

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT PHYSIQUE
N° : Ph/APP/05/2021



DOMAINE : Sciences de la matière
FILIERE : Physique
OPTION : Physique Appliquée

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : SERAICHE Aya

Intitulé

Etude des propriétés physiques de quelque
alliages quaternaires d'heusler

Soutenu le 24 /06 /2021 devant le jury composé de :

Charifi Zoulikha	Université de M'sila	Président
Baaziz Hakim	Université de M'sila	Rapporteur
Ghellab Torkia	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2020/2021

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À mes chers parents.

À Mon frère et mes sœurs.

À toute ma famille.

*À mon amie Chaïma, Hala et Amina et tous mes
ami(e)s.*

*À tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près à réaliser
ce travail*

Seraiche Aya

Remerciements

*Je remercie à tout instant **ALLAH** l'Elevé le plus Puissant qui m'a offert la volonté et la santé et la force pour finir ce modeste travail.*

*J'aimerais bien exprimer mon profond respect et ma reconnaissance à mon encadreur le Professeur **BAAZIZ Hakim** pour le bon suivi de mon travail et de plus ces conseils, sa patience et pour ces encouragements et donne-moi l'honneur de superviser et de m'aider beaucoup au sein du Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux LPCM, je remercie tous ceux que j'ai rencontrés dans le laboratoire pour m'a donné de bons souvenirs.*

Je remercie chaleureusement le Pr. CHARIFI Zoulikha, et le Pr. Ghellab Torkia d'avoir accepté de juger ce travail et de faire partie du jury.

*J'adresse mes sincères remerciements à tous les membres du Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux LPCM (Enseignants, Doctorants), particulièrement **Mekki Houria, Mili ilyasse** qui ont participé à notre formation dans cette thèse.*

Liste des figures

<i>Figures</i>	<i>Titres</i>	<i>Pages</i>
Figure.I.1	Interdépendance des équations de Kohn-Sham	12
Figure.I.2	L'organigramme d'un calcul auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	14
Figure II.1	Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).	23
Figure. II.2	Les fenêtres d'énergie multiple	28
Figure. II.3	L'organigramme des programmes du code Wien2K	33
Figure. III.1	Représentation schématique de la densité d'états pour un semi-métal, métal et semi-conducteur	38
Figure.III.2	(a) La structure Rock Salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d)	39
Figure. III.3	Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler	39
Figure. III.4	Structure cristalline de l'alliage Half Heusler XYZ (a) et de l'alliage full Heusler X ₂ YZ (b).	40
Figure. III.5	La structure Zinc Blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler	41
Figure.III.6	(a) Alliages semi-Heusler de type XYZ (b) Les alliages Heusler de X ₂ YZ,	42
Figure.III.7	Classification des matériaux magnétiques	43
Figure.III.8	Une illustration schématique de la densité d'états (DOS)	43
Figure.III.9	Concept d'applications des composants spintroniques	44
Figure.III.10	Détail d'un bras avec sa tête reposant sur un plateau de disque dur	46
Figure.IV.1	La structure cristalline de trois types de composés ZrCoFeX (X = Ge, Si)	53

Figure.IV.2	La variation de l'énergie en fonction du volume entre les trois types dans le cas magnétique des composés ZrCoFeX (X=Ge, Si).	57
Figure.IV.3	Relation entre la position des bandes d'énergies et le niveau de Fermi.	59
Figure.IV.4	Représentation de la première Zone de Brillouin des structures CFC	59
Figure.IV.5. (a)	La structure de bandes du composé ZrCoFeGe pour le type 3 dans les deux cas Spin (up et down), calculée par GGA et mbj-GGA.	60
Figure.IV.5. (b)	La structure de bandes du composé ZrCoFeSi pour le type 3 dans les deux cas Spin (up et down) calculée par GGA et GGA-mBJ	61
Figure.IV.6. (a)	La densité d'états électroniques totale et partielle de ZrCoFeGe pour les deux approximations GGA et GGA-mBJ.	66
Figure II.6. (b)	La densité d'états électroniques totale et partielle de ZrCoFeSi pour les deux approximations GGA et GGA-mBJ.	71
Figure II.7	Moment magnétique.	76

Liste des tableaux

<i>Tableaux</i>	<i>Titres</i>	<i>Pages</i>
Tableau.III.1	Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.	36
Tableau. III.2	Différents types d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1 _b	41
Tableau. III.3	Liste des quatre principaux spins polarisés trois terminaux périphériques après	45
Tableau. IV.1	Les positions des atomes des composés ZrCoFeX (X=Si, Ge).	51
Tableau. IV.2	Les valeurs des $R_{Mt}(A^\circ)$, k_{point} et $R_{Mt} * K_{max}$ des composés ZrCoFeX (X=Ge, Si)	54
Tableau.IV.3	Le paramètre de la maille a (A°), le module de compressibilité B(GPa) et sa dérivé B' ainsi que l'énergie minimale E (Ry).	56
Tableau.IV.4	Valeurs des gaps énergétiques calculées par les deux approximations GGA et GGA-mBJ pour les composés ZrCoFeX (X= Si, Ge).	62
Tableau. IV.5	Les différents types de polarisation en spin	74
Tableau. IV.6	La densité électronique totale N (E_F) up et down au niveau de Fermi par les deux approximations GGA et mBJ avec la polarisation P dans pour les composés ZrCoFeX (X=Ge, Si).	74
Tableau. IV.7	Le moment magnétique total μ_{tot} avec le moment magnétique partielle des atomes (Zr, Co, Fe, Si, Ge) calculé par les deux approximations GGA et mBJ	77

Sommaire

Introduction générale.....	1
Référence	3
<i>Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</i>	
I.1. Introduction.....	5
I.2. L'équation de Schrödinger	6
I.3. L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer.....	7
I.4. L'approximation de Hartree et de Hartree Fock	8
I.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité	9
I.5.1. Introduction	9
I.5.2. Densité électronique	10
I.5.3. L'approximation de Thomas-Fermi.....	10
I.5.4. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	11
I.5.5. Les équations de Kohn-Sham.....	12
I.6.Approximations physiques pour le calcul de V_{xc}	15
I.6.1. Approximation de la densité locale (LDA).....	15
I.6.2Approximation du gradient généralisé (GGA).....	15
I.6.3. Les approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin.....	16
I.6.4. L'approximation mBJ.....	16
I.7. La self consistance dans les calculs de la DFT	17
I.8.conclusion.....	18
Référence.....	19

Chapitre II : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

II.1. Introduction	22
II.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	22
II.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	25
II.3.1. Les bases de la méthode (FP-LAPW)	25
II.3.2. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)	26
II.3.3. Détermination des fonctions de base	27
II.4. Amélioration de la méthode FP-LAPW	27
II.4.1. Les fenêtres d'énergie multiple	28
II.4.2. Le développement en orbitales locales	29
II.4.2.1. Méthode LAPW+LO	29
II.4.2.2. Méthode APW+LO	29
II.5. Le code Wien2k	30
II.5.1. Initialisation	30
II.5.2. Le calcul SCF.....	31
II.5.3. Calcul des propriétés	31
Référence	34

Chapitre III : Généralités sur les alliages d'Heusler

III.1. Introduction	36
III.2. Les alliages d'Heusler	37
III.2.1. Définition	37
III.2.2. Les composées d'Heusler	38

III.2.2.1 Structure cristalline.....	38
III.2.3. Les alliages Full-Heusler.....	40
III.2.4. Les alliages Half-Heusler	40
III.2.4.1. Structure cristalline	41
III.2.4. Le magnétisme et alliages Heusler	41
III.2.5-Le ferromagnétisme semi-métallique	43
III.5. Matériaux magnétiques pour la spintronique	44
III.5.1- définition de spintronique	44
III.5.2. L'état d'avancement dans les spintroniques	45
III.5.2.1. Magnétorésistance Géante (GMR)	45
III.5.2.2. Magnétorésistance Tunnel (TMR)	47
III.5.3. Les applications.....	47
Référence.....	48

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Introduction	51
IV.2. La structure cristalline des composés ZrCoFeX (X= Ge, Si)	51
IV.3. Détails des calculs	53
IV.4. Les propriétés structurales des composés ZrCoFeX (X=Ge, Si)	55
IV.4.1. Détermination des paramètres structurales	55
IV.4.2. Etude de la stabilité des phases des composés ZrCoFeX (X=Si, Ge)	56
IV.5. Les propriétés électroniques des composés ZrCoFeX (X=Ge, Si)	58
IV.5.1. La structure de bande	58
IV.5.2. Gap énergétique des composés ZrCoFeX (Z= Si, Ge)	62
IV.5.3. La densité d'états électroniques des composés ZrCoFeX (X=Ge, Si)	63

IV.5.3.1. La polarisation de spin	74
VI.6. Les propriétés magnétiques	75
IV.6.1. Rappel de magnétisme	75
IV.6.2. Moment magnétique des composés ZrCoFeX (X=Ge, Si)	76
Référence	78
Conclusion générale	80

Introduction Générale

Introduction Générale :

Parmi les technologies les plus importantes sur lesquelles les scientifiques travaillent et qui connaissent constamment un grand développement, les appareils électroniques et les appareils magnétique, en raison de la connaissance approfondie des propriétés physiques d'une substance les propriétés physiques d'un solide sont étroitement liées au comportement les électrons qui le composent. En plus de l'attention portée aux propriétés structurales, mécaniques (élasticité, métallurgie physique), électroniques (diélectriques, semiconducteurs, conducteurs), magnétiques et même thermodynamiques. Le plus important est l'amélioration des applications technologiques. Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques.....etc.

Les alliages Heusler ont été découverts par Friedrich Heusler au début du XXème siècle. Leur principale caractéristique était alors d'être un alliage ferromagnétique sans qu'aucun de leurs constituants ne le soit (le premier matériau était composé de Cu, Mn et Al ; le Cu_2MnAl). Cet état magnétique est dû à un arrangement et une distribution particulière de certains atomes qui joue un rôle majeur sur leurs propriétés physiques.

Depuis la prédiction de la demi-métallicité de l'alliage Heusler, l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé ont commencé à avoir des intérêts à la fois théoriques et expérimentaux et surtout en spintronique. En passant de l'électronique basée sur le contrôle de courants de charges, électrons de charge négative et trous de charge positive, vers un nouveau concept appelé l'électronique de spin, ou spintronique, domaine émergent qui projette d'utiliser le spin des électrons comme un degré de liberté supplémentaire pour générer des fonctionnalités nouvelles et modernes. Plusieurs alliages Heusler ont été ensuite prédits par des calculs abinitio. Les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés physiques des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses où même irréalisables en laboratoire. Parmi ces méthodes ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) qui est l'une des méthodes les plus précises actuellement pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) appliquée dans le chiffrement Wien2k [1], élaborée par Hohenberg et Kohn dans les années soixante [2, 3], Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode FP-LAPW est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe.

L'objectif de ce travail est une contribution par une étude théorique pour déterminer des propriétés structurales, électroniques et magnétique des alliages $ZrCoFeX$ ($X=Ge, Si$), Ce travail que nous présentons est composé de quatre chapitres, l'organisation de ces chapitres est comme suit :

Le premier chapitre (I) décrira une présentation détaillée du l'ensemble des fondements de la DFT, les théorèmes de Hohenberg et Kohn, les équations de Kohn et Sham qui donnent une nouvelle forme de l'équation de Schrödinger., le calcul de l'énergie d'échange corrélation ces différentes approximations telles que la GGA avec l'approximation modifiée de Becke-Johnson (GGA-mBJ) [4].

Le deuxième chapitre (II) nous exposerons le principe de la méthode d'onde plane améliorée (FP-LAPW) appliquée dans le chiffrement Wien2k .

Le troisième chapitre (III) présente Généralités et des informations sur les alliages Heusler et half-Heusler avec les applications les plus connus.

Le quatrième chapitre (IV) est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus concernant les propriétés structurales, électroniques, magnétiques pour les composés $ZrCoFeX$ ($X=Ge, Si$), On a utilisé plusieurs approximations à savoir l'approximation GGA et mBJ pour déterminer les propriétés physiques.

Finalement, nous terminons par une conclusion générale.

Référence:

[1] P. Blaha, K. Schwarz, R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University, (1993).

[2] Hohenberg, P. and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. Physical review, 1964. 136(3B): p. B864.

[3]. Kohn, W. and L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical review, 1965. 140(4A): p. A1133.

[4] A. D. Becke and E. R. Johson, J. chem. Phys.124, 221101 (2006).

Chapitre I

Théorie de la fonctionnelle

de la densité

(DFT)

I.1.Introduction :

La physique de la matière condensée est la science qui étudie la structure et les étapes de la matière organisée en comprenant et en exploitant les propriétés des systèmes d'interaction électron-atome noyau, il couvre un domaine très large allant de la physique de la matière solide à la physique de la matière molle en passant par des phases étranges telles que les cristaux liquides ou le condensat de Bose-Einstein, presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique, la mécanique classique s'est avérée inadéquate, toute nécessité L'utilisation de la mécanique quantique, dont la base est la solution de l'équation Schrödinger.

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

Ensuite une nouvelle théorie a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham qui est La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono corps (ou, à la rigueur, bicorps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme par exemple l'énergie [1]. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide.

Ces approximations communes pour les méthodes HF et DFT sont les suivantes :

La Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Fonctionnel Theory, DFT) est une méthode de calcul de la structure électronique dans laquelle la densité électronique $\rho(\vec{r})$ occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots \dots \vec{r}_N)$

Alors qu'en Hartree-Fock qui se révèle à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spin orbitales mono électroniques.

L'objectif principale de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs.

I.2. Equation de Schrödinger:

L'équation de Schrödinger, conçue par le physicien autrichien Erwin Schrödinger en 1925, est une équation fondamentale en mécanique quantique. Elle décrit l'évolution dans le temps d'une particule massive non relativiste, le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules qui est l'origine de leurs propriétés. Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système composé de N ions et n électrons, est contenue dans la fonction d'onde Ψ du système :

Elle est une fonction de coordonnées des noyaux et des électrons, obtenue par la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. En mécanique quantique, cette équation joue un rôle équivalent à la relation fondamentale de la dynamique en mécanique classique. Pour un système donné, dans un état stationnaire, c'est-à-dire d'énergie est constante, l'équation de Schrödinger prend la forme de l'équation aux valeurs propres suivant :

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

H : opérateur Hamiltonien non relativiste associé à la somme de l'énergie cinétique et l'énergie potentielle du système.

E : est l'énergie totale de système.

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

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{Ne}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N\alpha}) \quad (I.2)$$

\vec{r}_i $i=1 \dots N^e$ se sont les coordonnées des électrons.

\vec{R}_α $\alpha=1 \dots N^\alpha$ se sont les coordonnées des noyaux.

H est l'opérateur hamiltonien du système défini par :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{Ne} \quad (I.3)$$

1/. L'énergie cinétique totale des électrons :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^{N_e} \Delta_i \quad (\text{I.4})$$

Telle que m_e est la masse de l'électron

2/. L'énergie cinétique totale des noyaux :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_\alpha^{N_\alpha} \Delta_\alpha \quad (\text{I.5})$$

M_α : La masse du noyau

3/. L'énergie d'interaction électrons-électron

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.6})$$

4/. L'énergie d'interaction noyaux-noyaux

$$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta,\alpha \neq \beta}^n \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (\text{I.7})$$

5/. L'énergie d'interaction électrons-noyaux :

$$V_{en} = -\sum_{i,\alpha}^{n,N} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (\text{I.8})$$

6/. La fonction d'onde Ψ dépend des coordonnées de toutes les particules, c'est -à-dire :

$$(T_e + T_n + V_e + V_n + V_{en}) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad (\text{I.9})$$

I.3.L'approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born et Oppenheimer constitue la première étape dans la simplification de l'équation de Schrödinger elle consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû au rapport de masses (la masse du proton est 1836 supérieures à celle de l'électron) [2]. L'énergie cinétique des noyaux est ainsi négligée, et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante. Cette dernière peut être choisie comme une nouvelle origine des énergies [3] et les énergies potentielles d'interaction entre les noyaux deviennent constantes.

Cette approximation donne une nouvelle forme à l'Hamiltonien du système :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \quad (\text{I.10})$$

$$\left[-\sum_i^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,\alpha}^{n,N} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha^0|} \right] \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha^0) = E_e \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha^0) \quad (\text{I.11})$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{I.12})$$

E_e : représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ créé par des noyaux fixes. Malgré ces simplifications, la résolution de cette équation reste extrêmement ardue car pour un système à n électrons elle dépend de $3n$ coordonnées d'espace. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree

I.4. L'approximation de Hartree et de Hartree-Fock :

En 1930 John Slater et Vladimir Fock introduiraient le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde (développé par Wolfgang Pauli) dans la méthode Hartree. La méthode Hartree-Fock n'est devenue réellement utilisée qu'à partir des années cinquante, avec l'invention de l'ordinateur, qui a permis d'élargir largement les possibilités d'applications. Malheureusement, l'approximation Hartree-Fock est insuffisante pour permettre un calcul précis des Propriétés.[4] , Le produit de Hartree présente la fonction d'onde électronique permet de résoudre ce Hamiltonien en qui est constituée d'un produit mono-électronique où cette généralisation est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater qui fait apparaître le principe d'exclusion de Pauli , Cette approximation est basée sur la notion des électrons indépendants , Il est décrit selon l'expression suivante :

$$H_e = \sum_{i=1}^N H_i \quad (\text{I.13})$$

$$H_e = \sum_{i=1}^N H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \Omega_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I.14})$$

$V_i(\vec{r}_i)$: Le potentiel qui subit l'électron i dans le champ de tous les noyaux α .

L'énergie électronique totale est la somme des énergies de chaque électron

$$E_e = \sum_i E_i \quad (\text{I.15})$$

A chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonctions d'onde à une particule, orthogonales entre elles :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \Psi(r_1) \Psi(r_2) \dots \Psi(r_n) \quad (\text{I.16})$$

La méthode de Hartree-Fock permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à n électrons et N noyaux dans laquelle la fonction d'onde polyélectronique Ψ_{HF} est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin orbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi_{HF}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_N\vec{\sigma}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1, \vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2, \vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N, \vec{\sigma}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1, \vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2, \vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N, \vec{\sigma}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1, \vec{\sigma}_1) & \psi_N(\vec{r}_2, \vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N, \vec{\sigma}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.17})$$

Où N est le nombre d'électrons.

$\vec{\sigma}_i$: Représente le spin (s).

Ce déterminant qui permet de calculer les fonctions d'ondes et minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes mono-électroniques ψ_i . On se ramène ainsi à une équation d'onde mono-électronique qui est une généralisation de l'équation de Hartree :

$$\frac{-\nabla^2}{2m} \psi_i(\vec{r}) + V_i(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r})\psi(\vec{r}) - \sum_j \int \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi_j^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r}')\psi_j(\vec{r}) = E_i\psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.18})$$

$V_x(\vec{r})$ est le terme de Fock défini par son action sur une fonction d'onde $\Psi_i(\vec{r})$:

$$V_x = - \sum_j \int \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi_j^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r}')\psi_j(\vec{r}) \quad (\text{I.19})$$

I.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité :

I.5.1. Introduction :

Le concept de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs, cette méthode est basée sur le postulat proposé par 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. Thomas et Fermi ont négligé les effets d'échange et de corrélation qui surgissent entre les électrons. Cependant, ce défaut fut corrigé par Dirac [7], qui a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle, le principe est basé sur le remplacement d'électrons Les électrons dépendants de $3N$ coordonnées d'espace sont remplacés par leur densité $\rho(r)$ qui ne dépend plus que de 3 variables, il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter mathématiquement que conceptuellement.

I.5.2. Densité électronique :

La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N (nombre total d'électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace [8].

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (I.20)$$

$$\rho(r = \infty) = 0 \quad (I.21)$$

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire $d\vec{r}$

I.5.3. L'approximation de Thomas-Fermi :

La théorie de la fonctionnelle de densité considère l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité $\rho(r^{\vec{}})$ de ces électrons, cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi. La théorie de Thomas-Fermi considère un système d'électrons en interaction dans un champ de coulomb $V_c(r^{\vec{}})$ créée par l'ensemble des noyaux fixes l'énergie totale du système se constitue par :

- 1- l'énergie cinétique des électrons.
- 2- Leur interaction coulombienne.
- 3- Leur interaction avec noyaux.

Pour simplifier l'écriture de cette énergie totale, la théorie a fait une approximation très draconienne et représente l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme. On sait que l'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité ρ des électrons donnés comme suit :

$$E_c = 3(3\pi^2)^{3/2} \hbar^2 \rho^{3/5} / 10m \quad (I.22)$$

$$E = E[\rho(r)] \quad (I.23)$$

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

Ce modèle comportait quelques points faibles, car quantitativement il décrivait mal les propriétés des molécules et des solides. Slater, Hohenberg et Kohn ont proposé une théorie exacte et plus élaborée [9], c'est la DFT qui est la méthode déterminant la densité de l'état fondamental. La DFT peut traiter de nombreux types de problèmes et d'être suffisamment précise.

