



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
La République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de L'Enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique
جامعة محمد السادس بن باديس - مستغانم
Université Abdel Hamid Ben Badis – Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie



N° d'ordre : M2/GPM/2020

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

**Propriétés thermodynamiques d'un composé de type
Heusler NiHfGe**

Présenté par :

Guemmour Rachida

Soutenu le 25/06/ 2020 devant le jury composé de :

Président :	Terkhi Sabria	Grade	MCA	U - Mostaganem
Examineur:	Sefir Yamina	Grade	MCB	U - Mostaganem
Encadreur :	Bendahma Fatima	Grade	MCA	U - Mostaganem

Année Universitaire : 2019 / 2020

Remerciements

Ce mémoire de Master a été réalisé au laboratoire « Technologie et propriétés des solides » (TPS), Département de Génie des procédés, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.

*J'exprime toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mon encadreur Madame **Bendahma Fatima**, Maître de conférences à l'université de Mostaganem. Je suis particulièrement honoré par la présence de madame **Terkfi Sabria**, Maître de conférences à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem qui a bien accepté de présider ce jury de mémoire. Un grand merci pour elle.*

*Mes vifs remerciements s'adressent à madame **Sefir Yamina** Maître de conférences à l'université de Mostaganem pour avoir bien voulu faire partis du jury et d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je tiens aussi à remercier très sincèrement mes collègues et mes Amis m'ont soutenue ces derniers temps, sans oublier le reste de la grande famille, **Guemmour**.*

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mes chers parents.

A mes soeurs : Fatima et Fatiha

A mes frères : Sid Ahmed et Fouad avec sa

femme.

A toute ma famille.

A toutes mes amies.

A tous ceux qui m'ont aidé de loin où de près à

ce travail.

Rachida.

Résumé

Dans cette recherche, les calculs ont été réalisés en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéaires à plein potentiel (FP-LAPW) dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques de l'alliage ternaire NiHfGe Half-Heusler ont été étudiées en utilisant la première théorie de la fonction de densité de principe (DFT). Les résultats trouvés révèlent que NiHfGe est un semi-conducteur à bande interdite indirecte. Grâce au modèle de Debye quasi-harmonique, le volume (V), la capacité thermique (C_v), l'entropie (S) et la température de Debye (θ_D) sont étudiés.

Mots-clés: Half-Heusler; approximation du gradient généralisé (GGA), comportement des semi-conducteurs, propriétés thermodynamiques.

Abstract

In this research, the computations have been achieved using the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within the framework of generalized gradient approximation (GGA). The structural, electronic and thermodynamic properties of ternary NiHfGe Half-Heusler alloy have been investigated by using the first principle density function theory (DFT). The calculated results reveal that NiHfGe is indirect band gap semiconductor. Through the quasi-harmonic Debye model the volume (V), heat capacity (C_v), entropy (S) and Debye temperature (θ_D) are investigated.

Keywords: Half-Heusler; generalized gradient approximation (GGA), semiconductor behavior, thermodynamic properties.

ملخص

في هذا البحث، تم تحقيق الحسابات باستخدام أسلوب الموجة المستوية الخطي المحتمل الكامل (FP-LAPW) ضمن إطار تقريب التدرج المعمم (GGA). تم التحقق من الخصائص الهيكلية والإلكترونية والحرارية الديناميكية لسبائك NiHfGe Half-Heusler الثلاثية باستخدام نظرية دالة الكثافة الأساسية الأولى (DFT). أظهرت النتائج المحسوبة أن NiHfGe هو من أشباه الموصلات له فجوة النطاق غير المباشر. من خلال نموذج Debye شبه التوافقي، تم فحص الحجم (V) ، السعة الحرارية (Cv) ، الكون (S) ودرجة حرارة Debye (θ_D) .

الكلمات الرئيسية: نصف Heusler. تقريب التدرج المعمم (GGA) ، سلوك أشباه الموصلات ، الخصائص الديناميكية الحرارية.

Sommaire

Remerciements.....	i
Dédicace	ii
Résumé	iii
Sommaire	iv
Introduction générale.....	1
Références.....	2

Chapitre I Les alliages Heusler

I.I Généralités sur les alliages Heusler.....	4
I.1 Heusler complet	4
I.2 Semi-Heusler.....	4
I.3 Procédés de synthèse des Heusler	5
I.4 Structure cristalline des alliages Heusler	5
I.5 Semi-conducteurs.....	6
I.6 Application des Heusler	6
Références	8

Chapitre II Méthodes de calcul

II.1 Introduction.....	10
II.2 Equation de Schrödinger.....	10
II.3 Approximation adiabatique de Born Oppenheimer.....	10
II.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	11
II.4.1 Modèle de Thomas-Fermi	11
II.4.2 Equations de Kohn-Sham.....	12
II.5 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	12
II.6 Self consistence dans les calculs de la DFT	13
II.7 Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	14
II.8 Amélioration de la méthode FP-LAPW.....	15
II.9 Code Wien2k.....	15
II.10 Détails des calculs.....	18
Références	19

Chapitre III Résultats et discussions

III.1 Introduction.....	22
III.2 Propriétés structurales.....	22
III.3 Propriétés électroniques.....	23
III.4 Propriétés thermodynamiques.....	25
III.4.1 Volume.....	25
III.4.2 Module de compressibilité.....	26
III.4.3 Chaleur spécifique à volume constante (C_v).....	26
III.4.4 Température de Debye (θ_D).....	27
III.4.5 Entropie.....	28
Références	30
Conclusion générale.....	31

Introduction générale

Les Heusler sont une catégorie particulière de composés intermétalliques nommés d'après Friedrich Heusler en 1903 [1]. Grâce aux progrès enregistrés dans la croissance d'hétérostructures par épitaxie et la compréhension de la physique des solides, les composés demi-Heuslers ont suscité un intérêt considérable à la fois théorique et expérimental en raison de leurs propriétés physiques ambitieuses qui leur permettent de les utiliser pour des applications de spintroniques [2], thermodynamiques [3] et thermoélectriques [4].

Les demi-Heuslers de formule chimique XYZ, où X et Y sont des métaux de transition et Z désigne un élément de la colonne III-V, cristallisent dans la structure MgAgAs avec le groupe d'espace $F43m$.

Aujourd'hui, les méthodes ab-initio sont devenues un outil de base pour le calcul des propriétés des systèmes complexes, elles ont pu remplacer des expériences très coûteuses ou très dangereuses.

Afin d'estimer le degré de stockage de la chaleur dans les matériaux et pour connaître leurs dureté ou de rigidité et aussi pour prédire de nouveaux matériaux, une étude thermodynamique est jugée très utile pour répondre à ce genre de questions [5-7].

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur une étude prédictive des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques d'un alliage de type demi-Heusler à savoir le NiHfGe. Dans cette recherche, les calculs ont été réalisés en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéaires à plein potentiel (FP-LAPW) dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Références

- [1] F.Heusler, W.Starck, E.Haupt, Verh DPG 5: 220 (1903).
- [2] I.Galanakis, P.Mavropoulos, P.H.Dederichs, J.Phys. D.Appl. Phys. 39: 765 (2006).
- [3] V.A.Dinh, K.Sato, H.K.Yoshida, J Supercond Nov Magn 23: 75 (2010).
- [4] Lihong Huang, et al, Recent progress in half-Heusler thermoelectric materials, Materials Research Bulletin, 76 : 107-112 (2016).
- [5] J.C.Kotz, P.Treichel, J.R.Townsend, Chemistry & chemical reactivity, 7th Edn., Brooks/Cole, Belmont, (2010).
- [6] A.Y. Liu, R.M.Wentzcovich and M.L.Cohen, Phys Rev B38, 9483-9489 (1988).
- [7] C.Sung and M.Sung, Materials chemistry and Physics, vol. 43, 1-18 (1996).

