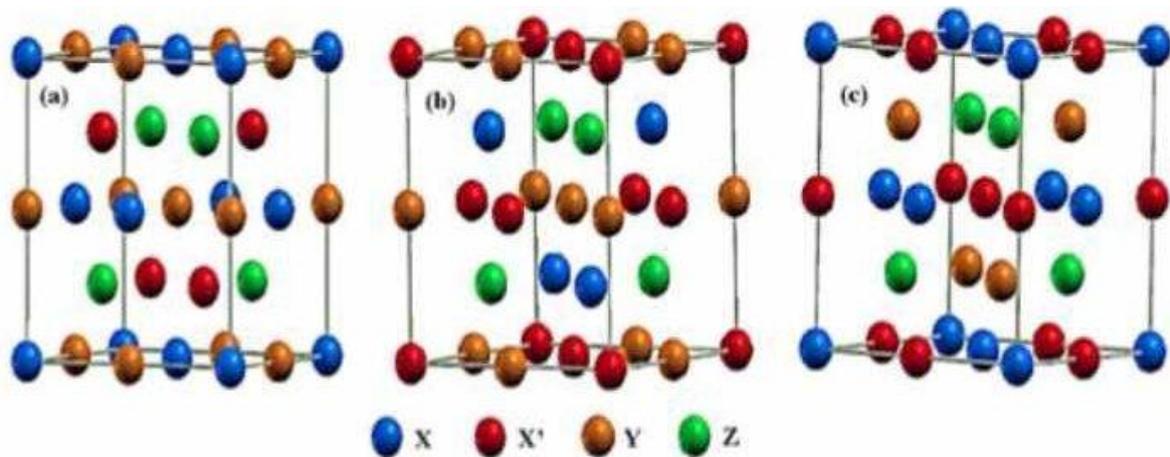


Figure I.5 : Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles des composés Heusler quaternaires (a) type 1, (b) type 2 et (c) type 3

I.4 Applications des alliages d'Heusler

Depuis leur découverte en 1903, les composés d'Heusler ont suscité un intérêt considérable en raison de leurs propriétés multiples dans divers domaines de technologie.

Parmi ces propriétés qui ont contribué à la multiplication des travaux sur ces alliages, on note le caractère semi-métallique. Ils présentent un ferromagnétisme demi-métallique (HalfMetallicFerromagnetism) et un gap énergétique dans une direction de spin au niveau de Fermi alors que l'autre direction est fortement métallique. Ceci résulte en un spin de polarisation des électrons de conduction. Ainsi, les HMFs ont un courant 100% spin-

polarisé et peuvent être utilisés comme injecteurs de spin pour les mémoires magnétiques MRAM (Magnetic Random Access Mémoires) ainsi que d'autres dispositifs dont le fonctionnement dépend du spin comme les jonctions tunnel magnétiques. Aussi, leurs bandes interdites peuvent être réglées entre 0 et 4 eV par la différence d'électronégativité des constituants, quant au magnétisme il peut être introduit dans ces composés en utilisant des éléments de terres rares, du manganèse ou un dopage électronique. Les problèmes actuels tels que la crise énergétique ou la pollution de l'environnement, accentuent l'activité de recherche dans le domaine de matériaux thermoélectriques nouveaux et de meilleure qualité. Parmi les domaines d'utilisation des alliages d'Heusler autre que la spintroniques on cite, la supraconductivité, la mémoire à forme magnétique.

I.5 Magnétorésistance tunnel (TMR)

La magnétorésistance à l'effet tunnel est un phénomène observé dans des jonctions tunnel métal/isolant/métal dans lesquelles les deux électrodes métalliques sont ferromagnétiques. Découvert pour la première fois en 1975 par M. Julliere [22].

Il faut avoir connaissance que la résistance électrique opposée au passage du courant par effet tunnel d'un matériau à l'autre au travers de la couche isolante varie en fonction de l'orientation relative de l'aimantation des deux couches. C'est pour un alignement parallèle que le courant aura plus tendance à traverser l'isolant, l'effet Tunnel étant plus probable. Mais lorsque les aimantations sont antiparallèles, c'est la résistance qui est alors maximale. L'application d'un champ magnétique permet de modifier individuellement l'orientation de l'aimantation d'une couche. Ainsi on peut passer d'un maximum de résistance à un minimum.

Le dispositif le plus utilisé dans les technologies actuelles (mémoires MRAM par exemple), exploitant la TRM, est la jonction tunnel magnétique (MTJ pour Magnetic Tunnel Junction).

Tandis que, le mécanisme physique à l'origine de la magnétorésistance tunnel dépend de l'asymétrie de spin, de la structure électronique de l'isolant et du caractère des liaisons électroniques à l'interface métal/isolant.

I.5 La magnétorésistance géante (GMR) :

Le dispositif d'électronique de spin qui a connu jusqu'à aujourd'hui la plus importante exploitation industrielle est sans conteste la magnétorésistance géante (GMR).

Il s'agit également d'un effet quantique observé dans les structures de films minces composées d'une alternance de couches ferromagnétiques Fe et de couches non magnétiques Cr. Elle se manifeste comme une différence de résistance électrique de ces empilements sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, c'est-à-dire les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives, basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle aligné. En l'absence de champ magnétique extérieur, les aimantations des couches voisines de fer sont orientées dans des directions opposées par des interactions d'échange à travers le chrome. Ces orientations opposées de Fe, on peut les aligner par application d'un champ Magnétique. Le rapport de magnétorésistance MR.

I.6 Applications des alliages heusler pour les dispositifs magnétorésistances :

Actuellement, l'application principale de la spintronique qui utilise les propriétés de la GMR est les têtes de lecture pour disques durs. Et le dispositif le plus utilisé exploitant la TMR est les mémoires magnétiques non volatiles à accès aléatoire (MRAM). En parallèle, les applications comme capteurs de champ magnétiques et circuits logiques sont également en plein essor

Conclusion :