I.5.4. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

En 1964, Hohenberg et Kohn ont repris le modèle de Thomas et Fermi, selon lequel des propriétés électroniques d'un système en interaction sont déterminées par la densité électronique, et ils ont montré qu'il existe une unique fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(r)]$ associée au principe variationnel les deux théorèmes sont comme suit :

Théorème 1 :

Les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique non dégénéré en interaction dans un potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(r^{\rightarrow})$, ne dépendent que de la densité électronique totale $\rho(r^{\rightarrow})$ en chaque point \vec{r} , en conséquence l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme

Une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental ρ_0 comme suit :

$$E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle \geq F[\rho] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r})dr \quad (I.24)$$

Avec : $F[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn s'écrit comme suit

$$F[\rho] = \langle \varphi | U + T | \varphi \rangle \quad (I.25)$$

T et U sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur.

T et U ne dépendent pas du potentiel extérieur.

Théorème 2 :

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental, la densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \tag{I.26}$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E[\rho]$ et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

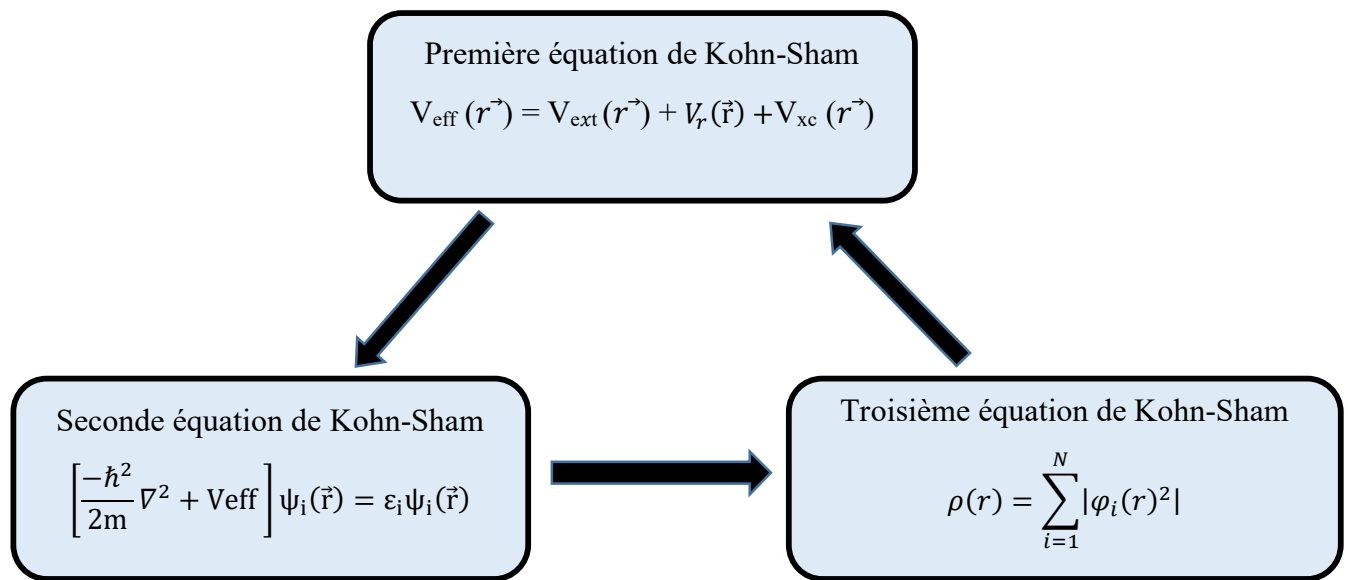


Figure.I.1 : Interdépendance des équations de Kohn-Sham.

I.5.5. Les équations de Kohn-Sham :

Afin de déterminer la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$, Kohn et Sham [10] ont proposé de remplacer le terme d'énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$, L'approche de Kohn et Sham (publiée en 1965) propose de remplacer un système (gaz d'électrons) en interaction qui est impossible de le résoudre par un autre équivalent fictif où les particules évoluent dans un potentiel effectif (ces particules n'interagissent pas), ce nouveau système a la même densité $\rho(\vec{r})$ que le système réel (en interaction). La densité de Kohn-Sham s'écrit en fonction des N fonctions d'ondes des particules libres :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (I.27)$$

Les particules étant indépendantes, les fonctions d'ondes associées sont orthogonales et l'Hamiltonien est symétrique. La fonctionnelle de Kohn-Sham s'écrit :

$$E_{KS}(\rho) = T_{KS} + E_H(\rho) + E_{xc}(\rho) + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (I.28)$$

Avec T_{KS} L'énergie cinétique.

E_H : L'énergie d'Hartree.

E_{xc} : L'énergie d'échange-corrélation

Les équations de Kohn et Sham sont des équations de Schrödinger d'un système fictif de N particules non interactives, soit :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (I.29)$$

Avec :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{xc}(\vec{r}) \quad (I.30)$$

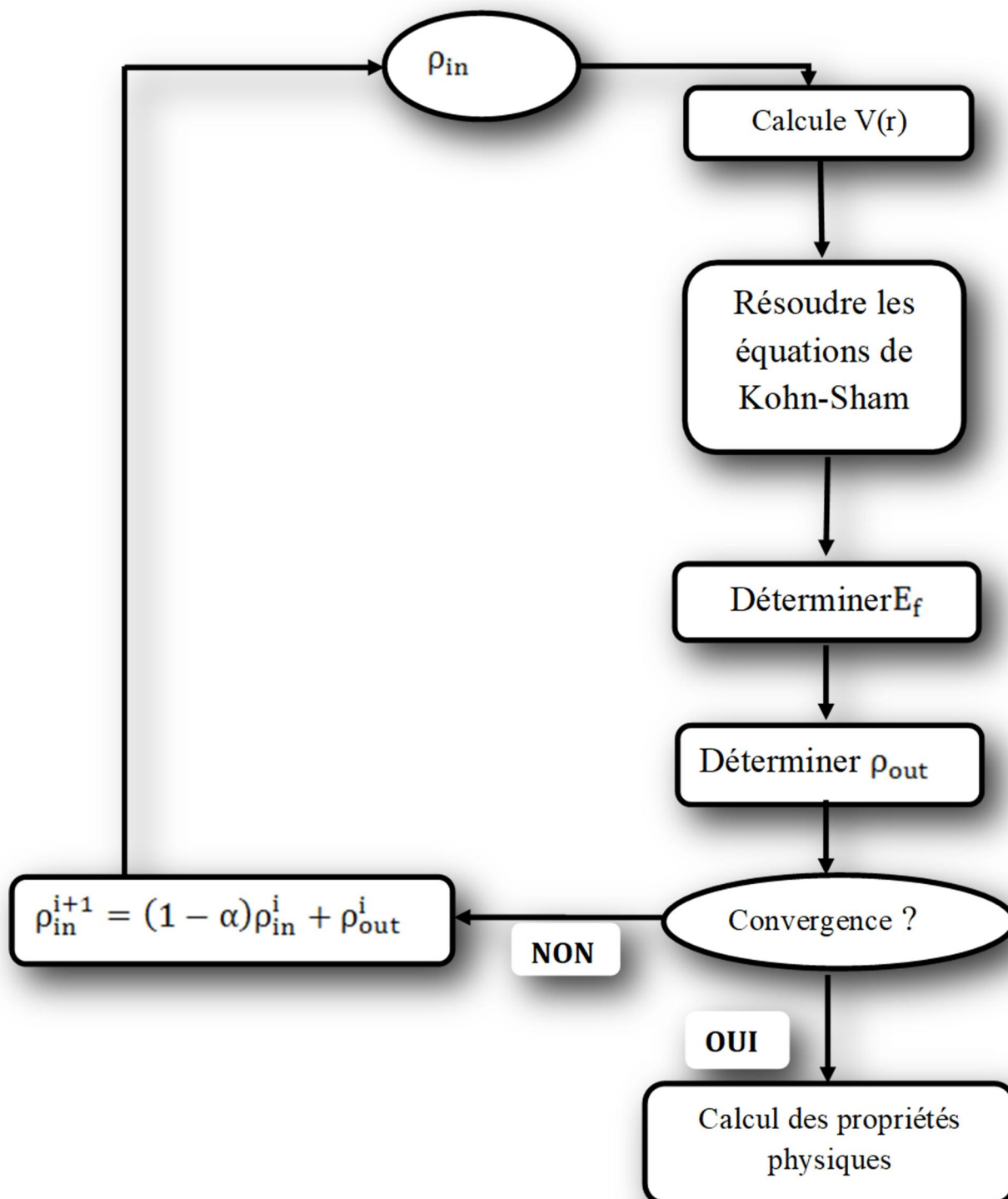


Figure.I.2 : L'organigramme d'un calcul auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

I.6.Approximations physiques pour le calcul de V_{xc} :

I.6.1. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA) est la plus simple, elle est basée sur le modèle du gaz homogène d'électrons [11] a été introduite par Kohn et Sham, elle repose sur l'hypothèse que la densité électronique d'un système non homogène peut être considérée comme étant localement constante.

L'énergie d'échange et corrélation s'écrit de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I.31)$$

Avec :

$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation comme suit :

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho] = \varepsilon_X^{LDA}[\rho] + \varepsilon_C^{LDA}[\rho] \quad (I.32)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par :

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (I.33)$$

En général, les approximations LDA et GGA donnent des bons résultats pour décrire les propriétés structurales, aussi concernant le paramètre de maille pour la majorité des solides, le traitement de l'énergie d'échange-corrélation à partir de LDA fonctionne relativement bien dans le cas des métaux pour lesquels la densité est fortement uniforme mais ce modèle reste insuffisant dans les systèmes inhomogènes ou des métaux comportant des métaux de transition et autre problème la bande interdite, dans ce cas il est nécessaire de développer d'autre approximation telles que la GGA.

I.6.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision de résultats de la LDA. Il faut introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, c.-à-d. tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Cette amélioration est connue sous le nom de l'approximation du gradient généralisé GGA [12] dans le cadre de la GGA la contribution de chaque unité de volume à l'énergie d'échange-corrélation du système ne dépend pas seulement de la densité locale au sein de ce volume, mais également de la densité au sein des autres volumes voisins, l'énergie d'échange-corrélation sera donc exprimée en fonction de la densité électronique mais aussi du gradient de celle-ci :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})]d^3\vec{r} \quad (I.34)$$

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

La GGA donne une meilleure description du volume à l'équilibre bien qu'elle conduit à une augmentation significative des paramètres de maille de certains matériaux contenant des éléments lourds (métaux de transition), aussi fournissent des bons résultats pour les modules d'élasticité et des propriétés magnétiques des composés comparativement aux calculs menés dans la LDA.

I.6.3. Les approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin :

Afin de rendre compte des effets de polarisation de spin, le principe de la LDA a été par la suite généralisé pour donner la LSDA 'Local Spin Density Approximation', en modifiant la fonctionnelle de la densité pour prendre en compte les deux états de spin (spin up (\uparrow) et down (\downarrow)). Dans cette approximation, l'énergie d'échange corrélation est définie par :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] = \int \rho(\vec{r}) f_{XC}^{GGA}[\rho^\sigma(\vec{r}), \rho^{-\sigma}(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho^\sigma(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho^{-\sigma}(\vec{r})]d^3\vec{r} \quad (I.35)$$

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{LSDA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}](\vec{r})d^3\vec{r} \quad (I.36)$$

Où

$E_{XC}^{LSDA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}](\vec{r})$ Est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

I.6.4. L'approximation mBJ :

Trani et Blaha [13] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) et Ils ont tous deux récemment proposé une approximation alternative pour améliorer le calcul du gap énergétique en modifiant le potentiel de Becke-Johnson. La fonctionnelle de Tran et Blaha [14] notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson, cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA [15] ou PBE (la version du GGA pour les solides) [16].

La forme de la version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [17] est comme :

$$v_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cv_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (I.37)$$

Avec :

ρ_σ : La densité électronique.

$$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\psi_{i,\sigma}|^2 \quad (I.38)$$

t_σ : La densité d'énergie cinétique.

$$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}|^2 \quad (I.39)$$

$v_{x,\sigma}^{\text{BR}}$: Le potentiel de Becke –Roussel

$$v_{x,\sigma}^{\text{BR}}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left[1 - e^{X_\sigma(r)} - \frac{1}{2} X_\sigma(r) e^{-X_\sigma(r)} \right] \quad (I.40)$$

I.7. La self consistance dans les calculs de la DFT :

Pour simplifier les calculs, En résolvant les équations de (K-S) pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure I-1. On commence par une densité d'essai ρ_{in} pour la première itération. Typiquement, on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcule la matrice de (K-S), et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de (K-S), à cette étape, en calculant la nouvelle densité ρ_{out} . Si la densité où l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape et en mélangeant les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{\text{in}}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{\text{in}}^i + \alpha \rho_{\text{out}}^i \quad (I.41)$$

i : représente i ème itération.

α : est un paramètre de mélange (mixage).

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. Comme le montre la figure.I.2.

I.8.conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté la DFT et nous avons discuté surtout les points essentiels et relatifs à notre travail, de nos jours la DFT est un outil puissant qui présente un grand succès dans des nombreuses application. Dans le cadre de la DFT, il existe des techniques de calculs de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes et aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux par conséquent La théorie de la fonctionnelle de la densité est un moyen relativement fiable pour simuler les propriétés électroniques et structurales pour l'ensemble des éléments du tableau périodique allant de la molécule au cristal.

Référence :

- [1] D. Yagoubi. Etude des propriétés structurels élastiques, électroniques et magnétiques du composé full heusler. Mémoire de master en physique. Université Dr. Tahar Moulay de Saida.2017
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457(1927).
- [3] BENYETTOU, S., Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages semi-conducteurs, 2016, Université Mohamed Khider-Biskra.
- [4] Bouabça, A., et al., Half-metallic completely compensated ferrimagnets in Cr doped BaP. Chinese Journal of Physics, 2016. 54(4): p. 489-494.
- [5] G.H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 195134 (2001).
- [6] Blaha P., Schwarz K., Sorintin P. et Trickey S. B. dans Comput. Phys. Commun. 59,399 (1990).
- [7] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).
- [8] Berarma, K., Nouveaux matériaux de type I2-II-IV-VI4 : investigation théorique des propriétés physico-chimiques, 2017, Université de m'sila.
- [9] O. Allal, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques de l'Oxyde de Magnésium (MgO), Thèse de doctorat, université Mohamed Boudiaf, Oran,2010.
- [10] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965).
- [11] Y. Bouzidi. Approche théorique DFT `a l`étude de systèmes moléculaires complexes et biomolécules comportant des m`étaux lourds chimiquement toxiques de lanthanides et d`actinides. Universities El-Hadj Lakhdar de Batna, 2017.
- [12] J. A. White and D. M. Bird. Pys. Rev. B. 50(70):4957(1994).
- [13] F. Tran andPandK.Schwars, J. Phys. Condens.Matter 19 (2007) 196208.
- [14] Marius Grundman: Graduate texts in physics. The physique of semi-conductor. An Introduction Including Nanophysics. second edition. springer.

- [15] F. Tran and P. Blaha, Phys Rev. Lett. 102.226401 (2009).
- [16] J.P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, phys. Lett. 77,3865(1996).
- [17] A. D. Becke and E. R. Johnson, J.Chem. phys. 124.221101(2006).

Chapitre II

La méthode des ondes Planes

Augmentées Linéarisées

(FP-LAPW)

II.1. Introduction :

Il existe plusieurs méthodes de calcul des propriétés des solides et leurs points communs la résolution de l'équation de Kohn et Sham de façon auto cohérente dans le cadre de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises. Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel, la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) développée par Andersen [1], est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW) de Slater (1937-1964) pour bien comprendre la méthode LAPW, il faut savoir d'abord les principes sur lesquels repose la méthode APW qu'elle en dérive.

Le programme utilisé dans ce travail est le programme WIEN2K développé par Blaha et Schwarz [2], basé sur la méthode FP-LAPW.

II.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1937, Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [3]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « MufJinTin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon r_0 entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses.

En conséquence, l'espace est divisé en deux régions distinctes : des sphères centrées sur les sites atomiques de rayons RMT et une région interstitielle (Figure II.1), de ce fait, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : des solutions radiales de l'équation de Schrödinger dans la sphère de rayon RMT et des ondes planes dans la région interstitielle.

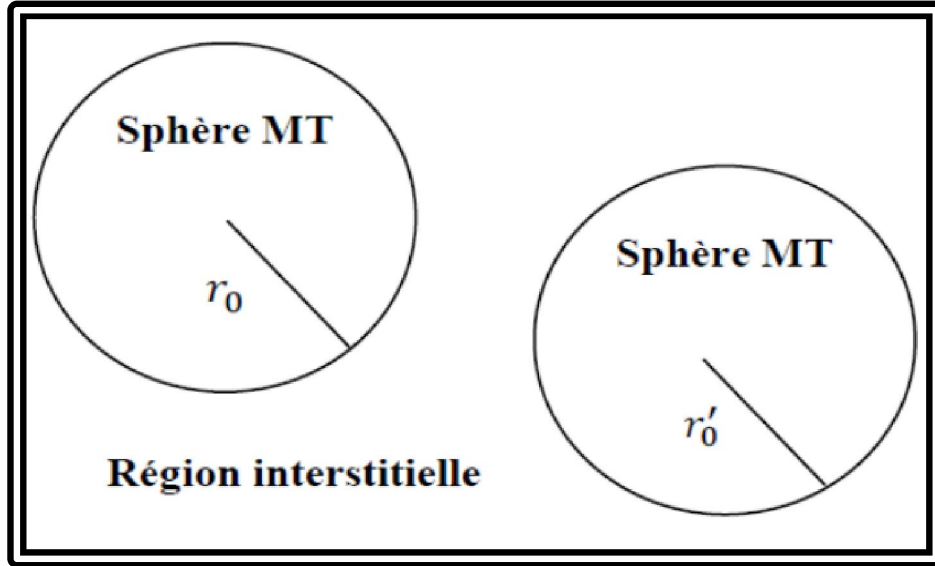


Figure II.1: Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).
la fonction d'onde $\phi(r)$ est de la forme suivante :

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

Avec :

R_α : Rayon de la sphère MT

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

C_G, A_{lm}

: coefficients de développement.

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

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

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin, c'est la composante sphérique du potentiel dans la sphère et E_l est l'énergie de linéarisation [4].

Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur de la sphère. L'orthogonalité de ces fonctions disparaît à la limite de la sphère [5] comme c'est montré dans l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{d^2r} - U_1 \frac{d^2rU_2}{d^2r} \quad (\text{II.3})$$

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

Dans cette méthode, Slater a utilisé l'approximation Muffin-Tin pour la description du potentiel cristallin. Il a présenté les fonctions de base selon un choix particulier lié au potentiel Muffin-Tin en montrant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.

Les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. L'approximation est très bonne pour les matériaux dont la structure est cubique à faces centrées, et de moins en moins bonne lorsque la symétrie du matériau diminue.

L'origine est prise au centre de la sphère, les coefficients A_{lm} sont déterminés une fois donnés les coefficients C_G des ondes planes et les paramètres d'énergie E_1 , ces deux derniers étant des coefficients vibrationnels dans la méthode APW. On impose la continuité de la fonction d'onde à la limite de la sphère Muffin-Tin. Pour ce faire on développe l'onde plane en fonction des fonctions de Bessel sphériques, et on obtient [6] :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega}U_1(r_1)} \sum_G C_G J_l(|K + G|r_0) Y_{lm}^*(K + G)^1 \quad (\text{II.4})$$

J_l : La fonction de Bessel d'ordre l .

C_G : Sont les coefficients des ondes planes existantes dans la région interstitielle.

Donc les A_{lm} sont déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et les paramètres de l'énergie E_1 sachant que ces derniers sont variationnelle dans la méthode APW, les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice G et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées (APW).

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction radiale du fait que les coefficients A_{lm} contiennent le terme $U_1(R)$ au dénominateur, il est possible de trouver des valeurs de l'énergie E_1 à la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction $U_1(R)$ s'annule,

à ce moment les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est le problème de l'asymptote E.

Le manque de la liberté vibrationnelle dû à la fixation de E_1 conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation.

Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, les plus répandues sont celles de Koelling [7] et Andersen [8], la modification d'Andersen consiste à représenter les fonctions d'ondes à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie E_1 , soit donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

II.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

II.3.1. Les bases de la méthode (FP-LAPW) :

Dans la méthode LAPW, à l'intérieur de la sphère atomique MT, la modification des fonctions de base, en 1957 Anderson [9] a utilisé des combinaisons linéaires des fonctions radiales et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie à l'intérieur des sphères. Les fonctions $U_{lm}(r)$ sont définies comme dans la méthode (APW), par contre la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire l'équation suivante :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_1\right) r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.5})$$

Ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode (FP-LAPW) :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.6})$$

Où

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

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

A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW, en effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale, les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l [10] comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E_l, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (\text{II.7})$$

Où : $(E - E_l)^2$ est l'erreur quadratique énergétique.