Chapitre I

Les alliages Heusler

I. Généralités sur les alliages Heusler

I.1 Heusler complet

Les Heusler complet ou Full-Heusler ont une formule chimique de la forme X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z un élément du groupe III, IV ou V.

L'élément qui existe en double est mis au début de la formule, tandis que l'élément du groupe III, IV ou V est placé à la fin.

I.2 Semi-Heusler

En général, les alliages semi-Heusler XYZ peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique (figure.1) [1].

X_2YZ Heusler compounds

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

Figure.1 Répartition des éléments composants les alliages Heuslers.

I.3 Procédés de synthèse des Heusler

Les méthodes de synthèse des composés Heuslers sont diverses et variées. La méthode la plus utilisée reste le SPS [2] « Spark Plasma Sintering » ou littéralement « frittage plasma par étincelage ». Cette méthode consiste à faire passer un courant continu pulsé très intense à travers une poudre contenant les éléments en question afin d'utiliser la dissipation thermique due à l'effet Joule pour chauffer très rapidement la poudre. Dans la pratique, les poudres ou éventuellement les nano-poudres sont enfermées dans un container de forme cylindrique, généralement en graphite. Deux pistons permettent d'appliquer simultanément une forte pression (Figure .2).

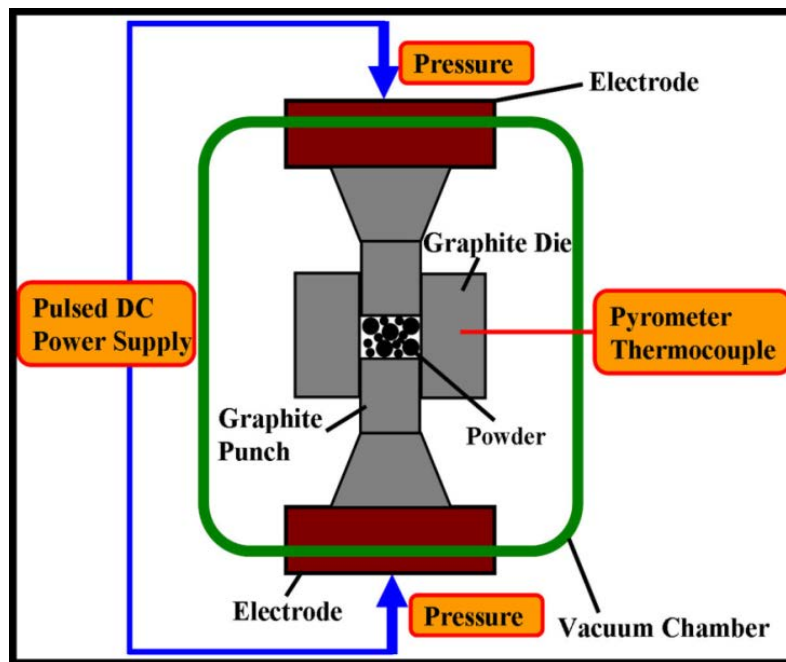


Figure .2 Schéma représentant le fonctionnement d'un Spark Plasma Sintering

I.4 Structure cristalline des alliages Heusler

La maille cristalline des composés Half-Heusler est formée par trois mailles cfc interpénétrées. Cette classe est déduite de la structure Full-Heusler $L2_1$ en laissant un des sites X vacant. Elle se cristallise dans une structure cubique non-centro symétrique (groupe spatial $F43m$, (C_{1b}) numéro 216). Les sites de Wyckoff 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c

(1/4,1/4,1/4) sont occupés par les atomes suivants X, Y et Z respectivement. Cette structure admet trois arrangements atomiques non équivalents possibles résumés dans la figure 3.

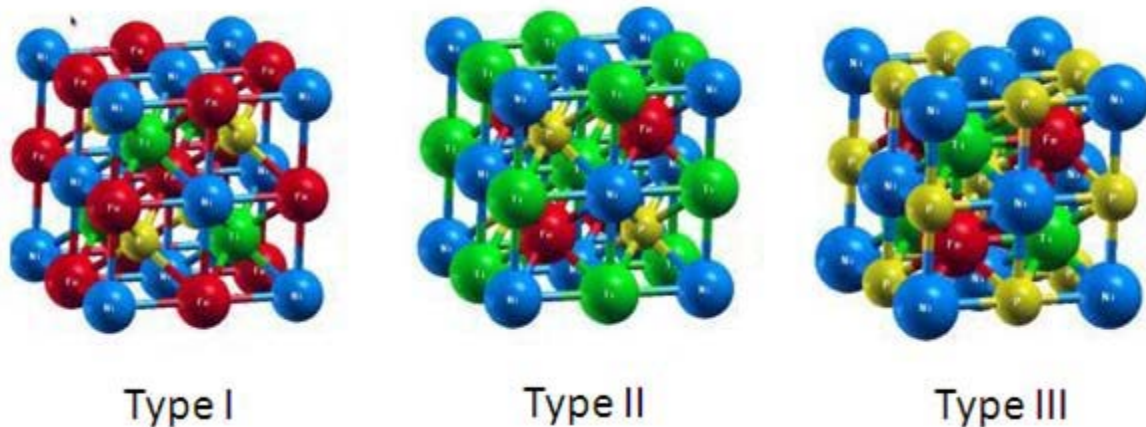


Figure. 3 Les phases structurales des demi Heusler

I.4. Semi-conducteurs

Les semi-conducteurs ternaires avec une stoechiométrie 01:01:01 sont étroitement liés aux semi-conducteurs en silicium et binaires tels que le GaAs.

Ils ont d'abord été rapportés par Juza et Hund dans les années 1940 [3,4] et ont fait l'objet d'une large étude théorique dans les années 1980 [5-8]. Nous avons aussi $A^I B^{III} C^{IV}$ (par exemple LiAlSi [9] et LiGaSi [10]) et les phases $A^{II} B^{II} C^{IV}$ (par exemple Mg_2Si [11]) qui appartiennent également au groupe de structures tétraédriques remplis. Si des métaux de transition sont contenus dans les matériaux, ils sont considérés comme des composés semi-Heusler.

I.5 Application des alliages Heusler

Les composés Heusler ont suscité un intérêt considérable en raison de leurs propriétés multiples dans divers domaines de technologie. Parmi ces propriétés qui ont contribué à la multiplication des travaux sur ces alliages, on note le caractère semi-métallique [12] et la température de Curie élevée [13]. Ils présentent un ferromagnétisme semi-métallique (Half Metallic Ferromagnetism) et un gap énergétique dans une direction de spin au niveau de Fermi alors que l'autre direction est fortement métallique. Ceci résulte en une spin-polarisation des électrons de conduction. Ainsi, les HMFs ont un courant 100% spin-polarisé

et peuvent être utilisés comme injecteurs de spin pour les mémoires magnétiques MRAM (Magnetic Random Access Memories) ainsi que d'autres dispositifs dont le fonctionnement

dépend du spin comme les jonctions tunnel magnétiques [14]. Aussi, leurs bandes interdites peuvent être réglées entre 0 et 4 eV par la différence d'électronégativité des constituants, quand au magnétisme il peut être introduit dans ces composés en utilisant des éléments de terres rares, du manganèse ou un dopage électronique.

