



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
كلية العلوم و التكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2...../IP/2022

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés
Option: industries pétrochimiques

Thème

**Etude théorique de l'énergie de formation et de cohésion du matériau
 N_2BaSr et ses applications industrielles.**

Présenté par

BENSAID Mohamed.

Soutenu le 23 /06 / 2022 devant le jury composé de :

CHERID Samira	MCA	Université de Mostaganem	Présidente
FARES Zineb	MAA	Université de Mostaganem	Examinatrice
BENATMANE Saadiya	MCA	Université de Mostaganem	Encadrante

Année Universitaire 2021/2022

Résumé : Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé full-Heusler : N_2BaSr vont être calculé par la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le code de Wien2K. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA(06)) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC).

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

Abstract: A large number of researches who is interested on the class of half-metallic ferromagnets HMF like transition metal oxides, Heusler alloys and manganites. The existence of HMF is marked from its band structure. In full-Heusler compounds X_2YZ , where X and Y represent two different transition metals (or a transition (T) metal with a rare earth (RE) metal), and Z represents a p element of the 3rd, 4th, or 5th main group. The study will be carried out using the linearized augmented plane waves method with total potential (FP-LAPW) based on the density functional theory (DFT), implemented in the Wien2k code. The energy of exchange and correlation is described by the generalized gradient approximation (GGA) of Perdew, Burk and Ernzerhof. The crystal structure of the N_2BaSr compound as well as its band structure and its electronic state density will be investigated.

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

ملخص : تعاضم في الأونة الحالية الاهتمام بالمغناطيس في بعض المواد هـ س ل ر والتي لها تطبيقات هامة في مجال أجهزة الالكترونيات الدوارنية . بواسطة طريقة الأمواج المستوية خطيا FP-LAPW والتي تركز على نظرية الكثافة الدالية DFT مدمجة ضمن برنامج WIEN2K قمنا بحساب الخصائص البنيوية , الالكترونية , المغناطيسية , المطاطية للمركب (N_2BaSr) عن طريق هذه النظرية, قمنا باستعمال تقريب التدرج المعمم PBE-GGA لأجل حساب كمون التبادل – الارتباط (XC) بغية حساب الخصائص البنيوية والإلكترونية المراد معرفتها:وسيط الشبكة ،معامل الانضغاط وعصابات الطاقة .وانتهينا بمقارنة التنبؤات الأولية بالنتائج المحققة بالأعمال النظرية المتعلقة بها .وقد وجد أن العزم المغناطيسي في هذا المركب يساوي عدد كامل .

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

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

À Ma mère...

Et à ma mère...

Et aussi à ma mère...

À mon père que je respecte beaucoup...

À mes chères sœurs et frère,

A mes neveux Aness, Abdellah

Et ma nièce Amira

Bensaid Mohamed

Remerciements

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

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes remerciements les plus chaleureux et les plus sincères à mon encadreur **M^{me} BENATMANE Saadiya**.

Merci à vous, pour le suivi de ce travail, pour l'encadrement et pour les corrections apportées à ce manuscrit.

J'exprime également mes remerciements à **Madame Cherid Samira**, 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 Fares Zineb** enseignante à l'université de Mostaganem, trouve ici toute ma reconnaissance pour avoir accepté de porter un regard critique sur cet humble travail de recherche.

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

Liste des figures

Figure I.1	Image des domaines magnétiques faite par Microscopie Electronique par Transmission d'un échantillon ferromagnétique de Co_2MnSi [3].	6
Figure I.2	Configurations magnétiques	6
Figure I.3	Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler [1]	7
Figure I.4	Tableau périodique des éléments. Les éléments X en rouge, Y en bleu et Z en vert. Un grand nombre d'alliages Heusler est possible d'être formé par la combinaison des différents éléments indiqués au tableau [7].	8
Figure I.5	Une représentation schématique du sel de roche, de la structure du type Zinc-blende et Semi-Heusler [11].	9
Figure I.6	Représentation de diverses structures d'alliages Heusler complets [15].	10
Figure I.7	Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles des composés Heusler quaternaires (a) type 1, (b) type 2 et (c) type 3 [18].	11
Figure III.1	Différents types de structure pour le composé N_2BaSr	27
Figure III.2	Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA-PBE.	27
Figure III.3	Calcul spin-polarisé (SP) de la structure de bande du N_2BaSr (a) spin majoritaires, et (b) spin minoritaires. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.	32
Figure III.4	Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du N_2BaSr La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.	33

Liste des tableaux

Tableau III.1	Valeurs des calculs ferromagnétique, non ferromagnétique et anti ferromagnétique en utilisant GGA-PBE du paramètre de réseau d'équilibre a (Å), module de compressibilité B (GPa) ,sa dérivée (B'), et la différence d'énergie entre les états ferromagnétique et antiferromagnétique $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$ (meV) , énergie de cohésion E_c (Ry) et l'énergie de formation E_f (Ry).	26
Tableau III.2	Constantes élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44}), en GPa	28
Tableau III.3	Regroupe le module de compression B (en GPa), le rapport B/G , le module de Young E (en GPa), le module de cisaillement G (en GPa), le coefficient de Poisson (ν) et le et le facteur d'anisotropie de Zener (A)	29
Tableau III.4	Valeurs des moments magnétiques, μ_{Total} (μ_B /molécule), par atome μ_{Ba} , μ_N et μ_{Sr} (μ_B).	31
Tableau III.5	Valeurs du gap E_g (eV)	31

Liste des abréviations

DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory)	17
GGA	Approximation du gradient généralisée (Generalized gradient approximation)	19
LDA	Approximation de densité Locale (Local Density Approximation)	19
FP-LAPW	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total	19
SCF	Self Consistent Field	21
NM	Non-magnétique (Non-magnetic)	24
FM	Ferromagnétique (Ferromagnetic)	24
AFM	Antiféromagnétique (Antiferromagnetic)	24
B	Module de compressibilité (Bulk modulus)	25
A	Paramètre de maille (Lattice parameter)	25
E_c	Energie de cohésion (The cohesive energy)	26
E_f	Energie de formation (The formation energy)	26
DOS	Densité d'états (Density of States)	31
HM	gap demi-métallique (half-metallic gap)	31
E_f	Niveau de Fermi (Fermi level)	32

Table des matières

Introduction Générale	1
REFERENCES.....	3
Chapitre I. Le magnétisme et les alliages d'Heusler	4
I.1 Introduction.....	4
I.2 Rappel sur les différents types de magnétisme.....	4
I.2.1 le diamagnétisme.....	5
I.2.2 Le paramagnétisme.....	5
I.2.3 Le ferromagnétisme.....	5
I.2.4 Le ferrimagnétisme.....	6
I.2.5 L'antiferromagnétisme.....	7
I.3 Généralité sur les alliages Heusler.....	7
I.3.1 Alliage semi Heusler XYZ (Half-Heusler)	8
I.3.2 Alliages Heusler complets X_2YZ (Full-Heusler)	10
I.3.3 Composés Heusler Quaternaires.....	11
I.4 Les applications.....	11
I.5 Conclusion.....	12
REFERENCES.....	13
Chapitre II. Formalise et méthodes de calculs	15
II.1 Introduction.....	15
II.2 Les approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger	16
II.2.1 L'approximation de Born Oppenheimer.....	16
II.2.2 Approximation de Hartree	16
II.2.3 Approximation de Hartree-Fock.....	16
II.3 Fondement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	17
II.3.1 Principe	17

