

REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE SAIDA Dr. MOULAY TAHAR

FACULTE DE SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité: **PHYSIQUE**

Option: **Physique des matériaux**

Par

YAGOUBI ABDELALI

Sur le thème

**Etude des propriétés structurales, élastique et
électroniques du composé TaZnCoFe**

Soutenu le: 04/06/2024 devant le jury composé de:

M. AMARA Kadda	Université de Saïda Dr. Moulay Tahar	Président
M. BOUTALEB Habib	Université de Saïda Dr. Moulay Tahar	Encadreur
M. ELKEURTI Mohammed	Université de Saïda Dr. Moulay Tahar	Co-encadreur
M. ZEMOULI Mostefa	Université de Saïda Dr. Moulay Tahar	Examineur

Année Universitaire 2023 - 2024

Dédicace

A mes chers parents que j'aime plus que tout le monde
« Dieu les protèges ».

A mes frères et ma sœur.

A ma femme

A mes enfants: Razan, Omar et Maram.

Je dédie ce modeste travail

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au laboratoire d'études physicochimiques (LEPC) à l'Université de Saida, Dr. Moulay Tahar (Algerie). Je voudrais tout d'abord exprimer ma profonde gratitude à M. BOUTALEB Habib, maître de conférences à l'Université de Saida, Dr. Moulay Tahar et encadrant de ce mémoire, et M. M. ELKEURTI Mohammed, professeur à l'université de Saida co-encadrant, pour leur conseils avisés, leurs encouragements indéfectibles et leurs soutien continu. Leur expertise scientifique, leur patience et leur disponibilité, ont grandement facilité l'avancement et l'achèvement de ce mémoire. Leur temps et leurs idées sont profondément appréciés.

Je tiens également à remercier les membres du jury de m'avoir honoré en acceptant d'évaluer cette recherche. Ma plus sincère reconnaissance va à M. AMARA Kadda, Professeur à l'Université de Saida, pour son rôle de président du jury et sa contribution réfléchie. De plus, je suis sincèrement reconnaissant à M. ZEMOULI Mostefa, professeur à l'Université de Saida, d'avoir accepté de faire partie du jury et de fournir des commentaires précieux sur ce mémoire.

Résumé

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques et électronique du composé Heusler quaternaire TaZnCoFe dans la structure cubique de type 1. Les calculs ont été réalisés à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2K où le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé GGA-WC. La constante de réseau, le module de compressibilité et sa première dérivée par rapport à la pression, les paramètres élastiques ainsi que la structure de bandes et les densités d'états électroniques totales et partielles ont été calculées. Les calculs d'optimisation structurale montrent que le composé étudié est non magnétique dans sa phase la plus stable. Les constantes élastiques montrent que le composé étudié est stable dans la phase cubique. La structure électronique révèle que le composé TaZnCoFe est métallique non-magnétique.

Mot clefs : DFT, Structure électronique, Composés métalliques non-magnétiques.

Abstract

In this work we have studied the structural, elastic and electronic properties of the quaternary Heusler compound TaZnCoFe in the cubic type 1 structure. The calculations were performed using the linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within the framework of the density functional theory (DFT) implemented in the WIEN2K code where the exchange and correlation potential is treated by the generalized gradient approximation GGA-WC. The lattice constant, the bulk modulus and its first derivative with respect to pressure, the elastic parameters as well as the band structures and the total and partial electronic densities of states have been calculated. Structural optimization calculations show that the studied compound is non-magnetic in its most stable phase. The elastic constants show that the studied compound is stable in the cubic phase. The electronic structure reveals that the TaZnCoFe compound is non-magnetic metallic.

Keywords: DFT, Electronic structure, Non-magnetic metallic compounds.

ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص البنيوية، المرونية والإلكترونية لمركب هيوسلر الرباعي TaZnCoFe في البنية المكعبة من النوع 1. لقد استخدمنا في حساباتنا طريقة الموجة المستوية المعززة الخطية (FP-LAPW) في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) كما تم تنفيذها في كود WIEN2K. يتم التعامل مع جهد التبادل والارتباط بواسطة تقريب التدرج المعمم GGA-WC. تم حساب ثابت الشبكة، ومعامل الكتلة ومشتق الضغط الأول، وعصابات الطاقة، كثافة لحالات الإلكترونات الكلية والجزئية والخصائص المغناطيسية. تظهر الحسابات أن المركب المدروس غير مغناطيسي في مرحلته الأكثر استقراراً. نكشف عصابات الطاقة وكذا كثافة الحالات الإلكترونية أن مركب TaZnCoFe معدني غير مغناطيسي.

الكلمات المفتاحية: DFT، البنية الإلكترونية، المركبات المعدنية - غير المغناطيسية.

Liste des figures

Figure 1.1: Répartition des éléments composants les alliages Heuslers	
Figure 1.2 : Illustration schématique de la densité d'états pour: (a) un métal, (b) un semi-métal, (c) un métal (spin polarisé), (d) un composé ferromagnétique, (e) un composé ferromagnétique demi-métalliques, et (f) un composé ferrimagnétique demi-métallique.....	6
(↑) Spin majoritaire, (↓) Spin minoritaire.....	10
Figure 2.1 : Partition de l'espace selon la méthode APW.....	25
Figure.3.1 : Structure cristallin de l'alliage Heusler quaternaire TaZnCoFe.....	35
Figure 3.2 : Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage TaZnCoFe.....	37
Figure 3.3. Structure de bande électronique de l'alliage Heusler quaternaire TaZnCoFe.....	46
Figure 3.4. Densités d'états partielles et totale de l'alliage Heusler quaternaire TaZnCoFe.....	47

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Les trois arrangements possibles des alliages Heuslers quaternaires.....	8
Tableau 3.1 Différents types de la structure pour le composé heusler TaZnCoFe.....	35
Tableau 3.2. : Les paramètres de calculs initiaux de TaZnCoFe utilisés dans le calcul des propriétés structurales.....	36
Tableau 3.3. Paramètre de maille a (Å), le module de compressibilité B (GPa), sa dérivée B' , de l'alliage TaZnCoFe.....	39
Tableau 3.4 : Constantes élastiques C_{11} , C_{12} , et C_{44} et Module de compressibilité B , module de Young, module de cisaillement G , coefficient de Poisson ν , paramètre d'anisotropie A et rapport B/G pour le composé TaZnCoFe.....	44
Tableau 3.4 : Les modules de cisaillement (en GPa) de Reuss G_R , de Voigt G_v et de Hill G_H , le rapport de Pugh G_H/B , le module de Young E (en GPa) et le rapport de Poisson ν du composé heusler TaZnCoFe.....	44
Tableau 3.5 : Les vitesses longitudinale v_l , transversale v_t et la moyenne v_m et la température de Deby (en Kelvin) du composé heusler TaZnCoFe.....	44

Nomenclature

Abréviation les plus couramment utilisées

DFT: Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory)

LDA: Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)

GGA: Approximation du gradient généralisée (Generalized Gradient Approximation)

FP-LAPW: La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full-Potential Linerised Augmented Plane Waves)

E_F: Niveau de fermi (Fermi level)

DOS: Densité d'états (Density of States)

NM: Non-magnétique (Non-Magnetic)

FM: Ferromagnétique (Ferromagnetic)

GMR: Giant Magneto-Resistance

AFM: Antiferromagnétique (Antiferromagnetic)

TMR: La magnétorésistance tunnel (Tunnel Magnétorésistance)

E_C: Energie de cohésion (Cohesive Energy)

E_C : Energie de formation (Formation Energy)

Table des matières

1. Introduction Générale.....	1
Références.....	4
Chapitre 1 : Généralités sur les alliages Heusler	
1.1. Introduction.....	5
1.2. Alliages Heusler.....	6
1.2.1. Les alliages demi-Heusler (XYZ) (Half- Heusler).....	7
1.2.2. Les alliages Heusler (Full-Heusler) X_2YZ	7
1.2.3. Les alliages Heusler quaternaire $X'XYZ$	7
1.2.4. Ferromagnétisme demi-métalique.....	8
1.3. Les applications.....	11
Conclusion	11
Références.....	12
Chapitre 2 : Théorie de la fonctionnelle de la densité	
2.1. Introduction.....	15
2.2. L'équation de Schrödinger.....	15
2.3. Méthode pour la résolution de l'équation de Schrödinger.....	18
2.3.1. Approximation de Born Oppenheimer.....	18
2.3.2. Approximation de Hartree et de Hartree-Fock.....	19
2.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.....	20
2.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	20
2.4.2. Les équations de Kohn et Sham	21
2.5. Fonctionnelles utilisées en DFT.....	22
2.5.1. Approximation de la densité locale (LDA).....	22
2.5.2. Approximation du gradient généralisé(GGA).....	23
2.6. Résolution des équations de Kohn-Sham par une méthode d'ondes planes..	24
2.7. La méthode APW.....	25
2.8. La méthode des ondes planes augmentées linéarisée (FP- LAPW)	28
2.9. Code de calculs Wien2k	29
Références.....	31

Chapitre 3 : Résultats et discussions

3.1. Introduction.....	34
3.2. Détails de calculs.....	34
3.3. Propriétés structurales.....	35
3.3.1. Energie totale et paramètres de maille.....	36
3.4. Propriétés élastiques	39
3.5. Les propriétés électroniques.....	45
Conclusion.....	47
Références.....	49
Conclusion générale.....	51

Introduction Générale

Introduction Générale

Le domaine de la physique de la matière condensée, en particulier la physique du solide, a joué un rôle essentiel dans la compréhension des propriétés des matériaux et de leurs applications. Au cœur de ce domaine se trouve la mécanique quantique, qui fournit le cadre théorique nécessaire à l'étude de phénomènes tels que la structure électronique, le magnétisme et le comportement thermique des solides. Ces études sont essentielles non seulement pour faire progresser les connaissances scientifiques, mais aussi pour stimuler les innovations technologiques. L'interaction entre théorie et expérimentation en physique du solide a conduit à des découvertes révolutionnaires, permettant le développement de matériaux aux propriétés adaptées à des besoins industriels spécifiques. De la microélectronique aux solutions d'énergie renouvelable, les applications de ces matériaux ont révolutionné la vie moderne [1,2].