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de $0(E - E_l)^2$ et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre $0(E - E_l)^4$. Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par un seul E_l . Dans le cas de l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique en deux parties.

Si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

II.3.2 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l) :

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT, mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

II.3.3 Détermination des fonctions de base :

Les fonctions de bases dans la méthode (FP-LAPW) sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition que les fonctions U_l et leurs dérivées U_l' sont continuées à la limite de la sphère, et dans la région interstitielle sont des ondes planes, la construction des fonctions de base consiste à déterminer :

1. La détermination des fonctions radiales $U_l(r)$ et $U_l'(r)$.

Il y a deux types de fonctions radiales, les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

2. La détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

La condition aux limites permet de déterminer les moments angulaires de coupure l_{max} de la représentation des sphères dans les termes du coefficient des ondes planes G_{max} . Ceci peut être réalisé en notant que l_{max} permet une représentation des fonctions avec un nœud maximum de $2l_{max}$ le long du grand cercle autour de la sphère, c'est-à-dire la distance de $2\pi R_\alpha$ ou $l_{max}/\pi R_\alpha$. Nœud / a_0 en unités atomique.

D'un autre côté, G_{max} correspond à une onde plane avec $(G_{max}/\pi \cdot \text{Nœud}) a_0$. En réalisant ceci, on suggère un critère $R_\alpha G_{max} = l_{max}$ qui est très bien suivi en pratique. Puisque les calculs de FP-LAPW sont généralement très convergents pour $R_\alpha G_{max}$ dans la rangée 7-9, ceci est un résultat de la valeur de $l_{max} \approx 8$.

II.4. Amélioration de la méthode FP-LAPW :

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Pour la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Cependant, dans les matériaux caractérisés par des états semi-cœur, états intermédiaires entre un état de valence et un état de cœur, le choix d'une seule valeur d'énergie E_l peut s'avérer insuffisant.

C'est le problème fondamental de l'état semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état du cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple.

- L'utilisation d'un développement en orbitales locales possible.

II.4.1. Les fenêtres d'énergie multiple :

La technique la plus utilisée pour traiter le problème de l'état semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [11] Cette procédure de traitement est illustrée dans la figure (II.2).

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ sont orthogonaux à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

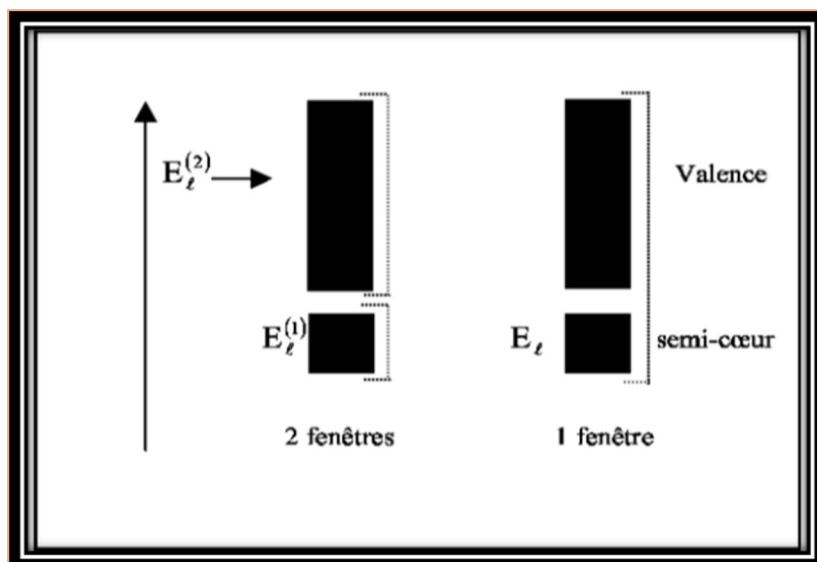


Figure. II.2: Les fenêtres d'énergie multiple.

II.4.2. Le développement en orbitales locales :

II.4.2.1. Méthode LAPW+LO :

Le développement de la méthode (LAPW) en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie Singh a donné ces orbitales sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.8})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

II.4.2.2. Méthode APW+LO :

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. La méthode LAPW+LO a pu éliminer cette dépendance mais en laissant l'inconvénient de l'utilisation d'une base de taille plus importante, et de ce fait les deux méthodes APW et LAPW+LO acquiert une limitation remarquable.

Nordström et Singh [12] ont apporté une amélioration en utilisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée APW+LO et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle qui est nécessaire dans le cadre de la méthode APW, elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l(r, E_l)] & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.9})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+LO peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes des nombres l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+LO et le reste avec une base LAPW [13].

II.5. Le code Wien2k :

Le code WIEN2k est un programme de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) basé sur la méthode FPLAPW. Il a été développé à l'institut de chimie des matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par Blaha P., Schwartz K., Sorintin P., et Trickey S.B. en 1990 [14, 15], à jour. Des versions du code WIEN original ont été développées (appelées selon l'année de leur apparition, WIEN93, WIEN95, WIEN97...). Le package WIEN2K est écrit en FORTRAN, il fonctionne sous le système d'exploitation LINUX, ces programmes exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code (les bandes d'énergie, la densité d'électrons, la densité de spins, l'énergie totale, les optimisations de structure)

II.5.1. Initialisation :

Le code WIEN2k est formé de plusieurs programmes indépendants (figure (II-6)) qui sont liés par C. Shell Script :

- **NN** : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère MT.
- **SGPOUP** : détermine le groupe spatial (spacegroup) de la structure qui est définie dans le fichier cas. Struct. Le fichier de sortie est alors cas. Struct-sgroup.
- **SYMMETRY** : permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.
- **LSTART** : produit des densités atomiques et détermine comment les différentes et détermine également comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bandes (états de cœur ou de valence) de plus ce programme demande l'énergie de coupure (Cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise égale à -6.0 Ry.

- **KGEM** : génère une maille K dans la zone de Brillouin. On spécifie le nombre de points K dans la première zone de Brillouin.
- **DSTART** : produit une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent) par la superposition des densités atomiques fabriquées dans le sous-programme LSTART, alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié.

II.5.2. Le calcul SCF :

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

- **LAPW0** : génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.
- **LAPW1** : c'est le sous-programme qui trouve l'Hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres (il calcule les bandes de valence) par une méthode de diagonalisation. Ce programme consomme la plus grande partie du temps de calcul.

LAPW2 : il calcule l'énergie de Fermi, les densités de valence pour les vecteurs propres, constituées des 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 et les densités de cœur.
- **MIXER** : mélange les densités de valence et du cœur pour produire une nouvelle densité.

II.5.3. Calcul des propriétés :

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

- ✓ **OPTIMIZE** : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.
- ✓ **TETRA** : calcule la densité d'état totale et partielle.

- ✓ *SPAGHETTI* : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.
- ✓ *OPTIC* : calcule les propriétés optiques.
- ✓ *XSPEC* : calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

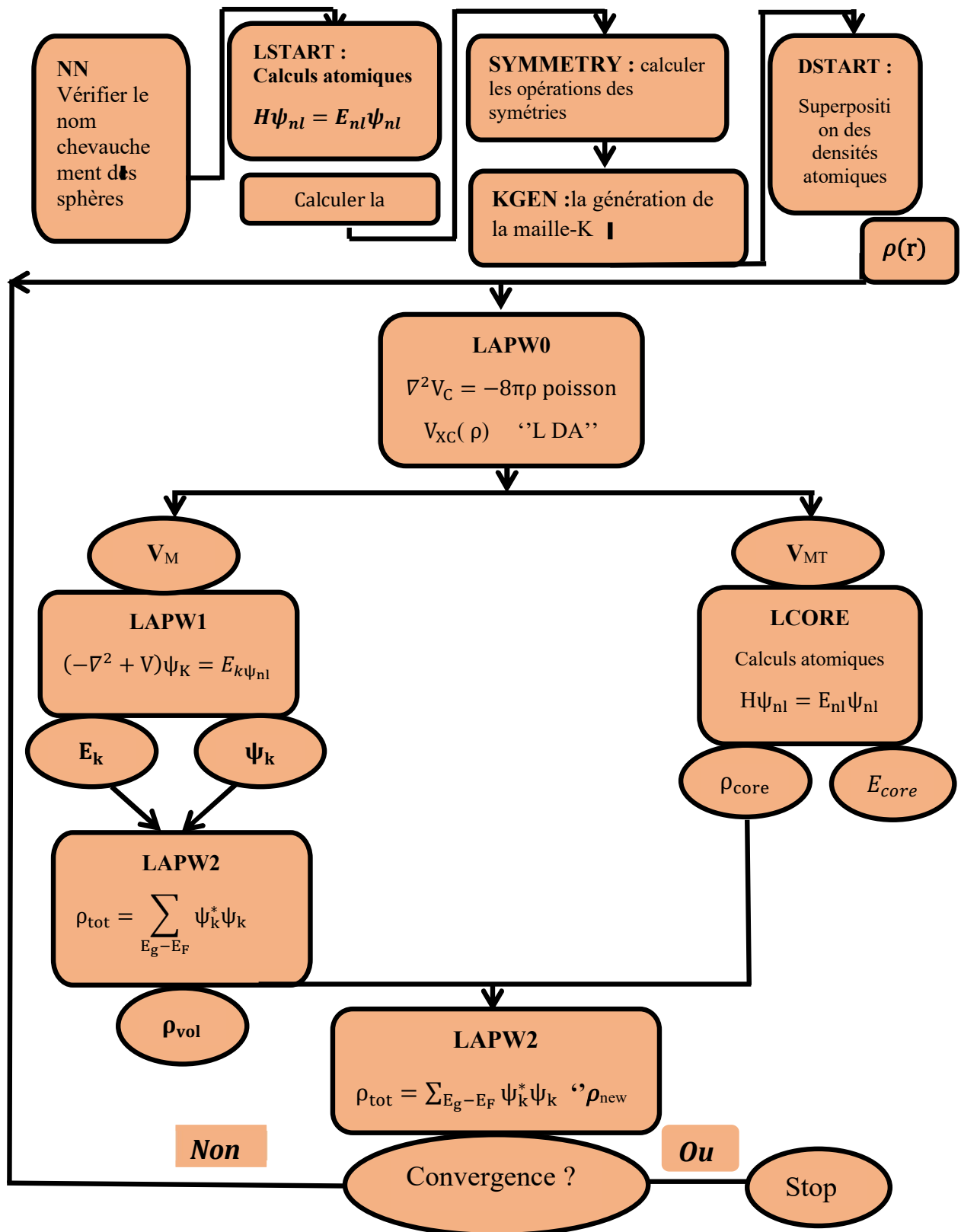


Figure. II.3: l'organigramme des programmes du code Wien2K.

Référence :

- [1] O.K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz. Comp. Phys. Commun. 59, 399(1990).
- [3] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [4] Ch. Sifi, Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés PbS, PbSe, PbTe et leurs alliages $Pb(1-x)CaxS$, $Pb(1-x)CaxSe$ et $Pb(1-x)CaxTe$, Thèse de doctorat, université de BADJI MOKHTAR, Annaba, 2010.
- [5] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [6] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh et C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671(1992).
- [7]. Koelling, D., DD Koelling and GO Arberman, J. Phys. F 5, 2041 (1975). J. Phys. F, 1975. 5: p. 2041.
- [8]. Andersen, O.K., OK Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975). Phys. Rev. B, 1975. 12: p. 3060.
- [9] O. K. Andersen, Phys. Rev. B. 12. 3060 (1975).
- [10] B. E. Mellander, Phys. Rev. B 26, (1982) 5886.
- [11] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984).
- [12] Sjöstedt, E., L. Nordström, and D. Singh, an alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. Solid state communications, 2000. 114(1): p. 15-20.
- [13] Schwarz, K., DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k. Journal of Solid-State Chemistry, 2003. 176(2): p. 319-328.
- [14] Blaha P., Schwarz K., Sorintin P. et Trickey S. B. dans Comput. Phys. Commun. 59,399 (1990).
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).

Chapitre III

*Généralités sur les alliages
d'Heusler*

III.1. Introduction :

Les métaux semi-magnétiques des alliages Heusler sont devenus un domaine d'intérêt pour les applications de l'électronique de spin [1]. Le terme alliage d'Heusler est attribué à un groupe de composés qui contient à peu près 3000 composés identifiés. Ces composés remarquables ont été découverts la première fois par Fritz Heusler en 1903 tandis qu'il travaillait sur le ferromagnétisme de l'alliage Cu₂MnAl [2]. Grâce à un large éventail de propriétés, ces composés peuvent avoir le comportement des demi-métaux, des semi-conducteurs, des supraconducteurs et bien d'autres, les principales combinaisons des alliages d'Heusler sont présentées dans la figure suivante.

X₂YZ 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		

Tableau.III.1 : Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

Les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent prédire simplement en comptant le nombre d'électrons de valence [3]. Par exemple, les alliages d'Heusler non magnétique composés à environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs, par contre les semi-conducteurs affichent une autre catégorie importante avec plus de 250 composées et sont

considérés comme de nouveaux matériaux pour les énergies solaires. La largeur de gap pour ces semi-conducteurs change de 0-4 eV en changeant leurs compositions chimiques. En effet, d'excellentes propriétés thermoélectriques ont été récemment mises en évidence pour les matériaux à base de TiNiSn [4], sur la base des calculs de leurs structures de bandes une nouvelle classe d'alliage d'Heusler a été prédite appelée isolants topologiques multifonctionnels. C'est un nouvel état de la matière, dans lequel les états de surface sont topologiquement protégés contre la diffusion d'impureté [5,6].

III.2. Les alliages d'Heusler :

III.2.1. Définition :

Un alliage de Heusler est un alliage métallique ferromagnétique basé sur une phase de Heusler, une phase intermétallique de composition particulière, de structure cristallographique cubique à faces centrées. Ils sont ferromagnétiques, bien qu'aucun de leurs éléments constitutifs ne le soient, en raison du mécanisme de double échange entre les éléments magnétiques voisins. Ces derniers sont habituellement des ions manganèse, situés au centre de la maille cubique, et qui portent la plus grande partie du moment magnétique de l'alliage, X_2YZ est la formule générale des alliages d'Heusler, généralement les métaux de transition sont X et Y, et l'élément du groupe III, IV, V dans le tableau périodique représente Z. Rarement, l'élément Y est remplacé par un élément des terres rares ou par un métal alcalinoterreux [7]. 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 [8]. Parfois, il y a des exceptions où l'ordre de classement est relatif à l'échelle de l'électronégativité par exemple $LiCu_2Sb$ et YPD_2Sb [9], l'intérêt majeur de certains alliages d'Heusler que nous décrirons par la suite est qu'ils peuvent être magnétiques et présenter une structure électronique très différente selon le spin : ainsi la bande de valence de spin majoritaire peut être métallique, alors que la bande de valence de spin minoritaire peut être isolante ou semi-conductrice (Figure. III.1).

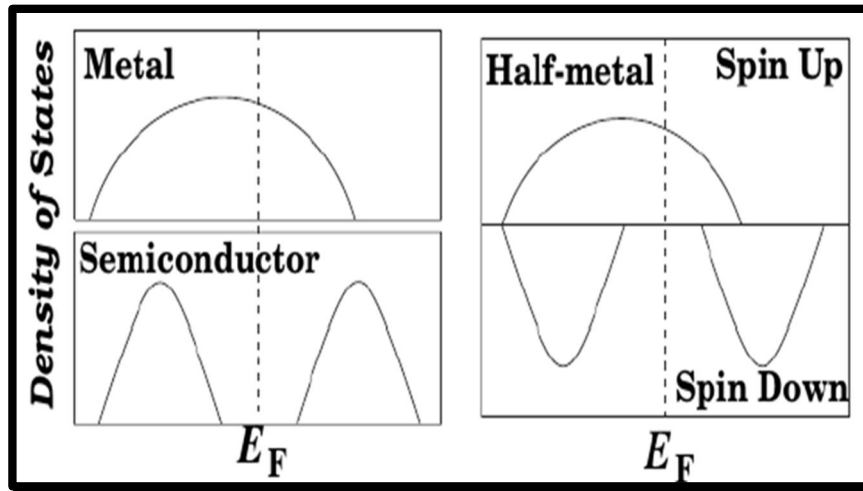


Figure. III.1 : Représentation schématique de la densité d'états pour un semi- métal, métal et semi-conducteur [10].

III.2.2-Les composées d'Heusler :

Les composés de Heusler sont généralement considérés comme des alliages intermétalliques, bien qu'ils soient plus convenablement décrits comme des composés intermétalliques en raison de leur ordre atomique caractéristique, la formule générale du composé ternaire de Heusler est X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition, et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé par des éléments de terres rares ou des métaux alcalino-terreux. Traditionnellement, les métaux qui existent deux fois sont placés au début de la recette, et les éléments du groupe principal sont placés à la fin, tels que Co_2MnSi , Fe_2VAl [11,12]. Les exceptions sont les composés où les éléments peuvent être définitivement définis comme des éléments chargés plus positivement, tels que $LiCu_2Sb$ et YPd_2Sb [13].

III.2.2.1 Structure cristalline :

Nous expliquons deux familles distinctes des composés d'Heusler :

Une avec la composition 1 : 1 : 1, et l'autre avec une stœchiométrie 2 : 1 : 1, les composés de la première famille ont la formule générale XYZ et cristallisent selon une structure cubique non centre symétrique (groupe spatial no. $F4\bar{3}m$ (216) ($C1_b$)) qui est un système ternaire de structure CaF_2 et peut-être déduit de la structure tétraédrique du type ZnS en remplissant les sites du réseau octaédriques Figure. III.2.

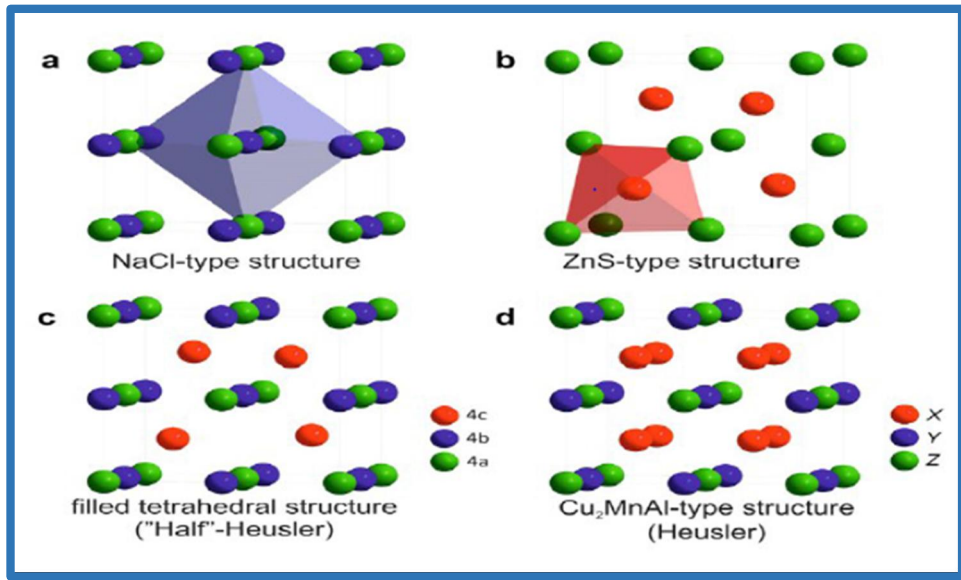


Figure.III.2 : (a) La structure Rock Salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d) [14].

La deuxième famille est celle des alliages Heusler ou full-Heusler du type X_2YZ selon le groupe d'espace $Fm\ m3$ (groupe d'espace N° 225) les alliages d'Heusler de type X_2YZ se cristallisent avec Cu_2MnAl noté souvent (L_{21}) comme prototype [8. 9], la position $8c$ ($1/4, 1/4, 1/4$) est occupée par les atomes X, quant aux position $4a$ ($0,0,0$) et $4b$ ($1/2, 1/2, 1/2$) sont occupées par les atomes Y et Z, la structure L_{21} , se constitue de quatre sous-réseaux CFC interpénétrés, dont deux parmi eux sont occupés par l'atome X.

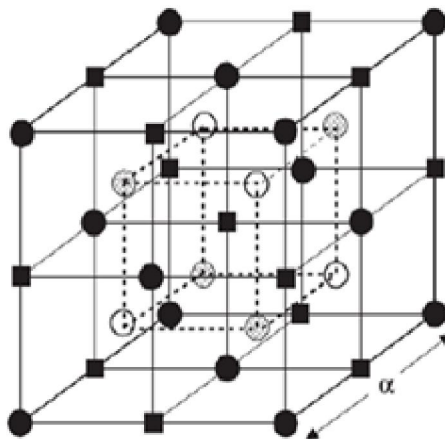


Figure. III.3 : Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler.