II.3.2 La densité électronique	17
II.3.3 Premier théorème de Hohenberg et kohn.....	17
II.3.4 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	18
II.3.5 L'approximation de densité Locale (LDA)	19
II.3.6 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	19
II.4 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	19
II.5 Le code Wien2k.....	20
II.6 Conclusion.....	22
REFERENCES.....	23
Chapitre III. Résultats et discussions.....	24
III.1 Introduction.....	24
III.2 Détails de calculs.....	24
III.3 Propriétés structurales	25
III.4 Propriétés élastiques.....	28
III.4.1 Le coefficient de Poisson ν	29
III.4.2 Le facteur d'anisotropie de Zener A	30
III.4.3 Le module de Young E	30
III.5 Les propriétés magnétiques.....	30
III.6 Propriétés électroniques.....	31
III.6.a Structure de bande.....	31
III.6.b Densité d'états.....	32
III.7 Conclusion	34
REFERENCES.....	35
CONCLUSION GENERALE.....	36

Introduction Générale

Avant l'apparition de la spintronique, le spin de l'électron a toujours été négligé dans l'électronique qui repose sur une propriété essentielle de l'électron : sa charge électrique et le courant qu'elle produit en se déplaçant. La spintronique [1] permet d'exploiter une propriété supplémentaire de l'électron qui est son moment magnétique (ou "spin"). C'est une nouvelle technologie émergente permettant de nombreuses applications dans le domaine. Les applications de l'électronique de spin nécessitent des matériaux combinant des propriétés magnétiques et des propriétés de transport électronique. Le domaine de la spintronique avec comme élément de base les semi-conducteurs est aujourd'hui une alternative pour la découverte de nouveaux effets physiques. Pour la réalisation de nouveaux dispositifs intégrés, le spin et la charge sont tous les deux pris en compte. L'un des objectifs principaux de l'électronique de spin consiste à tirer partie à la fois des propriétés des matériaux semi-conducteurs et de celles des matériaux magnétiques par l'utilisation directe des semi-conducteurs magnétiques pour réaliser des dispositifs innovants combinant les propriétés de ces deux classes de matériaux en les liant par l'utilisation du spin des électrons. Dans le même temps, la physique du solide a connu dans les dernières années un essor impressionnant par la mise au point de nouvelles techniques de calcul, plus rapides et plus précises, permettant d'obtenir les propriétés de nombreux solides. Ceci a permis la création d'un grand nombre de matériaux utilisés actuellement dans l'industrie, dans les nouvelles technologies, mais aussi de mieux comprendre l'organisation de la matière au sein de structures formées d'atomes ordonnés, à l'échelle atomique[2]. L'utilisation de simulations numériques permet désormais de comprendre des systèmes proches du réel ; en effet, leur caractère prédictif est aujourd'hui exploité par les expérimentateurs.

L'objectif du présent travail est l'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques optique et thermoélectriques du full-Heusler N_2BaSr .

Ce mémoire est structuré comme suit : une introduction générale qui sera suivie par le premier chapitre qui illustre quelques généralités de la classe du matériau étudié. Le deuxième chapitre est consacré à la méthodologie de calcul qui est basée sur la méthode FP-LAPW implémenté dans le code WIEN2K ou 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.

REFERENCES

- [1] H.Zenasni, « Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler », département de physique, Université de Tlemcen, Thèse de Doctorat (2013).
- [2] N. Belkhouane, Mémoire de Master Physique Théorique, « Etude théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques d'alliage semi-Heusler, Tlemcen, (2018).

Chapitre I

Le magnétisme et les alliages d'Heusler

I.1 Introduction

La découverte de la famille des alliages d'Heusler remonte à 1903. L'ingénieur allemand Friedrich Heusler s'aperçoit alors que le composé Cu_2MnAl qu'il étudie présente un caractère ferromagnétique, malgré la nature non magnétique de ses éléments constitutifs. Il y a plus de 3000 alliages Heusler connus sont certainement beaucoup plus des compositions possibles qui peuvent être synthétisées. Par conséquent, cette famille d'alliages se trouve parmi les matériaux les plus polyvalents qui peuvent être utilisés dans le stockage de courant et les dispositifs de mémoire [1].

Dans ce chapitre on va donner quelques notions de base concernant le magnétisme et on va décrire les différents comportements des matériaux en présence d'un champ magnétique extérieur, puis on va définir les alliages d'Heusler, leurs types et leurs propriétés, et on finit cette partie par les applications de ces matériaux en domaine de la spintronique.

I.2 Rappel sur les différents types de magnétisme

Les propriétés magnétiques macroscopiques des matériaux sont une conséquence des moments magnétiques associés aux électrons individuels. Chaque électron dans un atome a des moments magnétiques qui proviennent de deux sources. La manifestation de différents types de magnétisme peut être associée à cinq grandes familles: Diamagnétisme, Paramagnétisme, Ferromagnétisme, Ferrimagnétisme et Antiferromagnétisme. Les matériaux dans deux premiers groupes sont ceux qui ne montrent aucune interaction magnétique collective et n'ont pas un ordre magnétique.

I.2.1 le diamagnétisme

Le diamagnétisme est un faible magnétisme, ne dépend pas de la température et est la propriété fondamentale de toute matière. Le diamagnétisme est principalement dû au comportement non coopératif des électrons orbitaux sous l'application du champ magnétique externe. Dans les matériaux diamagnétiques, tous les atomes ont des électrons appariés et il n'y a pas d'électrons non fatigués dans les coquilles. Ainsi, le moment magnétique net de l'atome d'une substance diamagnétique est nul. Cependant, lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué sur ces matériaux, ils sont magnétisés en face de la direction du champ. Ainsi, ils ont une aimantation négative. Cela signifie que pour les substances diamagnétiques, la sensibilité est négative. Le bismuth, le mercure et l'argent sont des exemples de matériaux diamagnétiques.

I.2.2 Le paramagnétisme

Le paramagnétisme résulte quand ils s'alignent préférentiellement, par rotation, avec un champ externe. Ces dipôles magnétiques sont actionnés individuellement sans interaction mutuelle entre les dipôles adjacents. En effet, les dipôles s'alignent avec le champ externe, ils l'améliorent, donnant lieu à une perméabilité relative supérieure à l'unité et à une susceptibilité magnétique relativement petite mais positive. Les matériaux diamagnétiques et paramagnétiques sont considérés comme non magnétiques car ils ne présentent qu'une aimantation qu'en présence d'un champ externe. L'aluminium, le manganèse et le tungstène sont des exemples de matériaux paramagnétiques.

I.2.3 Le ferromagnétisme

Les matériaux ferromagnétiques présentent une magnétisation spontanée importante même en absence de champ magnétique excitateur car les moments magnétiques s'alignent parallèlement de la même façon au sein des domaines magnétiques (voir Figure I.1). Dans ces substances la permittivité magnétique est élevée $\mu \gg 1$ et l'induction à l'intérieur dans ce type des matériaux est beaucoup plus élevée que le champ appliqué comme certains métaux : Fer, Nickel, Cobalt, Gadolinium...etc. Si la température augmente les substances ferromagnétiques perdent leurs propriétés magnétiques et se transforment en matériaux paramagnétiques au-dessus d'une certaine température qui s'appelle la température de Curie qui atteint 747(K) pour le Co_2CrSi [2].

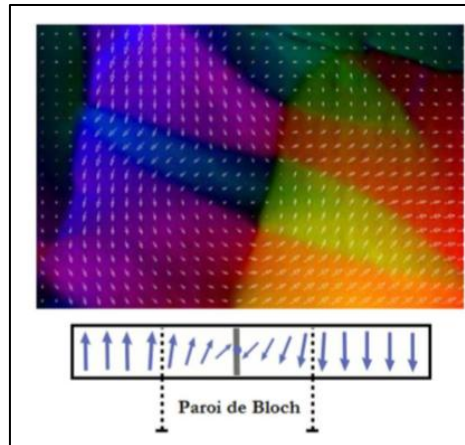


Figure I.1 : Image des domaines magnétiques faite par Microscopie Electronique par Transmission d'un échantillon ferromagnétique de Co_2MnSi [3].

