



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



N° d'ordre : M2...../GC/2019

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DEMASTER ACADIMIQUE

**Filière : Génie des procédés**

**Option: Génie Chimique**

### Thème

**Etude Ab-initio Propriétés Structurales, Electroniques Et  
Thermoélectriques Du Composé Heusler Par La Théorie De La  
Densité Fonctionnelle**

Présenté par

BERDADI BENATIA SOMIA HAFSA

Soutenu le:15/07/ 2019 devant le jury composé de :

Présidente :	MAHREZ Nouria	MCB	Université de Mostaganem
Examinatrice :	BENATMANE Saadiya	MCB	Université de Mostaganem
Rapporteur :	CHERID Samira	MCA	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2018/2019

# DEDICACE

*Je dédie ce modeste travail :*

✓ *A mes chers parents,*

✓ *A mon mari*

✓ *A mes chères sœurs et mes chers frères,*

✓ *A mes chères amies,*

✓ *Et à tous ceux qui ont contribué à la réalisation  
de ce travail.*

## ***Remerciement***

*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 madame CHERID Samira maître de conférence 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 sincèrement Madame la présidente MAHREZ Nouria maître de conférence à l'université de Mostaganem d'avoir accepté de présider le jury.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements à Madame BENATMANE Saadiya maître de conférence à l'université de Mostaganem d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*J'adresse mes vifs remerciements à ma famille notamment mon mari pour ses conseils et ses encouragements sans fins.*

## ***Nomenclature :***

Abréviations les plus couramment utilisées :

<b>DFT</b>	Théorie de la fonctionnelle de la densité ( <i>Density functional theory</i> ).
<b>GGA</b>	Approximation du gradient généralisée ( <i>Generalized gradient approximation</i> ).
<b>NM</b>	Non-magnétique ( <i>Non-magnetic</i> ).
<b>FM</b>	Ferrimagnétique ( <i>Ferrimagnetic</i> ).
<b><math>E_f</math></b>	Niveau de Fermi ( <i>Fermi level</i> ).
<b>a</b>	Paramètre de maille ( <i>Lattice parameter</i> ).
<b>M</b>	Le moment magnétique.
<b>DOS</b>	Densité d'états ( <i>Density of States</i> ).
<b>P</b>	Polarisation.

## ***Liste des figures***

<b><i>N°</i></b>	<b><i>Titre</i></b>	<b><i>Page</i></b>
<b>I.1</b>	Anti ferromagnétisme.	04
<b>I.2</b>	Ferrimagnétismes.	05
<b>I.3</b>	Processus d'aimantation dans un matériau ferromagnétique.	06
<b>I.4</b>	Ferromagnétisme.	07
<b>I.5</b>	Tableau périodique des éléments.	08
<b>I.6</b>	Structure de demi-Heusler ( <i>Half-Heusler</i> ).	10
<b>I.7</b>	Les deux structures d'Heusler ( <i>Full-Heusler</i> ) : a) régulière ; b) inverse.	11
<b>I.8</b>	Les différents types de désordre.	12
<b>I.9</b>	Structure d'Heusler quaternaire.	13
<b>I.10</b>	Illustration schématique de la densité des états.	14
<b>I.11</b>	Les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction géante magnétique	16
<b>I.12</b>	Les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction géante magnétique.	17
<b>I.13</b>	Le cycle self – consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité	24

# Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

## **CHAPITRE I : Généralités sur les Alliages Heusler**

I-1. Introduction .....	3
I-2. Classification des comportements magnétiques .....	3
I-2-1. Le comportement antiferromagnétique .....	4
I-2-2. Le comportement ferrimagnétique .....	5
I-2-3. Le comportement ferromagnétique .....	6
I-3. Les alliages Heusler.....	8
I-3-1. Introduction .....	8
I-3-2. Les alliages demi-Heusler ( <i>Half-Heusler</i> ) .....	9
I-3-3. Les alliages Heusler ( <i>Full-Heusler</i> ) .....	10
I-4. Demi-métallicité des alliages Heusler .....	13
I-5. Les applications .....	15
I-5-1. Magnéto-résistance Géante(GMR).....	15
I-5-2. Magnéto-résistance Tunnel (TMR) .....	16
1.6 Conclusion .....	18

## **CHAPITRE II :Méthode de calcul**

II-1.6 Théorie de la Fonctionnelle de Densité(DFT).....	21
II-6-1 Introduction .....	21
II-6-2. L'équation de Schrödinger .....	21
II-6-3. L'approximation de Born-Oppenheimer .....	22
II-6-5. Les équations de Kohn et Sham .....	22
II-6-6. L'approximation du gradient généralisé(GGA).....	23
II-6.7. Le codeWien2k.....	24
Conclusion.....	26

<b>CHAPITRE III :Résultats et discussions .....</b>	<b>27</b>
---	-----------

<b>Conclusion générale .....</b>	<b>40</b>
----------------------------------	-----------

*Introduction*  
*Générale*

## **Introduction générale**

Grace aux caractéristiques étonnantes des matériaux magnétiques, les chercheurs ont découvert des nouvelles fonctionnalités et technologies formidables, et ont développé des dispositifs électroniques surtout après la découverte de la magnétorésistance qui ouvre la porte devant une nouvelle conception surprenant connue sous le nom de la spintronique, cette dernière est une technique qui exploite les propriétés quantiques du spin des électrons dans le but de traiter et de stocker les informations et pouvoir les retrouver facilement aubesoins.

Et puisque l'homme cherche toujours de travailler avec moins d'effort, c'est la nature humaine ; il a développé des logiciels de simulation qui deviennent plus en plus très utilisables dans les études des matériaux, car la simulation est souvent moins chère que l'expérimentation et comporte beaucoup moins de risque lorsque les chercheurs font leurs études, les résultats peuvent être obtenus beaucoup plus rapidement. La simulation aussi permet d'explorer diverses propriétés dans le domaine quantique telles que, les propriétés structurales, électroniques et même dynamiques de la matière loin de toute connaissance expérimentale a priori du système étudié.

Les méthodes *ab-initio* ont actuellement la possibilité d'effectuer avec une grande précision des calculs pour différentes grandeurs, tels que l'élasticité, les spectres optiques, les fréquences de vibration du réseau etc.... même pour des systèmes très larges. Parmi ces méthodes *ab-initio*, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des plus précises pour calculer la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont l'application numérique a été rendue possible par Hohenberg, Kohn et Sham dans les années 60 et 70.

Un intérêt tout à fait particulier a depuis longtemps déjà été porté aux alliages Heusler qui sont une base de nombreuses technologies notamment en électronique quantique. De ce fait leur rôle dans les futures industries ne cessera de prendre de plus en plus d'importance, et depuis la prédiction de la demi-métalllicité de l'alliage NiMnSb par De Groot et *al.* En 1983, l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à avoir des intérêts à la fois théoriques et expérimentaux. Plusieurs alliages d'Heusler ont été ensuite prédits par des calculs *ab-initio* tels que les alliages qui contiennent le Cobalt (Co)

Le sujet de ce mémoire s'inscrit dans ce contexte : l'étude des propriétés structurales, électriques, magnétiques et thermodynamiques des composés Heuslers quaternaires de type  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ ). Ce travail que nous présentons est composé de trois chapitres, l'organisation de ces chapitres est comme suit :

✓ Dans le premier chapitre on présente quelques rappels sur le magnétisme en décrivant les différents comportements des matériaux en présence du champ magnétique, puis on s'intéresse aux alliages Heuslers.

✓ , il présente aussi les méthodes qui reposent sur certain nombre d'approximations, ainsi que la formulation de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), les théorèmes de Hohenberg et Kohn, les équations de Kohn et Sham, le calcul de l'énergie d'échange-corrélation ainsi que ces différentes approximations telles que la LDA, la GGA et les principaux de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

✓ Dans le chapitre II, nous présentons et discutons les résultats de nos calculs concernant les propriétés structurales, électroniques, et thermoélectriques respectivement de ces alliages, sans oublier l'effet de ces propriétés.

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale. Nous évoquerons les prolongements possibles et les développements qui pourraient être envisagés sur la base de cette étude.

***CHAPITRE I:***  
***Généralité sur Les Alliages***  
***Heusler***

## I-1. Introduction

Depuis les premières observations des faits magnétiques par les forces attractives entre la magnétite et le fer, ces phénomènes ont constamment attiré l'attention de l'homme en générale et en particulier les scientifiques surtout après les grandes avancées dans la théorie du magnétisme durant le XIX<sup>e</sup> siècle, notamment après la découverte des phénomènes de para-, dia- et Ferro- magnétisme par Curie et la détermination du moment magnétique intrinsèque de l'électron par Dirac.

Les recherches dans ces domaines ne cessent pas à développer jusqu'à ce jour où on trouve les matériaux magnétiques partout dans notre vie quotidienne, ils sont présentés presque dans toutes les machines, en partant de l'appareil le plus simple qui est la boussole vers les dispositifs les plus complexes comme les ordinateurs.

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

## I-2. Classification des comportements magnétiques

On sait que l'atome est constitué d'un noyau autour duquel des électrons tournent, et d'après la loi d'Ampère<sup>1</sup>, ce mouvement crée un moment magnétique appelé « moment orbital ». En parallèle, l'électron fait un mouvement de rotation sur lui-même en provoquant un autre moment magnétique dit « moment de spin »<sup>2</sup>, ces deux moments magnétiques se composent pour donner le moment magnétique atomique qui est l'origine du magnétisme.<sup>3</sup>

Sur la base de leurs comportements en présence d'un champ magnétique d'excitation, il est possible de distinguer des différents types de matériaux selon leur susceptibilité magnétique qui est définie comme étant le coefficient de proportionnalité entre l'aimantation de la substance et le champ magnétique appliqué.

---

<sup>1</sup>- J. Thurin, « *Electricité générale* », 2<sup>ème</sup> édition, Eyrolles, Paris, (1974).

<sup>2</sup>- D. M. Pozar, « *Microwave Engineering* », 3<sup>ème</sup> édition, John Wiley et Sons Inc, USA, (2005).

<sup>3</sup>- G. Goudet, « *L'électricité et la matière* », Vol. 3 du traité d'électricité, Masson, Paris, (1975).

