

Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique

Département de Physique

Filière: Physique

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Physique

Option : Physique des matériaux

Présenté par:

M^{lle} CHERIEF Kameur

THEME:

**Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques
et magnétiques des alliages d'Heusler pour des
applications spintroniques**

Soutenu le: 12 Juin 202

Devant le jury composé de:

MELATI Rabia	PROFESSEUR	PRESIDENTE
MEGHOUFEL Feiza Zahira	MAITRE DE CONFERENCE A	EXAMINATRICE
MOUFFOK Youcef	MAITRE DE CONFERENCE B	ENCADRANT
DINE Sihem Fakhr	DOCTORANTE	CO-ENCADRANT

Année Universitaire 2024-2025

Résumé:

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des composés Heusler quaternaires NiFeMnZ ($Z=\text{In, Sn}$) et composés demi Heusler NiFeZ ($Z=\text{In, Sn}$) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel totale (FP-LAPW) implémentée dans le code de calcul WIEN2k, qui se base sur le formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation du gradient généralisée (GGA) et l'approximation modifiée de BeckeJohnson (mBJ). Nous avons calculé les paramètres du réseau, les modules de volume et les premières dérivées de pression des modules de volume pour les alliages parents, les résultats montrent que nos matériaux sont mécaniquement stables. les structures de bandes polarisées en spin et les densités d'états totales et partielles. Les résultats obtenus de la structure de bande polarisée en spin et de la densité d'états montrent le comportement demi-métallique de certains composés. Les moments magnétiques totaux de certains alliages sont un nombre entier satisfaisant la règle de Slater Pauling, ce qui prouve que ces composés sont des demi- métaux.

Abstract:

In this work, we conducted a study on the structural, elastic, electronic, and magnetic properties of quaternary Heusler compounds NiFeMnZ ($Z=\text{In, Sn}$) and half-Heusler NiFeZ ($Z=\text{In, Sn}$) using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method implemented in the WIEN2k code, which is based on the density functional theory (DFT) formalism, using the generalized gradient approximation (GGA). We calculated the lattice parameters, bulk moduli, and first pressure derivatives of bulk moduli for the parent alloys, and the results show that our materials are mechanically stable. The spin-polarized band structures and total and partial densities of states. The results obtained from the spin-polarized band structure and density of states show half-metallic behavior for some compounds. The total magnetic moments of some alloys are integers satisfying the Slater-Pauling rule, which proves that these compounds are half-metals.

ملخص

في هذا العمل، قمنا بدراسة الخصائص الهيكلية والمرنة والإلكترونية والمغناطيسية لمركبات هوسلر الرباعية باستخدام طريقة الموجات المستوية (Z-In, NiFeZ) و نصف هوزل (Z-Sn) المستوية (Z-In, NiFeZ) و (DFT)، و التي تستند إلى الشكليات الكثافة WIEN2K المطبقة في كود (FP-LAWP) الموسعة. قمنا بحساب معاملات الشبكة، ومعاملات الحجم، والمشتقات الأولى (GGA) باستخدام تقريب التدرج المعمم للضغط لمعاملات الحجم للسبائك الأم، وتظهر النتائج أن موادنا مستقرة ميكانيكياً. الهيكل الانطاقي المستقطب بالدوران وكثافات الحالات الكلية والجزئية تظهر النتائج أن التماثل الحصول عليها من هيكل النطاق المستقطب بالدوران وكثافة الحالات السلوك كنصف معدنيًا لبعض المركبات. العزوم المغناطيسية الكلية لبعض السبائك هي "أعداد صحيحة تلبي قاعدة سلايتر-بولينج، مما يثبت أن هذه المركبات هي نصف معادن

Dédicaces

Jedédiecemodestetravail:

Àmonpremiersoutien danscettevie : meschersparents.

Àmaforcedansmavie:mesfrèresetmessœurs.

Àtousmesamislesplusproches.

Àtousmescollèguesdelapromodemasterphysique.

Àtousceuxquim'ontsoutenumoralementdeprèsoudeloinetontcontribuéàla réalisation de ce travail.

Remerciements

Je remercie en premier lieu Dieu le tout puissant de m'avoir donné la force, le courage et la volonté d'accomplir ce travail.

*J'exprime ma gratitude remerciement à mon encadreur **Monsieur MOUFFOK Youcef** maître de conférence classe « B » à l'université de Mostaganem, de m'avoir encadré et pour ces conseils qui m'ont été d'une grande utilité et d'une clairvoyance inouïe dans la rédaction de ce mémoire.*

*Je remercie particulièrement mon co-encadrant de mémoire **Madame Sihem DINE**, doctorante à l'université de Mostaganem, pour ses nombreux conseils durant la rédaction de mon travail et pour son attention et son aide, je la remercie vivement.*

*Je remercie sincèrement **Madame MELATI Rabia**, professeur à l'université de Mostaganem d'avoir accepté de présider le jury.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements à **Melle MEGHOUEL Feiza Zahira**, maîtres de conférences classe « A » à l'université de Mostaganem d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je remercie tous les enseignants qui m'ont permis d'acquérir les connaissances nécessaires pour arriver à ce résultat, sans oublier **Dr ADDA BENATTIA Tekouk**, chef du département de physique et professeur **BOUKRA Abdelaziz**.*

*Enfin, ces remerciements ne seraient pas complets sans mentionner toute ma famille et mes amis **DAHMOUNE CHourouk**, **DIB Sabria** et **AGBOUBI Nadjat**, par ses encouragements et leur assistance morale, qui m'a permis de faire ce mémoire dans les bonnes conditions.*

Sommaire

Introduction générale	11
Bibliographies	14
Chapitre I. le magnétisme et les alliages d'Heusler	15
I.1 Introduction	16
I.2 Classification des matériaux magnétiques	16
I.3 Les alliages Heusler	16
I.3.1 Introduction	19
I.3.2 Les alliages demi Heusler	20
I.3.3 Les alliages Heusler complets	21
I.3.4 Les alliages Heusler quaternaires	22
I.3.5 Demi-métallicité des alliages d'Heusler	23
I.4 Les applications	24
I.4.1 Magnéto-résistance Géante (GMR)	25
I.4.2 Magnéto-résistance à effet tunnel TMR	25
I.5 Conclusion	27
Bibliographie	28
Chapitre II formalise théorique	30
II.1 Introduction	31
II.2 Méthode du premier principe ab-initio	31
II.3.1 Résolution de l'équation de Schrödinger	31
II.3.2 Approximation de Born-Oppenheimer 1927	33
II.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	33
II.4.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn (1964)	33
II.4.2 Approche de Kohn-Sham (1965)	34
II.4.3 Le potentiel d'échange et corrélation $V_{xc}(r)$	35
II.4.3.1 Approximation de la Densité Locale (LDA)	36
II.4.3.2 L'approximation de la densité des spins locale (LSDA)	37
II.4.3.3 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	37
II.4.3.4 L'approximation Engel-Vosko (EV-GGA)	38
II.4.3.5 Potentiel de Becke-Johnson modifié (mBJ)	38
II.4.4 Résolution des équations de Kohn et Sham	39

II.5 Méthodes des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).....	40
II.5.1 Méthodes des ondes planes augmentées (APW) (Slater 1964).....	42
II.5.2 Méthodes des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	40
II.5.3 Méthode FP-LAPW.....	43
II.6 Le code de wien2k	45
<i>Bibliographie</i>	46
<i>Chapitre III Resultats et discussions</i>.....	49
III.1 Introduction	50
III.2 Détails de calculs	50
III.3 Propriétés structurales	50
III.4 Les propriétés élastiques	54
III.5 Les propriétés électroniques	56
III.6 Propriétés magnétiques	65
<i>Bibliographie</i>	69
<i>Conclusion générale</i>.....	70
<i>Perspectives</i>.....	71

Listedefigures

FigureI.1 a)M(H),b)Arrangement despin dansunmatériau diamagnétique.....	16
FigureI.2 :a)M(H),b)Arrangementdespin dansunmatériau diamagnétique.....	17
FigureI.3 :a) $\chi(T)$, b)Arrangement despin dansun matériau paramagnétique	18
FigureI.4 a) $\chi(T)$, b)Arrangementdespin dansunmatériau antiferromagnétique	18
FigureI.5 a)M(T),b)Arrangement despin dansunmatériau ferrimagnétique	19
Figure I.6 : Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux Heusler peutêtrereformépar lacombinaison desdifférentséléments selonleschémadecouleurs.....	20
FigureI.7 :Structurecristallinedel'alliagedemiHeusler.....	21
FigureI.8 :structurecristallinedel'alliageHeuslercomplet.....	22
FigureI.9 :Structurecristallinedel'alliageHeuslerquaternaire	23
Figure I.10 : Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) un métal (spinpolarisé), (c) un ferromagnétique, (d) un ferromagnétique demi-métallique, et (e) unferrimagnétiquesemi-métallique	24
FigureI.11 :lesdeuxétats,parallèleetantiparallèle,dansunejonctiongéantemagnétique.	25
FigureI.12 :lesdeuxétats,parallèleetantiparallèle,dansunejonctiontunnelmagnétique..	26
FigureII.1 Lecycleself-consistent dans lecalculdelafonctionnelledensité.....	40
Figure II.2 : Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions Sphériques : sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β , respectivement.....	41
Figure III.1 L'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue par l'approximation pour les deux composés.....	51
Figure III.2 L'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue par L'approximationpour les deux composés demi Heusler.....	52
Figure III.3 : Les structures de bandes pour les spins majoritaires et les spins minoritaires de l'alliage NiFeMnSn.....	58
Figure III.4 : Les structures de bandes pour les spins majoritaires et les spins minoritaires de l'alliage NiFeMnSn GGA-mBJ.....	58

Figure III.5 Les structures de bandes pour les spins majoritaires et les spins minoritaires de l'alliage NiFeMnIn.....	60
Figure III.6: Les structures de bandes pour les spins majoritaires et les spins minoritaires de l'alliage NiFeSn GGA.....	61
Figure III.7 : Les structures de bandes pour les spins majoritaires et les spins minoritaires De l'alliage NiFeSn GGA-mBJ.....	61
Figure III.8 : Les structures de bandes pour les spins majoritaires et les spins minoritaires De l'alliage NiFeIn GGA.....	62
Figure III.9 : Les structures de bandes pour les spins majoritaires et les spins minoritaires de l'alliage NiFeIn GGA-mBJ	
Figure III.10 : La densité d'état totale du composé Heusler quaternaire NiFeMnSn.....	63
Figure III.11 La densité d'état totale du composé Heusler quaternaire NiFeMnIn.....	64
Figure III.12 La densité d'état totale du composé demi Heusler NiFeSn.....	65
Figure III.13 La densité d'état totale du composé demi-Heusler quaternaire NiFeIn.....	65
Figure III.14 le moment magnétique en fonction de paramètre de maille des alliages parents...	67

Listedestableaux

Tableau I.1 : Différents types d'occupations des sites non équivalents dans la structure	
Type C1b	21
Tableau I.2 : les positions atomiques des trois configurations possibles.	23
Tableau III.1 Les valeurs des RMT pour les différents atomes Ni, Mn, Fe, Sn, In.....	50
Tableau III.2 : les positions atomiques de chaque type de matériau étudié.....	50
Tableau III.3 : les positions atomiques de chaque type étudié.....	51
Tableau III.4 : L'énergie totale (eV), paramètre de maille a (Å), module de compressibilité B (GPa), sa dérivée B' et l'énergie de formation de l'alliage NiMnFeZ.....	54
Tableau III.5 : L'énergie totale (eV), paramètre de maille a (Å), module de compressibilité B (GPa), sa dérivée B' et l'énergie de formation de l'alliage NiFeZ.....	54
Tableau III.6 Les constantes élastiques C_{ij} en (GPa) à pression nulle pour NiFeMnZ	56
Tableau III.7 : Les constantes élastiques C_{ij} en (GPa) à pression nulle pour NiFeMn	56
Tableau III.8 : Le moment magnétique total et local en (μB) du composé Heusler quaternaire. NiFeMnZ.....	65
Tableau III.9 Le moment magnétique total et local en (μB) du composé demi Heusler NiFeZ...	66

Listed des abréviations

GMR Magnéto-résistance Géante

TMR Magnéto-résistance à effet Tunnel

DFT Théorie de la fonctionnelle de la densité

FA-LAPW Méthode des ondes planes Augmentées Linéarisées

GGA Approximation du Gradient Généralisé

EV-GGA l'approximation Engel-Vosko

LDA Approximation de la Densité Locale

LSDA l'approximation de la densité de spin locale

mBJ Potentiel de Becke Johnson modifié

Introduction générale

L'avancement rapide du monde est intimement lié à l'utilisation appropriée des matériaux dans divers domaines de la vie. La physique du solide est une discipline essentielle qui se focalise sur l'étude et la caractérisation des matériaux, contribuant ainsi de manière significative au développement technologique et industriel. L'étude des propriétés des matériaux est le premier important but de la physique du solide.

Les matériaux présentent une grande diversité en termes de propriétés et de comportement, selon leur nature et les conditions dans lesquelles ils existent. Parmi ces matériaux, les alliages d'Heusler constituent une classe particulièrement importante. Ces alliages nommés d'après Friedrich Heusler qui a découvert en 1903 que le Cu_2MnAl était un matériau ferromagnétique [3] malgré ses constituants non ferromagnétiques [4].

Les composés Heusler sont des matériaux intermétalliques ternaires qui ont une structure cristalline de type L21 et une composition X_2YZ . La structure L21 est basée sur une maille primitive cubique à face centrée, les éléments X et Y sont généralement, des métaux de transition, tandis que Z est un élément du groupe III, IV et V [1].

Le sujet de ce mémoire s'inscrit dans ce contexte : l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des composés Heusler quaternaires NiFeMnZ ($\text{Z}=\text{In}, \text{Sn}$) et demi Heusler de type NiFeZ ($\text{Z}=\text{In}, \text{Sn}$) en utilisant le code Wien2k, qui repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de la DFT à partir de la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) [2]. Ce travail que nous présentons est composé de trois chapitres, l'organisation de ces chapitres est comme suit :

Dans le premier chapitre, nous présentons les fondements du magnétisme, en décrivant les différents types de comportements magnétiques liés aux moments magnétiques de spin. Nous nous intéressons ensuite aux alliages Heusler, en étudiant leurs propriétés et leurs applications dans le domaine de la spintronique.

Dans le deuxième chapitre, nous exposons les principes théoriques et les outils de calcul utilisés pour étudier les propriétés de nos matériaux. Nous discutons les fondements de la DFT, les approximations pour l'énergie d'échange-corrélation et la méthode FP-LAPW. Le

code de calcul Wien2k est également présenté, en mettant en évidence son utilisation pour simuler les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques.

Le dernier chapitre est consacré à la présentation et l'interprétation des résultats de nos calculs, avec une analyse détaillée et comparative des données obtenues.

Enfin, ce travail se termine par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats.

Bibliographies:

- [1] H. Tuzcuoglu. Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches-minces et nanostructures de Co_2FeAl . Physique[physics]. Université Paris 13, 2014. Français.
- [2] S. Lardjane. Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semiconducteur magnétique dilué : ZnO dopé au Cobalt. Autre. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard; Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, 2013.
- [3] Tanja Graf, Claudia Felser, and Stuart S. P. Parkin. Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in Solid State Chemistry*, 39:1, 2011.
- [4] M. P. Raphael, B. Ravel, Q. Huang, M. A. Willard, S. F. Cheng, B. N. Das, R. M. Stroud, K. M. Bussmann, J. H. Claassen, and V. G. Harris. Presence of antisite disorder and its characterization in the predicted half-metal Co_2MnSi . *Physical Review B*, 66:104429, 2002.

Chapitre I

Le magnétisme et les alliages d'Heusler

I. le magnétisme et les alliages Heusler

I.1 Introduction

Le magnétisme est un phénomène qui a toujours captivé l'attention humaine en raison de ses effets à distance. Les recherches sur les matériaux magnétiques et leurs applications connaissent un essor considérable, car ils sont utilisés dans une large gamme de domaines, de l'industrie lourde aux technologies de tous les jours[1].