I.2.4 Le ferrimagnétisme

Les matériaux Ferrimagnétiques également se décomposent en deux sous-réseaux comme les Antiferromagnétiques où leurs moments magnétiques sont antiparallèles mais d'amplitudes différents, au-delà l'aimantation magnétique résultante est non nulle. Ils possèdent une magnétisation spontanée même en absence de champ appliqué. Les ferrites comme la magnétite (Fe_3O_4) et $\text{NiO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ [4] sont des exemples de matériaux Ferrimagnétiques.

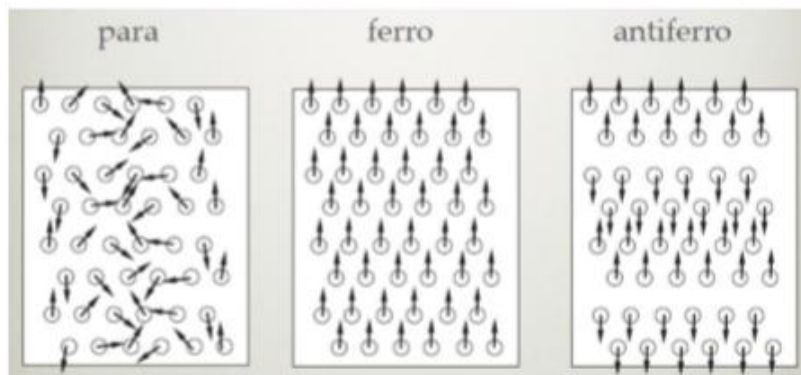


Figure I.2: Configurations magnétiques [4]

I.2.5 L'antiferromagnétisme

Les matériaux antiferromagnétiques se décomposent en deux sous-réseaux ferromagnétiques où leurs moments magnétiques sont égaux mais de sens opposé, au-delà l'aimantation magnétique résultante est nulle. Dans une même structure cristalline on peut avoir plusieurs configurations Antiferromagnétiques comme le cas de la structure cubique qui possède trois types de configuration Antiferromagnétiques par maille élémentaire.

Ces substances perdent leurs propriétés antiferromagnétiques et se transforment en matériaux paramagnétiques au-dessus d'une température critique qui s'appelle la température de Néel [5] qui atteint 350 (K) pour le Pt_2MnGa [6]. Les alliages ErAs, Ru_2CrGe et l'oxyde NiO sont aussi des exemples des matériaux antiferromagnétiques.

I.3 Généralité sur les alliages Heusler

Le terme alliages Heusler est attribué à un groupe de composés qui contient à peu près 3000 composés identifiés. Ces composés remarquables ont été découverts la première fois par Fritz Heusler en 1903 tandis qu'il travaillait sur le ferromagnétisme de l'alliage Cu_2MnAl [8]. Grâce à un large éventail de propriétés, ces composés peuvent avoir le comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres. Les principales combinaisons des alliages Heusler sont présentées sur la figure I.4.

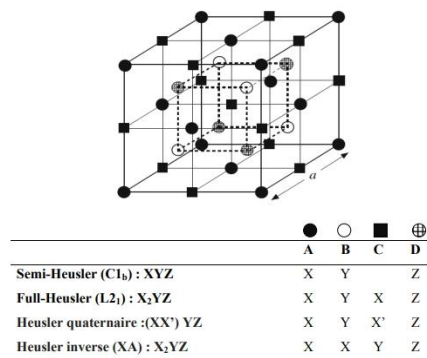


Figure I.3 : Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler [1]

Les alliages Heusler ferromagnétiques semi-métalliques sont des semi-conducteurs selon une orientation du spin, alors qu'ils sont métalliques pour l'orientation opposée du spin. Ces composés montrent une complète polarisation de spin pour les électrons de conduction, ce qui les rend matériaux plus adaptés pour les applications technologiques en spintronique. Les alliages Heusler ont continuellement attiré l'intérêt en raison de leurs températures de Curie élevées [9]. Actuellement, ils sont utilisés dans les jonctions tunnel magnétiques [10].

Composés Heusler $XX'YZ$

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra																	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Figure I.4 : Tableau périodique des éléments. Les éléments X en rouge, Y en bleu et Z en vert. Un grand nombre d'alliages Heusler est possible d'être formé par la combinaison des différents éléments indiqués au tableau [7].

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

En général, les alliages semi-Heusler XYZ peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique. La nomenclature dans la littérature varie beaucoup, allant de trier les éléments par ordre alphabétique, selon leur électronégativité ou d'une façon aléatoire, et donc, toutes les trois permutations possibles peuvent être trouvées. 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. L'élément le plus électronégatif se trouve à la fin et c'est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple, LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn. Il doit être noté que le choix de position atomique pour les éléments X, Y et Z ne peut pas être directement dérivé de cette nomenclature et on doit faire attention dans ce choix parce que souvent de mauvaises positions utilisés dans les modèles théoriques mènent à de mauvais résultats [11, 12].

La relation entre ces différents réseaux cristallins est affichée dans la (figure I.3) La relation entre ces trois structures peut être comprise de la manière suivante : dans la structure stable conventionnelle, les atomes Y et Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$), formant le rock- arrangement de structure de sel. L'atome X est situé dans la poche coordonnée octaédrique, à l'une des positions centrales du cube 4c ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$) laissant l'autre position 4d ($\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$) vide. Lorsque les positions atomiques Z sont vides, la structure est analogue à la structure zinc-blende, ce qui est courant pour un grand nombre de semi-conducteurs [13].

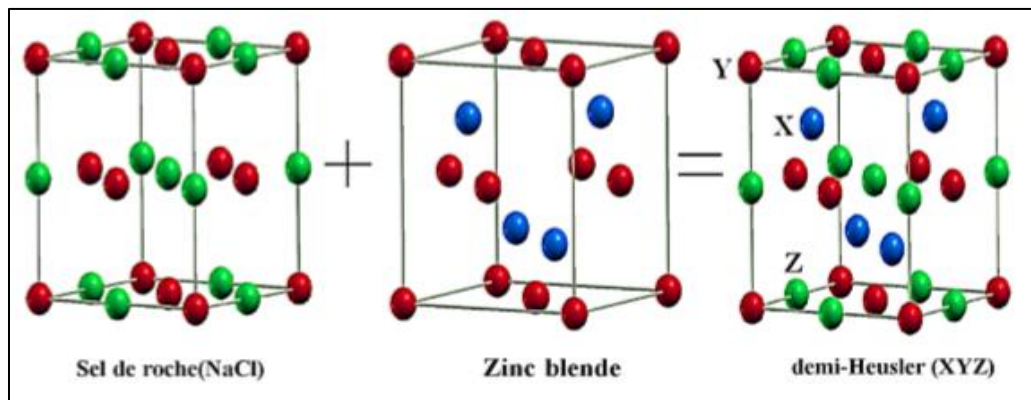


Figure I.5: Une représentation schématique du sel de roche, de la structure du type Zinc-blende et Semi-Heusler [11].

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

X_2YZ est la formule générale des alliages Heusler. Souvent les métaux de transition sont X et Y, où l'élément de group III, IV, V dans le tableau périodique représente Z. Rarement, l'élément Y est remplacé par l'élément des terres rares ou par un métal alcalino-terreux.