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

Références bibliographiques

- [1] Je R. De Groot, F. Mueller, P. Van Engen, K.J.P.R.L. Buschow, 50 (1983) 2024.
- [2] S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, B. Hillebrands, Journal of Physics D: Applied Physics, 43 (2010) 193001.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, ISBN :3-9501031-1-2, 2001
- [4] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," Physical Review, vol. 140, pp. A1133-A1138, 1965.
- [5] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77: 3865, 1996.
- [6] H. J. Monkhorst, J. D. Park, Phys. Rev. B 13:5188,1976
- [7] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T. Y. Chen, C. L. Chien, M. Zhang, Jinglan Chen, Zhuhong Liu, Guangheng Wu, and X. X. Zhang Physical Review B, 2003. 68(10): p. 104430.
- [8] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, and U. Mizutani, Physical review letters, 1997. 79(10): p. 1909.
- [9] M. Morcrette, D. Larcher, J. M. Tarascon, K. Edström, T. Vaughey, M. M. Thackeray, Electrochimica acta, 2007. 52(17): p. 5339-5345.
- [10] Le magazine d'information de l'université Paris-Sud, janvier- février 2008 numéro 69.
- [11] K. Zdogan, I. Galanakis, J. Magn. Mater. 321, L34 (2009)
- [12] E. Bayar, N. Kervan, S. Kervan, J. Magn. Mater. 323, 2945 (2011)
- [13] J. Winterlik, G.H. Fecher, B. Balke, T. Graf, V. Alijani, V. Ksenofontov, C.A. Jenkins, O. Meshcheriakova, C. Felser, G. Liu, S. Ueda, K. Kobayashi, T. Nakamura, M. Wójcik, Phys. Rev. B 83, 174448 (2011)
- [14] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, C. Felser, Appl. Phys. Lett. 99, 222510 (2012)
- [15] H. Luo, W. Zhu, L. Ma, G. Liu, Y. Li, X. Zhu, C. Jiang, H. Xu, G. Wu, J. Phys. D Appl. Phys. 42, 095001 (2009)
- [16] I. Galanakis, E. Saüsöglu, Appl. Phys. Lett. 99, 052509 (2011)
- [17] T. Graf, C. Felser, and S.S. Parkin, Simple rules for the understanding of Heusler compounds. Progress in solid state chemistry, 2011. 39(1): p. 1-50.
- [18] F. Casper et al., Half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications. Semiconductor Science and Technology, 2012. 27(6): p. 063001.
- [19] B.Nanda and I. Dasgupta, Electronic structure and magnetism in doped semiconducting half
- [20] « MPHY26.pdf ». Consulté le: 12 juin 2022. [En ligne]. Disponible sur:

<http://e-biblio.univ->

mosta.dz/bitstream/handle/123456789/3161/MPHY26.pdf?sequence=1&isAllowed=y

[21] Y.C. Gao, X. Gao, AIP Advances 5, (2015)057157.

[22] M. Julliere, « Tunneling between ferromagnetic films », Physics letters A, vol. 54, no3,
p. 225-226, 1975.

C*hapitre II*

**Formalisme et
méthodes de calcul**

II. 1 Introduction

L'étude de diverses propriétés physiques de matériaux consistés d'un système d'électrons en interaction entre eux et avec des ions , le calcul de ces propriétés d'état fondamental d'un à N électrons dans un cristal est très difficile , car chaque particule interagit avec toutes les autres , plusieurs approximations ont été proposées pour résoudre ce problème l'une des méthodes utilisées et la théorie de la densité, les approches et approximations ainsi que tous les environnements wien2k utilisés dans cette étude[1].

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT)en est actuellement l'une des théories les plus utilisées dans le calcul des propriétés structurelles élastiques , électroniques et magnétiques de la matière , ainsi qu'en chimie quantique , en condensation ,la DFT trouve son origine dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920 , il faudra cependant attendre le milieu des années 1960 pour voir les contributions de pierre Hohenberg ,Walter Kohn et Lu au formalisme théorique sur lequel repose la présente méthode[2] .

La théorie DFT à été initialement développé principalement dans le cadre de la théorie quantique non relativiste et de l'approximation de Born-Oppenheimer , cette théorie a ensuite été étendue au domaine de la mécanique quantique dépendant du temps et au domaine , la DFT est également utilisé pour décrire la thermodynamique des fluides classique, en 1998 , Walter Kohn a reçu le prix Nobel de chimie pour (son développement de la théorie fonctionnelle de la densité) [3].

Par conséquent le principe de la DFT consiste en un problème quantique à N corps dans un problème de corps avec la densité électronique comme paramètre, l'idée centrale de la DFT est que la densité de l'état fondamental d'un système détermine, complètement les valeurs des observables, telles que l'énergie totale [4].

II.2 Résolution de l'équation de Schrödinger :

Les propriétés des semi-conducteurs sont régis par le mouvement des électrons immergés dans un potentiel périodique créé par les ions situés au nœud du réseau cristallin .Le système obéit à l'équation de Schrödinger.

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

De 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 à l'état stationnaire [5], cette équation est donnée par la formule suivante : $\hat{H}\Psi = E\Psi$

E : énergie totale de système.

H : opérateur Hamiltonien.

Ψ : sa fonction d'onde.

L'Hamiltonien total est un opérateur qui peut s'écrire :

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{noy}} + \hat{T}_{\text{él}} + \hat{V}_{\text{noy-él}} + \hat{V}_{\text{él-él}} + \hat{V}_{\text{noy-noy}}$$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

T et V : opérateurs associés respectivement à l'énergie cinétique et l'énergie potentielle. Pour un système constitué d'électrons et noyaux, on a :

$$\hat{T} = \hat{T}_e + \hat{T}_n$$

$$\hat{V} = \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn}$$

Cette équation permet de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires de système :

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2} \sum \frac{\nabla^2 R_i}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum \frac{\nabla^2 r_j}{m_j} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_j}{|R_i - r_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum \frac{e^2 z_i z_j}{|R_i - R_j|} \quad II.1$$

Où :

R_i, M_i : la position et la masse du noyau.

r_j, m_j : la position et la masse de l'électron.

$$HT = T_{n(R)} + T_{e(R)} + V_{nn(R)} + V_{e(R)} + V_{ee(r,R)}$$

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_n} : \text{Énergie cinétique des noyaux.}$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} : \text{Énergie cinétique d'électron de masse } m_e .$$

$$V_{ee} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} : \text{Énergie potentielle de répulsion entre les électrons.}$$

$$V_{nn} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 z_i z_j}{|R_i - R_j|} : \text{Énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.}$$

$$V_{né} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_i}{|R_i - r_j|} : \text{Énergie potentielle d'attraction noyaux -électrons.}$$

Où :

$$h = \frac{h}{2\pi}$$

h : La constante de Planck.

m: La masse d'un électron.

M : La masse d'un noyau.

Z : Sa charge.