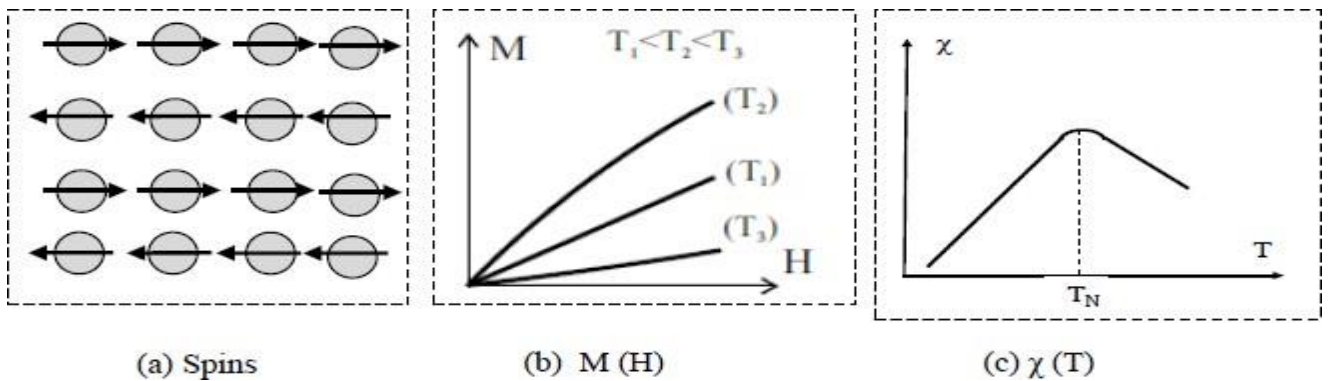
### I-2-1. Le comportement antiferromagnétique

Ces matériaux composés d'atomes ont des moments magnétiques permanents identiques mais orientés de façon antiparallèle en deux sous-réseaux d'aimantations égales et opposées,

Ce qui résulte une aimantation globale nulle en absence du champ et ceci est dû aux interactions d'échange négatives entre atomes voisins.

La susceptibilité est faiblement positive, elle augmente avec l'agitation thermique jusqu'à une valeur maximale de température dite température de Néel, au-dessus de cette température l'agitation thermique perturbe les moments magnétiques et le comportement des matériaux antiferromagnétiques devient comparable à celui des matériaux paramagnétiques<sup>1</sup>.

**Figure I.1:** Antiferromagnétisme : (a) réseau de spins ; (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation  $M(H)$  ; (c) la susceptibilité en fonction de la température  $\chi(T)$  .



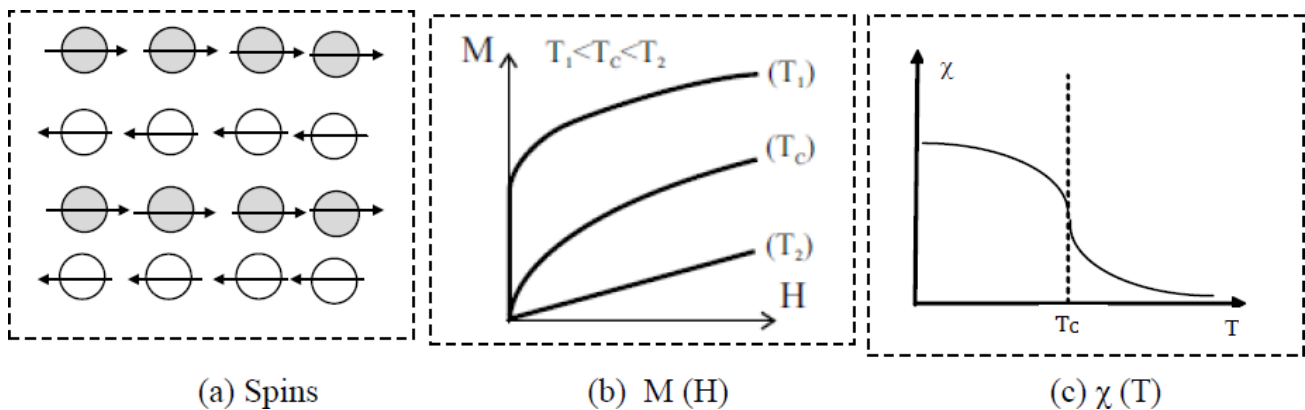
**Figure I.1:** Antiferromagnétisme : (a) réseau de spins ; (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation  $M(H)$  ; (c) la susceptibilité en fonction de la température  $\chi(T)$ <sup>2</sup>.

Un assez grand nombre d'oxydes, de chlorures et autres composés des métaux de transition sont antiferromagnétiques.

<sup>1</sup>- B. D. Cullity and C. D. Graham, « *Introduction to magnetic materials* », 2<sup>ème</sup> édition, John Wiley et Sons, Inc, USA, (2009).

### I-2-2. Le comportement ferrimagnétique

Les matériaux ferrimagnétiques sont également composés de deux sous-réseaux de nature différente où le moment total de chaque sous-réseau est différent, ce qui provoque un état déséquilibre des aimantations<sup>1</sup>. En dessous de la température de Curie, l'un des sous réseaux est dominant devant l'autre et il peut alors acquérir une aimantation spontanée et le comportement global est très proche du ferromagnétisme. L'augmentation de la température rend l'aimantation faible et le comportement global est très proche du paramagnétisme.<sup>2</sup>



**Figure I.2:** Ferrimagnétisme : (a) réseau de spins ; (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation  $M(H)$  ;(c) la susceptibilité en fonction de la température  $\chi(T)$  .

Les ferrimagnétique sont en général des isolants. Les ferrites font parties des matériaux ferrimagnétiques, ils sont spécialement utilisés en électronique à haute fréquence en raison de leur forte résistivité<sup>3</sup>.

<sup>1</sup>- . **HERNANDEZ**, « *Elaboration et étude des propriétés physiques de couchesminces monocristallines d'alliage de Heusler à faible amortissement magnétique pour composants hyperfréquences* », Université Toulouse, France, Thèse (2013).

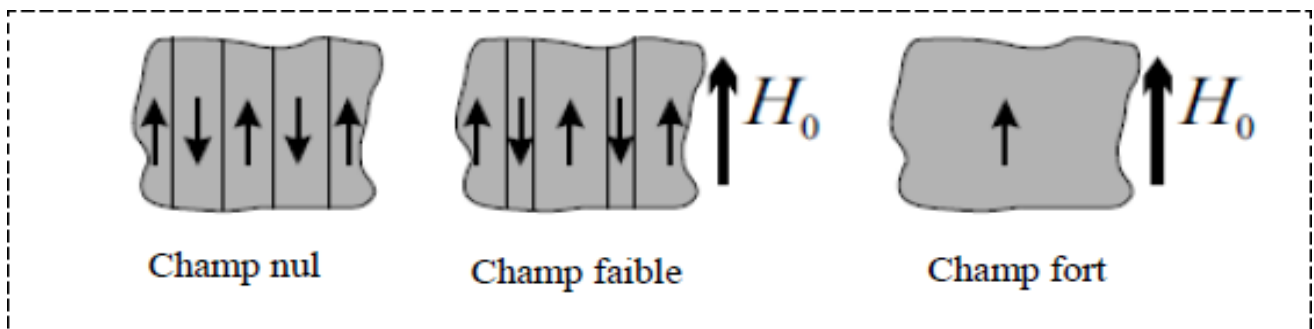
<sup>2</sup>- **F. DJERFAF**, « *Caractérisation large bande diélectrique et magnétique de couche minces et substrats* », Université Ferhat Abbas, Setif, Thèse (2012)

<sup>3</sup>- **A. MANSRI**, « *Processus d'aimantation dans les matériaux doux à base de ferReprésentation des Pertes en régime dynamique* », Université Bourdj Badji Mokhtare, Thèse (2014).

### I-2-3. Le comportement ferromagnétique

Ces matériaux sont aussi composés d'atomes ayant des moments magnétiques permanents identiques mais orientés de façon parallèle ce qui résulte une aimantation globale non nulle en absence du champ. Ceci est dû aux interactions d'échange positives entre atomes voisins. L'origine de ce comportement ne peut être interprétée de façon classique, et ne peut être décrit que dans le cadre de la théorie quantique.

A l'échelle macroscopique et en absence du champ magnétique extérieur, un corps ferromagnétique possède une aimantation nulle, ceci résulte du fait que le milieu se désorganise spontanément en régions connus par les domaines de Weiss dans lesquels existe l'aimantation à saturation, cet arrangement permet de diminuer l'énergie totale du système, car les aimantations des différents domaines ont des directions aléatoires, de sorte que leur résultante est statistiquement nulle. Ces domaines sont séparés par des parois, dites parois de Bloch dans lesquelles l'aimantation tourne d'un domaine à l'autre. Le procédé de l'aimantation est de convertir l'échantillon à partir d'un état multi-domaine à un seul domaine magnétisé dans la même direction que le champ appliqué.<sup>1</sup>

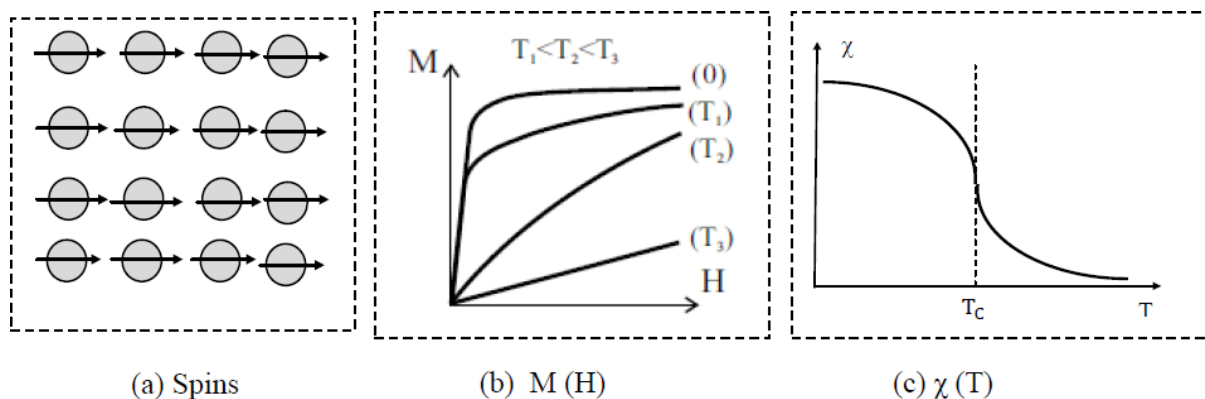


**Figure I.3:** Processus d'aimantation dans un matériau ferromagnétique.

<sup>1</sup>- L. Thourel, « Dispositifs à ferrites pour micro-ondes », Masson, Paris, 1969.

L'augmentation de la température rend l'aimantation faible. Au de-là d'une température appelée température de Curie, l'agitation thermique induit un comportement paramagnétique. Ainsi, l'aimantation maximale à faible température devient nulle au de-là d'une température de Curie.