L'emplacement de l'atome double X, se situe toujours en début de la formule, par contre l'atome Z des groupes III, IV, V, est placé à la fin de celle-ci par exemple Co_2MnSi , parfois, il existe des exceptions où l'ordre de classement est relatif à l'échelle de l'électronégativité par exemple $LiCu_2Sb$ et YPd_2Sb [14].

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

- Structure cubique régulière de Heusler (Type- Cu_2MnAl) avec groupe spatial $Fm\bar{3}m$ (N 225), [15]. Si le nombre atomique de X est supérieur à Y ($Z(X) > Z(Y)$), les deux atomes de X sont des sites tétraédriques, c'est-à-dire les emplacements $(0,0,0)$ et $(1/2,1/2,1/2)$, tandis que les atomes Y et Z se trouvent sur les sites octaédriques et les positions $(1/4, 1/4, 1/4)$ pour les atomes Y et $(3/4, 3/4, 3/4)$ pour les atomes Z (Figure I.6(a)).
- La structure cubique inverse de Heusler (Type- Hg_2CuTi) avec le groupe spatial $F\bar{4}3m$ (N 216) [16]. Si $Z(Y) > Z(X)$ Les atomes X sont placés sur les positions 4a $(0,0,0)$ et 3d $(3/4, 3/4, 3/4)$ alors que les atomes Y et Z sont situés à 4b $(1/2,1/2,1/2)$ et 4c $(1/4,1/4,1/4)$, respectivement. (Figure I.6(b))

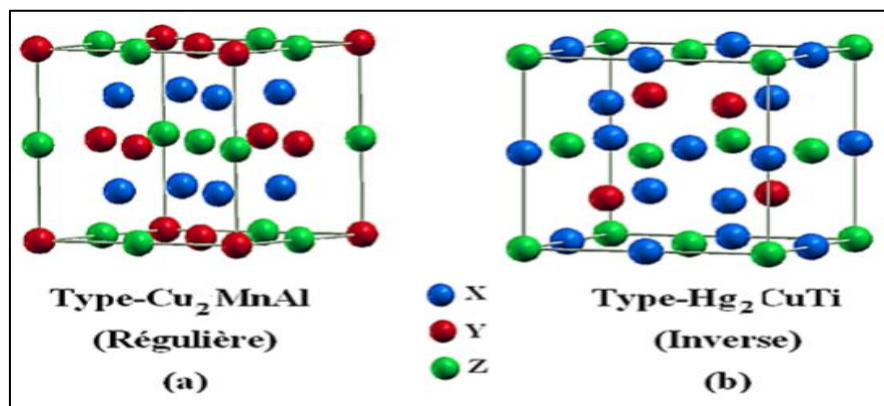


Figure I.6: Représentation de diverses structures d'alliages Heusler complets [15].

I.3.3 Composés Heusler Quaternaires

Il existe une autre famille pour les alliages d'Heusler, c'est le cas de composés Heusler quaternaires où il y a quatre atomes de nature chimique différentes, leur formule générale est $XX'YZ$, où X et X' sont situés dans les positions 4a et 4d, respectivement, l'élément Y est placé sur les positions 4b tandis que l'élément Z est placé sur les positions 4c. Cette structure présente le prototype LiMgPdSn connu par la phase Y (groupe d'espace N° 216) [17].

Pour les composés de Heusler quaternaires de type LiMgPbSb, il existe trois arrangements d'atomes différents possibles [18]. La responsabilité de cette profession portant sur les alliages quaternaires de Heusler a été prouvée par des études théoriques et expérimentales [19].

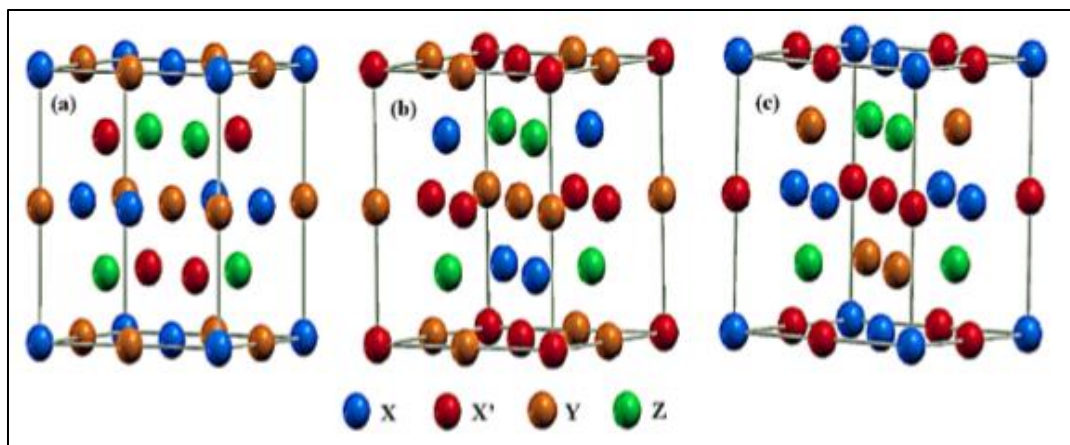


Figure I.7 : Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles des composés Heusler quaternaires (a) type 1, (b) type 2 et (c) type 3 [18].

I.4 Les applications

Au cours des dernières décennies, les alliages Heusler ont suscité un grand intérêt en raison de ses diverses caractéristiques, qui sont très adaptées aux applications dans les équipements. Certaines applications incluent son utilisation dans le domaine de l'ingénierie comme la construction antisismique Parce qu'il possède d'excellentes propriétés mécaniques en plus des utilisations des matériaux Hessler dans les ailes intelligentes des avions où la forme de l'aile

doit être adaptée à l'environnement environnant et dans l'industrie spatiale grâce à sa résistance aux pressions. Au niveau de cristalline, une caractéristique qui mérite d'être mentionnée est la capacité de certains alliages d'Heusler modifie sa forme en appliquant des champs sous l'action du champ magnétique, le treillis est déformé et lorsque le champ électrique est supprimé l'alliage reprend sa forme originale, cette caractéristique appelée mémoire de forme magnétique a été étudié dans l'alliage Ni₂MnGa [20].

Ces dernières années, la Spintronique, ou électronique de spin, est devenue incontournable dans le domaine du stockage de l'information [22, 23].

La spintronique est une nouvelle technologie qui met à profit le spin de l'électron et plus précisément, le phénomène de courant polarise en spin [24].