Au fil des décennies, une large gamme de matériaux a été développée pour répondre aux exigences de diverses technologies. Les métaux et alliages sont restés indispensables dans les applications structurelles et électriques, tandis que les semi-conducteurs ont constitué l'épine dorsale de l'industrie électronique. De plus, les matériaux diélectriques et magnétiques sont largement utilisés dans les condensateurs, les isolants et les dispositifs de stockage de données. Parmi ceux-ci, les alliages Heusler sont apparus comme une classe de matériaux particulièrement intéressante en raison de leur remarquable polyvalence et de leur multifonctionnalité. Ils présentent des combinaisons uniques de propriétés, notamment une polarisation de spin élevée, des structures de bandes électroniques réglables et des caractéristiques magnétiques robustes, qui sont cruciales pour les applications spintroniques et thermoélectriques de nouvelle génération [3,4].

Les alliages Heusler, découverts pour la première fois en 1903, ont suscité un regain d'intérêt ces dernières années en raison de leurs propriétés exceptionnelles et de leurs applications potentielles. Contrairement aux matériaux magnétiques ou semi-conducteurs traditionnels, les alliages Heusler peuvent présenter simultanément des comportements métalliques, semi-conducteurs et même topologiques. Cette flexibilité en fait des candidats idéaux pour des applications telles que les dispositifs spintroniques, qui exploitent le spin des électrons plutôt que leur charge pour traiter et stocker des informations, ce qui conduit à des technologies plus rapides et plus économes en énergie. De plus, les composés Heusler sont connus pour leur efficacité thermoélectrique élevée, qui pourrait jouer un rôle essentiel dans la récupération et la conversion d'énergie [5].

Les avancées récentes dans l'étude des alliages Heusler ont conduit à plusieurs découvertes importantes. Il s'agit notamment de la réalisation de la demi-métallicité, où un canal de spin se comporte comme un métal tandis que l'autre agit comme un semi-conducteur, et de l'identification d'états topologiquement non triviaux, qui pourraient ouvrir la voie à des applications informatiques quantiques robustes. De plus, les alliages Heusler se sont révélés prometteurs dans l'amélioration des performances thermoélectriques, offrant une solution durable pour la récupération de chaleur perdue dans les processus industriels ([6].

Ce mémoire porte sur les propriétés électroniques des alliages Heusler, en particulier du composé TaZnCoFe. L'étude utilise la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) dans le cadre de la méthode Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW). Cette approche informatique est très appréciée pour sa précision dans la détermination de la structure électronique et des propriétés associées des matériaux complexes. FP-LAPW permet des calculs précis des structures de bande, de la densité d'états et des propriétés magnétiques, ce qui en

fait un outil précieux pour explorer les applications potentielles des alliages Heusler dans les technologies avancées [7,8]

L'objectif principal de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du TaZnCoFe. Nous prévoyons de découvrir de nouveaux comportements qui pourraient contribuer au développement de dispositifs spintroniques plus efficaces. Plus précisément, les résultats attendus comprennent une compréhension détaillée de la structure de bande du matériau, de l'ordre magnétique et de la nature semi-métallique potentielle, ce qui établirait davantage sa pertinence dans les applications de pointe.

Ce mémoire est organisé comme suit : Le chapitre 1^{er} donne un aperçu des alliages Heusler, en soulignant leur classification, leurs propriétés uniques et leurs applications technologiques. Le chapitre 2^{ème} introduit le cadre théorique de la DFT et de la méthode FP-LAPW. Le chapitre 3^{ème} présente les principaux résultats informatiques et discute de leurs implications. Le chapitre 4^{ème} conclut l'étude avec un résumé des résultats et des orientations potentielles pour les recherches futures.

Cette recherche vise à contribuer au corpus croissant de connaissances sur les alliages Heusler et leurs applications, en offrant des perspectives qui pourraient stimuler l'innovation dans des domaines émergents tels que la spintronique et les technologies énergétiques durables.

Références

- [1] Ashcroft, N. W., & Mermin, N. D. (1976). *Solid State Physics*. Saunders College Publishing.
- [2] Kittel, C. (2005). *Introduction to Solid State Physics* (8th ed.). Wiley.
- [3] Groot, R. A. de, Mueller, F. M., van Engen, P. G., & Buschow, K. H. J. (1983). *New class of materials: Half-metallic ferromagnets*. Physical Review Letters, 50(25), 2024-2027.
- [4] Felser, C., & Hirohata, A. (2015). *Heusler Alloys: Properties, Growth, Applications*. Springer.
- [5] Kübler, J. (2016). *Theory of Itinerant Electron Magnetism*. Oxford University Press.
- [6] Graf, T., Felser, C., & Parkin, S. S. P. (2011). *Simple rules for the understanding of Heusler compounds*. Progress in Solid State Chemistry, 39(1), 1-50.
- [7] Singh, D. J. (2006). *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*. Springer.
- [8] Blaha, P., Schwarz, K., Tran, F., Laskowski, R., Madsen, G. K. H., & Marks, L. D. (2020). *WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids*. Journal of Chemical Physics, 152(7), 074101.

Chapitre 1

Généralités sur les alliages Heusler

Généralités sur les alliages Heusler

1.1. introduction

Les alliages Heusler sont connus depuis plus d'un siècle [1] exactement en 1903 lorsque l'ingénieur Fritz Heusler a découvert qu'un alliage de composition Cu_2MnAl se comporte comme un ferromagnétique, bien que ces éléments constitutifs ne soient pas magnétique [2]. En 1934, Bradley et Rogers ont montré que la phase ferromagnétique à température ambiante était une structure parfaitement ordonnée de type L2_1 [3]. Il s'agit d'une structure cubique primitive formée par les atomes de cuivre, de paramètre de maille 5,95, dont le centre est occupé alternativement par les atomes de manganèse et d'aluminium. Ce matériau remarquable et ses équivalents, qui comprennent maintenant une vaste collection de plus de 3000 composés, sont connus sous le nom d'alliages Heusler de formule chimique générale X_2YZ , où les atomes X et Y sont les éléments de transition, tandis que Z est un semi conducteur ou un métal non magnétique. En fonction de leur composition chimique, les alliages Heusler sont classés en deux familles : les Heusler complet (Full Heusler) de formule chimique X_2YZ et les semi-Heusler (Half-Heusler) ternaire ou quaternaire de formule chimique XYZ ou $\text{XX}'\text{YZ}$. Pour de nombreux composés Heusler, leurs propriétés peuvent être prédites simplement en comptant le nombre d'électrons de valence [4]. Par exemple, les Heusler non-magnétiques composés de 27 électrons de valence sont supraconducteurs. Aussi, il a été prouvé que les propriétés magnétiques des Heusler sont fortement dépendantes de la structure cristalline (l'arrangement des atomes entre eux). La Figure 1.1. donne la répartition des combinaisons possibles d'éléments composants les alliages Heuslers.

H																	He
Li	Be	Composés Heusler X_2YZ										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra																
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

Figure 1.1: Répartition des éléments composants les alliages Heuslers [8].

1.2 Alliages Heusler

Les alliages Heusler sont classés principalement en deux catégories en fonction de leur composition chimique, ou on distingue la famille des demi-Heusler (Half-Heusler) avec une stœchiométrie 1:1:1 représentée par la formule chimique XYZ et les alliages Heusler complets (Full-Heuslers) représentée par X_2YZ avec une stœchiométrie 2:1:1. Lorsque X, Y ou Z est partiellement substitué par un autre élément du groupe 3d ou III-V, il en résulte les alliages souvent appelés alliages quaternaires à stœchiométrie 1:1:1:1 ($XX'YZ$). Les éléments X, 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 électronégatif comme le Ge, Sn, Sb.

1.2.1. Les alliages demi-Heusler (XYZ) (Half- Heusler)

Définies par la formule chimique XYZ; les alliages demi-heusler cristallisent dans la structure cubique non-Centro symétrique de type C1b (groupe de l'espace n°216 (F-43m). Cette structure se compose de trois sous-réseaux cubique a faces centrées interpénétrant et remplis, dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z. selon les position de Wyckoff suivantes; 4a (0,0,0), 4b (1/2,2,1/2), et 4c (1/4,1/4,1/4).

1.2.2. Les alliages Heusler (Full-Heusler) X_2YZ :

Les alliages Full-Heusler X_2YZ se cristallisent généralement dans la structure cubique régulière $L2_1$ (Cu_2MnAl comme prototype) avec le groupe d'espace $Fm3m$ n°225. Les deux atomes X occupent la position 8c (1/4, 1/4, 1/4), tandis que les positions 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2) sont occupées par les atomes Y et Z.

Si le numéro atomique de l'élément Y est supérieur à celui de l'élément X, la structure cubique inverse de type- Hg_2CuTi désignée par Axes observée. Le groupe d'espace de cette structure est $F43m$ n° 216 [6]. Les atomes X sont placés sur les positions 4a (0, 0, 0) et 3d (3/4, 3/4, 3/4) alors que les atomes Y et Z sont situés à 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4) respectivement.

1.2.3. Les alliages Heusler quaternaire $X'XYZ$:

La classe des alliages Heusler quaternaire, a attiré une attention considérable pour l'application dans des dispositifs spintroniques [7]. Cette famille présente le prototype $LiMgPdSn$ (groupe d'espace n°216 ; $F43m$).

