

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

CENTRE UNIVERSITAIRE DE TISSEMSILT



MEMOIRE DE MASTER

Présenté par :

- *TALEM Naima*
- *BELALIA Saliha*

Filière : PHYSIQUES

Spécialité : Nano-physique

Intitulé

*Etude des propriétés structurales et électroniques des
alliages Heusler Fe_2NiZ ($Z=Al, Ga, Si$).*

Devant le jury composé de :

Président	M ^f . BENALIA SALAH EDDINE	Pr.	C.Universitaire de Tissemsilt
Directeur de thèse	M ^f . ZERROUKI TAYEB	MMA.	C.Universitaire de Tissemsilt
Examineur	M ^{me} . BOUDIA KHALTHOUMA	MCA.	C.Universitaire de Tissemsilt

Année universitaire : 2019/2020

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

AL-FATIHA

❖ *Au nom d'Allah, le Tout Miséricordieux, le Très
Miséricordieux (1)*

*Louange à Allah, Seigneur de l'univers (2). Le Tout
Miséricordieux,*

*Le très Miséricordieux (3), Maître du Jour de la
rétribution (4).*

*C'est Toi [Seul] que nous adorons, et c'est Toi [Seul] dont nous
Implorons secours (5). Guide-nous dans le droit chemin (6),*

Le chemin de ceux que Tu as comblés de faveurs,

Non pas de ceux qui ont encouru Ta colère,

Ni des égarés (7). ❖

Dédicace

*À l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te protège, à toi : **Mon père.***

*À la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; **maman** que j'adore.*

*Aux personnes dont j'ai bien aimé la présence dans ce jour, à mes frères : **Djamel, Hamid, Hakim et Mohammed**, mes sœurs **Fatima et Fatiha.***

*À toute **ma famille**, A mon binôme **Saliha**. Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagnaient durant mon chemin d'études supérieures, mes aimables amis, collègues d'étude Je vous dis **merci.***

Naima TALEM

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail :
À mon meilleur exemple **ma mère***

Aicha.

*À l'âme de **mon père***

Mohammed.

À mes frères.

À mes sœurs.

À mes amies.

À toute ma famille

*Et à tous ceux qui ont donné une contribution ceux de réalisation de ce
mémoire.*

Saliha BELALIA

Remerciement

*Nous remercions **ALLAH** le Tout-puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.*

*Il est très difficile d'exprimer en ces quelques lignes toute notre gratitude et reconnaissance à Mr **ZERROUKI Tayeb**, maître assistant au centre universitaire de Tissemsilt, qui a dirigé ce travail, de nous avoir encadré et proposé un sujet aussi passionnant et intéressant. Sa disponibilité permanente et son aide ont été d'un soutien dont nous lui sommes particulièrement reconnaissants. Sa compétence et ses conseils nous ont été d'un grand secours et nous ont permis de résoudre de nombreuses questions.*

*Nous tenons à remercier Mr **BENALIA Salah Eddine** professeur au centre universitaire de Tissemsilt d'avoir bien voulu accepté d'être le président du jury et Mme **BOUDIA Khalthouma** en tant qu'examineur de ce mémoire.*

Nous n'oublierons pas de remercier tous nos amis pour nous avoir, à un moment ou un autre, apporté leur soutien et leur encouragement.

Enfin, nous remercions nos chers parents, nos frères et sœurs pour leur soutien moral et financier durant ces années d'étude. Trouvent ici nos remerciements les plus vifs et nos reconnaissances les plus profondes.

ملخص:

في هذا العمل قدمنا دراسة حول الخصائص البنيوية و الإلكترونية لسبائك هسلر Fe_2NiSi , Fe_2NiGa , Fe_2NiAl في هذه الدراسة استعملنا طريقة (FP-LMTO) المبنية على النظرية الدالية للكثافة (DFT). بخصوص معالجة كمون التبادل والارتباط استعملنا تقريب كثافة الموضع (LDA). من هذه النتائج نستخلص أن مركباتنا مرشحين جيدين للاستخدام في مجال السبين الإلكتروني في المستقبل.

الكلمات المفتاحية: الخصائص البنيوية و الإلكترونية ، FP-LMTO ، DFT ، LDA.

Résumé:

Dans ce travail, nous avons présenté une étude sur les propriétés structurales et électroniques des alliages Heusler Fe_2NiAl , Fe_2NiGa et Fe_2NiSi . Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode FP-LMTO basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Pour le traitement de potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA).

Ces résultats montrent l'aptitude de ces matériaux à être des très bons candidats pour servir éventuels projets dans le domaine de la spintronique.

Mots clé: Propriétés structurales et électroniques, FP-LMTO, DFT, LDA.

Abstract:

In this work, we have studied the structural and electronic properties of alloy Heusler Fe_2NiAl , Fe_2NiGa and Fe_2NiSi . In this study, we have used FP-LMTO method based on the Density Functional Theory (DFT). For the exchange and correlation potential term, we have studied the effects by using LDA (Local Density Approximation).

These results allowed to conclude that our compounds are very good candidates in the field of spintronic in the future.

Keywords: Structural and electronic properties , FP-LMTO, DFT, LDA.

Table Des Matières

Table Des Matières

<i>Introduction Générale</i>	1
Référence Bibliographie	2

Chapitre I :

Généralités sur les alliages Heusler

I.1 : Introduction	3
I.2 : Les alliages Heusler	4
I.2.1 : Full Heusler	5
I.2.2 : Les alliages semi Heusler	5
I.2.3 : Alliages Heusler inverses	5
I.2.4 : Alliages Heusler quaternaires	6
I.3 : Structure cristalline des alliages Heusler	6
I.3.1 : Structure cristalline des alliages Full et semi-Heusler	7
I.4 : Le paramètre de maille	8
I.5 : La température de Curie	9
I.6 : Application	10
Référence Bibliographie du premier chapitre	12

Chapitre II :

Notions théoriques et méthodes de calcul

II.1 : Introduction	14
II.2 : L'équation de Schrödinger	14
II.3 : Approximation de Born-Oppenheimer	15
II.4 : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	15
II.4.1 : Théorèmes de Hohenberg et Kohn	16
II.4.2 : Les équations de sham et cohn	16
II.4.3 : Méthodes Approximative pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation	17
a) L'approximation de la densité locale (LDA)	17
b) L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	18
II.4.4 : Résolution des équations de Kohn et Sham	18
II.5 : La méthode utilisée "Full Potential Linear Muffin Tin Orbital" FP-LMTO ..	19
Référence Bibliographie du deuxième chapitre	23

Chapitre III :

Présentation des résultats et discussions

III.1 : Introduction	25
III.2 : Détails de calcul	25
III.3 : Etude des propriétés structurales et électroniques	25
III.3.1 : Propriétés structurales	26
III.3.2 : Propriétés électroniques	34
III.3.2.1 : Structure de bandes électroniques	34
Référence Bibliographie du troisième chapitre	43
<i>Conclusion Générale</i>	44

Annexe

- A. Démonstration détaillée de l'équation d'état de Murnaghan
- B. Démonstration de l'équation d'état de la compressibilité

Liste des figures

Liste Des Figures

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Chapitre I</i>		
<i>Figure I.1</i>	Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma des couleurs [3].....	3
<i>Figure I.2</i>	Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler [26].....	7
<i>Figure I.3</i>	Présentation des deux structures (a) C1_b et (b) L2₁ [25].....	8
<i>Figure I.4</i>	Paramètres de maille pour un ensemble d'alliages (a) une structure Semi-Heusler et (b) une structure Full-Heusler, comparés à ces principaux semi-conducteur III-V [28].....	9
<i>Figure I.5</i>	Température de Curie T _c pour un ensemble d'alliages (a) Semi-Heusler et (b) Full Heusler [28].....	10
<i>Chapitre III</i>		
<i>Figure III.1</i>	Positions de Fe (0, 0, 0), Fe (1/4, 1/4, 1/4), Ni (1/2, 1/2, 1/2) et Al, Ga ou Si (3/4, 3/4, 3/4) de la structure XA du type Hg₂CuTi	25
<i>Figure III.2</i>	: Positions de Fe (0, 0, 0), Fe (1/2, 1/2, 1/2), Ni (1/4, 1/4, 1/4) et Al, Ga ou Si (3/4, 3/4, 3/4) de la structure L2₁ du type Cu₂MnAl	26
<i>Figure III.3</i>	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Fe₂NiAl (XA)	27
<i>Figure III.4</i>	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Fe₂NiAl (L2₁)	28
<i>Figure III.5</i>	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Fe₂NiAl (XA et L2₁)	28
<i>Figure III.6</i>	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Fe₂NiGa (XA)	29

Figure III.7	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Fe_2NiGa ($L2_1$)	29
Figure III.8	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Fe_2NiGa (XA et $L2_1$)	30
Figure III.9	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Fe_2NiSi (XA)	30
Figure III.10	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Fe_2NiSi ($L2_1$)	31
Figure III.11	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Fe_2NiSi (XA et $L2_1$)	31
Figure III.12	Structures de bandes des composés ternaires. a). Fe_2NiAl , b). Fe_2NiGa , c). Fe_2NiSi pour la structure XA	35/36
Figure III.13	Structures de bandes des composés ternaires. a). Fe_2NiAl , b). Fe_2NiGa , c). Fe_2NiSi pour la structure $L2_1$	37/38
Figure III.14	Structures de bandes des électrons à spin-up et spin-down des composés ternaires. a). Fe_2NiAl , b). Fe_2NiGa , c). Fe_2NiSi pour la structure XA	39/40
Figure III.15	Structures de bandes des électrons à spin-up et spin-down des composés ternaires. a). Fe_2NiAl , b). Fe_2NiGa , c). Fe_2NiSi pour la structure $L2_1$	41/42

Liste Des Tableaux

Liste Des Tableaux

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
	Chapitre III	
<i>Tableau I.1</i>	volume et énergie d'équilibre dans les deux phases <i>XA</i> et <i>L2₁</i> des <i>Fe₂NiAl</i> , <i>Fe₂NiGa</i> et <i>Fe₂NiSi</i>	32
<i>Tableau I.2</i>	Paramètre du réseau <i>a₀</i> , module de compressibilité <i>B₀</i> et sa dérivée <i>B₀'</i> des ternaires <i>Fe₂NiAl</i> , <i>Fe₂NiGa</i> et <i>Fe₂NiSi</i> dans les deux structures <i>XA</i> et <i>L2₁</i>	33

Introduction Générale

Introduction générale:

La technologie produite par les scientifiques rend notre vie beaucoup plus confortable et plus facile. La science des matériaux est l'un des domaines les plus importants qui nous aident à comprendre le matériau à la plus petite échelle. Le scientifique savait que si nous combinons des matériaux, nous obtenons de nouvelles propriétés. Cela donne naissance à une nouvelle science qui est l'ingénierie des matériaux. Cette science est une partie importante de la physique et de la chimie des matériaux. L'objectif de la science des matériaux est de déterminer les relations qui existent entre les structures et les propriétés des matériaux, tandis que l'ingénierie des matériaux se concentre sur le développement et le développement des matériaux. L'un des matériaux combinés est les alliages Heusler qui est l'un des meilleurs matériaux dans le stockage d'informations, et il a plus d'applications dans le domaine spintronique.

Les Heusler peuvent posséder de multiples propriétés et offrir ainsi de grands avantages aux applications notamment dans les jonctions tunnel magnétique (MTJ). Les propriétés souhaitées peuvent être obtenues en " taillant sur mesure " les alliages Heusler. Ceci explique pourquoi les alliages Heusler ont été largement étudiés ces dernières décennies.

Ce mémoire portera sur le calcul de la propriété structural et électronique des trois systèmes d'alliages d'Heusler Fe_2NiAl , Fe_2NiGa et Fe_2NiSi , composés de formule chimique X_2YZ , où X (Fe) et Y(Ni) et Z un élément semi-conducteur (Al, Ga, Si).En utilisant la méthode (FP-LMTO) basée sur théorie (DFT) avec l'approximation (LDA).

Nous avons divisé notre travail en trois chapitres.

- Dans la première partie, nous avons parlé des propriétés générales de tous les types d'alliages Heusler.
- Dans le deuxième chapitre, nous avons parlé notions théoriques et méthodes de calcul.
- Dans le troisième chapitre, nous avons étudié nos matériaux en utilisant la méthode (FP-LMTO) qui nous permet de déterminer les propriétés structurelles et électroniques des matériaux.

Finalement nous terminons par une conclusion générale.

Bibliographie:

[1] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, AnAugmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of technology, Vienna, Austria, 2001.

Chapitre I : **Généralités sur les** **alliages Heusler**

I-1- Introduction:

L'une des classes de matériaux les plus passionnantes peut être datée de 1903, Fritz Heusler a découvert qu'un alliage avec une formule de Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique, même si ses éléments constitutifs ne le sont pas de matériaux magnétiques [1,2]. Cette classe impressionnante de matériaux comprend désormais une large gamme de plus de 1 000 composés, appelés composites ou alliages Heusler. Ce sont des matériaux semi-conducteurs ou conducteurs du type $01 :01 :01$ (également connu sous le nom de "Half-Heusler") ou du type équivalent $02 :01 :01$. La **Figure I-1** donne un aperçu des combinaisons possibles d'éléments qui pourraient constituer ces matériaux.

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 I-1: Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma des couleurs [3].

Étonnamment, les propriétés de nombreux composés de Heusler peuvent être prédites simplement en comptant le nombre d'électrons de valence [4]. Par exemple, les composés Heusler non magnétiques contenant environ 27 électrons sont supraconducteurs de valence. Les semi-conducteurs ont une autre sous-classe importante de plus de 250 combinaisons et sont

considérés comme de nouveaux matériaux pour les technologies énergétiques. Leurs largeurs de bande peuvent facilement passer de 0 à 4 eV en changeant simplement leur composition chimique. Ainsi, ils ont gagné en intérêt en tant que candidats potentiels pour les cellules solaires et les applications thermoélectriques.

En effet, d'excellentes propriétés électrothermiques des matériaux à base de TiNiSn ont été récemment démontrées [5]. Sur la base des structures de bandes électroniques calculées, une nouvelle classe d'alliages Heusler appelés isolants topologiques multifonctionnels a été prévue. Il s'agit d'un nouvel état de la matière, dans lequel les états de surface sont topologiquement protégés contre la diffusion d'impuretés [6,7].

Dans ce chapitre, nous prévoyons de donner une description détaillée de toutes les règles de base connues sur les alliages Heusler et d'essayer de fournir un aperçu de cette classe exceptionnelle de matériaux, les relations qui existent entre leurs propriétés, ainsi que la prise en compte des différents facteurs et applications possibles.

I-2- Les alliages Heusler:

Dans le passé, les alliages Heusler étaient souvent compris comme un alliage entre métaux, bien que la description en tant que composé intermétallique soit plus appropriée en raison de la caractéristique de l'arrangement atomique. Les Heusler ont la formule générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un composant du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément de terre rare, soit par un métal alcalino-terreux.

L'élément en deux exemplaires est généralement placé au début de la formule, tandis que l'élément du groupe III, IV ou V est placé dans le tableau périodique à la fin, par exemple Fe_2VAl et Co_2MnSi [8,9]. Nous avons quelques exceptions où la disposition peut être modifiée et la disposition est choisie par l'emplacement de l'élément le plus électriquement sensible, par exemple $LiCu_2Sb$ et YPd_2Sb [10]. Ici, l'élément positif d'électrolyte est initialement attribué selon la désignation de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC).

I-2-1- Full Heusler:

Les alliages Heusler ont souvent connu sous le nom de **full-Heusler** qui est une classe de composés intermétalliques. Les alliages full-Heusler ont la formule générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des groupes III, IV ou V dans le tableau périodique; ils se distinguent en des cas exceptionnels.

L'élément Y peut être un élément des terres rares, ou bien un métal alcalino-terreux, l'exemple de Fe_2VAl et Co_2MnSi [11, 12] montre que le métal (X) existe en deux fois, placé au début de la formule (le plus électropositif), tandis que l'élément le plus électronégatif est placé à l'extrémité. Les exceptions sont les composés dans lequel un élément peut être définitivement défini pour devenir plus électropositif, par exemple les composés $LiCu_2Sb$ et YPd_2Sb [13], où l'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature IUPAC (l'Union internationale de chimie pure et appliquée).

I-2-2- Les alliages semi Heusler:

Les alliages Heusler sont classés en deux grandes familles: selon la structure cristalline et la structure atomique désordonnée. Cette nouvelle classification se fait en fonction de l'ordre des atomes au sein de la maille cristalline. Les propriétés des alliages Heusler dépendent fortement de l'ordre atomique, les petites quantités de désordre au sein de la distribution des atomes sur les sites du réseau provoquent des changements notables dans leur structure électronique, et même un changement sur les propriétés magnétiques et celles du transport [14,15]. Leurs atomes sont ordonnés en parfaite arrangement suivant les structures $C1_b$, $L2_1$ pour le cas des demi-Heusler et Y-type pour le cas des full-Heusler.