Références

- [1] T.Graf, C.Felser, and S.S.P.Parkin, *Prog. Solid State Chem.* 39, 1 (2011).
- [2] O.Guillon, J.G.Julian, B.Dargatz, T.Kessel, G.Schierning, J.R.Athel, and M.Herrmann.. *Advanced Engineering Materials*, 16 (7) ,830- 849 (2014).
- [3] R. Juza, F. Hund, *Naturwiss* 33 (1946) 121.
- [4] R. Juza, F. Hund, *Z Anorg Chem* 257 (1948) 257.
- [5] A.E. Carlsson, A. Zunger, D.M. Wood, *Phys Rev B* 32 (1985) 1386.
- [6] D.M. Wood, A. Zunger, R. de Groot, *Phys Rev B* 31 (1985) 2570.
- [7] H.W.A.M. Rompa, M.F.H. Schuurmans, F. Williams, *Phys Rev Lett* 52 (1984) 528.
- [8] S.H. Wei, A. Zunger. *Phys Rev Lett* 56 (1986) 528.
- [9] L. Spina, Y.Z. Jia, B. Ducourant, M. Tillard, C. Belin, *Z Kristallogr* 218 (2003) 740.
- [10] H. Nowotny, F. Holub, *Monatsh Chem.* 91 (1960) 877.
- [11] J.J. Martin, *J Phys Chem Solids* 33 (1972) 1139.
- [12] X.L.Wang, X.S.Dou, and C.Zhang. *NPG Asia Mater.*, 2(1) 31(2010).
- [13] S.Wurmehl, G.H.Fecher, H.C.Kandpal, V.Ksenofontov, C.Felser, H.J.Lin, *Appl Phys Lett* 88, 032503 (2006).
- [14] C.Felser, B.Heitkamp, F.Kronast, D.Schmitz, S.Cramm, H.A.D'urr, H.J.Elmers, G.H.Fecher, S.Wurmehl, T.Block, D.Valdaitsev, S.A.Nepijko, A.Gloskovskii,G.Jakob, G.Schonhense, and W.Eberhardt. *J. Phys.: Condens. Matter*, 15: 7019 -7027 (2003).

Chapitre II

Méthodes de calcul

II.1 Introduction:

Les simulations numériques ont acquis depuis quelques années une place de choix dans les sciences physiques. Il est devenu courant de parler à leur sujet « d'expériences numériques ». Cette appellation définit de fait un champ de la physique apparenté à la fois aux approches expérimentales et théoriques.

Les méthodes de type *ab-initio* sont basées sur la résolution de l'équation de

Schrödinger. Ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation... [1].

La résolution de l'équation de *Schrödinger* multi-particule étant très complexe, sa simplification en un système d'équations mono-particules est plus aisée à résoudre numériquement, notamment grâce à quelques approximations.

II.2 Equation de Schrödinger:

L'équation de *Schrödinger* est une équation qui représente un solide (noyaux + électrons) dans un système quantique.

Le point de départ pour étudier les propriétés des matériaux d'un point de vue théorique est la résolution de l'équation de *Schrödinger*. Pour un système à N électrons et M noyaux l'équation de *Schrödinger* indépendante du temps (stationnaire), s'écrit sous la forme :

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

E: est l'énergie totale de système.

Ψ : est la fonction d'onde Independent de temps.

La résolution de l'équation de *Schrödinger* est extrêmement difficile, donc il s'agit de suivre certaines approximations pour obtenir la solution. La première approximation est l'approximation adiabatique de *Born-Oppenheimer*.

II.3 Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer:

L'approximation de *Born-Oppenheimer* [2], suppose que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux et que leur mouvement est beaucoup plus rapide, une

première approximation prend en compte une évolution des électrons dans un potentiel créé par des atomes fixes [3].

Selon cette approximation, l'énergie cinétique des noyaux devient nulle ($N_T=0$) et l'énergie d'interaction noyaux-noyaux devient constant, alors on peut simplifier l'Hamiltonien de system ont un Hamiltonien électronique qui s'écrit comme suit :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{Ne} \quad (2)$$

Cette approximation est la base de toutes les méthodes de résolution de l'équation de *Schrödinger*. Elle réduit le nombre des variables pour la solution de l'équation (1) et on peut dire que la résolution de l'équation électronique devient:

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (3)$$

E_e : est l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ crée par des noyaux fixes.

II.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité:

L'approche de la Density Functional Theory (DFT) permet d'atteindre une bonne précision de calcul, pour une taille réaliste du système.

L'idée principale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est que l'énergie d'un système d'électrons peut être exprimée en fonction de la densité électronique $\rho(r)$. Pour un système de N électrons, $\rho(r)$ correspond à la densité électronique au point de l'espace r [4].

La DFT est basée sur deux théorèmes fondamentaux introduits par *Kohn* et *Sham* [5, 6].

II.4.1 Modèle de Thomas-Fermi:

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de *Thomas* [7] et *Fermi* [8].

$$E = E[\rho(r)] \quad (4)$$

L'avantage de ce modèle que la densité ne dépend pas des trois coordonnées spatiales des électrons de système étudier.

Ce modèle comportait quelques points faibles, car quantitativement il décrivait mal les propriétés des molécules et des solides. *Slater*, *Hohenberg* et *Kohn* ont proposé une théorie exacte et plus élaborée, c'est la DFT qui est la méthode déterminant la densité de l'état

fondamental. La DFT peut traiter de nombreux types de problèmes et d'être suffisamment précise.

II.4.2 Equations de Kohn-Sham:

Kohn et *Sham* [9] ont démontré que la densité électronique exacte était donnée par une solution auto-cohérente d'un ensemble d'équations mono-électroniques, de type *Schrödinger*, appelées équations de *Kohn-Sham*:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (5)$$

$\Psi_i(\vec{r})$: La fonction d'onde de l'électron i .

$V_{ion}(\vec{r})$: Représente le potentiel ionique.

$V_H(\vec{r})$: Représente le terme de Hartree donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (6)$$

Avec :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (7)$$

II.5 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans le cadre de la GGA [10], la contribution de chaque unité de volume à l'énergie d'échange-corrélation du système ne dépend pas seulement de la densité locale au sein de ce volume, mais également de la densité au sein des autres volumes voisins. L'énergie d'échange-corrélation sera donc exprimée en fonction de la densité électronique mais aussi du gradient de celle-ci :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (8)$$

Où f est une fonctionnelle de la densité locale et son gradient dépendante de la densité électronique et de son gradient.

L'approximation GGA donne des meilleurs résultats pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules de compressibilité. Toutefois, les largeurs de bandes pour les isolants et les semi-conducteurs restent trop faibles.

II.6 Self consistence dans les calculs de la DFT :

La nouvelle densité de charge est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées :

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge et de la manière suivante

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (9)$$

Avec :

i: représente ième itération.

α : est un paramètre de mélange (mixage).