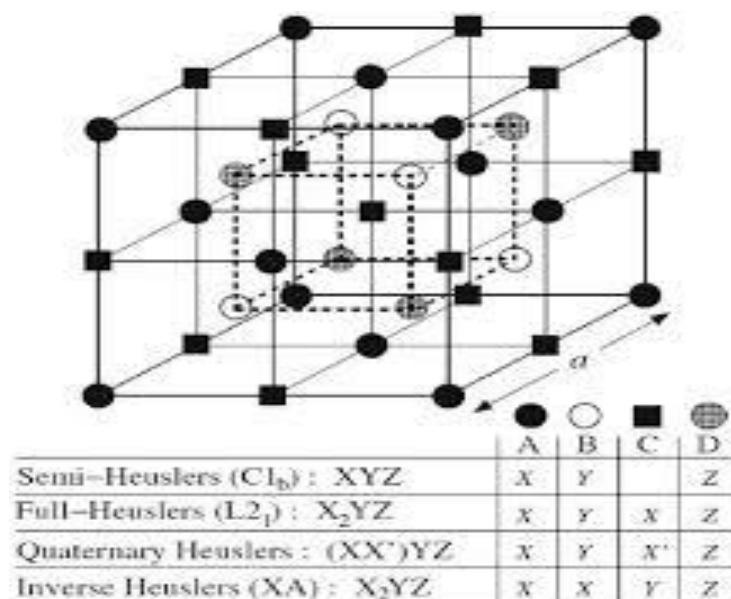
Il existe trois arrangements d'atomes différents possibles [8]. Le tableau 1.1 indique les positions des atomes pour les trois configurations possibles pour les alliages Heusler quaternaire $XX'YZ$.

Tableau 1.1: Les trois arrangements possibles des alliages Heuslers quaternaires

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

1.2.4. Ferromagnétisme demi-métalique

Actuellement les progrès technologiques et industriels dans différents domaines dépendent fortement de l'avancement de la recherche dans le domaine des matériaux magnétiques. Parmi ces matériaux les demi-métaux ferromagnétiques qui ont attiré l'attention pour leurs applications potentielles en spintronique.

**La Figure 1.2:** Représentation des différentes structures des alliages Heusler [8]

Un matériau non ferromagnétique, tel que silicium (Si) par exemple, a une dégénérescence de spin dans ces états d'énergie, c'est-à-dire que les énergies sont indépendantes du spin et que l'occupation des états de spin-up ($\uparrow$) et de spin-down ($\downarrow$) est égale, conduisant à une polarisation de spin nette nulle. Dans un métal ferromagnétique, tel que Fe, cette dégénérescence est rompue et des

états d'une direction de spin (direction "majoritaire") sont plus occupés que l'autre (direction "minoritaire"), conduisant à une polarisation de spin non nulle et à des propriétés ferromagnétiques. La polarisation de spin est définie par:

$$P = \frac{d \uparrow - d \downarrow}{d \uparrow + d \downarrow} \quad (1-1)$$

Où $d \uparrow$ et $d \downarrow$ sont les densités d'états (DOS) de spin up et spin down au niveau de Fermi E_F , respectivement.

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par Groot et al au début des années 1980 qui s'intéresse au calcul de la structure de bandes pour l'alliage demi-Heusler NiMnSb [10], seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (« up » ou « down ») ont le caractère métallique, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant ou celui d'un semi-conducteur. Bien que les demi-métaux soient ferromagnétiques, par contre la plupart des substances ferromagnétiques ne sont pas des demi-métaux.

L'ajout du degré de liberté de spin aux dispositifs électroniques conventionnels à base de semi-conducteurs présente plusieurs avantages tels que la non-volatilité, une vitesse de traitement des données accrue, une consommation d'énergie électrique et des densités d'intégration accrues.

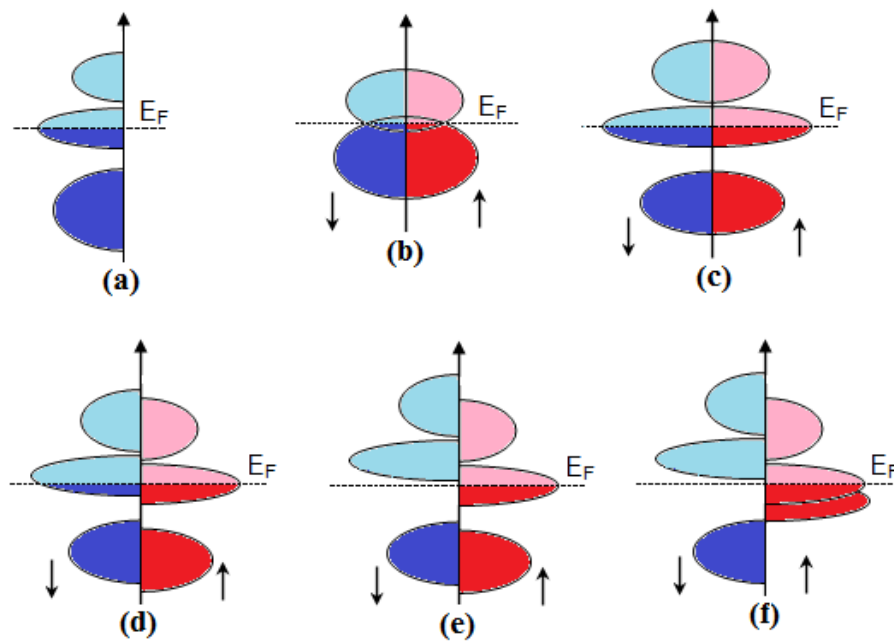


Figure 1.3: Illustration schématique de la densité d'états pour: (a) un métal, (b) un semi-métal, (c) un métal (spin polarisé), (d) un composé ferromagnétique, (e) un composé ferromagnétique demi-métalliques, et (f) un composé ferrimagnétique demi-métallique (↑) Spin majoritaire, (↓) Spin minoritaire. [10]

Jusqu'à présent, trois classes principales de matériaux demi-métaux ferromagnétiques ont été trouvées par théorie et/ou expérience avec des structures cristallines distinctes. Ce sont les alliages Heusler [11,12], tels que Co_2CrAl ; les oxydes tels que CrO_2 [13] ; et ceux ayant la structure Zinc Blende (par exemple, CrAs) [14,15] ou la structure en diamant [16].

Les alliages Heusler, en particulier les Heusler ferromagnétique, sont identifiés comme des matériaux multifonctionnels et attirent une considérable de nos jours.

Outre la nature ferromagnétique semi-métallique (HMF), les propriétés multifonctionnelles comprennent l'effet de mémoire de forme FM, la déformation induite par le champ, l'effet magnétocalorique géant, la magnétorésistance géante (GMR) et l'effet Hall anormal. Ces dernières

propriétés sont étroitement associées à la transition martensitique, qui est une transition magnéto structurale du premier ordre.

1.3 Les applications

Tout d'abord commencer en 1988, année de la découverte de la magnétorésistance par les équipes d'Albert Fert et de Peter Grunberg [17], et pour laquelle le prix Nobel de physique 2007 leur a été attribué. Cet effet était observé dans une structure composée des multicouches ferromagnétique 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 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 [18], a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60[19].

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 Resistance) et l'écriture des mémoires magnétiques (MRAM: Magnetoresistive Random Access Memoires) dans nos ordinateurs.

Conclusion

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

Références

- [1] A. Kellou, N. E. Fenineche, T. Grosdidier, H. Aourag, C. Coddet, Journal of applied physics, 94, No5, (2003), p169.
- [2] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) , p220.
- [3] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, Proc Roy Soc A 144 (1934), p340.
- [4] C.Felser, G.H Fecher, B. Balke, Angew Chem Int Ed 46 (2007), p668.
- [5] P.G. Van Engen, K.H. J. Bushow, R Jongebreuer, M. Ermna, Appl Phys Lett 42 (1983), p202.
- [6] H. ABBASSA , « Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des Alliages d'Heusler », Université de Mostaganem, Thèse de doctorat (2015), p189.
- [7] Yan, P.L, et al. The structural, electronic, magnetic and mechanical properties of quaternary Heusler alloys ZrTiCrZ (Z= Al, Ga, In,Si, Ge, Sn): a first-principles study. Journal of physics D: Applied Physics, 2016. 49 (25) : p255002.
- [8] Ma, J. et al. New Half-Metallic Materials: FeRuCrP and Fe RhCrP Quaternary Heusler Compounds. Materials, 2017. 10(12): p1367.
- [9] Chaddov, S. et al, Tunable multifunction topological insulators in ternary Heusler compound. Nature materials, 2010. 9(7): p541.
- [10] Watanabe, K. Magnetic Properties of Clb-Type Mn Base Compounds. Transactions of the Japan Institute of Metals, 1976. 17(4): p220-226.
- [11] Groot, R. A, Mueller, F. Engen, P. and Buschow, K. (1983). New class of materials: Half-metallicferromagnets, Phys. Rev. Lett. 50, p2024.

- [12] Galanakis, I. (2002b). Surface properties of the half- and full-Heusler alloys, J. Phys. Condens. Mat. 14, p. 6329.
- [13] Schwarz, K. (1986). CrO₂ predicted as a half-metallic ferromagnet, J. Phys. F: Met. Phys. 16, p L211.
- [14] Akinaga, H. Manago, T. and Shirai, M. (2000a). Material design of half-metallic zinc-blende CrAs and the synthesis molecular-beam epitaxy, Jpn. Phys. Lett. 39 , p L1118.
- [15] Pask, J. E, Yang, L. H. Fong, C. Y. Pickett, W. E. and Dag, S. (2003). Six low-strain zinc-blende half metals: An ab initio investigation, Phys. Rev. B 67, p 224420.
- [16] Qian, M. C, Fong, C. Y. Liu, K. Pickett, W. E, Pask, J. E. and Yang, L. H. (2006a). Half-metallic digital ferromagnetic heterostructure composed of a δ -doped layer of Mn in Si, Phys. Rev. 96, p 027211.
- [17] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. Brodsky, H. Sowers, Phys Rev Lett 57 (1986), p 2442.
- [18] N. F. Mott, Proc Roy. Soc. A153 (1936), p 699.
- [19] B. Loegel, F. Gautier, J. phys. Chem. Sol. 32 (1971), p 2723.
- [20] A. Barthélémy, A. Fert, F. Petroff, «Giant Magnetoresistance in Magnetic Multilayers», Handbook of Magnetic Materials, 12, p 1, Elsevier, (1999).
- [21] C. Felser, G. H. Fecher, B. Balk, Angew. Chem. 2007, 119, 680; Angew. Chem. Int. Ed, 46 (2007), p 668.

