

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

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique des matériaux

Par

BOUZID Khaoula

Sur le thème

Propriétés structurales, mécaniques et magnéto-électroniques du composé quaternaire Heusler $ZrTiRhGa$

Soutenu le 06/09/2020 devant le jury composé de :

ELKEURTI Mohammed	Président	Professeur	U . Saida
KHELFAOUI Friha	Rapporteur	M.C. B	U. Saida
ZEMOULI Mosef	Examineur	M. C. A	U. Saida

Année Universitaire 2019- 2020

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à

. Les plus chères personnes dans ma vie : ma grande Mère.

Mon frère Islem .

Ma Sœur Fouzia.

Toute ma famille.

Tous les professeurs de l'université de Saida.

Mes amis et collègues et tous ceux qui m'ont encouragé.

A celui qui était avec moi par son encouragement et m'a aidé

à la réalisation de ce travail.

«Mon enseignante : Khelfaoui Friha »

...Merci beaucoup

Bouزيد Khaoula

Remerciements

Je remercie en premier lieu ALLAH le tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin et de m'avoir accordé la puissance, la volonté et la santé pour achever ce travail.

Lors de la rédaction de cette partie, il nous est vraiment difficile de choisir les mots adéquats pour exprimer notre gratitude, soit en cherchant des termes généraux pour remercier chaque personne en les classant dans un groupe, soit en les citant un par un en s'assurant qu'aucune personne n'ait été oubliée.

Nous remercions très sincèrement «Khelfaoui Friha», maître de conférence B à l'université de Saïda, pour nous avoir permis d'effectuer dans d'excellentes conditions ce mémoire de fin d'étude, pour son écoute, son encadrement efficace et son soutien tout au long de ce travail. Pour m'avoir suivi durant mon travail de mémoire, pour ses conseils précieux et la compétence de son encadrement.

J'exprime mes remerciements les plus chaleureux à Monsieur Elkeurti Mohammed, Professeur à l'Université de Saïda, pour avoir m'honoré et accepté de présider le Jury de ce mémoire.

Nos vifs remerciements sont adressés particulièrement à monsieur Dr. Zemouli Mostefa, maître de conférence A à l'université de Saïda pour avoir m'honoré et accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury.

J'adresse aussi mes remerciements aux Dr Laabani Fatima et tous nos enseignants (es) de département de physique de la Faculté des Sciences de l'université de Dr. TAHAR MOULAY de Saïda qui ont participé à notre formation scientifique.

En fin, je remercie sincèrement ma famille, mes amis et mes collègues de m'encourager et de me soutenir et tous les gens qui me souhaitent le succès de près ou de loin.

Merci à tous...

K. Bouzid

Table des matières

Introduction Générale	1
Références.....	5
Chapitre I : Alliages Heusler	
I.1.Introduction	7
I.2. Alliage demi Heusler.....	8
I.2.1. Structure cristalline.....	8
I.3.Alliages Heusler rempli (Full-Heusler).....	9
I.3.1.Structure cristalline	10
I.4. Alliages Full-Heusler inverse	10
I.5.Alliages quaternaires–Heusler	11
I.6. propriétés des alliages Heusler.....	12
I.7. Magnétisme et alliges Heusler.....	13
I.7.1 .Ferromagnétisme demi-Métallique.....	14
I.8.Règle de Slater- Pauling	16
Références.....	20
Chapitre II : Résultats et discussion	
II.1 Introduction	24
II.2. Description et utilisations du code Wien2K	26
II.2.1. Insérer les paramètres importants	26
II .2.2Initialisation	27
II.2.3. Détails de calcul	30
II.2.3.1. Propriétés structurales.....	31
II.2.3.2.Propriétés élastiques.....	33
II.2.4.Propriétés électroniques	36
II.2.4.1.Structures de bandes	36
II.2.4.2. Densités d'états électroniques	37
II.2.5. Propriétés magnétiques	38
Références.....	40
Conclusion générale	42

Liste des Figures

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 de couleurs.	7
Figure I.2	Structure de demi-Heusler (Half-Heusler).	9
Figure I.3	La structure Heusler L21 (Full-Heusler).	10
Figure I.4	Structure Cristalline d'inverse-Heusler	11
Figure I.5	La structure Heusler quaternaire.	11
Figure I.6	La structure cristalline de quaternaire-Heusler (Type I ,Type II, Type III).	12
Figure I.7	Les différents types de désordre pouvant survenir dans la structure (half/full) Heusler: (a) désordre de type Cu_2MnAl , (b) désordre de type CsCl , (c) désordre de type CaF_2 , (d) désordre de type BF_3 , (e) désordre de type NaI et (f) désordre de type tungstène.	13
Figure I.8	(a) Alliages semi-Heusler de type XYZ, seulement un sous réseau magnétique puisque seulement les atomes sur les emplacements octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) Les alliages Heusler de X_2YZ , nous avons deux sous réseaux magnétiques où nous pouvons trouver un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique.	14

Figure I.9	Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal,(b) un métal (spinpolarisé), (c) un ferromagnétique, (d) un ferromagnétique semi-métallique, et (e) un ferrimagnétique semi-métallique.	15
Figure I.10	Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un matériau (a) non ferromagnétique, (b) ferromagnétique et (c) demi-métallique ferromagnétique.	16
Figure I.11	La courbe de Slater-Pauling pour les alliages demi-Heuslers	17
Figure I.12	La courbe de Slater-Pauling pour les alliages full-Heuslers .	18
Figure I.13	Illustration schématique de l'origine du gap dans la bande minoritaire pour le cas des alliages full-Heuslers.	19
Figure II.1	Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.	26
Figure II.2	L'organigramme des programmes du code wien2K.	29
Figure II.3	Différents types de structure pour le composé ZrTiRhGa.	31
Figure II.4	Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA	32
Figure II.5	Structure de bande électronique des spins majoritaires (a)et minoritaires (b) de	37

l'alliage Heusler quaternaire ZrTiRhGa

Figure II.6 Densités d'état totales et partielles des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Heusler quaternaire ZrTiRhGa avec le paramètre de maille d'équilibre.

38

Chapitre I

Tableau I.1	Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b.	9
Tableau I.2	Les sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages quaternaire-Heusler.	11

Chapitre II

Tableau II.1	des RMT en u.a pour les différents atomes Zr, Ti, Rh, et Ga	30
Tableau II.2	Etat de valence pour chaque atome du composé ZrTiRhGa.	30
Tableau II.3	Etat de valence pour chaque atome du composé ZrTiRhGa.	31
Tableau II.4	Paramètre de maille a (Bohr), Volume de la maille, Module de compressibilité B (GPa), sa dérivée B' et Energie totale (eV) de l'alliage ZrTiRhGa.	33
Tableau II.5	Constants élastiques (C11, C12, C44) et Module de compressibilité B pour le composé ZrTiRhGa.	35

Introduction Générale

Introduction générale :

La Physique des matériaux est une science qui s'est avérée indispensable, son but est de fournir une compréhension avisée des principales propriétés qui caractérisent les matériaux de l'échelle atomique vers l'échelle microscopique (macro vers micro). Elle joue un rôle fondamental dans le développement de notre société moderne en permettant l'avènement de nombreuses applications technologiques : l'électronique, le stockage de données, les capteurs, les communications, les semi-conducteurs, les supraconducteurs etc..... Ces derniers requièrent l'utilisation des matériaux aux propriétés spécifiques qui, à travers leur comportement particulier, vont pouvoir jouer un rôle actif au sein des dispositifs et y assurer une certaine fonction qui répond au besoin de l'industrie [1].

Depuis la découverte des composés de Heusler en 1903, ils suscitent un intérêt croissant en raison de leurs propriétés multiples pour spintronique, optoélectronique, supraconductivité, mémoire de forme et applications thermoélectriques. Les composés de Heusler sont des composés intermétalliques constitués généralement de deux métaux de transition (X ou X', Y) et d'un élément du groupe principal (Z). Ils peuvent être divisés en trois groupes: Composés de formule chimique $XX'YZ$ ayant quatre sous-réseaux fcc ; Heusler Quaternaire, Full Heusler ayant la formule X_2YZ , et composés Half Heusler, avec la formule XYZ , constitués de trois sous-réseaux fcc[2].

Plusieurs alliages Heuslers quaternaires ont été prédits comme des matériaux demi-métalliques tels que $CoFeMnSi$. Ozdogan et al ont étudié 60 alliages Heuslers quaternaires, où tous les composés obéissent à la règle de Slater-Pauling dans les quels, 41 composés se sont des demi-métaux, 8 composés sont des spin-gapless semi-conducteurs, 2 composés sont des semi-conducteurs magnétiques et 9 sont des semi-conducteurs.

Les études récentes sur ces alliages Heuslers quaternaires ont montré dans la majorité un caractère demi-métallique ferromagnétique (HMF). Ces matériaux sont caractérisés par une structure de bande électronique de nature métallique pour le cas des spins majoritaires, tandis qu'elle est d'un caractère isolant ou semi-conducteur pour le cas des spins minoritaires, cette asymétrie entraîne une forte polarisation en

spin au voisinage du niveau de Fermi avec un pourcentage de 100 %, où cette valeur présente une propriété unique pour les matériaux spintroniques[3].

La spintronique est considérée comme une des technologies prometteuses permettant, entre autres, de poursuivre la miniaturisation des transistors et d'augmenter leurs performances. Il s'agit d'utiliser le spin de l'électron, alors que l'électronique s'intéresse uniquement à sa charge[4].

Les deux effets principaux de la spintronique étudiés jusqu'à présent sont la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel (TMR). L'impact de cette nouvelle branche est déjà considérable, dans la mesure où toutes les têtes de lecture des disques durs actuels sont à base de TMR. Cet effet est également exploité dans des Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM)[5].

Les méthodes ab-initio ont actuellement la possibilité d'effectuer avec une grande précision des calculs pour différentes grandeurs, tels que l'élasticité, les spectres optiques, les fréquences de vibration du réseau etc.... même pour des systèmes très larges. Parmi ces méthodes ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des plus précises pour calculer la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont l'application numérique a été rendue possible par Hohenberg, Kohn et Sham dans les années 60 et 70[6].

Le sujet de ce mémoire s'inscrit dans ce contexte : l'étude des propriétés structurales, mécanique, électromagnétiques des composés Heuslers quaternaires de type ZrTiRhGa Ce travail que nous présentons est composé de deux chapitres, l'organisation de ces chapitres est comme suit :

- ✓ Dans le premier chapitre on présente des généralités sur les alliages d'Heusler et leurs propriétés.
- ✓ Dans le deuxième chapitre les principaux résultats obtenus tels que les propriétés structurales, les propriétés mécaniques, les propriétés électromagnétiques (structure de bandes, densité d'états électroniques) .
- ✓ Et à la fin de ce travail une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats et les perspectives de ce travail

Références:

1. BENAYED, S., *Étude des propriétés structurales et mécaniques de l'alliage Heusler quaternaire CoFeScP*. 2017.
2. KHELFAOUI, F., *Étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques, magnétiques et thermodynamiques des composés Full-Heusler $X_2\text{CeAl}$ ($X = \text{Ag}, \text{Cu}$ et Au)*, 2018.
3. Aicha, B., *Les propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des alliages de type Heuslers: Étude de premiers principes*, 2018.
4. ARNAUD, P., *Chimie physique (premier cycle) 5e édition Paris Dunod*. 2001.
5. Heusler, F., W. Starck, and E. Haupt, *Magnetisch-chemische studien*. Verh. Dtsch. Phys. Ges, 1903. 5: p. 219-232.
6. Heusler, F., *Über magnetische manganlegierungen*. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 1903. 5: p. 219.

Chapitre I

Alliages Heusler

I.1 Introduction :

L'histoire d'une des classes des matériaux les plus passionnants peut être remontée à l'année 1903, Fritz Heusler a découvert qu'un alliage avec une formule de type Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques en eux-mêmes [1, 2]

Cette classe de matériaux remarquables comprend maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, connus sous le nom de Composés ou alliages Heusler. Ils sont des matériaux ternaires semi-conducteurs ou demi-métalliques avec une stœchiométrie de type 01:01:01 (également connus sous le nom "Half-Heusler") ou de type 02:01:01.

La figure I.1 montre un aperçu des combinaisons possibles des éléments qui peuvent former 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 de couleurs.

Étonnamment, les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent être prédites en comptant simplement le nombre d'électrons de valence [3]. Par exemple, les composés Heusler non-magnétiques avec environ 27 électrons de valence sont

supraconducteurs. Les Semi-conducteurs comportent une autre sous-catégorie importante avec plus de 250 combinaisons et ils sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les technologies de l'énergie. Leurs largeurs de bande peuvent être facilement variées de 0 à 4 eV en modifiant simplement leur composition chimique. Ainsi, ils ont attiré l'attention en tant que candidats potentiels pour les applications des cellules solaires et des applications thermoélectriques à la fois.