I-2-3- Alliages Heusler inverses:

Les Full-Heusler inverses ont la formule X_2YZ où la valence de l'atome du métal de transition X est plus petite que celle de Y. Comme conséquence, les composés inverses Heusler cristallisent dans la structure dite XA ou $X\alpha$, où la séquence des atomes est X-X-Y-Z et le prototype est Hg_2TiCu [16]. Plusieurs Heusler inverses ont été étudiés en utilisant des calculs de structure électronique de premier-principe [17,18]. Dans tous les cas, la structure XA est énergétiquement préférée par rapport à la structure $L2_1$ des composés Full-Heusler habituels où la séquence des atomes est X-Y-X-Z. Ce dernier a également été confirmé par des expériences sur Mn_2CoGa et Mn_2CoSn films ainsi que des échantillons Mn_2Ga dopés au Co [19,20], mais des expériences sur Mn_2NiSb révèlent que l'arrangement réel des atomes sur les différents sites

peut être influencé par la méthode de préparation [21]. Les Heusler inverses sont devenus plus intéressants depuis leurs utilisations en combinant la croissance cohérente sur les semi-conducteurs avec de grandes températures de Curie qui peuvent dépasser les 1000°K comme dans le cas de Cr_2CoGa [22]. Plusieurs de ces composés ont été identifiés comme étant des aimants demi-métalliques. L'apparence de la demi-métalllicité est associée dans tous les cas à un comportement Slater-Pauling du moment total spin-magnétique.

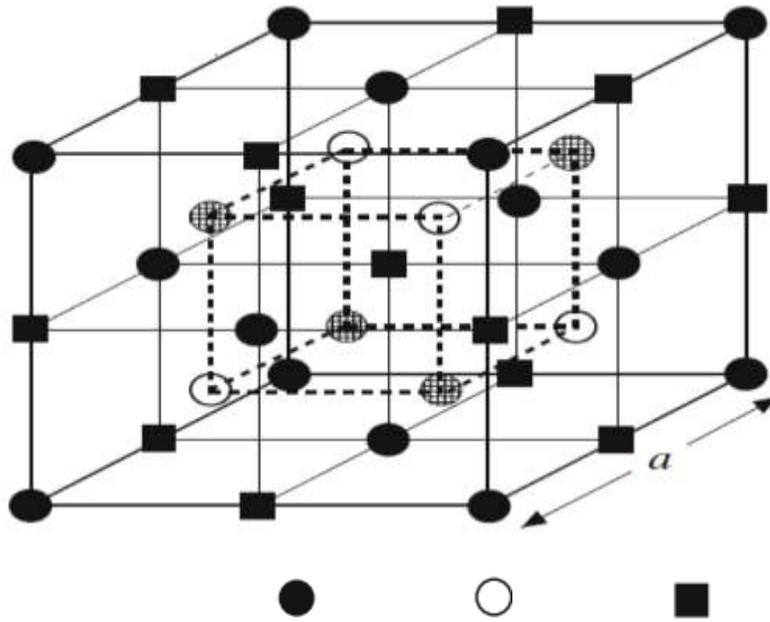
I-2-4- Alliages Heusler quaternaires:

Une autre famille de Heusler de type LiMgPdSn , également connue sous le nom de composés Heusler de type LiMgPdSb [23] appelés Heusler quaternaires. Ce sont des composés quaternaires de formule chimique $(\text{XX}')\text{YZ}$ où X, X' et Y sont des atomes de métaux de transition. La valence de X' est plus basse que la valence de X, et la valence de l'élément Y est inférieure à la valence des deux X et X'. La séquence des atomes le long de la diagonale du cube à face centré (CFC) est X-Y-X'-Z qui est énergétiquement la plus stable [24].

I-3- Structure cristalline des alliages Heusler:

Les alliages Heusler sont classés en deux familles en fonction de leur composition chimique. La première famille est la famille des *Full-Heusler*. Les alliages appartenant à cette famille ont une formule chimique de la forme X_2YZ , où X est souvent un métal de transition comme Cu, Ni ou Co, Y est souvent Mn ou Fe, et Z est souvent un semi-conducteur ou Al. La deuxième famille est la famille des *Half-Heusler*. Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ .

La maille cristalline des alliages Heusler est cubique. Dans le cas des *Full-Heusler*, elle est formée par quatre mailles cubiques faces centrées (deux mailles d'atomes X, une d'atomes Y et une d'atomes Z). Un schéma des mailles d'un *Full-Heusler* et d'un *Half-Heusler* sont présentées sur la *Figure I-2* [25].



Semi-Heusler ($C1_b$) : XYZ	X	Y		Z
Full-Heusler ($L2_1$) : X_2YZ	X	Y	X	Z
Heusler quaternaire : $(XX')YZ$	X	Y	X'	Z
Heusler inverse (XA) : X_2YZ	X	X	Y	Z

Figure I-2: Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler [26].

I-3-1- Structure cristalline des alliages Full et semi-Heusler:

Les alliages semi-Heusler ce sont des alliages ternaires de stœchiométrie (01 :01 :01) avec la formule **XYZ** dans la structure $C1_b$ qui est cubique à face centré (cfc) dans le groupe d'espace $F\bar{4}3$ (N°216). La structure $C1_b$ consiste de trois atomes dont l'occupation des sites est la suivant : (0, 0, 0) pour X, et $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ pour Y et Z respectivement. Cette structure peut être vue comme quatre réseaux cubiques face-centrés s'interpénétrant, avec un des sous réseaux vide.

D'un autre côté les alliages full-Heusler sont caractérisés par la stœchiométrie (02 :01 :01) avec la forme **X_2YZ** et la maille conventionnelle cubique dans la structure $L2_1$, où les atomes X et Y sont des métaux de transition, pendant que le Z est un semi-conducteur ou un métal non magnétique dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}$ (N°225). La structure $L2_1$ consiste de quatre atomes dont l'occupation des sites est la suivant : (0, 0, 0) et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ pour X, et $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, et $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ pour Y et Z respectivement. [27].

- Les huit positions sont occupées dans le cas des alliages full Heusler, la structure cristalline est donc $L2_1$.
- La moitié de ces sites, quatre au total, sont occupés dans le cas des alliages semi Heusler, la structure cristalline est alors $C1_b$. La *Figure I-3* présente les deux structures.

(a) $C1_b$ et (b) $L2_1$.

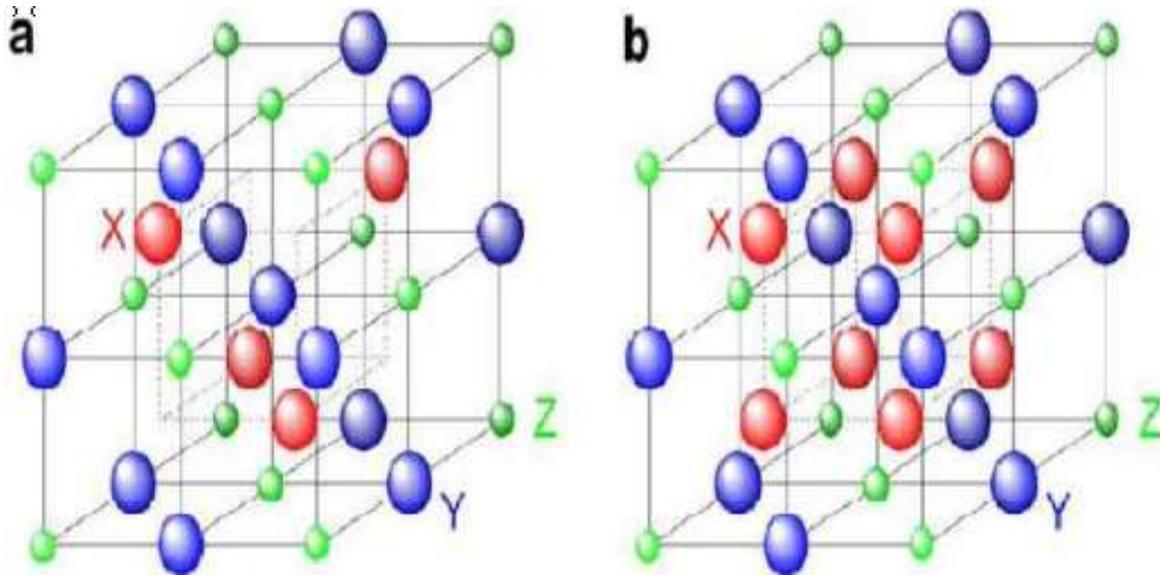


Figure I-3: Présentation des deux structures (a) $C1_b$ et (b) $L2_1$ [25].

I-4-Le paramètre de maille:

Un autre point très important concerne la question de la croissance de l'alliage Heusler sur un substrat semi-conducteur sans modifier ses propriétés cristallines. La meilleure façon de faire est certainement d'avoir un accord de réseau raisonnable entre les deux articles. Il a été démontré que de nombreux semi-conducteurs III-V ont des paramètres de réseau du même ordre que les alliages Heusler. Une très petite discordance de réseau minimise les perturbations atomiques à l'interface. La *Figure I-4* affiche les valeurs des paramètres de réseau d'un groupe sélectionné de matériaux avec: (a) une structure Semi-Heusler et (b) une structure Full-Heusler, comparés à ces principaux semi-conducteur III-V.

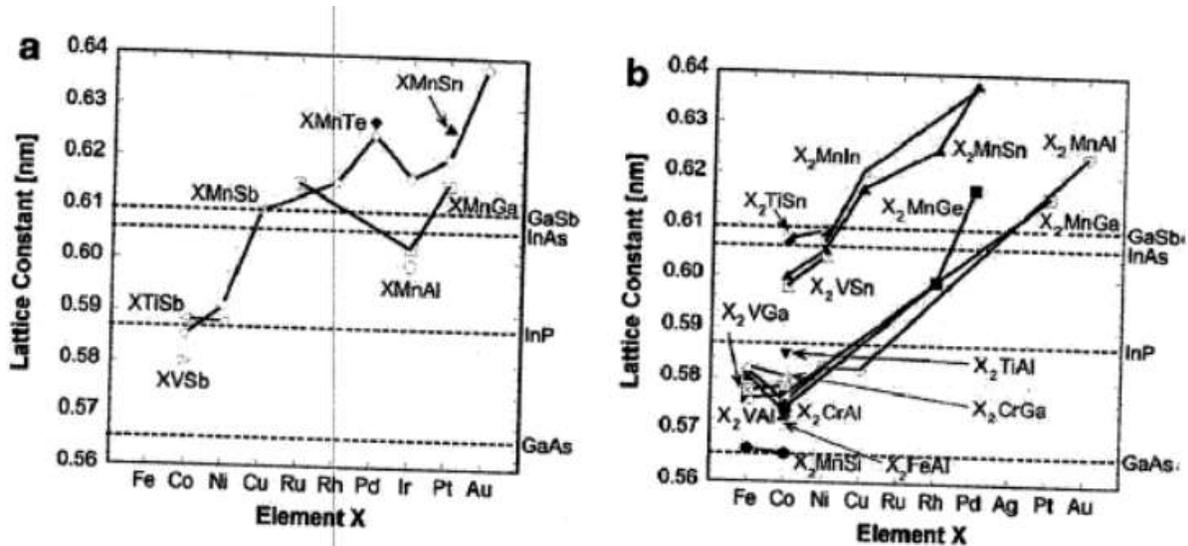


Figure I-4: Paramètres de maille pour un ensemble d'alliages (a) une structure Semi-Heusler et (b) une structure Full-Heusler, comparés à ces principaux semi-conducteur III-V [28].

I-5- La température de Curie:

Un point crucial dans le développement de matériaux demi-métallique magnétique est leur température de Curie T_c . Comparés aux semi-conducteur magnétique dilués (DMS), il est plus courant de trouver des alliages Heusler avec des températures de Curie supérieures à l'ambiante. Toutefois, il reste indispensable de prendre en compte ce facteur lors de développement de nouvelles compositions, il est en effet clair que T_c dépend fortement de la composition. La figure I.5 présente les valeurs de la température de Curie pour une sélection des matériaux avec : (a) une structure Semi-Heusler et (b) une structure Full-Heusler. Nous pouvons y distinguer très nettement le ***Co₂FeAl*** avec une valeur de T_c proche de 12000 k, plus importante que celles de l'ensemble des autres matériaux représentés.

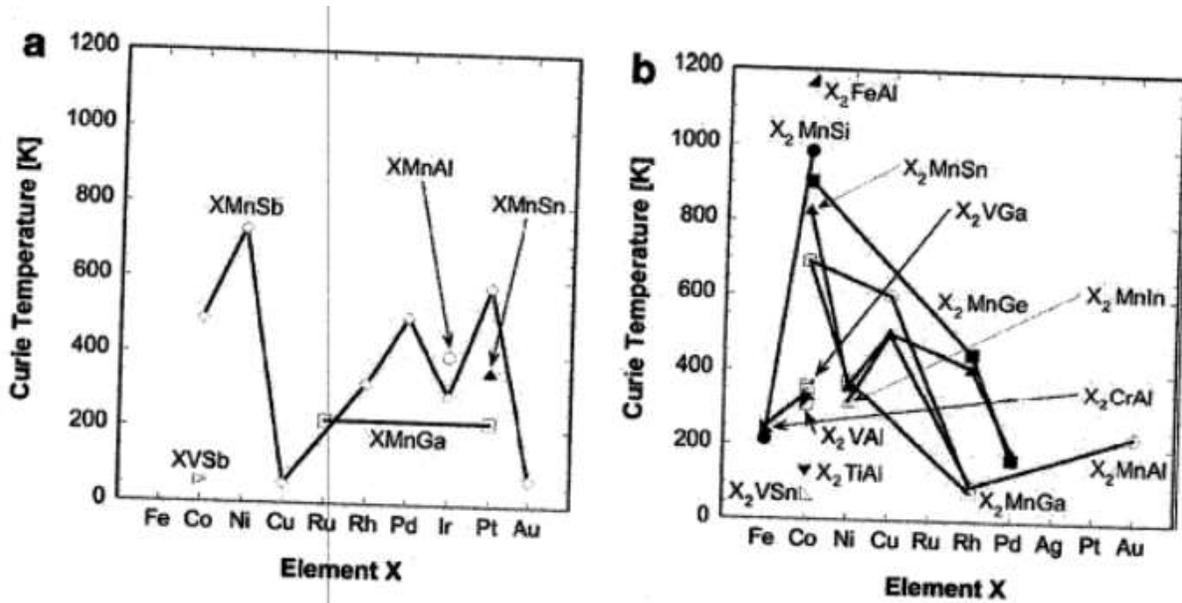


Figure 1-5: Température de Curie T_c pour un ensemble d'alliages (a) Semi-Heusler et (b) Full Heusler [28].

I-6- Application:

La découverte du phénomène de GMR (Giant MagnetoResistance) et TMR (Tunnel MagnetoResistance) étaient la première étape de l'établissement d'une toute nouvelle discipline de l'électronique, alors que cette révolution concernant la spintronique caractérisée par l'exploitation d'une propriété supplémentaire de l'électron, son spin, et non pas seulement sa charge électrique.

La GMR considéré comme une percée technologique réside dans la sensibilité de la détection qui permis de diminuer la taille des inscriptions et d'augmenter la densité de stockage d'information sur des disques durs qui possèdent des têtes de lecture magnétiques extrêmement sensibles et fonctionnés sur le principe de la magnétorésistance géante [29]. Cette forte augmentation de la densité de stockage d'information a permis aussi de fabriquer des disques aussi très petits et d'étendre ainsi l'utilisation de disques durs aux appareils de photographie numérique et à certains téléphones portables [30].

L'essor de la magnétorésistance géante a été suivi par celui de la magnétorésistance tunnel observé dans des jonctions tunnel magnétiques, et qui sont rapidement trouvé des applications dans le stockage magnétique. Les mémoires DRAM (Dynamic Random Access Memory) et SRAM (Static Random Access Memory) à base de semi-conducteurs ont un caractère « volatile » où l'information stockée meurt dès que l'on éteint l'ordinateur [29, 30].

Les systèmes MRAM (Magnetic Random Access Memory) ont pour avantage d'être non volatiles et donc économes en énergie, d'être insensibles aux radiations ionisantes, la vitesse d'écriture et de lecture élevées, durée de vie quasi-illimitée et coût de production relativement faible et devrait regrouper les avantages des autres types des mémoires volatiles actuelles (SRAM, DRAM). La non-volatilité permet également de supprimer les délais, souvent longs, nécessaires à la mise en route des ordinateurs [29].