Chapitre 2

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

2.1. introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique.

Le problème qui se pose dans cette étude est la résolution de l'équation de Schrödinger qui définit le système de chaque matériau ce qu'on appelle le système à plusieurs corps ou N corps qui est impossible à résoudre analytiquement l'équation de Schrödinger peut ensuite être simplifiée grâce à l'approximation de Born Oppenheimer (BO) qui découple le mouvement des électrons des noyaux.

Une deuxième approche en ce sens a été développée en 1928 par Douglas Hartree. Il proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes. La méthode de champ auto-cohérent (self consistent Field) était née par la suite.

En 1930 John Slater et Vladimir Fock introduiraient le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde (développé par Wolfgang Pauli) dans la méthode Hartree. La méthode Hartree-Fock n'est devenue réellement utilisée qu'à partir des années cinquante, avec l'invention de l'ordinateur, qui a permis d'élargir largement les possibilités d'applications. Malheureusement, l'approximation Hartree-Fock est insuffisante pour permettre un calcul précis des Propriétés [1].

Ensuite une nouvelle théorie a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham qui est la théorie de la fonctionnelle de densité électronique (DFT). Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono corps (ou, à la rigueur, bicorps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité

électronique. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme par exemple l'énergie.

Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul de l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons.

2.2. L'équation de Schrödinger

La structure géométrique, les modes de vibration ainsi que d'autres observables décrivent de la structure électronique du système étudié à « N électrons » et « M noyaux ». La mécanique classique reste insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette structure électronique se déduit de l'équation de Schrödinger multi-électronique indépendante du temps :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Avec :

$\hat{H}$: L'opérateur Hamiltonien.

Ψ : La fonction d'onde du système.

E : Son propre énergie.

En réalité, la simplicité de cette formulation cache plusieurs problèmes pour ce fait plusieurs approximations ont été développés [2]. Nous détaillons certaines d'entre elles au cours des paragraphes suivants, en particulier la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique.

L'Hamiltonien du système s'écrit:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{N-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (2.2)$$

$$\hat{T}_N = - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \quad \text{Energie cinétique totale des noyaux}$$

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \quad \text{Energie cinétique totale des électrons}$$

$$\hat{V}_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad \text{Energie potentielle d'attraction entre les noyaux}$$

$$\hat{V}_{N-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_I}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad \text{Energie potentielle d'attraction noyaux-électrons}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{Energie potentielle d'attraction entre les électrons}$$

e : est la charge de l'électron.

M_I : est la masse du noyau.

m_e : est la masse de l'électron.

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h : est étant la constante de Planck.

$|\vec{R}_I - \vec{R}_J|$: est la distance noyau-noyau

$|\vec{r}_i - \vec{R}_j|$: est la distance noyau-électron

$|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$: est la distance électron-électron

La résolution de l'équation de Schrödinger nous permet d'obtenir toutes les informations sur le système qui sont compris dans sa fonction d'onde [3]. La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (2-1) n'est possible que pour les systèmes hydrogénites. Vu le grand nombre de variables, ce problème est connu en physique théorique sous le nom problème à plusieurs corps, et c'est impossible à résoudre cette équation et nous devons donc passer par des approximations.

2.3. Méthode pour la résolution de l'équation de Schrödinger

2.3.1 Approximation de Born Oppenheimer

Les considérations faites dans cette approximation sont que la masse des électrons étant extrêmement petite devant celle des noyaux. La vitesse de ces derniers va être très faible devant celle des électrons. Les fréquences caractéristique des électrons et des noyaux diffèrent donc largement, ce qui permet de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux et de calculer en deux temps leurs contribution aux diverses quantités caractéristique du système. L'approximation de Born Oppenheimer ou approximation adiabatique nous permet donc à écrire la fonction d'onde comme le produit d'une fonction d'onde ionique et d'une fonction d'onde électronique.

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \varphi_N(\vec{R}) \Psi_e(\vec{R}, \vec{r}) \quad (2-3)$$

où φ_N est la fonction d'onde des noyaux figés de position $\vec{R}_I$. Ψ_e est la fonction d'onde électronique dépend des coordonnées électroniques $\vec{r}_i$ et paramétriquement des coordonnées nucléaires $\vec{R}_I$ [4].

Cette approche conduit à diviser l'équation de Schrödinger en deux équations, la première décrit les propriétés des noyaux et la deuxième décrivant les propriétés électroniques du système.

Cette approximation a réduit le degré de complexité, mais la résolution de cette équation reste encore difficile à résoudre car pour un système à N électrons elle dépend de $3N$ coordonnées d'espace et de coordonnées de spin. D'autres approximations doivent donc être faites pour les interactions électroniques.

2.3.2 Approximation de Hartree et de Hartree-Fock

Même avec les positions des noyaux maintenus fixes, le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger reste insoluble car trop de degrés de liberté sont impliqués.

L'une des approximations est celle introduite par Hartree en 1928 ignorant l'antisymétrie de la fonction d'onde. Les électrons sont considérés comme indépendants, et chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons.

Cette méthode consiste à écrire la fonction multiélectronique comme le produit de fonctions d'ondes mono-électroniques

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_i(\vec{r}_i) \quad (2-4)$$

Cependant, les solutions de ce problème ne vérifient pas le principe de Pauli qui stipule que, comme les électrons sont des « fermions », la fonction d'onde doit changer de signe si nous échangeons les variables de deux électrons, ce principe est équivalent à la déclaration que deux électrons ne peuvent pas occuper le même état électronique [5].

Contrairement à l'approche précédente, dans l'approximation de Hartree et Fock le principe de Pauli est respecté. Ici, on suppose que la fonction d'onde peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater qui s'écrit: [5,6].

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) & \cdots & \varphi_1(\vec{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(\vec{r}_1) & \cdots & \varphi_N(\vec{r}_N) \end{bmatrix} \quad (2-5)$$

De la forme déterminantale de la fonction d'onde découle un nouveau potentiel. Le calcul reste toujours très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de la densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

2.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

L'approche de la DFT (Density Functional Theory) 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 $\rho(\vec{r})$. Pour un système de N électrons, $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité électronique au point de l'espace $\vec{r}$ [7].

La DFT est basée sur deux théorèmes fondamentaux introduits par Hohenberg et Kohn et ensuite étendus par Kohn et Sham [8,9].

2.4.1 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 $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ tel que celui induit par les noyaux. Ces théorèmes sont les suivants [10].

Théorème 1: « Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ est uniquement déterminé, à constante près, par densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$ »

Théorème 2: « L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique, $E = E[\rho(\vec{r})]$, et le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho(r) = \rho_0(\vec{r})$ (principe variationnel). les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi des fonctions de cette densité électronique de l'état fondamental ».

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (2-6)$$

ρ_0 : La densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho](\vec{r}) = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) dr^3 \quad (2-7)$$

La fonctionnelle $F[\rho]$ est valable pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho]$ est connue, alors il est facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Mais malheureusement, les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent aucune indication concernant la forme de $F[\rho]$ [11]. Il est alors nécessaire de trouver des approximations suffisamment permettant de traiter ce problème [12].

2.4.2. Les équations de Kohn et Sham

Le choix de Kohn et Sham [13] référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger mono électroniques.

Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes les équations de Kohn et Sham, la première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons.

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (2-8)$$

Où : $\phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base

C_{ij} sont les coefficients de développement.

La résolution des équation de Kohn et Sham déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

Sa résolution pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent.

2.5. Fonctionnelles utilisées en DFT

2.5.1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'idée de la LDA [14] est de considérer l'énergie d'échange et de corrélation comme une quantité locale, définie en un point $\vec{r}$, dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point r . Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(\vec{r})$, il sera associé un potentiel d'échange et de corrélation comparable à celui d'un gaz d'électrons de même densité $\rho(\vec{r})$. L'énergie d'échange et de corrélation totale E_{xc} s'exprime alors en fonction de l'énergie d'échange-corrélation par particule de ε_{xc}^{LDA} la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3 \vec{r} \quad (2-9)$$

Avec :

ε_{XC}^{LDA} : est l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons :

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho] = \varepsilon_X^{LDA}[\rho] + \varepsilon_C^{LDA}[\rho] \quad (2-10)$$

Et le potentiel d'échange-corrélation s'écrit par l'expression suivante :

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_X^{LDA}[\rho])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (2-11)$$

Cette méthode permet d'obtenir l'énergie d'échange-corrélation en divisant le matériau en de petits volumes ayant densité électronique constante. De ce fait la LDA se révèle très performante pour des systèmes dont la densité varie peu ou lentement. Mais les résultats sont moins bons pour systèmes où la densité électronique est moins homogène, Dans ce cas il est nécessaire de développer d'autre approximation telles que la GGA.

2.5.2.Approximation du gradient généralisé(GGA)

Dans le cadre de la GGA[15], 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 :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}] d^3 \vec{r} \quad (2-12)$$

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 que la LDA. Toutefois, les largeurs de bandes pour les isolants et les semi-conducteurs restent trop faibles.