	●	○	■	⊗
Half-Heusler ($C1_b$): XYZ	X	Y		Z
Full-Heusler ($L2_1$): X ₂ YZ	X	Y	X	Z

III.2.3. Les alliages Full-Heusler :

La formule générale des alliages Heusler ou Full-Heusler est X_2YZ dont X et Y les métaux de transition et Z est un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux. X_2YZ cristallise dans le groupe d'espace cubique $Fm\bar{3}m$ (groupe d'espace N° 225) avec Cu_2MnAl ($L2_1$) comme prototype.

III.2.4. Les alliages Half-Heusler :

Alliages Half-Heusler ont une formule chimique XYZ et sont constitués de deux parties ; une partie covalente et une autre partie ionique, les atomes X et Y possèdent un caractère cationique différent, par contre Z est compris comme l'équivalent anionique [15], 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 la formule, on trouve l'élément le plus électropositif, provenant d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément de terre 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 seule moitié de la classification périodique.

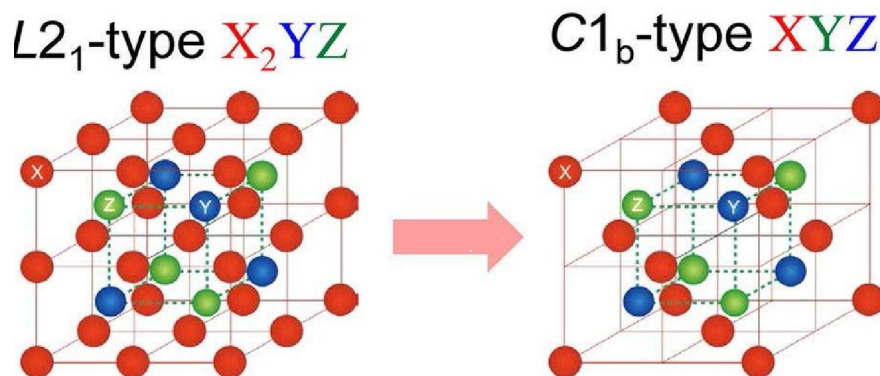


Figure. III.4 : Structure cristalline de l'alliage Half Heusler XYZ (a) et de l'alliage full Heusler X₂YZ (b).

III.2.4.1. Structure cristalline :

La formule générale XYZ des alliages demi-Heusler cristallise en une structure cubique non-centrosymétrique qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau (Figure. III.5), ce type de structure demi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (CFC), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [16]. Les positions occupées sont 4a (0,0,0), 4b (1/2,1/2,1/2), et 4c (1/4,1/4,1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structures telles que résumés dans le tableau. III.2.

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

Tableau. III.2 : Différents types d'occupations des sites non équivalents dans la structure de

type $C1_b$

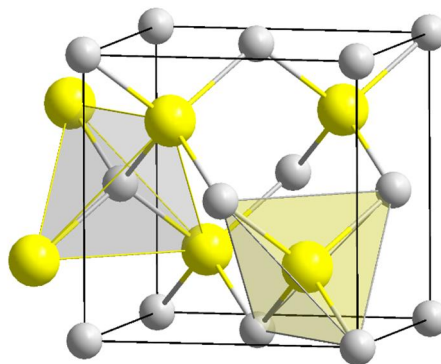


Figure. III.5: La structure Zinc Blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler.

III.2.4. Le 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 [17,18]. Cependant, il a fallu trois décennies jusqu'à ce que la structure cristalline ait été déterminée à être cubique à faces centrées [19,20]. 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 [4, 21], il a fallu attendre la prédiction du ferromagnétisme semi-métallique dans MnNiSb par de Groot et al. [22] et dans Co₂MnSn par Kübler et al. [23] en 1983, pour que les matériaux Heusler retrouvent un intérêt scientifique.

Les matériaux XYZ présentent un sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent transporter un moment magnétique.

Dans les composés d'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.III.6) 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 tels que ferromagnétisme, ferrimagnétisme et ferromagnétisme semi-métallique.

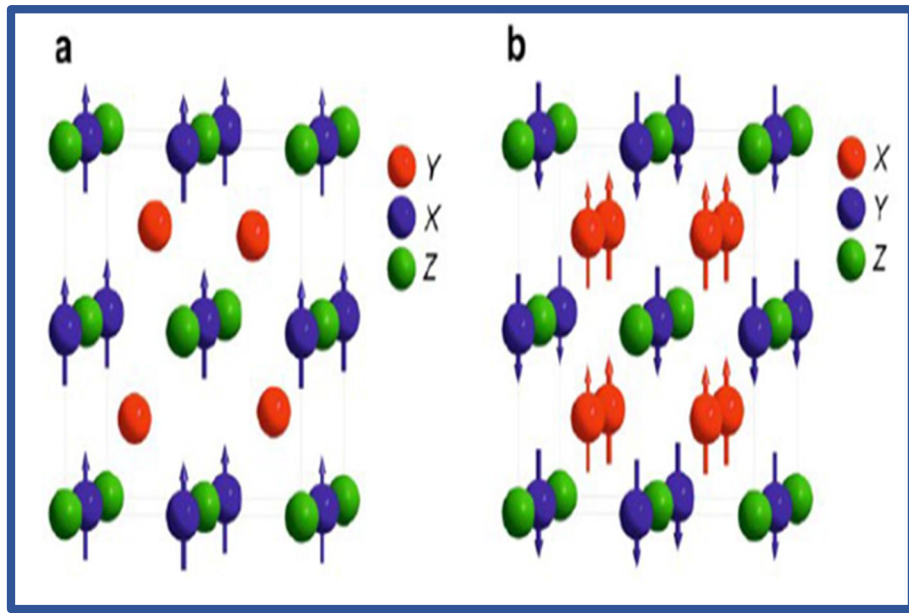


Figure.III.6 : (a) Alliages semi-Heusler de type XYZ (b) Les alliages Heusler de X₂YZ.

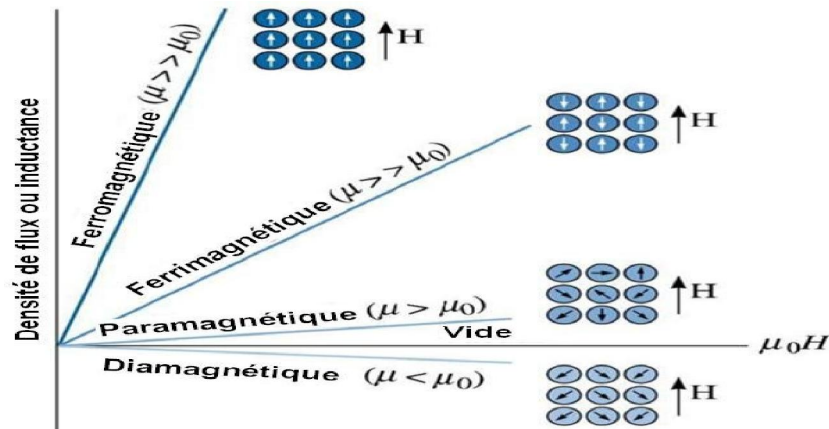


Figure.III.7 : Classification des matériaux magnétiques [13]

III.2.5-Le ferromagnétisme semi-métallique :

Au passé les propriétés magnéto-optiques inhabituelles de plusieurs composés d'Heusler motivés par leurs résultats inattendus sur leur structure électronique qui dépend de l'orientation du spin, certains matériaux d'Heusler sont métalliques ainsi que des propriétés isolant en même temps selon l'orientation du spin, une fonctionnalité appelée ferromagnétisme demi-métallique [22,23]. Il a été classé en trois groupes (Figure. III.8).

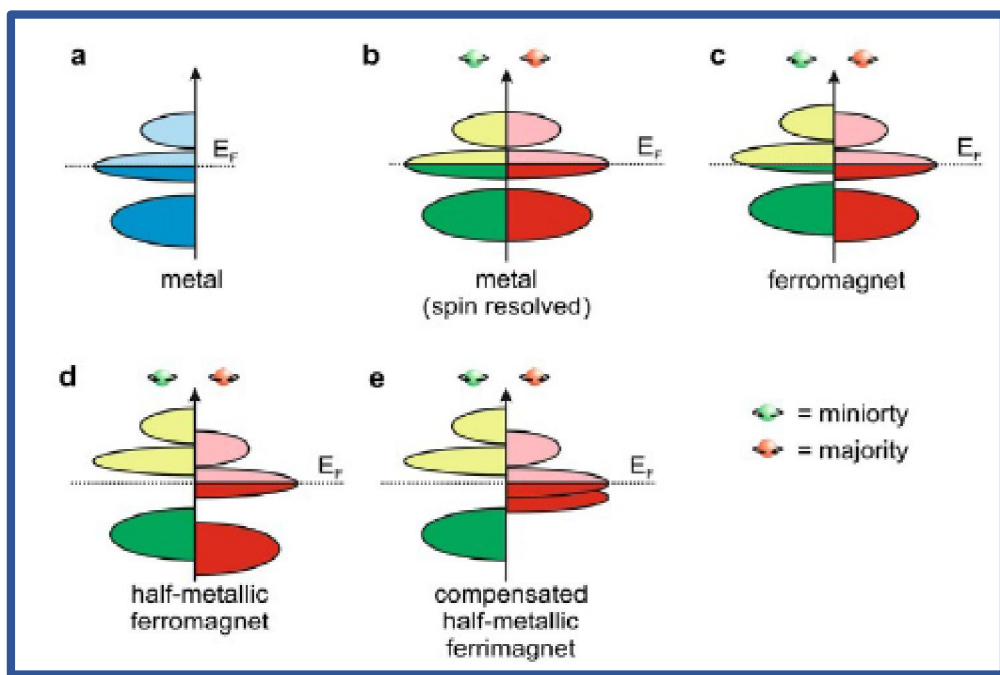


Figure.III.8 : une illustration schématique de la densité d'états (DOS).

- ❖ Un métal avec une densité d'états au niveau de Fermi.
- ❖ (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 semi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un métal pour une orientation de spin et comme un isolant pour l'autre orientation de spin.

III.5. Matériaux magnétiques pour la spintronique :

III.5.1- définition de spintronique :

La spintronique discipline nouvelle exploitant une propriété magnétique, et quantique, de l'électron appelée spin, désigne une technologie de stockage de l'information il est considéré comme une nouvelle branche dans la recherche en nanotechnologie.

La spintronique est la combinaison de trois supports d'information : la charge de l'électron, le spin de l'électron et le photon. Figure. III.9. [24-25]. Ces trois supports représentent trois branches différentes de la technologie d'information et communication (TIC), traitement des données avec le transport des électrons, stockage d'information avec l'assemblage des spins et enfin le transfert des données avec les connections d'optique.

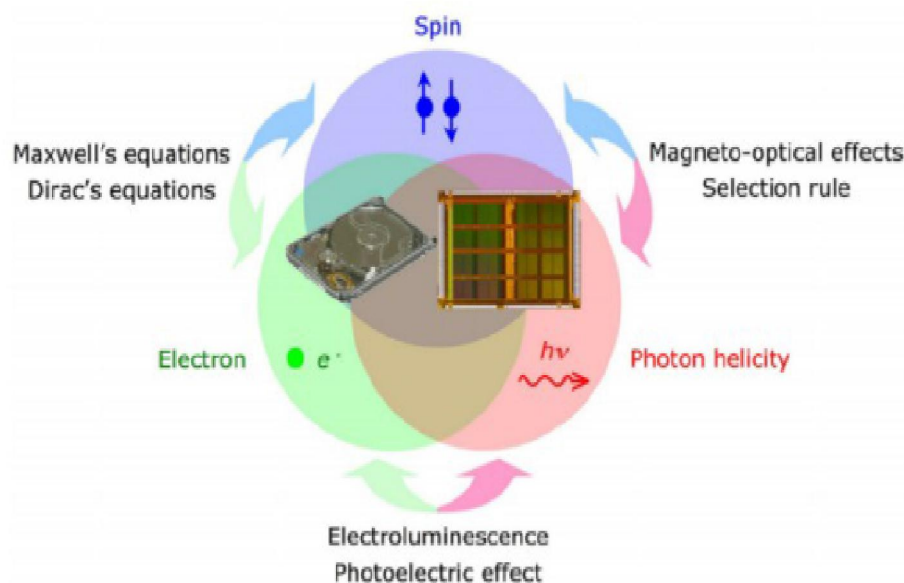


Figure.III.9. Concept d'applications des composants spintroniques [26].

III.5.2. L'état d'avancement dans les spintroniques :

Les deux effets principaux de la spintronique 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 lecteurs des disques durs actuels sont à base de TMR, pour étudier le mouvement de précession du spin pour des hautes fréquences GHz, la dynamique du spin a été étudiée pour la deuxième génération des spintroniques, la dynamique de spin est principalement induite par des transferts de spin couple (STT) à partir d'une conduction à spin polarisé des électrons sur un moment magnétique local, les futurs appareils sont censés être en trois dimensions (3D) et les spintroniques quantiques nécessiteront une miniaturisation plus poussée et précise nano-structuration.

	Structures Spin-valve	jonctions tunnel magnétiques	structures hybrides FMSC	Structures organiques
Effets	GMR	TMR	Diodes	TMR/GMR
Interfaces	contacts ohmiques	barrières Tunnel	barrières ohmique / Schottky	Ohmique / tunnel
médias Spin	Les métaux non-magnétiques	barrières tunnel	Semi-conductor	Les matériaux organiques
	~ Quelques nm	100 μm	~ 200 μm	
Spin de cohérence	30 nm–1 μm	jonctions MOS	FM/2DEG	Latéral spin de valves
applications de l'appareil	Johnson transistors Spin-valve transistors Latéral spin valves	structures de blocage de Coulomb MRAM Point supraconductrice contacts Spin RTD transistors tunnel magnétiques SP-STM	diodes Schottky Spin FET Spin LED Spin RTD	

Tableau. III.3: Liste des quatre principaux spins polarisés trois terminaux périphériques après [26].

III.5.2.1. Magnétorésistance Géante (GMR) :

L'effet de magnétorésistance géante (GMR) a révolutionné le domaine de la technologie de l'information, la GMR peut être observée dans un empilement de type Ferro/Métal/Ferro, elle se manifeste comme une différence de résistance électrique entre une configuration où les aimantations des couches ferromagnétiques sont parallèles et une configuration où les

aimantations sont antiparallèles. Le rapport de magnétorésistance MR est donné par la relation suivante :

$$M_R = \frac{R_{\downarrow} - R_{\uparrow}}{R_{\uparrow}} \quad (\text{III},1)$$

R_{\downarrow} : la résistivité pour la configuration antiparallèle.

R_{\uparrow} : la résistivité pour la configuration parallèle.

Aujourd'hui, nous sommes en contact avec la spintronique dans notre vie quotidienne, par les vanes de spin basées sur l'effet GMR qui sont utilisées dans les disques durs magnétiques, une telle vane de spin, (Figure.III.10) est la vane de spin. Une vane de spin est typiquement formée par un empilement Ferro/Métal/Ferro où les matériaux ferromagnétiques sont les électrodes, l'une des couches ferromagnétiques doit être capable de s'orienter facilement avec un champ appliqué d'intensité faible. Cette couche est appelée douce. Généralement, des matériaux avec un coercitif faible sont utilisés comme par exemple, le NiFe ou le CoFeB, la deuxième couche ferromagnétique doit garder une aimantation indépendante de la couche douce et la direction de son aimantation doit rester fixe pour des champs magnétiques de faibles intensités, cette couche est appelée "dure".



Figure.III.10 : Détail d'un bras avec sa tête reposant sur un plateau de disque dur.

III.5.2.2. Magnétorésistance Tunnel (TMR) :

Différents mécanismes de tunnel dépendants du spin sont analysés en ce qui concerne leur rôle dans la magnétorésistance du tunnel (TMR), le calcul microscopique dans un modèle réaliste montre que le tunnel direct dans les systèmes de groupe de fer conduit à une variation d'environ 30% de la résistance, ce qui est proche mais inférieur aux valeurs observées expérimentalement, les valeurs observées plus élevées de la TMR pourraient être le résultat d'un tunnel impliquant des états polarisés de surface. On constate que le tunneling via des états de défauts résonnants dans la barrière diminue radicalement le TMR par ordre de grandeur, il est démontré que l'émission d'un magnon réduit le TMR, tandis que les phonons augmentent l'effet. L'inclusion des magnons et des phonons explique raisonnablement une dépendance de biais inhabituelle du TMR. Le modèle présenté ici est appliqué qualitativement à des demi-métaux avec une polarisation de spin à 100%, où les processus à un magnon sont supprimés et le changement de résistance en l'absence de mélange de spin sur les impuretés peut être arbitrairement important même dans le cas de configurations magnétiques imparfaites, des exemples de systèmes semi-métalliques sont $\text{CrO}_2/\text{TiO}_2$ et $\text{CrO}_2/\text{RuO}_2$ [27] ou les alliages d'Heusler. Ces derniers ont suscité un grand intérêt ces dernières années, même si des TMR élevées ont été observées dans des MTJ avec des électrodes d'alliage d'Heusler (330% à température ambiante) [28] les performances restent, à l'heure actuelle, éloignées des prédictions théoriques.

III.5.3. Les applications :

Au cours des dernières décennies, les alliages Heusler ont suscité un grand intérêt en raison de ses diverses caractéristiques, qui sont très adaptées aux applications dans les équipements. Certaines applications incluent son utilisation dans le domaine de l'ingénierie comme la construction antisismique Parce qu'il possède d'excellentes propriétés mécaniques en plus des utilisations des matériaux Heusler dans les ailes intelligentes des avions où la forme de l'aile doit être adaptée à l'environnement environnant et dans l'industrie spatiale grâce à sa résistance aux pressions. Au niveau de cristalline, une caractéristique qui mérite d'être mentionnée est la capacité de certains alliages d'Heusler modifie sa forme en appliquant des champs sous l'action du champ magnétique, le treillis est déformé et lorsque le champ électrique est supprimé l'alliage reprend sa forme originale, cette caractéristique appelée mémoire de forme magnétique a été étudié dans l'alliage Ni_2MnGa .

Référence:

- [1] R.A.de Groot and F.M. Mueller, "New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets," Phys. Rev. Lett., vol.50, no. 25, pp.2024-2027 (1983).
- [2] F. Heusler, "Über magnetische Manganlegierungen," Verhandlungen Dtsch. Phys. Ges., vol. 5, p. 219, 1903.
- [3]. M Johnson 2000 IEEE Spectrum 37 33.
- [4]. P.J Webster, J PhysChem Solids 32 (1971) 1221.
- [5]. U Hartmann (ed) 2000 Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance (Berlin: Springer).
- [6]. M Jullière 1975 Phys. Lett. A 54 225.
- [7] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, Phys Rev B 68 104330 (2003).
- [8] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, Phys Rev Lett 79 1909(1997).
- [9] M. Morcrettea, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstromb, J.T. Vaugheyc, M.M. Thackerayc, Electrochim Acta 52 5339(2007).
- [10]. I. Galanakis and P. H. Dederichs: Half-Metallicity and Slater-Pauling Behavior in the Ferromagnetic Heusler Alloys, Lect. Notes Phys. 676, 1–39 (2005).
- [11]. P Gronberg, R Schreiber, Y Pang, M D Brodsky and H Sowers 1986 Phys. Rev. Lett.57 2442.
- [12]. S S P Parkin, N More and K P Roche 1990 Phys. Rev. Lett. 64 2304.
- [13]. N F Mott 1935 Proc. Phys. Soc. 47 571.
- [14]. N Mott 1964 Adv. Phys. 13 325.
- [15] H. ZENASNI, « Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler », Université de Abou Bake belkaid, Telemcen, (2013).
- [16] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer;75-184, (1988).

- [17] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [18] F. Heusler, Verh DPG 5(1903) 219.
- [19] O. Heusler, Ann Phys 19 (1934) 155.
- [20] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, Proc Roy Soc A 144 (1934) 340.
- [21]. R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, Phys Rev Lett 50 (1983) 2024.
- [22]. J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, Phys Rev B 28 (1983) 1745.
- [23]. C.M. Fang, G.A. de Wjjs, R.A. de Groot, J ApplPhys 91 (2002) 8340. [67]. C.M. Fang, G.A. de Wjjs, R.A. de Groot, J ApplPhys 91 (2002) 8340.
- [24]. M.Ziese and M. J. Thornton (ed) 2001 Spin Electronics (Berlin: Springer).
- [25]. G A Prinz 1998 Science 282 1660.
- [26]. R J Jr Soulen et al 1998 Science 282 85.
- [27] A.M. Bratkovsky Appl. Phys. Lett. 72, 2334 (1998); <https://doi.org/10.1063/1.121342>.
- [28] W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, S. Mitani, and K. Inomata. Applied Physics Letters, 95:182502, (2009).