En effet, d'excellentes propriétés thermoélectriques ont été récemment mises en évidence pour les matériaux à base de TiNiSn [4]. Sur la base de leur structures de bandes électroniques calculées 'une nouvelle classe d'alliages Heusler a été prédite appelée isolants topologiques multifonctionnels. C'est un nouvel état de la matière, dans le quelles états de surface sont topologiquement protégés contre la diffusion d'impureté [5, 6].

La grande classe de composés X_2YZ magnétiques montre tous les types de comportement magnétique et propriétés magnétiques multifonctionnelles , telles que les caractéristiques magnéto-optiques[7] , magnétocaloriques[8] ,et magnéto-structurales[9].

Les alliages Heusler ferromagnétiques semi-métalliques sont des semi-conducteurs selon une orientation du spin, alors qu'ils sont métalliques pour l'orientation opposée du spin. Ces composés montrent une complète polarisation de spin pour les électrons de conduction, ce qui les rend matériaux plus adaptés pour les applications technologiques en spintronique. Les alliages Heusler ont continuellement attiré l'intérêt en raison de leurs températures de Curie élevées[10], Actuellement, ils sont utilisés dans les jonctions tunnel magnétiques[11] .

I.2. Alliages demi-Heusler

La composition chimique de la forme XYZ concerne les alliages demi-Heusler qui peuvent être considérés en tant que composés formés de deux parties distinctes, l'une est appelée covalente et l'autre ionique. Les atomes X et Y possèdent un caractère cationique différent, par contre Z est compris comme l'équivalent anionique [12].

D'une façon aléatoire ou par ordre alphabétique on peut procéder à la trie des éléments selon leur électronégativité, finalement les trois permutations sont possibles à trouver. En début de formule, on trouve l'élément le plus électropositivité,

provenant d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément de terres rares. Alors qu'en fin de formule se trouve l'élément le plus électronégatif, celui-ci provient également d'un groupe principal mais de la seconde moitié de la classification périodique, le LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn sont des exemples [13-15].

I.2.1. Structure cristalline

La famille de ce type se compose selon une stœchiométrie de 1:1:1 dont la formule est XYZ et cristallisent dans une structure cubique non - centrosymétrique (groupe d'espace N° 216, F-43m) connue sous la structure C1_b, cette dernière, est l'équivalent d'un sous réseau ZnS avec les positions 4a et 4c, dont les sites octaédriques 4b sont occupés [16].

L'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc), dont chacun est occupé par les atomes X, Y, Z [16], ce cas de figure caractérise ce type de structure. Les positions de Wyckoff sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). Trois arrangements atomiques non équivalents à ce type de structure (C1_b) peuvent être associés. Le Tableau présente ces différentes possibilités.

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

<u>Les atomes</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>
<u>1er arrangement</u>	<u>4a</u>	<u>4b</u>	<u>4c</u>
<u>2ème arrangement</u>	<u>4b</u>	<u>4c</u>	<u>4a</u>
<u>3ème arrangement</u>	<u>4c</u>	<u>4a</u>	<u>4b</u>

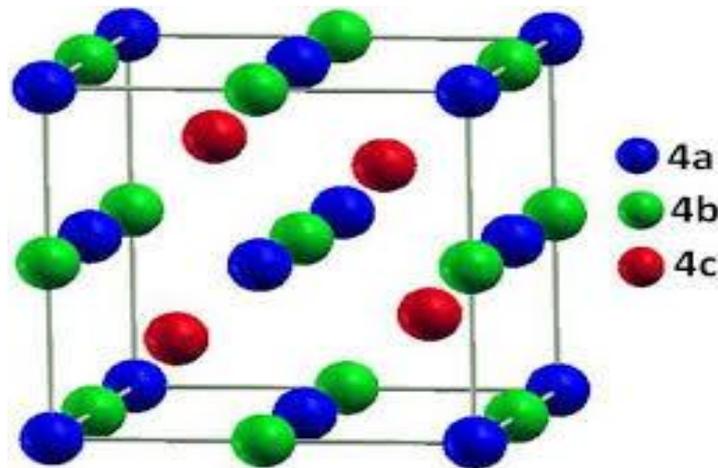


Figure I.2: Structure de demi-Heusler (Half-Heusler)

Les arrangements atomiques, cités précédemment, dépendent de deux facteurs, l'un est la différence de taille entre les atomes, alors que l'autre est de type des interactions interatomiques.

Souvent, la structure $C1_b$ est détaillée par le prototype $MgAgAs$, mais la plupart des alliages demi-Heusler n'ont pas de coïncidence avec ce prototype, la majorité des alliages demi-Heusler contiennent deux éléments de transition, qui sont souvent cités dans la littérature par le prototype $MgAgAs$ [17].

Il faut préciser que ce matériau $MgAgAs$ cristallise en effet avec un ordre atomique autre que la plupart des autres composés demi-Heusler, le fait, une situation exceptionnelle se présente dans le prototype lui-même dont $MgCuSb$ est l'exemple [17, 18].

I.3. Alliages Heusler remplis (Full-Heusler)

X_2YZ est la formule générale des alliages Full-Heusler. Souvent les métaux de transition sont X et Y , où l'élément de group III, IV, V dans le tableau périodique représente Z . Rarement, l'élément Y est remplacé par l'élément des terres rares ou par un métal alcalino-terreux [19]. L'emplacement de l'atome double X , se situe toujours en début de la formule, par contre l'atome Z des groupes III, IV, V, est placé à la fin de celle-ci par exemple Co_2MnSi [20]. Parfois, il existe des exceptions où l'ordre de classement est relatif à l'échelle de l'électronégativité par exemple $LiCu_2Sb$ et YPd_2S [21].

I.3.1. Structure cristalline

Selon le groupe d'espace $Fm-3m$ (groupe d'espace N° 225), les alliages Heusler de type X_2YZ se cristallisent avec Cu_2MnAl noté souvent ($L2_1$) comme prototype [22, 23], la position $8c$ ($1/4, 1/4, 1/4$) est occupée par les atomes X quant aux positions $4a$ ($0, 0, 0$) et $4b$ ($1/2, 1/2, 1/2$) sont occupées par les atomes Y et Z , la structure $L2_1$, se constitue de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, dont deux parmi eux sont occupés par l'atome X .

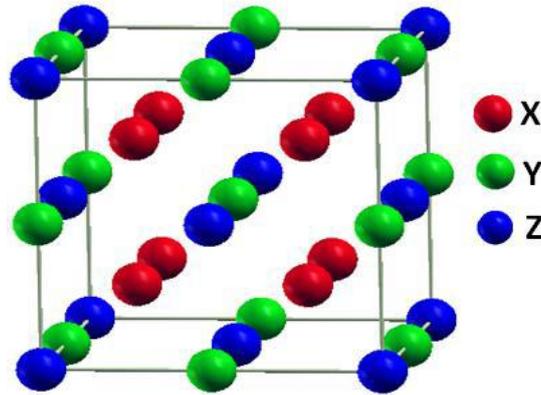


Figure I.3: La structure Heusler L21 (Full-Heusler).

Dans ce cas, la structure de type NaCl est formée à partir des éléments Y (moins électropositif) et Z (plus électropositif) qui occupent les sites octaédriques, quant à la structure ZnS, celle-ci est formée par les sites tétraédriques réservés aux atomes X.

En déplaçant les arêtes des cellules unitaires de l'alliage Heusler de $(1/4, 1/4, 1/4)$ par rapport à la cellule $Fm-3m$, la structure $L2_1$, illustrée dans la figure I.3 peut être considérée comme une superstructure CsCl, parfois, il existe des exceptions où l'ordre de classement est relatif à l'échelle de l'électronégativité, on peut considérer que la combinaison de deux alliages binaires d'une structure CsCl forme un composé Heusler[24].

I.4. Alliages Full-Heusler inverse

Les alliages Full-Heusler sont basés sur un critère de stabilité des positions atomiques occupées par les éléments X et Y dans le cas où le numéro atomique de l'élément Y est plus grand que le numéro atomique de X c'est-à-dire $Z(X) < Z(Y)$ sur la même période, nous obtiendrons des Alliages Full-Heusler inverses de composition $2:1:1$ qui cristallisent dans la phase cubique type Hg_2CuTi (groupe d'espace $F43m, N^{\circ}216$). Cette structure est observée pour les matériaux à base de Mn_2 avec $Z(Mn) < Z(Y)$ par exemple (Mn_2CoSn) où le X occupe $4b(1/2, 1/2, 1/2)$, $4d(3/4, 3/4, 3/4)$ et les atomes Y et Z sont situés à $4c(1/4, 1/4, 1/4)$ et $4a(0, 0, 0)$ respectivement [25].

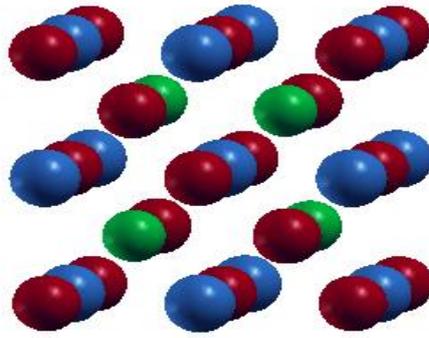


Figure I.4: Structure Cristalline du Full-Heusler inverse.

I.5. Alliages quaternaires Heusler

Il existe une autre famille pour les alliages d'Heusler, connus sous le nom de « composés quaternaires Heusler », d'où sont issus quatre atomes chimiques différents avec deux éléments différents X et X' également, l'emplacement de ces derniers est respectivement dans les positions 4a et 4d. Pour l'élément Y, celui-ci est placé sur les positions 4b, quant à l'élément Z, lui est placé sur les positions 4c, le prototype Li Mg Pd Sn est présenté par cette structure qui cristallise dans le groupe d'espace F-43m (groupe d'espace N° 216)

Tableau I.2: Sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages quaternaire Heusler

Eléments	X	X'	Y	Z
Type I	4c (1/4,1/4,1/4)	4d (3/4,3/4,3/4)	4b (1/2,1/2,1/2)	4a (0, 0,0)
Type II	4b (1/2,1/2,1/2)	4d (3/4,3/4,3/4)	4c (1/4,1/4,1/4)	4a (0, 0,0)
Type III	4a (0, 0,0)	4d (3/4,3/4,3/4)	4b (1/2,1/2,1/2)	4c (1/4,1/4,1/4)

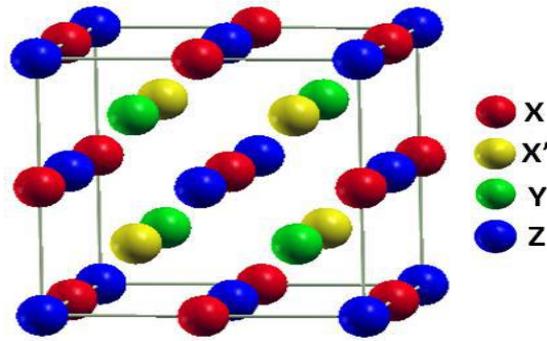


Figure I.5: Structure Heusler quaternaire.

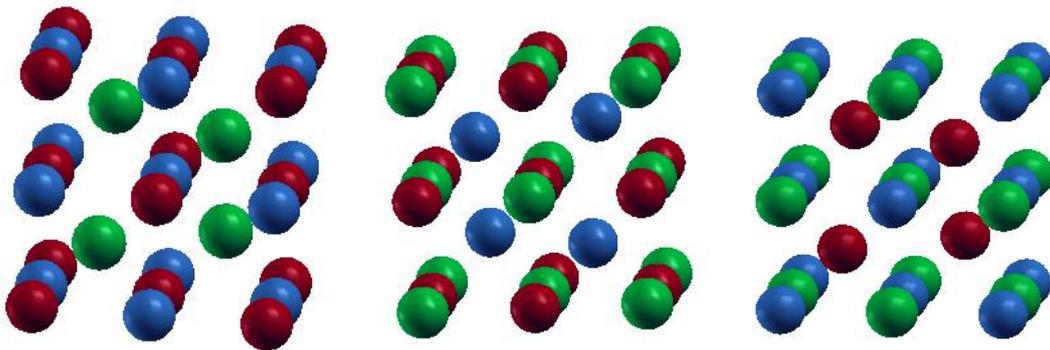


Figure I.6 : Structure cristalline du quaternaire-Heusler (Type I, Type II, Type III).