2.6. Résolution des équations de Kohn-Sham par une méthode d'ondes planes

Une fois les fonctionnelles d'échange et corrélation sont connues, il est théoriquement possible de résoudre les équations de Kohn et Sham. Cependant la résolution d'un système constitué d'un nombre infini de noyaux ou d'ions, est loin d'être évident.

Il est donc indispensable de faire appel à des méthodes numériques complexes. La résolution des équations de Kohn et Sham se fait par plusieurs méthodes numériques. En effet, diverses méthodes sont utilisées pour déterminer la structure électronique des solides. Ces dernières années, les chercheurs ajustés sur l'expérience. Ces méthodes sont dites de premiers principes car leurs calculs sont faits à partir des premières informations qu'on a sur les interactions entre les électrons et les noyaux des atomes qui constituent le solide. Parmi ces méthodes on trouve la LCAO [16], OPW [18], APW[17]...etc. Les méthodes qui ont permis de gagner beaucoup de temps de calcul, sont les méthodes linéarisées de Andersen[18] : Ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO). La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen[19].

2.7. La méthode APW

En 1937, Slater [20] a présenté la méthode des ondes planes augmentées qui se base sur l'idée principale suivante : «le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaires à ceux d'un atome isolé». D'où on peut tirer les deux conclusions suivantes :

Le potentiel et les fonctions d'ondes présentent une symétrie sphérique et ils varient fortement au voisinage du noyau. Entre les atomes, c'est-à-dire loin du noyau, le potentiel et les fonctions d'ondes peuvent être considérées comme étant lisses (approximation muffin tin). En conséquence, l'espace est divisé en deux régions distinctes : des sphères centrées sur les sites atomiques de rayons R_{MT} et une région interstitielle (figure 2.1). De ce fait, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : des solutions radiales de l'équation de Schrödinger dans la sphère de rayon R_{MT} et des ondes planes dans la région interstitielle.

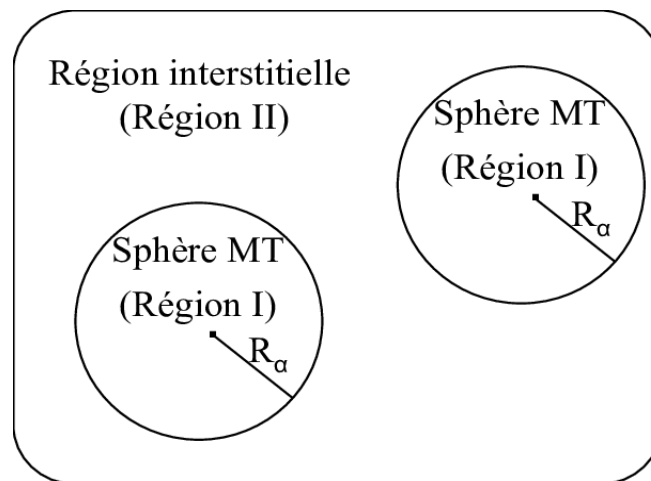


Figure 2.1 : Partition de l'espace selon la méthode APW [20].

Différentes selon la région considérée : des solutions radiales de l'équation de Schrödinger dans la sphère de rayon R_{MT} et des ondes planes dans la région interstitielle.

D'après l'approximation muffin-tin, la fonction d'onde (r) est de la forme :

$$\begin{aligned}\varphi(\vec{r}) &= \sum_{l,m} A_{l,m} U_{lm}(\vec{r}) \text{ à l'intérieur de la sphère } R_{MT} \\ \varphi(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} \text{ hors de la sphère } R_{MT}\end{aligned}\quad (2-13)$$

où Ω est le volume de la cellule unitaire, $A_{l,m}$ et C_G sont des coefficients de développement. $Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques et U_l la solution régulière de l'équation de Schrodinger pour la partie radiale qui est donnée par :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (2-14)$$

$V(r)$: est la composante sphérique du potentiel dans la sphère (potentiel Muffin-Tin) et E_l est l'énergie de linéarisation. Les fonction radiales définies par cette équation sont orthogonales tout état propre du cœur de la sphère. L'orthogonalité de ces fonctions disparaît à la limite de la sphère [21] comme c'est montré dans l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (2-15)$$

Telles que U_1 et U_2 des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement est construit par intégration par parties de cette équation. Slater considère que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant, c'est-à-dire dans la région interstitielle, tandis que les fonctions radiales sont des solution dans le cas d'un potentiel sphérique lorsque E_1 est une valeur propre. Cette approximation est très satisfaisante pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, mais non applicable pour les

matériaux asymétriques. Pour assurer la continuité de la fonction à la surface de la sphère MT, les coefficients A_l , doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes de la région interstitielle. Ces coefficients sont ainsi exprimés de la façon suivante :

$$A_{l,m} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_1(R_{MT})} \sum_G C_G j_l |K + G|(R_{MT}) Y_{l,m}^*(K + G) \quad (2-16)$$

L'origine est prise au centre de la sphère de rayon R_{MT} , et ainsi les coefficients sont exprimés en fonction des coefficients des ondes planes C_G . les paramètres d'énergie E_1 sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger pour les énergies E_1 seulement. En conséquence, l'énergie E_1 doit être égale à celle de la bande d'indice G , ce qui signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie. Le problème de la méthode APW est qu'on trouve dans le dénominateur de la fonction (R_{MT}) le paramètre E_1 qui peut prendre la valeur zéro à la surface de la sphère MT, entraînant ainsi une séparation entre les fonctions radiales et les fonctions d'onde plane. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, les plus répandues sont celles de Koelling et Andersen [21]. La modification d'Andersen consiste à représenter les fonctions d'ondes à l'intérieur de sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales (r) et de leurs dérivées par rapport à l'énergie E_1 , soit donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

2.8. La méthode des ondes planes augmentées linéarisée (FP-LAPW)

Les méthodes LAPW sont une amélioration des méthodes APW. Les fonctions de base utilisées dans la région interstitielle sont toujours des ondes planes, mais cette fois-ci, les fonctions de base à l'intérieur des sphères sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales et de leurs dérivées par rapport à l'énergie, multipliées par les harmoniques sphériques $Y_{lm}(r)$. les fonctions sont définies exactement comme dans la méthode APW les fonctions sont définies exactement comme dans la méthode APW et les fonctions doivent satisfaire l'équation suivante [22] :

$$-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l r U_l(r) = r U_l(r) \quad (2-17)$$

La fonction d'onde s'écrit ainsi :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l(r)] Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{K} + \vec{G})\vec{r}} & r > r_0 \end{cases} \quad (2-18)$$

où :

A_{lm} sont des coefficients correspondant à la fonction $U_l(r)$.

B_{lm} sont des coefficients correspondant à la fonction $U_l(r)$.

Par conséquent, la fonction $U_l(r)$, peut être développée en fonction de sa dérivée $U_l(r)$, et l'énergie E_l :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)U_l(E_l, r) + O(E - E_l)^2 \quad (2-19)$$

La méthode APW reproduit correctement les fonctions d'onde. Le passage vers la méthode LAPW introduit des erreurs de l'ordre de $(E - E_l)^2$ sur la fonction d'onde et des erreurs de l'ordre de $(E - E_l)^4$ sur l'énergie de bande. Les ondes planes linéairement augmentées LAPW forment une bonne base et tous les bandes de valence peut être traité dans une seule fenetre d'énergie. [23]

2.9. Code de calculs Wien2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN [23], un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz, et leurs collaborateurs. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques, les molécules ainsi que le gradient du champ électrique. Il existe plusieurs versions du code WIEN97, qui ont été amélioré pour donner le code WIEN2K. les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN2K peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

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

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

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

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

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

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

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

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

LAPW1 : permet de calculer les bandes de valence, 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 (de départ, de valence et du cœur).

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

Références

- [1] T.Belaroussi. Etude des propriétés optoélectroniques et thermiques des anti-pérovskites, Université de USTO-MB, Thèse de doctorat (2011), p1289.
- [2] J.M.Thijssen, Delft University of Technology, computational Physics, Cambridge press (1999), p795.
- [3] Schrodinger, E, An adulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. Physical review,1926.28(6):p1049.
- [4] De Vito, D.A., Modélisation de réaction chimique par méthodes de chimie quantique : adsorption du méthanol sur surface de γ -alumine : échange de molécules d'eau dans des complexes hexaaquo de rhodium, 2003, p8795, University of Geneva.
- [5] Kiréev,P., La physique de semiconducteurs.2^e édition, édition Mir,1975,Moscou.
- [6] Fock, V., Naherungsmethode zur losung de quantemechanischen Mehrkorperproblems. zeitschrift fur Physik,1930.61(1-2) :p.126-148.
- [7]W. Kohn et L.J Sham, Phys.Rev.140,A1113(1965),p153.
- [8] L.H.Thomas,Proc. Cambrige Philos.soc.23.542(1927),253.
- [9] E. Fermi,Z Phys. Rev.53 (1951), p758.
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn, phys.136,B(1964),p864.
- [11] W. Kohn ,L.J. Sham,Phys.Rev.140, A(1965), p1133.
- [12] R.Arras, «Structure électroique au voisinage des defaults de la magnétite et des interfaces Fe 304/MgO(001)», université Toulouse -Paul Sabatier, Thèse de Doctorat, (2010), p326.
- [13] BENYETTOU, S, calcul de premier principe de quelques propriétés physique de quelques alliages semi-conducteurs, 2016, Université Mohamed khider, Bisskra.
- [14] Kohn, W. and L.J.Shm, Self-consistent Equation Including Exchange and Correlation Effects. Physical Review,1965.140(4A):p.A1133- A1138.