Cette procédure reste en calcul jusqu'à la convergence. On peut lui schématiser par le diagramme suivant :

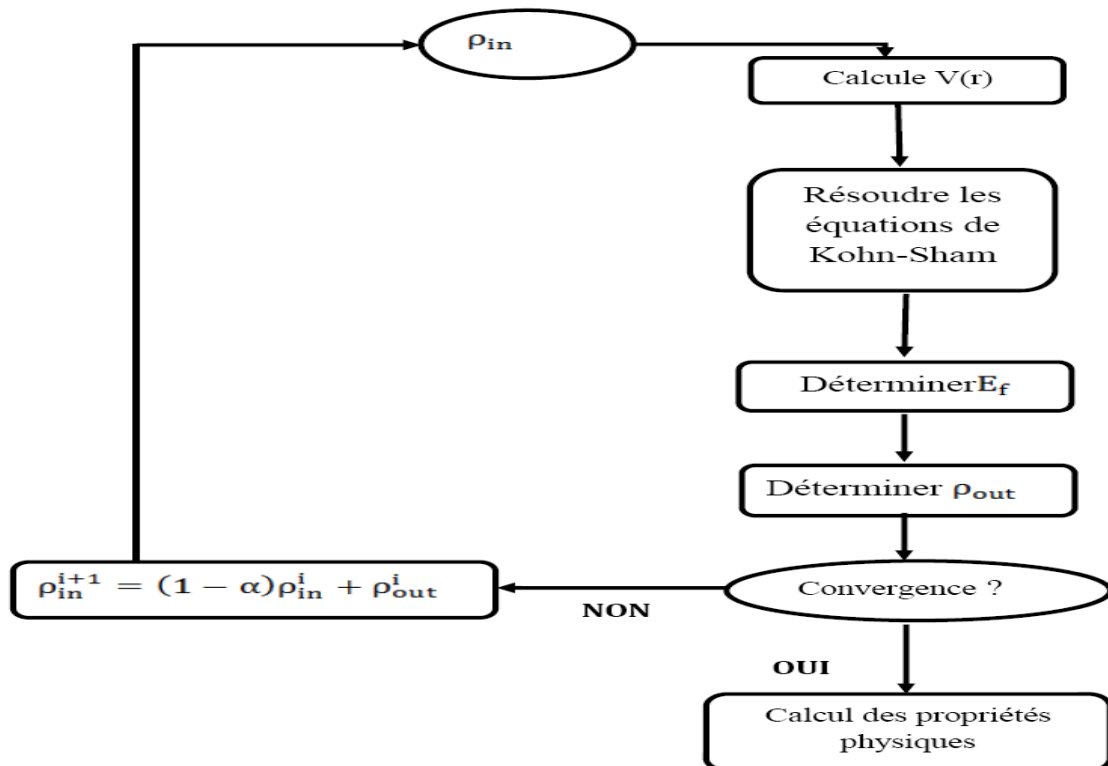


Figure .1: L'organigramme du calcul self consistant de la Théorie de la Fonctionnelle de la densité.

II.7 Méthode des ondes planes augmentées (APW):

L'élaboration de la méthode APW est basée sur l'observation de *Slater* [11] que:

- A proximité des noyaux, le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaires à ceux d'un atome; ils varient fortement mais selon une symétrie sphérique.
- Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde sont lisses.

Par conséquent, l'espace peut être divisé en deux régions: (1) des sphères appelées (**muffin-tin**) englobant les atomes et (2) **une région interstitielle** délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (Figure.2), dans lesquelles deux catégories appropriées de base sont utilisées:

- 1- Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques (muffin-Tin).
- 2- Des ondes planes pour la région interstitielle.

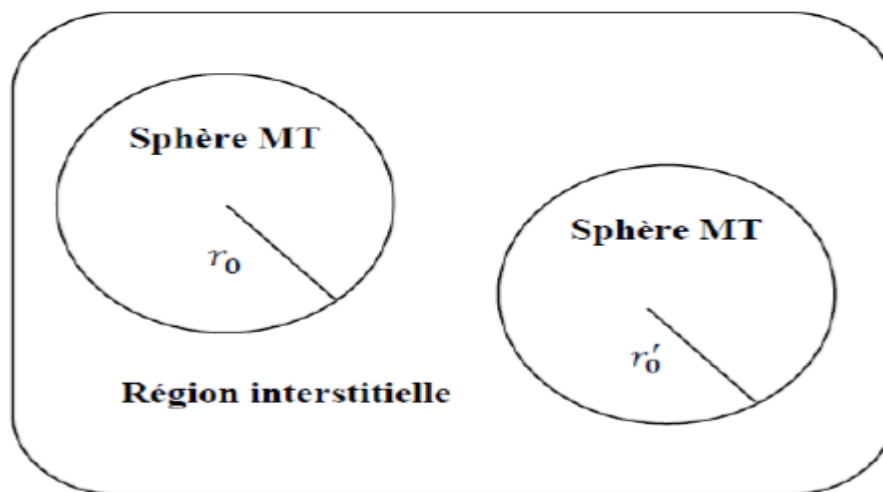


Figure .2: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

La fonction d'onde $\phi(\vec{r})$ est alors de la forme:

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > r_0 \end{cases} \quad (10)$$

Avec:

R_0 : Rayon de la sphère MT

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

CG, A_{lm} : Coefficients de développement.

$U_l(r)$ La solution régulière de l'équation de *Schrödinger* pour la partie radiale donnée par:

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) rU_l(r) = 0 \quad (11)$$

$V(r)$: Représente le potentiel Muffin-Tin, c'est la composante sphérique du potentiel dans la sphère et E_l est l'énergie de linéarisation [12].

Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du coeur, mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [13] comme le montre l'équation de *Schrödinger* suivante:

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (12)$$

U_1, U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergies E_1 et E_2 respectivement.

II.8 Amélioration de la méthode FP-LAPW:

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E_l au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie: Par exemple, les matériaux avec des orbitales $4f$ [14, 15] et les éléments des métaux de transition [16, 17]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-coeur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de coeur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation:

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple.
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.9 Code Wien2k:

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par *Blaha*, *Schwarz* et leurs collaborateurs [18]. Ce code a permis de traiter avec succès des systèmes supraconducteurs à haute température [19], des minéraux, des surfaces des métaux de transition ou encore des oxydes non ferromagnétiques [20]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [21]. La structure de ce code est constituée de plusieurs sous-programmes indépendants, liés par un script de type C-Shell (figure II-3).

La procédure de calcul ab-initio dans le code WIEN2k se divise en deux étapes majeures. Dans un premier temps, l'initialisation consiste à générer la densité électronique de départ, à partir d'un calcul atomique. Différentes opérations sont alors effectuées grâce à l'ensemble de sous-programmes suivant :

- **NN** fournit les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes afin de déterminer le rayon atomique de la sphère Muffin-Tin.
- **LSTART** permet de générer les densités atomiques et détermine également comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bandes (états de coeur ou de valence).
- SYMMETRY** permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.
- KGEN** génère une maille de points k dans la zone de Brillouin.
- DSTART** génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Dans un second temps, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées au cours d'un cycle auto-cohérent (ou self-consistent, noté SCF). Ce cycle est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence (sur l'énergie, la densité de charge, les forces, etc...) soit atteint. Un second ensemble de sous programmes est alors utilisé :

- LAPW0** génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.
- LAPW1** calcule les bandes de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- LAPW2** calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.
- LCORE** calcule les états et les densités de cœur.
- MIXER** effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie du cycle i et du cycle $i-1$.

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés caractéristiques de l'état fondamental, comme par exemple la densité de charge ou la structure de bandes, sont alors déterminées.