Référence:

- [1] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [2] F. Heusler, Verh DPG 5(1903) 219.
- [3] G.B. Johnston and E.O. Hall, J. Phys. Chem. Solids, vol. 29, no2, 1968, p. 193-201
- [4] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, AngewChemInt Ed 46 (2007) 668.
- [5] S. Sakurada, N. Shutoh, ApplPhys Lett 86 (2005) 082105.
- [6] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser, S. C. Zhang, Nat. Mat 9 (2010)541.
- [7] H. Lin, A. Wray, Y. Xia, S. Xu, S. Jia, R.J. Cava, Nat Mat 9 (2010)546.
- [8] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, Phys Rev B 68 (2003)104330.
- [9] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, Phys Rev Lett 79 (1997) 1909.
- [10] M. Morcrette, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstrom, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, ElectrochimActa 52 (2007) 5339.
- [11] P.Gronberg, R.Schreiber, Y.Pang, M.D.Brodsky and H.Sowers, Phys. Rev. Lett, 57, pp. 2442–2445(1986).
- [12] S.S.P.Parkin, N.More and K.P.Roche, Phys. Rev. Lett, 64, pp. 2304–2308 (2004).
- [13] N.F.Mott, Proc. Phys. Soc, 47, pp. 571–588 (1935).
- [14] Y.Miura, K.Nagao and M.Shirai, Phys.Rev, B 69, pp. 144413(1–7) (2004).
- [15] S.Picozzi, A.Continenza and A.J. Freeman, Phys.Rev, B69, pp. 094423(1–7) (2004).
- [16] Le magazine d'information de l'université Paris-Sud, janvier- février 2008 numéro 69.
- [17] K. Zdogan, Ü. I. Galanakis, J. Magn. Magn. Mater. 321, L34 (2009)
- [18] E. Bayar, N. Kervan, S. Kervan, J. Magn. Magn. Mater. 323, 2945 (2011)
- [19] J. Winterlik, G.H. Fecher, B. Balke, T. Graf, V. Alijani, V. Ksenofontov, C.A. Jenkins, O.Meshcheriakova, C. Felser, G. Liu, S. Ueda, K. Kobayashi, T. Nakamura, M. W—jcik, Phys. Rev. B 83, 174448 (2011)
- [20] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, C. Felser, Appl. Phys. Lett. 99, 222510 (2012)
- [21] H. Luo, W. Zhu, L. Ma, G. Liu, Y. Li, X. Zhu, C. Jiang, H. Xu, G. Wu, J. Phys. D Appl.Phys. 42, 095001 (2009)
- [22] I. Galanakis, E. Saüsöglu, Appl. Phys. Lett. 99, 052509 (2011)

- [23] D. Xu, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, J. Appl. Phys. 105, 07E901 (2009)
- [24] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S.S. Naghavi, C. Felser, Phys. Rev. B 83, 184428 (2011)
- [25] BENCHAIB Lamia, Mémoire de Magister en Physique de la Matière et des Semi-conducteur, Université de Tlemcen 2012.
- [26] C. Felser, A. Hirohata, Heusler Alloys Properties, Growth, Applications, Springer, New York, 2016.
- [27] M. Haouam, Etude des propriétés structurales, électroniques etthermoélectriques des alliages Heusler, Université de Guelma, 2019.
- [28] A. Hirohata, M. Kikuchi, N. Tezuka, K. Inomata, Current Opinion in Solide State and Material Science, volume10, 93-107, 2006.
- [29] A. Schuhl et D. Lacour, C. R. Physique 6, 945-955 (2005)
- [30] G. Prinz, Science, 282, 1660, 1998 ; J. Mag. Mag. Mat. 200, 57, (1999).

Chapitre II :
Notions théoriques et
méthodes de calcul

II-1- Introduction:

La physique de la matière condensée a pour objectif d'expliquer les propriétés électroniques des systèmes d'électrons en interaction et cela en se basant sur l'équation établie par Schrödinger en 1925 [1]. Cependant, à cause du nombre très élevé des interactions, la résolution de l'équation de Schrödinger devient une tâche très difficile voire impossible. Pour cela, on fait appel à la simulation numérique dont le but est de simplifier la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules.

Plusieurs méthodes théoriques peuvent être utilisées pour calculer les différentes propriétés. Ces méthodes ont la possibilité de pouvoir traiter à priori n'importe quel élément et elles sont susceptibles de remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables à l'état actuel dans les laboratoires.

Au cours de ce deuxième chapitre, nous présenterons les fondements de la DFT. Et nous discutons les principes de base de la méthode FP-LMTO.

II-2- L'équation de Schrödinger:

Le calcul de l'énergie totale d'un système composé d'ions et d'électrons en interaction est obtenu dans le cas général par la résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires:

$$\mathbf{H}\psi = E\psi \quad (\text{II-1})$$

Avec \mathbf{H} Hamiltonien, ψ une fonction d'onde décrivant l'état du système et son énergie totale.

L'Hamiltonien est \mathbf{H} donné par :

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_N + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{eN} + \mathbf{V}_{NN} \quad (\text{II-2})$$

Avec :

\mathbf{T}_e L'énergie cinétique des électrons.

\mathbf{T}_N L'énergie cinétique des noyaux.

\mathbf{V}_{ee} L'énergie potentielle d'interaction entre les électrons.

\mathbf{V}_{eN} L'énergie potentielle d'interaction entre électrons-noyaux.

\mathbf{V}_{NN} L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

On peut écrire :

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - r_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|r_\alpha - r_\beta|} \quad (\text{II-3})$$

m_i La masse de l'électron i , M_α la masse du noyau α et Z_α sa charge.

II-3- Approximation de Born-Oppenheimer:

L'approximation de Born-Oppenheimer, appelée aussi approximation adiabatique [2] tient compte de ce que le caractère du mouvement des particules légères (électrons) et lourdes (noyaux des atomes) est fort différent. Cependant, comme la masse des électrons est très faible devant celle des noyaux ($\frac{m_e}{m_p} = \frac{1}{1830}$), On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante.

Nous pouvons donc définir un nouveau Hamiltonien, c'est celui des électrons H_e donné par:

$$H = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (II-4)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - r_\alpha|} \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad (II-5)$$

À ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (II-5) dont les premières sont celles de Hartree [3] et Hartree-Fock [4] basées sur l'hypothèse des électrons libres (individuels) interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système. Cependant il existe une méthode moderne et certainement puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

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

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock [3,4].

En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique quantique avec les travaux de Thomas [5] et Fermi [6] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

II-4-1- Théorèmes de Hohenberg et Kohn:

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [7]. Dans le premier théorème, les auteurs ont montré que l'énergie totale E d'un système à N électrons dans son état fondamental en présence d'un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ peut-être déterminée uniquement par sa densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ et peut être écrite sous la forme:

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] = \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \quad (II-6)$$

$$\text{Où : } F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (II-7)$$

$F(\rho)$ est une fonction universelle de la densité électronique ρ , T est l'énergie cinétique et V_{ee} l'énergie d'interaction électron-électron.

Dans le second, Hohenberg et Kohn montrent que la vraie densité de l'état fondamental n'est que celle qui minimise l'énergie $E(\rho)$ et toutes les autres propriétés sont également une fonctionnelle de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E[\rho(\mathbf{r})] \quad (II-8)$$

ρ_0 Est la densité de l'état fondamental.

Malheureusement, la fonctionnelle $F(\rho)$ n'est pas connu et les équations correspondantes ne peuvent pas être résolues.

II-4-2- Les équations de sham et cohn:

En 1965 Kohn et Sham (KS) [8] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces auteurs ont considéré l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V(\mathbf{r})$ et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif V_{eff} . Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\vec{r})d\mathbf{r}^3 \quad (II-9)$$

Où : $T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction, $E_H[\rho(\vec{r})]$ désigne le terme de Hartree des électrons, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons sans interaction ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

Donc l'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham de façon cohérente est de la forme :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right]\Phi_i(r) = \varepsilon_i\Phi_i(r) \quad (II-10)$$

Où le potentiel effectif est défini par:

$$V_{eff} = V_H[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (II-11)$$

Avec $V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d\mathbf{r}'$ est le potentiel de Hartree des électrons.

$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta[\rho(r)]}$ est le potentiel d'échange et de corrélation.

Et $\Phi_i(r)$ sont les états d'une seule particule et la densité électronique $\rho(r)$ est donnée par la somme des orbitales occupées comme suit :

$$\rho(r) = \sum_{occupied} \Phi_i^* \Phi_i(r) \quad (II-12)$$

Pour résoudre le système d'équations (II-10) il faut donner une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} .

II-4-3- Méthodes Approximative pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation:

La résolution des équations de Kohn et Sham n'est possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation. Les approximations les plus utilisées sont: l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

a) L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) [9-10] consiste à traiter un système inhomogène, comme localement homogène (gaz uniforme d'électrons en interaction où ρ est constante); par suite l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un point r , négligeant toute influence de l'inhomogénéité du système (on considère que la densité varie très lentement).

Elle s'exprime en fonction de l'énergie d'échange et de corrélation par particule $\varepsilon_{xc}(\rho)$:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)]\rho(r)d^3r \quad (II.13)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle de ε_{xc} est purement locale. Cette énergie est divisée en:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (II.14)$$

Où $\varepsilon_x(\rho)$ est l'énergie d'échange et $\varepsilon_c(\rho)$ est l'énergie de corrélation.

b) L'approximation du gradient généralisé (GGA)

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et de corrélation des termes dépendant du gradient de la densité.

La GGA (generalized gradient approximation) [11] consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ mais aussi de son gradient $\nabla\rho(\mathbf{r})$ pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Elle s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d^3r \quad (\text{II.15})$$

Elle donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA surcorrigé parfois la LDA [12,13].

II-4-4- Résolution des équations de Kohn et Sham:

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et particulièrement les orbitales de Kohn et Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le coût de calcul en maintenant une précision suffisante.

Les orbitales de Kohn et Sham sont données par:

$$\Phi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{i\alpha} \Phi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (\text{II.16})$$

Où $\Phi_\alpha(\mathbf{r})$ sont les fonctions de base et les $C_{i\alpha}$ sont les coefficients de l'expansion.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Son application aux points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin simplifie énormément le calcul. Elle se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II.17})$$

Où H représente la matrice Hamiltonien et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.18})$$

i représente la i ème itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

Pour la résolution des équations de Kohn-Sham plusieurs méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont utilisées :

- ❖ Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [14,15] utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- ❖ Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [15,16] mieux adaptées, aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- ❖ Les méthodes cellulaires du type d'ondes planes augmentées (APW) [17] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [18, 19] applicables à une plus grande variété de matériaux.
- ❖ Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [20] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.
- ❖ Dans cette mémoire, les calculs ont été principalement effectués selon une approche, la méthode d'orbitale Muffin Tin linéaire avec un potentiel total FP-LMTO.

II-5- La méthode utilisée "Full Potential Linear Muffin Tin Orbital" FP-LMTO:

Au cours des trois dernières décennies, la méthode LMTO (Linear Muffin-Tin Orbitals) [21- 22] a été l'une des plus communément utilisée dans les calculs de la structure électronique.

Dans ce travail, la méthode (FP-LMTO), tel qu'il est employé dans le code Lmtart [23-24], a été appliquée pour effectuer les calculs premiers principes de l'énergie totale. Il est une implémentation spécifique de la théorie de fonctionnelle de densité (DFT) dans l'approximation de la densité locale (LDA). Dans ce procédé, il n'y a pas de forme d'approximation du potentiel de cristal, pas comme dans les méthodes basées sur l'approximation des sphères atomique (ASA) dont le potentiel est supposé être à symétrie sphérique autour de chaque atome. Pour plus de commodité mathématique le cristal est divisé en régions à l'intérieur des sphères muffin-tin, où l'équation de Schrödinger est résolu numériquement, et une région interstitielle.

Dans tous les procédés de LMTO les fonctions d'onde dans la région interstitielle sont des fonctions de Hankel.

Chaque fonction de base consiste d'une solution numérique à l'intérieur d'une sphère muffin-tin appariés avec la valeur et la pente à une fonction queue Hankel à la limite de la sphère.

La base dite multi-kappa est composé de deux ou trois ensembles de s, p, d, etc. LMTOs par atome. Les degrés de liberté supplémentaires variationnelles fournis par cette base plus large permettent un traitement précis du potentiel dans la région interstitielle.

En outre, au premier ordre tous les matériaux nécessitent un effort de calcul égale, sans dépendance à l'égard d'une profondeur contre pseudopotentiel peu profonde. Cependant, les méthodes de pseudopotentiel sont généralement beaucoup plus de calcul efficace pour un grand nombre d'atomes, en partie à cause d'une fondation plus simple de mathématiques qui est plus favorable à des raccourcis algorithmique intelligents.

Afin de résoudre l'équation (KS) Kohn-Sham, la fonction d'onde doit être élargie dans un ensemble de base connue $\{\chi\}$ sous la forme suivante:

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |\chi_i\rangle \quad (\text{II-19})$$

Les opérateurs sont ensuite traités comme des matrices et des fonctions en tant que vecteurs sur un ordinateur. L'équation de Kohn-Sham peut alors être transformée en un problème de valeur propre générale :

$$(\mathbf{H} - \varepsilon(\mathbf{k})\mathbf{O})\mathbf{c} = \mathbf{0} \quad (\text{II-20})$$

Où \mathbf{c} est le vecteur de $\{c_i\}$ et \mathbf{H} et \mathbf{O} sont l'Hamiltonien et la matrices de recouvrement respectivement avec les matrices éléments :

$$\begin{aligned} \{\chi\}_{ij} &= \langle \chi_i | \mathbf{H} | \chi_j \rangle \\ \{\mathbf{O}\}_{ij} &= \langle \chi_i | \chi_j \rangle \end{aligned} \quad (\text{II-21})$$

Le problème de valeurs propres et le calcul de la matrice élément sont les plus consommatrices de temps des parties du cycle auto-cohérent et doit donc être mis en oeuvre de manière efficace. Une conséquence très importante de la périodicité translationnelle d'un cristal infini est que l'ensemble de base peut être écrit comme une somme de Bloch :

$$\chi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} \chi_i(\mathbf{r} - \mathbf{T}) \quad (\text{II-22})$$

Où \mathbf{T} est un vecteur de translation primitive et \mathbf{k} est un vecteur dans l'espace réciproque. Cela signifie que pour obtenir la fonction d'onde dans l'espace entier, l'équation KS (Kohn-Sham) doit être résolue que pour un certain nombre de points \mathbf{k} situés à l'intérieur de la zone de Brillouin (BZ). Les équations peuvent être résolues séparément et indépendamment pour chaque points \mathbf{k} , grâce à une intégration sur la zone de Brillouin est nécessaire à la fin pour obtenir

l'énergie de la bande. L'ensemble de base choisie $\{\chi_i\}$ a besoin d'une part pour être mathématiquement simple pour simplifier le calcul des matrices éléments et d'autre part, il doit être adaptée au problème d'intérêt pour réduire le nombre de fonctions de base.

En 1975, Andersen [25] construit un ensemble (LMTO), qui est très bien adapté au problème de cristal. Il est un ensemble de base minimale qui réduit la taille de la matrice Hamiltonien qui à son tour réduit l'effort de calcul. Le point de départ est de rapprocher le potentiel complet du cristal avec un potentiel muffin-tin (V_{mt}). Ensuite, on obtient un puits de potentiel à symétrie sphérique avec un rayon S à proximité du site atomique et un potentiel extérieur plat (interstitielle) :

$$V_H(\mathbf{r}) = \begin{cases} V(\mathbf{r}) & r \leq S \\ V_{MTZ} & r > S \end{cases} \quad (\text{II-23})$$

Dans l'approximation de la sphère atomique (ASA), le rayon des sphères muffin-tin S est choisi pour être égal au rayon Weigner-Seitz (SWS). Les sphères muffin-tins sont chevauchées l'une avec l'autre ce qui mène au remplissage de l'espace, donc, la partie interstitiel du cristal est négligé. En outre, dans la (ASA), l'énergie cinétique en dehors de la sphère muffin-tin est choisie pour être égal à zéro. En première approximation, on peut corriger la (ASA) en ajoutant des termes supplémentaires pour les matrices LMTO, soi-disant termes combinés de correction [26].

Dans la géométrie muffin-tin et après linéarisation de la solution de l'équation radiale de Schrödinger (Dirac) dans le muffin-tin, les orbitales muffin-tins ont la forme [25,26] :

$$\psi_{lm}(\mathbf{r}, E) \approx \begin{cases} \psi_{lm}(\mathbf{r}) + (E - E_v)\psi_{lm}(\mathbf{r}) & r \leq S \\ K_{lm} Y_{lm}(\mathbf{r}) & r > S \end{cases} \quad (\text{II-24})$$

Ici E_v est l'énergie de linéarisation, $K_{lm}(\mathbf{r})$ la solution irrégulière (fonction Neumann) à l'équation de Helmholtz en dehors de la sphère muffin-tin, une fonction appelée fonction d'enveloppe et Y_{lm} sont les harmoniques sphériques. Afin d'avoir une fonction d'onde lisse, les solutions et leurs premiers dérivés à l'intérieur et à l'extérieur de la sphère muffin-tin sont appariés à la limite de la sphère. La fonction d'enveloppe centrée sur un muffin-tin à \mathbf{R} peut être exprimé dans une sphère muffin-tin voisin à \mathbf{R}' en termes de solutions régulières (fonctions de Bessel) $j_{lm}(\mathbf{r}\mathbf{R}')$ comme suit:

$$K_{lm}(\mathbf{r}\mathbf{R}) = \sum_{l'm'} S_{lml'm'} j_{l'm'}(\mathbf{r}\mathbf{R}') \quad (\text{II-25})$$

Où $\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'$ et $S_{lml'm'}$ sont des constantes de structure qui ne dépendent que de la structure cristalline.