I.6. Propriétés des alliages Heusler

Les propriétés des alliages Heusler sont décrites par leurs arrangements atomiques, dont une modification partielle dans l'empilement peut conduire à une autre structure électronique. Différents types de désordre atomique peuvent être observés pour la structure des alliages Heusler, ces types de désordres sont illustrés avec les différents mélanges des positions Wyckoff, les différentes phases possibles sont citées ci-dessous:

- La première phase: $C1_b$ groupe d'espace $Fm-3m$, où des atomes de même nature occupent les positions 4a et 4b.
- La deuxième phase: $L2_1$ groupe d'espace $Fm-3m$ obtenue par un mélange entre les positions 4c et 4d.
- La troisième phase: $B2$ groupe d'espace $Pm-3m$ obtenue par un mélange supplémentaire des atomes sur les positions 4a et 4b.
- La quatrième phase: $B32a$ groupe d'espace $Fd-3m$ obtenue par un mélange entre les positions 4a, 4c d'une part, et 4b, 4d d'autre part.

•La cinquième phase: W groupe d'espace $Im\bar{3}m$, où les atomes sont de même nature chimique occupent toutes les positions de Wyckoff (4a, 4b, 4c et 4d).

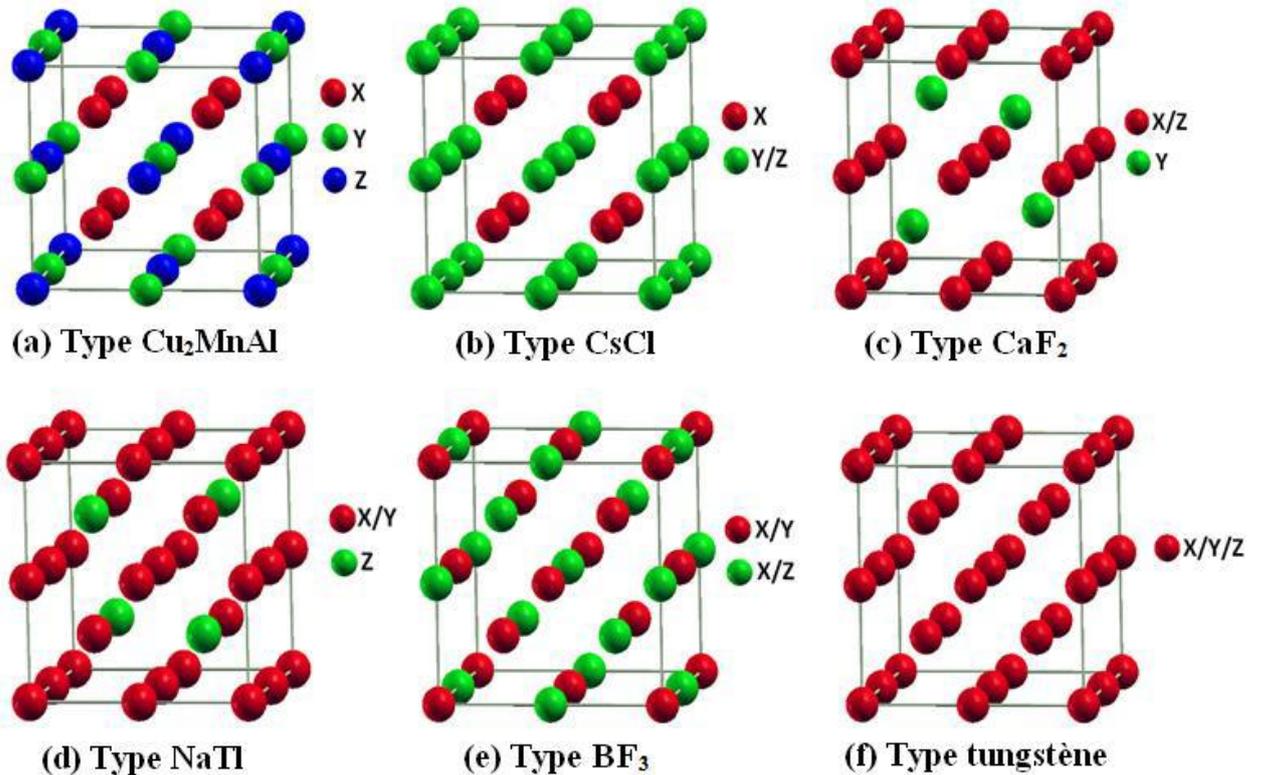


Figure I.7: Différents types de désordre pouvant survenir dans la structure (half/full) Heusler: (a) désordre de type Cu_2MnAl , (b) désordre de type $CsCl$, (c) désordre de type CaF_2 , (d) désordre de type BF_3 , (e) désordre de type $NaTl$ et (f) désordre de type tungstène.

Les différents types de désordre atomique qui peuvent être observés pour :

- La structure demi-Heusler : désordre de type CaF_2 , désordre de type $NaTl$, désordre de type Cu_2MnAl , désordre de type $CsCl$, et désordre de type tungstène.
- La structure Heusler: désordre de type $CsCl$, désordre de type BiF_3 de type désordre de type $NaTl$, et désordre de type tungstène [26].

I.7. Magnétisme et alliages Heusler

En 1903, F. Heusler a constaté que le composé Cu_2MnAl devient ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs non sont pas ferromagnétiques [1,2]. Cependant, il a fallu trois décennies jusqu'à ce que la structure cristalline ait été déterminée à être cubique à faces centrées [22, 23]. Malheureusement, ils sont tombés

dans l'oubli dans les décennies suivantes, et seulement peu de rapports sur la synthèse de nouveaux composés Heusler ont été édités dans les années 70 [27, 28].

Il a fallu attendre la prédiction du ferromagnétisme demi-métallique dans MnNiSb par de Groot et al. [29] et dans Co₂MnSn par Kübler et al. [30] en 1983, pour que les matériaux Heusler retrouvent un intérêt technologique. Les matériaux XYZ présentent un sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent porter un moment magnétique, comme indiqué dans la Figure I.8.

Dans la section I.2, il a été déjà mentionné que les matériaux demi-Heusler magnétiques de formule XYZ n'existent que pour X=Mn et Re. Ceci résulte de la nature localisée de quatre électrons 3d de Mn³⁺ et des électrons 4f, respectivement, qui portent le moment magnétique. Expérimentalement, un petit moment magnétique induit se retrouve également dans le nickel et aussi dans les métaux de transition qui se trouvent dans la fin de la liste. En effet, cette circonstance ne peut être négligée du point de vue des règles simples. Parmi les composés Heusler contenant Re connus dans la littérature la plupart des composés semi-conducteurs ou des systèmes métalloïdes sont antiferrimagnétiques, ayant une faible température de Néel [31, 32]. Étant donné que les ions magnétiques occupent le sous réseau NaCl, la distance est grande ce qui suggère une interaction magnétique basée sur un mécanisme de super-échange. Seuls quelques composés demi-Heusler ferromagnétiques sont décrits dans la littérature, par exemple NdNiSb et VCoSb [33, 34]. Les composés demi-Heusler contenant du Mn sont ferromagnétiques demi-métalliques à haute température de Curie.

Dans les composés Heusler X₂YZ, la situation est complètement différente à cause des deux atomes X qui occupent les sites tétraédriques, ce qui permet une interaction magnétique entre les atomes X et la formation d'un second sous-réseau magnétique plus délocalisé (Figure I.8). En raison de ces deux sous-réseaux magnétiques différents, les composés Heusler X₂YZ peuvent montrer toutes sortes de phénomènes magnétiques, aujourd'hui plusieurs types sont connus tel que ferromagnétisme, ferrimagnétisme et ferromagnétisme demi-métallique.

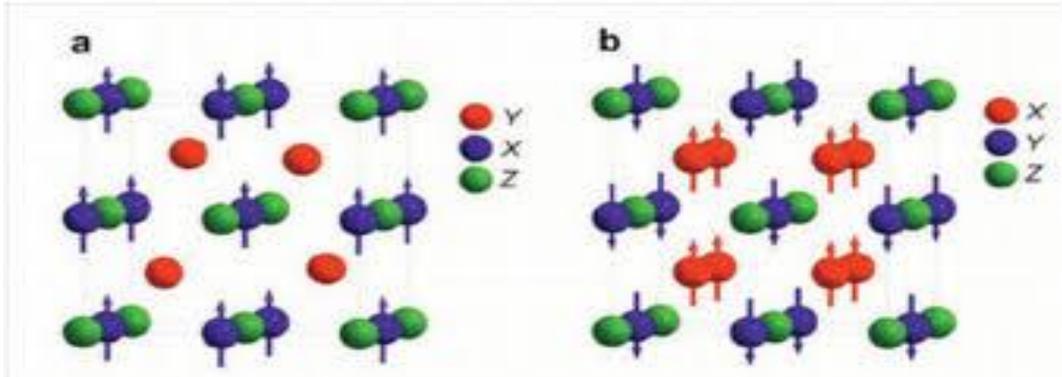


Figure I.8 : (a) Alliages demi-Heusler de type XYZ, seulement un sous réseau magnétique puisque seulement les atomes sur les emplacements octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) Les alliages Heusler de X_2YZ , nous avons deux sous réseaux magnétiques où nous pouvons trouver un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique.

I.6.1. Ferromagnétisme demi-métallique

Dans les années quatre-vingt, les propriétés magnéto-optiques inhabituelles de plusieurs Composés Heusler ont motivé l'étude de leur structure électronique, qui a conduit à un résultat inattendu. Selon l'orientation de spin, certains matériaux Heusler se montrent métalliques et en même temps ils montrent des propriétés isolantes dans l'autre orientation de spin, une fonctionnalité appelée ferromagnétisme demi-métallique [29, 30]. De Groot et al. ont mis au point un système de classification en distinguant trois types différents de ferromagnétisme demi métallique[35].

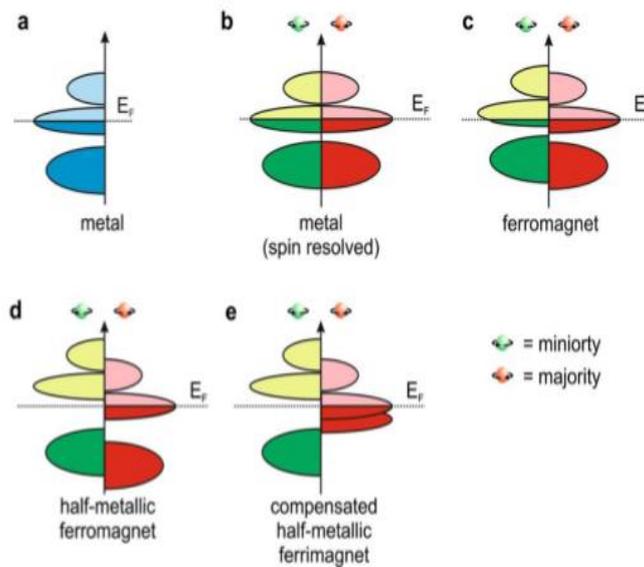


Figure I.9 : Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) un métal (spin -polarisé), (c) un ferromagnétique, (d) un ferromagnétique demi-métallique, et (e) un ferrimagnétique demi-métallique.

La **figure I.9** donne une représentation schématique de la densité d'états (DOS) de : (a) un métal avec une densité d'états au niveau de Fermi, et (b) une représentation avec spin polarisé d'un métal : les deux états sont identiques dans les deux directions de spin et tout aussi occupés, (c) montre la DOS d'un matériau ferromagnétique, dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, conduisant à une aimantation mesurable.

(d) un demi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un métal pour une orientation de spin et comme un isolant pour l'autre orientation de spin. Formellement, la polarisation de spin complète de porteurs de charge dans un HMF n'est atteinte que dans le cas limite de la température zéro et la disparition des interactions spin-orbite. Comme la plupart des composés Heusler ne contiennent que des éléments 3d donc ne présentent aucun couplage spin-orbite, ils sont des candidats idéaux pour présenter le ferromagnétisme demi-métallique.

Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque l'un de ses deux orientations de spin ne contribue pas à la conduction. Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'états électronique ($N(E_F)$)

au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires ($N\uparrow(E_F)$) et de spin minoritaires ($N\downarrow(E_F)$).