Chapitre IV

*Résultats et
discussions*

IV.1. Introduction :

Pour voir des propriétés structurales et électroniques des alliages d'Heusler exige la connaissance parfaite du milieu physique, c'est-à-dire connaître la façon avec laquelle les atomes, la recherche scientifique est basée l'étude des propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau le module de compressibilité ...), la transition de phase, propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale) et magnétiques des alliages de Heusler $ZrCoFeX$ ($X= Si, Ge$), Les calculs ont été effectués par l'utilisation du code (WIEN2k), basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) et utilisant des approximations GGA et GGA-mBJ.

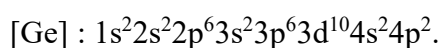
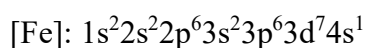
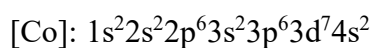
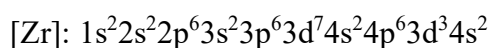
IV.2. La structure cristalline des composés $ZrCoFeX$ ($X= Si, Ge$) :

Les composés $ZrCoFeX$ ($X= Si, Ge$). Cristallisent dans une structure cubique à faces centrée (CFC) avec que le groupe d'espace $F4 -3m$ (216), l'étude est passée par en trois types :

<i>L'atome</i>	<i>Type I</i>	<i>Type II</i>	<i>Type III</i>
Zr	(0, 0, 0)	(0, 0, 0)	(1/4, 1/4, 1/4)
Co	(1/2, 1/2, 1/2)	(1/4, 1/4, 1/4)	(0, 0, 0)
Fe	(1/4, 1/4, 1/4)	(1/2, 1/2, 1/2)	(1/2, 1/2, 1/2)
X (Si, Ge)	(3/4, 3/4, 3/4)	(3/4, 3/4, 3/4)	(3/4, 3/4, 3/4)

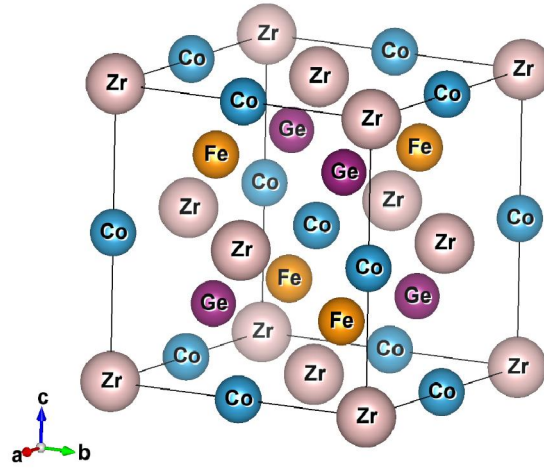
Tableau. IV.1 : Les positions des atomes des composés $ZrCoFeX$ ($X=Si, Ge$).

La configuration électronique de chaque élément est :

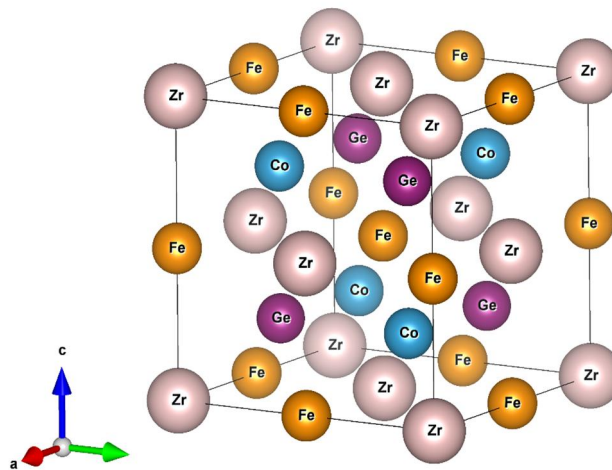


[Si] : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.

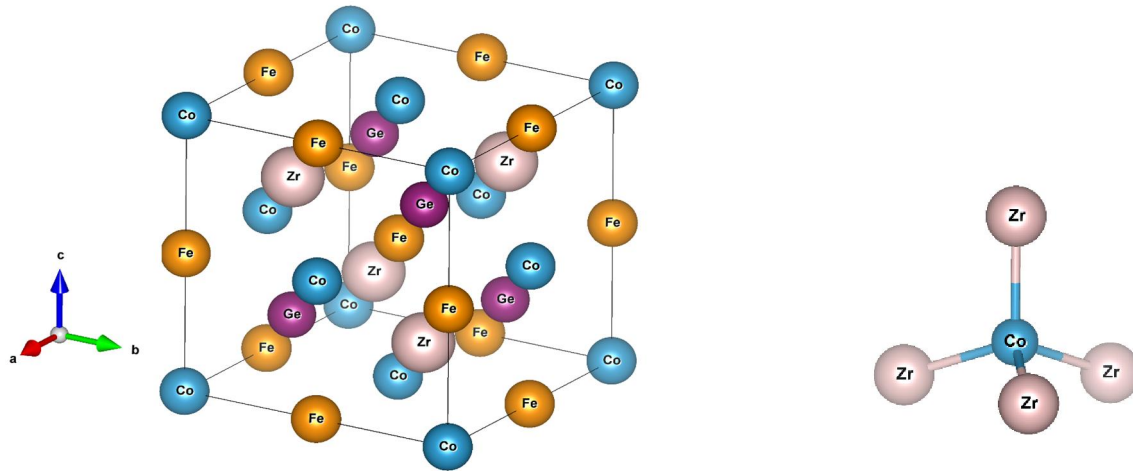
La représentation de la structure cristalline des composés ZrCoFeX (X=Ge, Si) est schématisée dans la figure IV.1.



Type 1



Type 2



Type 3

Figure.IV.1 : La structure cristalline de trois types de composés $ZrCoFeX$ ($X = Ge, Si$).

IV.3. Détails de calculs :

Suivant la méthode LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions sont les sphères qui ne se chevauchent pas qui sont centrées sur chaque atome de rayon RMT et la région interstitielle (la région qui reste entre les sphères).

Pour étudier les différentes propriétés, la première chose est de préciser les meilleures valeurs des paramètres importants :

Les rayons de Muffin-Tin (RMT), donnés en unités atomique (u. a). Les valeurs de R_{MT}^{min} que nous avons utilisées pour $ZrCoFeX$ ($X=Ge, Si$) basé sur deux critères :

- 1) Assurer l'intégration de la majorité des électrons du cœur dans la sphère (Muffin-tin).
- 2) Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).
 - ❖ Le paramètre de coupure $RK_{max} = R_{MT}^{min} * K_{max}$, avec R_{MT}^{min} est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.
 - ❖ G_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.

- ❖ Le nombre de points K considéré dans la zone irréductible de Brillouin et est le plus petit nombre pour atteindre la convergence.

Sachant que la convergence de l'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de points K employés dans le calcul, l'échantillonnage de la zone de Brillouin a été fait avec soin en utilisant la technique des points spéciaux de Monkhorst et Pack [1, 2].

Ces grandeurs ont été précisés pour les deux composés ZrCoFeX (X=Ge, Si) de chaque alliage en utilisant l'approximation GGA.

Nous avons testé la convergence de l'énergie totale par rapport au paramètre de coupure $R_{Mt} * K_{max}$, dans cette tableau IV.2 rassemble toutes ses grandeurs effectuées par un test de convergence :

ZrCoFeGe	<i>Les Types</i>	$R_{Mt} \cdot K_{max}$	k_{point}	$R_{Mt}(Zr)$	$R_{Mt}(Co)$	$R_{Mt}(Fe)$	$R_{Mt}(Ge)$
	<i>Type 1</i>	9	900	2.25	2.31	2.31	1.69
	<i>Type 2</i>	9	900	1.97	1.97	1.97	1.92
	<i>Type 3</i>	9	900	1.92	2.02	2.02	1.92
ZrCoFeSi	<i>Les Types</i>	$R_{Mt} \cdot K_{max}$	k_{point}	$R_{Mt}(Zr)$	$R_{Mt}(Co)$	$R_{Mt}(Fe)$	$R_{Mt}(Si)$
	<i>Type 1</i>	9	900	2.25	2.31	2.31	1.96
	<i>Type 2</i>	9	900	1.89	1.94	1.94	1.65
	<i>Type 3</i>	9	900	1.89	1.99	1.99	1.65

Tableau. IV.2 : Les valeurs des $R_{Mt}(A^\circ)$, k_{point} et $R_{Mt} * K_{max}$ des composés ZrCoFeX (X=Ge, Si)

- ✓ D'après le tableau, nous remarquons que les trois types de composé différent par $R_{Mt} * K_{max}$ de l'ordre 9.
- ✓ Grâce au Test de convergence, nous avons fixé les valeurs de k_{point} et $R_{Mt} * K_{max}$ en raison de la constance de l'énergie total.

IV.4 Les propriétés structurales des composés ZrCoFeX (X=Ge, Si) :

IV.4.1. Détermination des paramètres structurales :

Nous avons utilisé dans ce travail la méthode des ondes planes linéaires augmentées à potentiel total (FP-LAPW). La méthode est implémentée dans le code Wien2k [3] et nous avons utilisé des méthodes d'approximation telle que l'approximation de la Densité Local (GGA), les propriétés physiques sont liées à l'énergie totale. Par exemple, la constante du réseau d'équilibre d'un cristal est la constante du réseau qui minimise l'énergie totale. Si l'énergie totale est calculée, toute propriété physique liée à l'énergie totale peut être déterminée, les propriétés de l'état fondamental de nos matériaux sont obtenues en utilisant un calcul scalaire relativiste basé sur la méthode FP-LAPW, en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par la GGA.

La détermination des structures d'équilibre constitue l'étape première et fondamentale dans tout calcul, ce calcul nous permet d'optimiser les grandeurs nécessaires aux calculs des autres propriétés : électroniques, optiques, thermiques...etc. Le calcul de l'énergie totale est obtenu à partir de la variation du volume par l'optimisation de l'équation d'état de Murnaghan [4] d'obtenir le paramètre de maille, le module de compression et la dérivée de la pression.

Le module de compression à l'équilibre est évalué en ajustant la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue en fin de cycle à l'équation de Murnaghan [5] donnée par :

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

Où E_0 , V_0 , B_0 , B' sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Le module de compressibilité est donné par :

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

et

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (IV.3)$$

Les valeurs de l'optimisation sont représentées dans le tableau IV.3.

	<i>Les types</i>	<i>a (Å)</i>	<i>B(GPa)</i>	<i>B'</i>	<i>Energie</i>	<i>Autre calculs</i>
<i>ZrCoFeGe</i>	<i>Type 1</i>	6.1952	142.8409	4.1745	-16729.201548	6.056[6]
	<i>Type 2</i>	6.2016	132.8153	4.3906	-16729.224706	
	<i>Type 3</i>	6.0430	177.5435	4.7500	-16729.296927	
<i>ZrCoFeSi</i>	<i>Type 1</i>	6.1066	151.6159	4.2085	-13111.125574	5.973[6]
	<i>Type 2</i>	6.1144	137.0612	4.3804	-13111.126295	
	<i>Type 3</i>	5.9622	191.8193	4.4334	-13111.214883	

Tableau.IV.3 : Le paramètre de la maille a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivé B' ainsi que l'énergie minimale E (Ry).

- ✓ Les valeurs de paramètre de maille sont en accord avec les valeurs théorique pour les deux composés dans différents types.
- ✓ Lorsqu'on remplace l'atome Ge par l'atome Si on observe pour type 1 une diminution du paramètre de maille (a) avec une augmentation de module de compressibilité B , alors que le paramètre de maille (a) diminue de type 2 vers type 3 pour le composé $ZrCoFeSi$ avec une augmentation de module de compressibilité B .
- ✓ D'après les valeurs de module de compressibilité, on peut voir que le composé $ZrCoFeSi$ a un module de compressibilité supérieure à celle de composé $ZrCoFeGe$ dans tous les types ce qui suggère que le composé $ZrCoFeSi$ est plus durs que composé $ZrCoFeGe$.
- ✓ Le minimum d'énergie le plus bas est apparait dans le type 3 pour les deux alliages.

IV.4.2. Etude de la stabilité des phases des composés $ZrCoFeX$ ($X=Si, Ge$) :

Pour trouver le type le plus stable entre les trois types pour chaque composé dans le cas magnétique, il faut tracer les courbes de l'énergie comme il est représenté dans la Figure IV.2.

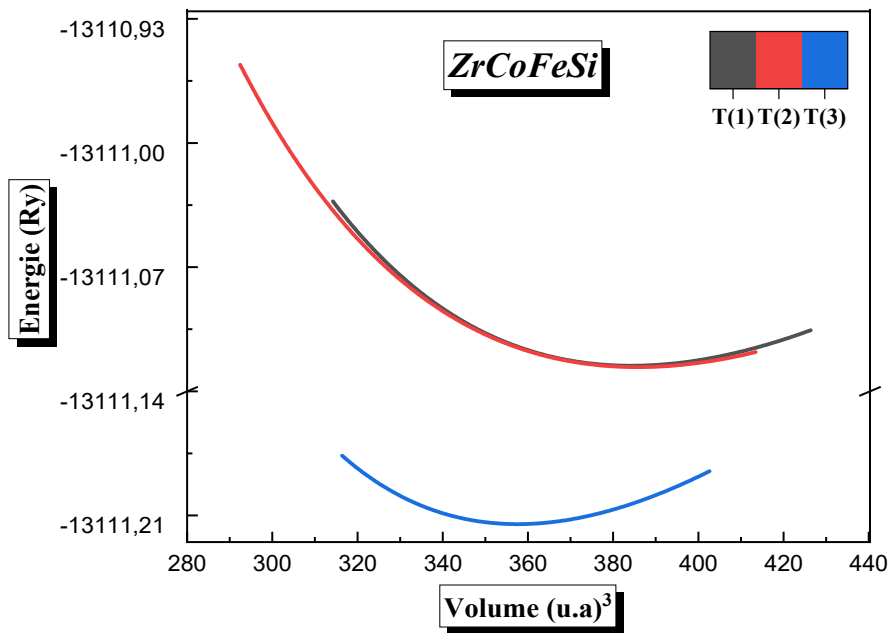
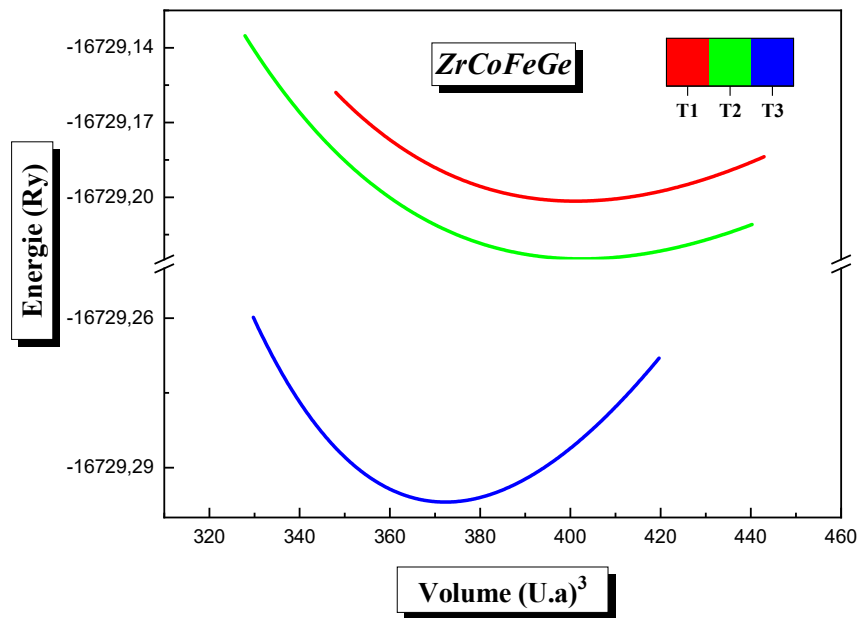


Figure.IV.2 : La variation de l'énergie en fonction du volume entre les trois types dans le cas magnétique des composés ZrCoFeX (X=Ge, Si).

Observations sur les courbes de l'énergie :

- ✓ On remarque que la représentation de l'énergie en fonction du volume des composés $ZrCoFeX$ ($X=Ge, Si$) dans le cas magnétique montre une stabilité de structure type 3 pour les deux composés.

IV.5. Les propriétés électroniques des composés $ZrCoFeX$ ($X=Ge, Si$) :

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. Afin de mieux comprendre la structure électronique d'un solide, nous disposons d'outils complémentaires que sont la densité de charge, la densité d'états électroniques (DOS) et la structure de bandes.

Dans cette partie on a étudié les propriétés électroniques des composés $ZrCoFeX$ ($X=Ge, Si$). Le calcul des résultats obtenus par les deux approximations GGA avec l'approximation mBJ pour le but d'améliorer le gap énergétique.

IV.5.1. La structure de bande :

La théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie où elle donne les énergies possibles d'un électron en fonction d'un vecteur d'onde ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des bandes d'énergie interdites ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction qui sont séparées par une bande interdite ou gap , on définit le gap d'énergie est défini comme la différence entre la valeur maximale de la bande de valence et la valeur minimale de la bande de conduction.

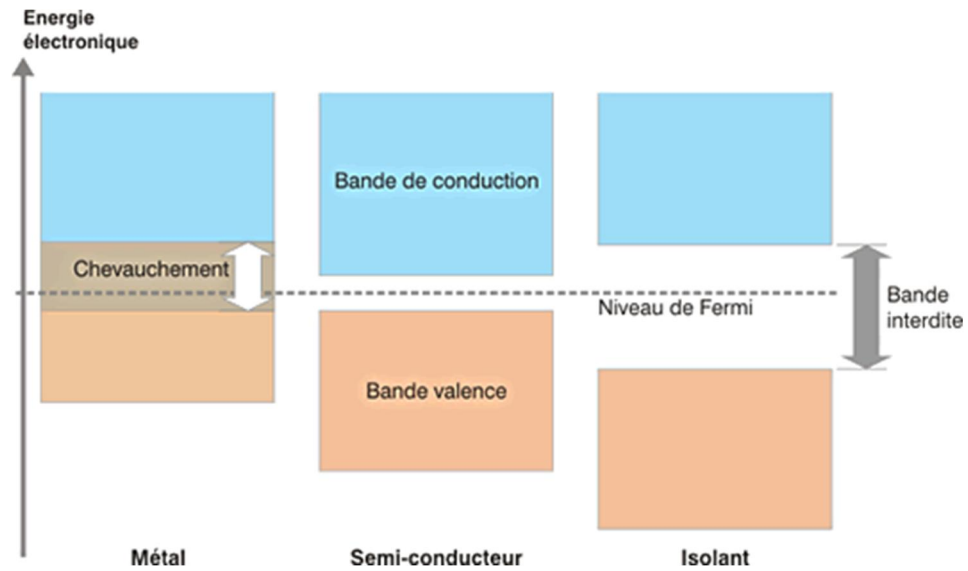


Figure.IV.3 : Relation entre la position des bandes d'énergies et le niveau de Fermi.

Pour les systèmes magnétiques, la structure de bande dépend de la polarisation de spin, Par conséquent, les calculs de spin de polarisation sont effectués en utilisant les concepts d'électrons de spin-up et spin-down, et ces considérations incluent la structure de bande d'énergie, la première zone de Brillouin de la structure CFC est illustrée dans la figure IV.4.

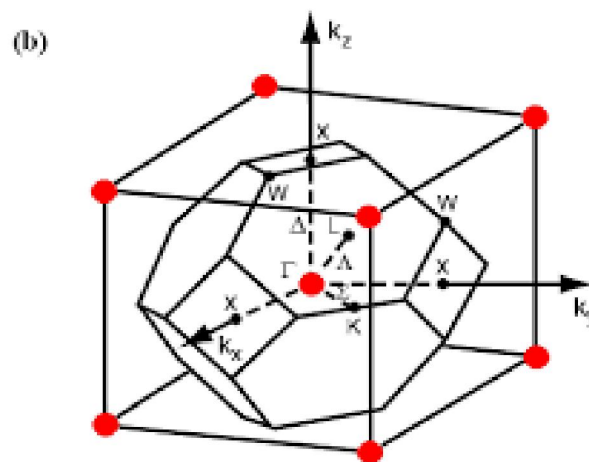


Figure.IV.4 : Représentation de la première Zone de Brillouin des structures CFC.

Les bandes d'énergies des composés $ZrCoFeX$ ($X=Ge, Si$) dans la première Zone de Brillouin sont représentées dans les figures IV.5. (a) et figures IV.5. (b) dans la première Zone de Brillouin.