La susceptibilité des matériaux ferromagnétiques est très importante en dessous de la température de Curie et adopte un comportement paramagnétique au-dessus de celle-ci



**Figure I.4:** Ferromagnétisme : (a) réseau de spins ; (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation  $M(H)$  ; (c) la susceptibilité en fonction de la température  $\chi(T)$ .

On distingue deux types de matériaux ferromagnétiques:<sup>1</sup>

- **Les ferromagnétiques doux** : dans cette catégorie les moments magnétiques d'un matériau s'alignent facilement sous l'effet du champ extérieur leur cycle d'hystérésis est étroit, car leur champ coercitif est faible.
- **Les ferromagnétiques durs** : dans ce type le matériau nécessite un champ d'excitation important pour aligner son aimantation, il est caractérisé par des cycles d'hystérésis larges et par des champs coercitifs élevés. Ils sont souvent utilisés pour faire des aimants permanents.

<sup>1</sup>- **M.Bihane**, «Contribution à l'étude des dispositifs planaires micro-ondes à ferrites pour des applications en télécommunications», thèse de magistère, Université Abou Bakr Belkaid, Tlemcen, (2006).

### I-3. Les alliages Heuslers

#### I-3-1. Introduction

Les alliages Heusler sont connus depuis plus de 100 ans<sup>11</sup>, exactement en 1903 quand l'ingénieur Fritz Heusler découvre au cours de son travail sur un alliage contenant du cuivre, du manganèse et de l'aluminium avec une formule de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , que ce matériau se comporte comme un matériau ferromagnétique malgré que ses éléments constitutifs ne sont pas des matériaux magnétiques,<sup>12</sup> et cette découverte donne la naissance d'une nouvelle catégorie des matériaux le plus attirant

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

<sup>11</sup>- A. Kellou, N. E. Fenineche, T. Grosdidier, H. Aourag, C. Coddet, Journal of applied physics, Vol 94, N°5, (2003).

<sup>12</sup>- F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.

Les alliages Heusler sont des composés ternaires qui peuvent avoir le comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres<sup>13</sup>, 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  $X_2YZ$ , et la famille des demi-Heusler (*Half-Heusler*) avec une formule chimique  $XYZ$ .

### I-3-2. Les alliages demi-Heusler (*Half-Heusler*)

Défini par la formule chimique  $XYZ$  avec une stœchiométrie (1 :1 :1) ; dans le cas général, ces alliages peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et l'autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, alors que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique<sup>14</sup>.

Les éléments X et Y peuvent être des éléments d'un groupe principal, des métaux de transition ou des éléments des terres rares. L'élément Z est un élément d'un groupe principal qu'il est plus électro-négatif comme le Ge, Sn, Sb.

Les alliages demi-Heusler se cristallisent dans une structure cubique non-Centro-symétrique (groupe spatial numéro 216, F-43m,  $C1_b$ ) où deux éléments forment une structure NaCl et le troisième occupe quatre sites tétraédrique du réseau (1/4, 1/4, 1/4).

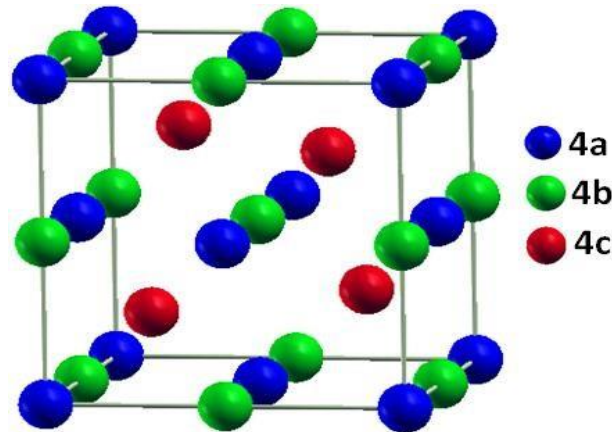
Ce type de structure peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées, dont chacun est occupé par les atomes X, Y et Z.<sup>15</sup>

---

<sup>13</sup>- H. Tuzcuoglu, « Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de  $Co_2FeAl$  », Laboratoire des sciences des procédés et des matériaux (LSPM) Université Paris Nord-Paris XIII, Thèse (2014).

<sup>14</sup>- . Sakurada, N. Shutoh, Appl Phys Lett **86** (2005) 082105.

<sup>15</sup>- P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer; **19** (1988) 75-184.



**Figure I.6 :** structure de demi-Heusler (*Half-Heusler*)

On trouve, trois arrangements atomiques différents et possibles dans ce type de structure comme indiquant dans le tableau suivant :

**Tableau I.1 :** Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la Structure de type  $C1_b$ .

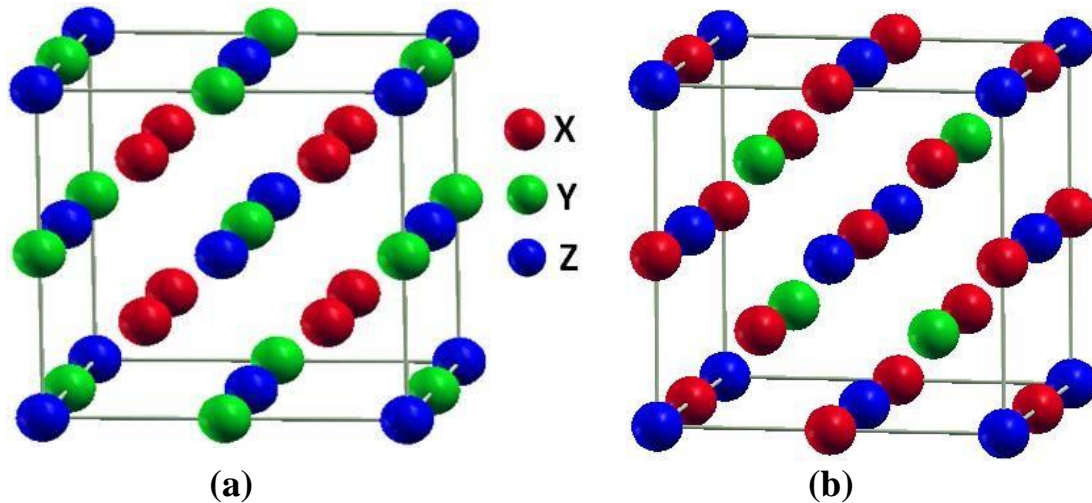
Arrangement	4a	4b	4c
Type I	X	Y	Z
Type II	Z	X	Y
Type III	Y	Z	X

### I-3-3. Les alliages Heusler (*Full-Heusler*)

Ce type est connu par sa formule générale  $X_2YZ$ , où X et Y sont souvent des métaux de transition et Z est un élément non magnétique du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Dans des cas rarissimes, l'élément Y peut être remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux.

Ces composés se cristallisent dans la structure cubique dans le groupe d'espace cubique  $Fm-3m$  (groupe d'espace N° 225), avec un prototype  $Cu_2MnAl$  noté souvent ( $L2_1$ ). Dans ce prototype les atomes X occupent les sites tétraédriques  $(1/4, 1/4, 1/4)$ , les atomes Y se trouvent au niveau des sites octaédriques  $(1/2, 1/2, 1/2)$  et les atomes Z sont placés au sommet  $(0, 0, 0)$  et au centres des faces.

Dans le cas où le numéro atomique de l'élément Y est supérieur à celui de l'élément X ( $Z(Y) > Z(X)$ ), une structure inverse et différente est observée. Souvent, cette structure inverse est désignée dans la littérature par X, avec le prototype  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$ . Cette structure cristallise dans le groupe d'espace cubique F-43m (groupe d'espace N° 216)<sup>16</sup>.



**Figure I.7 :** Les deux structures d'Heusler (*Full-Heusler*) : a) régulière ; b) inverse.

Généralement les atomes dans les alliages d'Heusler peuvent s'arranger sous plusieurs phases cristallographiques en fonction de l'ordre des atomes au sein de la maille cristalline où on distingue:<sup>17</sup>

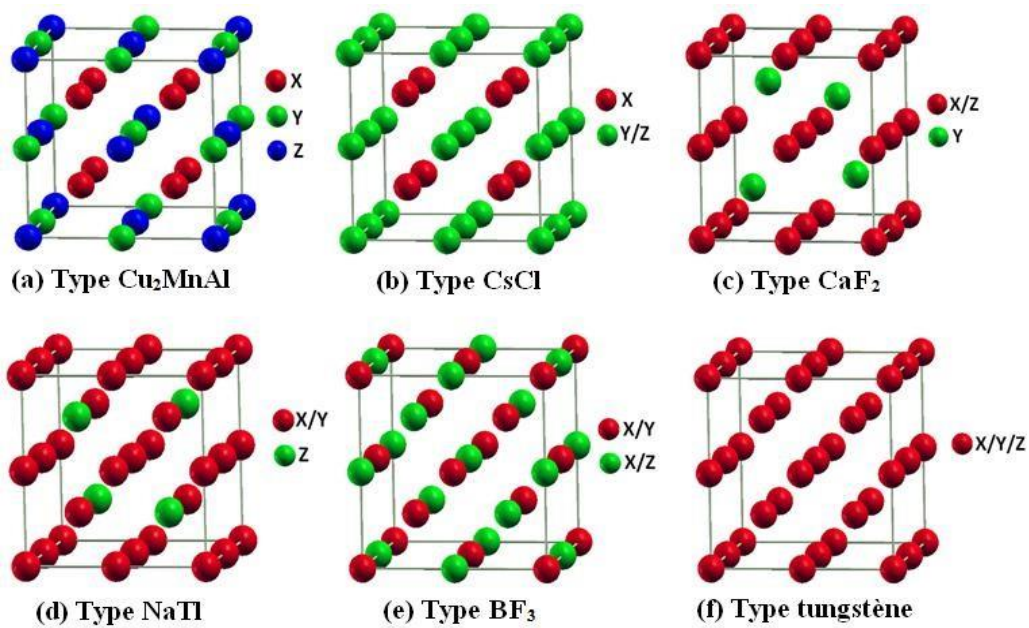
- La phase *L21* de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  qui a été expliqué précédemment, où tous les atomes sont parfaitement ordonnés.
- La phase *B2* de type  $\text{CsCl}$ , où les sites correspondants aux atomes Y et Z sont occupés d'une manière aléatoire par ces deux atomes.
- La phase *C1* de type  $\text{CaF}_2$ , les sites correspondants aux atomes X et Z sont occupés d'une manière aléatoire par ces deux atomes.
- La phase *B32a* de type  $\text{NaTl}$  où les atomes X qui occupent le réseau cfc, sont mélangés avec les atomes Y, alors que les atomes X sur les sites tétraédriques sont mélangés avec les atomes Z.