Ce chapitre propose une vue d'ensemble des connaissances actuelles sur les matériaux magnétiques, en présentant les principes fondamentaux qui régissent leur comportement sous l'influence d'un champ magnétique, ainsi que leurs propriétés et leurs applications.

I.2 Classification des matériaux magnétiques:

I.2.1 Diamagnétisme

Les matériaux diamagnétiques sont des matériaux ne comportant pas de moment magnétique en l'absence de champ magnétique appliqué. Lors de l'application d'un champ, ils acquièrent une polarisation magnétique de sens opposé à la direction du champ. L'origine de ce phénomène provient d'une déformation des orbitales atomiques et cela peut être décrit par l'application de la loi Lenz[2]. Un matériau diamagnétique isotrope est donc caractérisé par une susceptibilité magnétique négative. En réalité, tout corps présente une réponse diamagnétique, cependant, ce dernier est souvent négligeable devant les autres formes de magnétisme.

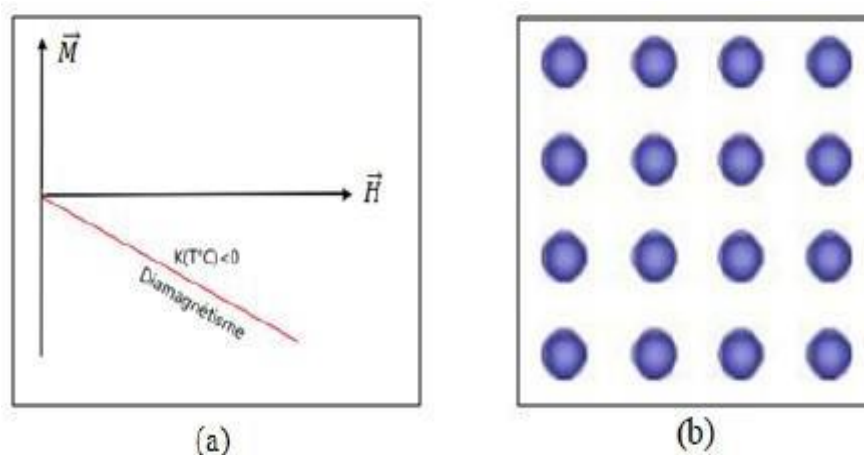


Figure I.1 a) $M(H)$, b) Arrangement des spins dans un matériau diamagnétique

I.2.2 Paramagnétisme

Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui possèdent un moment magnétique nul en absence de champ appliqué. A température ambiante, l'agitation thermique entraîne un arrangement désordonné des moments. Ces derniers se compensent mutuellement de telle façon que l'aimantation globale s'annule. Si un champ magnétique est appliqué, les moments magnétiques s'alignent avec la direction du champ. Ainsi, les matériaux paramagnétiques se caractérisent par une susceptibilité magnétique positive[4]. L'aluminium, le manganèse et le tungstène sont des exemples de matériaux paramagnétiques.

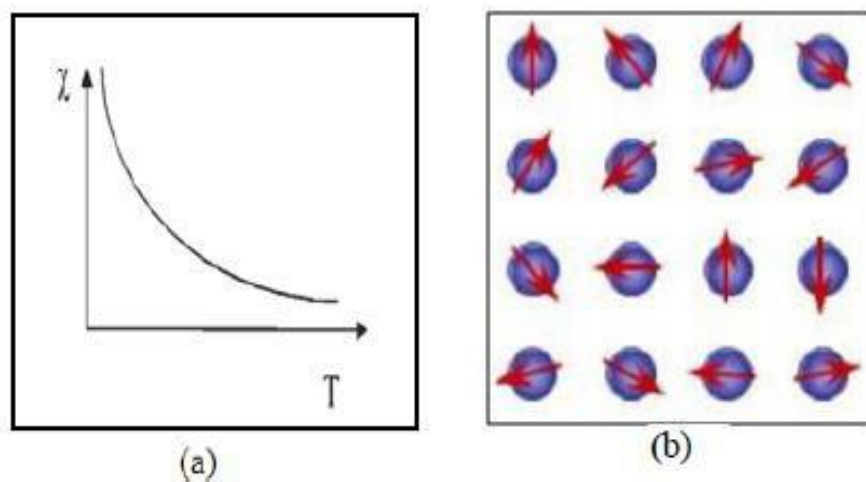


Figure I.2: a) $\chi(T)$ b) Arrangement des spins dans un matériau paramagnétique.

I.2.3 Ferromagnétisme:

Au sein d'un matériau ferromagnétique, l'interaction d'échange est responsable de l'alignement des moments magnétiques, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur appliqué[2]. L'aimantation à saturation d'après le cycle d'hystérésis caractérise le matériau, dans le cas où l'aimantation est étroite le matériau se comporte comme un matériau doux, le cas contraire où le cycle d'hystérésis est large et le champ coercitif et très élevé, le matériau est dur. Le fer, le cobalt ainsi que d'autres alliages telles que NiFeSn sont des matériaux ferromagnétiques les plus couramment utilisés.

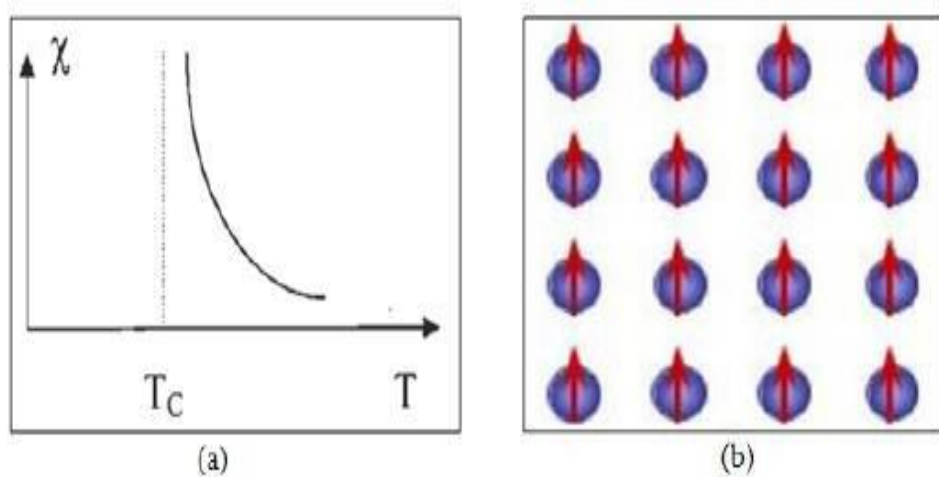


Figure I.3 : a) $\chi(T)$, b) Arrangement des spins dans un matériau ferromagnétique.

I.2.4 Antiferromagnétisme

Dans les matériaux antiferromagnétiques, l'interaction d'échange est telle que ces matériaux se décomposent en deux sous-réseaux ferromagnétiques de sens opposé. La susceptibilité magnétique de ces matériaux est positive mais généralement plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques. De manière similaire aux matériaux ferromagnétiques, pour des températures supérieures à une température critique, appelée température de Néel, ces matériaux se comportent comme des paramagnétiques. Les alliages FeMn et l'oxyde de NiO sont des exemples de matériaux antiferromagnétiques[4].

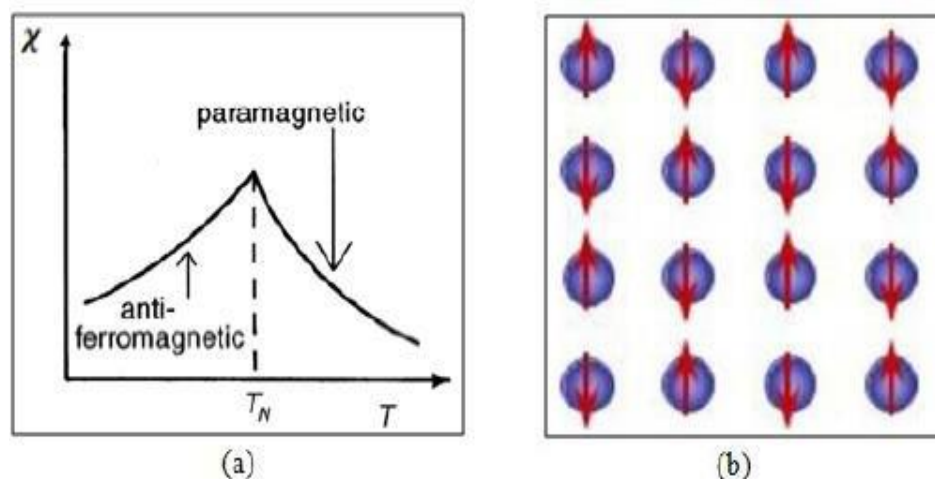


Figure I.4a) $\chi(T)$, b) Arrangement des spins dans un matériau antiferromagnétique

I.2.5 Ferrimagnétisme

Les matériaux ferrimagnétiques sont également composés de deux sous-réseaux, mais à la différence des ferromagnétiques, le moment total de chaque sous-réseau est différent. Au-dessus d'une température critique (température de Curie), l'ordre magnétique est perdu et le matériau se comporte comme un paramagnétique. Les ferrites comme la magnétite (Fe_3O_4), les grenats magnétiques comme le YIG (grenat d'Yttrium et de Fer) et les hétéro-ferrites comme le $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ sont des exemples de matériaux ferrimagnétiques.

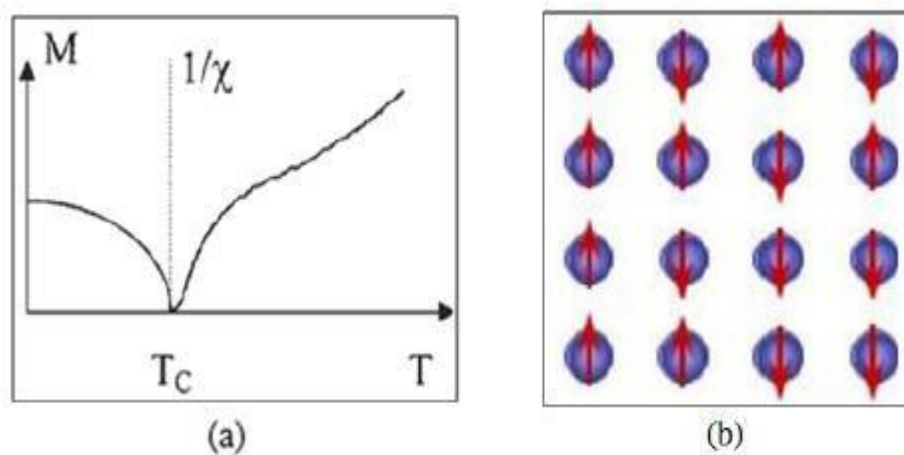


Figure I.5a) $M(T)$, b) Arrangement des spins dans un matériau ferrimagnétique.

I.3 Les alliages Heusler

I.3.1 Introduction:

Depuis plus de 100 ans, les alliages d'Heusler font l'objet d'études intenses. En 1903 quand l'ingénieur Fritz Heusler a découvert que l'alliage Cu_2MnAl présentait des propriétés ferromagnétiques, bien que ses éléments individuels (cuivre, manganèse et aluminium) ne sont pas des matériaux magnétiques et cette découverte a ouvert la voie à une nouvelle catégorie des matériaux aux propriétés exceptionnelles et a marqué le début d'une recherche intense sur les alliages d'Heusler[5].

Les alliages Heusler sont des composés ternaires qui peuvent avoir le comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres, et ils sont classés en deux grandes familles en fonction de leur composition chimique, où on distingue les alliages Heusler complets (Full-Heusler) avec une composition X_2YZ , la famille des demi-

Heusler (Half-Heusler) avec une formule chimique XYZ, et la famille des quaternaires Heusler avec une formule chimique XX'YZ [6].

Composés Heusler X_2YZ

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.6: Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs

I.3.2 Les alliages demi-Heusler

Les alliages demi-Heusler sont constitués d'éléments X et Y qui peuvent appartenir à différents groupes, tels que les métaux de transition, les éléments des terres rares ou les éléments des groupes principaux. L'élément Z, quant à lui, est généralement un élément des groupes principaux, comme le germanium (Ge), l'étain (Sn) ou l'antimoine (Sb), qui présentent une électro-négativité élevée [7,14].

Sur le plan structural, les alliages demi-Heusler se cristallisent dans une structure cubique non Centro symétrique, caractérisée par le groupe spatial numéro 216 (F-43m, Clb). Dans cette structure, deux éléments forment une structure de type NaCl, tandis que le troisième élément occupe quatre sites tétraédriques du réseau. Cette structure peut être décrite comme l'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées, occupés respectivement par les atomes X, Y et Z. Les positions de Wyckoff sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4) [7].

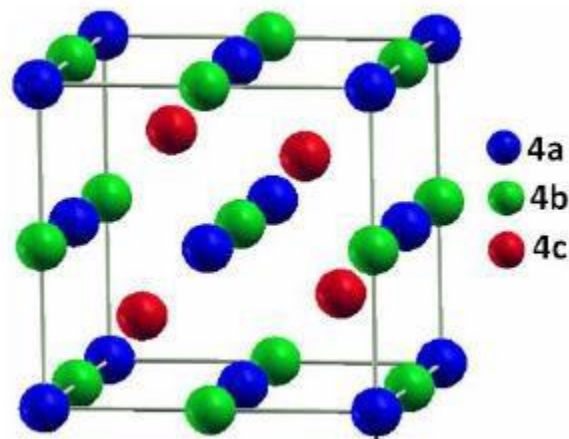


Figure I.7 : Structure cristalline de l'alliage demi-Heusler.

Trois arrangements atomiques non équivalents à ce type de structure (C1b) peuvent être associés. Le Tableau I.1 présente ces différentes possibilités.

Tableau I.1 : Différents types d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b.

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

I.3.3 Les alliages Heusler complets:

Les alliages Heusler complets sont caractérisés par la formule générale X_2YZ avec une stoechiométrie de 2:1:1. Dans ce type d'alliage, X et Y sont généralement des métaux de transition, tandis que Z est un élément non magnétique appartenant aux groupes III, IV ou V du tableau périodique. Dans certains cas exceptionnels, l'élément Y peut être remplacé par un élément des terres rares ou un métal alcalino-terreux [8,15].

Sur le plan structural, ces composés se cristallisent dans une structure cubique de groupe d'espace $Fm-3m$ (n° 225), avec un prototype Cu_2MnAl noté L21. Dans cette structure, les atomes X occupent les sites tétraédriques, les atomes Y occupent les sites octaédriques et les atomes Z sont placés au sommet et au centre des faces [9].

Cette structure cristalline résulte de l'interpénétration de quatre réseaux cubiques à faces centrées. Elle se compose de deux sous-réseaux occupés par les atomes X, et de deux autres sous-réseaux occupés respectivement par les éléments Y et Z.

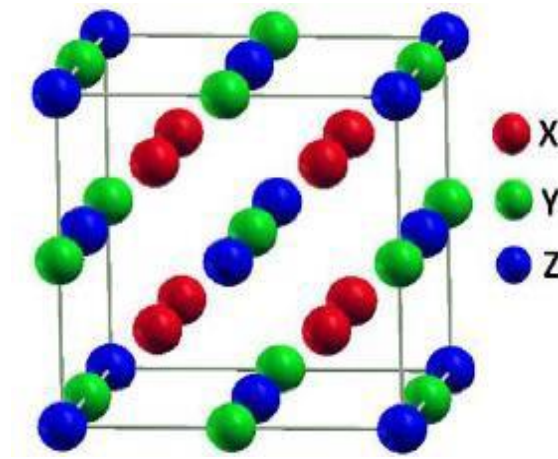


Figure I.8: Structure cristalline de l'alliage Heusler complet.

I.3.4 Les alliages Heusler quaternaires

Une autre famille d'alliages Heusler est constituée des quaternaires Heusler, qui comportent quatre éléments chimiques distincts. Ces composés se caractérisent par la présence de deux éléments X et X' différents, avec X' occupant les positions 4a et 4d. La valence de X' est inférieure à celle de X, tandis que la valence de l'élément Y est plus faible que celle des éléments X et X'[10]. La configuration la plus stable le long de la diagonale du réseau cubique à faces centrées (fcc) est X-Y-X'-Z. Dans cette structure, l'élément Y occupe la position 4b, tandis que l'élément Z est placé en position 4c. Le prototype LiMgPdSn illustre cette structure, qui appartient au groupe d'espace F-43m (n° 216)[12].