Il est possible par une transformation pour cribler la matrice de la structure et de la fonction d'enveloppe afin de minimiser le chevauchement entre les différentes orbitales muffin-tin [27,28]. Cette représentation est appelée représentation de liaison étanche “*tight binding representation*” (TB) [29].

Ensuite, la base LMTO peut être utilisée dans l'expansion de la fonction d'onde, Eq. (II-19), et dans le problème de valeurs propres général, Eq. (II-20), afin d'obtenir une solution à l'équation de Schrödinger d'une particule. Alternativement, on pourrait utiliser le fait que toutes les queues de toutes les autres sphères muffin-tin doivent annuler à l'intérieur d'une sphère muffin-tin donnée. Afin de parvenir à la convergence des valeurs propres de l'énergie, les fonctions d'onde dans la région interstitielle ont été élargies en ondes planes avec un $63,549 \text{ Ry}$ l'énergie de coupure et un certain nombre d'ondes planes égal à 9170. La densité de charge et le potentiel sont représentés à l'intérieur des sphères muffin-tin (MTS) par harmoniques sphériques jusqu'à $l_{\text{max}} = 6$. L'intégration de k sur la zone de Brillouin est effectuée jusqu'à $(6, 6, 6)$ grille dans la zone de Brillouin irréductible (BZ), en utilisant la méthode de tétraèdre [30].

Référence:

- [1] E. Schrödinger, Phys. Rev. 28, 1049 (1926).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, ann. Phys .87. 457 (1927).
- [3] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [5] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, (1930) 376.
- [6] E. Fermi, Z. Phys., 48, (1928) 73.
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 136. 864 (1969).
- [8] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [9] K. Schwarz and P. Blaha : Lecture Notes in Chemistry 67,139 (1996).
- [10] R.M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics (Plenum, New York) (1985).
- [11] J.P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [12] G. Garcia, C. Elsässer, S. Louie, and M. Cohen, Phys. Rev. B 46, 9829 (1992).
- [13] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, Phys. Rev. B 58, 11266 (1998).
- [14] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).
- [15] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [16] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [17] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [18] J. Koringa, Physica 13, 392 (1947).
- [19] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [20] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [21] O.K. Andersen, Solid State Commun. 13, 133 (1973).

- [22] W.R.L Lambrecht and O.K. Andersen, Phys. Rev. B 34, 2439(1986).
- [23] S. Y. Savrasov, Phys. Rev. B 54 , (1996) 16470
- [24] D. Rached, M. Rabah, N. Benkhattou, M. Driz and B. Soudini Physica B : Physics of Condensed Matter, 337/1-4 (2003) pp. 394-403
- [25] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, (1975) 3060
- [26] H. L. Skriver, *The LMTO Method*, Springer-Verlag (1984).
- [27] O. K. Andersen and O. Jepsen, Phys. Rev. Lett. 53, (1984) 2571
- [28] O. K. Andersen, Z. Pawłowska, and O. Jepsen, Phys. Rev. B 34, (1986) 5253
- [29] P. Vogl, H.P. Hjalmarson, and J.D. Dow, J. Phys. Chem. Solids 44, 365 (1983)
- [30] P. Blochl, O. Jepsen, and O.K. Andersen, Phys. Rev. B 49 , (1994) 16223.

Chapitre III :
Présentation des résultats et
discussions

III-1- Introduction:

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats qu'on a obtenus et la discussion sur les propriétés structurales et électroniques des alliages Heusler ternaires Fe_2NiZ ($Z=Al, Ga, Si$) en utilisant la méthode (FP-LMTO) basée sur théorie (DFT) avec l'approximation (LDA).

III-2- Détails de calcul:

Pour étudier les propriétés structurales et électroniques des alliages Heusler ternaires Fe_2NiZ ($Z=Al, Ga, Si$) nous avons utilisé le code LmtArt [1] pour les calculs du potentiel total des orbitales muffin-tin linéaire (FP-LMTO). Cette méthode est basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [2, 3, 4, 5]. L'énergie d'échange et de corrélation est déterminée par l'approximation de la densité locale (LDA).

III-3- Etude des propriétés structurales et électroniques:

L'alliage full Heusler X_2YZ comporte deux structures: La structure Hg_2CuTi structure-type (XA) *Figure III-1* et la structure Cu_2MnAl structure –type ($L2_1$) *Figure III-2*. Nos calculs effectueront sur les deux structures, pour cela nous avons calculé l'énergie minimale et structure de bandes de chaque structure, on déduit que la structure $L2_1$ est la plus stable [6] et le type des matériaux est métallique.

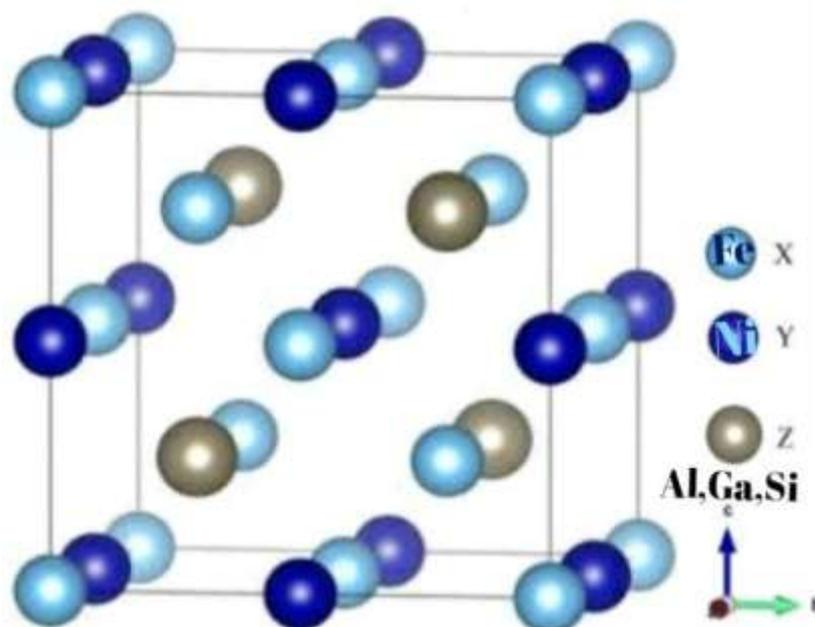


Figure III-1: Positions de Fe (0, 0, 0), Fe (1/4, 1/4, 1/4), Ni (1/2, 1/2, 1/2) et Al, Ga ou Si (3/4, 3/4, 3/4) de la structure XA du type Hg_2CuTi .

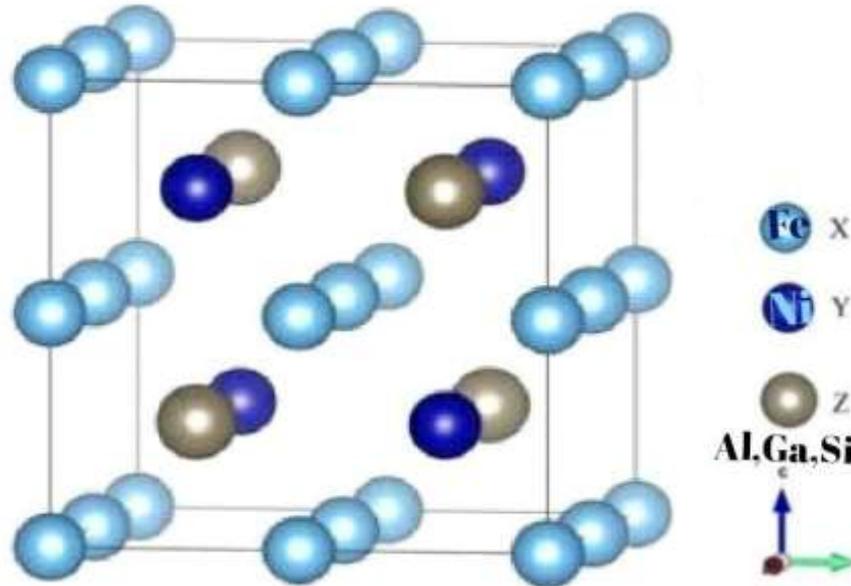


Figure III-2: Positions de Fe (0, 0, 0), Fe (1/2, 1/2, 1/2), Ni (1/4, 1/4, 1/4) et Al, Ga ou Si (3/4, 3/4, 3/4) de la structure $L2_1$ du type Cu_2MnAl .

III-3-1- Propriétés structurales:

Cette première partie constitue l'étape la plus importante pour développer les calculs qui suivent, car les autres propriétés dépendent du paramètre cristallin optimisé. Elle consiste à déterminer le paramètre du réseau à l'équilibre a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' . Dans le but de déterminer les propriétés structurales à l'équilibre d'alliages ternaires Fe_2NiZ ($Z=Al, Ga, Si$), nous avons effectué le calcul de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du réseau " a " au voisinage du paramètre expérimental a_{exp} , ensuite nous avons interpolé ces valeurs à l'aide de l'équation d'état de *Murnaghan* [7] donnée par:

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

avec:

E_0 : L'énergie d'équilibre,

V_0 : Le volume d'équilibre,

B_0 : Le module de compressibilité,

B_0' : La première dérivée du module de compressibilité.

tell que:

$$B_0(V) = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (III-2)$$

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad (III-3)$$

$$B_0(V) = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (III-4)$$

Où

V : est le volume de la maille unitaire,

$E(V)$: est l'énergie par maille unitaire en fonction du volume V ,

$P(V)$: est la pression nécessaire pour maintenir la maille unité au volume V .

Le paramètre du réseau d'équilibre a_0 est donné par le minimum de la courbe de l'énergie totale E_{tot} en fonction du volume.

Les *Figures (III-3, III-4, III-5, III-6, III-7, III-8, III-9, III-10, III-11)* représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume unitaire dans les deux structures pour les trois ternaires Fe_2NiAl, Fe_2NiGa et Fe_2NiSi , respectivement.

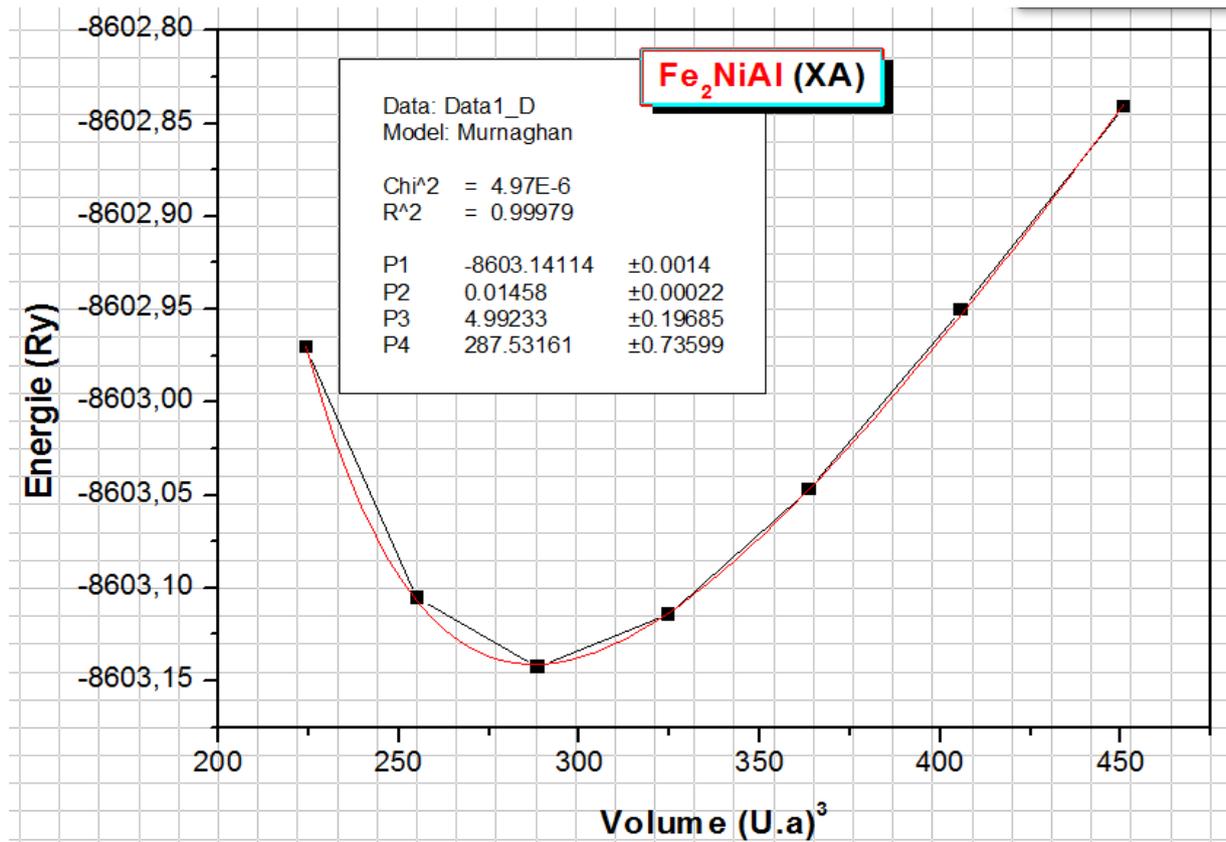


Figure III-3: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Fe_2NiAl (XA).

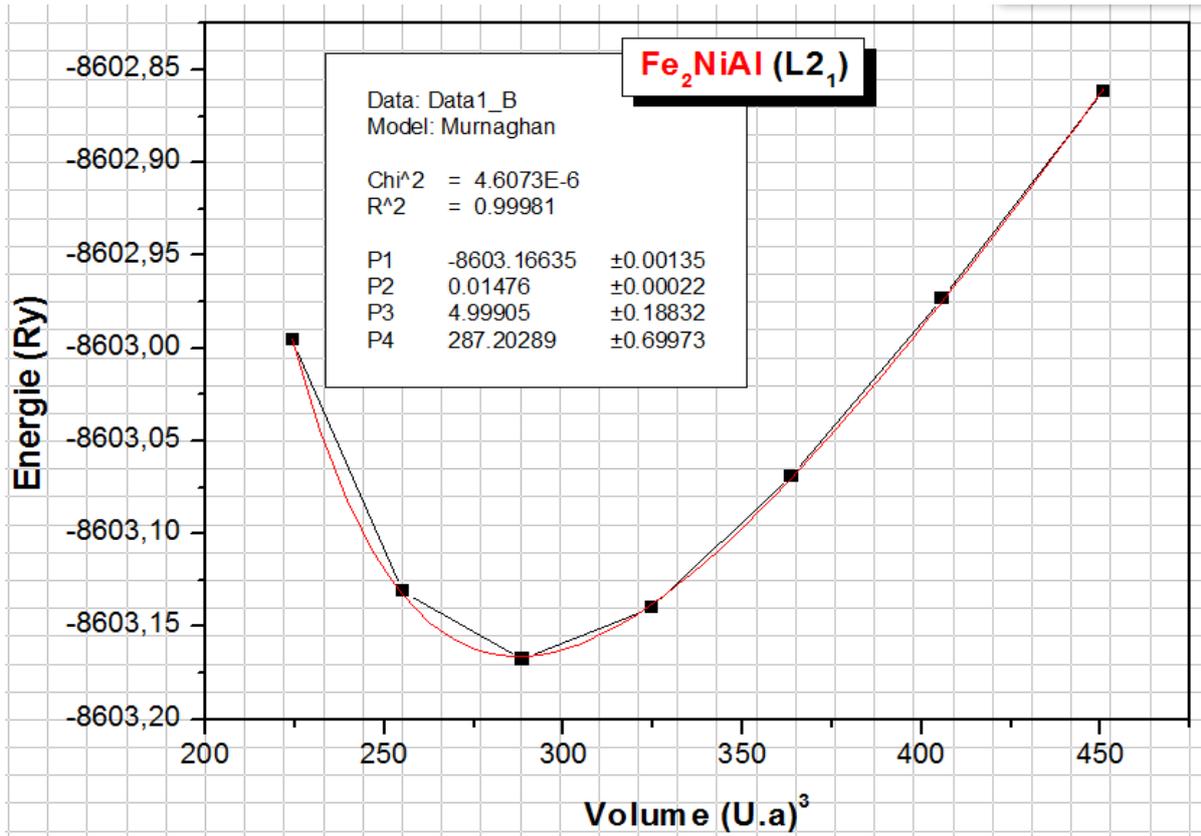


Figure III-4: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour *Fe₂NiAl* (L₂₁).