L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions l'une cinétique et l'autre potentiel. La partie cinétique est composée de terme T_e pour les électrons et T_N pour les noyaux. La contribution à l'énergie potentiel et attractive entre l'électron et noyaux ($V_{Né}$), et répulsive entre électron-électron ($V_{éé}$) et noyaux-noyaux (V_{nn}). [6]

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer :

Selon Born-Oppenheimer (Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967)), le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparé est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger, c.-à-d. une partie nucléaire et une partie électronique. Cette approximation est basé sur approximation adiabatique connu sous le nom « approximation adiabatique de BO » [4] qui base sur la grande différence de masse entre les électrons et noyaux [5]. Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois) ainsi les électrons peuvent se déplacer dans le solide beaucoup plus rapide que les noyaux. Donc, le mouvement de noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nul et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante [6]. Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [7]

Dans ce cas $T_{noy-noy} = 0$, $V_{noy-noy}$ est constante [8], l'hamiltonien peut s'écrire sous la forme:

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

Soit

$$\hat{H}^{él} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

Le hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme : $H = T_{é} + V_{éé} + V_{Né}$

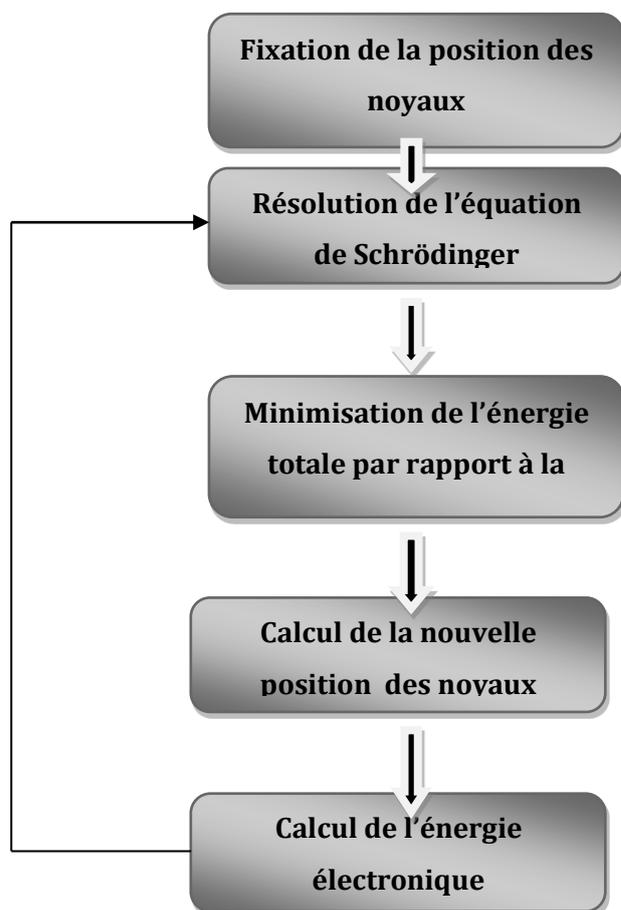


Figure II.1: Mise en œuvre d'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer

II.4 Approximation de Hartree

Dans l'approximation de Hartree [9], on considère les électrons indépendants, dans lesquels chaque électron se déplace dans un moyen créé par les noyaux et les autres électrons, par l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ, à l'électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale comme un produit de fonction d'onde mono-électronique, de sorte que [10]:

$$\psi = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_3(r_3) \dots \dots \psi_n(r_n)$$

II.5 L'approximation de Hartree Fock

L'approximation de Hartree-Fock conduit à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde (Ψ), pour la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique du système (ρ) définie dans l'espace physique R^3 . Par la méthode DFT on peut résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que de l'observable ρ , au lieu de l'espace de configuration à $3N$ variable, dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock).

$$\psi(r_i) \frac{1}{\sqrt{N!}} \left\{ \begin{array}{cccc} \psi_1(r_1)\psi_2(r_1) & \cdot & \cdot & \cdot & \psi_{N_e}(r_1) \\ \psi_1(r_2)\psi_2(r_2) & \cdot & \cdot & \cdot & \psi_{N_e}(r_2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \psi_1(r_{N_e})\psi_2(r_{N_e}) & \cdot & \cdot & \cdot & \psi_{N_e}(r_{N_e}) \end{array} \right\} \quad \text{II.3}$$

II.6 Théorie de fonctionnelle de la densité (DFT)

II.6.1 Principe

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

$$E = E_{\min} (\rho)$$

II.6.2 La densité électronique

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

II.6.3 Premier théorème de Hohenberg et kohn

Le théorème de Hohenberg et Khon [11] montre que la densité électronique $\rho(r)$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque consiste à donner une justification théorique à l'idée à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel $v_{ext}(r)$ est en effet déterminé, à une constante près, par la densité électronique $\rho(r)$ qui fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système.

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

$$\rho \Rightarrow \{N, Z_\alpha, R_\alpha\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \psi_{fond} \Rightarrow E_{fond}$$

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

$$E[\rho(r)] = T_{\acute{e}l}[\rho(r)] + V_{\acute{e}l-\acute{e}l}[\rho(r)] + V_{noy-\acute{e}l}[\rho(r)] \quad \text{II.4}$$

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

Et

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_{\acute{e}l}[\rho(r)] + V_{\acute{e}l-\acute{e}l}[\rho(r)]$$

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

$$V_{\acute{e}l-\acute{e}l}^{cal}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad \text{II.5}$$

II.6.4 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

La densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Mais, comment pouvons-nous être sur qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ? Hohenberg et Kohn répondent à cette question a travers leur second théorème que nous pouvons énoncer de la façon suivante : l'énergie $E[\rho_{test}]$, associée a toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires

$\rho_{test}(r) \geq 0$ et $\int \rho_{test}(r) = N$ et associée a un potentiel extérieur V_{ext} , est supérieure ou égale a l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental, $E[\rho_{fond}]$ D'après le premier théorème, une densité d'essai définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai. De la, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \psi_{test} | \hat{H} | \psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E[\rho_{fond}] = \langle \psi_{fond} | \hat{H} | \psi_{fond} \rangle \quad \text{II.6}$$

II.6.5 L'approximation de densité Locale (LDA)

L'approximation de densité locale « LDA » [12], [13] repose sur l'hypothèse que les termes d'échange et corrélation ne dépendent que de la valeur locale de la densité $\rho(r)$. L'énergie d'échange –corrélation s'exprime de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \epsilon_{xc}[\rho(r)] dr. \quad \text{II.7}$$

Où :

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

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho)$$

II.6.6 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé GGA [14-15] où l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla\rho) dr. \quad \text{II.8}$$

Où :

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

II.7 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de Khon-Sham. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elle les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [16-17], permettent de traiter les métaux de transition. Les méthodes des ondes planes orthogonalisées (OPW) et leurs dérivées [18-19] applicables aux bandes de conduction de caractère " s-p " des métaux simples.

Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [20]. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen: Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales "muffin-tin" linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul. Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions : la première région est la sphère de Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques dans les sphères.