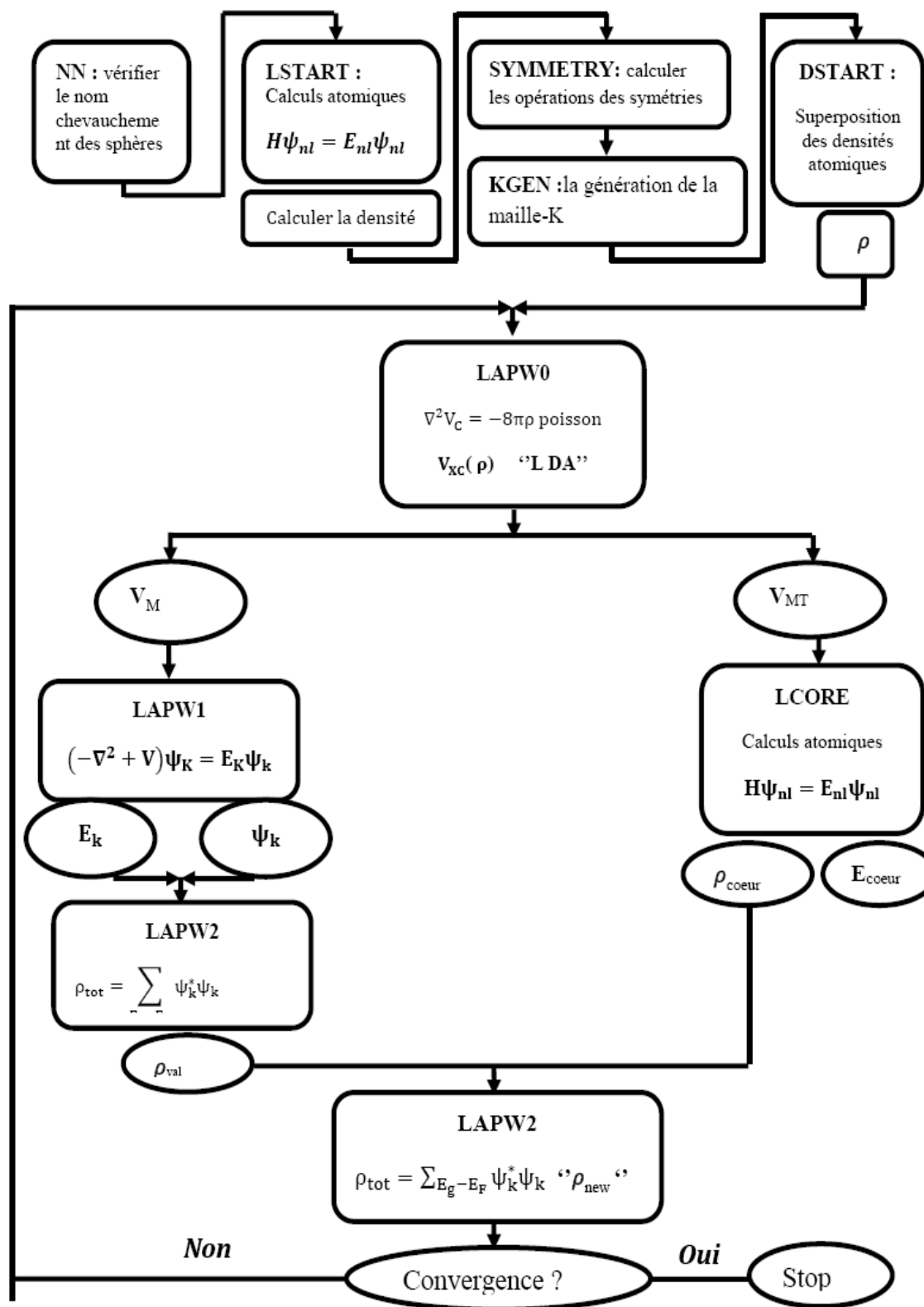


Figure. 3: l'organigramme des programmes du code Wien2K

II.10 Détails des calculs

Dans ce travail Les calculs des propriétés dans ce travail ont été effectués dans le cadre de la DFT à l'aide de la méthode FP-LAPW qui est intégrée dans le code WIEN2K. L'approximation du gradient généralisé (GGA) est utilisée pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation.

Le nombre de points de maillage K dans la zone de Brillouin qui sera utilisé dans le présent travail est $K=2000$, cette valeur correspond à une maille de $(12 \times 12 \times 12)$ est suffisante pour converger l'énergie totale. Le produit entre le rayon muffin tin moyen R_{mt} et le vecteur K_{max} ($RK_{max} = 8$).

Références

- [1] H. Zenasni, Etude théorique des propriétés Magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler, Thèse de doctorat, Université de ABOU BAKR BELKAID, Telemcen, 2013.
- [2] H.A. Goodwin, Top. Curr. Chem. **234** (2004).
- [3] Y. Garcia, P. Gütllich, Top. Curr. Chem. **234** (2004) 49.
- [4] K.Hamar. Etude «ab initio» des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des couches d'alliages FePt L10, mémoire de master académique, Université de MOULOUD MAMMARI, Tizzi Ouzzou.
- [5] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. 1, **36**, B 864 (1964).
- [6] W. Kohn et L.J Sham, Phys. Rev. **140**, A1113 (1965).
- [7] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. **23**, 542 (1927).
- [8] E. Fermi, Z. Phys. Rev. **53**, (1951).
- [9] Kohn, W. and L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Physical Review, 1965. **140**(4A): p. A1133-A1138.
- [10] Perdew, J.P. and A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. Physical Review B, 1981. **23**(10): p. 5048-5079.
- [11] Boudali. Abdelkader, Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des perovskites cubiques LaAlO₃ et XTiO₃ (X=Ca, Sr, Pb), Thèse de doctorat, Universités d'Oran, 2010-2011.
- [18] Ch. Sifi, Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés PbS, PbSe, PbTe et leurs alliages Pb_(1-x)Ca_xS, Pb_(1-x)Ca_xSe et Pb_(1-x)Ca_xTe, Thèse de doctorat, université de BADJI MOKHTAR, Annaba, 2010.
- [13] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, **3060** (1975).
- [14] D.J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B **43**, 1441 (1991).
- [15] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B **34**, 694 (1984).
- [16] D.J. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).
- [17] Blaha, P., K. Schwarz, and R. Augustyn, WIEN93. 1993, Technische Universität Wien.
- [18] Winkler, B., P. Blaha, and K. Schwarz, Ab-initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite. American Mineralogist, 1996. **81**: p. 545-549.

- [19] Kohler, B., et al. *Frustrated H-Induced Instability of Mo(110)*. Physical Review Letters, 1995. **74**(8): p. 1387-1390.
- [20] Wang, X.G., et al. The Hematite (Fe₂O₃) (0001) Surface: Evidence for Domains of Distinct Chemistry. Physical Review Letters, 1998. **81**(5): p. 1038-104.
- [21] Blaha, P., et al. Wien2k User's guide in An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, T.U. Wien, Editor. 2001: Vienna.

Chapitre III

Résultats et 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 élastiques et thermodynamiques de l'alliage *Heusler* NiHfGe. Les résultats sont obtenus dans le cadre de la DFT à partir de la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k. Pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé l'approximation GGA, puis via le code de calcul « Gibbs » [1,2] nous allons investiguer l'évolution des propriétés thermodynamiques en fonction de la température et de la pression.

III.2 Propriétés structurales

Les calculs d'énergie totale de la maille élémentaire sont ajustés à l'aide de l'équation de Murnaghan [3].

La figure.1 donne la variation de l'énergie en fonction du volume obtenu par l'approximation GGA montre que l'état non magnétique (NM) est plus favorable car il a l'énergie inférieure à la configuration ferromagnétique (FM) ou antiferromagnétique (AFM) correspondante dans la structure cubique.