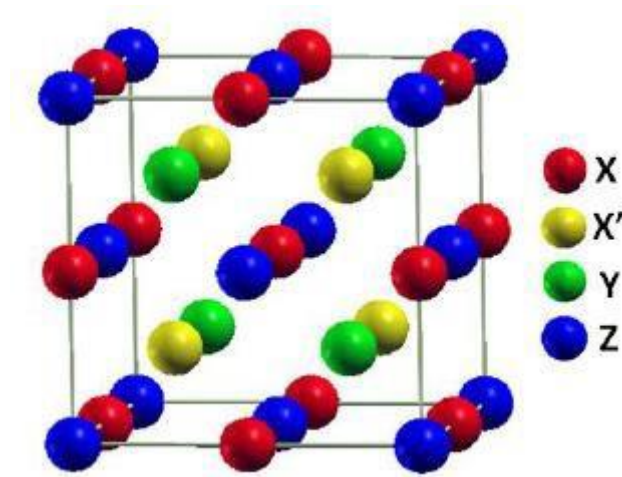


Figure I.9 : Structure cristalline de l'alliage Heusler quaternaire.

Il existe trois arrangements d'atomes différents possibles. Le tableau I.2 indique les positions des atomes pour les trois configurations possibles pour les alliages Heusler quaternaire $XX'YZ$ [13].

Tableau I.2 : les positions atomiques des trois configurations possibles.

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

I.3.5 Demi-métallicité des alliages d'Heusler:

Le concept de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par Groot [16]. Les matériaux demi-métalliques présentent une propriété unique : ils sont métalliques pour une direction de spin (up ou down) et semi-conducteurs pour l'autre direction de spin. Contrairement aux matériaux ferromagnétiques conventionnels, qui présentent une densité d'états électroniques au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaire et minoritaire, les matériaux demi-métalliques ont une polarisation en spin de 100%. la polarisation de spin P mesure l'asymétrie de spin et peut être exprimée comme suit :

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

Cela signifie que les propriétés de conduction sont complètement différentes entre les spins minoritaires et majoritaires. Le décalage des bandes électroniques entraîne une aimantation spontanée et des mobilités différentes pour les électrons de spin majoritaire et minoritaire, ce qui est à la base des effets d'électronique de spin. La figure I.10 illustre schématiquement la densité d'états d'un demi-métal par rapport à un métal et un semi-conducteur [17].

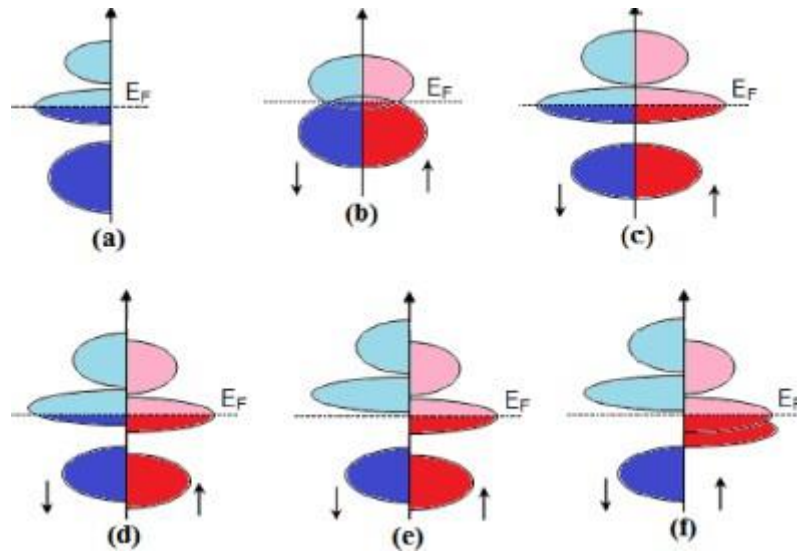


Figure I.10: Illustration schématisée de la densité des états (a) d'un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un ferromagnétique, (d) un ferromagnétique demi-métallique, (e) un ferrimagnétique semi-métallique et (f) un semi-conducteur :

I.4 Les applications

La spintronique, une électronique qui manipule non seulement la charge mais aussi les spins des électrons, a connu un tournant décisif en 1988 avec la découverte de la magnétorésistance géante par Albert Fert et Peter Grunberg, récompensés par le prix Nobel de Physique en 2007. Cette découverte a ouvert la voie à des applications innovantes, telles que la lecture des disques durs par la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel (TMR), ainsi que l'écriture des mémoires magnétiques (MRAM) dans les ordinateurs. Le concept de la spintronique repose sur l'utilisation de matériaux ferromagnétiques pour influencer la mobilité des électrons en fonction de leur spin, un phénomène prévu par Mott en 1936 et confirmé

Expérimentalement et théoriquement dans les années 60. Aujourd'hui, la spintronique joue un rôle clé dans les technologies de stockage et de traitement de l'information.

I.3.6 Magnétorésistance Géante (GMR)

La magnétorésistance, phénomène découvert par William Thomson en 1857, désigne la variation de la résistance électrique d'un matériau sous l'influence d'un champ magnétique [18,19]. Après plus d'un siècle de recherches théoriques et d'applications, la découverte de l'effet GMR (Giant Magneto Resistance) à la fin des années 1980 a ouvert la voie à la création de nouveaux appareils de mesure, détecteurs et capteurs. L'effet GMR est un phénomène quantique observé dans des systèmes composés de deux couches minces ferromagnétiques séparées par une couche conductrice non-magnétique. Les matériaux ferromagnétiques les plus couramment utilisés pour les électrodes sont le fer [20,21], le cobalt et leurs alliages, tandis que le cuivre et le chrome sont utilisés pour la couche non-magnétique.

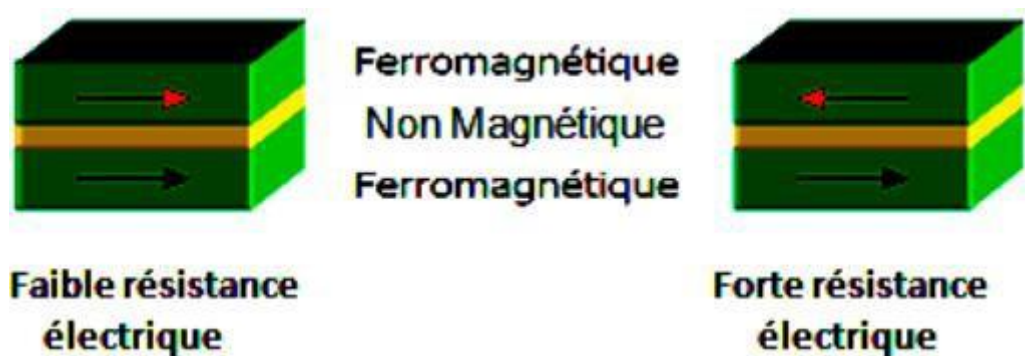


Figure I.11 : Les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction géante magnétique.

L'effet GMR correspond à une différence de résistance électrique suivant l'orientation relative des aimantations dans les deux électrodes où la résistance au passage des électrons d'une électrode à l'autre est plus élevée si les deux électrodes ont leur aimantation antiparallèle l'une par rapport à l'autre que si leur aimantation est parallèle [22].

I.3.7 Magnétorésistance à effet tunnel (TMR)

La magnétorésistance à effet tunnel (TMR) est un phénomène quantique qui présente des similitudes avec la magnétorésistance géante. Les premières observations de la TMR remontent à 1975, grâce aux travaux de Jullière [23]. Cependant, c'est à partir de 1995 que la

TMR a connu un regain d'intérêt, notamment grâce aux recherches de Moodera et al sur des empilements $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoFe}$. La structure de la TMR est similaire à celle des vannes de spin, mais avec une différence clé : la couche séparatrice est une fine couche de matériau isolant, appelée barrière tunnel, qui permet le passage du courant par effet tunnel. Pour que cela soit possible, l'épaisseur de la barrière tunnel ne doit pas excéder 2 nanomètres. La TMR peut être observée dans des systèmes Ferro/Isolant/Ferro, où la barrière tunnel est généralement constituée d'une fine couche d'alumine.

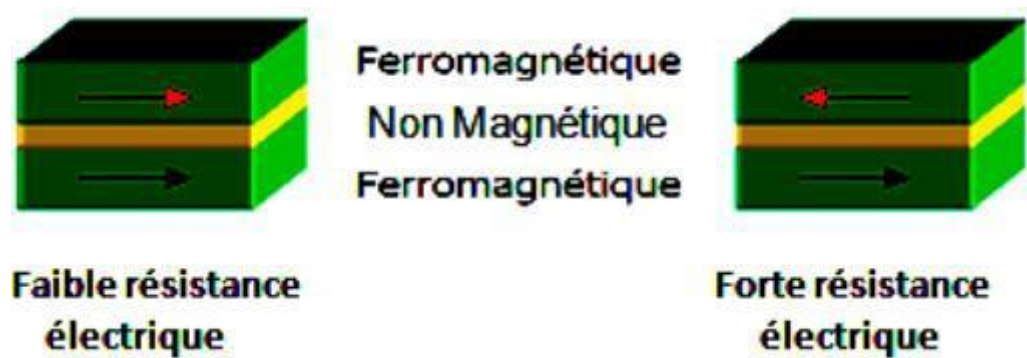


Figure I.12: les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique.

Des recherches récentes ont démontré que l'utilisation de matériaux Heusler comme électrodes dans des jonctions magnétiques tunnels (MTJ) peut atteindre de très hautes valeurs de magnéto-résistance tunnel (TMR). La magnéto-résistance géante (GMR) et la magnéto-résistance tunnel sont les premiers exemples de la spintronique, qui a révolutionné la technologie de la microinformatique. Cette découverte a permis le développement de nouvelles architectures de têtes de lecture de disque dur, qui ont considérablement augmenté la densité des disques durs, atteignant des capacités de stockage de plusieurs téraoctets. Cela a eu un impact majeur sur l'industrie informatique, permettant la création de disques durs plus compacts et plus performants [24].

La MRAM (Mémoire à Accès Aléatoire Magnétique) a connu un intérêt croissant en raison de ses caractéristiques attractives, telles que la rapidité et la non-volatilité des données, même en l'absence d'alimentation électrique. En effet, la MRAM offre la possibilité de remplacer les mémoires DRAM (Mémoire à Accès Aléatoire Dynamique) dans les mémoires vives des ordinateurs actuels, avec des temps d'accès beaucoup plus courts. Contrairement aux mémoires DRAM, qui stockent les données sous forme de charges électriques, la MRAM

utilise la technologie des jonctions magnétiques tunnels pour stocker les données sous forme de moments magnétiques. Cette mémoire non-volatile consomme beaucoup moins d'énergie que les mémoires DRAM actuelles, car elle n'a pas besoin d'un rafraichissement constant des données. Les alliages Heusler, qui possèdent une température de Curie élevée, sont particulièrement intéressants pour cette application en raison de leur stabilité[25].

I.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons exploré les fondements du magnétisme en rappelant que chaque atome possède un moment magnétique résultant des moments de spin et orbital des électrons. Nous avons ensuite présenté les différents types de magnétisme en fonction de la susceptibilité magnétique et du comportement microscopique des matériaux en présence d'un champ magnétique extérieur.

Notre attention s'est portée sur les alliages d'Heusler magnétiques qui offrent de nombreux avantages et qui sont bien adaptés aux technologies actuelles, notamment dans le domaine de la spintronique, depuis la découverte de la magnéto-résistance géante et de la magnéto-résistance à effet tunnel.

Bibliographie

- [1] E. Ma, "Spécialité: Sciences de la Matière Présentée par: MOUFFOK Youcef Sujet de la thèse Recherche de nouveaux matériaux à propriétés spécifiques pour la spintronique Résumé Recherche de nouveaux matériaux à propriétés spécifiques pour la spintronique," 2019.
- [2] Ph. Robert, « Matériaux de l'électrotechnique », Traité d'électricité, Presse Polytechniques Romandes, Troisième édition, (1989).
- [3] N. Boukherroub, « Effet des conditions de broyage sur les propriétés structurales et magnétiques des nanomatériaux FeAl élaborés par mécanosynthèse », Université M'hamed Bougara- Boumerdes, Thèse (2015).
- [4] P. Brissonneau, « Magnétisme et matériaux magnétiques pour l'Electrotechnique », Edition Hermès, Paris, France, (1997)
- [5] F. Heusler, Verh DPG 5 (1903) 219.
- [4] P.G. Van Engen, K.H. J. Bushow, R. Jongebreur, M. Erman, Appl Phys Lett 42 (1983) 202.
- [6] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, Nat Mat 4 (2005) 450.
- [7] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, Nature 439 (2006) 957.
- [8] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, Appl Phys Lett 88 (2006) 032503.
- [9] W. Wang, E. Lui, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, Phys Rev B 8 (2010) 140402.
- [10] H. ZENASNI, « Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler », Université de Tlemcen, Thèse (2013).
- [11] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, Z Naturforsch B 31 (1976) 1540.
- [12] H. Hohl, A.P. Ramirez, C. Goldman, G. Ernst, B. Wolfing, E. Bucher, J Phys Condens Matter 11 (1999) 1697.
- [13] P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, Solid State Sci 8 (2006) 560.

- [14] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein-group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer; 19 (1988) 75-184.
- [15] P. Villars, L.D. Calvert. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. American Society of Metals; vol 1-3 (1991) 3258.
- [16] C.M. Fang, G.A. de Wj, R.A. de Groot, J Appl Phys 91(2002) 8340.
- [17] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, Phys Rev Lett 50 (1983) 2024.
- [18] J.M.D. Coey and M. Venkatesan, J. Appl. Phys., Vol. 91, (2002) No. 10, 15.
- [19] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A.
- [20] Friederich and J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. 61, 2472-2475 (1988).
- [21] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach and W. Zinn, Phys. Rev. B 39, 4828-4830 (1989).
- [22] B. Dieny, V.S. Speriosu, S.S.P. Parkin, B.A. Gurney, D.R. Wilhoit and D. Mauri, Phys. Rev. B 43, 1297-1300 (1991).
- [23] A. Barthélémy, A. Fert, F. Petroff, « Giant Magnetoresistance in Magnetic Multilayers », Handbook of Magnetic Materials, Vol. 12, p. 1, Elsevier, (1999).
- [24] J.S. Moodera, L.R. Kinder, T.M. Wong, R. Meservey, Phys. Rev. Lett. 74, 3273, (1995).
- [25] J.M. De Teresa, A. Barthélémy, A. Fert, J.P. Contour, F. Montaigne, P. Seneor, Science 286, 507, (1999).

ChapitreII

Formalisme Théorique

II Formalisme Théorique

II.1 Introduction

À l'échelle atomique, les électrons et les noyaux sont des particules élémentaires soumises aux lois de la mécanique quantique.

Cependant, lorsqu'on considère des systèmes plus complexes, tels que des solides, la résolution de l'équation de Schrödinger devient rapidement intraitable. Pour surmonter ce problème, les scientifiques ont développé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), introduite par Hohenberg, Kohn et Sham dans les années 1960. Cette théorie permet de décrire les propriétés de l'état fondamental d'un solide en fonction de sa densité électronique, offrant ainsi une approche efficace pour les calculs de propriétés électroniques et structurales des matériaux[1].

La DFT est désormais l'une des méthodes les plus largement utilisées dans les calculs de physique du solide.

II.2 Méthode du premier principe ab-initio

Les méthodes ab-initio[2,3] visent à prédire les propriétés des matériaux en résolvant les équations de la mécanique quantique sans recourir à des variables ajustables. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une approche particulière qui reformule le problème quantique à N corps en un problème centré sur la densité électronique. Les méthodes ab initio sont basées sur les équations de la mécanique quantique et non sur des modèles empiriques ou des constantes expérimentales. Elles consistent à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps[4]. Aujourd'hui, la DFT est l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques des structures électroniques des solides, car elle permet de réduire la complexité du problème et de le rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportant un grand nombre d'électrons. La DFT est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides[5].