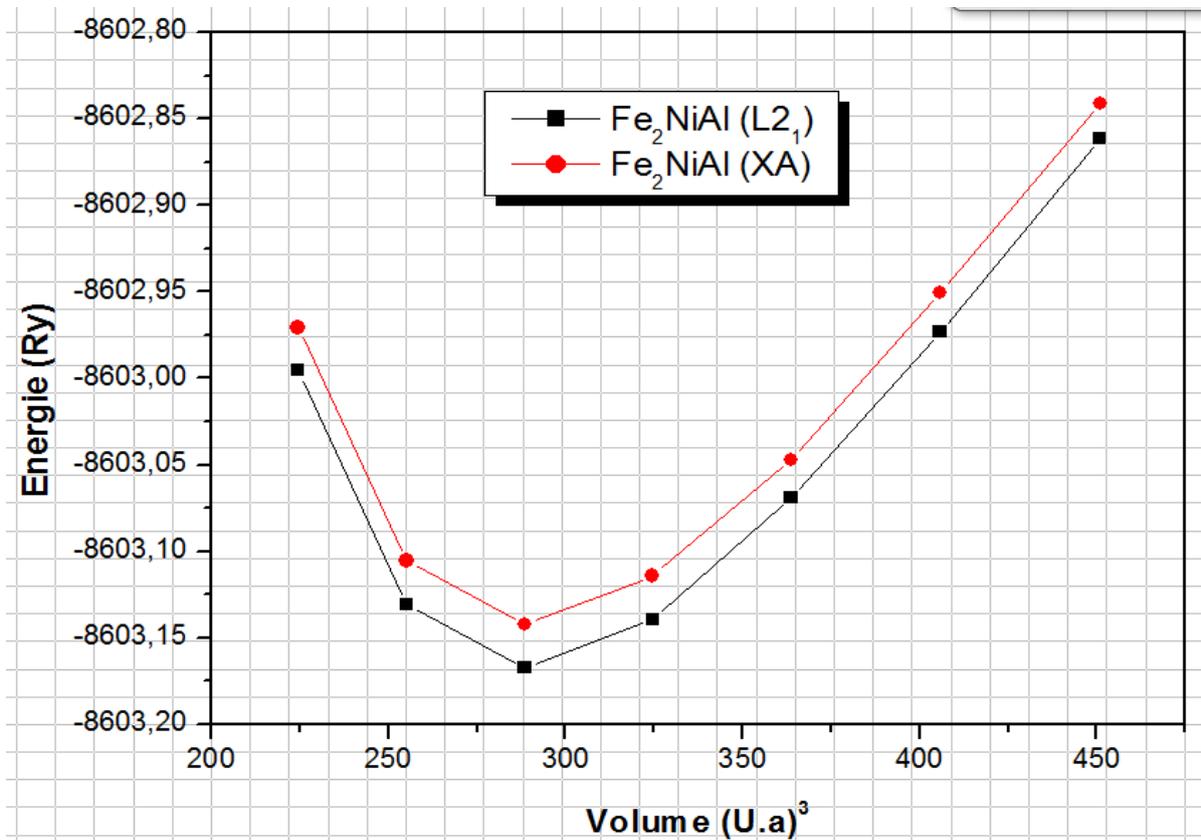


Figure III-5: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour *Fe₂NiAl* (XA et L₂₁).

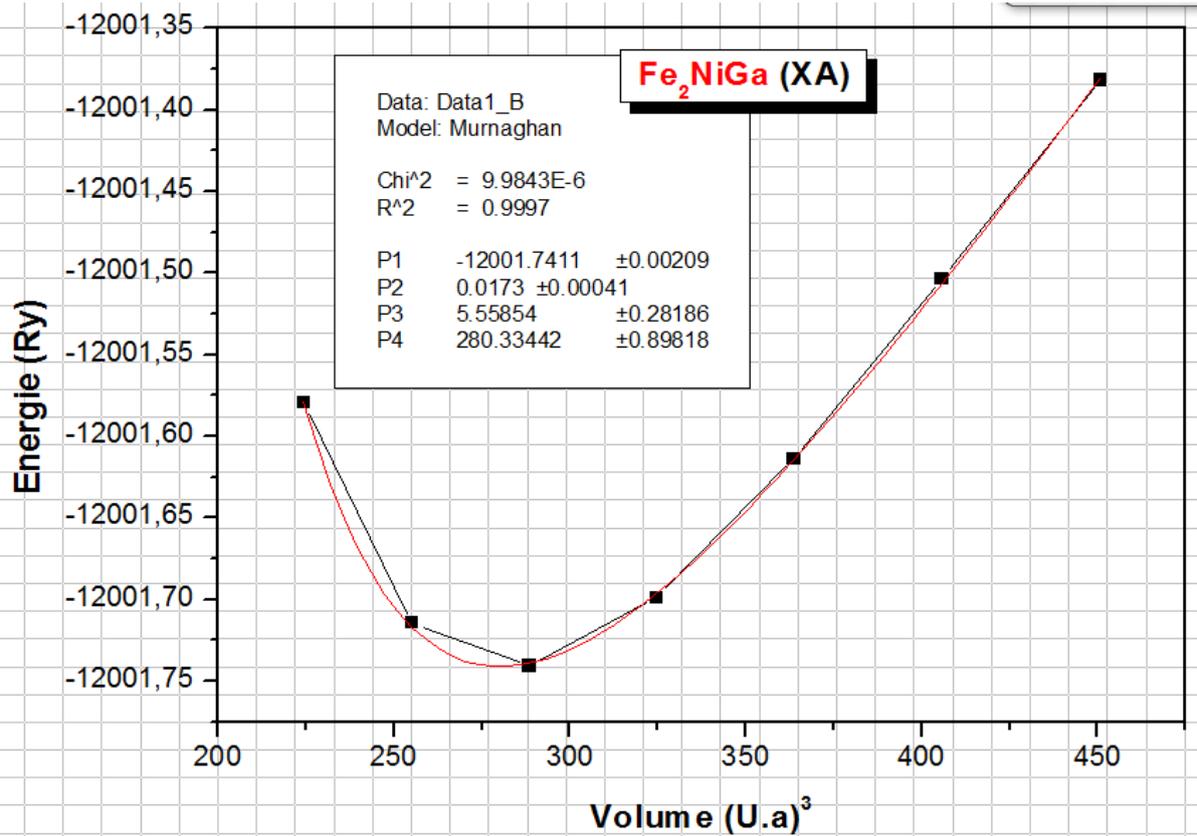


Figure III-6: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour *Fe₂NiGa* (XA).

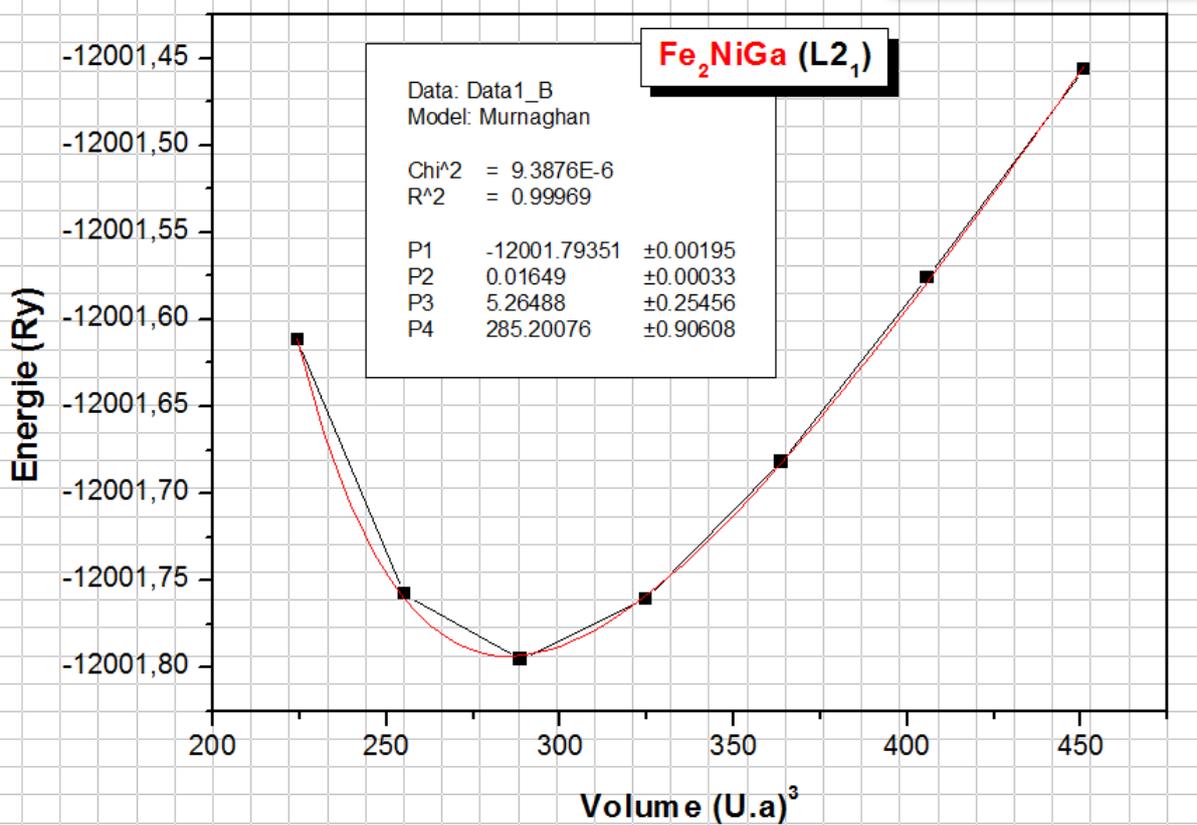


Figure III-7: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour *Fe₂NiGa* (L2₁).

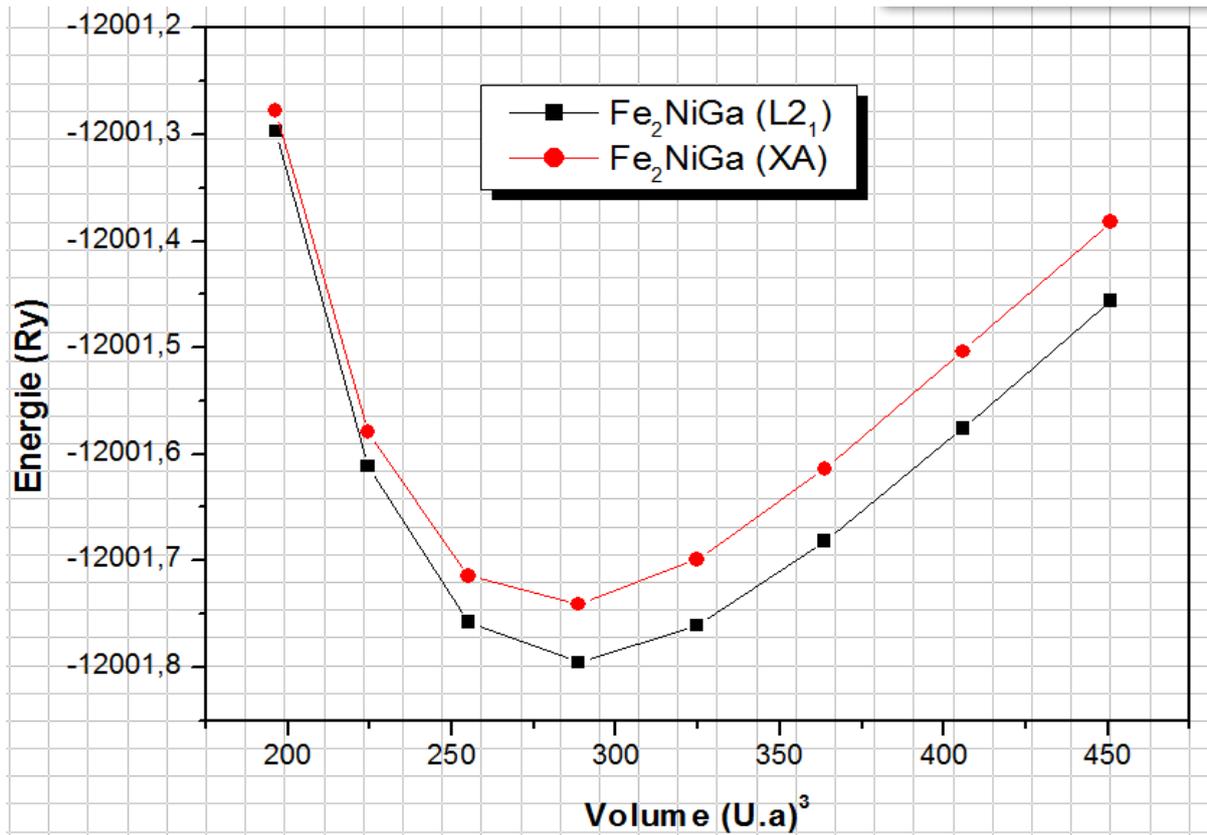


Figure III-8: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Fe_2NiGa (XA et $L2_1$).

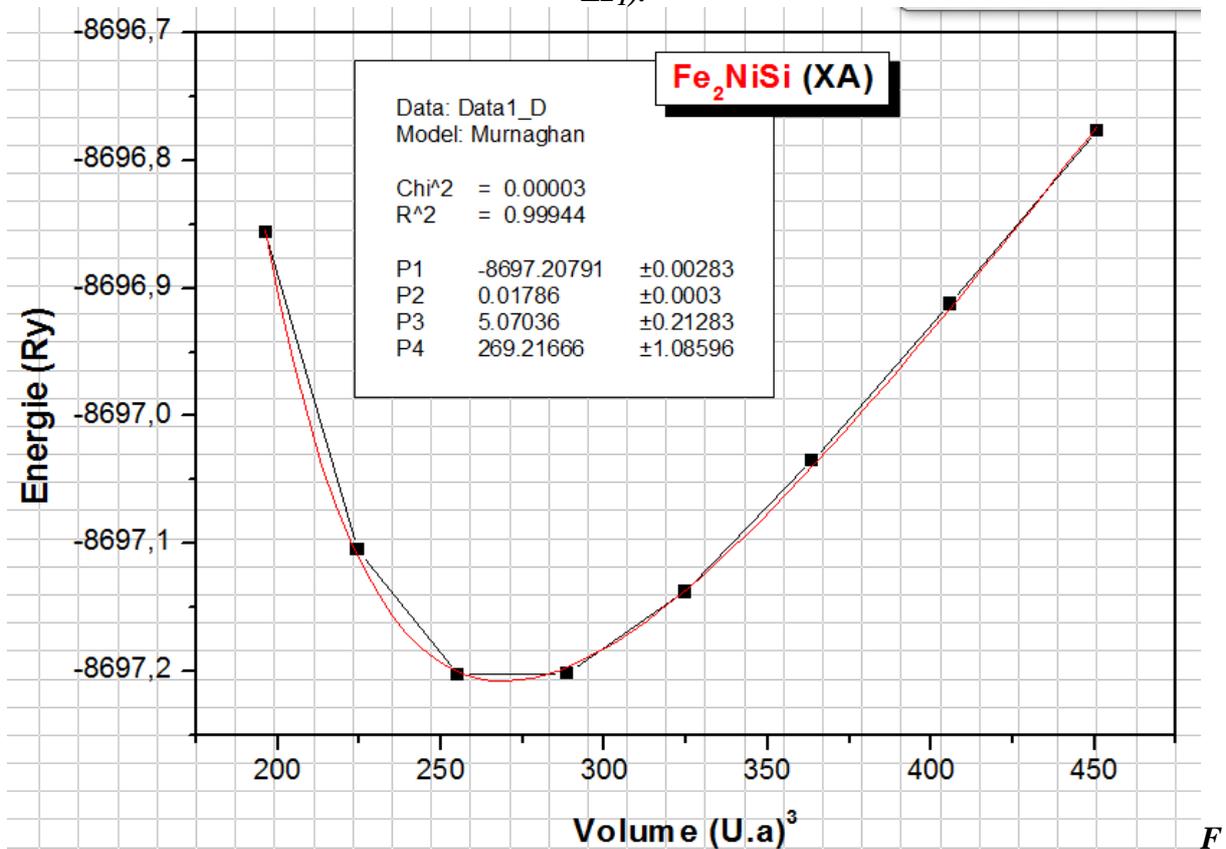


Figure III-9: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Fe_2NiSi (XA).