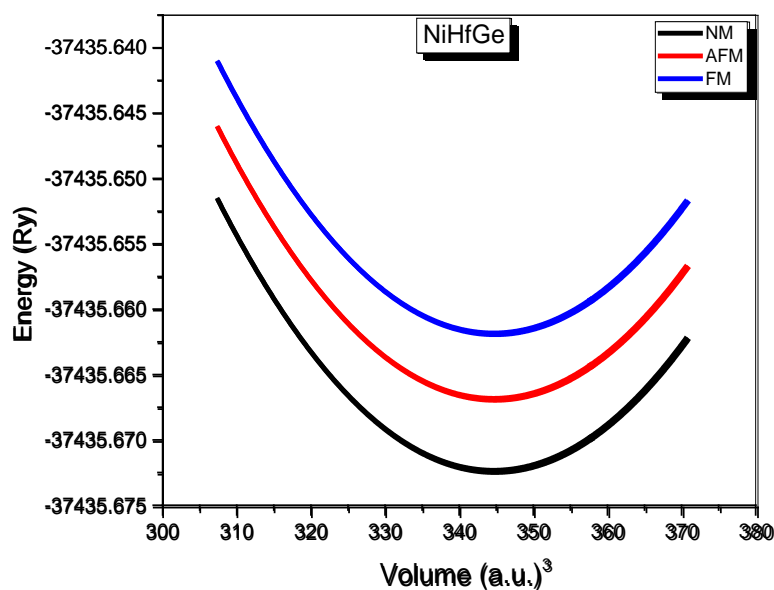


Figure.1: Variation de l'énergie totale du composé ternaire NiHfGe en fonction du volume.

Les paramètres structuraux obtenus à l'équilibre statique (0K et 0GPa) sont: la constante de réseau (a_0), le module de masse (B), sa première dérivée de pression (B'), le volume (V_0) et l'énergie totale minimale (E_0) sont présentés dans le tableau III.1.

Matériau	a_0	V_0	B	B'	E_0
NiHfGe	11.09	343.02	145.35	4.48	-37435.672092

Tableau III.1: Les paramètres du réseau de l'équilibre, module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') pour le NiHfGe.

Malheureusement, aucune mesure expérimentale des paramètres structuraux afin de faire une comparaison avec ceux trouvés pour notre composé.

III.3 Propriétés électroniques

La structure électronique des bandes du composé NiHfGe est calculée selon des directions de symétrie élevée dans la première zone de Brillouin, comme le montre la figure.2. En utilisant l'approximation GGA, le maximum de bande de valence (VBM) est de 0 eV au point Γ mais le minimum de bande de conduction (CBM) est de 0,66 eV au point X. Cela confirme que NiHfGe a une bande interdite indirecte égale à 0,66 eV.

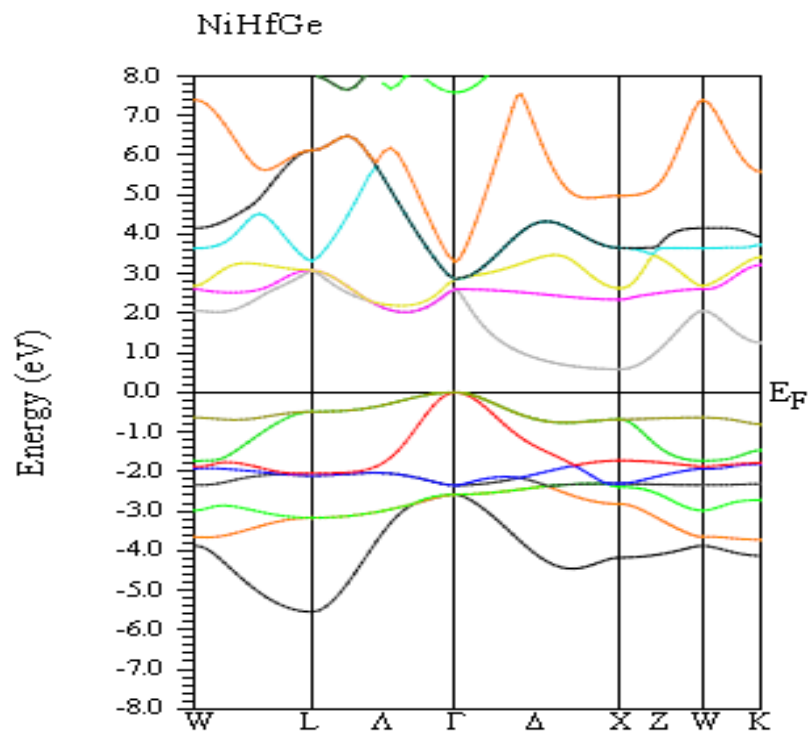


Figure. 2: Structure de bandes du composé ternaire NiHfGe.

Pour mieux comprendre les propriétés électroniques du demi-Heusler étudié et pour expliquer la contribution des différents états dans les structures de bande, la densité totale des états (TDOS) et les densités partielles des états (PDOS) ont été évalués comme le montre la figure III.3. Le niveau de Fermi (E_F) est fixé à 0 eV. Les états Ni (4s², 3d⁸), Hf (6s², 5d²) et Ge (4s², 4p²) sont traités comme des électrons de valence. Sur la figure 3, on peut voir que la région entre -4 et 0 eV, est principalement due aux états 3d du Ni et à une petite contribution des états 5d de Hf et 4p de Ge pour NiHfGe. De plus, la région comprise entre 0 et 4 eV présente une forte contribution de l'état 5d Hf et une faible contribution des orbitales 3d de l'atome Ni pour ce matériau. Par conséquent, NiHfGe a un comportement semi-conducteur et sa densité d'états est dominée par les états Ni-d, Hf-d (d-e g, d-t 2 g) et Ge-p.

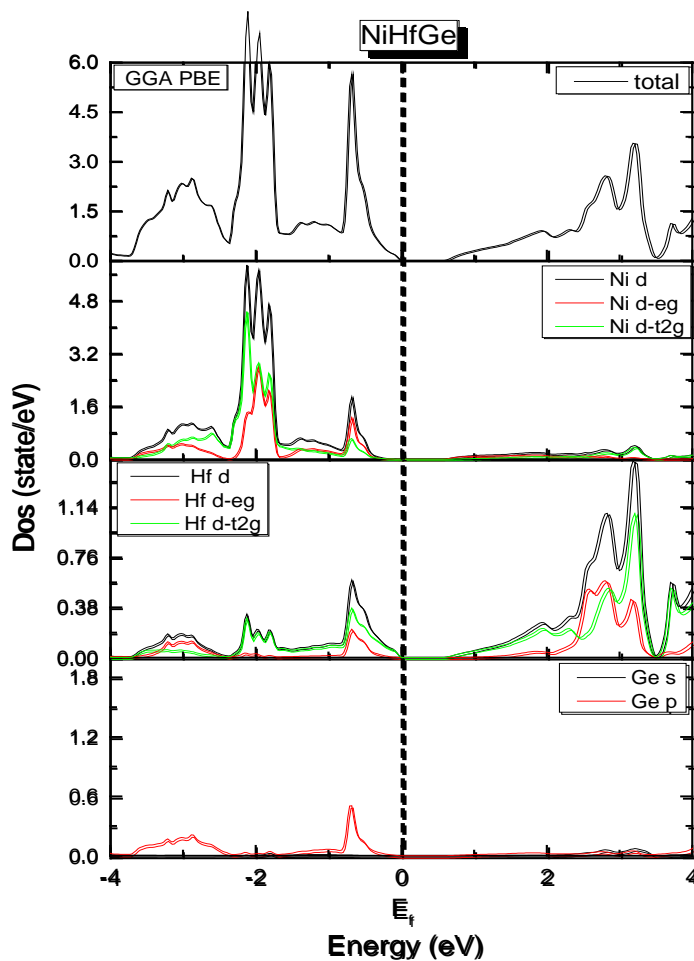


Figure. 3: Densité d'états totale et partielle du composé NiHfGe.