I.5 Conclusion

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

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

RÉFÉRENCES

- [1] C. Felser, H. Atsufumi. Heusler Alloys Properties, Growth, Applications. Springer Series in Materials Science 222 (2016)
- [2] X.-Q. Chen, R. Podloucky, P. Rogl, arXiv preprint cond-mat/0611466, (2006).
- [3] G. Ortiz Hernandez, Elaboration et étude des propriétés physiques de couches minces monocristallines d'alliage de Heusler à faible amortissement magnétique pour composants hyperfréquences, in, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2013.
- [4] S. Blum, P.C. LI, Journal of the American Ceramic Society, 44 (1961) 611-617.
- [5] L. Neel, Magnétisme et champ moléculaire local, in : Conference Nobel, 1970, pp. 57.
- [6] S. Singh, S. D'Souza, J. Nayak, E. Suard, L. Chapon, A. Senyshyn, V. Petricek, Y. Skourski, M. Nicklas, C. Felser, Nature Communications, 7 (2016).
- [7] A. Hirohata, M. Kikuchi, N. Tezuka, K. Inomata, J. Claydon, Y. Xu, and G. Vanderlaan, Heusler alloy/semiconductor hybrid structures, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., vol. 10, no. 2, pp. 93–107, Apr. 2006.
- [8] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, Z Naturforsch B 31 (1976)1540.
- [9] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, Appl Phys Lett 88 (2006) 032503.
- [10] W. Wang, E. Lui, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, Phys Rev B 81 (2010) 140402.
- [11] T. Graf, C. Felser, S. S. P. Parkin, Progress in Solid State Chemistry 39 (2011) 1-50
- [12] F. Casper, T. Graf, S. Chadov, B. Balke, C. Felser ; Semicond. Sci. Technol. 27 (2012)063001
- [13] B. R. K. Nanda and I. Dasgupta, J. Phys : Condens. Matter 17 (2005)5037-5048
- [14] F. Heusler, Verh. Dtsch. Phys. Ges. 5 (1903) 219.
- [15] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. Phys. Rev. Lett, 50(1983)2024.
- [16] M. Pusej and Z. Ban. Croat. Chem. Acta, 41(1969)79.
- [17] Peng-Li Yan, Jian-Min Zhang, Bo Zhou, Ke-Wei Xu, J. Phys. D : Appl. Phys. 49 (2016) 255002.
- [18] J. Ma, L. Feng, R. Guo, Y. Liao, R. Khenata, G. Liu and L. Wang, Materials 2017, 10(12), 1367
- [19] Y.C. Gao, X. Gao, AIP Advances 5, (2015)057157.
- [22] M. Julliere. Physics Letters A, 54 :225 –226, 1975.
- [21] M. Johnson and R. H. Silsbee. Phys. Rev. Lett., 55 :1790–1793, Oct1985.
- [22] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Phys. Rev. Lett., 61 :2472–2475, Nov 1988.

- [23] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Phys. Rev. B, 39 :4828–4830, Mar 1989.
- [24] W. Wang, E. Lui, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, Phys Rev B 81 (2010) 140402.

Chapitre II

Formalise et méthodes de calculs

II.1 Introduction

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

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

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

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

Où:

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

\hat{T}_{el} : est l'énergie cinétique des électrons.

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

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

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

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

Où :

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

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

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

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

II.2.1 L'approximation de Born Oppenheimer

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

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

Soit

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

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

II.2.2 Approximation de Hartree

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

$$\psi(r_i) = \psi_1(r_1) \dots \psi_{N_e}(r_{N_e}) \quad (\text{II.6})$$

II.2.3 Approximation de Hartree-Fock

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

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

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

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

II.3.1 Principe

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

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

II.3.2 La densité électronique

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

II.3.3 Premier théorème de Hohenberg et kohn

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

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

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

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

$$\begin{aligned} E[\rho(r)] &= T_{el}[\rho(r)] + V_{el-el}[\rho(r)] + V_{noy-el}[\rho(r)] \\ &= F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r) V^{ext}(r) dr \end{aligned} \quad (\text{II.10})$$

Et

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

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

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

II.3.4 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

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

d'onde d'essai. De la, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

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

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

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

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

Où :

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

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

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

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

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

Où :

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

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

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de Khon-Sham. Il existe plusieurs

méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elle les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [10-11], permettent de traiter les métaux de transition. Les méthodes des ondes planes orthogonalisées (OPW) et leurs dérivées [12-13] applicables aux bandes de conduction de caractère " s-p " des métaux simples.

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

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

II.5 Le code Wien2k

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

II.6 Conclusion

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

REFERENCES

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

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Introduction

L'étude de propriétés (macroscopiques) fondamentales des matériaux solides se base sur les propriétés microscopiques à savoir le type de la structure, paramètres de maille, nature des atomes, la symétrie du système Ce qui implique une diversité des matériaux.

Il existe énormément des matériaux solides aux propriétés très différentes, constituant autant de domaines d'étude qui se juxtaposent et se complètent : les métaux, les isolants, les verres de spin, les supra-conducteurs, les super-solides, les piezo-électriques, les demi-métaux, les ferro-magnétiques...

III.2 Détails de calculs

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs de premier principe basés sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k [1]. Les atomes sont représentés par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé GGA développée par Perdew *et al.* [2].

Les valeurs des rayons Muffin-Tin (R_{MT}) mesurées en unité atomique (a.u) pour Ba, N, et Sr ont été choisies égales à 2.00, 1.76 et 2.05 Bohr respectivement. Le nombre d'ondes planes utilisées dans le développement de la densité de charge et le potentiel dans la région interstitielle est limité par un cut-off $G_{max}=24$ et le calcul a été développé avec 3000 points spéciaux, l'échantillonnage de la zone de Brillouin [3-5].

L'énergie de coupure qui définit la séparation entre les états de cœur et ceux de valence, est choisie égale à -6 Ry.

La première étape de notre travail, qui constitue l'étape fondamentale pour la suite des calculs, est l'optimisation structurale c'est-à-dire la détermination des paramètres d'équilibre de nos composés binaires, à savoir le paramètre du réseau (a), le module de compressibilité (B) et de sa dérivée (B'). Afin de vérifier la stabilité magnétique pour les trois phases: non magnétiques (NM), antiferromagnétique (AFM) et magnétiques (FM), ainsi que pour définir la structure cristalline la plus stable, on calcule l'énergie totale pour les différentes structures au voisinage de l'équilibre.

Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à une équation d'état semi empirique. Dans le présent travail nous avons utilisé l'équation de Murnaghan [6] qui est donnée par l'expression suivante:

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

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

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

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

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

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

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

III.3 Propriétés structurales

Il est clair que notre composé présente la plus basse énergie dans la phase Hg_2CuTi avec une configuration ferromagnétique (FM) comparativement aux autres phases et autre configuration (antiferromagnétique AFM). La phase Cu_2MnAl pour la configuration (FM) est donc considérée comme l'état fondamental stable de notre composé, ou autrement dit que le N_2BaSr est un matériau magnétique. En examinant le tableau III.1, il est clair que la différence d'énergie totale entre les états ferromagnétique et antiferromagnétique $\Delta E = E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}}$, pour notre composé ΔE est positive, donc la N_2BaSr est stable dans la phase ferromagnétique.

Les paramètres structuraux (paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B ainsi que la première dérivée du module de compressibilité B') du réseau à l'équilibre sont résumés dans le Tableau III.1.

Tableau III.2 Valeurs des calculs ferromagnétique, non ferromagnétique et anti ferromagnétique en utilisant GGA-PBE du paramètre de réseau d'équilibre a (Å), module de compressibilité B (GPa) ,sa dérivée (B'), et la différence d'énergie entre les états ferromagnétique et antiferromagnétique

Matériaux	structure	Méthode		a (Å)	B (GPa)	B'	E_c (Ry)	E_f (Ry)	ΔE (mEv)
N₂BaSr	Hg ₂ CuTi	GGA-PBE	FM	6.73	59	4.86	-1.12	-1.12	
			NM	6.69	66	4.90	-1.11	-1.11	
			AFM	5.42	35	6.83	-0.98	-0.98	
	Cu ₂ MnAl	GGA-PBE	FM	6.69	63	4.00	-1.43	-1.43	17.68
			NM	6.67	64	3.96	-1.40	-1.40	
			AFM	5.32	57	3.98	-1.41	-1.41	

$\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$ (meV) , énergie de cohésion E_c (Ry) et l'énergie de formation E_f (Ry).