II.3.1 Résolution de l'équation de Schrödinger

Théoriquement l'étude des propriétés électroniques des solides est basée sur la mécanique quantique par la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système de N électrons. L'opérateur hamiltonien qui représente les différentes contributions à l'énergie totale du système, est donné par l'équation II.1 suivante :

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

Où E est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction propre Ψ . Généralement,

l'opérateur hamiltonien s'écrit :

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

Où T_e et T_N sont respectivement les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et des noyaux, V_{ee} et V_{NN} sont les opérateurs respectifs de l'énergie de répulsion entre électrons et entre noyaux et V_{Ne} est l'opérateur d'énergie d'attraction entre noyaux et électrons.

En utilisant les unités électrostatiques, le terme $4\pi\epsilon_0$ vaut 1. Les opérateurs qui forment l'hamiltonien peuvent s'écrire :

$$T_e(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2$$

$$T_N(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_I \nabla_I^2$$

$$V_{ee}(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

$$V_{NN}(\mathbf{R}) = \sum_I \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$$

$$V_{Ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l|}$$

Où $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ est la constante de Planck, m la masse d'un électron, M la masse d'un noyau et Z sa charge.

L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions, l'une cinétique et l'autre potentielle. La partie cinétique est composée de terme T_e pour les électrons et T_N pour les noyaux. La contribution à l'énergie potentielle est attractive entre électrons et noyaux V_{Ne} répulsive entre électrons-électrons (V_{ee}) et noyaux-noyaux (V_{NN})

II.3.2 Approximation de Born-Oppenheimer 1927

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé une approximation pour le calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide. Elle a permis de négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons, et ne tiennent compte que de celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires [6]. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_N des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux qui devient une constante choisie comme nouvelle origine des énergies. L'hamiltonien devient alors :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{Ne} \quad (\text{II.3})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer qualifiée d'adiabatique consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On peut ratoujours introduire ultérieurement T_N et V_{NN} pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

II.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

Après l'approche de base proposée par Thomas et Fermi dans les années 1920 [7,8], Hohenberg et Kohn et Kohn et Sham, ont franchi les pas par la proposition de deux théorèmes dont la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functional Theory) se découlait. Ces théorèmes stipulent qu'il est possible de décrire l'état fondamental d'un solide à partir de sa densité électronique. Les cristaux peuvent être considérés, d'après l'approximation de Born-Oppenheimer, comme constitués d'électrons se déplaçant dans un potentiel périodique dû aux noyaux atomique. L'énergie totale du système est une fonctionnelle de la densité électronique $\rho_0(r)$ pour laquelle il est possible d'utiliser le principe variationnel : l'unique densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité d'état fondamental.

II.4.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn (1964):

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn suivants [9]:

Premier théorème: Pour tout système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$.

Second théorème: L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique, $E=E[\rho(r)]$, et le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho(r)=\rho_0(r)$. (principe variationnel). Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonction de cette densité électronique de l'état fondamental».

$$E[\rho_0]=\min E[\rho] \quad (III.4)$$

Pour un système polarisé, on peut écrire:

$$E[\rho] = E[\rho_{\uparrow,\downarrow}] \quad (III.5)$$

Les deux théorèmes ne donnent aucune indication concernant la forme de $E[\rho]$ dont dépend la DFT. De ce fait, il est nécessaire d'introduire des approximations fiables permettant de traiter $E[\rho]$.

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

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle = \langle \Psi | (\hat{T} + \hat{V}) | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \\ &= E[\rho] + \int (\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (III.6)$$

$E[\rho]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn, elle est valable pour n'importe quel système à plusieurs électrons. De même, les deux théorèmes ne donnent aucune indication sur la forme de $E[\rho]$.

II.4.2 Approche de Kohn-Sham (1965):

L'approche proposée par Kohn et Sham [10] en 1965 suite aux travaux de Hohenberg et Kohn, est basée sur l'idée suivante:

Le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentées par des fonctions d'ondes mono-particules $\phi_i(r)$, où le gaz de particules fictives présente à l'état fondamental la même densité électronique, donc la même énergie $E[\rho]$ que le gaz électronique réel. Cette idée constitue la base de calculs ab-initio par la théorie de la fonctionnelle de la densité pour le système interactif qui peut être exprimée par:

$$E[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (III.7)$$

Avec:

$T_0[\rho(r)]$: L'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant.

$E_H[\rho(r)]$: Le terme de Hartree (interaction coulombienne entre les électrons).

$E_{xc}[\rho(r)]$: Une fonctionnelle dite "énergie d'échange et de corrélation" décrivant l'interaction inter-

Électronique.

$V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$: Terme qui décrit l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des Noyaux entre eux.

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la Forme:

$$\hat{H}_{KS}\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.8})$$

$\varphi_i(\vec{r})$ avec est la fonction d'onde à une particule et ε_i est l'énergie d'une particule.
Les particules fictives subissent un potentiel effectif somme de trois potentiels :

$$\hat{V}_{eff}(\vec{r}) = \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{II.9})$$

Les deux termes $\hat{V}_H$ et $\hat{V}_{xc}$ s'expriment en fonction de la densité électronique [11,12]

$$\hat{V}_H = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}'$$

$$\hat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.10})$$

Avec $j \neq i$ la densité d'électrons est donnée par la somme de tous les états occupés [13]:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{occ} \varphi_i^j(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.11})$$

La résolution des équations de Kohn et Sham reste impossible tant que le potentiel $\hat{V}_{xc}$ ne présente pas de forme explicite.

II.4.3 Le potentiel d'échange et corrélation $V_{xc}(\mathbf{r})$:

Le potentiel $V_{xc}(\mathbf{r})$ jouant le rôle clef pour la DFT, et qui permet de compenser la perte d'informations sur les propriétés d'échange et de corrélation du gaz électronique due au passage d'une fonction d'onde réelle multiparticules vers des fonctions d'onde fictives monoparticules sans interactions par la méthode de Kohn et Sham.

Les électrons dans un gaz électronique réel ont des fonctions d'ondes antisymétriques. De ce fait, elles engendrent une séparation spatiale des électrons de mêmes spins. C'est-à-dire que

deux électrons ne peuvent subsister dans le même état quantique, sauf le cas asymétrique (l'un parallèle et l'autre antiparallèle) leur énergie coulombienne est aussi réduite. Il est nécessaire de mentionner la contribution de la différence d'énergie dite énergie d'échange dans le calcul de l'énergie totale. Sa détermination est souvent référée à l'approximation de Hartree-Fock [14], qui suppose que l'électron subit un champ effectif self-consistant dû aux autres électrons. Mais dans cette approximation, l'énergie de coulomb associée à tous les électrons

ainsi que celle des électrons de spins opposés, est réduite. Ainsi, il faut exclure l'énergie calculée par l'approximation de Hartree-Fock de l'énergie du système (à plusieurs corps). Cette différence d'énergie est appelée l'énergie de corrélation.

II.4.3.1 Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) consiste à supposer que le potentiel d'échange et de corrélation est une fonctionnelle de la densité électronique locale. On considère que le système que l'on étudie se comporte localement comme un gaz homogène, l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans le gaz réel en tout point $\mathbf{r}$ de l'espace ($\epsilon_{xc}[\rho, \mathbf{r}]$) soit égale à l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans le gaz homogène de même densité $\rho(\mathbf{r})$, $\epsilon_{xc}^{hom}(\rho, \mathbf{r})$, alors l'énergie totale d'échange et de corrélation du gaz réel vaut donc:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.12})$$

$\epsilon_{xc}^h[\rho(\eta)]$ Est l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité constante égale à sa valeur en $\mathbf{r}$. Ainsi, pour un élément de volume centré au point A de position $\mathbf{r}$, l'énergie d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité électronique au point A.

$\epsilon_{xc}[\rho(\eta)]$ est la somme des deux compositions, échange $\epsilon_x[\rho(\eta)]$ et corrélation $\epsilon_c[\rho(\eta)]$:

$$\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \epsilon_x[\rho(\vec{r})] + \epsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.13})$$

Dont la partie échange est calculée à travers la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac:

$$\epsilon_x[\rho(\vec{r})] = \frac{-3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (\text{II.14})$$

La partie corrélation est complexe, et plusieurs formes sont proposées dans la littérature[15.18]. Une telle approximation donne de meilleurs résultats dans le cas de systèmes pour lesquels la densité électronique varie lentement, les calculs ont cependant montré qu'elle donnait des résultats relativement corrects pour de matériaux avec des liaisons covalentes. En revanche, l'inconvénient majeur est qu'elle surestime les énergies de liaisons, et sous-estime les longueurs de liaisons.

II.4.3.2 L'approximation de la densité de spin locale (LSDA)

Pour l'étude des matériaux magnétiques, l'énergie d'échange et de corrélation semble incomplète, au moment où le spin de l'électron joue un rôle crucial dans ces systèmes. L'intervention des deux densités, $\rho_{\uparrow}(r)$ pour les électrons majoritaires (spin-up) et $\rho_{\downarrow}(r)$ pour les électrons minoritaires (spin-down) dans la matrice de densité, dans un potentiel dépend explicitement des orientations de spin (up et down). Le terme d'échange et de corrélation est décrit par la formule[19] :

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

Où $[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. L'approximation LSDA a une tendance à sous-estimer les valeurs de gap dans le cas des matériaux fortement corrélés.

II.4.3.3 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Dans l'approximation LDA, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité locale et non des variations locales de cette densité, on peut dire qu'elle bien adaptée seulement aux systèmes homogènes. L'approximation LSDA permet une description correcte des comportements physiques seulement pour des calculs ne demandant pas de grandes précisions, or elle donne une énergie d'échange et de corrélation qui est généralement sous-évaluée d'environ 10% pour tous les atomes, molécules et solides. Il paraît naturel qu'une approximation ait vu le jour pour tenter de prendre en compte ces déviations dans la fonctionnelle d'échange et de corrélations. Cette approximation est connue sous le nom GGA (Generalized Gradient Approximation) et définit une fonctionnelle d'échange et de corrélation qui dépend non seulement de la densité électronique locale mais aussi du gradient local de cette densité [20]:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (II.16)$$

Où $\rho(\mathbf{r})$ est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité. De même, il existe plusieurs paramétrisations de la fonction $\epsilon_{xc}(\rho, \nabla\rho)$ en GGA, qui dépendent du choix de l'étude (propriétés structurales et électroniques, structure de bande, ...). L'avantage de la GGA est qu'elle peut améliorer la précision sur la valeur de l'énergie totale, les énergies d'atomisation, les énergies de barrière ou les écarts d'énergie entre différentes structures, elle apporte également une correction sur les liaisons chimiques qu'elle a tendance à rendre plus faibles et dont elle augmente la longueur. L'avantage de la GGA est qu'elle donne des résultats relativement meilleurs pour des matériaux présentant des variations spatiales de la densité électronique; c'est notamment le cas des oxydes de métaux de transition qui possèdent des électrons très localisés. La version GGA utilisée par la suite est la version PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof).

II.4.3.4 L'approximation Engel-Vosko (EV-GGA):

Bien que les deux approximations (GGA et LDA) aient montré leur efficacité, elles ne donnent pas toujours des résultats satisfaisants. Par exemple le cas d'un isolant où elles échouent à déterminer et reproduire l'état fondamental de certains métaux (les largeurs de bandes interdites, composés à base de terres rares, ...). Afin de corriger cette lacune, Engel et Vosko ont montré [28], que la GGA ne s'améliore pas sur l'expansion du second ordre du gradient généralisé à cause de l'annulation des erreurs locales, d'où la correction apportée au terme de corrélation, par le mixage du second ordre du gradient généralisé avec le terme exact de corrélation de *Hartree-Fock* est nécessaire. Une nouvelle approximation dite "approximation Engel-Vosko (EV-GGA)" s'avère plus efficace pour le calcul du gap, mais son point faible est l'estimation de l'énergie fondamentale en fonction des paramètres structuraux.

II.4.3.5 Potentiel de Becke Johnson modifié (mBJ):

Suite au constat de tous les problèmes rencontrés dans les approximations apportant différentes corrections afin de se rapprocher de la valeur exacte du gap énergétique. Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [25], a été récemment publiée par Tran et Blaha [26]. Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code Wien2k [27]. Tran et Blaha ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c.-à-d. le potentiel effectif optimisé. Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donnée, toujours, des énergies de gaps sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha ont introduit

une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de la grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides et la méthode GW[28].

Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha a rapporté pour les solides un gap entre 1.1 eV et 1.3 eV pour ceux qui possèdent un gap plus large une valeur qui varie entre 1.4 et 1.7 eV, et pour plus de détail sur les formules nous recommandons [29]

II.4.4 Résolution des équations de Kohn et Sham:

La résolution des équations de Kohn et Sham n'est pas possible analytiquement, il est nécessaire d'utiliser une méthode itérative [21, 22]. D'après le théorème de *Hohenberg et Kohn*, l'énergie est variationnelle, et la vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie. La densité de charge est obtenue à l'aide de l'équation [30], et celle de la

$(i + 1)^{eme}$ itération à la forme suivante :

$$\rho_{entree}^{i+1} = (1 + \alpha)\rho_{entree}^i + \alpha\rho_{sortie}^i \quad (II.17)$$

Où α est un paramètre de mixage.

Dans le cas où α est suffisamment petit les itérations convergent. Cependant, le rayon de convergence devient rapidement petit quand la dimension de la cellule unitaire augmente, particulièrement pour les systèmes métalliques. Différentes techniques de calcul ont été élaborées dont la méthode de *Broyden* [31] illustrée dans le schéma de la figure. Cette méthode ou technique commence par une superposition des densités atomiques afin de construire la densité cristalline initiale $\rho_{entree}(r)$ entrée(r), qui est utilisée par la suite pour le calcul du potentiel $V(r)$ utilisé dans la résolution des équations de *Kohn et Sham* pour une seule particule et la détermination de l'énergie de Fermi. À la fin, une nouvelle densité de sortie doit être créée et testée suivant des critères de convergence. Si cette densité obéit à ces conditions, le calcul s'arrête, sinon les densités de sortie et d'entrée sont mixées suivant l'équation et le processus se répète jusqu'à la convergence.

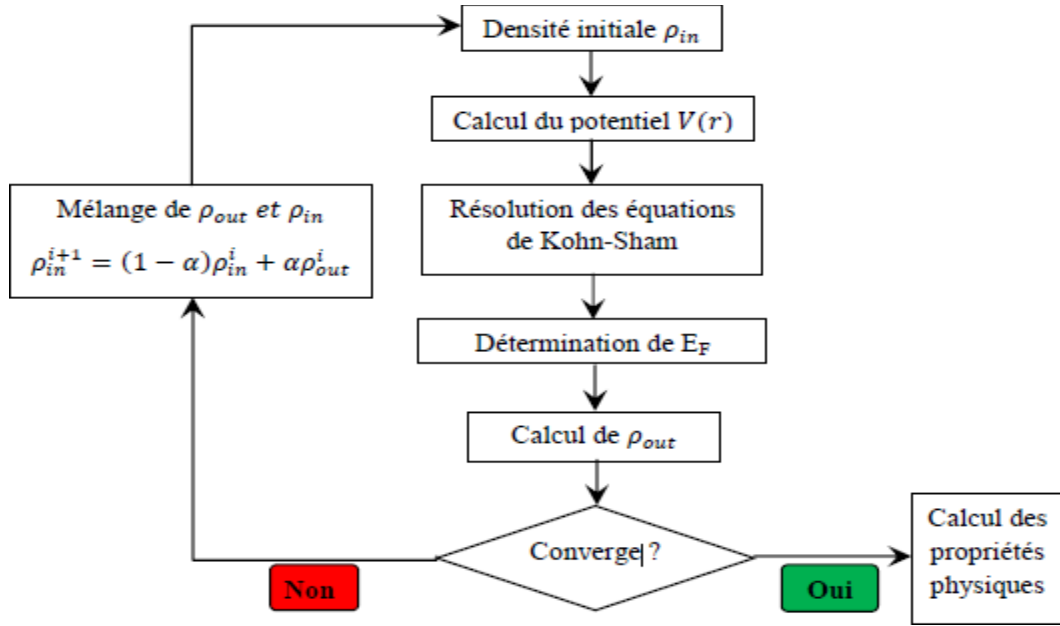


Figure II.1 Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.