II.8 Le code Wien2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz, et leurs collaborateurs. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des

métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques, les molécules ainsi que le gradient du champ électrique.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

II.7. Conclusion :

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

RÉFÉRENCES :

- [1] O. Allal, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques de l'Oxyde de Magnésium (MgO), Thèse de doctorat, Oran, 2010.
- [2] W. Kohn and L. Sham. Phys.Rev.1965.
- [3] D. Yagoubi. Etude de propriétés structurelles élastiques, électroniques et magnétiques du composé full heusler .mémoire de master en physique. Université Dr.Tahar Moulay de Saida.2017.
- [4] H. Zenasni, Etude théorique des propriétés Magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler, Thèse de doctorat, Tlemcen, 2013.
- [5] M. Born, J.R Oppenheimer, Ann. Phys. 87, (1927) 457.
- [6] P.Hohenberg and W.Kohn, phys.Rev.136, B864(1964)
- [7] W.Kohn L.J.Sham, Phys.Rev .136, B1133 (1965)
- [8] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1001 (1934). [7]:D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [9] H.Benaissa. " Etude des propriétés structurales électroniques de l'alliage $\text{InN}_x\text{As}_{1-x}$ ". 2007. Thèse de magistère
- [10] J. E. Enderby, A.C. Barnes, Rep. Prog. Phys.53 (1990) 85.
- [11] B. E. Mellander, Phys. Rev. B 26, (1982) 5886.
- [12] V.A.Fock, Z.Phys, 15 126, (1930).
- [13] W.Khon, phys.Rev.A, 34, 737, (1986).
- [14] W.E.Pickett, "pseudo-potentielméthodes in condensed matter applications", North-Holland-Amsterdam 1989.
- [15] J. P.Perdew, J. A.Chevary, S. H Vosko, K. A .Jackson., M. R Pederson., D. J Singh. And C. Fiolhais. Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [16] J. P. Perdew, S. Burk and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Let. 77, 3865 (1996).
- [17] M. Coté , O. Zakharov, A. Rubio, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 55,13025 (1997).
- [18] Y. Al-Douri , H. Abid, H. Aourag Physica B 322, 179 (2002).
- [19] M.L. Cohen, Phys. Rev. B 32, 7988 (1985).
- [20] M.B. Kanoun, W. Sekkal, H. Aourag .Physics Letters.A 275,113 (2001).

C*hapitre III*

Résultats et discussion

III.1 Introduction

Dans le cadre de la DFT, les méthodes ab initio autorisent la prédiction des propriétés physiques des matériaux solides. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés pour interpréter des mesures expérimentales.

L'objectif de ce travail est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés : structurales, électroniques, et thermoélectriques de composé Cs₂CrGe.

Avant d'exposer nos résultats, nous allons, tout d'abord faire des études sur les paramètres qui conditionnent de manière cruciale toutes les simulations ab-initio dans un formalisme DFT+FPLAPW.

III.2. Détail de calcul

Dans ce mémoire les calculs sont effectués à l'aide du code **WIEN2K** [1]. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [2]. La fonctionnelle d'échange et de corrélation est décrite par l'approximation du gradient généralisé GGA paramétrisée par *Perdew, Berkeet Erenzehop*[3].

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont étendue en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères *Muffin-tin* avec un cutoff (rayon de coupure), et en série de *Fourier* dans la région interstitielle avec un cutoff (rayon de coupure) = $R_{mt}^{min} * K_{max}$

Où : $\begin{cases} R_{mt}^{min} \text{ est le plus petit rayon de la sphère MT.} \\ K_{max} \text{ est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes.} \end{cases}$

Les valeurs des paramètres importants qui influent sur le temps et la précision du calcul sont :

- Les rayons *Muffin-tin* (R_{mt})
- Le paramètre de coupure $R.K_{max} = R_{mt}^{min} * K_{max}$
Où R_{mt}^{min} est le plus petit rayon de la sphère MT, et K_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres
- G_{max} est la norme de plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges
- Le nombre de points K considéré dans la Zone de Brillouin

Tableau III.1 : Les paramètres utilisés dans ce travail sont donnés dans le tableau ci-dessous

	Cs ₂ CrGe
R_{MT} (u.m.a)	$R_{MT}(\text{Cs})=2.36$ $R_{MT}(\text{Cr})=2.36$ $R_{MT}(\text{Ge})=2.36$
$R_{mt}^{min} * K_{max}$	8
G_{max}	14
K (points)(ZB)	1500

Dans ces calculs, nous avons utilisé une énergie de séparation de -6.0 Ry entre les états de valence et les états de cœurs.

III.3. Les propriétés structurales

La détermination des propriétés structurales d'un matériau est une étape très importante pour acquérir des informations sur les propriétés de ce matériau du point de vue microscopique. Ces informations (paramètre d'équilibre) nous permet de prédire la phase du matériau la plus stable à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre et comprendre d'autre propriétés physiques (électroniques, élastiques, etc....).

III.3.1. La structure cristalline

Les composés Heusler X₂YZ cristallisent dans une structure cubique dans l'un des 2 types : type Cu₂MnAl ou le type Hg₂CuTi (types dépendants de la position des atomes X,Y,Z dans la maille unitaire. Dans le premier type X ,X,Y,Z occupent les positions respectives suivantes : (0, 0, 0), (0.5, 0.5, 0.5), (0.25, 0.25, 0.25), (0.75, 0.75, 0.75). Dans l'autre type, (0, 0, 0), (0.25, 0.25, 0.25), (0.5, 0.5, 0.5), (0.75, 0.75, 0.75). Un changement de position uniquement entre le deuxième atome X et l'atome Y (voir Figure III.1)

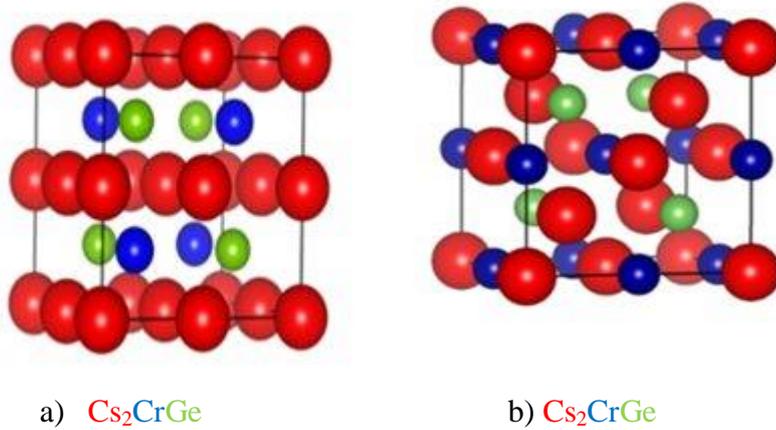


Figure III.1 : Structure cristalline de Cs_2CrGe . a) Type Cu_2MnAl b) type Hg_2CuTi

III.3.2. Les paramètres d'équilibre

L'énergie totale a été calculée en variant le volume dans le but de déterminer le paramètre de réseau d'équilibre a et le module de compressibilité B .