- [15] Perdew, J.P. and Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximation for many-electron systems. *Physical Review B* 1981. 23(10): p.5048-5079.
- [16] Bloch, F.F. Bloch, Z. Phys., 1928. 52.555(1928).555.
- [17] Herring, C., A new method for calculating Wave functions in crystals. *Physical review*, 1940. 57(12): p.1169.
- [18] Slater, J.C., Wave function in a periodic potential. *Physical review*, 1937. 51(10) p.846.
- [19] Andersen, O.K., OK Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060(1975). *Phys. Rev. B*, 1975. 12: p.3060.
- [20] Slater, J.C., Wave functions in a periodic potential. *Physical review*, 1937. 51(10): p.846.
- [21] Slater, J., Energy band calculation by the augmented wave method, in *Advances in quantum chemistry* 1964, Elsevier. p.35-58.
- [22] F. Tran and P. Blaha, *phys Rev. Lett* 102.226401(2009).
- [23] Emilie. BRUYER, Propriétés structurales, électroniques et ferroélectriques de systèmes Ln_2Ti (Ln = lanthanides) et d'hétérostructures $\text{SrTiO}_3/\text{BiFeO}_3$? Thèse de doctorat, UNIVERSITÉ D'ARTOIS. D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991). *Phys. Rev. B*, 1991. 43 : p.6388.
- [24] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen. D. Kvasnicka. J. Luitz. WIEN2K. *Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals PROGRAM FOR calculating Crystal Properties User's Guide*, 2001.

Chapitre

Résultats et discussions

3.1. Introduction

Au cours de ce chapitre nous allons étudier les propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité) et les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle) ainsi que les propriétés magnétiques et mécaniques des alliages de Heusler TaZnCoFe.

3.2. Détails de calculs

Les résultats des calculs donnés dans cette partie sont obtenus par le code WIEN2k basé sur la Théorie de la fonctionnelle de la Densité (DFT). Ce code est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [1,2]. Pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé l'approximation (CGA) de Perdew, Buerk et Ernzerhof.

Les fonctions de base, les densités électroniques, ainsi que les potentiels sont développés en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans les sphères atomiques, et en série de Fourier dans les régions interstitielles.

Le paramètre $R_{MT} \times K_{max}$ est choisi égale à 9, où R_{MT} est le plus petit rayon muffin-tin de la sphère MT et bk_{max} le module maximal de vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin est réalisée avec 3000 k-points basés sur un maillage de $14 \times 14 \times 14$. Les valeurs des rayons R_{MT} utilisées sont 2.3, 2.4, 2.3, et 2.2 u.a pour Ta, Zn, Co et Fe respectivement.

Le processus des itération self-consistant est répété jusqu'à une énergie de convergence inférieure ou égale à la valeur de $10^{-4} R_Y$, l'énergie de séparation des états de cœur et des états de valence est prise égale à $-6.0 R_Y$.

3.3. Propriétés structurales

Dans un calcul de premiers principes (ab-initio), l'étape la plus importante est de déterminer les propriétés structurales d'un système donné dans son état fondamental, qui vers la suite vont nous permettre de connaître d'autres propriétés physiques importantes.

Les alliages Heusler quaternaires ont une structure chimique $XX'YZ$ avec la stoechiométrie de 1:1:1:1, où X, X' et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe principal. Ces composés cristallisent dans la structure cristalline de LiMgPdSn avec le groupe d'espace $F43m$. L'alliage Heusler quaternaire TaZnCoFe peut avoir trois types différents de structures.

	$4a(0,0,0)$	$4c\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$	$4b\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	$4d\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)$
Type I	Co	Zn	Ta	Fe
Type II	Co	Ta	Zn	Fe
Type III	Zn	Co	Ta	Fe

Tableau 3.1 Différents types de la structure pour le composé heusler TaZnCoFe

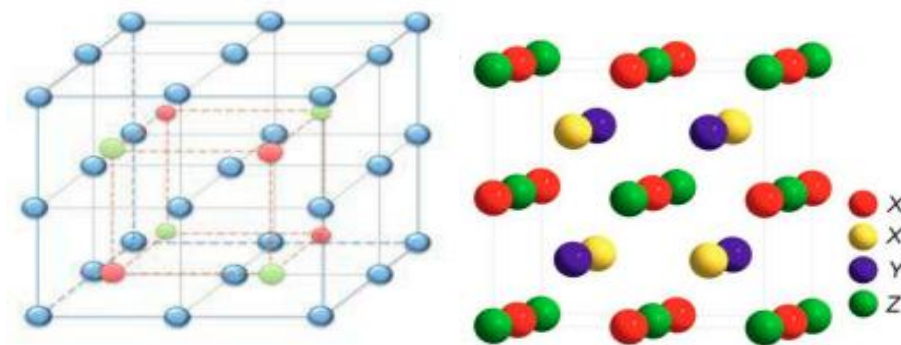


Figure.3.1 : Structure cristalline de l'alliage Heusler quaternaire TaZnCoFe

Tableau .III.1 : Les paramètres de calculs initiaux de TaZnCoFe utilisés dans le calcul des propriétés structurales.

Groupe de symétrie spatiale	Pm3m			TaZnCoFe
Paramètre du réseau « a »	5.871Å			
Espèce atomique	Ta	Zn	Co	Fe
Positions atomiques	(0,0,0)	(½, ½, ½)	(¼, ¼, ¼)	(¾, ¾, ¾)
Rayons muffin-tin (en u.a)	2.3	2.4	2.3	2.2
Configurations électroniques	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² .	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	[Ar] 3d ⁶ 4s ²

3.3.1. Energie totale et paramètres de maille

Afin d'obtenir la structure de l'état fondamental de nos alliages et l'état magnétique favorable, nous avons effectué des calculs d'énergie totale en fonction du volume pour les trois différents types de structures possibles pour les phases non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM). La variation de l'énergie totale en fonction du volume, est ajustée à l'équation d'état de Murnaghan [4] :

$$E(v) = E_0(V) + \frac{9B_0V_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^{\frac{2}{3}} \right\} \quad (3-1)$$

où $E(V)$ représente l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire V , et V_0 le volume de la maille primitive à une pression nulle, B et B' sont le module de compressibilité et sa dérivée, respectivement. Le module de compressibilité est déterminé par l'équation :

$$B = V \frac{\partial E^2}{\partial V^2} \quad (3-2)$$

Figure 3.2 : représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage TaZnCoFe.

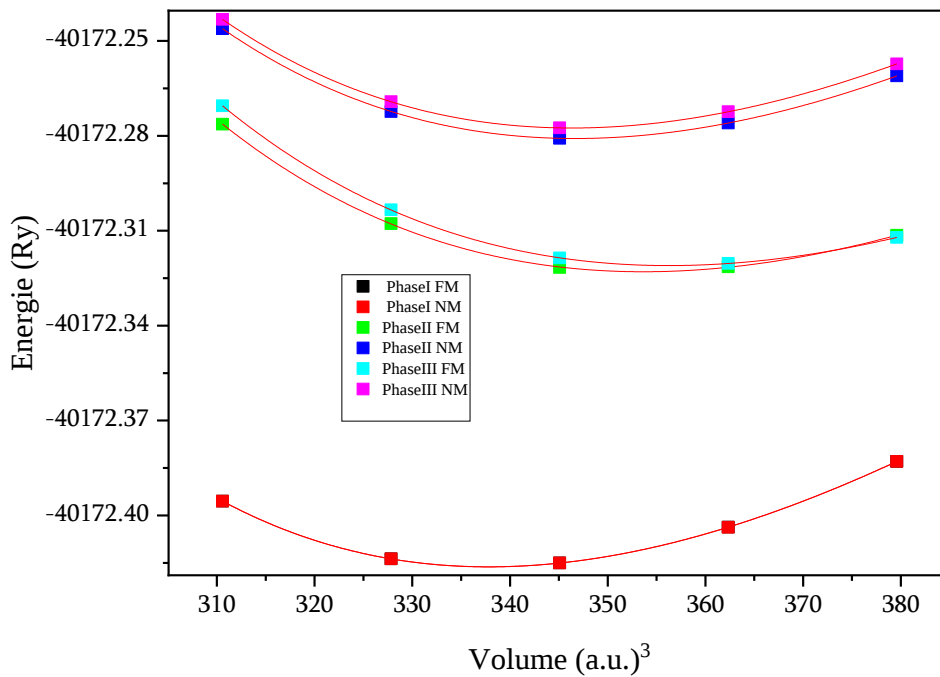


Figure 3.2 : Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage TaZnCoFe

Cette figure montre bien que notre alliage est plus stable dans la phase ferromagnétique de type **I**. les paramètres d'équilibres tels que la constante du réseau a , le volume V_0 , le module de compressibilité B et sa première dérivé B' qui correspond à l'état d'équilibre sont groupés dans le tableau 3.2. Les valeurs du paramètres de maille obtenues pour la structure Y-type (**I**) sont en bon accord avec les résultats trouvés dans la littérature.

Afin de déterminer la stabilité thermodynamique et estimer la possibilité de synthétiser ces alliages, l'enthalpie de formation peut être calculée en utilisant la relation suivante :

$$E_f = E_{Total}^{TaZnCoFe} - (E_{Ta}^{bulk} + E_{Zn}^{bulk} + E_{Zn}^{bulk} + E_{Zn}^{bulk}) \quad (3-3)$$

où $E_{Total}^{TaZnCoFe}$ est l'énergie totale à l'équilibre du composé étudié sous leur constante de réseau à l'équilibre, E_{Ta}^{bulk} , E_{Zn}^{bulk} , E_{Zn}^{bulk} et E_{Zn}^{bulk} .

Les énergies de formation calculées pour les deux composés sont répertoriées dans le tableau 3.2, les résultats illustrent que nos composés sont susceptibles d'être synthétisés expérimentalement en raison de l'énergie de formation négative.