La définition de la polarisation en spin (P), est la mesure de l'asymétrie en spin, elle est donnée par la relation suivante [36] :

$$P = \frac{N\uparrow(E_F) - N\downarrow(E_F)}{N\uparrow(E_F) + N\downarrow(E_F)} \times 100 \quad (\text{I-1})$$

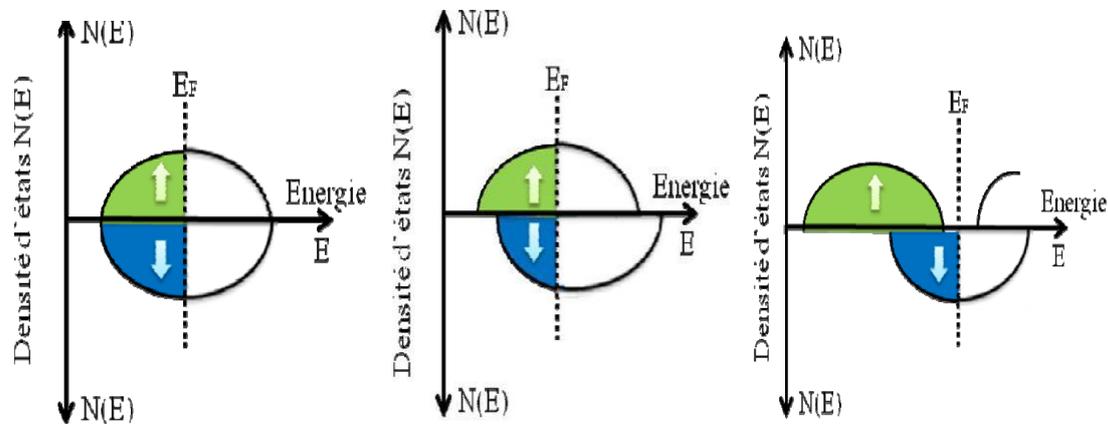


Figure I.10: Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un matériau (a) non ferromagnétique, (b) ferromagnétique et (c) demi-métallique ferromagnétique.

I.8. Règle de Slater-Pauling

Dans le cas des métaux de transition et de leurs alliages, les atomes des niveaux d'énergie atomiques 3d et 4s s'élargissent pour former une structure de bandes ou une densité d'états de la bande d, elle est plus importante que celle de la bande s au voisinage du niveau de Fermi (E_F). Il existe un recouvrement important des orbitales d des deux atomes voisins, il s'agit alors d'une compétition entre les corrélations électroniques qui tendent à localiser les électrons et leur énergie cinétique de la bande.

Les alliages Heusler à base du cobalt sont aussi des composés intermétalliques à base de métaux de transitions 3d et ils présentent plutôt un magnétisme localisé par rapport à un caractère itinérant. L'explication de l'origine du magnétisme pour ces alliages est très compliquée mais leurs moments magnétiques varient d'une façon régulière en fonction du nombre d'électrons de valence et en fonction de la structure cristalline. Ce comportement est appelé le comportement de Slater-Pauling [37-39]

Comme il est discuté ci-dessus, le moment magnétique total des alliages demi-Heusler demi-métalliques de structure $C1_b$ suit la règle simple de Slater-Pauling: $M_T = Z_T - 18$, où Z_T est le nombre total d'électrons de valence qui est donné par la somme du nombre des électrons de spin-up et de spin-down, tandis que le moment total M_T est donné par la différence suivante.

$$Z_T = N \uparrow + N \downarrow, M_T = N \uparrow - N \downarrow, M_T = Z_T - 2N \downarrow \quad (I-2)$$

Comme les 9 bandes minoritaires sont entièrement occupées, on obtiendra une règle pour estimer le moment magnétique total dite " la règle de 18" pour les alliages demi-Heusler avec trois atomes par formule unitaire qui possèdent le caractère demi-métallique.

$$M_T = Z_T - 18 \quad (I-3)$$

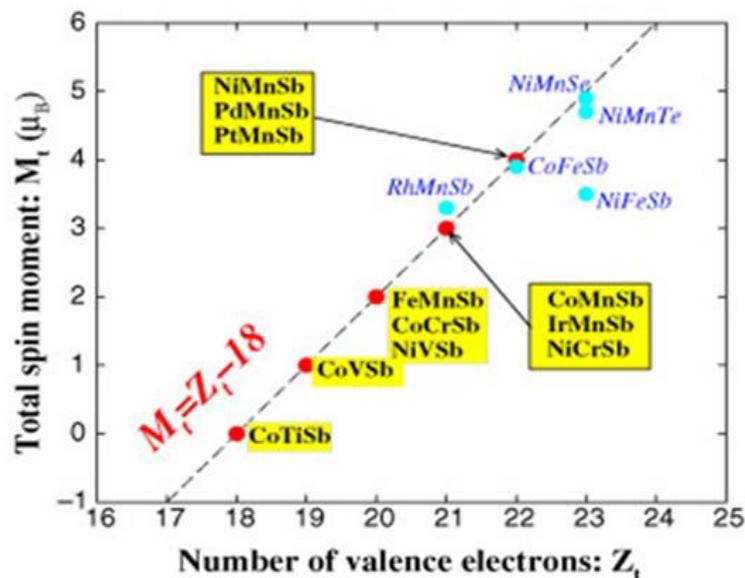


Figure I.11 La courbe de Slater-Pauling pour les alliages demi-Heusler.

La Figure I.11 : illustre les moments magnétiques totaux calculés en fonction du nombre total d'électrons de valence pour les alliages demi-Heusler. Les composés situés sur la diagonale Pointillée obéissent à la règle suivante $M_T = Z_T - 18$, où M_T est le moment magnétique totale en une quantité entière, et Z_T le nombre d'électron total compris dans la valence du composé demi-Heusler. D'après la courbe, on remarque que la valeur du moment magnétique total est comprise dans l'intervalle entre 0 et 5 μ_B si Z_T est supérieur ou égale à 18 électrons. Il est important de noter que la valeur 0 correspond a la phase semi-conductrice et la valeur 5 correspond au cas où tous les 10 états d majoritaires sont complètement remplis. Les composés

demi-Heusler CoYSb et NiYSb ($Y = \text{V}, \text{Cr}$ et Mn) présentent un caractère demi-métallique, notamment ils obéissent à la règle de 18, par contre les deux autres composés (CoFeSb et NiFeSb) perdent le caractère demi-métallique car les états d majoritaires sont occupés; le cas du composé NiFeSb montre que l'électron additionnel doit être filtré par les états d minoritaires, de sorte que le niveau de Fermi tombe dans les états minoritaires de l'atome Fe, ainsi pour prouver le caractère demi-métallique, il est nécessaire qu'un moment magnétique total doit être égal à $5 \mu_B$, ce qui n'est clairement pas possible avec ce composé.

En revanche, pour le composé CoFeSb qui possède 22 électrons de valence; pour devenir un demi-métal complet, il faudra avoir un moment magnétique total qui vaut $4 \mu_B$ comme le cas du NiMnSb . En réalité, l'ensemble des prédictions pour le CoFeSb indiquent que le moment magnétique total est légèrement inférieur à $4 \mu_B$.

Il est essentiel de dire que l'atome du fer possède un moment magnétique atomique comparable au sein des deux composés NiFeSb et CoFeSb , contrairement au comportement des éléments $Y = \text{V}, \text{Cr}$ et Mn dans les alliages NiYSb et CoYSb .

D'autres composés comme le NiMnTe et le NiMnSe ont 23 électrons de valence, il est montré dans la Figure I.11 que le moment magnétique total du composé NiMnSe est légèrement égal à $5 \mu_B$ ($4,86 \mu_B$), cependant le caractère quasi demi-métallique est déterminé (nearly half-metallic) lorsque ses propriétés magnétiques sont prédites en utilisant la constante de réseau de NiMnSb , tandis que, le composé NiMnTe a un moment magnétique légèrement petit. Dans le paragraphe suivant, nous allons étudier le comportement de Slater-Pauling pour les alliages Full-Heusler.

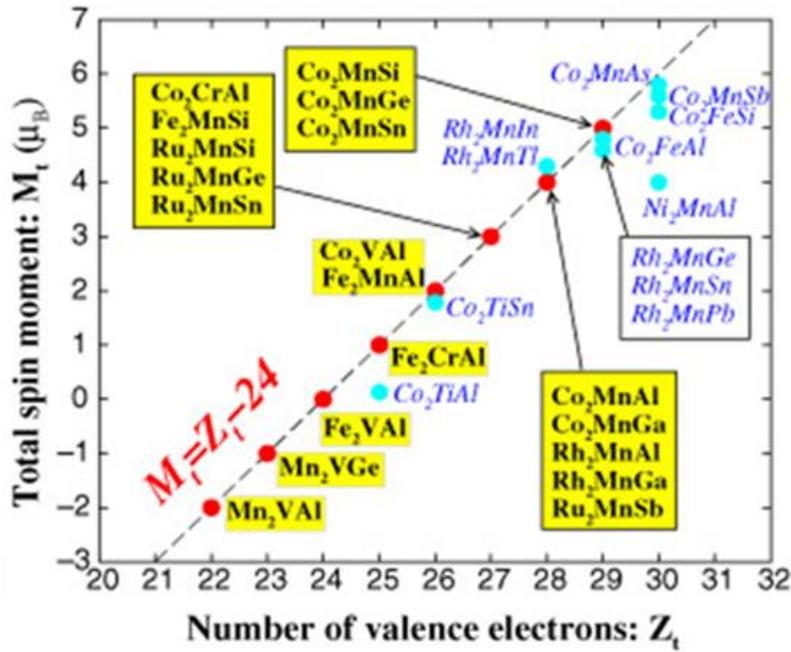


Figure I.12: Courbe de Slater-Pauling pour les alliages full-Heusler.

La Figure I.12 présente les moments magnétiques totaux de spin en fonction du nombre total d'électrons de valence pour l'ensemble des composés Full-Heusler. La ligne pointillée représente la règle qui apparaitre la propriété demi-métallicité ($M_T = Z_T - 24$), cette règle provient du fait que la bande minoritaire contient 12 électrons par unité de cellule: 4 électrons occupent les bandes basses de l'orbital s et p de l'élément sp et les 8 autres électrons occupent les bandes minoritaires d de l'atome Co ($2 \times e_g$, $3 \times t_{2g}$ et $3 \times t_{1u}$), comme est illustré dans la figure ci-dessous (voir la Figure (I.13)). Les 7 bandes minoritaires sont inoccupées, où le plus grand moment possible est de $7 \mu_B$, il se produit lorsque tous les états majoritaires sont occupés.

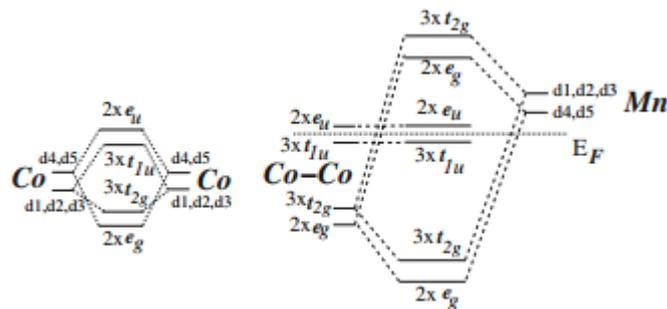


Figure I.13 : Illustration schématique de l'origine du gap dans la bande minoritaire pour le cas des alliages full-Heusler.

Dans le cas des composés Co_2TiAl et Ni_2MnAl , ainsi il est observable qu'il n'y a pas de composé full-Heusler avec un moment magnétique total supérieur ou égal à $6 \mu_B$. En outre, nous avons également noté que les composés qui ont le nombre d'électrons de valence inférieur ou égal à 24 électrons sont des matériaux demi-métaux parfaits, comme le cas de Mn_2VAl qui possède 22 électrons de valence, le Mn_2VGe avec 23 électrons de valence, et le Mn_2FeAl avec 24 électrons de valence.

Dans la famille des Co_2YAl où $Y = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ et Fe , les composés contenant V, Cr , et Mn montrent un comportement similaire (demi-métallique) sauf pour le composé Co_2FeAl qui a un caractère proche d'un demi-métal. La substitution de l'atome Cr par l'atome Mn donne un moment magnétique total de composé Co_2CrAl plus petit que celui de Co_2MnAl avec un écart qui tend vers $1 \mu_B$, car la valence de l'atome Cr est toujours inférieur à celle de l'atome Mn .

En conséquence, il est plus pratique d'utiliser le nombre d'électrons de valence par unité de formule pour calculer le moment magnétique total des composés Heusler demi-métalliques: Les composés demi-Heusler (XYZ) ont trois atomes par unité de formule, leur moment magnétique total suit la règle de Slater-Pauling à 18 « règle de 18 », tandis que les composés Full-Heusler (X_2YZ) comprennent quatre atomes par maille, leur moment magnétique total obéit à la règle de Slater-Pauling à 24 « règle de 24 ».