<sup>16</sup>- H. ZENASNI, « Etude théorique des propriétés magnétique électronique et structurales des alliages Heusler », Université de Tlemcen, Thèse (2013).

<sup>17</sup>- P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer; 19 (1988) 75-184.

- La phase  $DO_3$  de type  $BF_3$ , les atomes X et Y ou les atomes X et Z sont distribués de façon aléatoire.
- La phase  $A_2$  de type W (tungstène) où tous les sites atomiques sont occupés par hasard par les trois types d'atomes.

Les six phases sont représentées sur la figure suivante:



**Figure I.8:** Les différents types de désordre pouvant survenir dans la structure (*half/full*) Heusler : (a) désordre de type  $Cu_2MnAl$ , (b) désordre de type  $CsCl$ , (c) désordre de type  $CaF_2$ , (d) désordre de type  $BF_3$ , (e) désordre de type  $NaTl$  et (f) désordre de type tungstène.

Notant que le type désordre  $CaF_2$  est observé seulement pour les demi-Heusler, tandis que le type désordre  $BiF_3$  est observé pour les full-Heusler

L'ordre cristallographique peut provoquer des modifications significatives sur les propriétés magnétiques des alliages Heusler comme l'aimantation à saturation et la température de Curie.

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

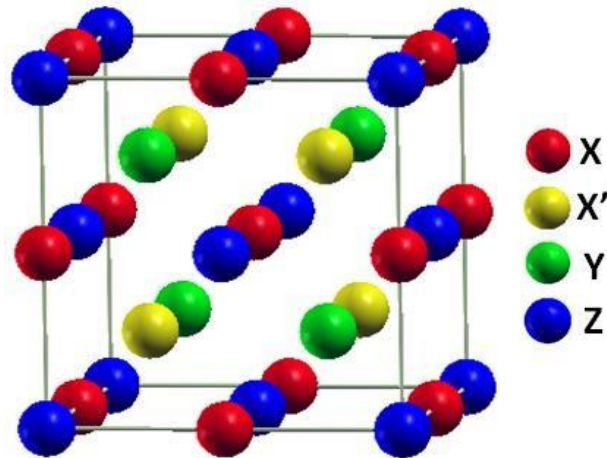


Figure I.9 : structure d'Heusler quaternaire.

#### I-4. Demi-métallicité des alliages Heusler

De Groot et *al.* ont découvert le concept de demi-métal ferromagnétique par la première fois en s'intéressant au calcul de la structure de bande d'alliages demi-Heusler (NiMnSb). Conventionnellement, les matériaux ferromagnétiques présentent une densité d'états électronique ( $N(E_F)$ ) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (*up* :  $N\uparrow(E_F)$ ) et de spin minoritaires (*down* :  $N\downarrow(E_F)$ ). La polarisation  $P$  en spin, qui mesure l'asymétrie en spin, était alors définie par l'expression suivante:<sup>18</sup>

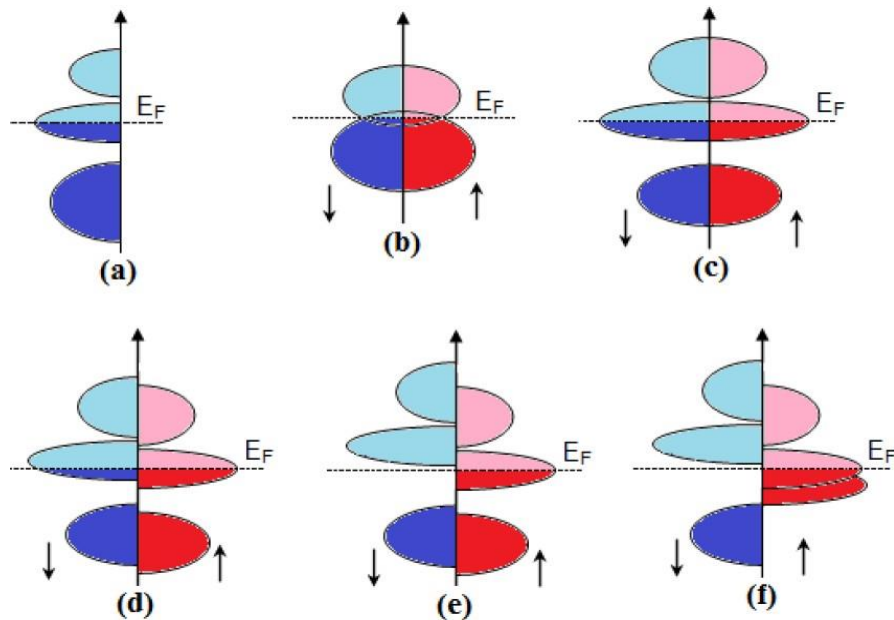
La fonctionnalité ferromagnétisme semi-métallique présente une asymétrie entre les états de spin up et de spin down au niveau de la structure de bandes énergétiques, ce qui résulte des propriétés de conduction totalement différentes entre les spins minoritaires et les spins majoritaires.

Plus précisément, le demi-métallicité s'agit d'un état de la matière où certains matériaux comme les composés Heusler montrent des propriétés métalliques pour une direction de spin, tandis qu'ils présentent des propriétés semi-conductrice ou même isolante dans l'autre orientation de spin. Ceci donne lieu à des polarisations des électrons de conduction au niveau de Fermi qui peuvent atteindre les 100%, envisageant alors de forts effets magnéto résistifs

<sup>18</sup>- M. Hehn, F. Montaigne, A. Schuhl, « *Magnétorésistance géante et électronique de spin* », Techniques de l'Ingenieur l'expertise technique et scientifique de référence, 10-Nov-2002.

(magnétorésistance tunnel et magnétorésistance géante).

La classification citée ci-dessus donne les différents types de ferromagnétisme demi-métallique.<sup>19</sup>



**Figure I.10:** Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) semi-métal, (c) un métal (spin polarisé), (d) un ferromagnétique, (e) un ferromagnétique semi-métallique, et (f) un ferrimagnétique semi-métallique [21].

Cette figure donne une représentation simplifiée de la densité d'états (DOS) de :

- (a) un métal avec une densité d'états au niveau de Fermi, (b) un semi-métal avec un petit chevauchement (1%) (c) un métal (spin polarisé) où les deux états sont identiques dans les deux directions de spin *Up* et *Down* et tous sont aussi occupés, (d) la DOS d'un composé ferromagnétique, dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, conduisant à une aimantation mesurable, (e) un demi-métal ferromagnétique (HMF) qui joue un rôle d'un métal pour une orientation de spin et comme un isolant pour l'autre orientation de spin, enfin (f) le cas d'un demi-métal ferrimagnétique.

<sup>19</sup>- H. ABBASSA, « Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler », Université de Mostaganem, Thèse (2015).

## I-5. Les applications

Tout d'abord commencer en 1988, année de la découverte de la magnétorésistance géante par les équipes d'Albert Fert [29] et de Peter Grunberg [30], et pour laquelle le prix Nobel de Physique 2007 leur a été attribué. Cet effet était observé dans une structure composée des multicouches ferromagnétiques et il est réellement le point de départ de la spintronique qui peut se décrire comme une électronique qui contrôle non seulement la charge, mais aussi le spin des électrons, simultanément afin de traiter et sauvegarder les informations.

Le concept général de la spintronique est de placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'utiliser l'influence du *spin* sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Cette influence, d'abord suggérée par Mott en 1936 [31], a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60.<sup>20</sup>

Aujourd'hui la spintronique possède des applications importantes, les plus répandues étant la lecture des disques durs par la magnétorésistance géante (GMR), la magnétorésistance tunnel (TMR : Tunnel Magneto Résistance) et l'écriture des mémoires magnétiques (MRAM : Magneto résistive Random Access Mémoire) dans nos ordinateurs.

### I-5-1. Magnétorésistance Géante (GMR)

La magnétorésistance est un phénomène qui a été découvert en 1857 par William Thomson elle correspond à la variation de la résistance électrique en présence d'un champ magnétique à la fin des années 1980, soit après 130 ans de recherches théoriques et applications relatives à la magnétorésistance, de tels appareils de mesure, détecteurs, et capteurs ont vu le jour après cette découverte.

L'effet GMR est un effet quantique qui est observé dans un empilement de type Ferro/Métal/Ferro.<sup>21</sup> Ces systèmes se composent d'un empilement de deux couches minces ferromagnétiques séparées par une couche conductrice non-magnétique. Les matériaux les plus couramment utilisés pour les électrodes ferromagnétiques sont le Fer, le Cobalt et leurs alliages, tandis que le cuivre et le chrome sont utilisés pour la couche non-magnétique.

---

<sup>20</sup>- A. fert et I. A. Campbelle, Phys. Rev. Lett. **21** (1968) 1190, J. physique **32** (1978), C1 46, J. phys. F. **6**(1976) 849.

<sup>21</sup>- C. Felser, G. H. Fecher, B. Balke, Angew. Chem. 2007, 119, 680; Angew. Chem. Int. Ed., **46** (2007), 668.



**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.

### I-5-2. Magnéto-résistance Tunnel (TMR)

La magnéto-résistance à effet tunnel est une propriété dérivant strictement de la mécanique quantique et elle est similaire à la magnéto-résistance géante. Les premières observations de cet effet ont été faites en 1975 par Juliers [34], ce n'est qu'à partir de 1995, assiste par les travaux de Modéra et al sur des empilements  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoFe}$ , que la TMR a connu un regain d'intérêt.

La TMR a une structure semblable à celle des vannes de spin mais, à la différence que la couche séparatrice est une fine couche de matériau isolant appelée barrière tunnel (par exemple en alumine d'épaisseur 1,5nm) et donc il peut être observé dans les systèmes Ferro/Isolant/Ferro. Le passage du courant se fait par effet tunnel à travers cette barrière et pour qu'il soit possible l'épaisseur de cette ne doit pas excéder 1 à 2 nanomètre.



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

Des travaux récents ont montré qu'en utilisant des matériaux Heusler comme des électrodes dans des MTJ (jonctions magnétiques tunnels) [35, 36, 37], permettent d'atteindre des valeurs élevées de TMR.

La magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel, sont les premières manifestations de la spintronique. Cette découverte a entraîné un bouleversement technologique majeur dans le domaine de la microinformatique.

Cela se reflète évidemment dans le développement de nouvelles architectures de têtes de lecture de disque dur moderne basées sur ce principe qui ont permis d'accroître la densité des disques durs des ordinateurs ce qui augmente leurs capacités de manière immense pouvant atteindre le Téraoctet.