En revanche, l'énergie de cohésion E_C pour chaque composé quaternaire Heusler TaZnCoFe a été calculée selon la formule suivante :

$$E_C = (E_{Ta}^{iso} + E_{Zn}^{iso} + E_{Co}^{iso} + E_{Fe}^{iso}) - E_{Total}^{TaZnCoFe} \quad (3-4)$$

$E_{Total}^{TaZnCoFe}$ est l'énergie totale d'équilibre du composé TaZnCoFe,

E_{Ta}^{iso} , E_{Zn}^{iso} , E_{Co}^{iso} et E_{Fe}^{iso} sont les énergies totales des atomes isolés. Les valeurs des énergies de cohésion E_C sont supérieures à 20 eV, ce qui indique que le composé TaZnCoFe est stable.

Tableau 3.2. Paramètre de maille a_0 (Å), le module de compressibilité B (GPa), sa dérivée B' , de l'alliage TaZnCoFe

	NM
a_0	5.8504 Å
E_0	-40172.416262 (Ry)
B	236.9332 (GPa)
B'	4.7049

3.4. Propriétés élastiques

Le matériau considéré peut ne pas stable dans la structure proposée, alors qu'il existe une autre structure dans laquelle il est stable. L'étude des propriétés élastiques et mécaniques est un outil indispensable pour la vérification de la stabilité de tel matériau à telle structure. Les propriétés élastique donnent une information importante sur les caractéristiques des liaisons entre plans atomiques adjacents, et le caractère anisotrope des liaisons, et aussi sur la stabilité structurale. Elles définissent les propriétés d'un matériau qui subit une contrainte, se déforme et puis revient à sa forme originale après la cessation de la contrainte. Les matériaux, qui sont l'objet de notre étude dans ce mémoire, se cristallisent dans la phase cubique. Afin de déterminer les constantes élastiques C_{ij} de cette phase nous avons utilisé le modèle de Mehl [7-9].

Dans le cas d'un cristal cubique, le nombre de modules d'élasticité peut être réduit à trois constantes indépendantes non nulles C_{11} , C_{12} , C_{44} , suite à certaines considérations de symétrie, leur détermination nécessite la disposition des trois équations à résoudre, qui sont générées par l'application de trois types différents de déformation. Le calcul des constants élastiques à partir de l'énergie totale consiste à imposer la conservation du volume de l'échantillon sous l'effet de la pression [10].

Le module $(C_{11} - C_{12})$ est calculé par le tenseur de déformation orthorhombique en volume conservé :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1 - \delta^2)} \end{pmatrix} \quad (3-5)$$

où δ est la déformation appliquée.

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

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V \delta^2 + 0[\delta^4] \quad (3-6)$$

Avec $E(0)$ est l'énergie du système prise dans l'état initial (sans contrainte) et V est le volume conservé de la maille élémentaire.

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

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (3-7)$$

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

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{pmatrix} \text{ après diagonalisation } \varepsilon = \begin{pmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{pmatrix} \quad (3-8)$$

L'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) \frac{1}{2} C_{44} V \delta^2 + 0[\delta^4] \quad (3-9)$$

Les constantes élastiques C_{ij} d'un matériau cubique doivent satisfaire les critères de stabilité suivants :

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > C_{12}, (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \text{ et } C_{12} < B < C_{11} \quad (3-10)$$

A partir des constantes élastiques on peut déterminer des propriétés élastiques très importantes telles que :

$$C_{11} > C_{12} \quad C_{12} > B > C_{11} \quad C_{11} - C_{12} > 0 \quad C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (C_{11}, C_{12}, C_{44}) > 0$$

A partir des constantes élastiques on peut déterminer des propriétés élastiques très importantes telles que :

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

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (3-11)$$

- Les modules de cisaillement G qui mesurent la résistance au mouvement du glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ce dernier [11] :

$$G = \frac{1}{5}(3C_{44} + C_{11} + C_{12}) \quad (3-12)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{11} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (3-13)$$

$$G_v = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (3-14)$$

- Le module de Young E qui mesure la résistance du solide au changement de sa longueur.

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (3-15)$$

- Le coefficient de Poisson ν qui permet de caractériser la contraction du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué [12].

$$\nu = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{3B} \right) \quad (3-16)$$

Les valeurs obtenues des constantes élastiques C_{11} , C_{12} , et C_{44} et les paramètres E , B , G , ν , A et le rapport B/G de nos composé est listée dans les Tableaux 3.3 et 3.4 D'après ces Tableaux, il est clair que les constantes élastiques sont positives et vérifient les critères de stabilité mécanique des cristaux cubiques.

$$(C_{11} - C_{12}) > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, (C_{11} + 2C_{12}) > 0$$

Par conséquent notre composé est mécaniquement stable. Dans le cas d'un cristal isotrope, la valeur du facteur d'anisotropie (A) est égale à 1. Une valeur différente de 1, qu'elle soit supérieure ou inférieure, indique que le cristal présente une anisotropie. On voit clairement que le coefficient A est supérieure de l'unité ce qui nous permet de dire que le composé est élastiquement anisotrope.

Du point de vue ductilité et fragilité, le rapport B/G est supérieur à la valeur critique 1.75 qui sépare les comportements ductile/fragile (fragile < 1.75 < ductile) ce qui classifie notre composé comme des matériaux ductiles.

De plus, le coefficient de Poisson ν peut être également utilisé pour définir la ductilité ou la fragilité du matériau. Si le coefficient de Poisson est inférieur à 0.26, le matériau sera fragile, sinon le matériau sera ductile. Pour notre composé, le coefficient de Poisson obtenu (ν) est supérieur à 0.26 ce qui confirme que ce composé est ductile.

D'un autre côté, Le coefficient de Poisson, représente le rapport entre la déformation transversale et la déformation axiale d'un matériau soumis à une contrainte. Sa valeur varie généralement entre -1 et 0,5. Lorsqu'un matériau possède des caractéristiques de liaison covalentes avec un certain caractère ionique, ses propriétés mécaniques se situent dans cet intervalle. Dans le cas de l'alliage étudié, les coefficients de Poisson calculés pour les phases cubique dépassent nettement la valeur critique de 0,25. Cela indique une importante expansion latérale, démontrant que ces phases ne sont pas sensibles aux forces non centrales.

Tableau 3.3 : Constantes élastiques C_{11} , C_{12} , et C_{44} (en GPa) et Module de compressibilité B (en GPa), la pression de Cauchy (en GPa) et le facteur d'anisotropie A du composé heusler TaZnCoFe.

TaZnCoFe	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	β	CP	A
GGA-WC	342.7212	185.4823	149.2498	237.895	0.004	36.2325	1.8983

Tableau 3.4 : Les modules de cisaillement (en GPa) de Reuss G_R , de Voigt G_v et de Hill G_H , le rapport de Pugh G_H/B , le module de Young E (en GPa) et le rapport de Poisson ν du composé heusler TaZnCoFe.

TaZnCoFe	G_R	G_v	G_H	G_H/B	E	ν
GGA-WC	109.794	120.996	115.395	0.485	298.001	0.291

Tableau 3.5 : Les vitesses longitudinale v_l , transversale v_t et la moyenne v_m et la température de Deby (en Kelvin) du composé heusler TaZnCoFe.

TaZnCoFe	v_l	v_t	v_m	θ_D
GGA-WC	5718.79	3103.78	3463.02	444.074

En revanche, la valeur positive (négative) de la pression de Cauchy est associée à la nature ductile (fragile) des matériaux ; le caractère ductile de notre matériau est également confirmé par la valeur positive de la pression de Cauchy. la rigidité du matériau est décrite par le module de Young (E). Si la valeur du module de Young est plus élevée, le matériau sera plus rigide.

3.5. Les propriétés électroniques

La relation de dispersion $E(k)$ présente une propriété très importante dans le cas des matériaux solides. Une des raisons les plus importantes pour calculer la structure de bandes électroniques est de déterminer la bande interdite (le gap d'énergie), car cela peut donner une idée sur les utilisations potentielle pour des applications de différents dispositifs. En utilisant la méthode FP-LAPW, nous avons calculé les structures de bandes électroniques illustrées sur la figure 3.3.

Les structures de bande du composé TaZnCoFe a été calculée à l'aide de l'approximation GGA-WC. Cette structure représente les niveaux d'énergie possibles des électrons en fonction de leurs vecteurs d'onde. La représentation se produit dans l'espace réciproque, en mettant l'accent sur les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin pour plus de simplicité. Dans les systèmes métalliques, ces spectres présentent généralement des bandes de valence et de conduction qui se chevauchent. Pour TaZnCoFe, la structure de bande a été calculée sur une plage d'énergie de -22 eV à 10 eV, le niveau de Fermi (E_F) étant pris comme référence énergétique. Il est important de noter que cinq bandes se croisent avec E_F , confirmant le comportement métallique de ce composé.

Pour une compréhension plus approfondie, les densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS) ont également été calculées. Elles donnent un aperçu de la nature des structures de bande électroniques et des caractéristiques de liaison. La figure 3.4 illustre la TDOS et PDOS du composé, calculées à l'aide de l'approximation GGA-WC. Autour de E_F , la densité d'états électroniques provient principalement des états d de Co et Fe, avec des contributions mineures des états p Co et Fe. Les atomes Co et Fe et Pd contribuent de manière égale à la densité d'états électroniques à E_F avec une légère contribution de Ta. De plus, un écart d'hybridation distinct est observé à environ 5.5 eV en dessous de E_F .

Une observation intéressante est l'apparition de singularités de Van Hove près du niveau de Fermi. Ces singularités proviennent de bandes plates à certains points de haute symétrie, créant des pics dans la densité d'états. Plus précisément, pour TaZnCoFe, une singularité de Van Hove apparaît juste au-dessus de E_F au point L. Ces singularités contribuent aux valeurs TDOS maximales de TaZnCoFe. Les bandes plates associées à la singularité de van Hove près du point L sont cruciales, car elles améliorent la densité des états électroniques. Ceci est important dans le contexte de la supraconductivité, telle que décrite par la théorie de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS). Selon BCS, une densité d'états plus élevée à E_F augmente de manière exponentielle la température de transition supraconductrice (T_c) lorsqu'elle est associée à une fréquence de Debye donnée et à une interaction d'appariement de Cooper.