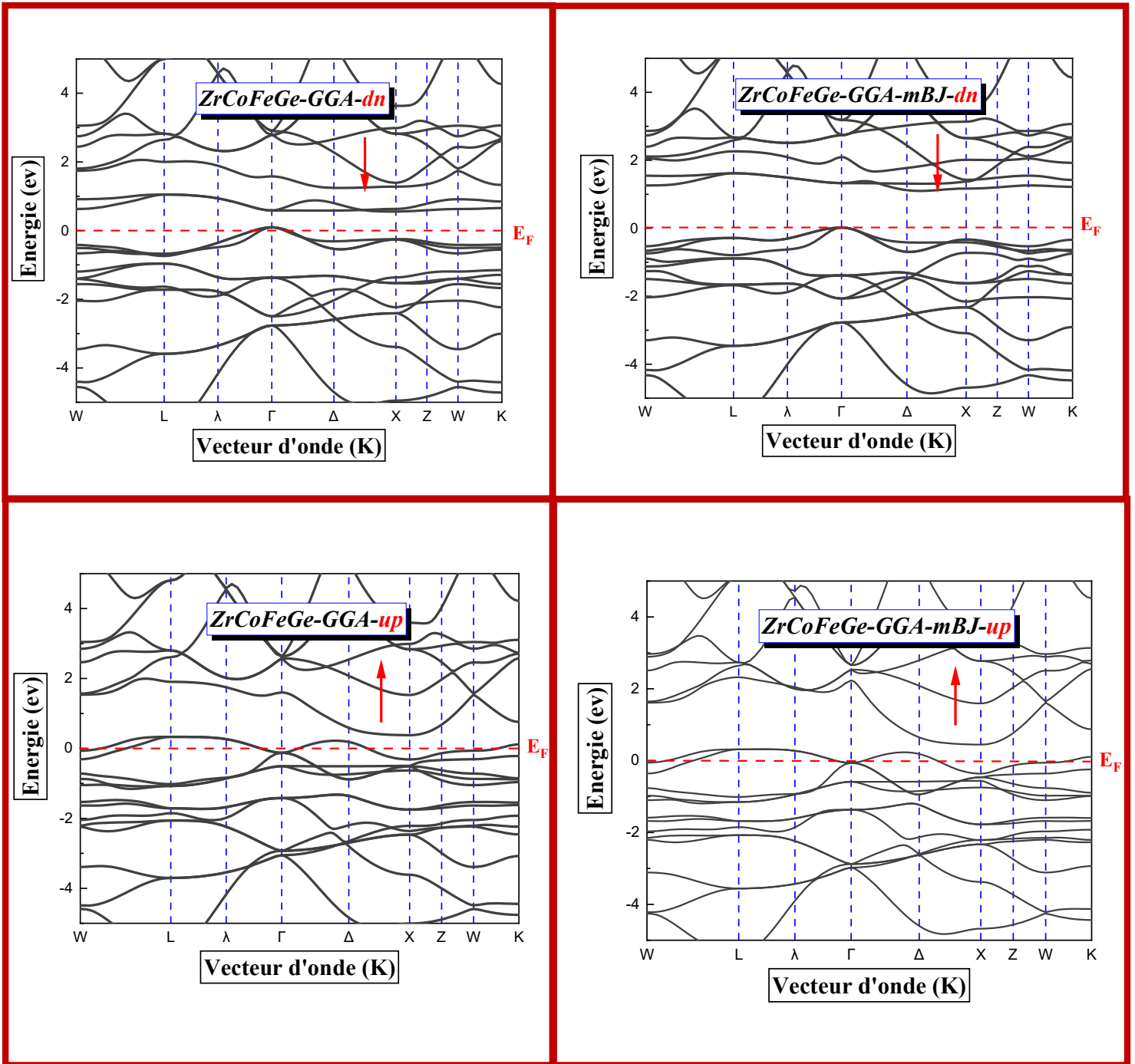


Figure.IV.5. (a) : La structure de bandes du composé ZrCoFeGe pour le type 3 dans les deux cas spin (up et down), calculée par GGA et GGA-mBJ.

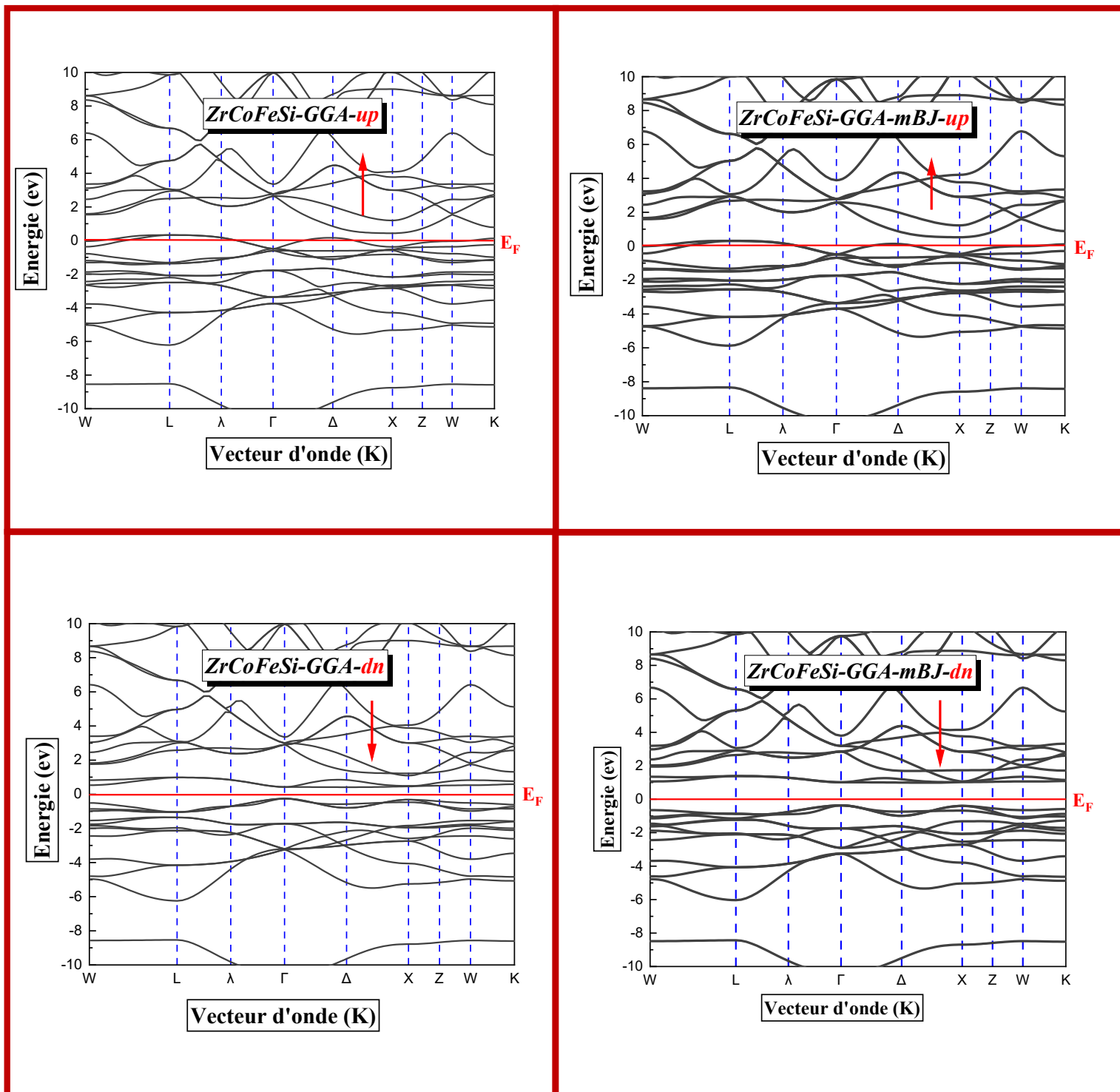


Figure.IV.5. (b) : La structure de bandes du composé ZrCoFeSi pour le type 3 dans les deux cas spin (up et down), calculée par GGA et GGA-mBJ.

Observations sur les courbes de la structure de bandes :

- ✓ Selon les figures IV.5. (a) dans la structure de bande d'énergie du composé ZrCoFeGe dans l'approximation GGA, nous remarquons l'absence du gap énergétique pour le cas spin majoritaires (up) on peut dire que le composé ZrCoFeGe possède un caractère métal et pour le cas minoritaires (down) un caractère presque à demi métallique.
- ✓ Pour l'approximation mBJ on remarque juste une expansion à gap d'énergie ce qui indique un caractère métal pour le cas spin majoritaires (up) et pour le cas minoritaires (down) un caractère presque à demi métallique.
- ✓ Selon les figures IV.5. (b) dans la structure de bande d'énergie du composé ZrCoFeSi dans l'approximation GGA, nous remarquons l'absence du gap énergétique pour le cas spin majoritaires (up) ce qui indique un caractère métallique. Contrairement, pour le cas minoritaires (down) nous remarquons un gap énergétique et le niveau fermi sépare entre la bande de valence et la bande de conduction.
- ✓ Pour l'approximation mBJ, le niveau de Fermi on constate qu'un déplacement des bandes de valence vers le bas avec un autre déplacement des bandes de conduction vers le haut pour le cas minoritaires (down) ce qui indique un caractère semi métallique Quant à le cas spin majoritaires (up) indique un caractère métallique.

IV.5.2. Gap énergétique des composés ZrCoFeX (Z= Si, Ge) :

<i>Le composé</i>	<i>Les spins</i>	<i>E_g (eV)</i>		<i>Autre calculs</i>
		<i>GGA</i>	<i>mBJ</i>	<i>Gap(eV)</i>
<i>ZrCoFeGe</i>	<i>Up</i>	0.04551	0.13042	0.00[6]
	<i>Down</i>	0.45749	1.07788	
<i>ZrCoFeSi</i>	<i>Up</i>	0.10844	0.21443	
	<i>Down</i>	0.67033	1.35967	0.22[6]

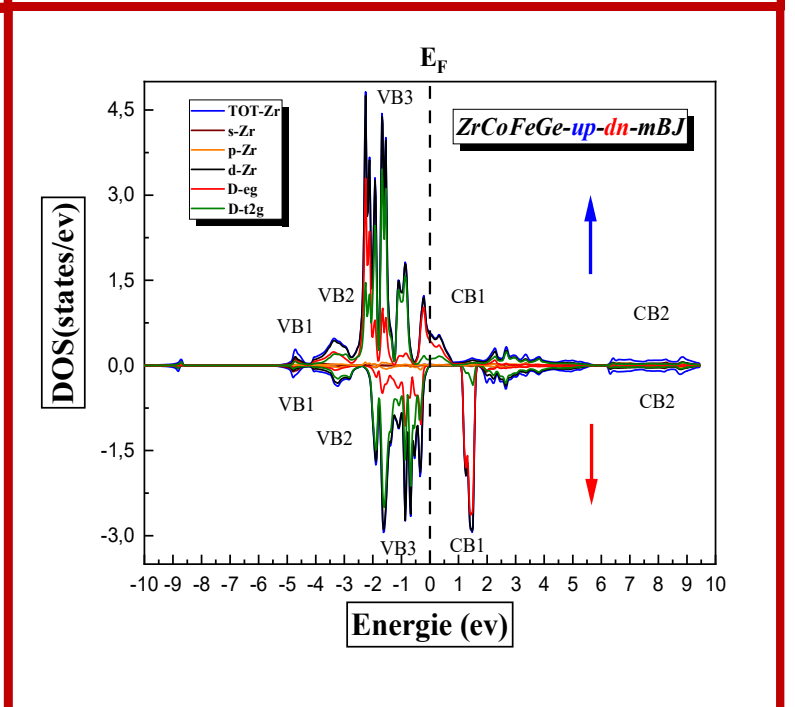
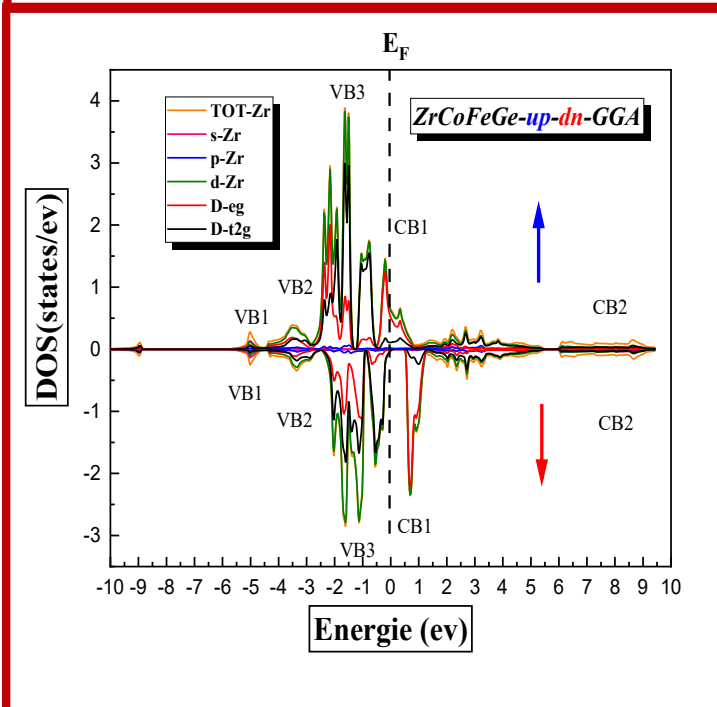
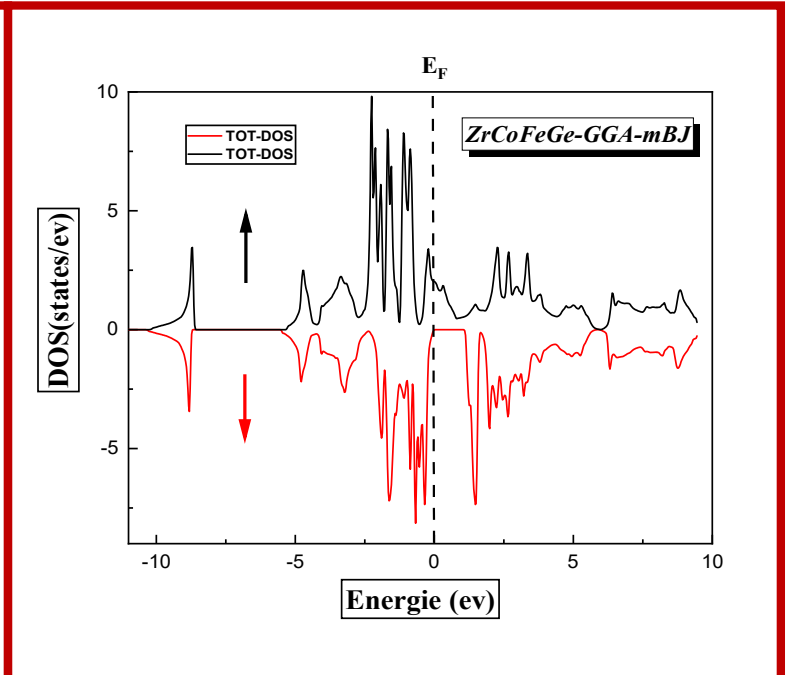
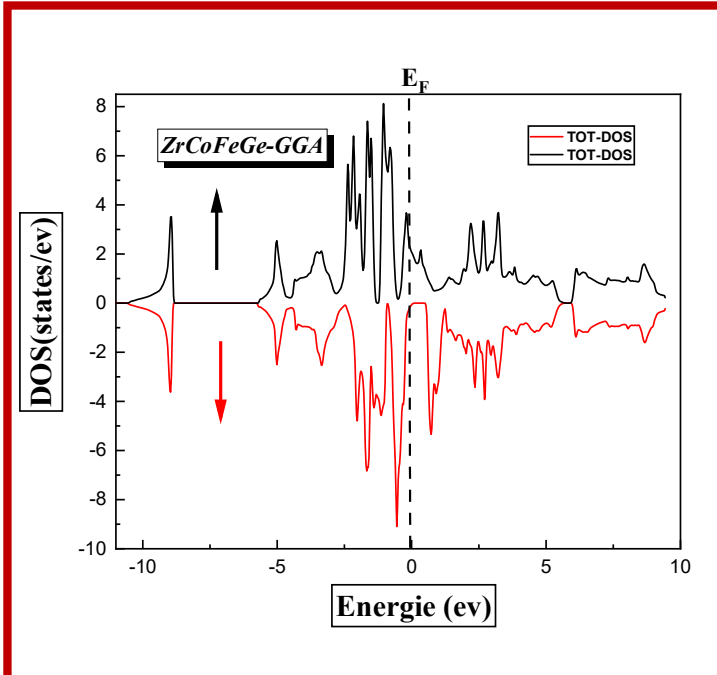
Tableau.IV.4 : Valeurs des gaps énergétiques calculées par les deux approximations GGA et GGA-mBJ pour les composés ZrCoFeX (X= Ge, Si).

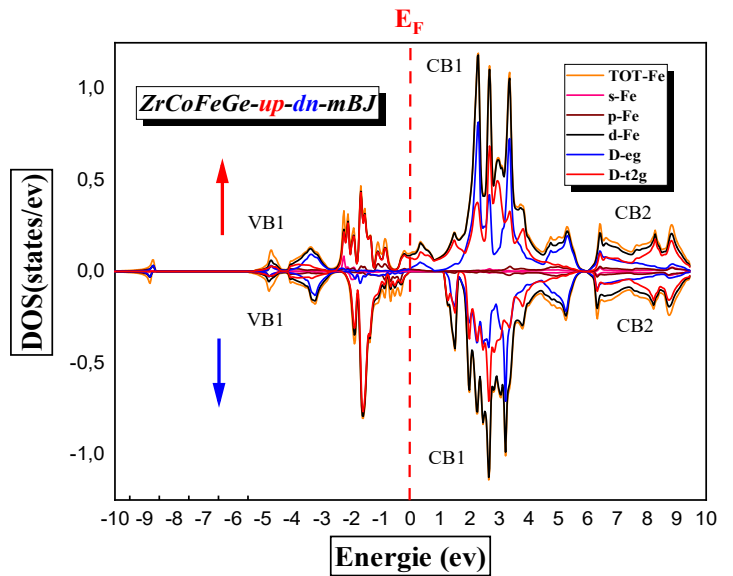
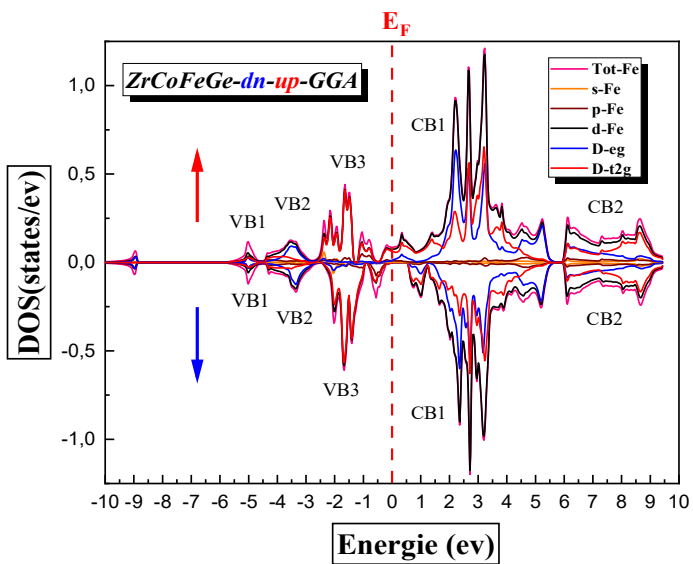
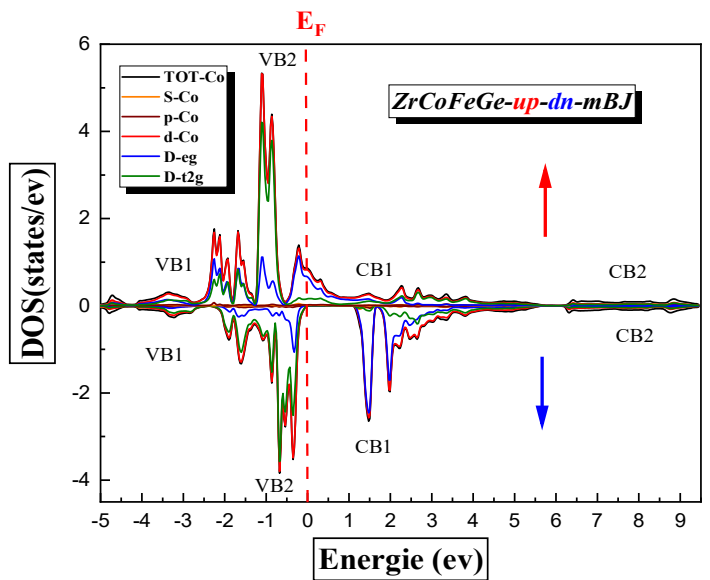
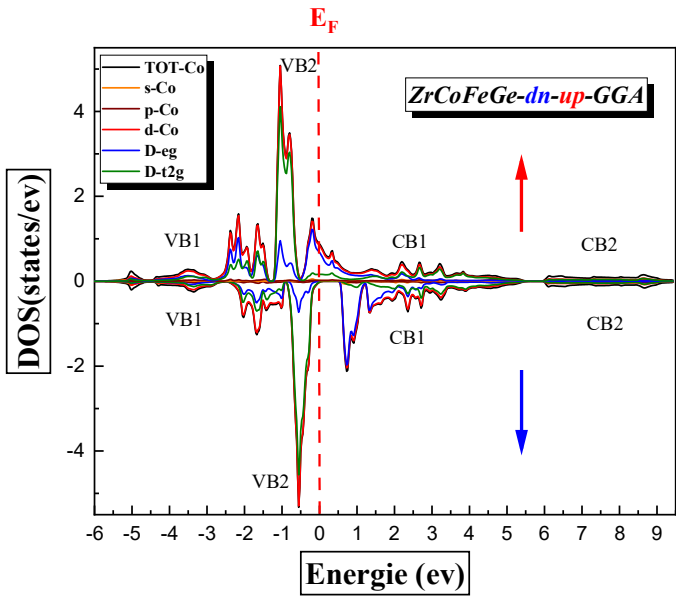
Du le tableau, on remarque que :

- ✓ Les autres calculs ont été effectués par la méthode (FPLO) donc la comparaison non précise.
- ✓ Les valeurs du gap énergétique calculée pour le composé ZrCoFeGe sont en d'accord avec les autres calculs [6] pour les spins up.
- ✓ Le composé ZrCoFeSi a un gap énergétique en d'accord avec autre calculs [6] pour l'approximation GGA et GGA-mBJ, tandis que dans le cas (down) est plus estimé.