Les courbes obtenues ont été ajustées par l'équation d'état de *Murnaghan* donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III.1})$$

Avec : $V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B_0} \right)^{-\frac{1}{B'}}$

Où :

E_0 : L'énergie totale par unité de cellule.

B : Le module de compressibilité.

V_0 : Le volume à l'équilibre de la maille élémentaire.

B' : La première dérivée de (B) par rapport à la pression.

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(a)$ et le module d'compressibilité B déterminé par :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

La dérivée du module d'incompressibilité B est déterminée par l'asymétrie de la courbe de l'énergie $E(V)$.

Les propriétés de l'état fondamental de nos matériaux sont obtenues en utilisant le code WIEN2K [1] qui fait référence pour le traitement de la méthode FP-LAPW ; en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation GGA et mBJ-GGA.

La variation de l'énergie totale en fonction du volume a été calculée (à température nulle) pour les deux types (Cu_2MnAl , Hg_2CuTi) et dans les deux phases ferromagnétique et non magnétique (voir Figure III.2). Il est clair que la courbe de la phase ferromagnétique du type Hg_2CuTi est la plus basse donc notre composé est stable dans cette phase dans le type Hg_2CuTi .

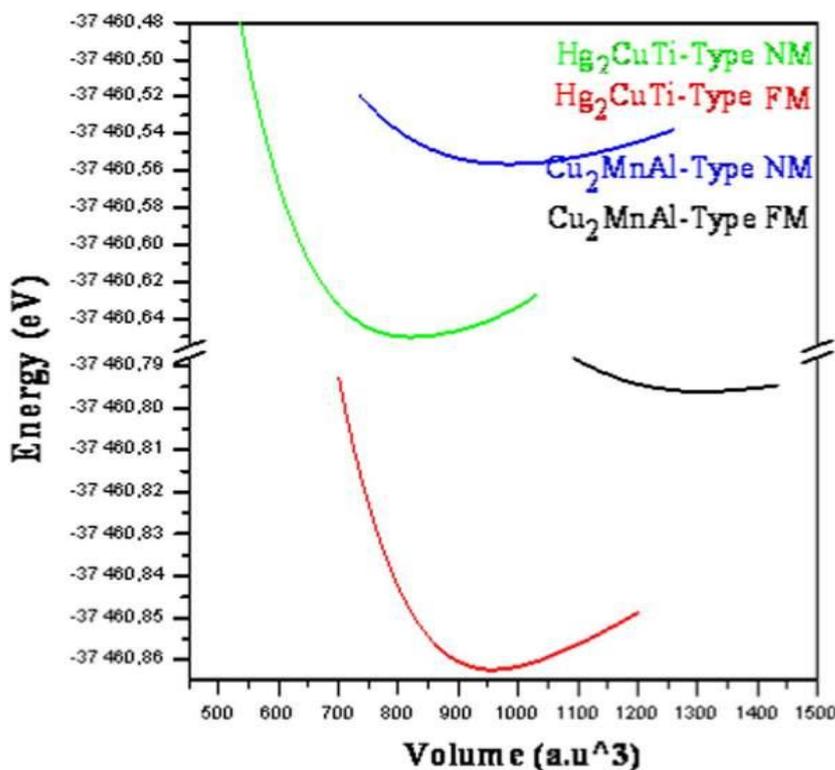


Figure III.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du Composé Cs_2CrGe .

Tableau III.2: Ce tableau regroupe les résultats des valeurs obtenues pour le paramètre de maille à l'équilibre, le module d'incompressibilité ainsi que sa dérivée pour notre matériau Cs_2CrGe .

Composé	Cs_2CrGe
a (Å)	8.2019
B_p (Gpa)	4.94
B	16.5

III.4. Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettant d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau. Ces propriétés (structure de bande; densité d'état) dépendent essentiellement de la répartition des électrons dans les bandes de valence et de conduction ainsi que la valeur du gap.

Ces propriétés peuvent nous ouvrir de nouvelles issues pour des applications technologiques très avancées qui peuvent être très utiles pour l'industrie.

III.4.1. Structure de bandes

La théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. Généralement, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des bandes d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes.

La structure de bande est l'un des concepts les plus importants en physique des solides, elle fournit les niveaux électroniques dans les structures idéales, cette dernière est une gamme continue d'énergies appelée bande d'énergie qui a été utilisée avec succès pour expliquer plusieurs propriétés physiques, électroniques, optiques des cristaux.

Nous avons étudié la structure de bandes de spin majoritaire (spin up) et minoritaire (spin down) de notre composé Cs_2CrGe suivant les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin en utilisant la méthode FP-LAPW. Figure III.3 montre ces bandes structures selon les deux approximations GGA et mBJ-GGA.

Pour les deux approximations, le même phénomène est observé ; un chevauchement entre la bande de conduction et bande de valence dans le spin up et l'apparition d'une bande interdite dans le spin down ce qui donne le caractère demi-métallique à notre composé. La bande interdite est plus large dans l'approximation mBJ(de valeur 1.49 eV) comparant à celle de GGA (de valeur 0.68 eV). Il faut mentionner que l'approximation mBJ est bien connu pour donner la valeur de gap proche de l'expérimental.

Il est bien clair que la structure de bande électronique révèle que le composé Cs_2CrGe possède un gap indirect en effet le maximum de la bande de valence est situé au point X et le minimum de la bande de conduction est situé au point Γ .