III.4 Propriétés thermodynamiques

Afin de donner plus d'informations sur notre composé, nous avons étudié ces propriétés thermodynamiques. Dans ce cas, les propriétés thermiques sont déterminées dans la plage de température de 0 à 1200 K; l'effet de pression est étudié dans la gamme 0 - 20 GPa. Une prédiction basée sur le modèle quasi-harmonique de Debye implanté dans le code Gibbs élaboré par Blanco et ses collègues.

III.4.1 Volume

Les relations entre le volume (V) et la température (T) à différentes pressions sont illustrées à la figure.4. On constate que le volume diminue quasi-linéairement avec la hausse de la pression pour les différentes températures considérées, ce qui signifie que le taux de croissance du paramètre de maille du réseau cristallin décroît significativement quand la pression augmente. Nous remarquons aussi que pour une température donnée le volume de la cellule diminue avec l'augmentation de la pression. À 0 K et 0 GPa, la valeur calculée de volume pour NiHfGe est de 343,8 bohr³; cette valeur confirme l'autre que celle obtenue en propriétés structurales.

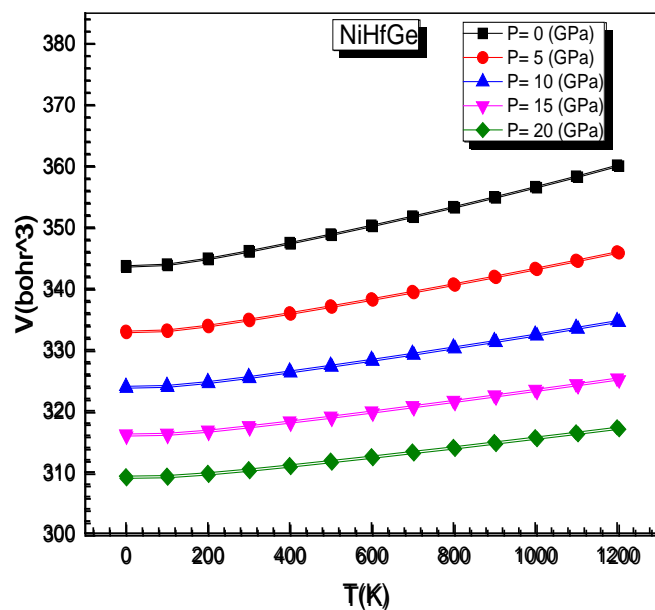


Figure.4: Variation du volume en fonction de la pression à différentes températures

III.4.2 Module de compressibilité

Le module de compressibilité indique la force moyenne du couplage entre les atomes voisins. L'évolution du module de compressibilité en fonction de la température pour différentes valeurs de pressions du NiHfGe est représentée par le tracé de la figure.5. Avec l'accroissement de la température la valeur du module de compressibilité est presque une fonction linéaire décroissante. Le module de compressibilité diminue avec l'augmentation de la température à une pression donnée et diminue avec la pression à une température donnée. Cela signifie que l'augmentation de la température et de la pression en parallèle provoque une réduction de la rigidité du matériau. De plus, à température ambiante et 0 GPa, le module de compressibilité pour NiHfGe est d'environ 140,01 GPa; cette valeur élevée confirme que notre Heusler ternaire présente une forte dureté et un taux de compressibilité important [4-6].

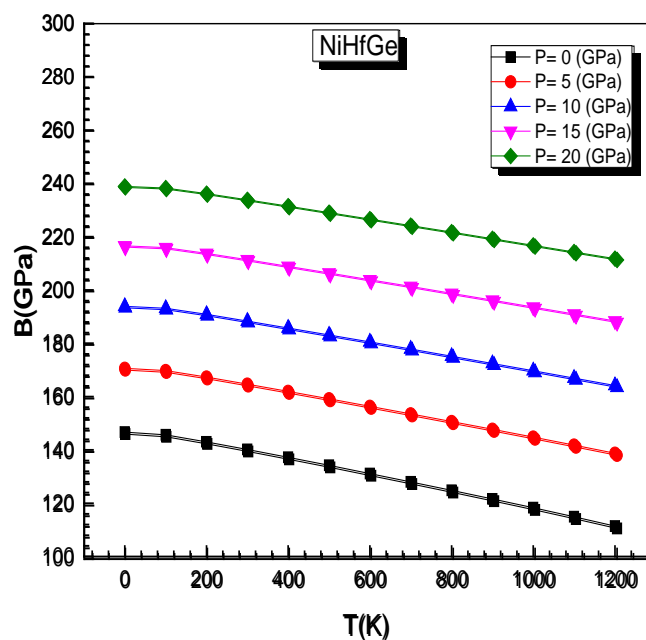


Figure.5: Variation du module de compression en fonction de la température à différentes pressions

III.4.3 Chaleur spécifique à volume constante (C_v)

La capacité calorifique C_v caractérise l'aptitude d'un matériau à emmagasiner de la chaleur. L'évolution du C_v en fonction de la température dans la gamme de pression allant de 0 à 20 GPa est représentée par la figure.6.

Nos résultats confirment que l'augmentation de pression n'a aucune influence sur les valeurs C_v . Tout en augmentant la température provoque trois régions importantes:

- La première région de température [$T \leq 300$ K] pour les deux matériaux, avec une température croissante, les valeurs de C_v augmentent rapidement, suivant la loi de Debye (C_v est proportionnelle à T^3) [38]. À 300 K et 0 GPa, la valeur de C_v se rapproche d'environ $68,26 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour NiHfGe.
- La deuxième région [300 - 800 K], la capacité calorifique augmente lentement avec la température; cela est essentiellement dû aux vibrations atomiques.
- La troisième région de température [$T \geq 800$ K], où C_v augmente lentement avec la température. À $T = 800$ K, le taux d'augmentation s'arrête et sa valeur se rapproche d'environ $73,42 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour NiHfGe. Par ailleurs, il convient de noter que la capacité calorifique en C_v était assez proche de la limite classique de Dulong – Petit, ($75 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$). Nous confirmons donc que la capacité calorifique C_v atteint la limite de Dulong-Petit qui est commune à tous les solides [7, 8].

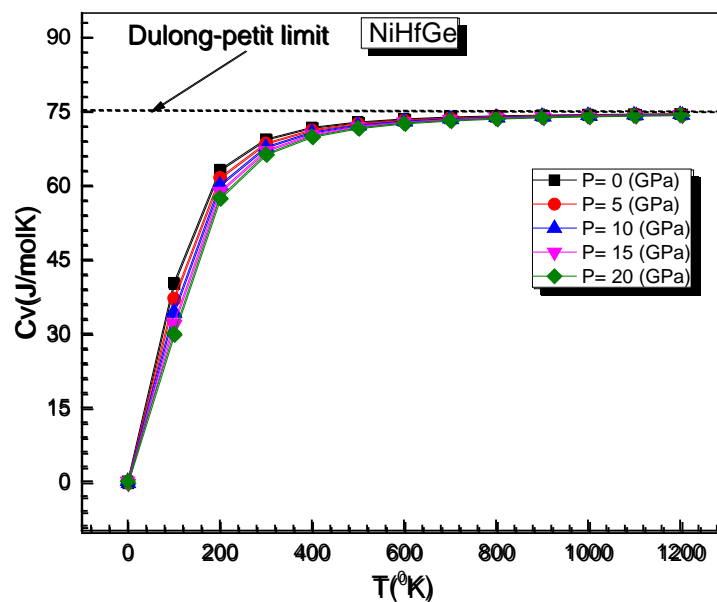


Figure. 6: variation de la capacité thermique C_v en fonction de la température à différentes pression

III.4.4 Température de Debye (θ_D)

La température de Debye (θ_D) est un paramètre d'une importance fondamentale étroitement lié à plusieurs propriétés physiques tel que la chaleur spécifique et la température de fusion [9]. L'évolution de la température de Debye θ_D (K) en fonction de la température dans la gamme de pression allant de 0 à 20 GPa est représentée par la figure.7. A 0 GPa et 300K, la valeur obtenue de θ_D (K) est 371.24 K pour NiHfGe. De plus, lorsque la pression augmente de

0 à 20 GPa, le θ_D calculé augmente à la température donnée, cependant, à pression constante, la température de Debye diminue linéairement avec l'augmentation de la température.