D'autres applications ont vu le jour. Ainsi la MRAM (*Magnetic Random Access Memory*) a connu un intérêt grandissant car elle offre des caractéristiques intéressantes comme la rapidité, et la non-volatilité de l'information même en l'absence de tension d'alimentation. En effet, les MRAM permet de remplacer les mémoires DRAM (*Dynamics Random Access Memory*) dans la mémoire vive des ordinateurs actuels avec des temps d'accès beaucoup plus courts. Et en contraire aux mémoires DRAM, l'information dans les MRAM n'est plus stockée sous forme de charges électriques mais sous forme de moments magnétiques grâce à la technologie des jonctions magnétiques tunnels. Ce type de mémoire non-volatile consomme beaucoup moins d'énergie que les mémoires DRAM actuelles car il n'a pas besoin d'un rafraichissement constant des données grâce aux propriétés des alliages Heuslers qui possèdent une température de Curie élevée ce qui les rend intéressants, du côté de leur stabilité.

## **I-6. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons défini l'origine du magnétisme en rappelant que chaque atome dans la matière possède un moment magnétique atomique qui résulte des moments de spin et du moment orbital des électrons. Puis on a cité plusieurs types de magnétisme (dia-, para-, Ferro-, ...etc.) selon la susceptibilité de chaque matériau et leur comportement au niveau microscopique en présence d'un champ magnétique extérieur.

Parmi les matériaux magnétiques on s'intéresse dans ce travail aux alliages d'Heusler magnétiques qui représentent une catégorie importante des matériaux magnétiques et qui possèdent de nombreux avantages et qui peuvent bien s'adapter à des technologies actuelles, surtout dans le domaine de spintronique depuis la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance à effet tunnel (TMR).

Les utilisations fournies par les matériaux magnétiques prédominent tous les domaines de notre vie quotidienne notamment le terrain de l'industrie des dispositifs informatiques grâce à leurs propriétés incroyables et magiques qui sont presque la base de toutes les applications dans les dispositifs modernes. Le développement technologique s'améliore rapidement de jour en jour dans ce domaine.

**Références bibliographiques**

- [1] **J. Thurin**, « *Electricité générale* », 2<sup>ème</sup> édition, Eyrolles, Paris, (1974).
- [2] **C. Kittel**, « *Physique de l'état solide* », Dunod, Paris, (1983).
- [3] **D. M. Pozar**, « *Microwave Engineering* », 3<sup>ème</sup> édition, John Wiley et Sons Inc, USA, (2005).
- [4] **G. Goudet**, « *L'électricité et la matière* », Vol. 3 du traité d'électricité, Masson, Paris, (1975).
- [5] **H. C. Gupta**, « *Solid state physics* », Vikas Books, India, (2006).
- [6] **F. DJERFAF**, « *Caractérisation large bande diélectrique et magnétique de couche minces et substrats* », Université Ferhat Abbas, Setif, Thèse (2012)
- [7] **M. BOUDJERDA**, « *Etude d'un isolateur coplanaire en bande X pour des applications télécoms* », Université Ferhat Abbas, Setif, Mémoire magister (2012).
- [8] **E. Borody**, « *Electromagnétisme théorie et applications* », Presse de l'université du Québec.
- [9] **O. HERNANDEZ**, « *Elaboration et étude des propriétés physiques de couches minces monocristallines d'alliage de Heusler à faible amortissement magnétique pour composants hyperfréquences* », Université Toulouse, France, Thèse (2013).
- [10] **J. Thurin**, « *Electricité générale* », 2<sup>ème</sup> édition, Eyrolles, Paris (1974).
- [11] **B. D. Cullity and C. D. Graham**, « *Introduction to magnetic materials* », 2<sup>ème</sup> édition, John Wiley et Sons, Inc, USA, (2009).
- [12] **L. Thourel**, « *Dispositifs à ferrites pour micro-ondes* », Masson, Paris, 1969.
- [13] **B. Bayard**, « *Contribution au développement de composants passifs magnétiques pour l'électronique hyperfréquence* », Université Jean Monnet, Saint-Etienne, Thèse, (2000).
- [14] **A. MANSRI**, « *Processus d'aimantation dans les matériaux doux à base de fer Représentation des Pertes en régime dynamique* », Université Bourdj Badji Mokhtare, Thèse (2014).
- [15] **H. Gie, J. P. Sarmant** : *Electromagnétisme volume 2 Technique et documentation*, Lavoisier.
- [16] **M. Bihane**, « *Contribution à l'étude des dispositifs planaires micro-ondes à ferrites pour des applications en télécommunications* », thèse de magistère, Université Abou Bakr Belkaid, Tlemcen, (2006).

- [17] **A. Kellou, N. E. Fenineche, T. Grosdidier, H. Aourag, C. Coddet**, Journal of applied physics, Vol 94, N°5, (2003).
- [18] **Xinlin Yan, A. Grytsiv, P. Rogl, V. Pomjakushin, M. Palm**, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Vol. 29, N°6, (2008).
- [19] **F. Heusler, W. Starck, E. Haupt**, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [20] **F. Heusler**, Verh DPG 5 (1903) 219.
- [21] **H. ABBASSA**, « *Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler* », Université de Mostaganem, Thèse (2015).
- [22] **H. ZENASNI**, « *Etude théorique des propriétés magnétique électronique et structurales des alliages Heusler* », Université de Tlemcen, Thèse (2013).
- [23] **H. Tuzcuoglu** , « *Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de Co<sub>2</sub>FeAl* », Laboratoire des sciences des procédés et des matériaux (LSPM) Université Paris Nord-Paris XIII ,Thèse (2014).
- [24] **S. Sakurada, N. Shutoh**, Appl Phys Lett **86** (2005) 082105.
- [25] **P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck**, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer; **19** (1988) 75-184.
- [26] **M. Puselj, Z. Ban**, Croat Chem Acta **41** (1969) 79.
- [27] **R. A. de Groot and F. M. Mueller**, « *New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets* » Phys. Rev. Lett, vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, Jun. (1983).
- [28] **M. Hehn, F. Montaigne, A. Schuhl**, « *Magnetoresistance geante et électronique de spin* », Techniques de l'Ingenieur l'expertise technique et scientifique de référence, 10-Nov-2002.
- [29] **M.N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne**, Phys Rev Lett **61** (1988) 2472.
- [30] **P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, H. Sowers**, Phys Rev Lett **57** (1986) 2442.
- [31] **N. F. Mott**, Prac Roy. Soc. A**153** (1936)699.
- [32] **A. fert et I. A. Campbelle**, Phys. Rev. Lett. **21** (1968) 1190, J. physique **32** (1978), C1 46, J. phys. F.**6**(1976)849.
- [33] **B. Loegel , F. Gautier**, J. phys. Chem. Sol.**32**(1971) 2723
- [34] **C. Felser, G. H. Fecher, B. Balke**, Angew. Chem. 2007, 119, 680; Angew. Chem.

***Chapitre II :***  
***Méthode de calculs***

## I-6. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

### I-6-1. Introduction

À l'échelle atomique dans le solide, les électrons et les noyaux sont des particules élémentaires et leur comportement est décrit par les lois de la mécanique quantique.

Dans un système qui possède quelques atomes avec chacun quelques électrons, il est possible de résoudre l'équation de Schrödinger, mais lorsqu'on parle d'une échelle plus grande, ce calcul devient très compliqué et a mené les scientifiques à revoir le problème quantique à N particules.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*, DFT) est utilisée comme un outil mathématique pour la résolution de ce problème à plusieurs corps, elle fut introduite au milieu des années soixante par Hohenberg et Kohn, Kohn et Sham.

Selon la DFT, il est possible de décrire les propriétés de l'état fondamental d'un solide à partir de sa densité électronique.

La théorie de la fonctionnelle de la densité devient plus vite une des méthodes les plus largement utilisées dans les calculs *ab-initio* de la structure d'atomes, de molécules, de cristaux et de surfaces.

### I-6-2. L'équation de Schrödinger

Du point de vue du calcul, l'étude des propriétés électroniques des matériaux nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système de N électrons dans l'état stationnaire.

Où  $H$  est l'hamiltonien du système et  $E$  est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction propre  $\psi$ . Généralement.

$T_n$  est l'énergie cinétique des noyaux.

$V_{n-n}$  l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

$V_{n-e}$  l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

$V_{e-e}$  l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et  $T_e$  l'énergie cinétique des électrons.

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

### **I-6-3.L'approximation de Born-Oppenheimer**

Puisque la masse du noyau est très lourde devant celles des électrons, l'approximation de Born-Oppenheimer [8] propose de considérer la position des noyaux atomiques comme fixe, ce qui résulte la négligence du mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons autrement dit, On néglige leurs énergies cinétiques et ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. Dans cette approximation l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante, l'hamiltonien devient alors :

$$\hat{H}_{\text{tot}} = T_{\text{él}} + V_{\text{noy-él}} + V_{\text{él-él}} \quad (\text{II.3})$$

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

### **I-6-4. Théorèmes de Hohenberg et Kohn**

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est fondée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn qui sont relatifs à tout système d'électrons (fermions) dans un champ externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  tel que celui induit par les noyaux.

$$E = E[\rho(\mathbf{r})]$$

### **I-6-5. Les équations de Kohn et Sham**

L'approche de Kohn et Sham (publiée en 1965) propose de remplacer un système (gaz d'électrons) en interaction qui est impossible de le résoudre par un autre équivalent fictif où les particules évoluent dans un potentiel effectif (ces particules n'interagissent pas). Ce nouveau système a la même densité  $\rho(\mathbf{r})$  que le système réel (en interaction).

$$E_{\text{Vext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{\text{xc}}[\rho] + \check{v}_{\text{ext}}[\rho] \quad \text{I.13}$$

### I-6-6. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Le problème qui se pose pour un système d'électron réel, est que les densités de charge ne sont pas toujours homogènes, elles varient localement, et sachant que l'approximation de la densité locale n'était pas capable de résoudre ce problème car leurs calculs basés sur une fonctionnelle d'échange et de corrélation définie pour un gaz homogène d'électrons et transformée à des cas réels où le potentiel  $V_{xc}(r)$  ne dépend qu'à la densité locale et ne prend pas en compte les variations locales de cette densité .

Cela nécessite l'introduction des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation afin de traiter le problème d'inhomogénéité de la densité électronique. Cette approximation est connue sous le nom GGA (Generalized Gradient Approximation) qui repose sur l'idée qui consiste à tenir en compte les variations locales de la densité, le terme  $E_{xc}$  dans ce cas s'écrit en fonction de la densité électronique et son gradient est sous la forme :

$$E[\rho(r)] = \int [\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d r \quad (\text{II.16})$$

Où est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité.