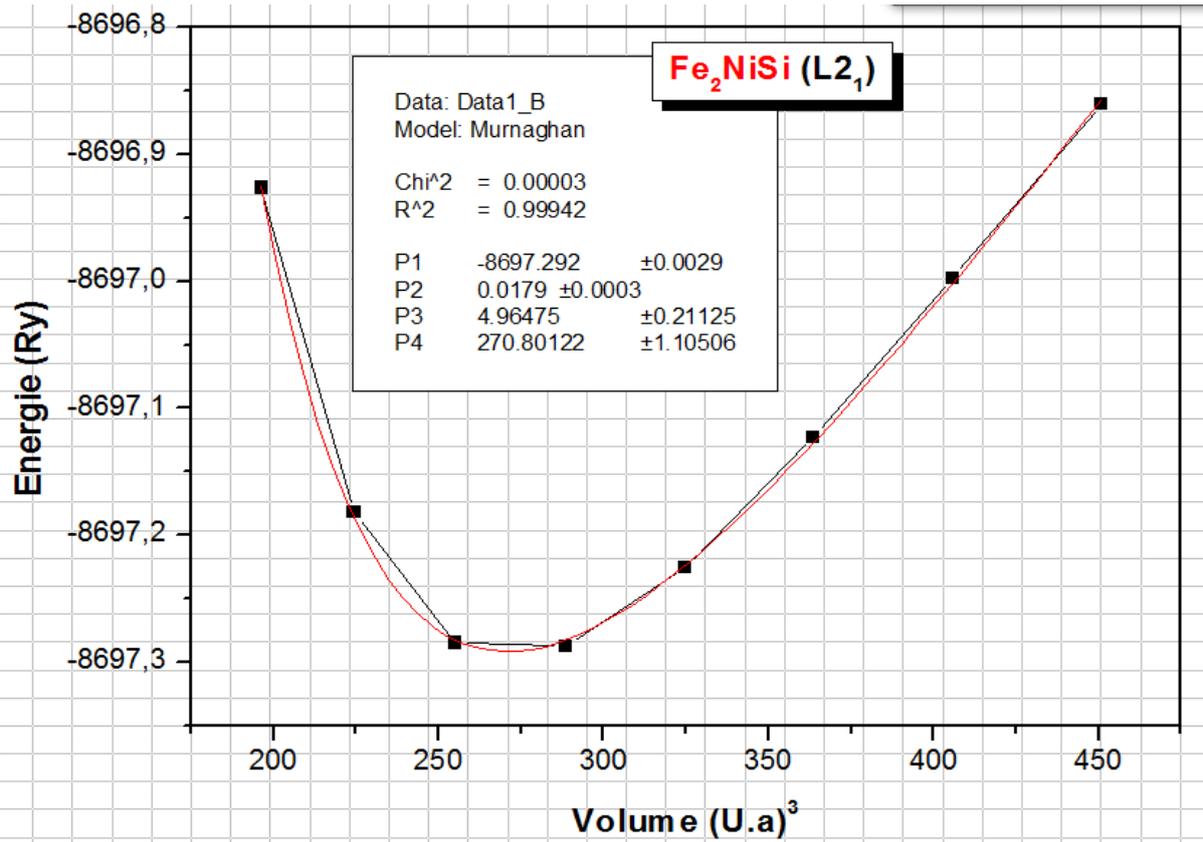


Figure III-10: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour **Fe₂NiSi (L₂₁)**.

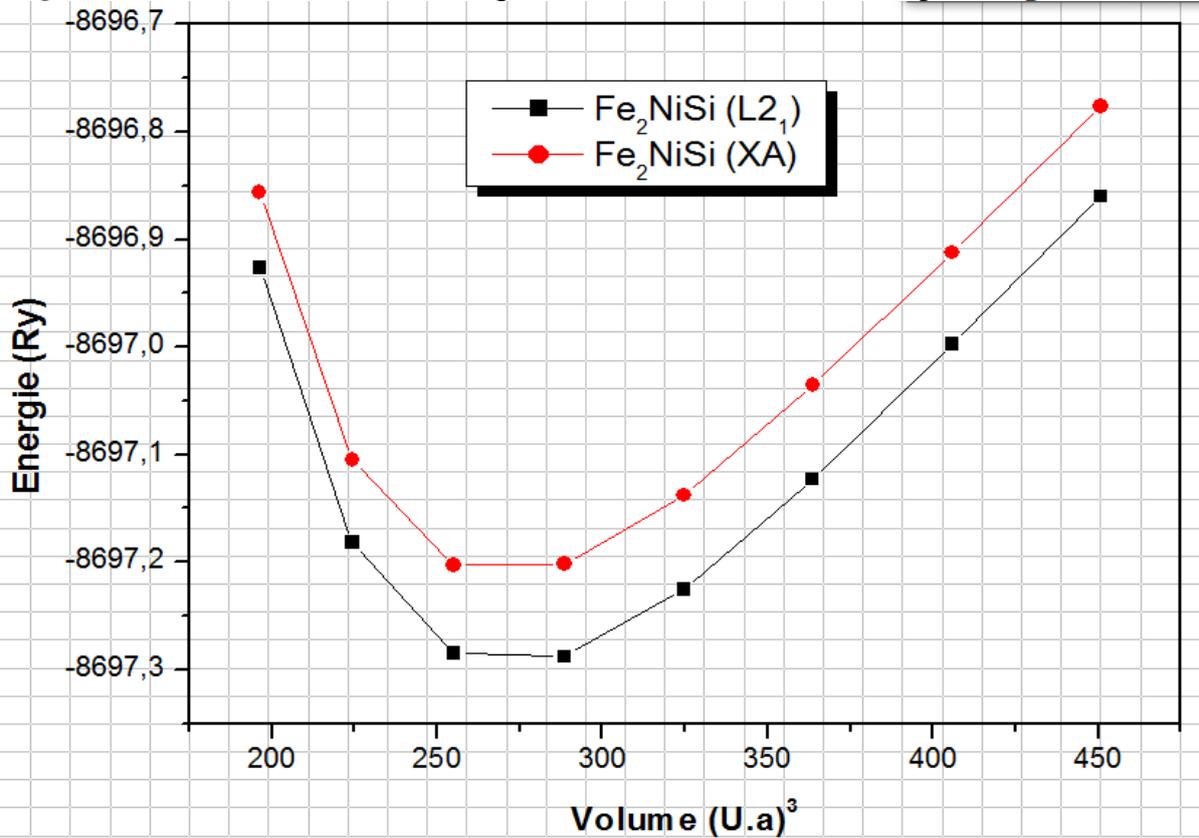


Figure III-11: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour **Fe₂NiSi (XA et L₂₁)**.

Le tableau suivant contient le volume et l'énergie d'équilibre dans les deux structures **XA**, **L2₁** pour les ternaires **Fe₂NiAl**, **Fe₂NiGa** et **Fe₂NiSi** respectivement, ces valeurs sont tirées des courbes **E=f(v)** ajustées par l'équation de *Murnaghan* [7].

Matériaux	Structures	Volume d'équilibre	Energie d'équilibre
Fe₂NiAl	XA	287.53161	-8603.14114
	L2₁	287.20289	-8603.16635
Fe₂NiGa	XA	280.33442	-12001.7411
	L2₁	285.20076	-12001.79351
Fe₂NiSi	XA	269.21666	-8697.20791
	L2₁	270.80122	-8697.292

Tableau III-1: volume et énergie d'équilibre dans les deux phases **XA** et **L2₁** des **Fe₂NiAl**, **Fe₂NiGa** et **Fe₂NiSi**.

À partir les *Figures (III-5), (III-8) et (III-11)* et du *tableau (III.1)* on peut tirer que le minimum le plus bas des courbes d'énergies des trois ternaires dans les deux phases **XA** et **L2₁** est celui de la courbe correspond à la structure **L2₁** qui est la structure la plus stable. Donc on peut dire que les trois ternaires **Fe₂NiAl**, **Fe₂NiGa** et **Fe₂NiSi** se cristallisent sous la structure (**L2₁**).

Le *Tableau (III-2)* montre les résultats structuraux obtenus pour les trois ternaires **Fe₂NiAl**, **Fe₂NiGa** et **Fe₂NiSi** pour les deux phases (**XA** et **L2₁**), en comparaison avec celles obtenues par l'expérience et par le calcul théorique des autres chercheurs en utilisant d'autres méthodes.

<i>Composés</i>		a_0 (Å ⁰)	B_0 (Gpa)	B'_0	<i>Références</i>
<i>Fe₂NiAl</i>	XA	5.542	214.313	4.992	<i>Nos calculs</i>
		–	–	–	–
	L2₁	5.540	216.959	4.999	<i>Nos calculs</i>
		5.74 5.778	172.86	4.49	[8] ^a [9] ^a
<i>Fe₂NiGa</i>	XA	5.496	254.295	5.558	<i>Nos calculs</i>
		–	–	–	–
	L2₁	5.528	242.389	5.264	<i>Nos calculs</i>
		5.76 5.776	174.82	4.40	[8] ^a [9] ^a
<i>Fe₂NiSi</i>	XA	5.422	262.527	5.070	<i>Nos calculs</i>
		5.62	–	–	[10]
	L2₁	5.433	263.115	4.964	<i>Nos calculs</i>
		5.66 5.671 5.56	191.88	4.87	[8] ^a [9] ^a [10]

^aAutres résultats en utilisant le code WIEN2k avec l'approximation (GGA).

Tableau III-2: Paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 des ternaires ***Fe₂NiAl***, ***Fe₂NiGa*** et ***Fe₂NiSi*** dans les deux structures **XA** et **L2₁**.

Les valeurs obtenues du paramètre de maille a_0 pour les ternaires ***Fe₂NiAl***, ***Fe₂NiGa*** et ***Fe₂NiSi*** sont en bon accord avec certains résultats théoriques [11] et proches des résultats expérimentales [12]. On peut dire que l'approximation LDA est capable de nous fournir une estimation raisonnable du paramètre de maille à l'équilibre.

Pour les valeurs de B'_0 sont aussi plus proches de l'expérience et même des résultats théoriques, mais on remarque que les valeurs de B_0 obtenues sont supérieures aux valeurs expérimentaux [13].

III-3-2- Propriétés électroniques:

La théorie de bandes d'énergie des solides est une approche qui permet l'étude des propriétés électroniques des structures périodiques ce qui permet la classification de tous les cristaux en matériaux, semi-conducteurs et isolants suivant le degré de remplissage de bande d'énergie dans leur état fondamental.

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs peuvent être déduites à partir de leur structure de bandes dont la largeur du gap caractérise le niveau de conduction. Durant des décennies, des efforts ont été concentrés sur la détermination précise (théorique et expérimentale) des structures de bandes des matériaux [14-15].

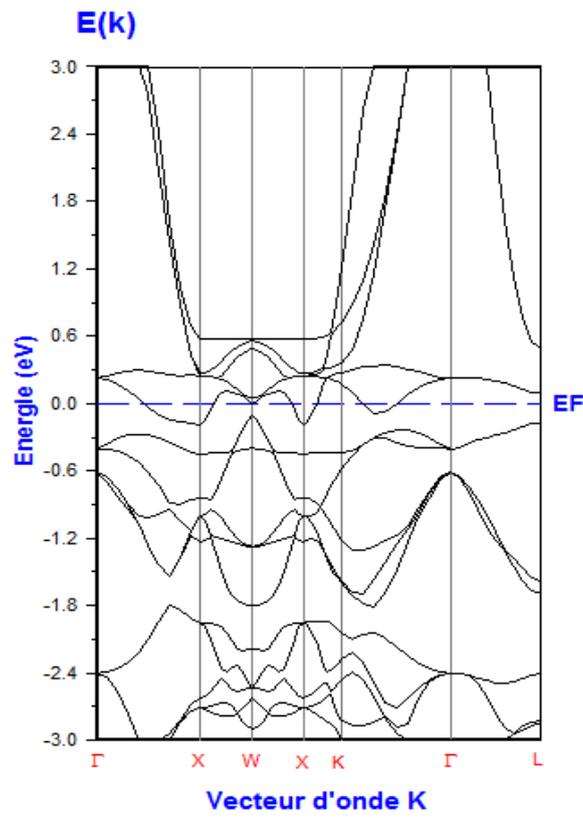
Les calculs des structures de bandes pour les trois composés ternaires **Fe_2NiAl** , **Fe_2NiGa** et **Fe_2NiSi** ont été effectués en utilisant le paramètre du réseau d'équilibre obtenu dans la partie **III-3-1**.

Pour cela, le calcul des structures de bandes et les structures de bandes électroniques à spin polarisé a paramètres de mailles d'équilibres et basé sur la LDA pour les trois composés ternaires étudiés **Fe_2NiAl** , **Fe_2NiGa** et **Fe_2NiSi** dans les structure **XA** et **L2₁**.

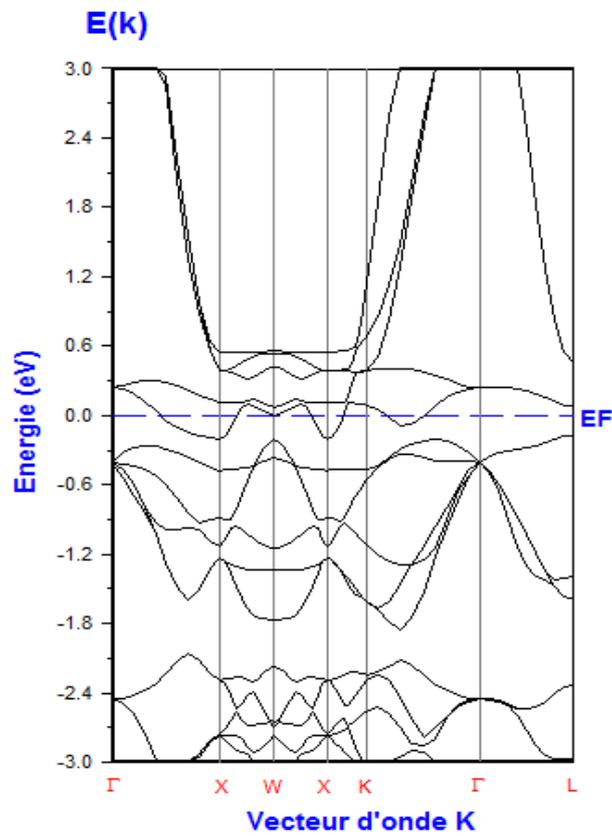
III.3.2.1 Structure de bandes électroniques:

Les **Figures (III-12), (III-13), (III-14) et (III-15)** montrent les structures de bandes et les structures de bandes pour le spin bas (spin down) et le spin haut (spin up) respectivement de nos matériaux ternaires **Fe_2NiAl** , **Fe_2NiGa** et **Fe_2NiSi** pour les deux structures **XA** et **L2₁**. Le niveau de Fermi est situé à une énergie égale à zéro.

a).



b).



c).

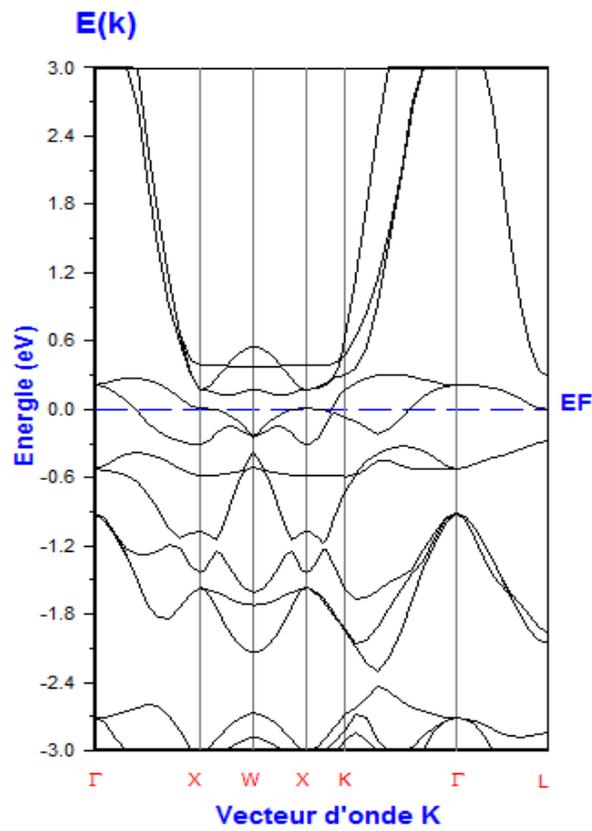
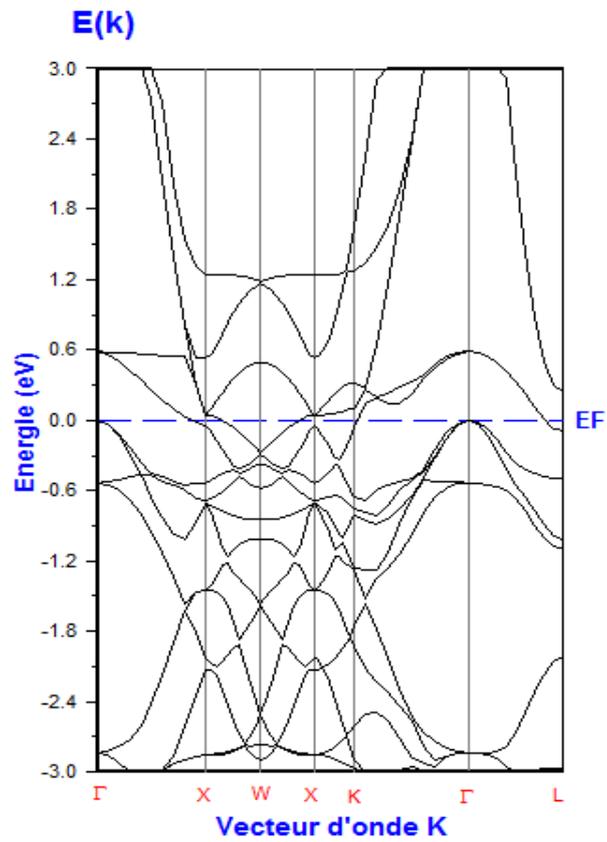
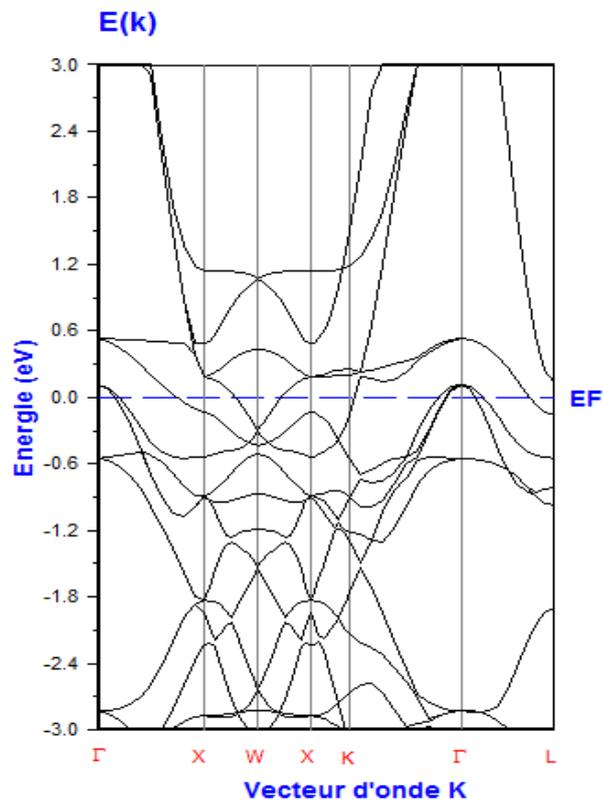


Figure III-12: Structures de bandes des composés ternaires. a). Fe_2NiAl , b). Fe_2NiGa , c). Fe_2NiSi pour la structure XA .

a).



b).



c).