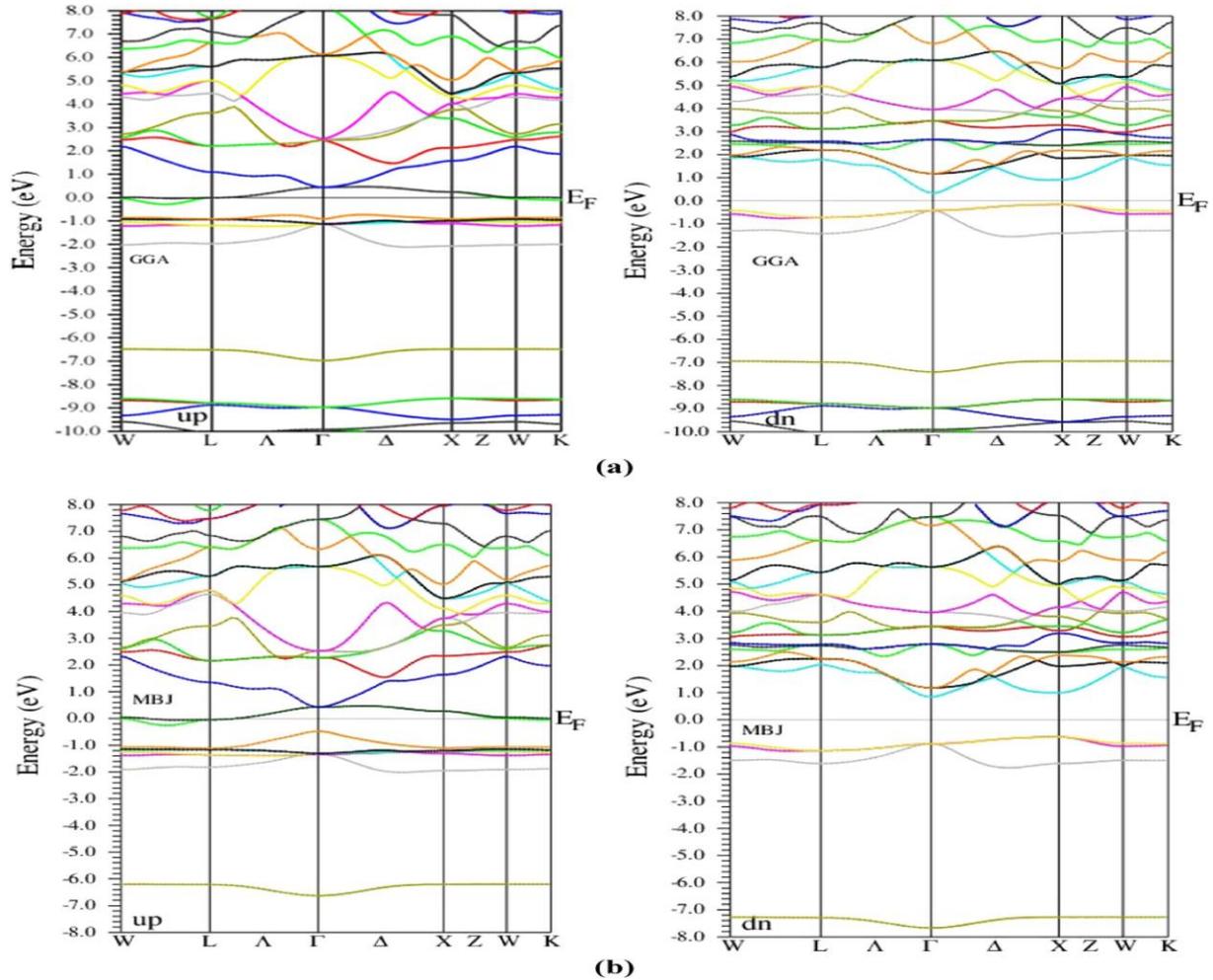


Figure III.3: Structure de bandes des spin majoritaires et minoritaires de Cs_2CrGe

Pour les approximations a) GGA et b) mBJ-GGA

III.5. Les propriétés thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques ont acquis une grande domination actuelle et ont eu un impact considérable sur la capacité de relever les défis liés aux stress énergétiques croissants [4]. Ces matériaux sont également considérés comme les facteurs tures sources renouvelables prometteuses car ils sont capables de convertir la chaleur perdue en énergie électrique [5]. La conversion de l'efficacité d'un matériau thermoélectrique est généralement décrite par un paramètre appelé facteur du mérite (ZT), sous la forme, $ZT = S^2\sigma T\kappa - 1$ [6–8] où S représente le coefficient de Seebeck, σ est la conductivité électrique, T est la température

et κ est la conductivité thermique. Jusqu'à présent, de nombreux matériaux ont été utilisés comme matériaux thermoélectriques tels que les alliages Heuslers ; ces derniers ont globalement démontré des performances thermoélectriques élevées et ont considérablement attiré l'attention sur l'évolution des matériaux thermoélectriques [9-14]. Certains composés de la moitié de Heusler ont atteint une valeur élevée de facteur $(ZT) \pm 1,5$ à température très basse [15-16]. Dans ce travail, nous présentons quelques propriétés thermoélectriques du composé Heusler Cs_2CrGe .

III.5. 1. Le coefficient de Seebeck (S)

Le Coefficient de Seebeck (S) caractérise la capacité d'un matériau à générer la force électromotrice à partir du gradient de température appliqué sur le matériau, en d'autres termes, il détermine l'efficacité des thermocouples [17] où; les mouvements des électrons libres de la région la plus chaude vers la région la plus froide, cette différence de potentiel se développant à cause du mouvement des électrons libres entre deux jonctions différentes. Le mouvement électronique entraîne la création d'un champ électrique dû à l'accumulation d'électrons et de trous des deux côtés, le mouvement électronique provoquant une force thermoélectromotrice produisant une tension en micro volts par Kelvin [18, 19]. De plus, un bon dispositif thermoélectrique, il faut un coefficient de Seebeck élevé [19]. Le coefficient Seebeck calculé (S) en fonction de la température pour le composé Cs_2CrGe est représenté graphiquement sur la **figure. III.4**. Cette figure montre que le coefficient Seebeck (S) pour le composé Cs_2CrGe se comporte comme demi-métallique de manière significative avec la température. La valeur du coefficient Seebeck à $T=300\text{K}$ est d'environ $6,408 \cdot 10^{-5} \text{V} / \text{K}$.