Il existe plusieurs paramétrisations de la fonction en GGA, qui dépendent du choix de l'étude (propriétés structurales et électroniques, structure de bande, ...etc.). La fonctionnelle la plus utilisée par les physiciens est celle proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (notée PBE).

En utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure on commence d'abord par une superposition pour construire la densité cristalline initiale

$\rho_{\text{entrée}}(r)$  qui est utilisée par la suite pour le calcul du potentiel  $V(r)$  qui va être utilisé pour la résolution des équations de *Kohn et Sham*, et puis la détermination de l'énergie de Fermi. À la fin, une nouvelle densité de sortie doit être engendrée et éprouvée 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 mélangées suivant l'équation (II.17) et le processus refait toutes les étapes précédentes jusqu'à une convergence désirée.

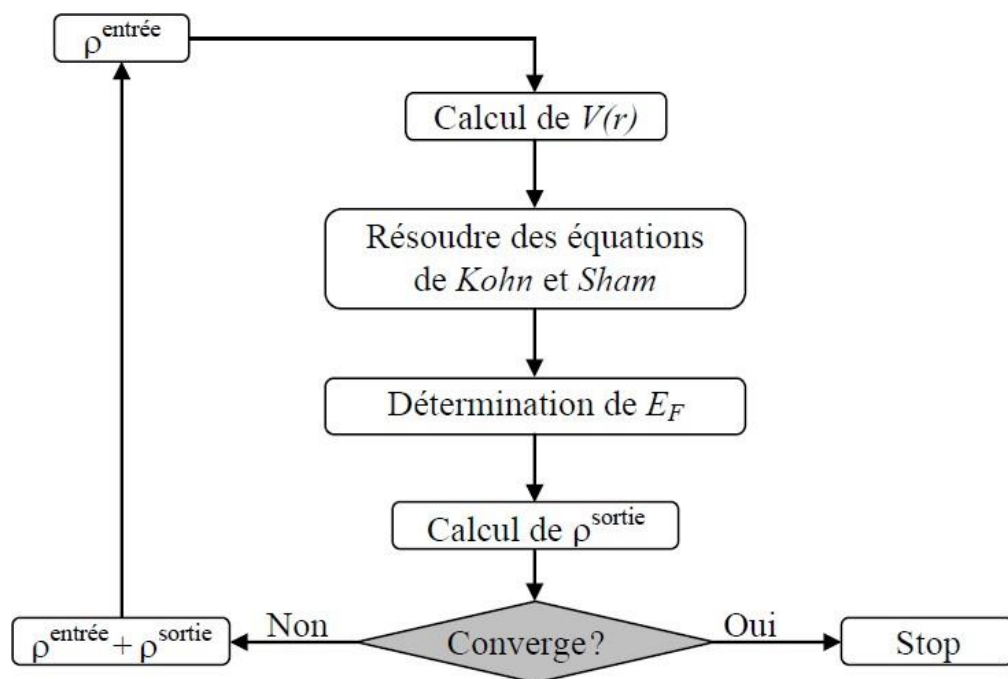


Figure I-13: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.

### I-6-7. Le code Wien2k

Wien2k est un programme informatique de simulation constitué de plusieurs programmes indépendants. Il a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par Blaha et *al.* [19]. Le package Wien2k écrit en fortran et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX. Wien2k sert à effectuer des calculs quantiques dans le but d'étudier les différentes propriétés structurales, mécaniques, Electriques, magnétiques...etc. des solides périodiques. Les calculs s'effectuent par ce code ; sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*).

Des nombreuses propriétés des matériaux peuvent être déterminées avec ce code, parmi lesquelles on cite :

- Les bandes d'énergie, la densité des états et le surface de Fermi.
- La densité d'électrons, la densité de spins, et les facteurs de structure aux rayons X.
- L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre, les optimisations de structure.
- Les gradients de champ électrique, les décalages isométriques, les champs hyperfins.
- La polarisation des spins (structures Ferro, antiferromagnétique ou autres), le couplage spin-orbite.
- Les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X,
- Les propriétés optiques.

## **I-6. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons défini l'origine du magnétisme en rappelant que chaque atome dans la matière possède un moment magnétique atomique qui résulte des moments de spin et du moment orbital des électrons. Puis on a cité plusieurs types de magnétisme (dia-, para-, Ferro-, ...etc.) selon la susceptibilité de chaque matériau et leur comportement au niveau microscopique en présence d'un champ magnétique extérieur.

Parmi les matériaux magnétiques on s'intéresse dans ce travail aux alliages d'Heuslers magnétiques qui représentent une catégorie importante des matériaux magnétiques et qui possèdent de nombreux avantages et qui peuvent bien s'adapter à des technologies actuelles, surtout dans le domaine de spintronique depuis la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance à effet tunnel (TMR).

Les utilisations fournies par les matériaux magnétiques prédominent tous les domaines de notre vie quotidienne notamment le terrain de l'industrie des dispositifs informatiques grâce à leurs propriétés incroyables et magiques qui sont presque la base de toutes les applications dans les dispositifs modernes. Le développement technologique s'améliore rapidement de jour en jour dans ce domaine.

# **Chapitre III :**

## **Résultats et discussions**

### III.1. Introduction

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

L'objectif de ce travail est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés : structurales, électroniques, et thermoélectriques de composé  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$ .

Avant d'exposer nos résultats, nous allons, tout d'abord faire des études sur les paramètres qui conditionnent de manière cruciale toutes les simulations ab-initio dans un formalisme DFT+FPLAPW.<sup>1</sup>

### III.2. Détail de calcul

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

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

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

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

- Les rayons *Muffin-tin* ( $R_{mt}$ )
- Le paramètre de coupure  $R.K_{max} = R_{mt}^{min} * K_{max}$

Où  $R_{mt}^{min}$  est le plus petit rayon de la sphère MT, et  $K_{max}$  est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres

<sup>1</sup>- R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, Wiley, New York, (1963).

<sup>2</sup>- S. Hull, D.A. Keen, Phys. Rev B **59** 750. (1998).

<sup>3</sup>- P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, in Comput. Phys. Commun. **59** (1990) 399.

- $G_{max}$  est la norme de plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges
- Le nombre de points K considéré dans la Zone de Brillouin.

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

	Cs <sub>2</sub> CrGe
$R_{MT}$ (u.m.a)	$R_{MT}(\text{Cs})=2.36$ $R_{MT}(\text{Cr})=2.36$ $R_{MT}(\text{Ge})=2.36$
$R_{mt}^{min} * K_{max}$	8
$G_{max}$	16
K(points)	1500

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

### III.3. Les propriétés structurales

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

#### III.3.1. La structure cristalline

Les composés Heusler X<sub>2</sub>YZ cristallisent dans une structure cubique Zinc-blende d'un groupe d'espace.

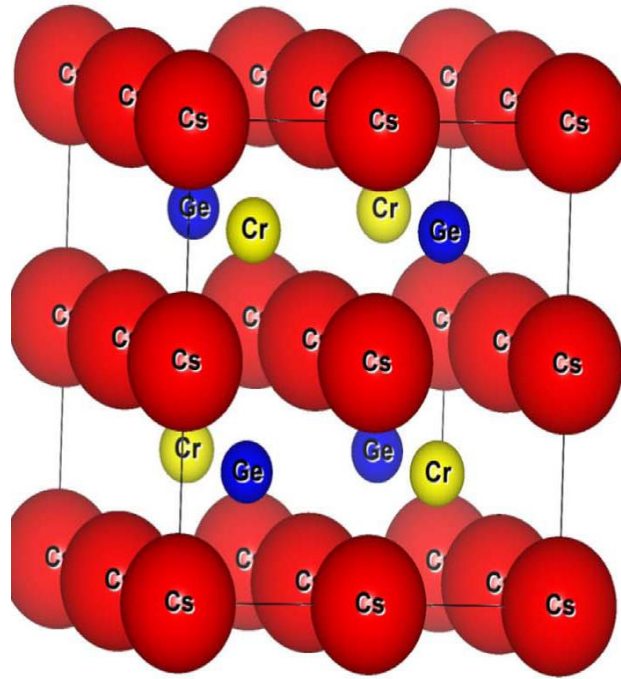


Figure III.1 : Structure cristalline de Cs<sub>2</sub>CrGe.

### III.3.2. Les paramètres d'équilibre

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

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

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

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

Où :

$E_0$  : L'énergie totale par unité de cellule.

$B$  : Le module de compressibilité.

$V_0$  : Le volume à l'équilibre statique.

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

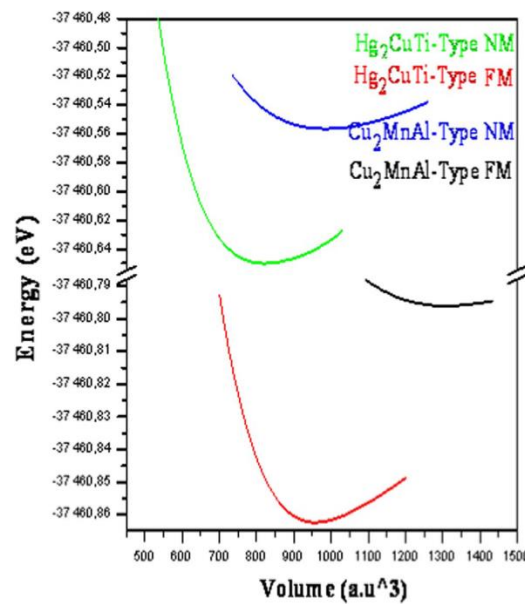
La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe  $E_{tot}(a)$  et le module d'compressibilité  $B$  déterminé par :

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

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

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

La variation de l'énergie totale en fonction du volume, à température nulle est représentée dans la figures suivantes :



**Figure III.2:** Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé HfNiSn.

**Tableau III.2:** Ce tableau regroupe les résultats des valeurs obtenues pour le paramètre de maille à l'équilibre, le module d'incompressibilité ainsi que sa dérivée pour nos matériaux Cs<sub>2</sub>CrGe.

Composé	Cs <sub>2</sub> CrGe
$a$ ( $\text{\AA}$ )	8.2019
$B'$ (Gpa)	4.94
$B$	16.5

### III.4. Propriétés électroniques

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

essentiellement de la répartition des électrons dans les bandes de valence et de conduction ainsi que la valeur du gap.