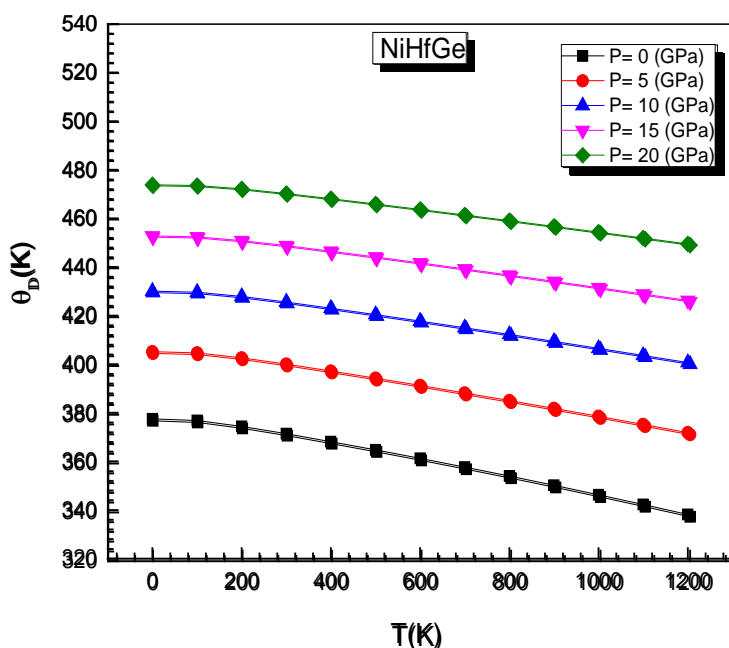


Figure.7: variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions

III.4.5 Entropie

La connaissance de l'entropie S d'un matériau fournit un aperçu essentiel de ses propriétés vibratoires, ce qui entraîne des conséquences importantes pour les performances de nombreux appareils comme les moteurs thermiques, les réfrigérateurs et les pompes à chaleur. La variation de l'entropie S en fonction de la température et de la pression pour le composé NiHfGe est représentée par le tracé de la figure. 8. Nous constatons qu'à 0K, les entropies sont nulles pour toute valeur de pression. Avec l'augmentation de la température, l'entropie augmente exponentiellement et en même temps elle augmente avec l'augmentation de la pression. La valeur d'entropie obtenue à température ambiante et à pression de 0GPa est $88.41 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Pour des températures dépassant les 700K les valeurs d'entropies augmentent progressivement, ce changement d'entropie est dû à l'augmentation du mouvement vibrationnel des atomes avec la température conduisant à l'augmentation de l'énergie interne du système. Enfin, le graphique d'entropie ne présente aucune discontinuité; ceci indique que le matériau maintient des phases uniques dans la plage de température et de pression sélectionnée.

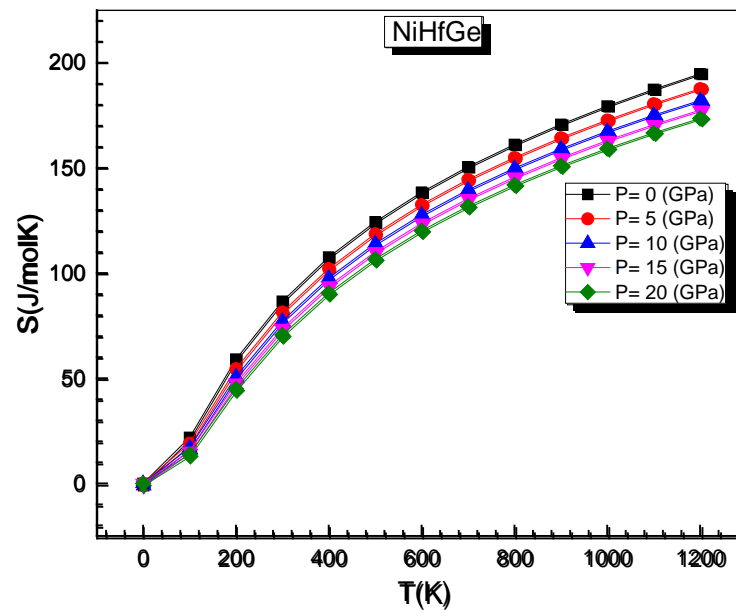


Figure.8: variation de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions

Références

- [1] Blanco M A, Francisco E, Luana V, Computer Physics Communications 158 57 (2004).
- [2] V. L. Moruzzi, J.F. Janak, K. Schwarz , Phys. Rev. B 37 790 (1988).
- [3] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390(1944).
- [4] A.Y. Liu, R.M. Wentzovich and M.L. Cohen, Phys Rev. B38, (1988) 9483.
- [5] H. Neumann, Crystal research and technology. 23, (1988) 97.
- [6] C.M. Sung, M. Sung, Materials chemistry and Physics. 43, (1996) 1.
- [7] Debye, P.: Ann. Phys. 39, (1912) 789.
- [8] Fox, R., The background to the discovery of Dulong and Petit's law. The British journal for the history of science, 4(1), (1968) 1-22.
- [9] F.Y.Ghrici, Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des polytypes Ga₂S₃, mémoire de magister, USTO-Oran.

Conclusion générale

En résumé, ce mémoire de Master a été réalisé au laboratoire « Technologie et propriétés des solides » (TPS), Département de Génie des procédés, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.

Dans ce contexte, nous avons effectué une étude ab-initio pour évaluer les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques du composé semi-heusler NiHfGe, dans le cadre de la méthode FP-LAPW et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'énergie d'échange et corrélation sont traitées par l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Premièrement, les calculs d'énergie totale montrent que l'état non magnétique (NM) est la configuration la plus favorable dans la structure cubique de MgAgAs (C1b) pour ce matériau. En suite, la structure électronique et la densité d'états (DOS) autour du niveau de Fermi confirment que le matériau étudié a un caractère semi-conducteur. De plus, en utilisant le modèle Debye quasi-harmonique, le volume (V), le module de compressibilité (B), la capacité thermique à volume constant (C_v), la température Debye (θ_D) et l'entropie (S) ont été calculés avec succès et donnent plus de crédibilité à nos résultats, qui prouvent la présence d'une nouvelle classe de semi-heusler thermodynamiquement stable.

Finalement, ce travail revêt un caractère original car il étudie des composés qui n'ont jamais été traités auparavant, en d'autre terme cette recherche vise à compléter les données actuellement disponibles sur la classe des demi-Heuslers.