II.5 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

II.5.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW) (Slater 1964)

L'origine de la méthode des ondes planes augmentées (Augmented Plane Wave APW) proposé par Slater en 1964 revient de l'idée de base, est qu'à proximité du noyau, l'électron se comporte plus ou moins comme s'il était dans un atome isolé, en revanche les électrons les plus loin du noyau sont libres et peuvent être assez bien décrits par des ondes planes. La solution est une onde plane pour un potentiel constant, et une fonction radiale pour un potentiel sphérique. Une approximation dotée *Muffin tin* (nid d'abeille) est introduite pour décrire le potentiel cristallin. La méthode APW consiste, comme il est montré (figure II.2) à séparer l'espace en deux régions.

La première région décrit les sphères centrées sur les sites atomiques dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées, tandis que la deuxième région décrit la région interstitielle restante avec l'expansion de base d'ondes planes. Ces deux régions (sphériques et interstitielles) sont définies par les fonctions d'ondes φ_1 et φ_2 :

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \sum_{lm} A_{lm} U_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(r), r < R_\alpha: \\ \varphi_2 &= \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(G+k)r}, r > R_\alpha: \end{aligned} \quad (II.18)$$

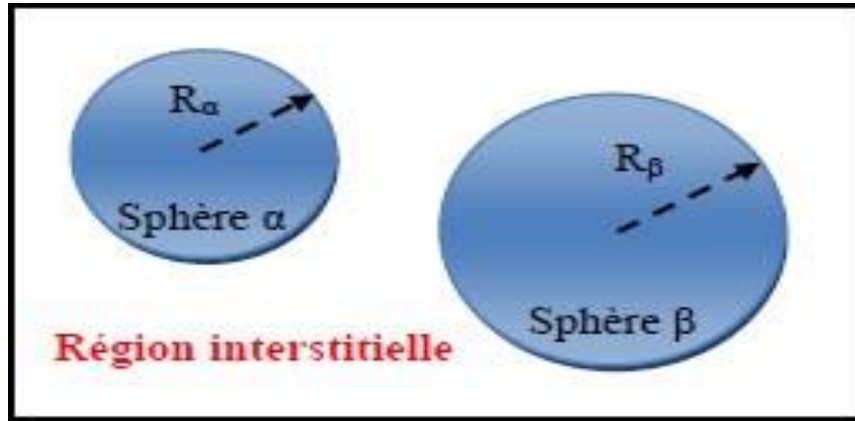


Figure II.2: Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β , respectivement.

Où Ω est le volume de la cellule, C_G et A_{lm} sont des coefficients d'expansion, r est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère, k est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ), G vecteur de l'espace réciproque, et U_l est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger avec l'énergie E_l :

$$\left[\frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.19})$$

Avec $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel.

Cette équation définit la fonction radiale orthogonale pour n'importe quel état propre du même Hamiltonien qui disparaît à la frontière des sphères [32]. Le chevauchement de ces dernières est construit à partir de :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 U_2}{dr^2} \quad (\text{II.20})$$

Avec U_1 et U_2 solutions radiales aux différentes énergies E_1 et E_2 respectivement.

Slater introduit une modification à ce choix particulier présentant les ondes planes comme solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Cette approximation du potentiel, appelée l'approximation *muffin-tin* (MT) est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau [33].

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT , les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(R_\alpha)} \sum_G J_l C_G (|K + G| R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.21})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés coefficients vibrationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

II.5.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

Anderson avait proposé en 1975 une méthode qui représentait l'extension de la méthode APW nommée "méthode linéaire des ondes planes augmentées" (LAPW). Dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continuées par adaptation à la fonction radiale et sa dérivée, avec la fixation du paramètre E_l . Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW. Soit le problème qui consistait à ce que les (r', E) doivent être construits à l'énergie propre $E = \epsilon_{\vec{k}}$ de l'état propre recherché.

Il serait utile de récupérer U_l parmi les quantités connues. C'est exactement ce que la méthode d'onde plane linéarisée augmentée permet de faire. En effet, si U_l est déterminé pour une certaine énergie E_l , alors on peut faire un développement de Taylor:

$$U_l(\epsilon_{\vec{k}}^n, r) = U_l(E_l, r) + (\epsilon_{\vec{k}}^n - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + O[(\epsilon_{\vec{k}}^n - E_l)^2] \quad (\text{II.22})$$

Et par la suite substituer les deux premiers termes du développement dans la APW pour l'énergie E_0 fixe, ce qui donne la définition de LAPW. Mais il reste à déterminer la différence d'énergie $\epsilon_{\vec{k}}^n - E_l$ et le coefficient B_{lm} introduits :

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés de telle sorte à satisfaire les conditions de continuité entre les zones (S) et (I). La définition finale de *LAPW* est la suivante :

$$\sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm} \text{ pour } r \in S$$

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} \text{ pour } r \in I \quad (\text{II.24})$$

Si le paramètre El est égal à la valeur ε_{op} , on revient de nouveau à la méthode des ondes planes augmentées (*APW*). La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées $U_l(r)$ et $B_{lm} \dot{U}_l(r)$ aux états du coeur est satisfaite uniquement si ces derniers ont le même paramètre d'énergie, donc la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (*LAPW*) est très liée au choix de E_i . Ainsi, la synthèse des fonctions de base *LAPW* consiste à :

1. La détermination des fonctions radiales et leurs dérivées,
2. La détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont les conditions aux limites.

Cette dernière permet la détermination des moments angulaires de coupure (*cutoff*) l_{max} , et le (*cutoff*) des ondes planes utilisées G_{max} . La méthode *LAPW* donne une base suffisamment flexible pour décrire correctement les fonctions propres avec des énergies propres près de l'énergie de linéarisation.

II.5.3 Méthode FP-LAPW:

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves; FP-LAPW*), les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r) Y_{lm}(r)$ de leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode *APW* et la fonction doit satisfaire la condition suivante :

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

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et $\dot{U}_l$ assurent, à la surface de la sphère MT , la continuité avec les ondes planes de l'extérieur.

Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (*LAPWs*) de la méthode *FP-LAPW* :

$$\sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm} \text{ pour } r \in S$$

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} \text{ pour } r \in I \quad (\text{II.26})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondants à la fonction $\dot{U}_l$ sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions *LAPWs* sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode *APW*. À l'intérieur des sphères, les fonctions *LAPWs* sont mieux adaptées que les fonctions *APWs*. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que. Les fonctions *APWs*. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l$ et de l'énergie E_l .

$$(E, r) = (E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O[(E - E_l)^2] \quad (\text{II.27})$$

Où $[(E - E_l)^2]$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode *FP-LAPW* assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère *MT*. Cependant, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode *APW* qui reproduit, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode *FP-LAPW* entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions *LAPWs* forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut

Généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode *APW*. En général, si U_l est nulle à la surface de la

sphère, sa dérivée $\dot{U}_l$ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère *MT* ne se pose pas dans la méthode *FL-LAPW*.

Takeda et Kübler ont proposé une généralisation de la méthode *LAPW* dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode *FP-LAPW* standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être minimisées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode *FPLAPW* standard. Singh [36] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

II.6 Le code de wien2k

Wien2k est un logiciel de simulation informatique composé de plusieurs programmes indépendants, développé à l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne. Écrit en Fortran et compatible avec les systèmes d'exploitation UNIX, Wien2k est conçu pour effectuer des calculs quantiques visant à étudier les propriétés structurales, mécaniques, électriques, magnétiques et autres des solides périodiques. Les calculs réalisés par Wien2k reposent sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), permettant ainsi d'analyser les propriétés physiques de ces matériaux[37].

Le logiciel Wien2k permet de déterminer une large gamme de propriétés des matériaux, notamment :

- Les propriétés électroniques: bandes d'énergie, densité des états, surface de Fermi

Les propriétés structurales : densité d'électrons, densité de spins, facteurs de structure aux rayons X

- Les propriétés énergétiques : énergie totale, forces atomiques, géométries d'équilibre, optimisations de structure
- Les propriétés magnétiques : polarisation des spins, structures ferro, antiferromagnétique ou autres, couplage spin-orbite
- Les propriétés spectroscopiques: spectres d'émission et d'absorption aux rayons X, propriétés optiques
- Les propriétés hyperfines: gradients de champ électrique, décalages isométriques, champs hyperfins.

Ces propriétés peuvent être calculées avec précision grâce au logiciel Wien2k, ce qui permet une meilleure compréhension des matériaux et de leurs propriétés.

Bibliographie

- [1] T. Belaroussi, Étude des propriétés optoélectroniques et thermiques des anti-pérovskites MNLg₃, Université de USTO-MB, Thèse (2011).
- [2] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, Hartree-Fock, (Springer Verlag, 1986).
- [3] W.H. Butler, X.-G. Zhang, T.C. Schulthess, and J.M. MacLaren, Phys. Rev. B63, 054416 – Published 8 January 2001.
- [4] G.A. Wijs and R.A. de Groot, Phys. Rev. B 64, R020402 (2001).
- [5] D. Orgassa, H. Fujiwara, T.C. Schulthess, and W.H. Butler, Phys. Rev. B60, 13237 (1999).
- [6] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, (1927) 457.
- [7] L.H. Thomas, The calculation of atomic field, Proc. Camb. Phil. Soc. 3 (1927) 542.
- [8] E. Fermi, Z. Physik 48 (1928) 73.
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B (1964) 864.
- [10] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A (1965) 1133.
- [11] M. C. Payne, M. P. Teter and D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos 'Iterative minimisation techniques for iterative ab-initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients' Rev. Mod. Phys. 64, (1992) 1045.
- [12] R. M. Martin, 'Electronic structure - Basic Theory and Practical Methods' Cambridge University Press (2004) 624.
- [13] D. Singh, Planewaves, Pseudopotentials, and LAPW Method, Kluwer Academic (1994).
- [14] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, Hartree-Fock ab-initio treatment of crystalline systems, 29 (1986) 1755-1774.
- [15] P. H. T. Philipsen, E.J. Baerends, Cohesive energy of 3d transition metals: Density functional theory atomic and bulk calculations, Phys. Rev. B, 54 (1996) 5326.
- [16] D. M. Ceperley, B.J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566-569.
- [17] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200.
- [18] J. P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.

- [19] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a crystal analysis. *Can. J. Phys.*, 58(8) (1980) 1200- 1211.
- [20] J. A. White and D. M. Bird. Implementation of gradient-corrected exchange-correlation Potentials in Car-Parrinello total energy calculations. *Phys. Rev*, B50(7) (1994) 4954-4957.
- [21] J. P. Pedrew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Application of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev*, B, 46(11) (1992) 6671-6687. [22] J. P. Pedrew, K. Burke and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 77 (18), (1996) 3865-3868.
- [23] A. D. Becke, Density function exchange energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38(6), (1988) 3098-3100.
- [24] E. Engel, S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47, (1993) 13164.
- [25] Becke A D and Johnson E R, *J. Chem. Phys.* 124(2006) 221101.
- [26] Blaha P, Schwarz K, Kvasnicka G D and Luitz J 2001 WIEN2k An Augmented Plane Wave+ Local Orbitals Program For Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria) ISBN.
- [27] Tran F, and Blaha P, *Phys. Rev. Lett.* 102 226401 (2009).
- [28] Shishkin M, Marsman M and Kresse G, *Phys. Rev. Lett.* 99 246403 (2007).
- [29] Souheyla Mamoun, Etude AB intio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium (LiNbO_3) stœchiométrique, Thèse doctorat, université de LORRAINE, Metz, France.
- [30] D. Single, H. Krakauer, and C. S. Wang. *Phys. B* 34, (1986) 8391.
- [31] C. G. Broyden. *Math. Comp.* 19, (1965) 577.
- [32] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, (1975) 3060.
- [33] F. El Haj Hassan. Contribution à l'étude des propriétés optoélectroniques et structurales des composés à base de bore et de cuivre, Université de METZ, Thèse (2000).
- [34] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods : a step-by-step introduction, August 6, 2004, ISBN 90-807215-1-4
- [35] T. Ouahrani. Calcul des propriétés structurales, thermiques et optiques des composés chalcopyrites par la méthode FP-(L)APW, Université de Tlemcen, Thèse (2011).

[36] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F5, (1979) 661.

[37] D. Singh, Phys. Rev. B43, (1991) 6388.

Chapitre III

Résultatset discussions

III.1 Introduction

Au cours de ce chapitre nous allons étudier les propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité) et les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle) ainsi que les propriétés magnétiques élastiques des alliages d' Heusler quaternaires NiFeMnZ (Z=In, Sn) et demi HeuslerNiFeZ(Z=In ,Sn).

III.2 Détailsdecalculs

Dans ce travail, les calculs ont été effectués en utilisant le code Wien2k[1], qui est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FP-LAPW dans le cadre de la DFT[2], ainsi le potentiel d'échange et de corrélation est décrit par l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrée par Perdew, Burke, etErnzerhof[3].

Le paramètre RMT Kmax (RMT est le plus petit rayon muffin-tin et Kmax le modulemaximal de vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin) qui examine la taille des bases, est choisi égale à 8 pour les alliages quaternairesNiMnFeIn et NiMnFeSn,et les alliages demi heuslerNiFeIn et NiFeSn .

Lesrayonsmuffin-tinsontchoisiscommeindiquantdansletableauIII.1:

TableauIII.1 Lesvaleurs desRMTpourlesdifférentsatomesNi, Mn,Fe,Sn, In.

Eléments	Ni	Mn	Fe	Sn	In
RMT(a.u)	2	2	2	2.1	2.1

L'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec 2000 *k*-points basés sur un maillage de 12× 12 × 12 pour les alliages quaternaires et demi Heusler.

III.3 Propriétésstructurales

III.3.1 LestypesdestructuredesalliagesquaternairesNiMnFeInetNiMnFeSn

Tableau III.2 : les positions atomiques de chaque type de matériau étudié.

XX'YZ	Ni	Fe	Mn	Z=In,Sn
TypeI	4a (0.0.0)	4b(1/2.1/2.1/2)	4c(1/4.1/4.1/4)	4d(3/4.3/4.3/4)
TypeII	4a (0.0.0)	4c(1/4.1/4.1/4)	4b(1/2.1/2.1/2)	4d(3/4.3/4.3/4)
TypeIII	4c(1/4.1/4.1/4)	4b(1/2.1/2.1/2)	4a (0.0.0)	4d(3/4.3/4.3/4)

Nous avons calculé et tracé l'évolution de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois types de structures pour les deux composés pour obtenir l'énergie la plus favorable, sachant que la structure la plus stable est celle qui possède une énergie totale la plus basse.

Les courbes au-dessous représentent les résultats obtenus pour les deux alliages parents :

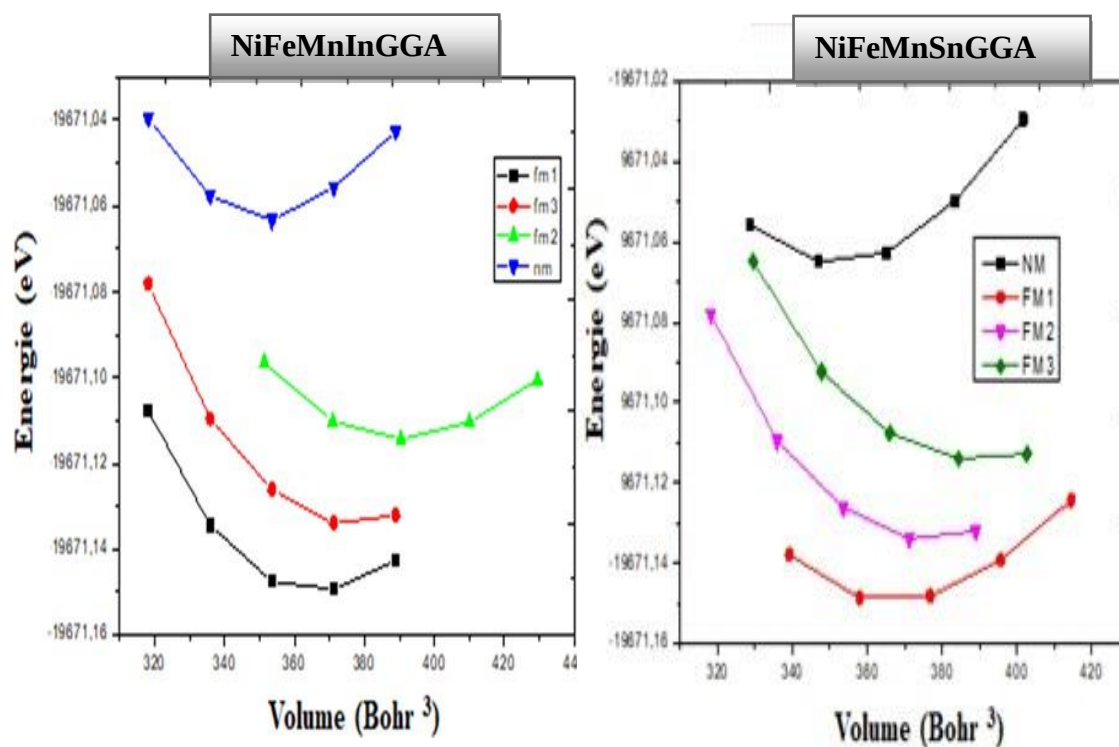


Figure III.1 L'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue par l'approximation pour les deux composés quaternaires.