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

### III.4.1. Structure de bandes

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

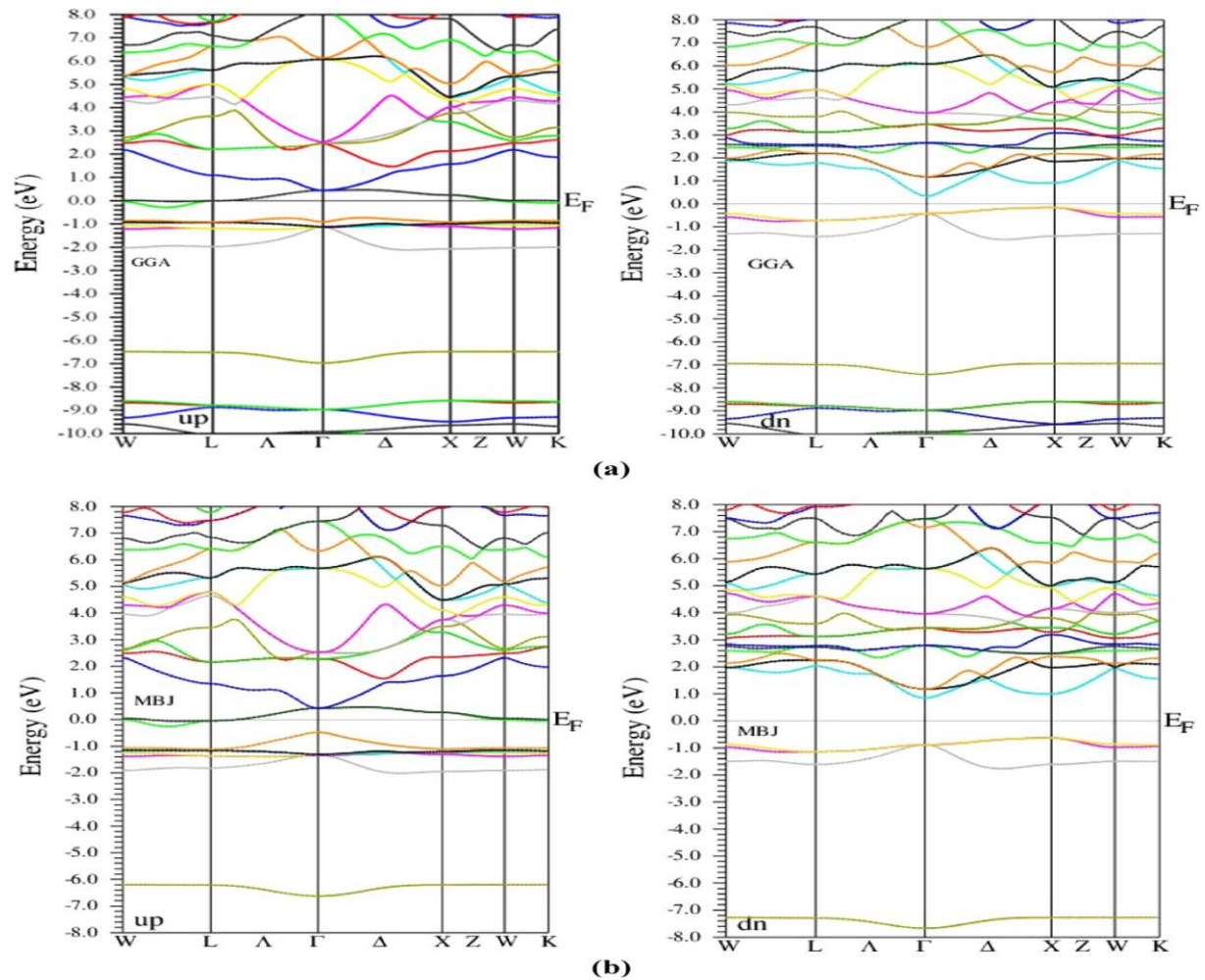
La structure de bande est l'un des concepts les plus importants en physique des solides, elle fournit les niveaux électroniques dans les structures idéales, cette dernière est une gamme continue d'énergies appelée bande d'énergie qui a été utilisée avec succès pour expliquer plusieurs propriétés physiques,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

En utilisant la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA, on a calculé les structures des bandes électroniques ainsi que la densité d'état de nos deux composés ( $\text{Cs}_2\text{CrGe}$ ) suivant les directions de haute symétrie.

Les résultats sont présentés sur les figures III.4 et III.5. La topologie des structures de bandes pour les deux composés.

On peut dire que les deux composés sont des semi-conducteurs. Alors que la remarque la plus importante est que le maximum de la bande de valence est situé au point  $\Gamma$  et le minimum de la bande de conduction est situé au point X.

Il est bien clair que la structure de bande électronique révèle que le composé  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$  possède un gap indirect. Les valeurs de l'énergie de gap pour GGA et mBJ-GGA ce composé est respectivement 0.4631 eV et **1.49** eV.



**Figure III.3:** Structure de bandes pour  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$ .

### III.5. Les propriétés thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques ont acquis une grande domination actuelle et ont eu un impact considérable sur la capacité de relever les défis liés aux stress énergétiques croissants<sup>1</sup>. Ces matériaux sont également considérés comme les facteurs tures sources renouvelables prometteuses car ils sont capables de convertir la chaleur perdue en énergie électrique<sup>2</sup>. La conversion de l'efficacité d'un matériau thermoélectrique est généralement décrite par un paramètre appelé facteur du mérite ( $ZT$ ), sous la forme,  $ZT = S^2\sigma T\kappa^{-1}$ <sup>3</sup> où  $S$  représente le coefficient de Seebeck,  $\sigma$  est la conductivité électrique,  $T$  est la température et  $\kappa$  est la conductivité thermique. Jusqu'à présent, de nombreux matériaux ont été utilisés comme matériaux thermoélectriques tels que les alliages Heuslers ; ces derniers ont globalement démontré des performances thermoélectriques

<sup>1</sup>- Snyder GJ, Toberer ES. Nat Mater 2008;7:105.

<sup>2</sup>- Kim HS, Liu W, Ren Z. Energy Environ Sci 2017;10:69.

<sup>3</sup>- Chen G, Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Fleurial JP, Caillat T. Int Matter Rev 2003;48:45.

élevées et ont considérablement attiré l'attention sur l'évolution des matériaux thermoélectriques. Certains composés de la moitié de Heusler ont atteint une valeur élevée de facteur  $(ZT) \pm 1,5$ , température très basse<sup>1</sup>. Dans ce travail, nous présentons quelques propriétés thermoélectriques du composé Heusler  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$ .

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

Le Coefficient de Seebeck (S) caractérise la capacité d'un matériau à générer la force électromotrice à partir du gradient de température appliqué sur le matériau, en d'autres termes, il détermine l'efficacité des thermocouples<sup>2</sup> où; les mouvements des électrons libres de la région la plus chaude vers la région la plus froide, cette différence de potentiel se développant à cause du mouvement des électrons libres entre deux jonctions différentes. Le mouvement électronique entraîne la création d'un champ électrique dû à l'accumulation d'électrons et de trous des deux côtés, le mouvement électronique provoquant une force thermoélectromotrice produisant une tension en micro volts par Kelvin<sup>3</sup>. De plus, bon dispositif thermoélectrique, il faut un coefficient de Seebeck élevé<sup>4</sup>. Le coefficient Seebeck calculé (S) en fonction de la température pour le composé  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$  est représenté graphiquement sur la **figure.1**. Cette figure montre que le coefficient Seebeck (S) pour le composé  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$  se comporte comme demi-métallique de manière significative avec la température. La valeur du coefficient Seebeck à  $T=300\text{K}$  est d'environ  $6,408 \cdot 10^{-5} \text{V} / \text{K}$ .

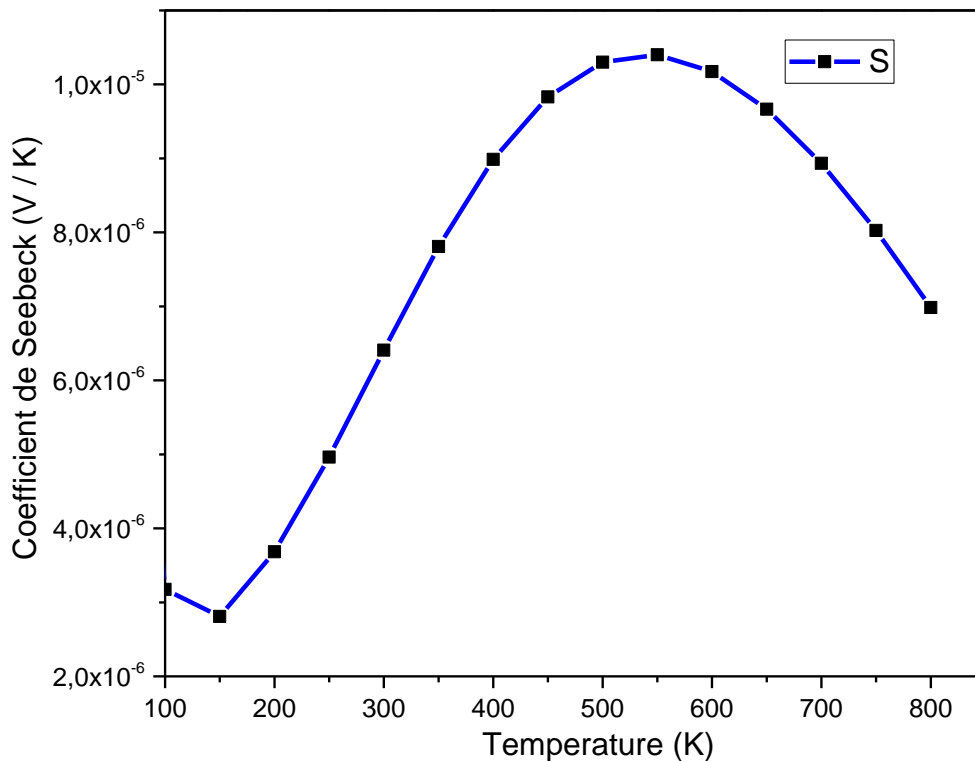
---

<sup>1</sup>- Dahal E, Dahal K, Yang J, Lan Y, Kozinsky B, Ren Z. Energy Environ Sci 2014;7:4070.

<sup>2</sup>- Sudipta Kanungo, Binghai Yan, Martin Jansen, Claudia Felser, Phys. Rev. B 89 (1965) 214414.

<sup>3</sup>- Mazhar Ullah, Saleem Ayaz Khan, G. Murtaza, R. Khenata, Naeem Ullah, S. Bin Omran, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 377(2015) 197-203.

<sup>4</sup>- A. Shankar, D.P. Rai, Sandeep Chettri, R. Khenata, R.K. Thapa. Journal of Solid State Chemistry 240 (2016) 126 – 132.