Références

1. Heusler, F., W. Starck, and E. Haupt, *Magnetisch-chemische studien*. Verh. Dtsch. Phys. Ges, 1903. 5: p. 219-232.
2. Heusler, F., *Über magnetische manganlegierungen*. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 1903. 5: p. 219.
3. Felser, C., G.H. Fecher, and B. Balke, *Spintronics: a challenge for materials science and solid-state chemistry*. Angewandte Chemie International Edition, 2007. 46(5): p. 668-699.
4. Sakurada, S. and N. Shutoh, *Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of (Zr, Hf) NiSn half-Heusler compounds*. Applied Physics Letters, 2005. 86(8): p. 082105.
5. Chadov, S., et al., *Tunable multifunctional topological insulators in ternary Heusler compounds*. Nature materials, 2010. 9(7): p. 541-545.
6. Lin, H., et al., *Half-Heusler ternary compounds as new multifunctional experimental platforms for topological quantum phenomena*. Nature materials, 2010. 9(7): p. 546-549.
7. van Engen, P. and K. Buschow, *R. Jongebreur and M. Erman, A~) pl*. Phys. Lett, 1983. 42: p. 202.
8. Krenke, M., *Acet, EF Wassermann, X. Moya, L. Manosa, and A. Planes*. Phys. Rev. B, 2005. 72: p. 014412.
9. Oikawa, K., et al., *Elastic and Superelastic Properties of NiFeCoGa Fibers Grown by Micro-Pulling-Down Method*. Mater. Sci. Eng. A, 2006. 438(440): p. 923.
10. Wurmehl, S., et al., *Investigation of Co₂FeSi: The Heusler compound with highest Curie temperature and magnetic moment*. Applied Physics Letters, 2006. 88(3): p. 032503.
11. Wang, W., et al., *Coherent tunneling and giant tunneling magnetoresistance in Co₂FeAl/MgO/CoFe magnetic tunneling junctions*. Physical Review B, 2010. 81(14): p. 140402.
12. ZENASNI, H., *Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler*, 2013.
13. Schuster, H., et al., *Investigations on neutron diffraction of the phases LiAlSi and LiAlGe*. Z. Naturforsch., B, 1976. 31(11): p. 1540-1541.
14. Hohl, H., et al., *Efficient dopants for ZrNiSn-based thermoelectric materials*. Journal of Physics: Condensed Matter, 1999. 11(7): p. 1697.
15. HAMAMI, Y., *Etude De Premier Principe Des Propriétés Structurales, Electroniques Et Thermoélectriques Du Composé Heusler*. 2019.
16. Webster, P., et al., *Magnetic order and phase transformation in Ni₂MnGa*. Philosophical Magazine B, 1984. 49(3): p. 295-310.
17. Paufler, P., *P. Villars, LD Calvert. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. American Society for Metals. Metals Park. Ohio. 1986. Vols. 1-3. 3258 pp, US \$495.00 ISBN 0-87170-217-7*. Crystal Research and Technology, 1987. 22(11): p. 1436-1436.
18. Nowotny, H. and W. Sibert, *Ternäre Valenzverbindungen in den Systemen Kupfer (Silber)-Arsen (Antimon, Wismut)-Magnesium*. Z. Metallkd, 1941. 33: p. 391-394.

19. Ritchie, L., et al., *Magnetic, structural, and transport properties of the Heusler alloys Co₂MnSi and NiMnSb*. Physical Review B, 2003. 68(10): p. 104430.
20. Nishino, Y., et al., *Semiconductorlike behavior of electrical resistivity in Heusler-type Fe₂VAI compound*. Physical review letters, 1997. 79(10): p. 1909.
21. Morcrette, M., et al., *Influence of electrode microstructure on the reactivity of Cu₂Sb with lithium*. Electrochimica acta, 2007. 52(17): p. 5339-5345.
22. Heusler, O., *Kristallstruktur und Ferromagnetismus der Mangan-Aluminium-Kupferlegierungen*. Annalen der Physik, 1934. 411(2): p. 155-201.
23. Bradley, A.J. and J. Rodgers, *The crystal structure of the Heusler alloys*. Proceedings of the royal society of london. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1934. 144(852): p. 340-359.
24. Hamza, A., *CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSICOCHIMIQUES DES ALLIAGES D'HEUSLER*, 2015.
25. Winterlik, J., et al., *Electronic, magnetic, and structural properties of the ferrimagnet Mn₂CoSn*. Physical Review B, 2011. 83(17): p. 174448.
26. BENAYED, S., *Étude des propriétés structurales et mécaniques de l'alliage Heusler quaternaire CoFeScP*. 2017.
27. Brooks, J. and J. Williams, *Magnetic Hyperfine Interactions in the Ferromagnetic Heusler-Type Alloy Co₂TiSn Studied by Means of the Mössbauer Effect in ¹¹⁹Sn*. physica status solidi (a), 1975. 32(2): p. 413-417.
28. Webster, P., *Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1971. 32(6): p. 1221-1231.
29. De Groot, R. and F. Mueller, *PG v. Engen, and KHJ Buschow*. Phys. Rev. Lett, 1983. 50(25): p. 2024-2027.
30. Kübler, J., A. William, and C. Sommers, *Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys*. Physical Review B, 1983. 28(4): p. 1745.
31. Gofryk, K., et al., *Magnetic and transport properties of the rare-earth-based Heusler phases R Pd Z and R Pd₂ Z (Z= Sb, Bi)*. Physical Review B, 2005. 72(9): p. 094409.
32. Casper, F. and C. Felser, *Magnetic and Electronic Properties of RENiBi (RE= Pr, Sm, Gd–Tm, Lu) Compounds*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2008. 634(12-13): p. 2418-2422.
33. Heyne, L., et al., *Atomic and magnetic order in the weak ferromagnet CoVSb: is it a half-metallic ferromagnet?* Journal of Physics: Condensed Matter, 2005. 17(33): p. 4991.
34. Hartjes, K. and W. Jeitschko, *Crystal structures and magnetic properties of the lanthanoid nickel antimonides LnNiSb (Ln= La, Nd, Sm, Gd, Tm, Lu)*. Journal of alloys and compounds, 1995. 226(1-2): p. 81-86.
35. Fang, C.M., G. De Wijs, and R. De Groot, *Spin-polarization in half-metals*. Journal of Applied Physics, 2002. 91(10): p. 8340-8344.
36. HEHN, M., F. MONTAIGNE, and A. SCHUHL, *Magnétorésistance géante et électronique de spin*. Techniques de l'ingénieur. Electronique, 2002. 3(E2135): p. 1-15.

37. Slater, J.C., *The ferromagnetism of nickel*. Physical Review, 1936. 49(7): p. 537.
38. Galanakis, P., *Dederichs, and N. Papanikolaou*. Phys. Rev. B, 2002. 66(17): p. 174429.
39. Pauling, L., *The nature of the interatomic forces in metals*. Physical Review, 1938. 54(11): p. 899.

Chapitre II

Résultats et

discussions

II.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique, en principe, de manière exacte. Actuellement, en raison de son application possible à des systèmes quantiques de tailles très variées allant de quelques atomes à plusieurs centaines, DFT est l'une des méthodes les plus utilisées, et aussi la plus prometteuse approche, pour les calculs "ab initio" de la structure des atomes, des molécules, des cristaux et des surfaces[1].

Les méthodes de type ab initio sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation.

La résolution de l'équation de Schrödinger multi-particule étant très complexe, sa simplification en un système d'équations mono-particules est plus aisée à résoudre numériquement, notamment grâce à quelques approximations[2].

➤ L'équation de Schrödinger : $H\Psi=E\Psi$

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

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

$$H_{total} = T_e + T_n + V_{e-n} + V_{e-e} + V_{n-n}$$

T_n est l'énergie cinétique des noyaux, V_{n-n} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux V_{n-n} , V_{e-n} l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, V_{e-e} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et T_e l'énergie cinétique des électrons[3].

Sous cette forme l'équation est trop complexe pour pouvoir résoudre le problème à N corps exactement, et afin de trouver des solutions acceptables, on a besoin de faire des approximations [4].

- **L'approximation de Born-Oppenheimer** : Puisque la masse du noyau est très lourde devant celles des électrons, l'approximation de Born-Oppenheimer [5] propose de considérer la position des noyaux atomiques comme fixe, ce qui résulte la négligence du mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons autrement dit. On néglige leurs énergies cinétiques et ne prend en

compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires.

Dans cette approximation l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante, l'hamiltonien devient alors :

$$H_{total} = T_e + V_{e-n} + V_{e-e}$$

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

- **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 $V_{ext}(r)$ tel que celui induit par les noyaux.

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

- **Les équations de Kohn et Sham :** L'approche de Kohn et Sham (publiée en 1965)[6] propose de remplacer un système (gaz d'électrons) en interaction qui est impossible de le résoudre par un autre équivalent fictif où les particules évoluent dans un potentiel effectif (ces particules n'interagissent pas). Ce nouveau système a la même densité $\rho(r)$ que le système réel (en interaction)

$$E_{ext}[\rho] = T_0[\rho] + V_h[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho]$$

- **L'approximation du gradient généra :** Le problème qui se pose pour un système d'électron réel, est que les densités de charge ne sont pas toujours homogènes, elles varient localement, et sachant que l'approximation de la densité locale n'était pas capable de résoudre ce problème car leurs calculs basés sur une fonctionnelle d'échange et de corrélation définie pour un gaz homogène d'électrons et transformée à des cas réels où le potentiel $V_{xc}(r)$ ne dépend qu'à la densité locale et ne prend pas en compte les variations locales de cette densité. Cela nécessite l'introduction des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation afin de traiter le problème d'inhomogénéité de la densité électronique. Cette approximation est connue sous le nom GGA (Generalized Gradient Approximation)[7] qui repose sur l'idée qui consiste à tenir en compte les variations locales de la densité, le

terme E_{xc} dans ce cas s'écrit en fonction de la densité électronique et son gradient est sous la forme lisé (GGA) :

$$E[\rho(r)] = \int \varphi[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] dr$$

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

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

En utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure on commence d'abord par une superposition pour construire la densité cristalline initiale $\rho(r)$ qui est utilisée par la suite pour le calcul du potentiel $V(r)$ qui va être utilisé pour la résolution des équations de Kohn et Sham, et puis la détermination de l'énergie de Fermi. À la fin, une nouvelle densité de sortie doit être engendrée et éprouvée suivant des critères de convergence. Si cette densité obéit à ces conditions, le calcul s'arrête, sinon les densités de sortie et d'entrée sont mélangées suivant l'équation et le processus refait toutes les étapes précédentes jusqu'à une convergence désirée.

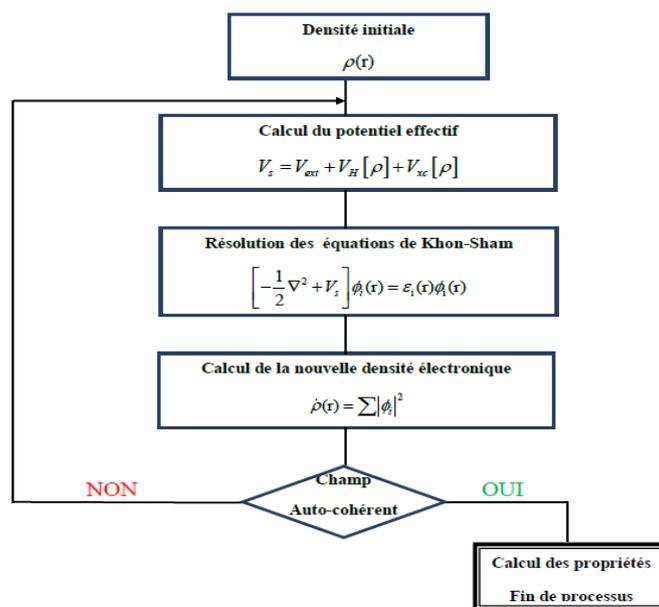
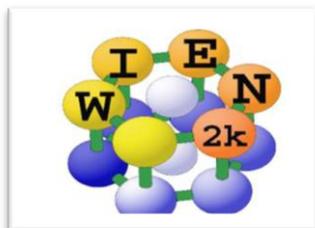


Figure II .1: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité

II.2. Description et utilisations du code WIEN2k

Le Wien2k est un code de calcul développé par *Blaha, Schwartz et Luitz* [8-9] de l'institut de Chimie des matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche).



Ce code a été distribué pour la première fois en 1990, il a été continuellement révisé depuis et a subi plusieurs mises à jour. Les versions lancées plus tard sont nommées selon l'année de leurs parutions (WIEN93, WIEN95 et WIEN97...etc.). Ce code de simulation est un programme informatique écrit en langage fortran et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX, il est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode (FP-LAPW). Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui sont liés par un script C-SHEL permettant d'effectuer des calculs auto-cohérents et pour chaque calcul nous précisons les procédures importantes et qui sont les suivantes :

II.2.1 Insérer les paramètres importants

Dans cette étape, on remplit un fichier d'entrée dénommé *case.struct* (*Signification : nom de matériau. Struct*) par des paramètres atomiques suivants :

- Le type de réseau.
- Le groupe d'espace.
- Les paramètres de maille des réseaux temporaires (a, b et c en Bohr ou Å).
- Les angles (α , β et γ).
- Les positions des atomes à l'intérieur de la cellule (x, y et z).
- Les rayons de muffin-tin (Rmt), donnés en unités atomiques (rayon de Bohr).