Dans le but d'estimer la stabilité chimique et examiner la possibilité de synthétiser le composé N₂BaSr, nous avons calculé l'énergie de formation E_f , par unité de formule. Cette énergie est définie comme étant la différence entre l'énergie du cristal et la somme des énergies des éléments constituant ce cristal dans leurs états standard. Elle peut être calculée en utilisant la relation suivante:

$$E_{N_2BaSr}^{form} = E_{tot}^{N_2BaSr} - (2E_N^{bulk} + E_{Ba}^{bulk} + E_{Sr}^{bulk}) \quad (III.2)$$

où $E_{tot}^{N_2BaSr}$ l'énergie totale d'équilibre du composé N₂BaSr dans les deux structures Heusler, et E_N^{bulk} , E_{Ba}^{bulk} et E_{Sr}^{bulk} sont les énergies de volume calculées des atomes N, Ba et Sr dans leurs états standard. Les valeurs des énergies de formation pour notre matériau étudié sont représentées aussi dans le tableau III.1. On peut constater que les valeurs obtenues de E_f prennent un signe négatif qui garantit la stabilité chimique de notre composé, et signifie qu'il est possible de synthétiser cet alliage expérimentalement. Dans la mesure de notre connaissance, aucune des données théoriques ou expérimentales sont disponibles pour la comparaison.

$$E_c^{N_2BaSr} = E_{tot}^{N_2BaSr} - (2E_N + E_{Ba} + E_{Sr}) \quad (III.3)$$

Où $E_{tot}^{N_2BaSr}$ est l'énergie totale du composé N₂BaSr, et E_N , E_{Ba} et E_{Sr} sont les énergies totales des atomes isolées.

Les valeurs négatives de E_c pour le composé N₂BaSr montrent qu'il peut être plus stable avec la structure Cu₂MnAl à l'état FM. Ainsi, il peut être synthétisé dans l'expérience.

Il n'y a pas de données expérimentales ou théoriques pour comparer les résultats obtenus.

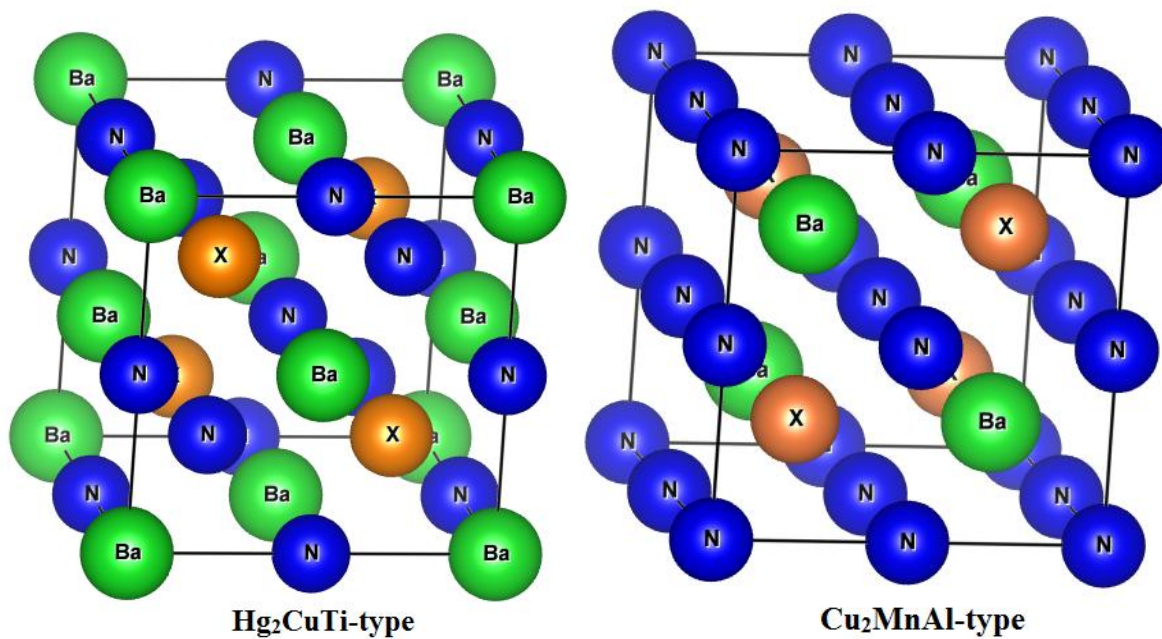


Figure III.1: Différents types de structure pour le composé N_2BaSr

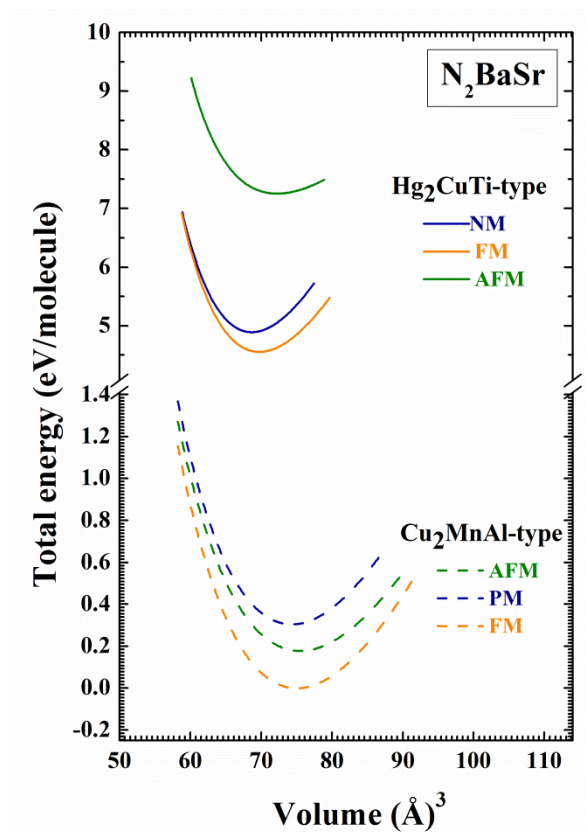


Figure III.2: Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA-PBE.

III.4 Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques, comme on le sait bien, jouent un rôle important dans la description des propriétés mécanique des matériaux solides. Elles renseignent sur l'énergie d'un corps solide subissant de légères déformations quand il est soumis à des contraintes mécaniques extérieures. Les informations sur le caractère contraignant entre les plans atomiques, le caractère anisotrope et le type de liaisons dans la cellule cristalline, sont fournies par les propriétés élastiques qui sont d'une importance capitale.

M. Born et K. Huang [8] ont montré qu'en développant l'énergie interne d'un cristal en puissances dans la contrainte imposée et en imposant la convexité de l'énergie, il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques (C) soit positivement définie (Critères de Born). Une matrice est positivement définie si les déterminants des matrices d'ordres successifs qui la composent sont tous positifs. Ainsi, pour un exemple simple comme la maille cubique, on peut écrire les conditions suivantes :

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

Nous constatons que l'ensemble des constantes élastiques C_{ij} A partir du tableau III.3, satisfont les critères de stabilité de Born-Huang [5], indiquant que le composé étudié est élastiquement stable . Il faut noter que nous ne disposons pas de valeurs expérimentales ou théoriques des C_{ij} pour une éventuelle comparaison.

Tableau III.2 Constantes élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44}), en GPa pour N_2BaSr

	C_{11}	C_{12}	C_{44}
N_2BaSr	133.27	28.54	1.52

- *Une structure cubique*

$$B_H = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{III.7})$$

$$G_H = \frac{G_R + G_V}{2} \quad (\text{III.8})$$

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

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

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

Le calcul précis de certaines contraintes exige la connaissance du module de Young et du coefficient de Poisson, en particulier pour des orientations cristallographiques spécifiques définissant la surface du matériaux [6], à partir des constantes élastiques (tableau III.2), on note que notre composé est mécaniquement stable.