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

### III.5. 2. Conductivité électrique

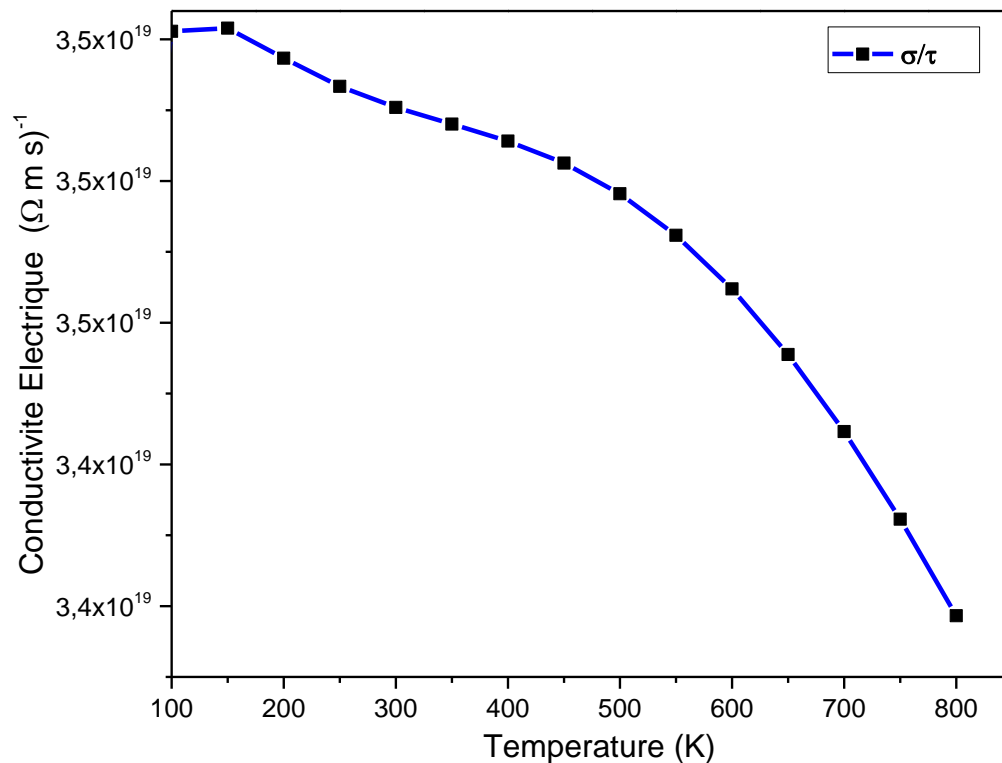
La conductivité électrique mesure le flux de charge dans le matériau et, en fonction du passage des charges, nous pouvons comprendre la nature de notre matériau conducteur, isolant ou semi-conducteur<sup>1</sup>.

La production de courant électrique dans le matériau est construite par le mouvement des électrons libres. Afin de réduire l'effet de chauffage Joule dans le matériau, cette dernière devrait avoir une conductivité électrique élevée pour un bon dispositif thermoélectrique.<sup>2</sup>

La conductivité électrique calculée ( $\sigma$ ) par temps de relaxation ( $\tau$ ) en fonction de la plage de températures comprise entre 100K et 900 K pour le composé  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$  se comporte comme un métal semi-métallique, comme indiqué sur la **figure 2**. La conductivité électrique augmente avec la température où le composé  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$  a une conductivité électrique plus élevée autour de  $3.5259 \cdot 10^{19} (\Omega \cdot \text{ms})^{-1}$  à la température ambiante (300K), où cette valeur de conductivité électrique diminue avec la température. En raison du faible intervalle de bande dans le composé  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$ , la conductivité sera plus grande; ces résultats signifient que le composé  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$  a des applications potentielles dans l'industrie thermoélectrique.

<sup>1</sup>- Mazhar Ullah, Saleem Ayaz Khan, G. Murtaza, R. Khenata, Naeem Ullah, S. Bin Omran, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 377(2015) 197-203.

<sup>2</sup>- Georg K.H. Madsen, David J. Singh Computer Physics Communications 175 (2006) 67–71.



**Figure III.5:** Variation de conductivité électronique  $\sigma$  par temps de relaxation  $\tau$  en fonction de la variation de température.

### III.5. 3. Facteur de mérite :

Le facteur de mérite définit l'efficacité d'un matériau thermoélectrique [21]<sup>1</sup>, qui joue un rôle essentiel dans la prévision des performances des matériaux thermoélectriques;  $ZT$  est directement proportionnel au coefficient de Seebeck élevé et aux niveaux de conductivité électrique, alors qu'il est inversement proportionnel aux niveaux de conductivité thermique, où il est donné par l'équation:

$$ZT = \frac{PT}{K} = S^2 T \frac{\sigma}{K}$$

Où :  $S$  désigne le coefficient Seebeck,  $\sigma$  la conductivité électrique,  $T$  la température absolue et  $K$  la conductivité thermique. Pour d'excellentes applications thermoélectriques, les matériaux doivent avoir une valeur  $ZT$  égale à l'unité <sup>2</sup>. La **figure 6** montre la variation de  $ZT$ , en fonction de la température, où elle évolue avec l'augmentation de la température.

<sup>1</sup>- Bilal, Banaras Khan, H.A. Rahnamaye Aliabad, M. Maqbool, S. Jalai Asadabadi, I. Ahmad. Computer Physics Communications 185 (2014) 1394-1398.

<sup>2</sup>- C. Sekine, T. Uchiumi, I. Shirotani, T. Yagi, Phys. Rev. Lett.79 (1997)3218–3221.

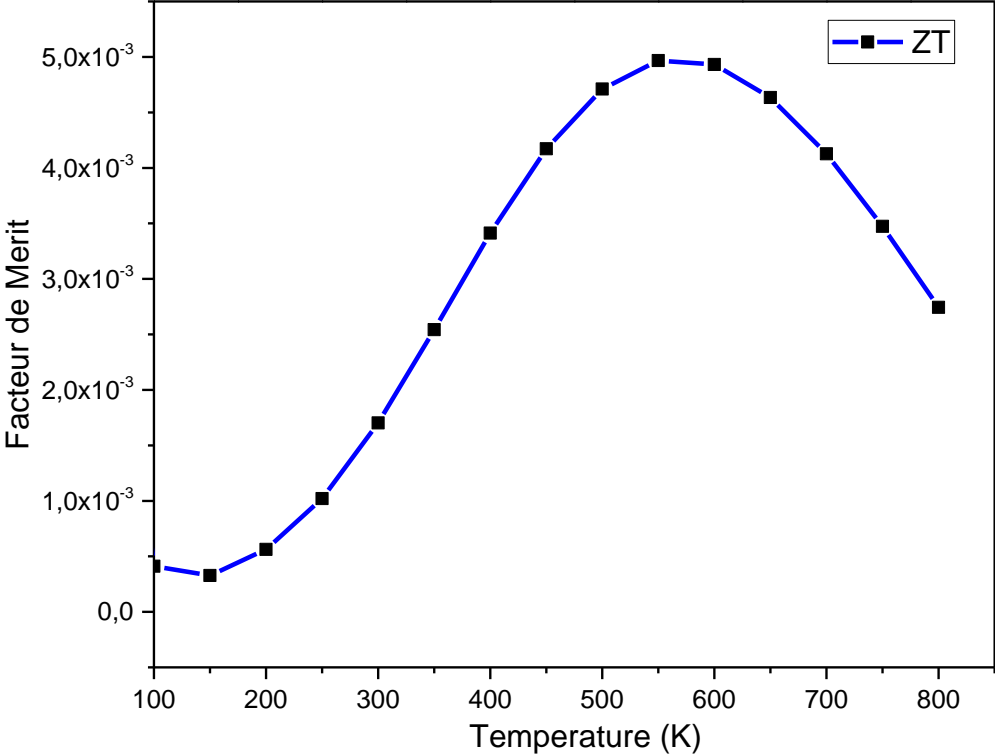


Figure. III.6 :Variation du facteur de puissance en fonction de la température.

### Conclusion

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

**Bibliographie :**

- [1] R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, Wiley, New York, (1963).
- [2] S. Hull, D.A. Keen, Phys. Rev B **59** 750. (1998).
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, in Comput. Phys. Commun. **59** (1990) 399
- [4] Snyder GJ, Toberer ES. Nat Mater 2008;7:105.
- [5] Kim HS, Liu W, Ren Z. Energy Environ Sci 2017;10:69.
- [6] Chen G, Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Fleurial JP, Caillat T. Int Matter Rev 2003;48:45.
- [7] Levi BG. Phys Today 2014;67:14.
- [8] LaLonde AD, Pei Y, Wang H, Snyder GJ. Mater Today 2011;14:526.
- [9] Nolas GS, Poon J, Kanatzidis. Mrs Bull 2006;31:199.
- [10] Jodin L, Tobola J, Pecheur P, Scherrer H, Kaprzyk S. Phys Rev B 2004;70:184207.
- [11] Fu CG, Zhu TJ, Liu YT, Xie HH, Zhao XB. Energ Environ Sci 2015;8:216.
- [12] Bhat TM, Gupta DC. J Phys Chem Solids 2018;119:281.
- [13] Mikami M, Matsumoto A, Kobayashi K. J Alloy Compd 2008;461:423.
- [14] Lue CS, Kuo YK. Phys Rev B 2002;66:085121.
- [15] Dahal E, Dahal K, Yang J, Lan Y, Kozinsky B, Ren Z. Energy Environ Sci 2014;7:4070. [16] Fu CG, Zhu TJ, Pei Z, Xie HH, Wang H, Snyder GJ, et al. Adv Energy Mater 2014;4:1400600.
- [17] Sudipta Kanungo, Binghai Yan, Martin Jansen, Claudia Felser, Phys. Rev. B 89 (1965) 214414.
- [18] Mazhar Ullah, Saleem Ayaz Khan, G. Murtaza, R. Khenata, Naeem Ullah, S. Bin Omran, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 377(2015) 197-203.
- [19] A. Shankar, D.P. Rai, Sandeep Chettri, R. Khenata, R.K. Thapa. Journal of Solid State Chemistry 240 (2016) 126 – 132.
- [20] Georg K.H. Madsen, David J. Singh Computer Physics Communications 175 (2006) 67–71.
- [21] M. Bilal, Banaras Khan, H.A. Rahnamaye Aliabad, M. Maqbool, S. Jalai Asadabadi, I. Ahmad. Computer Physics Communications 185 (2014) 1394-1398.

[22] H.A.R. Aliabad, M. Ghazanfari, I. Ahmad, M.A. Saeed, Ab initio calculations of structural, optical and thermoelectric properties for CoSb<sub>3</sub> and ACo<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> (A = La, Tl and Y) compounds, *Comput. Mater. Sci.* 65 (2012) 509–519.

[23] C. Sekine, T. Uchiumi, I. Shirota, T. Yagi, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 3218–3221.