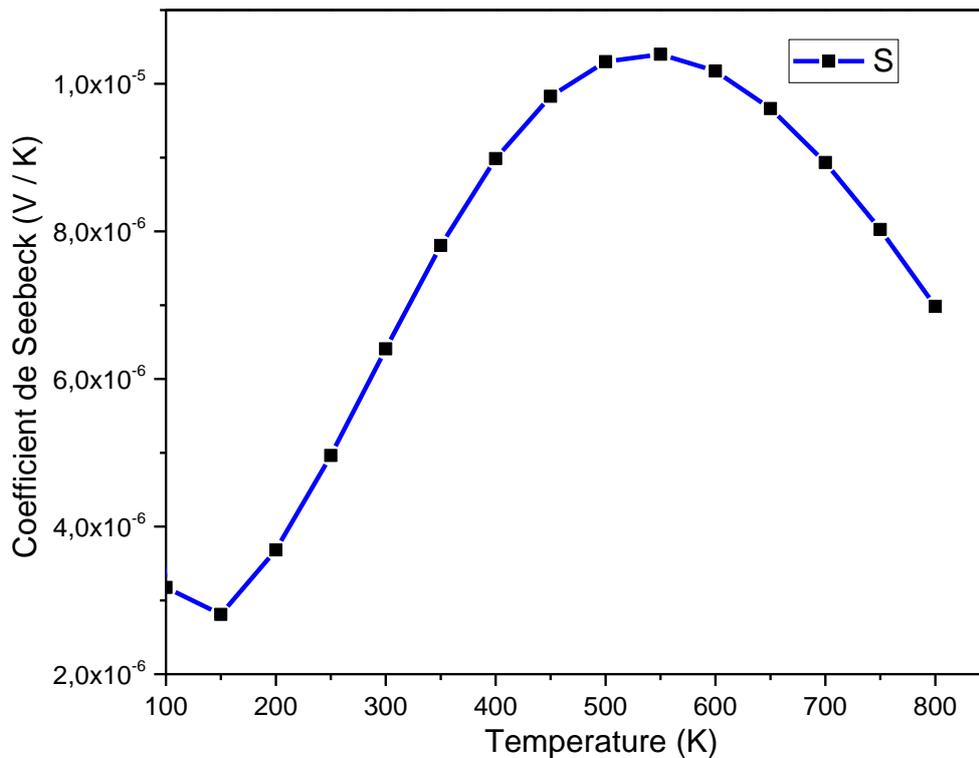


Figure III.4: Coefficient de Seebeck (S) en fonction de la température.

III.5. 2. Conductivité électrique

La conductivité électrique mesure le flux de charge dans le matériau et, en fonction du passage des charges, nous pouvons comprendre la nature de notre matériau conducteur, isolant ou semi-conducteur [18]. La production de courant électrique dans le matériau est construite par le mouvement des électrons libres. Afin de réduire l'effet de chauffage Joule dans le matériau, cette dernière devrait avoir une conductivité électrique élevée pour un bon dispositif thermoélectrique [20]. La conductivité électrique calculée (σ) par temps de relaxation (τ) en fonction de la plage de températures comprise entre 100K et 900 K pour le composé Cs_2CrGe se comporte comme un métal demi-métallique, comme indiqué sur la **figure III.5**. La conductivité électrique augmente avec la température où le composé Cs_2CrGe a une conductivité électrique plus élevée autour de $3.5259 \cdot 10^{19} (\Omega \cdot \text{ms})^{-1}$ à la température ambiante (300K), où cette valeur de conductivité électrique diminue avec la température. En raison du faible intervalle de bande dans le composé Cs_2CrGe , la conductivité sera plus grande; ces résultats signifient que le composé Cs_2CrGe a des applications potentielles dans l'industrie thermoélectrique.

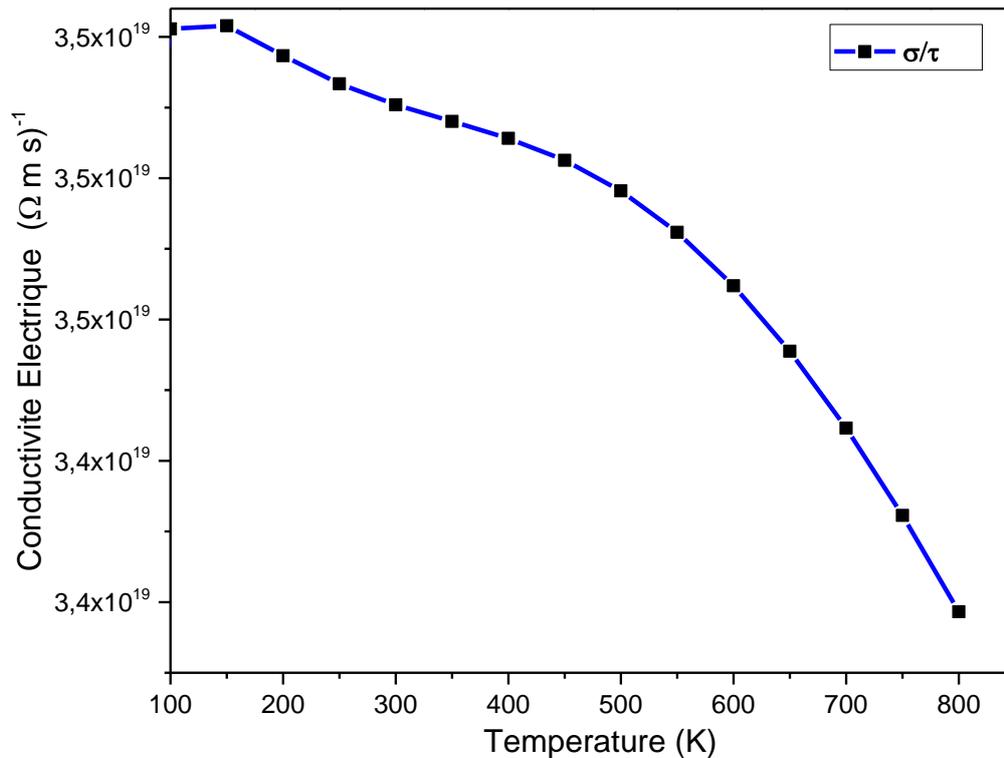


Figure III.5: Variation de conductivité électronique σ par temps de relaxation τ en fonction de la variation de température.

III.5. 3. La Conductivité Thermique

Comme les électrons et les vibrations du réseau sont responsables de la conduction de la chaleur dans un matériau, la conductivité thermique est donc la somme de la contribution électronique et des vibrations du réseau selon $K = K_e + K_l$, où K_e et K_l sont respectivement la partie électronique et les vibrations du réseau, où, dans la présente étude, l'effort vient d'être donné pour estimer la partie électronique de la conductivité thermique, car le code BoltzTraP ne peut calculer que la partie électronique (K_e) de la conductivité thermique, où la partie des vibrations du réseau (K_l) est négligée. La conductivité thermique doit avoir une valeur faible, car il en résulte que le gradient de température pourrait être maintenu pour de bonnes applications dans les dispositifs thermoélectriques [19]. La conductivité thermique actuelle calculée par temps de relaxation en fonction de la température pour le composé Cs_2CrGe est présentée à la **figure 3**; il est clairement observé que la conductivité thermique augmente progressivement avec la température, où la valeur de conductivité thermique est: $2.5526 \cdot 10^{14} \text{ (W / m K}^2 \text{ S)}^{-1}$ à 300K respectivement.