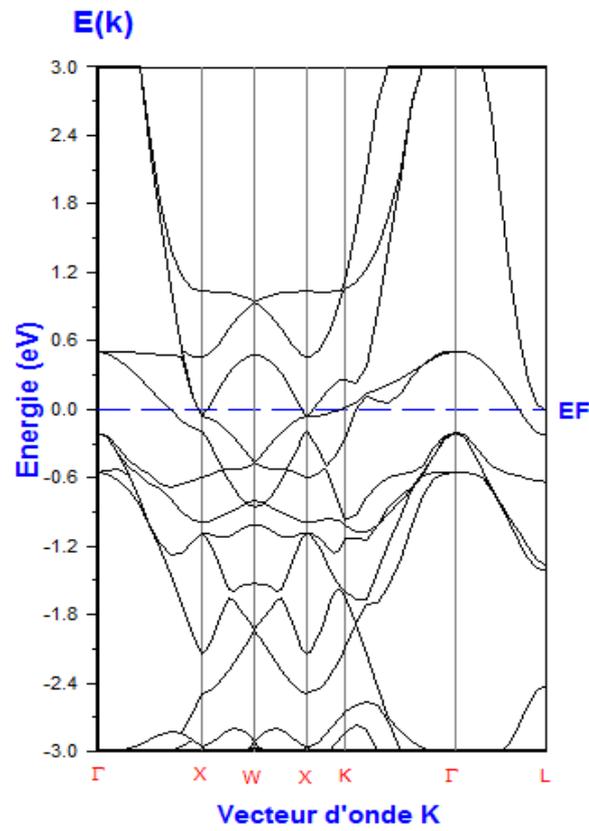
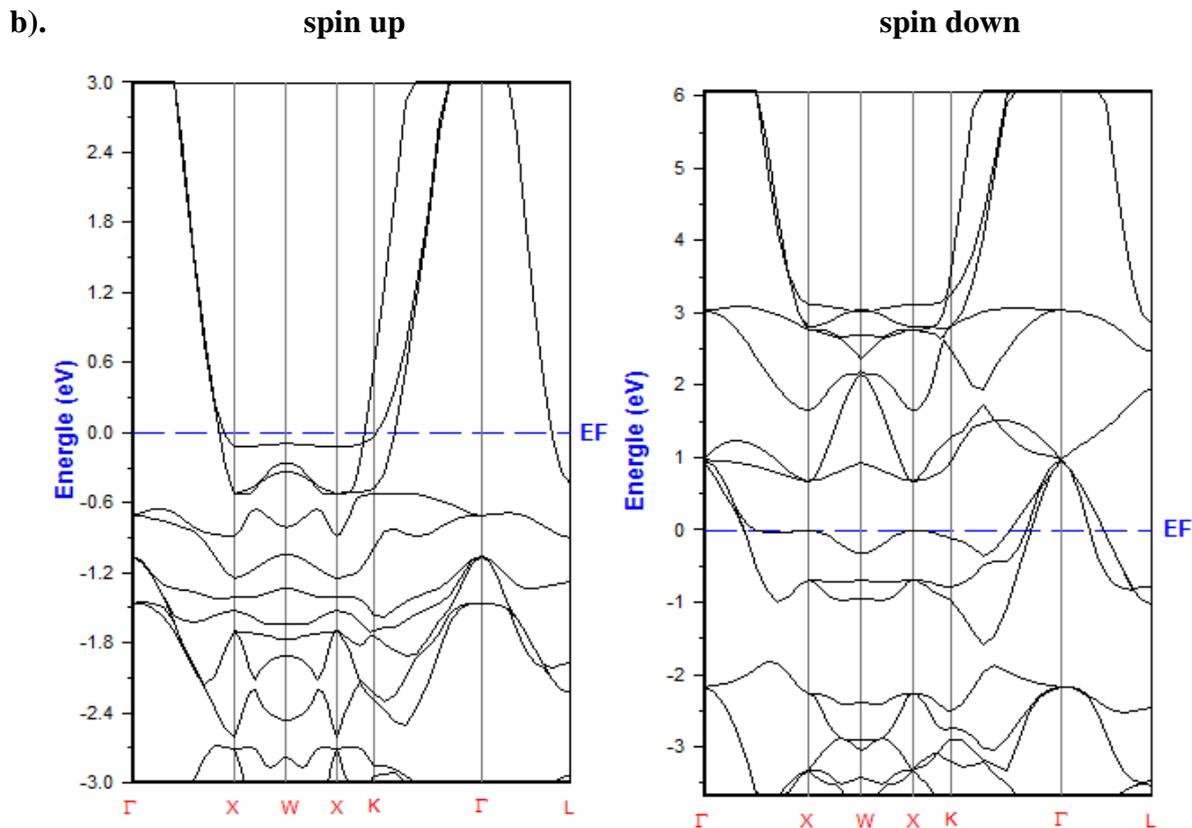
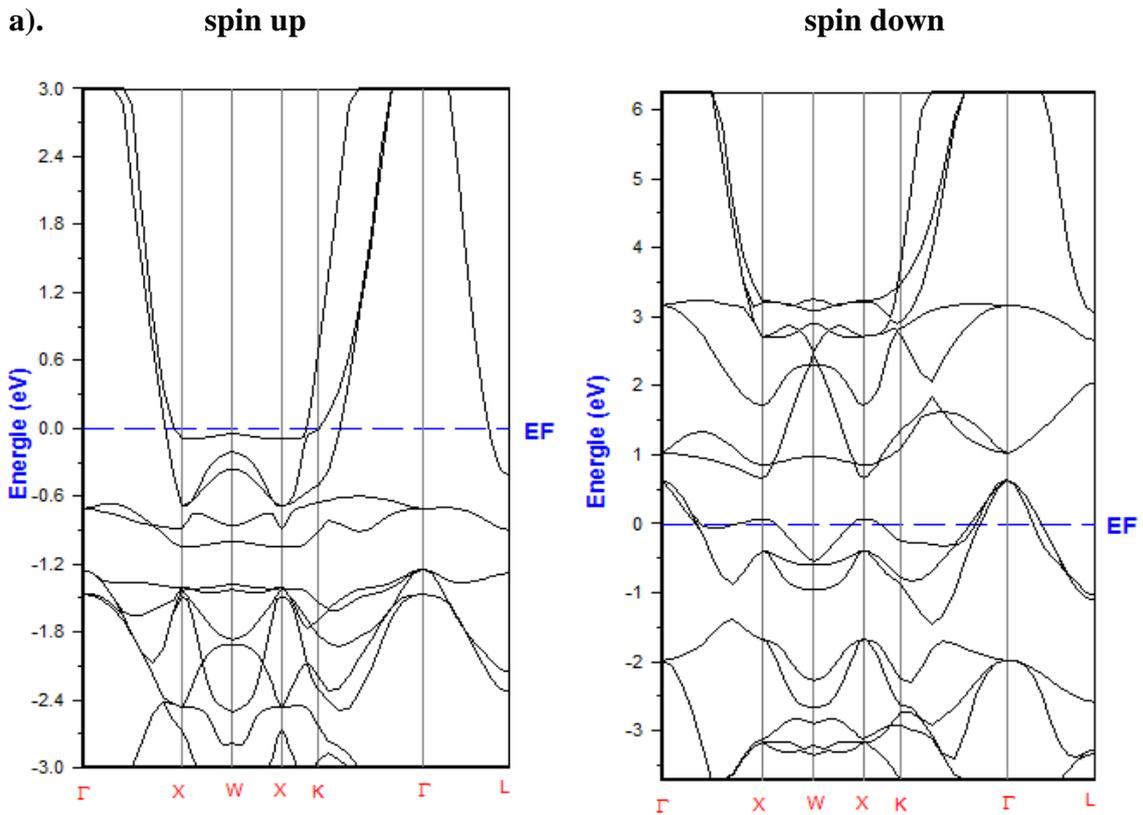


Figure III-13: Structures de bandes des composés ternaires. a). Fe_2NiAl , b). Fe_2NiGa , c). Fe_2NiSi pour la structure $L2_1$.



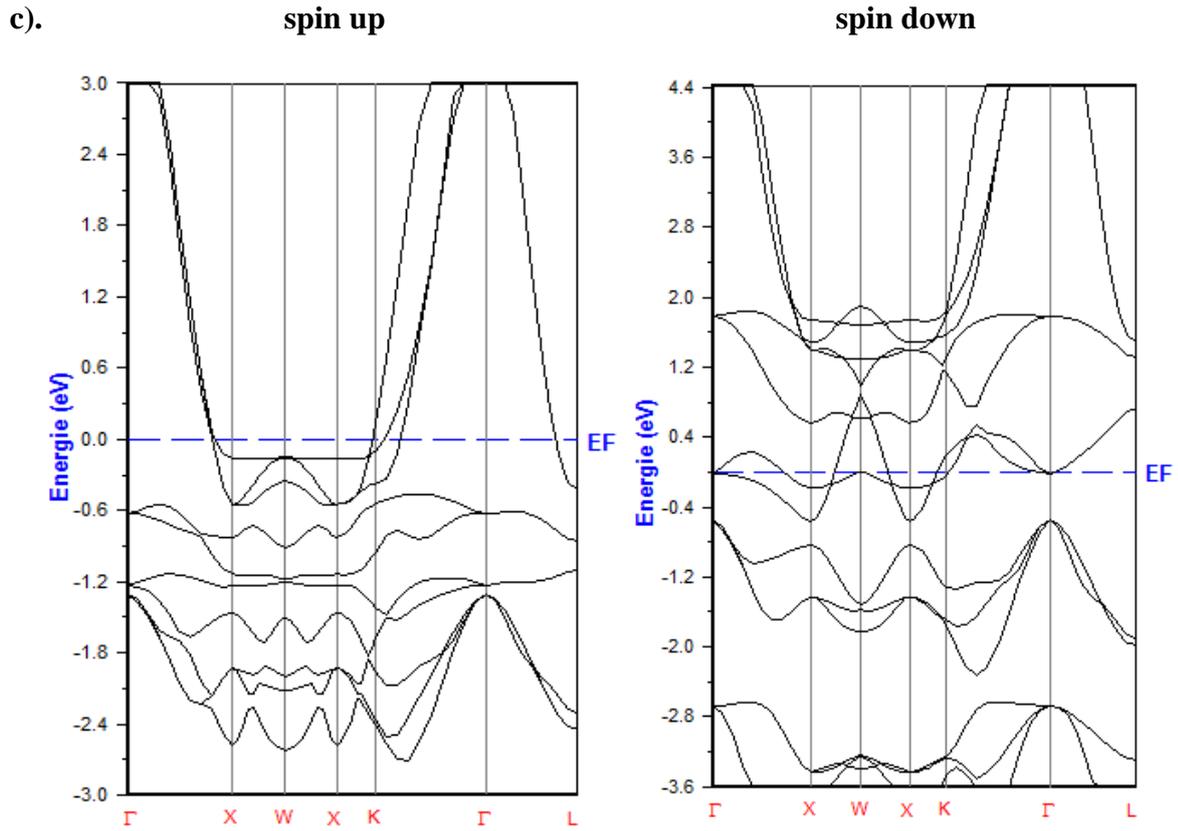
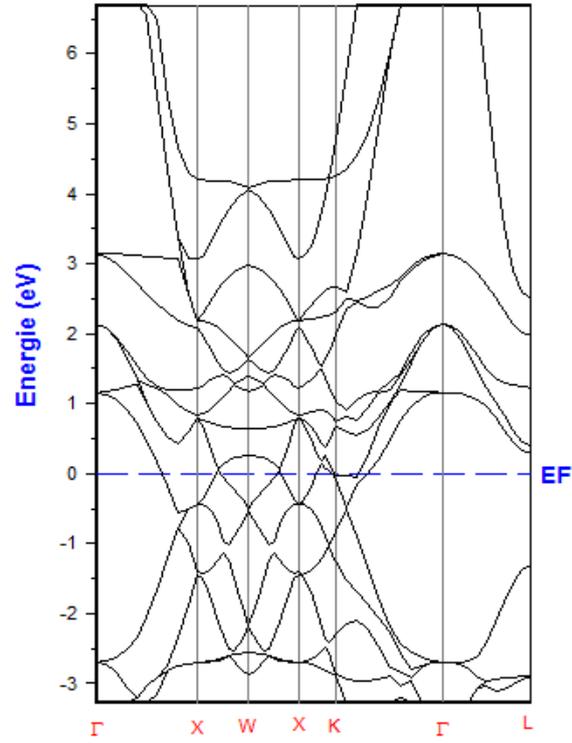
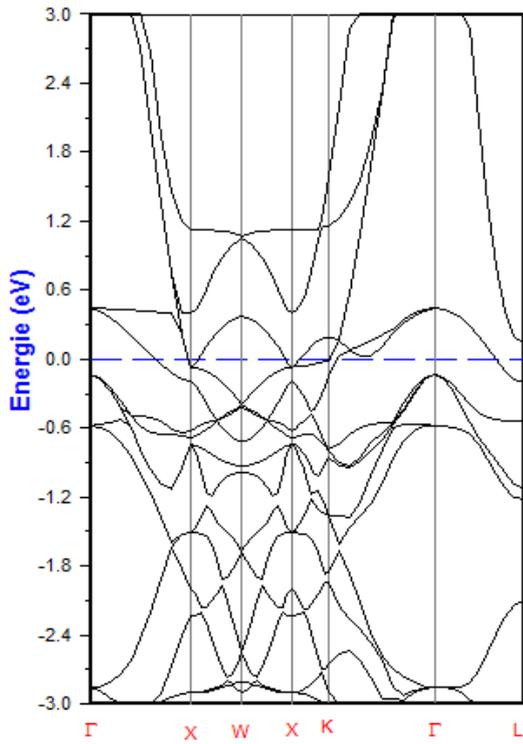


Figure III-14: Structures de bandes des électrons à spin-up et spin-down des composés ternaires. a). Fe_2NiAl , b). Fe_2NiGa , c). Fe_2NiSi pour la structure **XA**.

a).