II.2.2 Initialisation

Commande *init_lapw* pour enclencher plusieurs programmes et s'exécutant d'une Après avoir généré ce fichier « *case.struct* », On effectue l'initialisation par la manière successive ; ces programmes sont les suivants [10]:

➤ **NN** : C'est un programme qui donne pour chaque atome, la liste de ses premiers voisins et les distances entre les plus proches voisins. Ainsi il permet de déterminer le

rayon atomique de la sphère et vérifie le chevauchement des sphères muffin tin ; le fichier de sortie de ce programme est dénommé *cas.output nn*.

➤ **SGROUP** : Ce programme permet de déterminer le groupe d'espace de la structure qui est définie dans le fichier *cas.struct*, et tous les groupes ponctuels des sites non-équivalents, ainsi est produit un nouveau fichier structural avec le type de réseau approprié dénommé *cas.struct-sgroup*.

➤ **SYMMETRY** : est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial et les enregistre dans le fichier dénommé « *case.struct_st* », ce dernier détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomiques et met en évidence les nombres quantiques (*l, m*) pour les harmoniques sphériques matérialisé en fichier « *case.in2_st* ».

➤ **LSTART** : ce programme effectue le *calcul* relativiste des orbitales atomiques pour les différents éléments présents et génère les densités atomiques utilisées ensuite par DSTART, ainsi il détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande et où on doit choisir le potentiel d'échange-corrélation (LSDA ou GGA), aussi ce programme demande la valeur de l'énergie de coupure (*cut-off*) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise en Rydberg (Ry).

➤ **KGGEN** : génère une k-mesh dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1ère Z.B et où cette mesh est inscrite dans le fichier « *case.klist* ».

➤ **DSTART** : ce programme génère une densité de charge initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou « self-consistent ») par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART, l'information sera écrite dans le fichier «*case.clmsum*», mais pour le cas des systèmes à spin polarisé, «DSTART» doit être spécifié avec la commande -up (-dn) pour générer les fichiers « *case.clmup (dn)* ».

Calcul auto-cohérent

Quand les étapes d'initialisation sont terminées, les processus de cycle SCF « Self Consistent Field » est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Ce cycle, qui peut être invoqué par la commande de ligne « *run_lapw* », et pour les systèmes à spin polarisé la commande utilisée est « *runsp_lapw* ». Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

- **LAPW0** : calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb V_C et du potentiel d'échange et corrélation V_{xc} et où il utilise la densité d'électrons totale comme input.
- **ORB** : Ce programme est à exécuter seulement à DFT+U (GGA+U ou LSDA+U), il calcule le potentiel dépendant des orbitales.
- **LAPW1** : Calcule les coefficients matriciels de l'Hamiltonien dans la base d'ondes LAPW et trouve par diagonalisation les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** : Il détermine le niveau de Fermi, les expansions des densités d'électron de valence constituées de densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).
- **LCORE** : Calcule les états de cœur à l'intérieur des sphères M, en ne gardant que la partie sphérique du potentiel.
- **MIXER** : calcule la nouvelle densité électronique en mélangeant les densités d'électrons du cœur, des états de semi-cœur et des états de valence afin de générer la densité d'entrée pour l'itération suivante. Ces principales étapes de calcul en utilisant le code de Wien2k sont illustrées sur l'organigramme de la figure II.1 ci-dessous.

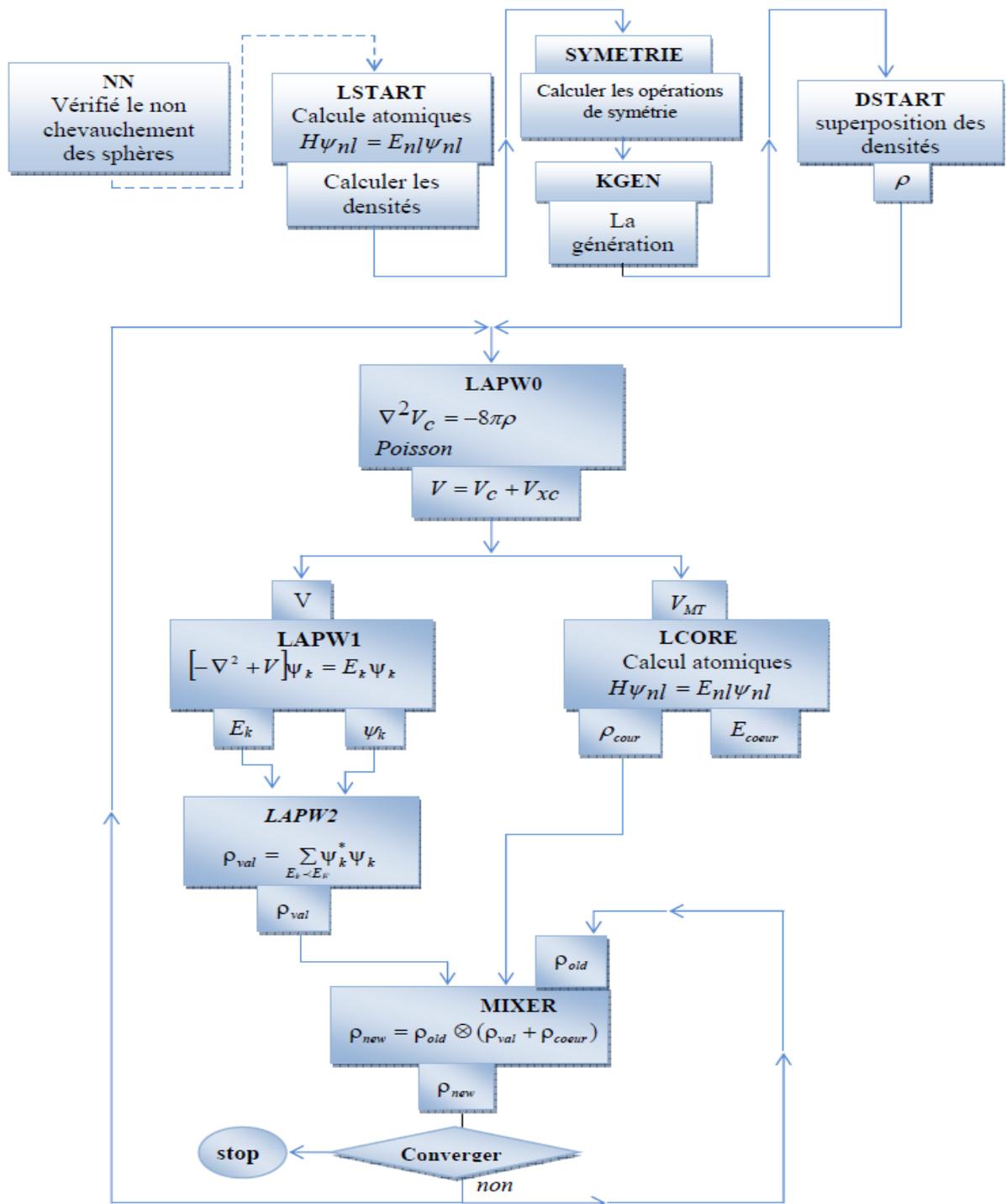


Figure II.2: Organigramme des programmes du code wien2K

II. 3. Détails du calcul:

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)[9,11 ,12]. L'énergie d'échange et de corrélation est décrite par l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew, Burk et Ernzerhof [13,14]

Les fonctions de base, les densités électroniques, ainsi que les potentiels sont développés en combinant 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 $RMT \cdot K_{max}$ est choisi égale à 8, où RMT est le plus petit rayon muffin-tin de la sphère MT et K_{max} le module maximal de vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin.

Tableau II.1 montre les rayons des sphères RMT des différents atomes pris en considération durant les calculs par le code WIEN2k .L'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec 3000 k-points.

Tableau II.1 : Valeurs des RMT en u.a pour les différents atomes Zr, Ti, Rh, et Ga

atome	Zr	Ti	Rh	Ga
<i>RMT</i>	2.38	2.31	2.43	2.35

Le choix des rayons des sphères muffin-tin valeurs doit répondre aux critères suivants :

- ✓ Éviter le chevauchement des sphères muffin-tin,
- ✓ Éviter la fuite de la charge des électrons de cœur de la sphère,
- ✓ Etre plus larges possibles pour économiser le temps de calcul,
- ✓ Les RMT des éléments s et p doivent être plus petits que ceux des éléments d
- ✓ Le volume des sphères les plus larges ne doit pas dépasser 50% de celui des sphères les plus petites. Tableau II.2 donne l'état de valence de chaque atome du composé $ZrTiRhGa$.

Tableau II.2: Etat de valence pour chaque atome du composé ZrTiRhGa.

atome	Zr	Ti	Rh	Ga
Etat de valence	4d ² 5s ²	3d ² 4s ²	4d ⁸ 5s ¹	4s ² 3d ¹⁰ 4p ¹

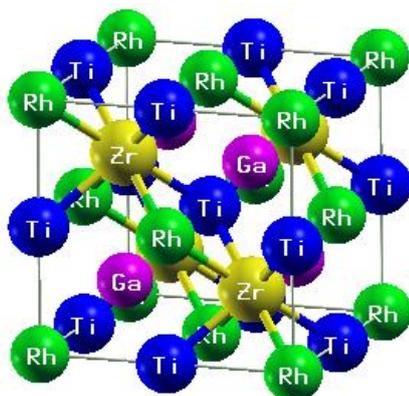
II.4. Propriétés structurales

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 structure chimique XX'YZ avec la stœchiométrie 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 ZrTiRhGa peut avoir trois types différents de structures comme les montrent dans la Figure. II.1 et le Tableau II.3. Ces types sont les suivants:

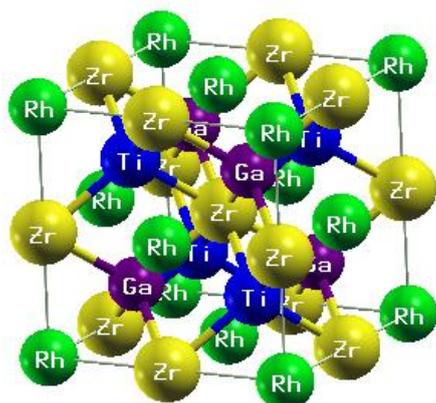
Tableau II.3: Différents types de la structure pour le composé ZrTiRhGa.

	4a (0, 0,0)	4d(1/2,1/2,1/2)	4c(1/4,1/4,1/4)	4b(3/4,3/4,3/4)
Type I	<i>Ti</i>	<i>Rh</i>	<i>Zr</i>	<i>Ga</i>
Type II	<i>Ti</i>	<i>Zr</i>	<i>Ga</i>	<i>Rh</i>
Type III	<i>Ti</i>	<i>Ga</i>	<i>Rh</i>	<i>Zr</i>

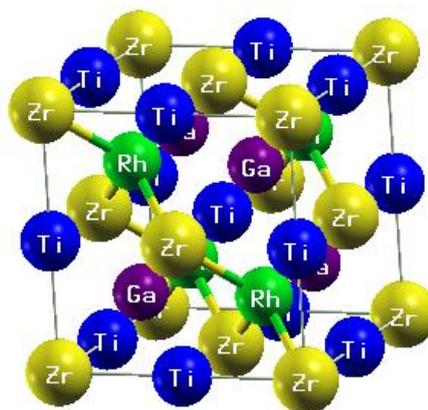
Les différents types de structure étudiée :



Type I



Type II



Type III

Figure II.3. Différents types de structure pour le composé ZrTiRhGa.

II.3.1. Energie totale et paramètres de maille:

A fin d'obtenir la structure de l'état fondamental de notre alliage 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 structure de l'alliage quaternaire a été optimisée en calculant l'énergie totale en fonction du volume, puis en ajustant les données à l'équation d'état de Birch-Murnaghan :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 \hat{B} + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (\text{II.1})$$

Où (V) représente l'énergie totale en fonction de volume de maille élémentaire V , et V_0 le volume de la maille primitive à une pression nulle, B_0 et \hat{B}_0 sont le module de

compressibilité et sa dérivée, respectivement. Le module de compressibilité est déterminé par l'équation :

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

Les courbes $E(V)$ sont représentées dans la figure II.4.