On remarque que l'énergie minimale pour les deux composés parents NiFeMnSn et NiFeMnIn correspond au type I donc on peut déduire que ces alliages parents sont cristallisés dans ce type I.

III.3.2 Les types de structure des alliages demi-Heusler NiFeIn et NiFeSn

Tableau III.3 : Les positions atomiques de chaque type étudié.

XYZ	X=Ni	Y=Fe	Z=Sn/In
Type I	(1/4,1/4,1/4)	(1/2,1/2,1/2)	(0,0,0)
Type II	(0,0,0)	(1/2,1/2,1/2)	(1/4,1/4,1/4)
Type III	(1/2,1/2,1/2)	(0,0,0)	(1/4,1/4,1/4)

Les courbes de la figure II.2 représentent les résultats obtenus pour les deux alliages parents:

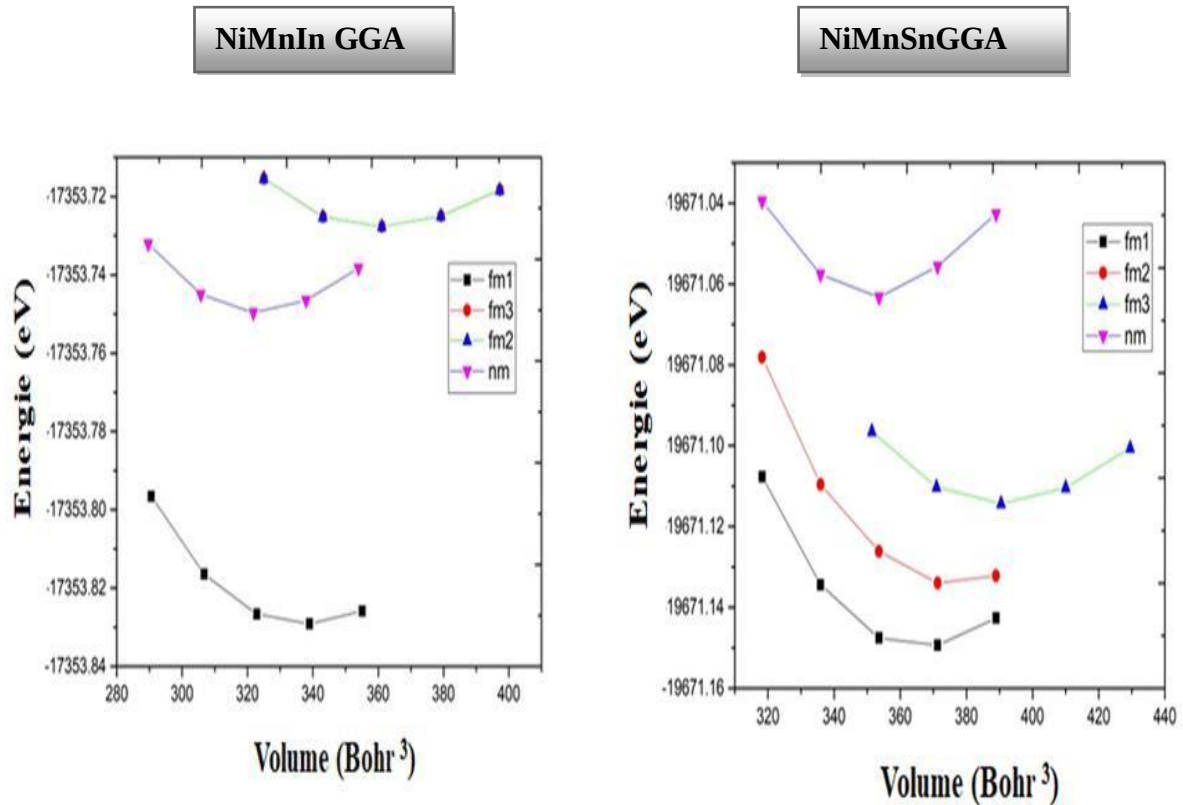


Figure III.2 L'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue par l'approximation pour les deux composés demi Heusler.

On remarque que l'énergie minimale pour les deux composés parents NiFeSn et NiFeIn correspond au type I ce qui indique que ces alliages parents sont cristallisés dans ce type I.

III.3.3 Etude des propriétés structurales

Afin de déterminer les propriétés de l'équilibre statique tels que le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa première dérivée, nous avons calculé l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau a , par ajustement de l'énergie totale à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan[4].

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

Avec :

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

Le module de compressibilité B est défini par

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

La dérivée première du module de compressibilité B est déterminée par l'asymétrie de la courbe de l'énergie E.

Le paramètre de réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E_{tot}(a)$

III.3.3.1 Les alliages quaternaires:

Tableau III.4: L'énergie totale (eV), paramètre de maille ($\text{\AA}$), module de compressibilité B (GPa), sa dérivée B' et l'énergie de formation de l'alliage NiMnFeZ.

NiFeMnZ	E(eV)	$a_0(\text{\AA})$	B(GPa)	B'
NiFeMnIn	-267527.50 ¹	6.02 ¹	151.01 ¹	4.96 ¹
	-	6.02 ²	-	-
NiFeMnSn	-275574.89 ¹	6.02 ¹	158.79 ¹	4.74 ¹
	-	6.02 ²	-	-

1: notre travail 2: Y, Cao et al, AIP, advances 051572015[5]

Le tableau regroupe les résultats et valeurs obtenues pour l'énergie totale, le paramètre de maille à l'équilibre, le module de compressibilité ainsi que sa dérivée, et l'énergie de cohésion pour les composés parents NiFeMnIn et NiFeMnSn

III.3.3.2 Les alliages demi-Heusler:

Tableau III.5: L'énergie totale (eV), le paramètre de maille ($\text{\AA}$), le module de compressibilité B (GPa), sa dérivée B' et l'énergie de formation de l'alliage NiFeZ.

NiFeZ	E(eV)	$a_0(\text{\AA})$	B(GPa)	B'
NiFeIn	-244059.07 ¹	5.84 ¹	112.73 ¹	3.78 ¹
	-	5.80 ²	-	-
NiFeSn	-244059.07 ¹	5.86 ¹	114.02 ¹	3.96 ¹
	-	5.80 ²	-	-

1: notre travail 2: R.A.N.M[6]

Le tableau regroupe les résultats et valeurs obtenues pour l'énergie totale, le paramètre de maille à l'équilibre, le module de compressibilité ainsi que sa dérivée, et l'énergie de cohésion pour les composés parents NiFeIn et NiFeSn

III.4 Les propriétés élastiques

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

Dans le cas d'un cristal cubique, le nombre de modules d'élasticité peut être réduit à trois constantes indépendantes non nulles C_{11} , C_{12} et C_{44} suite à certaines considérations de symétrie, leur détermination nécessite la disposition des trois équations à résoudre, qui sont générées par l'application de trois types différents de déformation.

Le calcul des constants élastiques à partir de l'énergie totale repose sur la méthode de **M. Mehl**[7], qui consiste à imposer la conservation du volume de l'échantillon sous l'effet de la pression.

En utilisant le modèle de Mehl, nous calculons le module $(C_{11} - C_{12})$ par le tenseur de déformation orthorhombique en volume conservé[8] :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (\text{III.4})$$

Où δ est la déformation appliquée.

L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} + C_{12}) \cdot V \delta^2 + [\delta^4] \quad (\text{III.5})$$

Où $E(0)$ est l'énergie du système à l'état initial sans déformation et V est le volume de la cellule élémentaire à l'état d'équilibre.

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

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + C_{12}) \quad (\text{III.6})$$

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

$$\vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad \text{apres diagonalisation} \quad \vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (\text{III.7})$$

En remplaçant l'énergie totale:

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2}(C_{44}).V\delta^2 + O[\delta^4] \quad (\text{III.8})$$

En combinant les équations, on peut déterminer facilement les deux constantes élastiques C_{11} et C_{12} alors que le troisième constant élastique C_{44} est déduit directement de l'équation. Les constantes élastiques C_{ij} d'un système cubique doivent satisfaire les critères de stabilité de Born suivants [8] :

$$\begin{aligned} C_{11} &> 0, \\ C_{44} &> 0, \\ C_{11} - C_{12} &> 0, \\ C_{11} + C_{12} &> 0. \end{aligned} \quad (\text{III.9})$$

Les valeurs obtenues pour les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de notre alliage quaternaires NiFeMnZ sont listées dans le Tableau III.6

Tableau III.6 Les constantes élastiques C_{ij} en (GPa) à pression nulle pour NiFeMnZ.

Les constantes	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
NiFeMnSn	257.99	168.39	137.85
NiFeMnIn	94.99	73.23	84.83

Les valeurs obtenues pour les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de notre alliage quaternaires NiFeZ sont listées dans le Tableau III.7.

Tableau III.7 Les constantes élastiques C_{ij} en (GPa) à pression nulle pour NiFeMn

Les constantes	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
NiFeSn	107.24	50.56	51.68
NiFeIn	95.30	45.10	47.85

D'après les résultats, et les critères de stabilité de **Mehl**, on remarque que les composés parents quaternaires NiFeMnZ et demi Heusler NiFeZ étudiés sont satisfaisants et remplissent les critères de la stabilité mécanique, donc ils sont mécaniquement stables.

III.5 Les propriétés électroniques

L'analyse des propriétés électroniques d'un matériau offre une compréhension approfondie des interactions entre les éléments constitutifs notamment en ce qui concerne l'énergie de gap et la distribution de charges dans le cas des systèmes magnétiques, les calculs à spins polarisés fondés sur la distinction entre les électrons à spin-up et spin-down, permettent d'étudier en détail les propriétés électroniques à partir de la structure de bande et de la densité d'états.

III.5.1 Structure de bande

La structure des bandes est un modèle qui décrit les niveaux d'énergies autorisés pour les électrons dans un solide selon ce modèle les électrons ne peuvent occuper que les niveaux d'énergies spécifiques regroupés en bandes d'énergies permises séparés par des bandes d'énergies interdites cette structure de bande permet de comprendre et d'expliquer les propriétés électriques des matériaux notamment les différences entre les isolants les semi-conducteurs les conducteurs et les métaux.

En utilisant l'approche GGA et mBJ, Les structures des bandes de notre composé sont relatives pour les deux cas de spin-up et de spin-down, Afin d'améliorer les valeurs de gap dans la figure la représentation ci jointe dessous permet de comprendre le comportement du chaque matériau étudié.

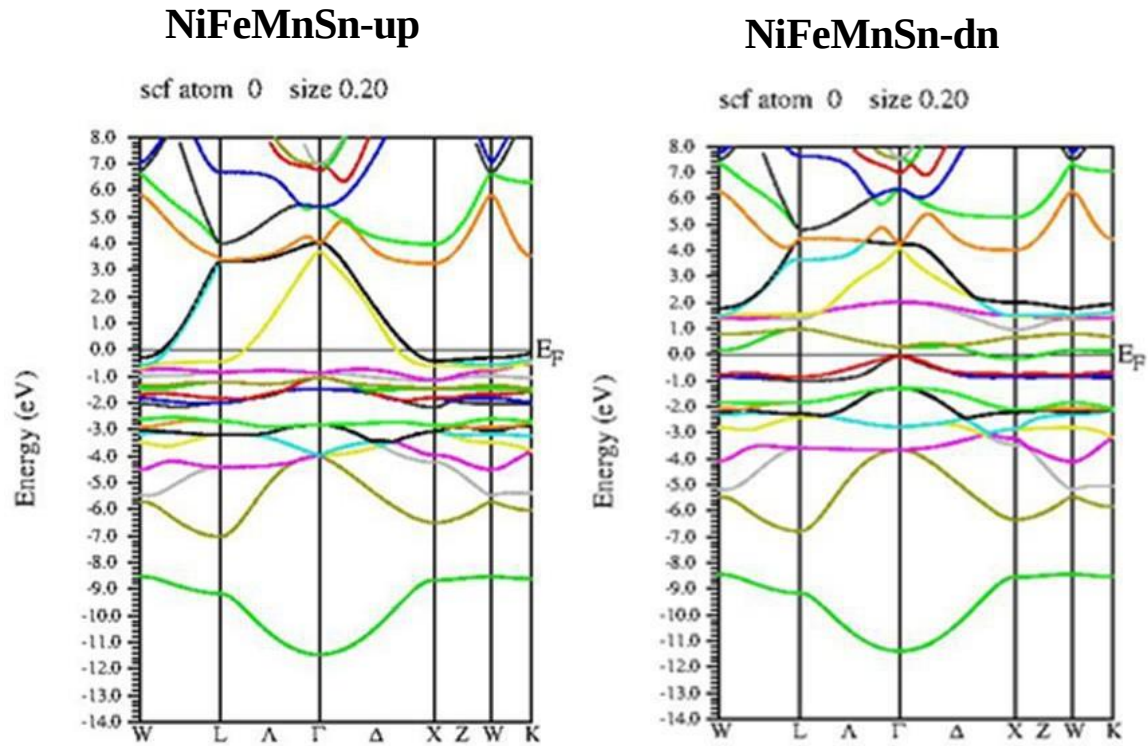


Figure III.3: Les structures de bandes pour les spins majoritaires et les spins minoritaires de l'alliage NiFeMnSn-GGA.

NiFeMnSn-up NiFeMnSn-dn

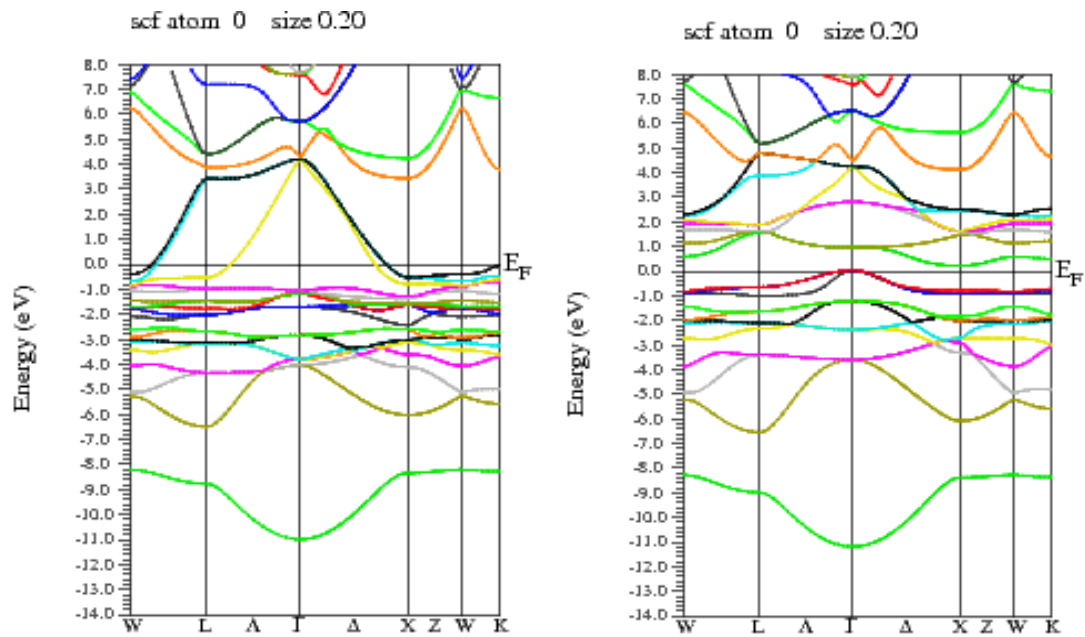


Figure III.4: Les structures de bandes pour les spins majoritaires et les spins minoritaires de l'alliage NiFeMnSn GGA-mBJ.