IV.5.3. La densité d'états électroniques des composés ZrCoFeX (X=Ge, Si) :

La densité d'états électroniques en anglais 'Density of States ou DOS' quantifie le nombre d'états électroniques susceptibles d'être occupés dans les bandes de valence et de conduction. Pour déterminer la nature de la structure électronique des bandes. On utilise deux approximations GGA et mBJ pour le calcul de la densité d'états électroniques totale pour les deux composé ZrCoFeX (X=Ge, Si).





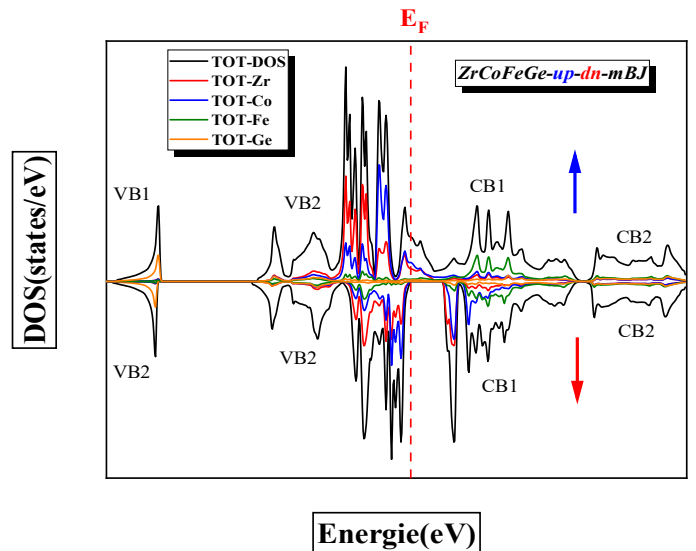
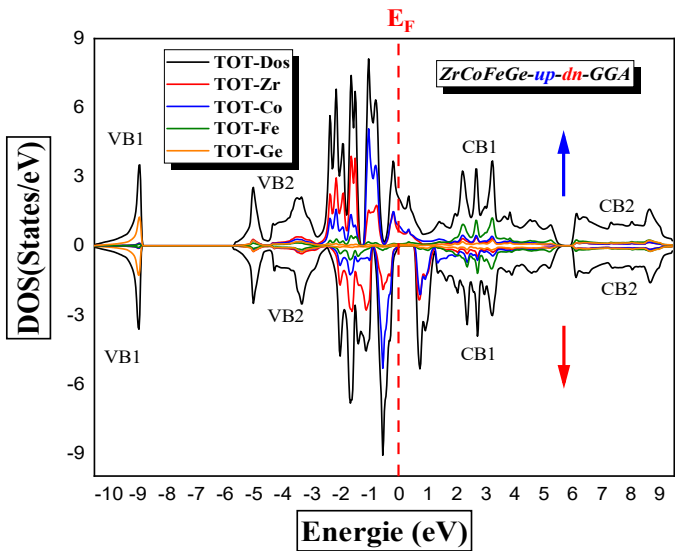
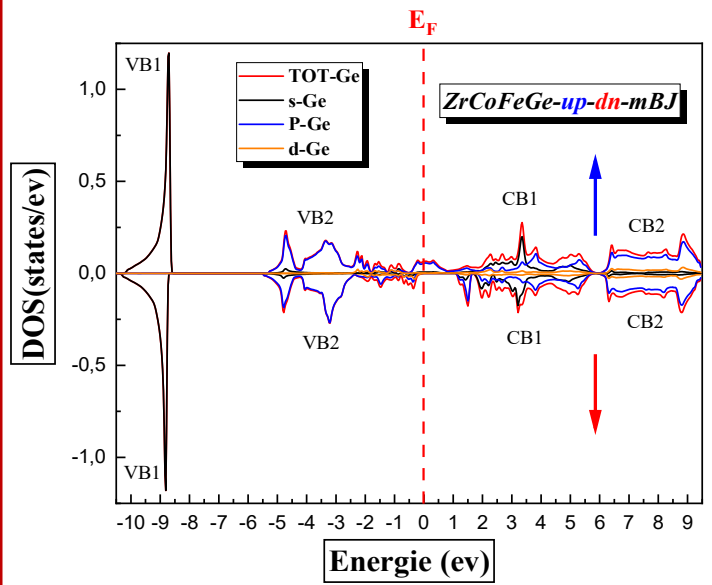
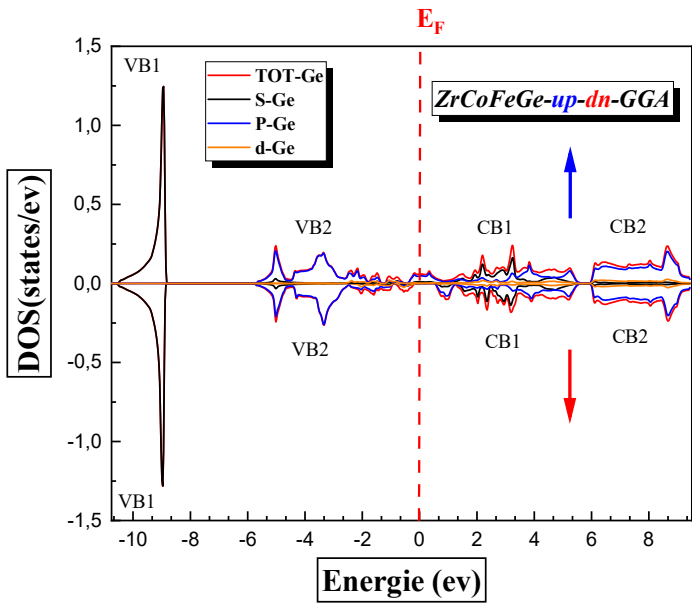


Figure.IV.6. (a) : La densité d'états électroniques totale et partielle de ZrCoFeGe pour les deux approximations GGA et GGA-mBJ.

A partir de la figure 6. (a) :

➤ Pour l'atome Zr :

- ❖ La partie VB1 entre (-5.5 eV et -4.6 eV) est une intensité faible dominée principalement par la contribution d'orbitale S pour les deux spins up et down.
- ❖ La partie VB2 entre (-2.5 eV et 4.4 eV) pour les spins up et down est une forte contribution de l'orbitale d.
- ❖ La partie VB3 entre (E_F et -2.3 eV) est une forte contribution de l'orbitale d et l'orbitale D-t_{2g} pour les deux spins up et down.
- ❖ La bande de conduction CB1 entre (E_F et 5.5 eV). On note que ces bandes sont les contributions fortes de l'orbitale D-eg pour le spin down.
- ❖ La bande de conduction CB2 entre (5.9 eV et 9.4 eV) est une faible contribution de l'orbitale d pour les deux spins up et down.

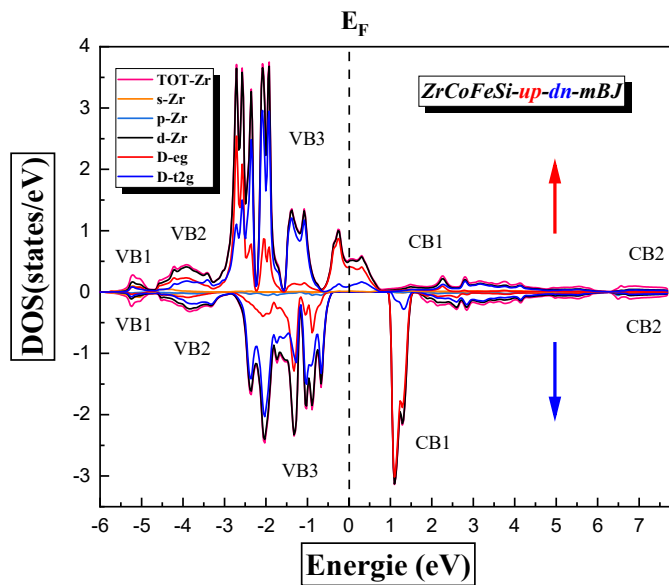
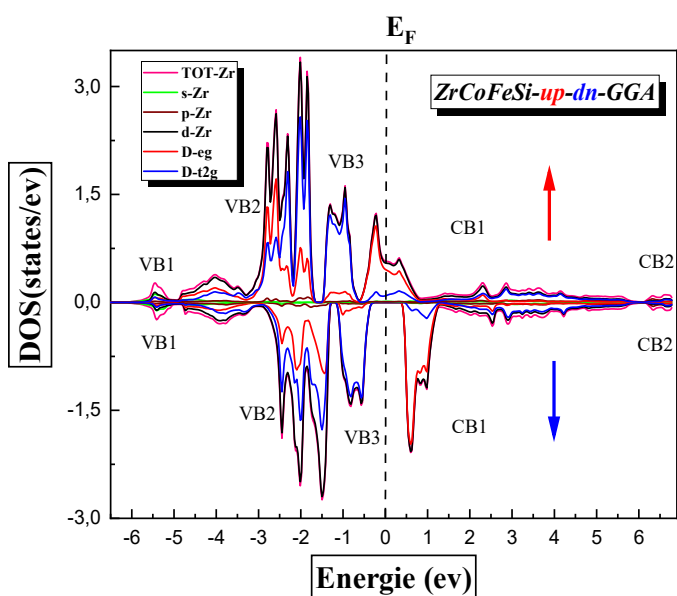
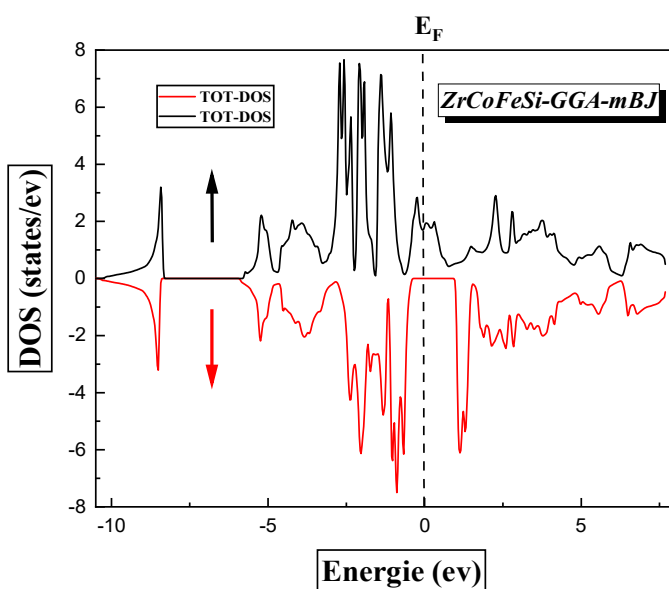
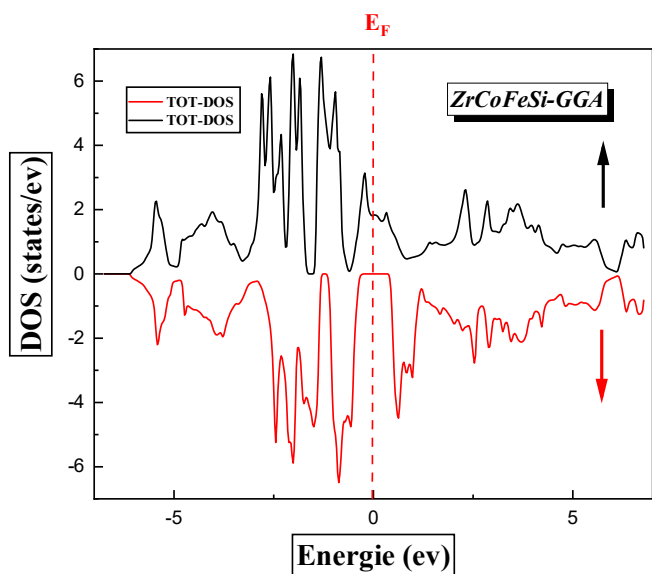
➤ Pour l'atome Co :

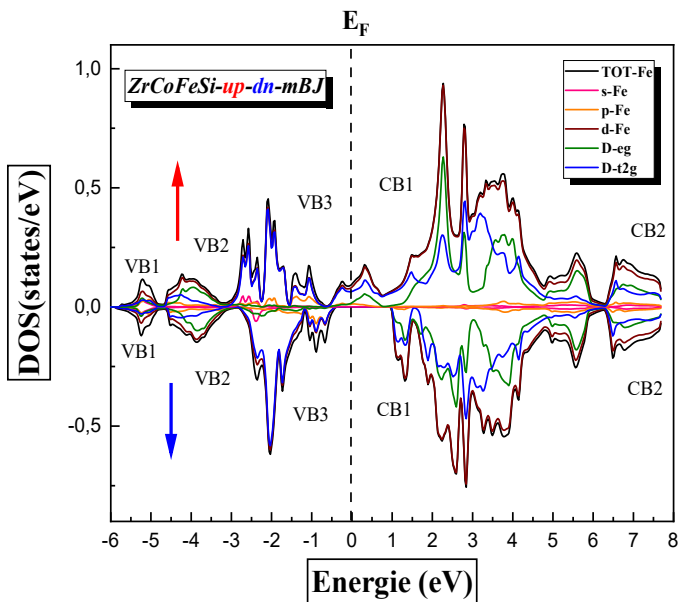
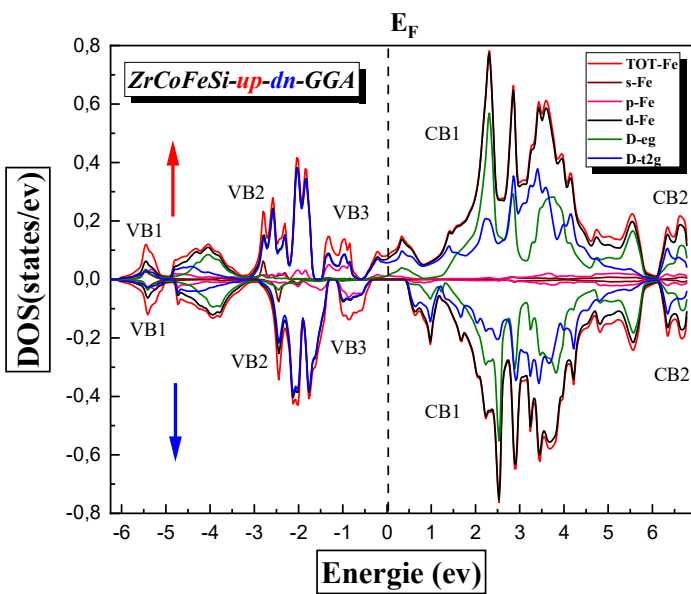
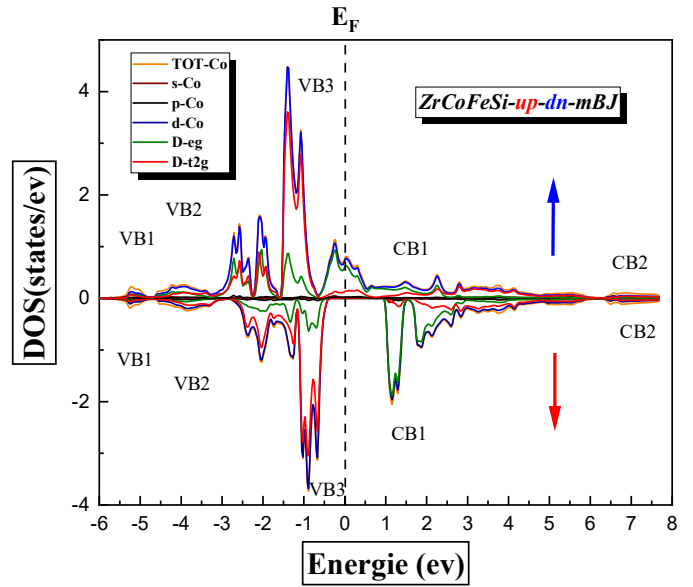
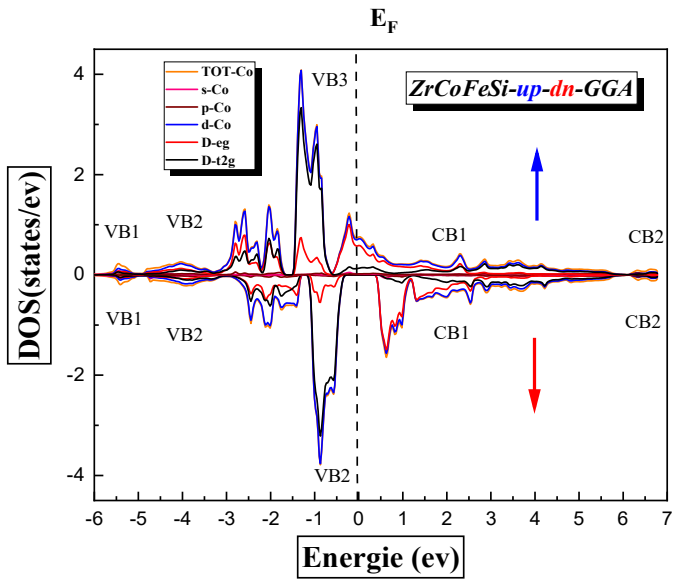
- ❖ La partie VB1 entre (-1.07 eV et -4.44 eV) est une intensité forte dominée principalement par la contribution d'orbitale d pour les deux spins up et down.
- ❖ La partie VB2 entre (E_F et -1.07 eV) est une forte contribution de l'orbitale d pour les deux spins up et down.
- ❖ La bande de conduction CB1 entre (E_F et 5.59 eV) pour le spin up est une intensité faible dominée principalement par la contribution d'orbitale d et pour le spin down est une intensité forte dominée principalement par la contribution d'orbitale d aussi.
- ❖ La bande de conduction CB2 entre (5.89 eV et 9.44 eV) pour les deux spins up et down est une faible contribution de l'orbitale d.

➤ Pour l'atome Fe :

- ❖ La partie VB1 entre (-4.57 eV et -5.7 eV) est une faible contribution de l'orbitale d pour les deux spins up et down.

- ❖ La partie VB2 entre (-2.75 eV et -4.46 eV) est une intensité faible dominée principalement par la contribution d'orbitale d pour les deux spins up et down.
 - ❖ La partie VB3 entre (E_F et -2.67 eV) pour les deux spins up et down est une intensité forte dominée principalement par la contribution d'orbitale d.
 - ❖ La bande de conduction CB1 entre (E_F eV et 5.69 eV) pour les deux spins up et down est une forte contribution de l'orbitale d.
 - ❖ La bande de conduction CB2 entre (5.89 eV et 9.46 eV). On note que ces bandes sont les contributions fortes de l'orbitale d pour les deux spins up et down.
- Pour l'atome Ge :
- ❖ La partie VB1 entre (-10.52 eV et -8.83 eV) est une intensité forte dominée principalement par uniquement la contribution d'orbitale S pour les deux spins up et down.
 - ❖ La partie VB2 entre (E_F et -5.73 eV) est une faible contribution de l'orbitale P pour les deux spins up et down.
 - ❖ Les bande de conduction CB1 et CB2 entre (E_F et 5.89 eV), (5.89 eV et 9.46 eV) respectivement. On note que ces bandes sont les contributions faibles des orbitales P et S pour les deux spins up et down.
- Pour la densité d'états total :
- ❖ La partie VB1 entre (-8.88 eV et -10.55 eV) est une intensité faible dominée principalement par d'atome Ge pour les deux spins up et down.
 - ❖ La partie VB2 entre (-5.77 eV et E_F) est une intensité forte dominée principalement par deux atomes Zr et Co pour les deux spins up et down.
 - ❖ Les bande de conduction CB1 et CB2 entre (E_F et 5.51 eV), (5.93 eV et 9.46 eV) respectivement. On note que ces atomes sont les contributions faibles dominée par des atomes Zr, Co et Fe pour les deux spins up et down.