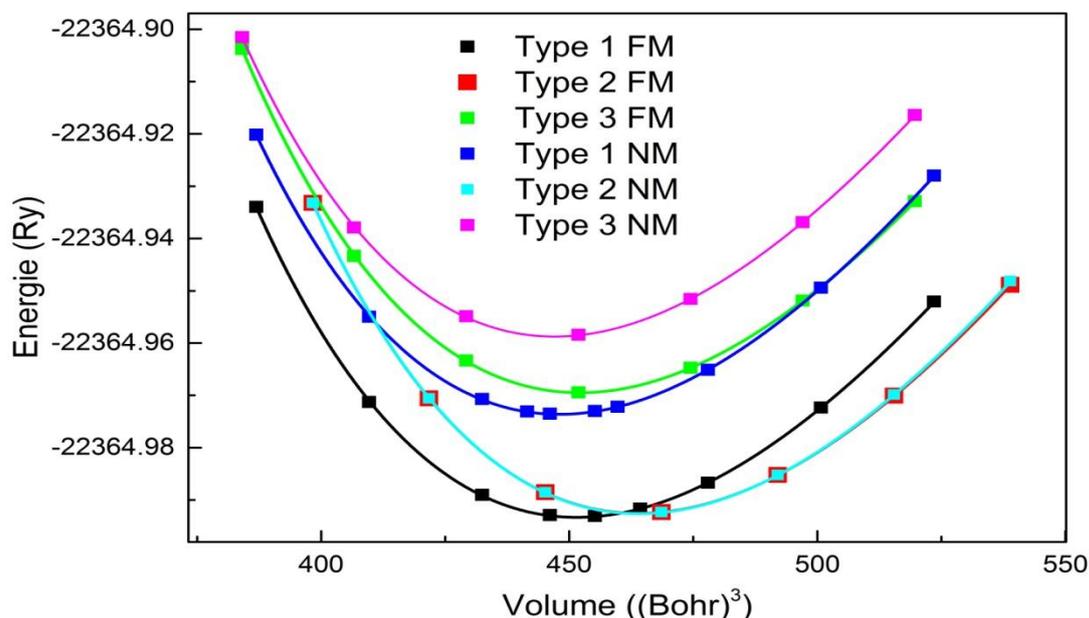


Figure II.4. Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA.

D'après la figure II.4. nous observons que notre composé est plus stable dans la phase ferromagnétique de type I parce que l'énergie correspondante est la plus basse. Les paramètres d'équilibre 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 calculés en utilisant l'approche GGA sont groupés dans le tableau suivant :

Tableau II.4 : Paramètre de maille a (Bohr), Volume de la maille, Module de compressibilité B (GPa), sa dérivée B' et Energie totale (eV) de l'alliage ZrTiRhGa.

	$a(\text{Bohr})$	V_0	$B(\text{GPa})$	$B'(\text{GPa})$	E_0
ZrTiRhGa	12.1774	451.4410	140.1826	4.8138	-22364.993276

II.4. Propriétés élastiques:

Afin de confirmer la stabilité de notre matériau, nous avons étudié leurs propriétés élastiques qui nous fournissent des informations sur la rigidité, l'anisotropie des matériaux, la dilatation thermique, et la température de Debye .

Le comportement élastique des matériaux est généralement décrit par les modèles basés sur une loi de comportement élastique linéaire, dite loi de Hooke. Le calcul des constants élastiques pour notre alliage est élaboré récemment par la méthode de Thomas Charpin implémentée dans le code WIEN2k [15].

Dans le cas d'un cristal cubique, le nombre de modules d'élasticité peut être réduit à trois constantes indépendantes non nulles C_{11} , C_{12} et C_{44} , suite à certaines considérations de symétrie, leur détermination nécessite la disposition des trois équations à résoudre, qui sont générées par l'application de trois types différents de déformation. Le calcul des constants élastiques à partir de l'énergie totale repose sur la méthode de M. Mehl, qui consiste à imposer la conservation du volume de l'échantillon sous l'effet de la pression [16].

En utilisant le modèle de Mehl [17] , nous calculons le module ($C_{11} - C_{12}$) par le tenseur de déformation orthorhombique en volume conservé :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{1-\delta^2} \end{bmatrix} \quad (\text{II.3})$$

Où δ est la déformation appliquée. L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V_0\delta^2 + O(\delta^4) \quad (\text{II.4})$$

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. D'après la courbe, on obtiendra la formule suivante :

$$E(\delta) = b\delta^2 + E(0) \quad (\text{II.5})$$

$$\mathbf{B} \text{ est le coefficient de la pente du graphe } E(\delta) \quad (\text{II.6})$$

Où δ est la déformation appliquée. L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale :

$$C_{11} - C_{12} = \frac{b}{V_0} \quad (\text{II.7})$$

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 :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{II.8})$$

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

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{4}{4-\delta^2} \end{bmatrix} \text{ après diagonalisation } \bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{4}{4-\delta^2} \end{bmatrix} \quad (\text{II.9})$$

L'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2} C_{44} V_0 \delta^4 + O(\delta^4) \quad (\text{II.10})$$

Et l'équation de l'énergie totale a la forme suivante :

$$E(\delta) = b\delta^4 + E(0) \quad (\text{II.11})$$

En remplaçant l'équation **II.9** dans l'équation **II.10** on peut déterminer par identification le constant élastique C_{44} par la relation suivante :

$$C_{44} = \frac{2b}{V_0} \quad (\text{II.12})$$

Où b indique la pente. Les critères de stabilité sont définis comme suit :

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 \text{ et } C_{12} < B < C_{11}$$

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.

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{II.13})$$

-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 [18]:

$$G = \frac{1}{5}(3C_{44} + C_{11} - C_{12}) \quad (\text{II.14})$$

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

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

-Le coefficient de Poisson ν qui permet de caractériser la contraction du solide Perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué [19].

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

Les valeurs obtenues des constantes élastiques C11, C12 et C44 et les paramètres E, G, V, A et le rapport B/G de notre composé sont listées dans les Tableaux II.5-6.

Tableau II.5 Constants élastiques (C11, C12, C44) et Module de compressibilité B pour le composé ZrTiRhGa.

	Structure	Phase	C11	C12	C44	B	Nature
ZrTiRhGa	Type I	FM	175.3575	121.3880	90.7806	137.89	Stable

Tableau II.6 Module de Young, Module de cisaillement G, Coefficient de poisson ν , Paramètre d'anisotropie A et Rapport B/G pour le composé ZrTiRhGa.

STRUCTURE	G	E	A	B/G	ν
Stable	55.50	76.20	3.31	2.48	0.41

D'après les deux tableaux ci-dessus, Il est clair que les constantes élastiques sont positives et vérifient les critères de stabilité mécanique des cristaux cubiques:

$$C11 - C12 > 0, C11 > 0, C44 > 0, C11 + 2C12 > 0 \text{ et } C12 < B < C11$$

Par conséquent notre composé est mécaniquement stable. On voit clairement que le coefficient A est supérieure de l'unité pour ce qui nous permet de dire que notre composé est un matériau 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 ($\text{fragile} < 1.75 < \text{ductile}$), ce qui nous permet de classer notre composé comme un matériau ductile.

II.4.1. Température de Debye:

La température de Debye est un paramètre fondamental important lié à plusieurs propriétés physiques tel que la chaleur spécifique et la température de fusion et l'énergie de vibration à point zéro. Nous avons estimé la température de Debye en utilisant la vitesse du son moyenne V_m , par l'équation suivant :

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_{AD}}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (\text{II.17})$$

où \hbar est la constante du Planck, k la constante du Boltzmann, N_A le nombre de l'Avogadro, n le nombre d'atomes par unité de la formule, M la masse moléculaire par unité de la formule, la densité $\rho = \left(\frac{M}{V}\right)$. La vitesse moyenne du son donne par l'équation :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.18})$$

Où v_l et v_t , est la vitesse longitudinale et transversale respectivement, et sont données par les expressions suivantes :

$$v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad \text{et} \quad v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (\text{II.19})$$

Notre calcul est représenté dans le **tableau (II-7)** pour notre composée Zr_2CoSn en utilisant l'approximation GGA. Les vitesses longitudinale v_l , transversale v_t et moyenne v_m sont calculées à partir des modules élastiques a lors que la température de Deby (K) est calculée à partir de la vitesse moyenne du son.

Tableau II.7: vitesses de propagation du son longitudinal, transversal et moyenne (v_t , v_l et v_m respectivement en m/s, et la température de Debye θ_D en K, la température de fusion T_m en K).

	v_m	v_l	v_t	θ_D	T_m
	3012.	5258.8	2689.2	350.74	1589.3628 +
7		3	3		300

II.5. Propriétés électroniques:

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, et les densités d'états.

II.5.1. Structure de bande:

La structure de bande est une représentation dans l'espace réciproque soumis à la relation de dispersion, qui nous aide à mieux comprendre le phénomène de la demi-metallicité dans un alliage. Dans cette partie nous avons étudié la structure de

bande électronique de alliage Heusler quaternaire où nous utiliserons le paramètre de maille d'équilibre correspond à la phase FM.

Les structures de bandes polarisées en spin (spin-up et spin-down) sont calculées en utilisant la méthode GGA. Les figures II-(5a-5b) présentent les structures de bandes de l'alliage étudié aux points et le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin pour les deux cas de spin-up et de spin-down, respectivement. A partir de **Figure II.5(a)**, nous constatons un chevauchement au niveau de Fermi (E_F) pour les spins majoritaires, qui présentent un comportement métallique (c-à-dire que le gap est nul). D'autre part, notre composé ZrTiRhGa possède un caractère semi-conducteur dans la direction des spins minoritaires **Figure II.5(b)** où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne coïncident pas en même point de symétrie, ce qui signifie qu'il a un gap indirect dans la direction des spins minoritaires autour du niveau de Fermi de valeur $E_{Gap}=0.91256$ eV.

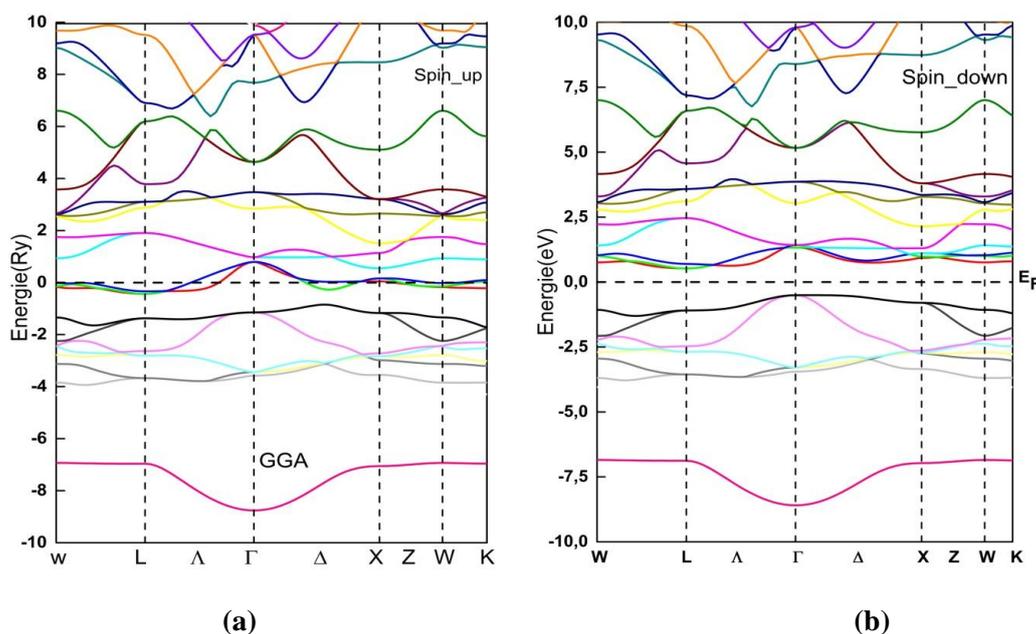


Figure II.5 Structure de bande électronique des spins majoritaires (a) et minoritaires (b) de l'alliage Heusler quaternaire ZrTiRhGa .

II.5.2. Densité d'états électroniques :

La densité d'états est utilisée généralement pour comprendre la structure électronique d'un composé en détail. En tenant compte de la polarisation en spin (les

spins up et down), les densités d'état totale et partielles de l'alliage ZrTiRhGa dans la phase ferromagnétique sont calculées à leur état d'équilibre par l'approximation GGA, dont elles sont illustrées dans la Figure II.6.