D'après les structures on observe les structures de bande de spin majoritaires (spin up) ont des intersections métalliques au niveau de fermi qui explique l'absence de la bande interdite qui indique un caractère métallique, concernant les spins minoritaires (spin dn) l'absence de la bande interdite au sein de niveau de fermi confirme le caractère semi- conducteur, on remarque aussi qu'il y'aun gap qui sépare la bande de valence et la bande de conduction ,lorsqu'on utilise l'approximation mBJ ce gap bien clair .donc les deux comportement du matériau **NiFeMnS** selon l'orientation d spin nous confirme le caractère demi métallique.

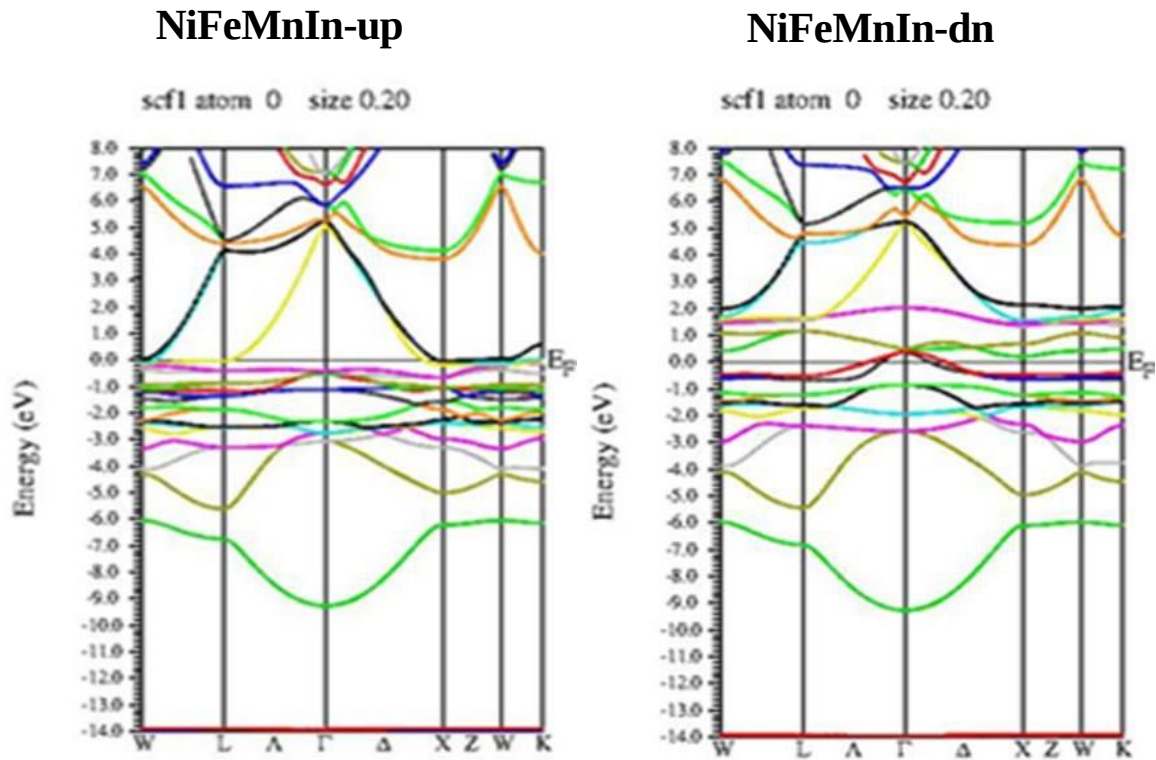


Figure III.5 Les structures de bandes pour les spins majoritaires et les spins minoritaires de l'alliage NiFeMnIn GGA.

D'après les deux structures on remarque pour les deux cas de spin majoritaires up et minoritaires down ont des intersections métalliques au niveau de Fermi qui explique l'absence de la bande interdite qui indique l'alliage NiFeMnIn à un caractère métallique.

Les demi-Heuslers présentent une variété de propriétés en raison de leurs gaps énergétiques qui est relié fortement à la longueur d'onde dans les applications optoélectroniques, c'est pour cela nous avons abordé l'étude des propriétés électroniques des demi-Heuslers NiFeZ (Z=In, Sn)

Les structures de bandes à spin polarisé calculées des composés demi-Heusler NiFeZ illustré dans la figure.

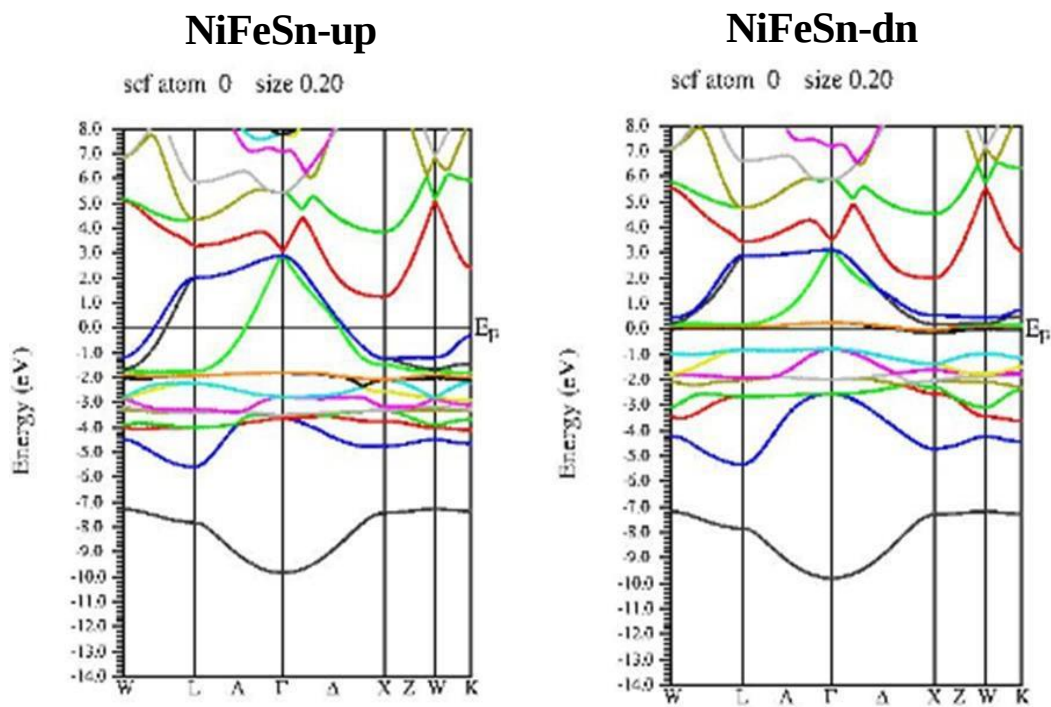


Figure III.6: Les structures de bandes pour les spins majoritaires et les spins minoritaires de l'alliage NiFeSn.

NiFeSn-upNiFeSn-dn

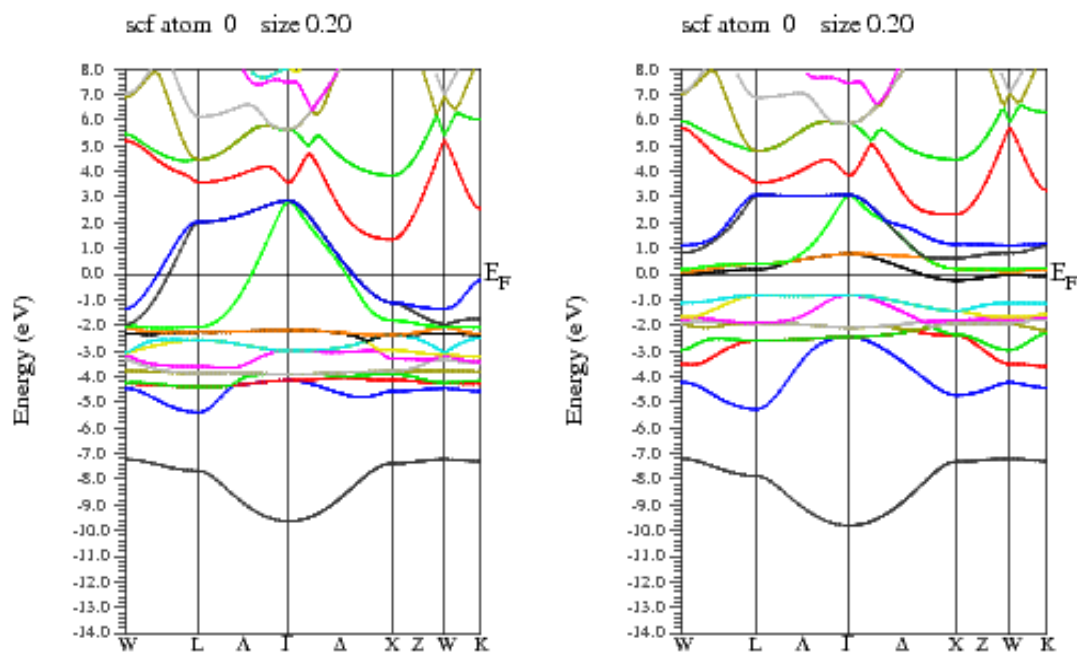


Figure III.7: Les structures de bandes pour les spins majoritaires et les spins minoritaires de l'alliage NiFeSn GGA-mBJ.

D'après les figures, on note que la bande de spin majoritaire up du composés NiFeSn est de caractère métallique, tandis que la bande de spin minoritaire dn présente un caractère semi-conducteur, ce qui indique cet alliage à un comportement demi métallique.

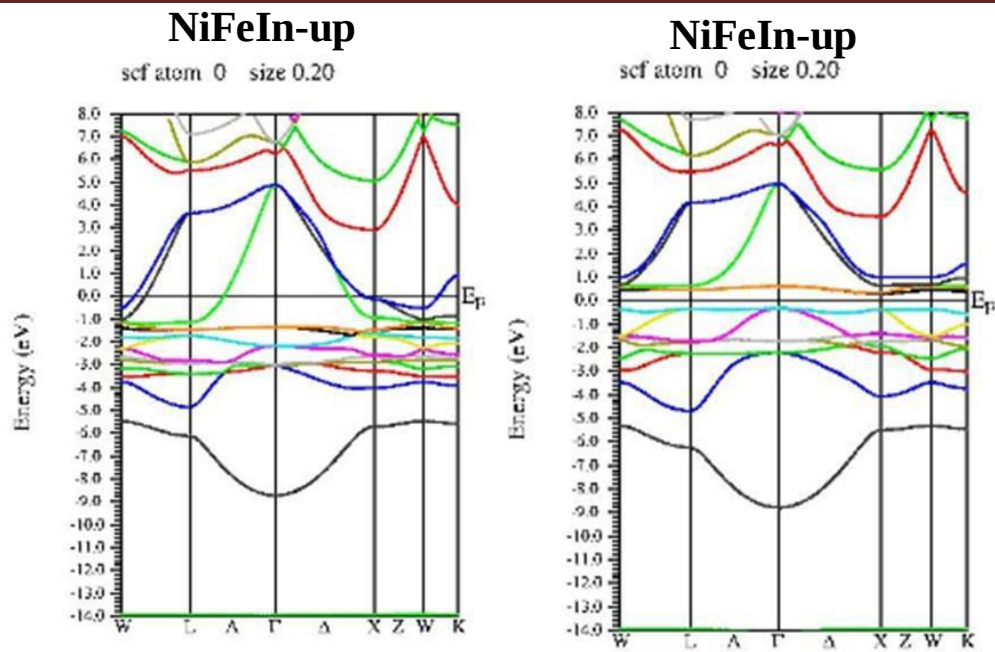


Figure III.8: Les structures de bandes pour les spins majoritaires et les spins minoritaires de l'alliage NiFeIn GGA.

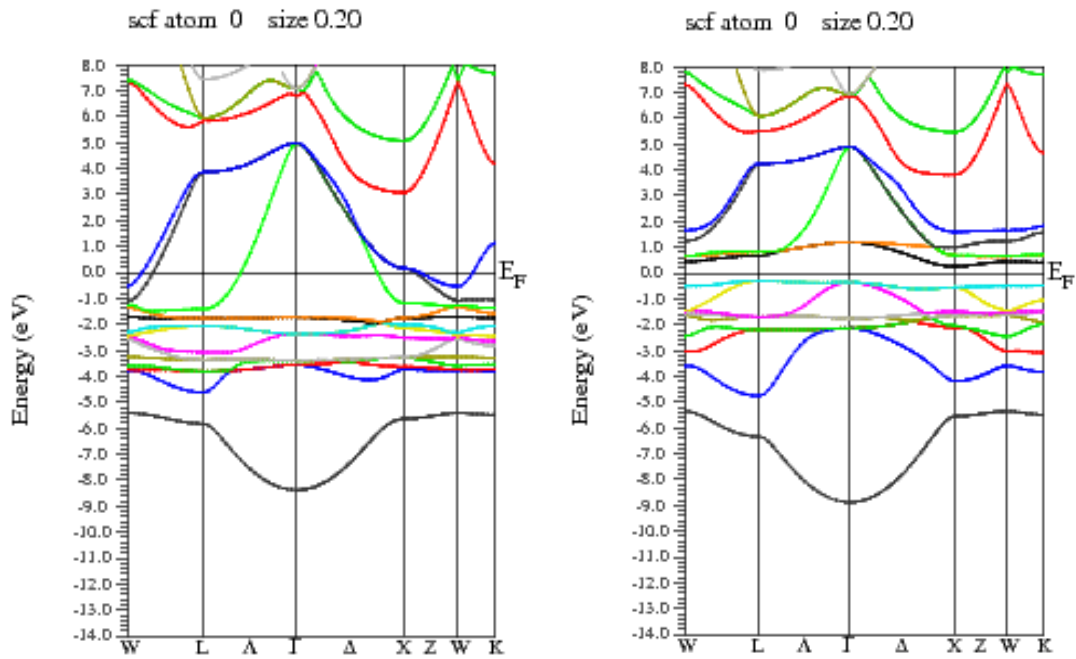


Figure III.9: Les structures de bandes pour les spins majoritaires et les spins minoritaires de l'alliage NiFeIn GGA-mBJ.

D'après les structures on remarque que les spins majoritaires ont des intersections métalliques au niveau de Fermi ce qui indique le caractère métallique tandis que dans les spins minoritaires y'a une séparation entre la bande de valence et la bande de conduction. Il est très clair que l'alliage NiFeMnSn des deux comporte le comportement demi métallique de notre composé.

III.5.2 La densité d'états DOS:

La densité d'états est un outil clé pour comprendre la distribution des électrons dans un matériau, elle permet d'identifier les sites les plus réactifs et déterminer les propriétés de transport, la densité d'états est également essentielle pour comprendre la nature des liaisons chimiques et le transfert de charge entre les atomes et les orbitales.

Les densités d'états totales DOS des composés NiFeMnZ(In,Sn) et NiFeZ(In,Sn) sont calculées et tracées dans les figures :

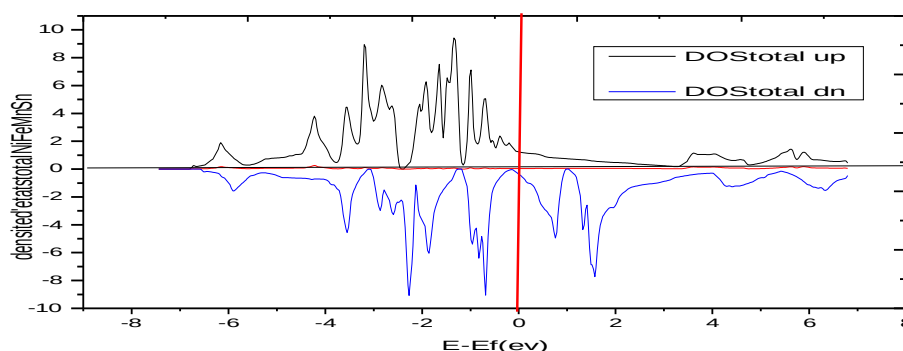


Figure III.10: La densité d'états totale du composé Heusler quaternaire NiFeMnSn.