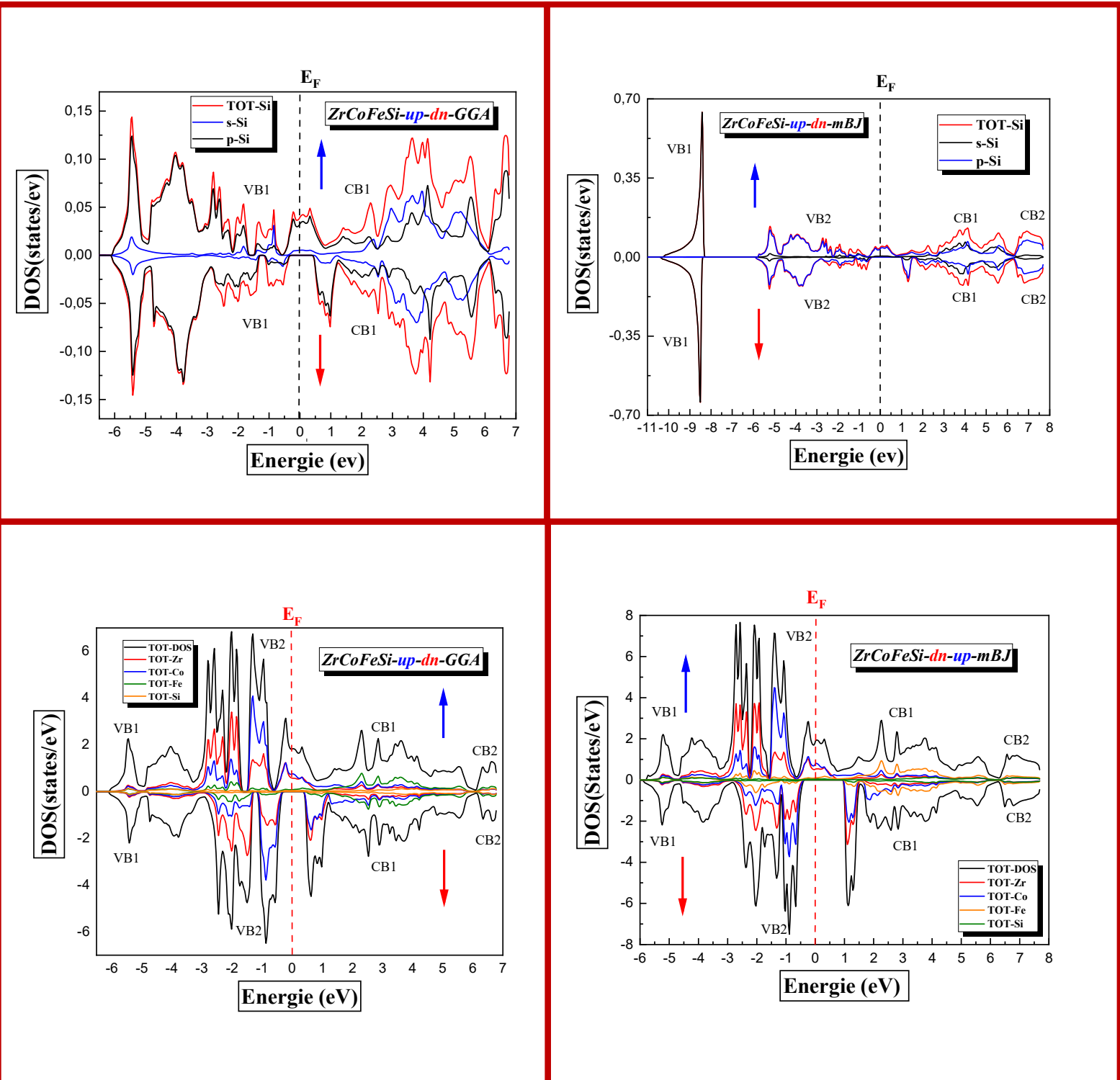


Figure.IV.6. (b) : La densité d'états électroniques totale et partielle de ZrCoFeSi pour les deux approximations GGA et mBJ-GGA.

A partir de la figure 6. (b) :

➤ Pour l'atome Zr :

- ❖ La partie VB1 entre (-4.97 eV et -5.88 eV) est une intensité faible dominée principalement par la contribution d'orbitale d pour les deux spins up et down.
- ❖ La partie VB2 entre (-1.30 eV et 4.86 eV) pour les spins up et down est une forte contribution des orbitales d, D-t2g et D-eg.
- ❖ La partie VB3 entre (E_F et -1.46 eV) est une forte contribution de l'orbitales d et l'orbitale D-t2g pour les deux spins up et down.
- ❖ La bande de conduction CB1 entre (E_F et 5.83 eV) est une faible contribution de l'orbitale d et pour le spin up et forte contribution de l'orbitale D-eg pour le spin down.
- ❖ La bande de conduction CB2 entre (6.17 eV et 6.77 eV) est une faible contribution de l'orbitale d pour les deux spins up et down.

➤ Pour l'atome Co :

- ❖ La partie VB1 entre (-5.07 eV et -5.62 eV) est une intensité faible dominée principalement par la contribution d'orbitale d pour les deux spins up et down.
- ❖ La partie VB2 entre (-1.31 eV et -4.87 eV) est une faible contribution des orbitales d, D-eg et D-t2g pour les deux spins up et down.
- ❖ La partie VB3 entre (E_F eV et -1.46 eV) est une forte contribution des orbitales d et D-t2g pour les deux spins up et down.
- ❖ La bande de conduction CB1 entre (E_F et 5.84 eV) pour le spin up est une intensité faible dominée principalement par la contribution d'orbitale d et pour le spin down est une intensité forte dominée principalement par la contribution des orbitales d et D-eg.
- ❖ La bande de conduction CB2 entre (6.19 eV et 6.77 eV) pour les deux spins up et down est une faible contribution de l'orbitale D-t2g.

➤ Pour l'atome Fe :

- ❖ La partie VB1 entre (-5 eV et -6.1 eV) est une faible contribution de l'orbitale d pour les deux spins up et down.
- ❖ La partie VB2 entre (-1.30 eV et -4.88 eV) est une intensité forte dominée principalement par la contribution des orbitales d et D-t2g pour les deux spins up et down.
- ❖ La partie VB3 entre (E_F et -1.46 eV) pour les deux spins up et down est une intensité faible dominée principalement par la contribution des orbitales d et D-t2g.
- ❖ La bande de conduction CB1 entre (E_F eV et 6 eV) pour les deux spins up et down est une forte contribution des orbitales d, D-eg et D-t2g.
- ❖ La bande de conduction CB2 entre (6 eV et 6.77 eV). On note que ces bandes sont les contributions fortes de l'orbitale d pour les deux spins up et down.

➤ Pour l'atome Si :

- ❖ La partie VB1 entre (E_F eV et -6.13 eV) est une intensité forte dominée principalement par uniquement la contribution d'orbitale P pour les deux spins up et down.
- ❖ La bande de conduction CB1 entre (E_F et 6.79 eV) pour les deux spins up et down est une intensité forte dominée principalement par la contribution des orbitales S et P.

➤ Pour la densité d'états total :

- ❖ La partie VB1 entre (-1.29 eV et -6.11 eV) pour les deux spins up et down est une forte contribution dominée principalement par d'atome Zr.
- ❖ La partie VB2 entre (E_F et -1.45 eV) pour les spins up et down est une forte contribution dominée principalement par d'atome Co.

- ❖ Les bande de conduction CB1 et CB2 entre (E_F et 6 eV), (6 eV et 6.84 eV) respectivement. On note que ces atomes sont les contributions faibles dominée par des atomes Zr, Co pour le spin down et par d'atome Fe pour les deux spins up et down.

IV.5.3.1. La polarisation de spin :

On a calculé la densité totale au niveau de Fermi Pour confirmer l'existence du gap énergétique avec la polarisation en spin qui donne une idée sur le type de matériau, la polarisation de spin électronique du composé étudié est calculée en utilisant la relation suivante :

$$P = \frac{N(E_F)^\uparrow - N(E_F)^\downarrow}{N(E_F)^\uparrow + N(E_F)^\downarrow} \quad (\text{IV.4})$$

On a trois cas pour la polarisation en spin :

Non ferromagnétique	Ferromagnétique	Demi-métallique
P = 0 %	P < 50 %	P = 100 %

Tableau. IV.5: Les différents types de polarisation en spin.

Les valeurs de la densité d'états électronique totale au niveau de Fermi calculée pour les composés ZrCoFeX (X=Ge, Si) dans les cas spin up et down sont rassemblées dans le tableau IV.6.

	<i>GGA</i>		<i>mBJ</i>	
ZrCoFeGe	$N(E_F)^\uparrow$	28.02	$N(E_F)^\uparrow$	27.63
	$N(E_F)^\downarrow$	0.82	$N(E_F)^\downarrow$	0.10
	P_{Tot}	94%	P_{Tot}	99%
ZrCoFeSi	$N(E_F)^\uparrow$	24.95	$N(E_F)^\uparrow$	25.79
	$N(E_F)^\downarrow$	0	$N(E_F)^\downarrow$	0
	P_{Tot}	100%	P_{Tot}	100%

Tableau. IV.6: La densité électronique totale $N(E_F)$ up et down au niveau de Fermi par les deux approximations GGA et mBJ avec la polarisation P dans pour les composés ZrCoFeX (X=Ge, Si).

Selon les valeurs de Tableau. IV.6, nous constatons que :

- ✓ Le composé ZrCoFeSi ayant une polarisation en spin $P=100\%$, avec une densité électronique totale au niveau de Fermi $N(E_F) = 0$ alors ces résultats confirment la demi-métallicité de composé ZrCoFeSi.
- ✓ Le composé ZrCoFeGe faux demi métallique.

VI.6. Les propriétés magnétiques :

IV.6.1. Rappel de magnétisme :

Les matériaux ferromagnétiques possèdent la propriété de devenir magnétiques, c'est-à-dire de s'aimanter, lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique et de conserver une partie de ce magnétisme lorsque le champ est supprimé. Les propriétés magnétiques inhabituelles de plusieurs composés semi-Heusler motivés par leurs résultats inattendus sur leurs structures électroniques qui dépend de l'orientation du spin. Les composés semi-Heusler de type XYZ présentent un sous réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent transporter un moment magnétique pour de comprendre comment certains éléments chimiques ou certains alliages peuvent posséder la capacité d'un matériau à s'aimanter très fortement sous l'action d'un champ magnétique extérieur, il faut tout d'abord s'intéresser au magnétisme à l'échelle atomique.

L'origine du magnétisme dans la matière est due au mouvement orbitalaire des électrons autour du noyau, ce mouvement circulaire est associé à un moment cinétique orbitalaire \vec{L} et un moment magnétique dipolaire \vec{m}_{or} et mouvement de l'électron autour de lui-même crée un moment cinétique de spin \vec{S} et un moment dipolaire magnétique de spin \vec{m}_s .

D'après la mécanique quantique, le moment magnétique total (somme des moments magnétiques orbitaires et de spin) s'écrit :

$$\vec{m} = \vec{m}_0 + \vec{m}_s = -\mu_B \vec{L} - 2\mu_B \vec{S} \quad (IV.5)$$

Où μ_B est le magnétique de Bohr.

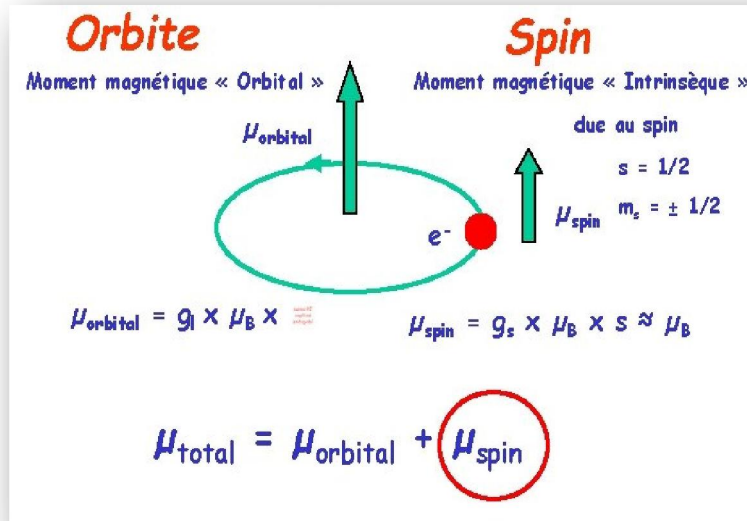


Figure II.7: Moment magnétique.

IV.6.2. Moment magnétique des composés ZrCoFeX (X=Ge, Si) :

L'étude le comportement des moments magnétiques des spins dans les alliages Heusler ZrCoFeX (X=Ge, Si), les valeurs du moment magnétique calculé dans ce travail par les approximations GGA et mBJ par la méthode FP-LAPW ont été comparés par des résultats théoriques disponibles.

Le tableau. IV.7 rassemble les valeurs obtenues :

<i>Les composés</i>	<i>Les types</i>	<i>Les grandeurs</i>	<i>GGA</i>	<i>GGA-mBJ</i>	<i>Autre calculs</i>
ZrCoFeGe	Type 3	μ_{int}	-0.20077	-0.40817	1.00[6]
		μ_{Zr}	-0.08239	-0.14150	
		μ_{Co}	0.58614	0.74223	
		μ_{Fe}	0.70619	0.81703	
		μ_{Ge}	-0.00490	-0.00986	
		μ_{tot}	1.00427	0.99972	
ZrCoFeSi	Type 3	μ_{int}	-0.14286	-0.29505	1.00[6]
		μ_{Zr}	-0.05528	-0.08874	
		μ_{Co}	0.60208	0.75028	
		μ_{Fe}	0.59792	0.63877	
		μ_{Si}	-0.00221	-0.00536	
		μ_{tot}	0.99965	0.99991	

Tableau. IV.7 : Le moment magnétique total μ_{tot} avec le moment magnétique partielle des atomes (Zr, Co, Fe, Si, Ge) calculé par les deux approximations GGA et mBJ.

Selon le tableau IV.7 on constate :

- ✓ L'interaction magnétique est ferromagnétique entre Co et Fe et antiferromagnétique entre Zr et Co ainsi qu'entre Zr et Fe pour le composé ZrCoFeSi.
- ✓ La contribution de l'atome Co et l'atome Fe sont beaucoup plus grande que celle de l'atome Zr et l'atome X au niveau de Fermi pour les composés ZrCoFeX (X=Ge, Si).
- ✓ On note que le moment magnétique total égal à $(1\mu_B)$ pour le composé ZrCoFeGe.
- ✓ Le moment magnétique total est égal $(1\mu_B)$ pour le composé ZrCoFeSi suit la règle modifiée S-P récemment présentée par Slater-Pauling :

$$M_{tot} = (Z_{tot} - 24) \mu_B$$

Où Z_{tot} et M_{tot} sont le nombre d'électrons de valence totaux et le moment magnétique total respectivement.

Référence:

- [1] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, Phys. Rev. B 16, 1748 (1977).
- [2] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev, B 13, 5188 (1976).
- [3] Becke, Axel D. A new mixing of Hartree–Fock and local density functional theories.
- [4] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.
- [5]. N F Mott 1935 Proc. Phys. Soc. 47 571.
- [6] Huan-Huan Xie, Qiang Gao, Lei Li, Gang Lei, Ge-Yong Mao, Xian-Ru Hu, Jian-Bo Deng, Computational Materials Science 103 (2015) 52-53.

Conclusion Générale

Le but de ce travail, l'étude des propriétés structurales, magnétiques et électroniques des composés des alliages quaternaire de Heusler $ZrCoFeX$ ($X=Ge, Si$) les calculs ont été effectués par un calcul ab-initio a été effectué en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémenté dans le code WIEN2k.

Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme le potentiel d'échange et de corrélation (XC) pour calculer les propriétés structurale, pour les propriétés électronique on a utilisé l'approximation modifiée Becke Johnson (mBJ) et pour d'identifier les qualités de ce matériaux "les alliages d'Heusler" qui peuvent nous informer sur la possibilité d'être un bon candidat pour les applications spintroniques, nous avons appliqué la méthode FP-LAPW car elle donne des résultats fiables et les plus proches des mesures théoriques.

D'après notre calcul, les résultats obtenus sont comme suit :

- D'après le cas calculs, nos résultats montrent la stabilité structurelle du Type 3 des deux composées $ZrCoFeX$ ($X=Ge, Si$) qui permet de déterminer les paramètres d'équilibre correspondants tels que la constante du réseau, le module de compressibilité B et sa première dérivé B' .
- Les résultats de nos valeurs de paramètres de réseau sont cohérents avec les résultats théoriques de calcul des deux composés de type 3.
- Une diminution de paramètre de réseau est observée lors le déplacement de l'atome Ge par Si. Par contre on a remarqué une l'augmentation de module de compressibilité B avec le même déplacement.
- Le calcul des propriétés électroniques avec (GGA) et (mBJ) on remarque dans l'approximation (GGA) l'absence du gap énergétique pour le cas spin majoritaires (up) donc, pour cette raison le composé $ZrCoFeGe$ est un métal et le spin minoritaires (down) un caractère presque à demi, et pour l'approximation (mBJ) on remarque l'existence d'un gap énergétique, mais les spins majoritaires on n'a pas un gap énergétique, donc le composé $ZrCoFeGe$ est presque un demi-métal, ou on peut dire un demi-métal non idéal.
- Le calcul de mêmes propriétés de composé $ZrCoFeSi$ avec GGA et (mBJ) on remarque l'existence d'un gap énergétique, mais le spin majoritaires (up) on n'a pas un gap

énergétique, donc le composé ZrCoFeSi est un demi-métal, ou on peut dire un demi-métal non idéal.

- Nos résultats pour la densité d'états totales et partielles pour les composés ZrCoFeX (X=Ge, Si) donnent que l'orbitale.....
- Selon les valeurs de la polarisation 'P' de le composé ZrCoFeSi ayant une polarisation en spin P=100%, avec une densité électronique totale au niveau de Fermi, Cela montre la nature semi-métallique et confirment la faux demi-métallicité du composé ZrCoFeGe.
- Le moment magnétique totale obtenu pour les composés ZrCoFeX (X=Ge, Si) dans les deux approximations (GGA) et (GGA-mBJ) égale à $1\mu_B$ ce moment magnétique est localisé principalement au niveau de l'atome Co et l'atome Fe, alors que les atomes Zr et X (X=Ge, Si) n'ont aucun effet sur le moment magnétique total, c'est-à-dire contribuent Par rapport au moment magnétique des atomes de Co et Fe, les moments magnétiques des atomes de Zr et des atomes de X sont négligeables.

Abstract

The structural, electronic and magnetic properties of Heusler quaternions have been studied $ZrCoFeX$ ($X = Ge, Si$) which has a half-metal arrangement, the presence of these compounds is important and widely applied in the spintronic domain where the work was carried out using methods (Ab-initio) and using the method of linearized increased plane waves with total potential (FP-LAPW) which is based on the theory of the density functional (DFT) applied in Wien2k encryption, we used a generalized gradient approximation (GGA) (in order to calculate the exchange-correlation potential we improved the results by approximation (GGA-mBJ).

The electronic and magnetic properties were discussed and compared to other calculations available to us and the results were consistent.

Key words: Alloys-Heusler, Half metal, Spintronics, Ab-initio.

Résumé

Les propriétés structurelles, électroniques et magnétiques des quaternions de Heusler ont été étudiées $ZrCoFeX$ ($X=Ge, Si$) qui a une disposition en demi-métal, la présence de ces composés est importante et largement appliquée dans le domaine spintronique où le travail a été effectué en utilisant des méthodes (Ab-initio) et en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) appliquée dans le chiffrement Wien2k, nous avons utilisé une approximation de gradient généralisée (GGA) (afin de calculer le potentiel d'échange-corrélation nous avons amélioré les résultats par approximation (GGA-mBJ). Les propriétés électroniques et magnétiques ont été discutées et comparées aux autres calculs dont nous disposons et les résultats étaient cohérents.

Mots clés : Les alliages-Heusler, Demi-métal, Spintronique, Ab-initio.

ملخص

تم دراسة الخصائص، البنيوية، الالكترونية و المغناطيسية للمركبات الرباعية $ZrCoFeX$ ($X=Ge, Si$) التي لهسلر التي تمتلك تصرف نصف معدن بعصاوبة ممنوعة في اتجاه واحد للسبين و امتلاك هذه المركبات أهمية و تطبيقات واسعة في مجال تكنولوجيا Spintronique حيث تم العمل باستعمال طرق (Ab-initio) و استخدام طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا (LAPW-FP) التي تركز على نظرية الكثافة الدالية (DFT) باستعمال برنامج WIEN2K استعملنا تقريب التدرج المعمم من اجل حساب كمون التبادل-الارتباط وقمنا بتحسين النتائج بواسطة تقريب (GGA- (GGA-mBJ) الخصائص الالكترونية، المغناطيسية تم مناقشتها و مقارنتها بالنتائج النظرية المتوفرة لدينا وكانت النتائج متوافقة

الكلمات المفتاحية : سبائك هسلر, نصف معدن, Spintronique, Ab-initio,