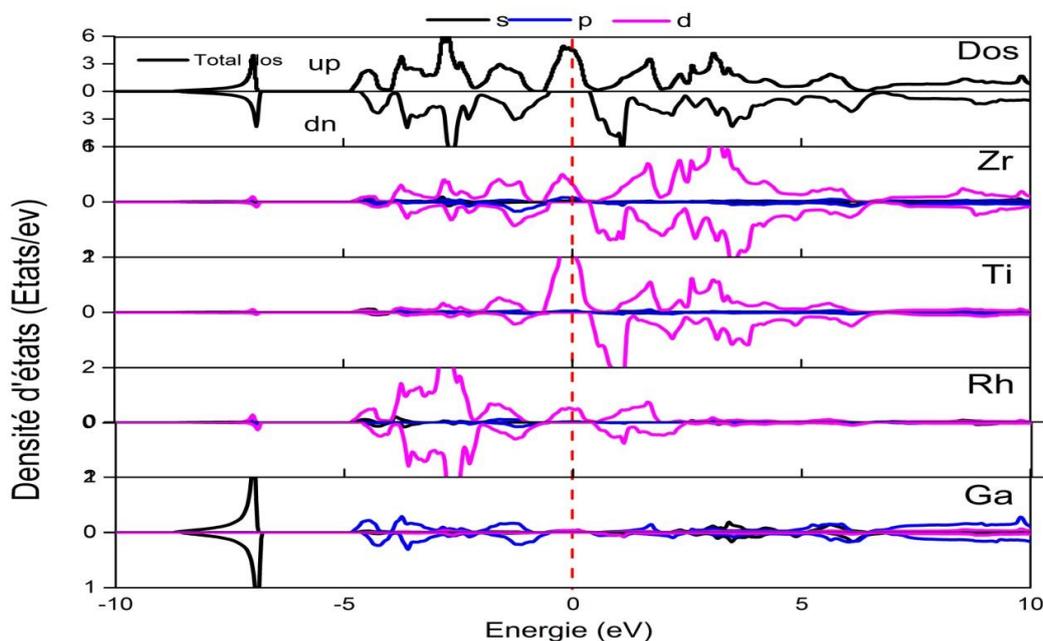


Figure II.6. Densités d'états totale et partielles des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Heusler quaternaire ZrTiRhGa avec le paramètre de maille d'équilibre.

D'après la figure II.6, il est clair que les électrons majoritaires (spin-up) ont un caractère métallique, tandis que l'apparition d'un gap au niveau de Fermi dans le cas des spins minoritaires, confirme la propriété de demi-métallicité. La contribution des états électroniques diffère d'un atome à un autre. Autour du niveau de Fermi, la contribution vient essentiellement de l'atome Zr des états 4d-Zr. Ces graphes confirment une forte hybridation des orbitales d-Ti et d-Zr décrites ci-dessus, dans la gamme d'énergie entre -2 et 10 eV.

Pour notre composé, il est clair que la densité totale des états est principalement dominée par les états d des atomes Zr, Ti, Rh et l'état p de l'atome Ga dans la gamme d'énergie de -10 à 10eV.

II.6. Propriétés magnétiques:

Les moments magnétiques total M_{Tot} , interstitiel M_{intet} atomiques du composé Heusler quaternaire ZrTiRhGa ont été calculés en utilisant l'approximation GGA; les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II.8.

Tableau II.8 Moments magnétiques total, partiels en (μ_B) et polarisation de spin pour le composé Heusler quaternaire $ZrTiRhGa$.

	M_{Zr}	M_{Ti}	M_{Rh}	M_{Ga}	M_{int}	M_{Tot}	$P \times 100$
ZrTiRhGa	0.28	1.22	0.03	-0.01	0.48	2.00	100%

Le moment magnétique de notre composé est $2\mu_B$, satisfaisant la règle de Slater-Pauling:

$$M_t = Z_t - 18 \quad (\text{II .20})$$

Z_t : est le nombre totale des électrons de valence:

$$Z_t = 20 \quad (\text{II .21})$$

$$M_t = 20 - 18 = 2\mu_B \quad (\text{II .22})$$

Par conséquent, ce composé est un matériau demi-métallique et obéit à la règle (Slater–Pauling). La contribution de chaque atome nous donne le phénomène magnétique.

Nous observons que la contribution de l'élément Ti est très importante, une contribution faible pour l'élément Zr, nous constatons aussi que les deux éléments Rh et Al possèdent des moments magnétiques négligeables.

À partir des valeurs obtenues, le moment magnétique total de ce composé est dû principalement de l'atome Ti à cause de la forte contribution des états 3d-Ti autour du niveau de fermi E_F . En l'absence de résultats expérimentaux pour ce composé, les résultats obtenus sont préliminaires.

II.6.1. Polarisation de spin:

La polarisation de spin électronique du composé étudié est calculée en utilisant la relation suivante:

$$P(E_f) = \frac{\rho^\uparrow(E_f) - \rho^\downarrow(E_f)}{\rho^\uparrow(E_f) + \rho^\downarrow(E_f)} \quad (\text{II .23})$$

Où $N^\uparrow(E_F)$ et $N^\downarrow(E_F)$ sont les densités d'états majoritaires (up) et minoritaires (down) dépendant du spin au niveau de Fermi E_F . On remarque à partir des résultats listés dans le Tableau II.8 que la polarisation de spin de notre composé égale à 100%. Ce résultat ainsi que celui du moment magnétique total, confirment le caractère demi-métallique de notre composé.

Références

1. KHELFAOUI, F., *Étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques, magnétiques et thermodynamiques des composés Full-Heusler X_2CeAl ($X = Ag, Cu$ et Au)*, 2018.
2. ABBOUD, N.E. and I. BOBBOU, *Etude des Propriétés Structurales, Électroniques, Magnétiques et Thermodynamiques des alliages Semi-Heusler*. 2019.
3. Schrödinger, E., *An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules*. Physical Review, 1926. 28(6): p. 1049.
4. Burrau, O., *Kgl. Danske Videnskab. Selskab*, 1927. 7(1).
5. LaLonde, A.D., et al., *Lead telluride alloy thermoelectrics*. Materials today, 2011. 14(11): p. 526-532.
6. Olevano, V. and L. Reining, *Excitonic effects on the silicon plasmon resonance*. Physical review letters, 2001. 86(26): p. 5962.
7. Perdew, J.P., *Accurate density functional for the energy: Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole*. Physical review letters, 1985. 55(16): p. 1665.
8. Blaha, P., K. Schwarz, and J. Luitz, *Wien97*. Vienna University of Technology, 1997. 399.
9. Blaha, P., et al., *wien2k*. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 2001.
10. Blaha, P., et al., *J luitz*. WIEN2k User's Guide Vienna University of Technology (June 2013), 2001.
1. KHELFAOUI, F., *Étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques, magnétiques et thermodynamiques des composés Full-Heusler X_2CeAl ($X = Ag, Cu$ et Au)*, 2018.
2. ABBOUD, N.E. and I. BOBBOU, *Etude des Propriétés Structurales, Électroniques, Magnétiques et Thermodynamiques des alliages Semi-Heusler*. 2019.
3. Schrödinger, E., *An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules*. Physical Review, 1926. 28(6): p. 1049.
4. Burrau, O., *Kgl. Danske Videnskab. Selskab*, 1927. 7(1).
5. LaLonde, A.D., et al., *Lead telluride alloy thermoelectrics*. Materials today, 2011. 14(11): p. 526-532.
6. Olevano, V. and L. Reining, *Excitonic effects on the silicon plasmon resonance*. Physical review letters, 2001. 86(26): p. 5962.
7. Perdew, J.P., *Accurate density functional for the energy: Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole*. Physical review letters, 1985. 55(16): p. 1665.
8. Blaha, P., K. Schwarz, and J. Luitz, *Wien97*. Vienna University of Technology, 1997. 399.
9. Blaha, P., et al., *wien2k*. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 2001.
10. Blaha, P., et al., *J luitz*. WIEN2k User's Guide Vienna University of Technology (June 2013), 2001.

11. 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.
12. Halder, M., et al., *Electronic, structural, and magnetic properties of the quaternary Heusler alloy NiCoMnZ (Z= Al, Ge, and Sn)*. Journal of magnetism and magnetic materials, 2015. 377: p. 220-225.
13. Perdew, J., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Perdew, burke, and ernzerhof reply*. Physical review letters, 1998. 80(4): p. 891.
14. Zhao, Y., N.E. Schultz, and D.G. Truhlar, *Exchange-correlation functional with broad accuracy for metallic and nonmetallic compounds, kinetics, and noncovalent interactions*, 2005, American Institute of Physics.
15. Khenata, R., et al., *Full-potential calculations of structural, elastic and electronic properties of MgAl₂O₄ and ZnAl₂O₄ compounds*. Physics Letters A, 2005. 344(2-4): p. 271-279.
16. Nye, J.F., *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices* 1985: Oxford university press.
17. Hamza, A., *CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSICOCHIMIQUES DES ALLIAGES D'HEUSLER*, 2015.
18. Reuss, A., *Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocystals*. Z. Angew. Math. Mech, 1929. 9: p. 49-58.
19. Yakoubi, A., O. Baraka, and B. Bouhafs, *Structural and electronic properties of the Laves phase based on rare earth type BaM₂ (M= Rh, Pd, Pt)*. Results in Physics, 2012. 2: p. 58-65.

Conclusion

générale

Conclusion générale :

Ce mémoire nous a permis de mieux appréhender les aspects structuraux, élastiques, électroniques, magnétiques du matériau **ZrTiRhGa** appartenant à la famille des alliages Heusler quaternaire.

Ce mémoire contribue à expliquer le statut actuel des calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité et cela par la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2K. Les simulations de type ab-initio pouvaient venir compléter, voire même se substituer aux données expérimentales. Les calculs théoriques sont en mesure d'apporter un appui à l'expérience en confirmant des hypothèses ou en apportant une interprétation fondamentale à un phénomène concret

➤ **Les propriétés structurales:**

Elles sont étudiées pour déterminer les paramètres structuraux de l'équilibre, dans les trois types de structures: type I , type II , et type III , pour les phases magnétiques: ferromagnétique, et non magnétique. Les résultats montrent que la phase ferromagnétique type-I est la plus stable pour tous les types étudiés.

,ce qui permet de déterminer les paramètres d'équilibre correspondants tels que la constante du réseau a , le volume V_0 , le module de compressibilité B et sa première dérivé B' .

➤ **Les propriétés élastiques:**

Par ailleurs, nous avons calculé les constants élastiques de ZrTiRhGa dans l'approximation GGA. On a calculé aussi les coefficients de poisson ν , module de Young E , le module de cisaillement G , la vitesse de son le facteur d'anisotropie A , le rapport B/G est supérieur à la valeur critique 1.75 qui sépare les comportements ductile / fragile ($\text{fragile} < 1.75 < \text{ductile}$), et la température de Debye θ_D de ce composé.

Alors on peut classier notre composé comme un matériau ductile.

➤ **Les propriétés électroniques et magnétiques:**

D'après le calcul de la structure de bande électronique et de la densité d'états totale polarisée en spin (DOS), nous avons constaté la présence du gap indirect dans le spin minoritaire. De plus, d'après les propriétés magnétiques, nous avons calculé le moment magnétique total de ZrTiRhGa ainsi que le moment magnétique de chaque atome.

On peut dire que la présence de Zr fait augmenter le moment magnétique total, la polarisation de spin est 100% en plus la règle de Slater-Pauling $Mt=20-18=2\mu_B$ est vérifiée. Toutes ces propriétés permettent de dire que l'alliage a un caractère demi-métallique.

Résumé:

Nous avons présenté dans ce travail, une étude théorique par modélisation des propriétés structurales, électroniques, élastiques et magnétiques du composé Heusler quaternaire ZrTiRhGa. Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées (FPLAPW) implémentée dans le code WIEN2k qui se base sur le formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les résultats trouvés sont en accord avec d'autres calculs théoriques. Nos résultats ont montré que ce composé est un matériau demi-métallique et obéit à la règle (Slater-Pauling) $M_{\text{tot}} = (Z_T - 18)$.

Mots clés : Heusler quaternaire, Demi-métallicité; DFT ; magnétisme.

Abstract:

In this work, we presented a theoretical study by modeling the structural, electronic, elastic and magnetic properties of the Heusler compound Quaternary ZrTiRhGa. The calculations were performed by the augmented plane wave method (FPLAPW) implemented in the WIEN2k code which is based on density functional formalism (DFT), using generalized gradient (GGA) approximation. The results found are in agreement with other theoretical calculations. Our results showed that this compound is a Half-metallic material and obeys the rule (Slater -Pauling) $M_{\text{tot}} = (Z_T - 18) \mu_B$.

Keywords: Heusler quaternaire; Half-metallicity; DFT, magnetism.

ملخص:

في هذا العمل ، قدمنا بجراسة نظرية للخصائص الهيوية، الميكانيكية، الإلكترونية ، والمغناطيسية لمركب هيسلر الرباعي ZrTiRhGa أجريت الحسابات باستخدام طريقة الموجة المستوية المعززة (FPLAPW) ، والتي تستند إلى طريقة الكثافة الوظيفية (DFT) منفذة من خلال برنامج WIEN2K و باستخدام تقريب تدرج (GGA) المعمم. النتائج المتوصل إليها توافق الحسابات النظرية الأخرى. أظهرت نتائجنا أن هذا الأخير هو مادة نصف معدنية ويخضع

$$M_{\text{tot}} = (Z_T - 18) \mu_B \text{ (Slater -Pauling) قاعدة}$$

الكلمات المفتاحية : هيسلر رباعي، نصف معدني، الكثافة الدالية، المغناطيسية