Quant au module de Young E et le coefficient de Poisson (ν) sont obtenus directement à partir des formules [7]:

$$E = \frac{9BG}{3G+B} \quad (\text{III.13})$$

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (\text{III.14})$$

Tableau III.3 Regroupe le module de compression B (en GPa), le rapport B/G , le module de Young E (en GPa), le module de cisaillement G (en GPa), le coefficient de Poisson (ν) et le et le facteur d'anisotropie de Zener (A) pour N_2BaSr

Matériau	N_2BaSr
B	63.45
G	12.17
B/G	5.21
E	34.33
ν	0.40
A	0.51

III.4.1 Le coefficient de Poisson ν

Pour des systèmes avec une interaction interatomique principalement centrale (i .e. cristaux ioniques), la valeur du ν est habituellement près de 0.25 [8]. Pour les matériaux covalents ν est petit ($\nu = 0.1$), tandis que pour les matériaux métalliques $\nu = 0.33$ [9].

Le coefficient de Poisson ν qui renseigne sur la fragilité d'un matériau donné, est généralement supérieur à 0.26 pour les matériaux ductiles et inférieur à cette valeur pour les matériaux fragiles (brittle materials).

D'après le tableau III.3 on voit clairement que notre composé possède un coefficient nettement supérieur à la valeur critique 0.25 ce qui montre l'aspect ductile de ce dernier. Ceci montre aussi que les liaisons chimiques covalente, et par conséquent ont une grande expansion latérale et ne sont pas affectés par les forces non centrales.

III.4.2 Le facteur d'anisotropie de Zener A

L'anisotropie A qui est égal à 1 pour un cristal isotrope, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope [10].

En ce qui concerne notre matériau, d'après le tableau III.4 ce facteur est différent de 1, ce qui signifie que l'élasticité est anisotrope.

Pugh [11, 12] pose une relation empirique où le rapport B/G entre les modules de compression et de cisaillement est un indicateur du comportement plastique du matériau. Ainsi si ($B/G > 1.75$) le matériau est ductile sinon si ($B/G < 1.75$) le matériau est fragile, Nos résultats montrent que pour N_2BaSr , le rapport B/G est supérieure à 1.75, (tableau III.3) ce qui nous permet de classer notre composé comme étant un matériau ductile.

III.4.3 Le module de Young E

La valeur du module de Young E est illustrée dans le tableau III.3, sa valeur est élevée ce dernier subi une plus faible déformation avec module de cisaillement et un module de Young plus grand.

III.5 Les propriétés magnétiques

La structure électronique des éléments non magnétiques est généralement la même pour les électrons de spin haut et bas. Cependant, pour les éléments magnétiques, tels que le cobalt, le fer et le nickel qui sont des métaux ferromagnétiques, la structure électronique portant les électrons de spin haut est plus basse en énergie que celle des spins bas [13].

Le moment magnétique total de la cellule unité est décomposé en contribution des sphères atomiques et de la région interstitielle, Le moment magnétique total et partiel de notre matériau est représenté ci-dessus dans le tableau III.4 On remarque que le moment magnétique total prend son origine du moment magnétique de l'azote (N) avec une faible contribution des de la région Interstitielle.

On remarque que la valeur du moment magnétique total de ce matériau est entière d'environ $2 \mu_B$, ainsi nous pouvons prédire que ce composé est un ferromagnétique HM.

Tableau III.4 Valeurs des moments magnétiques, μ_{Total} (μ_{B} /molécule), par atome μ_{Ba} , μ_{N} , μ_{O} et μ_{Ca} (μ_{B})

Matériau	Méthode	μ_{inters} (μ_{B})	μ_{N} (μ_{B})	μ_{Ba} (μ_{B})	μ_{Sr} (μ_{B})	μ_{tot} (μ_{B})
N₂BaSr	GGA-PBE	0.19	0.90	0.01	0.00	2.00
	mBJ-GGA-PBE	-0.03	1.08	-0.16	-0.03	2.00

III.6 Propriétés électroniques

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

III.6.a Structure de bande

La structure de bande représente les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque et pour simplifier les calculs, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées [15].

Elles se décomposent en bandes de conduction la plus haute, la bande de valence la plus basse, et la bande interdite qui les sépare qui détermine principalement les propriétés de transport du matériau.

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

Matériau	Méthode	HM gap (eV)	E_g (eV)	Band gap
N₂BaSr	GGA-PBE	0.41	2.17	direct (Γ - Γ)
	mBJ-GGA-PBE	1.59	3.74	direct (Γ - Γ)

Les structures de bandes calculées le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE, pour le composé N₂BaSr sont illustrées dans la Figure III.3.

Le ferromagnétisme demi-métallique est observé dans N₂BaSr. La structure de bande pour tous notre composé présente un gap séparant les états anion et cation pour la polarisation spin-haut, tandis que pour la polarisation spin-bas, les bandes de valence et de conduction se

recouvrent considérablement et il n'y a aucune bande interdite (gap) au niveau de Fermi. Ce résultat confirme la métallicité de ce matériau dans cet état.

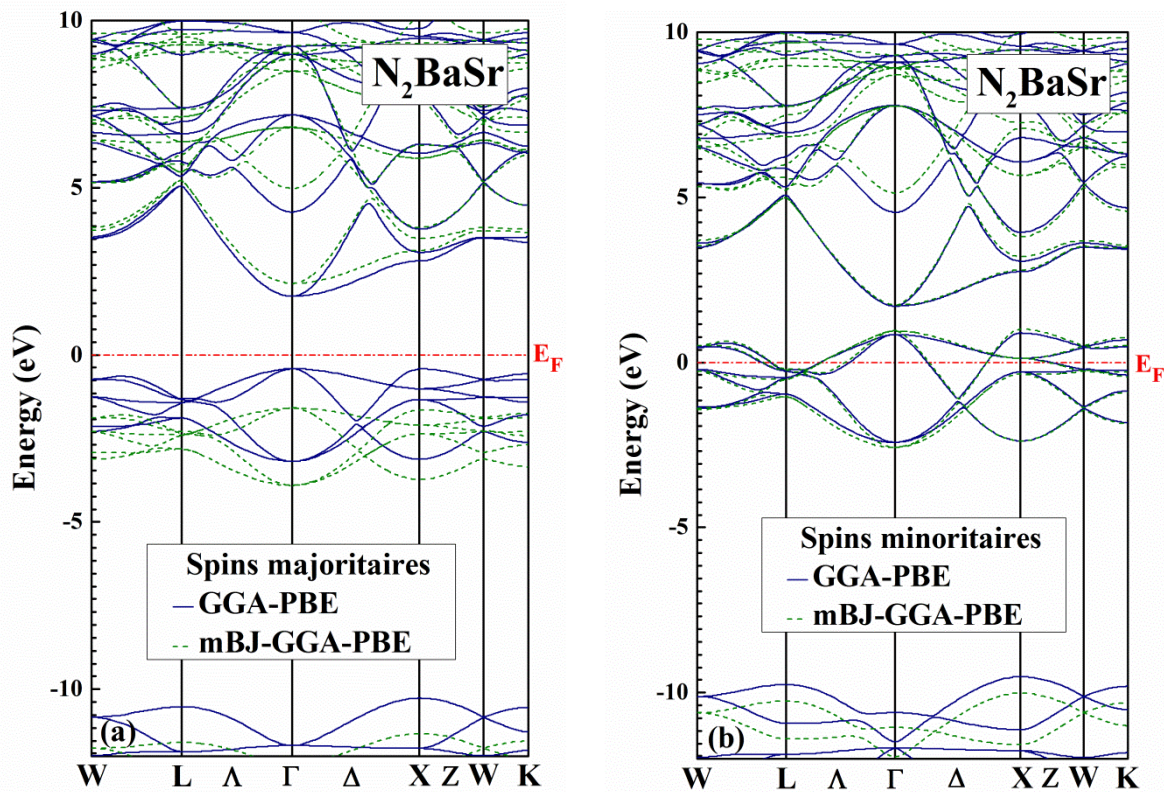


Figure III.3: Calcul spin-polarisé (SP) de la structure de bande du N₂BaSr (a) spin majoritaires, et (b) spin minoritaires. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi E_F .