La figure présente la densité d'états total DOS du composé NiFeMnSn on observe une nette asymétrie entre les deux cas de spin, caractéristique d'un comportement magnétique, la densité d'états est non nulle pour les électrons de spin up ce qui indique le caractère métallique, alors qu'elle est strictement nulle pour le spin down qui confirme le caractère semi-conducteur. Donc cette configuration confirme le comportement demi métallique de cet alliage.

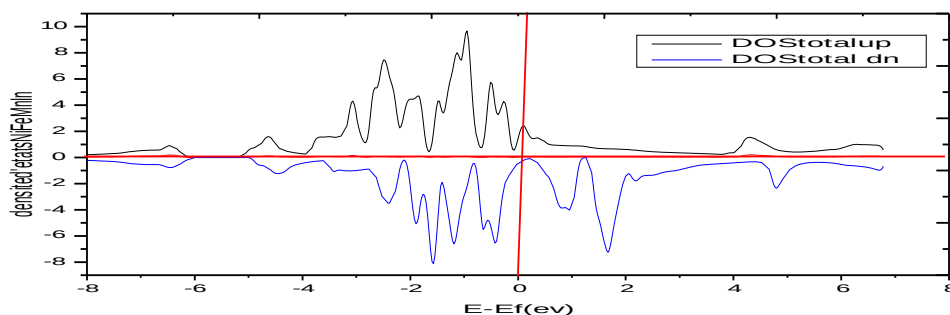


Figure III.11 La densité d'état totale du composé Heusler quaternaire NiFeMnIn.

Cette figure montre la densité d'états totale DOS du composé NiFeMnIn, Il est clair que DOS autour du niveau de Fermi est non nulle pour les deux spins bien qu'équilibré qui confirme le comportement métallique.

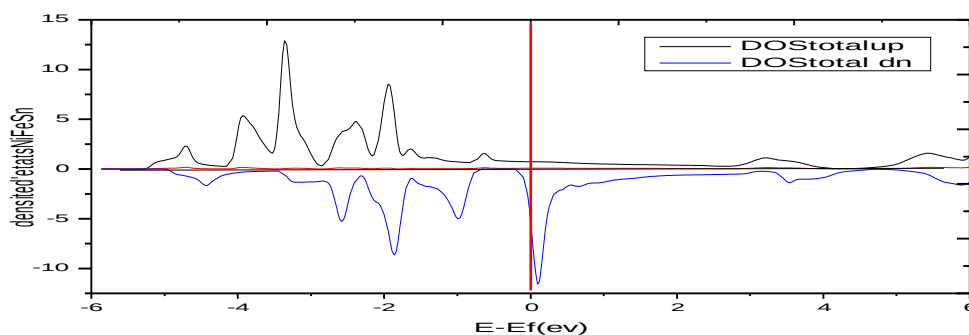


Figure III.12 La densité d'état totale du composé demi Heusler NiFeSn.

La figure III.9 représente la densité d'états totale DOS du composé NiFeSn on observe une asymétrie claire entre les cas de spin, signe manifeste du caractère magnétique du composé. La densité d'états est non nulle pour les électrons de spin down tandis qu'elle nulle pour les électrons de spin up. Cette caractéristique est révélatrice d'un comportement demi métallique. Par ailleurs, la figure montre que DOS au niveau de Fermi (bande de valence) est dominée par les pics intenses pour les spins up liés aux orbitales d des métaux de transitions tandis que la bande de conduction pour le spin up est vide ce qui confirme l'existence d'un gap d'énergie.

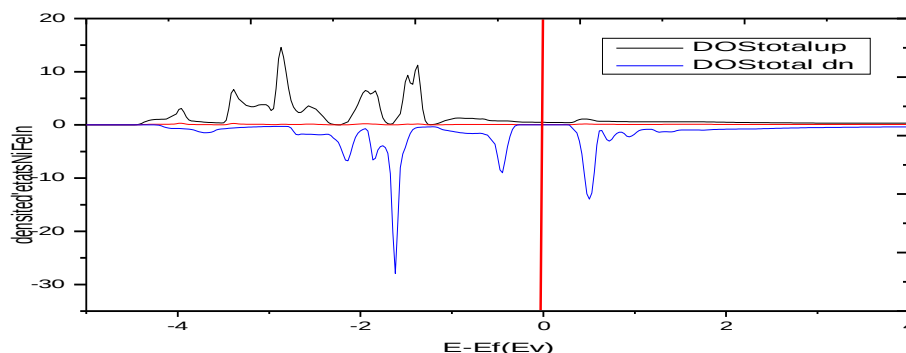


Figure III.13 La densité d'états totale du composé demi-Heusler quaternaire NiFeIn.

La figure montre la densité d'états totale DOS du composé NiFeIn pour les deux cas de spin. Pour les spins majoritaires, on observe des états électroniques autour du niveau de Fermi, tandis que pour les spins minoritaires, on observe une forte lacune qui indique un gap indirect, ce qui confirme le comportement demi-métallique.

III.6 Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques fournissent des informations précieuses sur le moment magnétique, qui est un indicateur clé pour comparer l'intensité du champ magnétique entre différents matériaux ou pour évaluer les variations du moment magnétique entre les éléments constitutifs d'un même matériau.

Le tableau suivant regroupe les résultats et valeurs obtenues pour le moment magnétique total et local (en μ_B) à l'équilibre pour les composés quaternaires NiFeMnZ.

Tableau III.8: Le moment magnétique total et local (en μ_B) du composé Heusler quaternaire NiFeMnZ.

Moments magnétiques	M_{tot}	$M_{Sn/In}$	M_{Ni}	M_{Fe}	M_{Mn}
NiFeMnIn (GGA)	4.911	-0.033	0.392	0.756	2.990
NiFeMnIn- (GGA+mBJ)	4.300	-0.044	0.445	0.913	3.260
NiFeMnSn (GGA)	4.940	-0.021	0.506	1.370	2.990
NiFeMnSn- (GGA+Mb)	5.000	-0.384	0.517	1.459	3.150

La contribution de chaque atome nous donne le phénomène magnétique, on doit noter que celle-ci diffère clairement.

Concernant notre matériau NiFeMnZ, la contribution des éléments In et Sn sont très faibles et presque négligeables, par contre l'élément Mn est très présent, leur moment magnétique est très proche et beaucoup plus grand par rapport aux moments magnétiques des autres éléments.

C'est évident que le moment magnétique de notre composé NiFeMnSn est un nombre entier, satisfaisant la règle de **Slater-Pauling** :

$$M_t = N_v - 24 \quad (\text{III.10})$$

$$M_t = 29 - 24 = 5$$

$N_v = 29$ pour le composé NiFeMnSn (**Ni**: 3d⁸4s²; **Fe**: 3d⁶4s²; **Mn**: 3d⁵4s²; **Sn**: 5s²5p¹)

Le résultat a été obtenu à partir de l'étude du moment magnétique total, ce qui confirme le caractère demi-métallique du composé NiFeMnSn.

Le tableau suivant regroupe les résultats et valeurs obtenues pour le moment magnétique total et local en (μB) à l'équilibre pour les composés demi Heusler NiFeZ.

Tableau III.9 Le moment magnétique total et local en (μB) du composé demi Heusler NiFeZ.

Moments magnétiques	M_{tot}	$M_{Sn/In}$	M_{Ni}	M_{Fe}
NiFeIn(GGA)	2,99	-0,08	0,31	2,94
NiFeIn(GGA+mBJ)	3.09	-0.12	0.37	3.09
NiFeSn(GGA)	3,66	-0,007	0,53	3,07
NiFeSn(GGA+mBJ)	3.69	-0.001	0.63	3.18

Concernant notre matériau NiFeZ, la contribution des éléments In et Sn sont très faibles et presque négligeables, par contre l'élément Fe est très présent, leur moments magnétiques est très proche est beaucoup plus grand par rapport aux moments magnétiques d'autres éléments. C'est évident que le moment magnétique de notre composé NiFeIn est un nombre entier, satisfaisant la règle de **Slater-Pauling**[9] :

$$M_t = N_v - 18 \quad (\text{III.11})$$

$$M_t = 21 - 18 = 3$$

$N_v = 21$ pour le composé NiFeIn (**Ni**: 3d⁸4s²; **Fe**: 3d⁶4s²; **In**: 5s²5p¹)

Le résultat a été obtenu à partir de l'étude du moment magnétique total, ce qui confirme le caractère demi-métallique du composé NiFeIn.

III.6.1 L'effet de dilatation et compression sur le paramètre de maille:

Afin de tester la stabilité du moment magnétique des composés parents, on a tracé le moment magnétique en fonction du paramètre de maille sous l'effet de la pression et de la dilatation.

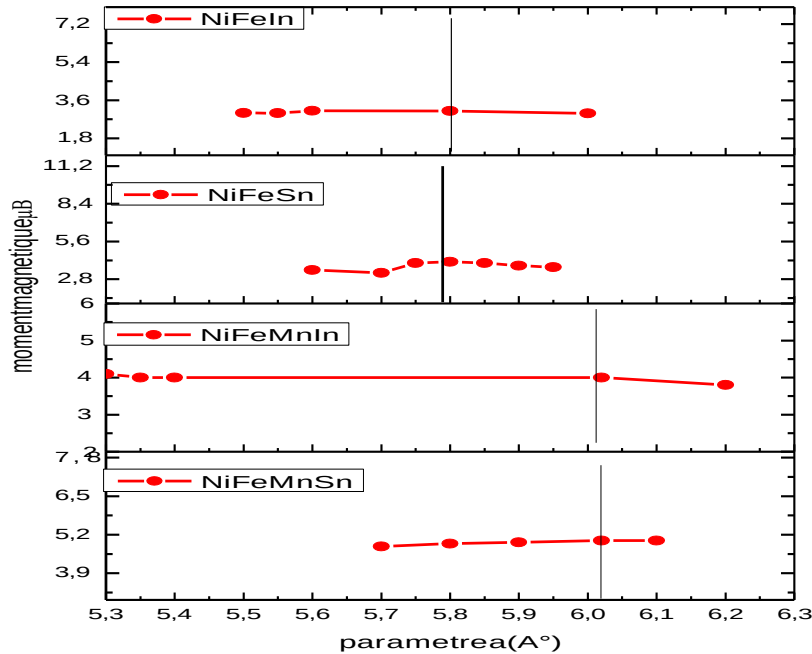


Figure III.14 le moment magnétique en fonction du paramètre de maille des alliages parents.

La figure représente le moment magnétique en fonction du paramètre de maille on remarque que malgré que le paramètre de maille "a" augmente les interactions d'échange peuvent s'affaiblir pour conduire à une possible diminution du moment magnétique mais dans notre cas le moment magnétique reste préservé grâce à la forte hybridation entre les atomes.

Dans le deuxième cas si le paramètre de maille "a" diminue les distances interatomiques et les interactions magnétiques deviennent plus fortes ce qui conduit à un moment magnétique constant.

Donc le moment magnétique reste constant et on peut dire que l'environnement du magnétisme reste protégé.

Bibliographie

- [1] S.H. Wei, H.Krakaner, and M.Weinert, Phys. Rev.B32, 7792 (1985).
- [2] Singh.D.Planeswaves,pseudo-potentialsandtheLAPWmethod.Boston,Dortrecht, London: Kluwer Academic Publishers , (1994)
- [3] PerdewJ. P,BurkeS, Ernzerhof, M.Phys Rev Lett77 (1996)3865.
- [4] MurnaghanFD.ProcNatlAcadSci USA;30(1947) 244.
- [5]The half-metallicity of LiMgPdSn-type quaternary Heusler alloys FeMnScZ (Z=Al,Ga,In). **Y.C.Gao.X.Gao.** North China .Tangshan: Department of physics,college of science University of science and Technology, 27 May 2015. 057157.
- [6]TheoricalInvestgations of properties of New Half-Heusler Compounds NiFeZ (Z=Si,Ge). **Mzhmood, Rashid Ahmed .Nasir.**Kohat 26000,KhyberPakhtunkhwa,Pakistan : Departement of Physics .Kohat University of Sience and Technology, 18 Octobre 2017.
- [7] J.F.Nye,PhysicalPropertiesofCrystals:TheirRepresentationbyTensorsandMatrices, Oxford University Press, Oxford, 1985.
- [8] H.ABBASSA,«Contributionàl'étudedespropriétésphysico-chimiquesdesalliages d'Heusler », Université de Mostaganen, Thèse (2015).
- [9] M.A.Blanco,E.Francisco,V.Luaña,Comput.Phys.Commun.158(2004)57.

Conclusion générale

Ce modeste travail a été consacré pour étudier les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques d'une classe d'alliages appelée les alliages d'Heusler quaternaires NiFeMnZ ($Z=\text{In,Sn}$) et demi Heusler ($Z=\text{In,Sn}$).

Dans le cadre de la fonctionnalité de la densité (DFT), les calculs ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées avec un potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2K pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de la densité du gradient généralisée (GGA).

- ✓ L'optimisation de l'énergie totale pour les différents composés NiFeMnZ ($Z=\text{In,Sn}$) et NiFeZ ($Z=\text{In,Sn}$) en fonction du volume, nous a permis d'affirmer que la structure à l'état ferromagnétique (FM) « type I » est plus stable.
- ✓ Nos valeurs des constants élastiques satisfaisant les critères de stabilité pour différents matériaux ce qui indique que ces alliages sont stables.
- ✓ La variation du paramètre de maille n'affectent pas les propriétés et restent inchangées.
- ✓ L'analyse des structures de bande et de la densité d'états a permis de comprendre les propriétés électroniques qui montrent le comportement demi-métallique ferromagnétique de certains composés.
- ✓ L'étude des composés à caractère semi-conducteur semble inefficace ou la méthode GGA semble sous-estimer l'énergie du gap, la méthode (mBJ: modified Becke-Johnson) améliore l'ouverture de gap.
- ✓ Certains composés sont en bon accord avec la règle Slater-Pauling. Ces alliages ont une polarisation de spin au niveau de Fermi de 100%.
- ✓ Les différents composés gardent leurs moments magnétiques inchangés sous l'effet de la pression et la dilatation thermique.

Perspectives

- ✓ L'étude détaillée de la densité d'états pour voir l'origine et la contribution de chaque état énergétique de chaque atome.
- ✓ Etude des phonons comme rajout à l'étude élastiques.
- ✓ L'étude des propriétés thermodynamiques afin de voir la résistance de nos composés sous l'effet de la pression et de la température.
- ✓ L'étude des propriétés optiques est primordiale pour des composés à caractère semi-conducteur.
- ✓ Les propriétés thermoélectriques pour les matériaux qui visent les applications solaires.

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم -
كلية العلوم الاجتماعية والإنسانية

تصريح شرفي خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية
لإنجاز البحث

أنا الممضي أدناه،

الطالب(ة): شريف قمر رقم التسجيل الجامعي: 2020370232144

الحامل لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 110020984005120009 والصادرة بتاريخ:

17/08/2022

عن.....عشعاشة.مستغانم.....

المسجل ب كلية العلوم الدقيقة والإعلام الآلي / قسم علوم المادة

شعبة الفيزياء / التخصص فيزياء المواد

والمكلف بإنجاز مذكرة ماستر بعنوان:

Etude des propriétés structurales, élastiques ,électroniques et
magnétiques des alliages d'Heusler pour des applications spintroniques

أصرح بشرفي أنني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات العلمية والنزاهة
الأكاديمية المطلوبة في إنجاز البحث ، وأتحمل المسؤولية الشخصية عن كل المحتوى
المتضمن في البحث المذكور أعلاه .

التاريخ: 12/06/2025

إمضاء المعني