Ce comportement correspond au scénario de van Hove, qui explique la supraconductivité améliorée observée dans des matériaux comme les composés A15.

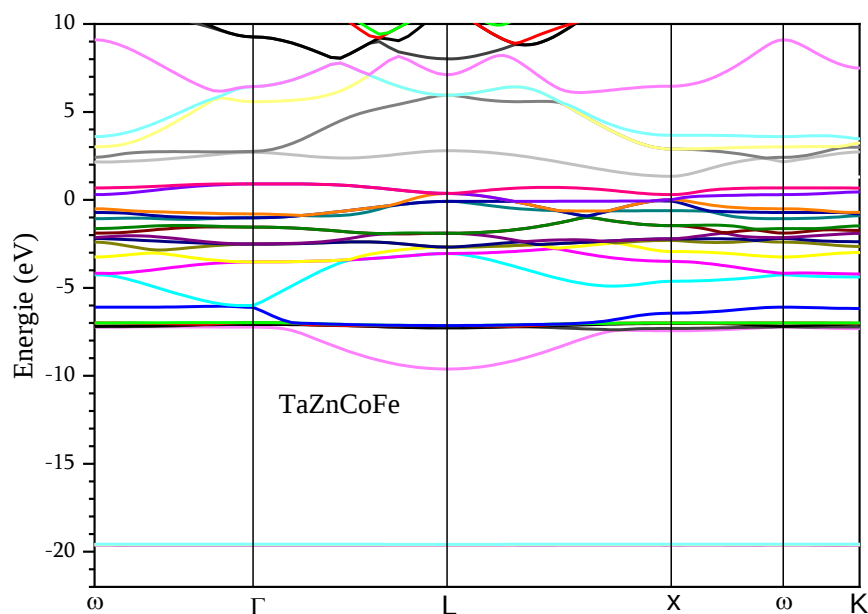


Figure 3.3. Structure de bande électronique de l'alliage Heusler quaternaire TaZnCoFe.

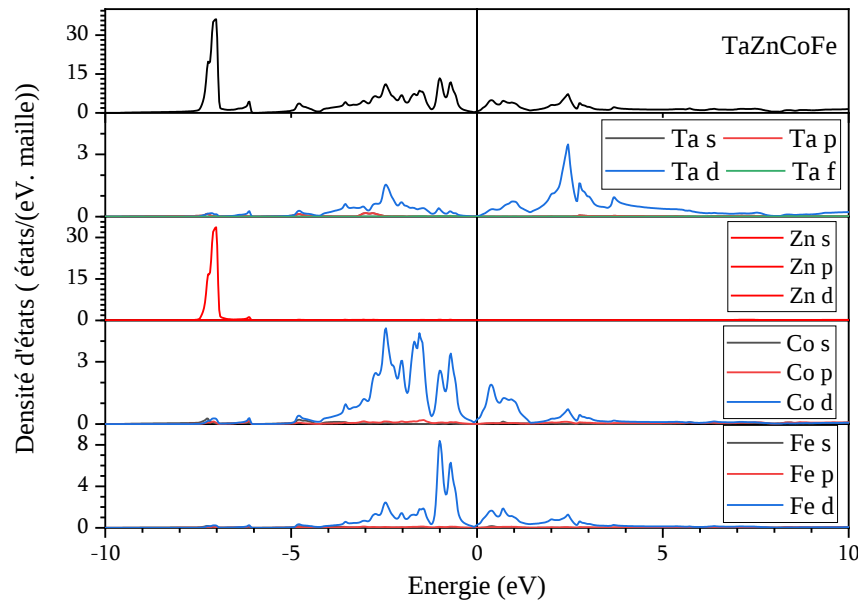


Figure 3.4. Densités d'états partielles et totale de l'alliage Heusler quaternaire TaZnCoFe.

On peut voir qu'au-dessus du niveau de Fermi, pour les deux états de spins minoritaires et majoritaires la densité d'états totale provient principalement des atomes de et de avec une faible contribution de l'atome.

3.6. Conclusion

Dans ce travail, nous avons utilisé des calculs ab initio basés sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) combinée à la méthode FP-LAPW pour explorer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé Heusler TaZnCoFe. Les calculs ont été réalisés à l'aide du code Wien2k. Pour garantir que l'énergie totale calculée corresponde à l'état fondamental du composé, des tests de convergence rigoureux ont été effectués par rapport à l'énergie de coupure et à l'échantillonnage du point k . L'optimisation de l'énergie totale pour le composé TaZnCoFe fonction du volume, nous a permis d'affirmer que la structure de type 1 à l'état non magnétique (NM) est la plus stable dans le composé TaZnCoFe par rapport à celles de l'état ferromagnétique

(FM) pour tous les type de structures. L'investigation des propriétés élastiques révèle que les valeurs des constantes élastiques tirées du modèle de Mehl satisfaisant les critères de stabilité pour le matériau TaZnCoFe. L'analyse des propriétés électroniques montre une nature métallique pour le matériau étudié. L'étude des propriétés électroniques indique que la densité d'états (DOS) au niveau de Fermi provient principalement des orbitales d de Co et Fe, avec des contributions mineures des états p Co et Fe. Les atomes Co et Fe et Pd contribuent de manière égale à la densité d'états électroniques à E_F avec une légère contribution de Ta. Le états p des atome Ta, Zn, Co et Fe ont une contribution mineure. Notamment, les etats p des atomes Fe et Cp contribuent de manière comparable à la DOS à E_F fournissant une influence plus faible mais perceptible. Les résultats identifient également une singularité de van Hove près de l'énergie de Fermi, spécifiquement au-dessus de celle-ci au point L. Cette singularité, résultant de bandes électroniques plates au point L, se manifeste par un pic dans la DOS. La présence de cette caractéristique soutient le scénario de van Hove, qui prédit la supraconductivité dans ce composé. Cette idée souligne le potentiel de TaZnCoFe pour une exploration plus approfondie dans la recherche sur la supraconductivité.

Références

- [1] Berri, S., et al. A first-principle study of half-metallic ferrimagnetism in the CoFeTisb quaternary Heusler compound. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014.354:p.65-69.
- [2] Blaha, P., Improved and updated Unix version of the original copyrighted WIEN-code, which was published by p.Blaha, K. Schrantin, and SB Trickry.comput.phys. *Commun*,1990.59:p.339
- [3] Ozdogan K, S, Aslanoglu E and Galanakis I 2013 *Appl.Phys.*
- [4] Feng, Y., et al, the effect of disorder on electronic and magnetic properties of quaternary Heusler alloy CoFeMnSi with LiMgPbSb-type structure.*Journal of Magnetism and Materials*, 2015.378:p.7-15
- [5] x. p Wei, T.Y.Cao, Xiao-Wei Sun, Qiang G., Pei-Feng G, Zhi-Lei G, and Xiao-Ma Tao. Structural, électronique, and magnétique propriétés of quaternaire Heusler CrZrCoZ compounds *Chin. Phys.B.* 29(7)(2020)p.077105.
- [6] R.K. Guo, G.D. Liu, T.T. Lin, W. Wang, L.Y. Wang, X.F. Dai, The electronic, structural and magnetic properties of Heusler compounds ZrCrCoZ First-principles study, *solid State Communications* (2017)
- [7] M.J. Mehl, J. E. Osburn, D.A. Papaconstantopoulos, and B.M. Klein, *Phys. B* 41 (1990) p10311.
- [8] M.J. Mehl, *Phys.Rev. B*47(1993),p2493.
- [9] M.J.Mehl, B.M.Klein, and D.A. Papaconstantopoulos, in *Intermetallic Compounds: Principles and Practice, Principles*, edited by J. H. Westbrook and R. L. Fleicher, I. (1995).

- [10] Nye, J.F. Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices 1985: Oxford université press.
- [11] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, “Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations,” Physical Review B, 49,p. 16223, 1994.
- [12]. M. Miao and W.R. Lambrecht, “Stability and half-metallicity of transition metal pnictides in tetrahedrally bonded structures,” Physical Review B, 71, p. 064407, 2005.
- [13] I. Galanakis, P. H. Dederichs and N. Papanikolou, Phys. Rev. B 66 (2002) p.174429.

Conclusion générale

Dans cette étude, nous avons étudié le composé quaternaire de Heusler TaZnCoFe, évaluant son potentiel pour des applications dans les technologies avancées. L'analyse a été réalisée à l'aide de la méthode Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW), en appliquant l'approximation de gradient généralisée avec la correction Wu-Cohen (GGA-W) pour évaluer les propriétés physiques du composé. Bien que la méthode FP-LAPW ait décrit efficacement les caractéristiques de TaZnCoFe, des approximations alternatives pourraient potentiellement permettre d'affiner davantage ces propriétés.

Nos résultats indiquent que TaZnCoFe est stable dans la structure de type I et dans la phase non magnétique (NM), confirmant sa stabilité structurale. Mécaniquement, TaZnCoFe présente des caractéristiques souhaitables, notamment la ductilité, la rigidité et l'anisotropie, qui contribuent à son adéquation aux applications nécessitant des matériaux durables. L'analyse des propriétés électroniques classe TaZnCoFe comme un métal, suggérant des utilisations possibles dans les matériaux conducteurs et les composants électroniques.

Les travaux futurs porteront sur l'extension de cette étude en explorant différentes fonctionnelles d'échange-corrélation et en intégrant les interactions spin-orbite pour parvenir à une compréhension plus détaillée des propriétés du composé. Ces améliorations contribueront à une évaluation plus complète de l'applicabilité du TaZnCoFe dans les domaines technologiques et industriels de pointe.