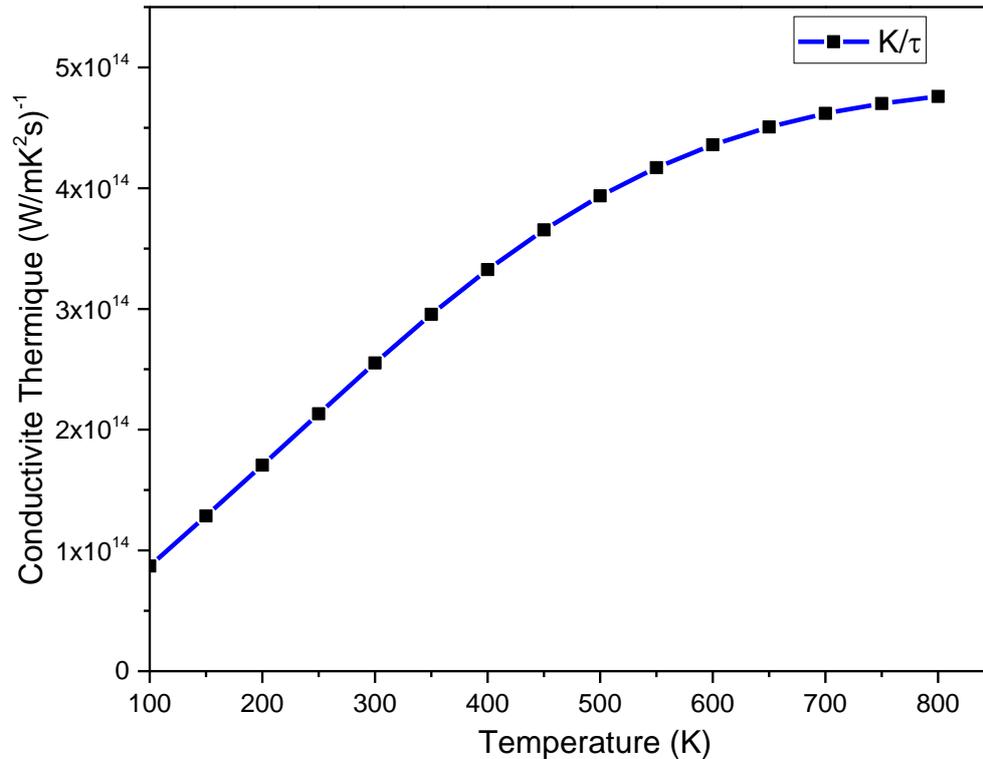


Figure III.6: Variation de la conductivité thermique K par temps de relaxation τ en fonction de la variation de température.

III.6. Conclusion

Le matériau Cs_2CrGe présente une grande valeur pour les paramètres thermoélectriques tels que le coefficient de Seebeck et le facteur de puissance ; Les coefficients de transport calculés comprennent le coefficient de Seebeck (S) et le facteur de puissance (PF) et ont été déterminés en fonction de la température et du potentiel chimique. Nous avons calculé le coefficient Seebeck à différentes pressions, afin d'augmenter les performances thermoélectriques. En raison du faible intervalle de bande dans le composé Cs_2CrGe , la conductivité sera plus grande; ces résultats signifient que le composé Cs_2CrGe a des applications potentielles dans l'industrie thermoélectrique. Il est clairement observé que la conductivité thermique augmente progressivement avec la température, où la valeur de conductivité thermique est: $2.5526 \cdot 10^{14} (W / m K^2 S)^{-1}$ à 300K respectivement.

RéférencesBibliographies :

- [1] R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, Wiley, New York, (1963).
- [2] S. Hull, D.A. Keen, Phys. Rev B **59** 750. (1998).
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, in Comput.Phys. Commun. **59** (1990) 399
- [4] Snyder GJ, Toberer ES. Nat Mater 2008;7:105.
- [5] Kim HS, Liu W, Ren Z. Energy Environ Sci 2017;10:69.
- [6] Chen G, Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Fleurial JP, Caillat T. Int Matter Rev 2003;48:45.
- [7] Levi BG. Phys Today 2014;67:14.
- [8] LaLonde AD, Pei Y, Wang H, Snyder GJ. Mater Today 2011;14:526.
- [9] Nolas GS, Poon J, Kanatzidis. Mrs Bull 2006;31:199.
- [10] Jodin L, Tobola J, Pecheur P, Scherrer H, Kaprzyk S. Phys Rev B 2004;70:184207.
- [11]Fu CG, Zhu TJ, Liu YT, Xie HH, Zhao XB. Energ Environ Sci 2015;8:216.
- [12] Bhat TM, Gupta DC. J Phys Chem Solids 2018;119:281.
- [13] Mikami M, Matsumoto A, Kobayashi K. J Alloy Compd 2008;461:423.
- [14] Lue CS, Kuo YK. Phys Rev B 2002;66:085121.
- [15] Dahal E, Dahal K, Yang J, Lan Y, Kozinsky B, Ren Z. Energy Environ Sci 2014;7:4070.
- [16] Fu CG, Zhu TJ, Pei Z, Xie HH, Wang H, Snyder GJ, et al. Adv Energy Mater 2014;4:1400600.
- [17] SudiptaKanungo, Binghai Yan, Martin Jansen, Claudia Felser, Phys. Rev. B 89 (1965) 214414.
- [18]MazharUllah, SaleemAyaz Khan, G. Murtaza, R. Khenata, NaeemUllah, S. Bin Omran, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 377(2015) 197-203.
- [19] A. Shankar, D.P. Rai, SandeepChettri, R. Khenata, R.K. Thapa. Journal of Solid State Chemistry 240 (2016) 126 – 132.
- [20] Georg K.H. Madsen, David J. Singh Computer Physics Communications 175 (2006) 67–71.

Conclusion générale

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

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

Dans ce travail, nous avons étudié théoriquement les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques du composés d'Heusler complet Cs_2CrGe , via la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'énergie d'échange et corrélation est traitée par l'approximation du gradient généralisé (GGA). L'optimisation structurale de l'énergie totale du composé montre que la structure à l'état ferromagnétique (FM) est plus stable par rapport à celle de l'état non magnétique (NM) et la structure Hg_2CuTi est la plus favorable. D'après les propriétés électroniques, les résultats montrent que notre composé, les structures de bande spin-bas sont métalliques, alors que celles du spin-haut sont décrits par une bande interdite (un gap) au niveau de Fermi ce qui donne le caractère demi-métallique à notre alliage heusler donc une candidature pour des applications spintroniques.

Le matériau Cs_2CrGe est également soumis à des paramètres thermiques tels que le coefficient Seebeck et a été déterminé en fonction de la température. Les résultats obtenus montrent que le composé Cs_2CrGe a des applications potentielles dans l'industrie thermoélectrique et que la conductivité thermique augmente progressivement avec l'augmentation de la température