III.6.b Densité d'états

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

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

Afin de vérifier l'exactitude des résultats de notre structure de bande, nous avons appliqué la méthode du tétraèdre pour calculer la densité d'états DOS. La densité d'état totale TDOS et partielle PDOS pour N₂BaSr correspondant aux structures de bande montrées précédemment est présenté sur les Figures III.4.

Les valeurs positives et négatives de la densité d'état sont projetées dans les deux polarisations de spin (haut et bas). Nous pouvons voir à partir de la figure du spin-haut un certain nombre de sous-bandes qui se chevauchent, elles se divisent en deux groupes séparés par un écart d'énergie. Le groupe inférieur forme les sous-bandes de la bande de valence,

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

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

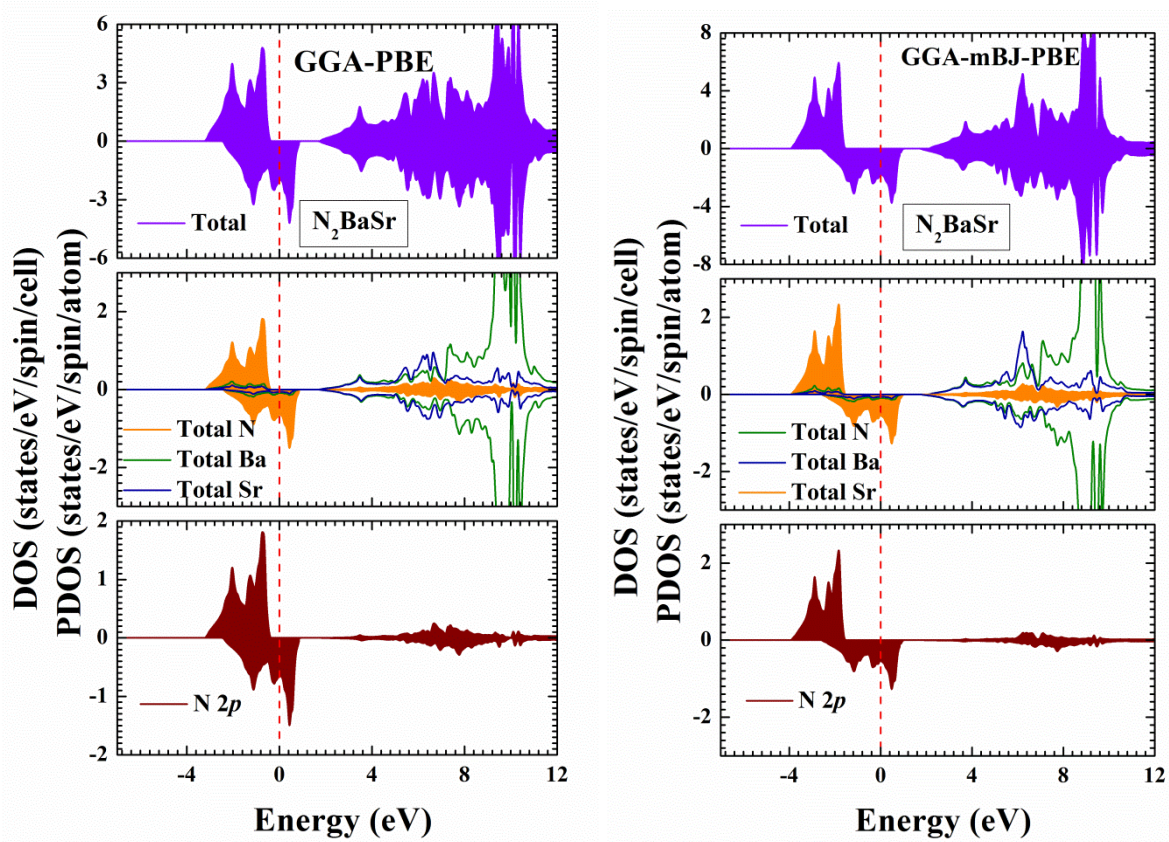


Figure III.4: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du N_2BaSr . La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.

II.7 Conclusion

Des calculs détaillés ont été effectués en utilisant l'approche (FP-APW + lo) avec l'approche GGA-PBE, et mBJ-GGA-PBE pour étudier les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques du composé N_2BaSr .

Le calcul de l'énergie totale en fonction du volume à l'aide de la GGA-PBE pour les trois configurations PM, FM et AFM, nous permet de dire que notre matériau étudié dans ce mémoire est ferromagnétique (FM).

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

REFERENCES

- [1] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. "New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets". *Physical Review Letters*, 50(25): 2024–2027, June 1983.
- [2] J. Kübler, A. William, and C. Sommers. "Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys". *Physical Review B*, 28(4): 1745–1755, August 1983.
- [3] S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii, and S. Asano. "Theoretical search for half-metallic films of Co_2MnZ ($Z = \text{Si}, \text{Ge}$)". *Phys. B Condens. Matter*, 245(1): 1–8, Jan 1998.
- [4] K. Inomata, S. Okamura, A. Miyazaki, M. Kikuchi, N. Tezuka, M. Wojcik, and E. Jedryka. "Structural and magnetic properties and tunnel magnetoresistance for $\text{Co}_2(\text{Cr,Fe})\text{Al}$ and Co_2FeSi full-Heusler alloys". *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(5): 816–823, Jan 2006.
- [5] Z. Gercsi and a K. Hono. "Ab initio predictions for the effect of disorder and quaternary alloying on the half-metallic properties of selected Co_2Fe -based Heusler alloys". *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(32): 326216 (1–14), July 2007.
- [6] A. Yamasaki, S. Imada, R. Arai, H. Utsunomiya, S. Suga, T. Muro, Y. Saitoh, T. Kanomata, and S. Ishida. *Physical Review B*, 65:104410, 2002.
- [7] Blaha, P., et al., wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 2001.
- [8] K. Yao, J. Jiang, Z. Liu, and G. Gao, "First principle prediction of half-metallic ferromagnetism in zinc-blende MBi ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)," *Physics Letters A*, vol. 359, pp. 326-329, 2006.
- [9] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties: Vienna University of Technology, Austria*, 2012.
- [10] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 13, p. 5188, 1976.
- [11] T. Lantri, S. Bentata, B. Bouadjemi, W. Benstaali, B. Bouhafs, A. Abbad, et al., "Effect of Coulomb interactions and Hartree-Fock exchange on structural, elastic, optoelectronic and magnetic properties of Co_2MnSi Heusler: A comparative study," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 419, pp. 74-83, 2016.
- [12] V. Anisimov and O. Gunnarsson, "Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals," *Physical Review B*, vol. 43, p. 7570, 1991.
- [13] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. Lichtenstein, "First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 9, p. 767, 1997.

Conclusion Générale

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

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

Nous avons utilisé la méthode des ondes planes linéairement augmentées et du potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour étudier les propriétés structurales, magnétiques, élastiques et électroniques du composé heusler N_2BaSr .

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

Nous avons tout d'abord calculé les propriétés structurales de notre matériau dans les deux structures. On a pu ainsi déterminer les paramètres du réseau d'équilibre (a), le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') en utilisant L'approximation du gradient généralisé

(GGA-PBE) avec et sans spin polarisé, nous notons aussi que composés sont stables dans la phase ferromagnétique.

Nos composés sont ferromagnétiques demi-métalliques avec un moment magnétique total entier.

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