spin up

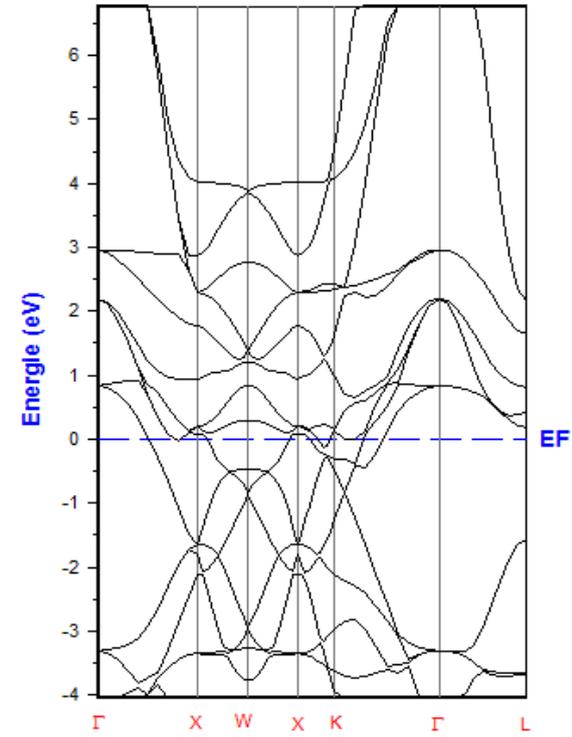
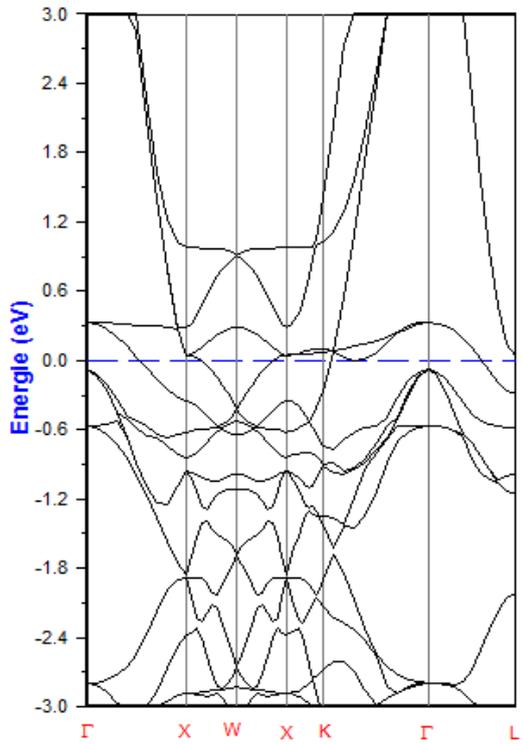
spin down



b).

spin up

spin down



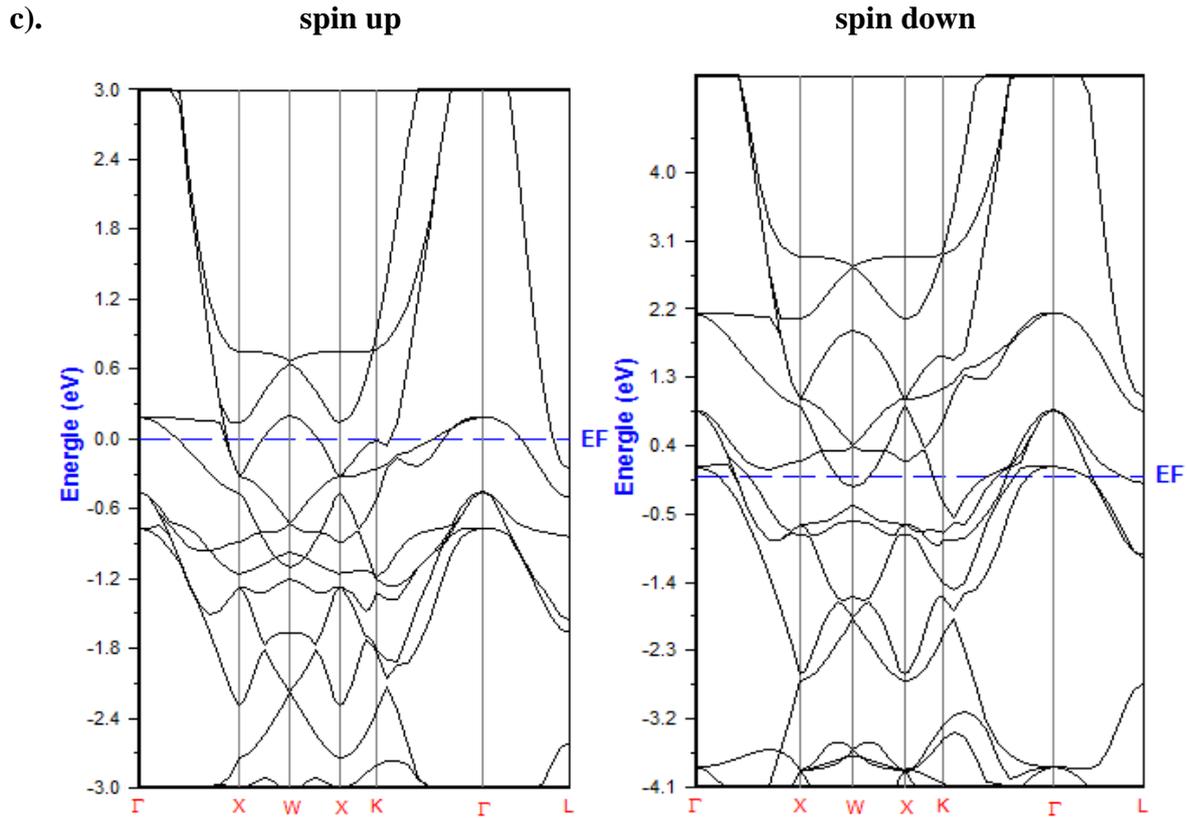


Figure III-15: Structures de bandes des électrons à spin-up et spin-down des composés ternaires. a). Fe_2NiAl , b). Fe_2NiGa , c). Fe_2NiSi pour la structure $L2_1$.

D'après les *Figures (III.12), (III.13), (III.14)* et *(III.15)* la topologie des structures de bandes est pratiquement la même pour les trois composés ternaires étudiés.

Comme pour tous les conducteurs, ils se caractérisent par un chevauchement des bandes de valence et de conduction. La remarque la plus importante est la présence d'états électroniques au niveau de Fermi dans la structure de bandes des électrons à spin haut (spin up) et celle des électrons à spin bas (spin down). Ce qui signifie que le système présente un caractère métallique pour les deux orientations de spin.

Référence:

- [1] S. Fujii, M. Okada, S. Ishida and S. Asano, J. Phys. Soc. Jpn 77 (2008) 74702.
- [2] H. Z. Luo, Z. Y. Zhu, G. D. Liu, S. F. Xu, G.H. Wu, H.Y. Liu, J.P. Qu and Y.X. Li, J. Magn. Magn. Mater. 320 (2008) 421.
- [3] S. Wurmehl, H. C. Kandpal, G. H. Fecher and C. Felser, J. Phys. Condens. Matter. 18 (2006) 6171.
- [4] H. Z. Luo, H. W. Zhang, Z. Y. Zhu, L. Ma, S. F. Xu, G. H. Wu, X. X. Zhu, C. B. Jiang and H. B. Xu, J. Appl. Phys. 103 (2008) 083908.
- [5] W. E. Pickett and J. S. Moodera, PhysicsToday 54 (2001) 39.
- [6] K. Amara , B. Soudini , D. Rached ,, A. Boudali ,Computational Materials Science 44 (2008) 635–640
- [7] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, 5390, (1944).
- [8] D.C. Gupta, I.H. Bhat / Materials Chemistry and Physics 146 (2014) 303e312
- [9] Y.J. Zhang et al. / Physica B 420 (2013) 86–89
- [10] H. Luo et al. / Journal of Magnetism and Magnetic Materials 419 (2016) 485–489
- [11] D. Vogel, P. Krüger, J. Pollmann, Phys. Rev. 58 (1998) 3865.
- [12] S. Hull and D. A. Keen: Phys. Rev. B 59, (1999) 750
- [13] S. Hull, D.A. Keen, Phys. Rev. B 59 (1998) 750.
- [14] W. Saslow, T. K. Bergstresser and M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. 16, 354 (1966).
- [15] E. O. Kane, Phys. Rev. 146, 558 (1966).

Conclusion Générale

Conclusion générale:

L'objectif de ce mémoire a été de présenter une étude théorique sur les propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires ***Fe₂NiAl, Fe₂NiGa*** et ***Fe₂NiSi*** en utilisant la méthode FP-LMTO. Dans cette méthode le potentiel utilisé est basé sur l'approximation de la densité locale (LDA) pour le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation utilisé dans la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT).

Pour les propriétés structurales, nous avons identifié la structure dans la quelle se cristallisent les trois ternaires ***Fe₂NiAl, Fe₂NiGa*** et ***Fe₂NiSi*** binaires parmi les structures (***XA, L2₁***), et on a trouvé que la structure (***L2₁***) est la structure approprié. Nous avons aussi identifié les propriétés de l'équilibre statique, tels que les paramètres du réseau ***a₀***, le module de compressibilité ***B₀*** et sa dérivée ***B₀'*** dans la phase ***L2₁*** pour les trois ternaires ***Fe₂NiAl, Fe₂NiGa*** et ***Fe₂NiSi***.

Ce qui concerne les propriétés électroniques nous avons trouvé à partir de structure de bande avec et sans spin polarisée que le composé full heusler ***Fe₂NiZ*** (***Z=Al, Ga, Si***) a un caractère métallique ; Ces résultats peuvent utilisés ou exploités dans le domaine de la spintronique.

L'une des possibilités futures de ce travail est de comprendre également comment ces propriétés sont corrélées aux conditions de fonctionnement (mécanique, thermique, chimique,.....)

Annexe

A. Démonstration détaillée de l'équation d'état de Murnaghan:

L'état thermodynamique d'un système est généralement défini par la pression P , la température T et le volume spécifique V (ou masse spécifique), reliés par l'équation d'état (EOS). Le plus connus (EOS) sont celles des gaz parfaits:

$$PV = nRT \quad (1)$$

Dans le cas des solides l'effet de la température est beaucoup moins que pour les gaz, il est souvent introduit seulement comme correction de dilatation thermique à l'EOS isothermique: $V(P)$ ou $\rho(P)$, qui est habituellement déterminé expérimentalement pour minéraux à haute pression. Nous allons donc commencer par considérer l'équation d'état isotherme.

(EOS) isotherme le plus simple auquel on puisse penser, pour les solides, est donné par la définition du module de compressibilité K :

$$B = k = -V_0 \frac{\partial P}{\partial V} \quad (2)$$

$$K = \frac{dP}{d \ln \rho} \quad \text{Avec } \rho = \frac{m}{V} \quad (3)$$

$$k = -V_0 \frac{\partial P}{\partial V} \quad (4)$$

$$K = -\rho_0 \frac{\partial P}{\partial \rho} \quad \rightarrow dP = \frac{-k}{\rho_0} d\rho \quad (5)$$

Par intégration:

$$\int_{\rho_0}^{\rho} k d(\ln \rho) = \int_{P_0}^P dP \quad (6)$$

$$k (\ln \rho - \ln \rho_0) = P - P_0 \quad (7)$$

$$\ln \frac{\rho}{\rho_0} = \frac{P - P_0}{K} \quad \text{Pour } P_0 = 0 \quad (8)$$

Ce qui donne:

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{v_0}{v} = e^{P/k} \quad \text{Lorsque : } \frac{\rho}{\rho_0} = \frac{\frac{m}{V}}{\frac{m}{V_0}} = \frac{V_0}{V} \quad (9)$$

Si l'on considère les déformations infinitésimales résultant de l'application de la pression hydrostatique à un solide initialement non contraint, on est dans le cas de l'élasticité linéaire, avec un module de masse constant, et l'EOS est obtenu en intégrant (3)

$$k = k_0 \quad (10)$$

$$V = V_0 \exp\left(-P/k_0\right) \quad (11)$$

Ce simple EOS n'est évidemment pas correct pour les hautes pressions puisqu'il ne tient pas compte du fait qu'il est de plus en plus difficile de comprimer le solide, et même si la déformation correspondant à la propagation des ondes peut être considérée comme infinitésimale et traitée l'approximation linéaire, il ne faut pas négliger le fait que la grande déformation finie a modifié les modules élastiques du milieu.

• **L'équation d'état linéaire intégrée de Murnaghan:**

Dans le cas des solides isotropes, cela équivaut à trois constantes élastiques : λ , μ et P_0 . Les constantes λ et μ dépendent de la pression initiale P_0 et sont égaux à λ_0 et μ_0 (Constantes de Lamé' du solide à l'état naturel) pour $P = P_0$. Si nous faisons l'hypothèse que λ et μ sont des fonctions linéaires de P_0 , le module de masse local est également une fonction linéaire de P_0 :

$$K = \frac{1}{3}(3\lambda_0 + 2\mu_0) + k'_0 P_0 \quad (12)$$

Donc:

$$K \approx K_0 + k'_0 P \quad (13)$$

Où k est une constante. En utilisant l'équation (3) nous avons:

$$d \ln \rho = \frac{dP}{K_0 + k'_0 P} \quad (14)$$

$$d \ln \rho = \frac{dP}{K_0 + k'_0 P} = \frac{1}{K_0 + k'_0 P} dP \quad (15)$$

$$\int_{\rho_0}^{\rho} d \ln \rho = \frac{1}{k'_0} \int_{P_0}^P \frac{k}{K_0 + k'_0 P} dP \quad (16)$$

$$\ln \rho - \ln \rho_0 = \frac{1}{k'_0} [\ln (k_0 + k'_0 P) - \ln (k_0 + k'_0 P_0)] \quad (17)$$

$$\ln \frac{\rho}{\rho_0} = \frac{1}{k'_0} \ln \left(\frac{k_0 + k'_0 P}{k_0 + k'_0 P_0} \right) \quad (18)$$

$$\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{k'_0} = \frac{k_0 + k'_0 P}{k_0 + k'_0 P_0} \quad \text{Pour } P_0 = 0$$

P_0 , étant arbitraire, peut être remplacé par P et on aura:

$$P = \frac{k_0}{k} \left[\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{k'_0} - 1 \right] \quad (19)$$

On à $k'_0 = \left(\frac{dk}{dP}\right)_{P=0}$, nous pouvons écrire l'équation (19) comme suit:

$$P = \frac{k_0}{k'_0} \left[\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{k'_0} - 1 \right] = \frac{k_0}{k'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{k'_0} - 1 \right] \quad (20)$$

C'est l'équation de Murnaghan linéaire.

D'autre part on a:

$$dE = -PdV \quad (21)$$

$$\int_{E_n}^E dE = \int_{V_n}^V (-PdV) \quad (22)$$

Par intégration on aura:

$$E - E_0 = \int_{V_n}^V \frac{k_0}{k'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{k'_0} - 1 \right] dV \quad (23)$$

$$E - E_0 = -\frac{k_0}{k'_0} \left[\frac{V_0^{k'_0} V^{1-k'_0}}{1-k'_0} - V \right]_{V_0}^V \quad (24)$$

$$E - E_0 = -\frac{k_0}{k'_0} \left[\frac{V_0^{k'_0} V^{1-k'_0}}{-k'_0 + 1} - \frac{V_0}{1 - k'_0} - V + V_0 \right] \quad (25)$$

$$E - E_0 = -\frac{k_0}{k'_0} \frac{V}{1 - k'_0} \quad (26)$$

$$E - E_0 = -\frac{k_0}{k'_0} \frac{V}{(1 - k'_0)} \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{k'_0} - \frac{V_0}{V} - 1 + k'_0 + \frac{V_0}{V} - \frac{V_0 k'_0}{V} \right] \quad (27)$$

$$E - E_0 = -\frac{k_0}{k'_0} \frac{V}{(1 - k'_0)} \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{k'_0} + k'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V}\right) - 1 \right] \quad (28)$$

$$E = E_0 - \frac{k_0}{k'_0} \frac{V}{(1 - k'_0)} \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{k'_0} + k'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V}\right) - 1 \right] \quad (29)$$

D'où l'on conclut que:

$$E = E_0 + \frac{k_0}{k'_0} \frac{V}{(k'_0 - 1)} \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{k'_0} + k'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V}\right) - 1 \right] \quad (30)$$

Sachant que:

$$k_0 = B_0, k'_0 = B'_0$$

D'où:

$$E = E_0 + \frac{B_0}{B'_0} \frac{V}{(B'_0 - 1)} \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0} + B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V}\right) - 1 \right] \quad (31)$$

D'où l'équation *Murnaghan* a été vérifiée analytiquement.

B. Démonstration de l'équation d'état de la compressibilité:

- **La compressibilité:** est une caractéristique d'un corps quantifiant sa variation relative de volume sous l'effet d'une pression.

Dans le cas d'un gaz parfait, on applique l'équation:

$$PV = nRT$$

En fixant T et n, PV devient constant. En différentiant cette constante comme un produit, on obtient:

$$PdV + V dP = 0 \quad (32)$$

$$PdV = -V dP \quad (33)$$

$$dV = -\frac{V}{P}dP \quad (34)$$

Soit encore:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{V}{P} \quad (35)$$

Donc:

$$-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right) = \frac{1}{P} = K_T \quad (36)$$

On a:

$$B = \frac{1}{K_T} \quad (37)$$

$$B = \frac{1}{K_T} = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right) \quad (38)$$

On calcule P

On a:

$$dA = -P dV - SdT \quad (39)$$

à température constante.

D'où :

$$dA = -P dV \quad (40)$$

$$P = -\left(\frac{dA}{dV}\right)_T \quad (41)$$

Et on a:

$$A = E - TS \quad \text{à } T=0 \quad (42)$$

Alors:

$$A = E \quad (43)$$

A partire de l'équation (41) et l'équation (43) on obtient:

$$\mathbf{P} = -\left(\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial \mathbf{V}}\right)_T \quad (44)$$

On remplace l'équation (44) à l'équation (38):

Donc:

$$\mathbf{B} = \mathbf{V} \left(\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial \mathbf{V}^2}\right) \quad (45)$$