

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Université 8 mai 1945 Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études
Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :

Boustani imen

**Contribution à l'étude des propriétés structurales, électronique et
magnétique des alliages semi-Heusler : XMgC (X=Li, Na)**

Sous la Direction de :

Mme Bourouis chahrazad

Juin 2019

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :
Les plus chères personnes dans la vie : ma mère Fatima Redjimi
et mon père : Balhouasse Boustani.
A mon frère Saïf Eddine.
A mes sœurs Wissem et Amira
Mon fiancé Aïssa redjimi
À toute ma famille et tous ceux qui m'ont encouragé
A mon encadreur
A mes amies.
A toute ma famille
Et à tous ceux qui ont donné une
Contribution ceux de réalisation de ce
Mémoire.

IMEN

Remerciement

Tout d'abord, je remercie ALLAH, le Tout-puissant, de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terminer ce présent travail.

Ce travail a été effectué à la faculté Science de la Matière de l'université de 8 Mai 1945 dirigée par **Mme. Bourouis Chahrazad**; je tiens à la remercier en tout premier lieu pour avoir dirigé cette mémoire. Tout au long de cette année, elle a su orienter mes recherches aux bons moments et me prodiguer ses conseils avisés qui ont permis d'aboutir à la production de cette mémoire. Pour tout cela, sa confiance et sa disponibilité, je la remercie vivement.

Je remercie la présidente et les membres de jury d'avoir accepté de présider et d'examiner ce modeste travail.

Enfin, ces remerciements ne seraient pas complets sans mentionner toute ma famille et mes amis qui, par ses encouragements et leurs assistance morale, qui m'a permis de faire ce mémoire dans les bonnes conditions.

Merci à tous!

Résumé

Dans ce travail, nous avons effectué une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code WIEN2k pour déterminer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des deux composés semi-Heusler LiMgC et NaMgC. L'énergie d'échange-corrélation est décrite dans l'approximation du gradient généralisé développé par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA). Les résultats des propriétés structurales sont en bon accord avec ceux trouvés antérieurement et les valeurs trouvées en utilisant le paramètre de maille d'équilibre et la structure la plus stable alpha montrent que nos alliages sont plus stables dans la phase ferromagnétique que dans la phase non magnétique. Les résultats obtenus pour la structure des bandes et les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) confirment que LiMgC est un métal et que NaMgC présente un comportement demi-métallique ferromagnétique, son moment magnétique obéit à la règle de Slater-Pauling avec une polarisation absolue de 100 % autour du niveau de Fermi.

Mots clés: DFT, FP-LAPW, GGA, Alliages semi-Heusler, ferromagnétique et demi-métallique.

Abstract

In this work, we carried out a theoretical study using the full potential linearized Augmented Plane Wave method FP-LAPW based on density functional theory (DFT) implemented in the WILN2K code to determine the structural, electronic, and magnetic properties of the two semi-Heusler alloys LiMgC and NaMgC. The exchange-correlation energy is described in the generalized gradient approximation developed by Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA). The results of the structural properties are in good agreement with those found earlier and the values found using the equilibrium lattice parameter and the most stable structure alpha show that our compounds are more stable in the ferromagnetic phase than in the non-magnetic phase. The results obtained for the band structure, total (TDOS) and partial (PDOS) density of states show that LiMgC is a metal and NaMgC has a ferromagnetic Half-metallic behaviour. Its magnetic element obeys the Slater-Pauling rule. with an absolute polarization of 100% around the Fermi level.

Key words: DFT, FP-LAPW, GGA, Alloys Half -Heusler, ferromagnetic and half-metallic.

تلخيص

الهدف من هذا العمل دراسة العمل هو دراسة الخصائص البنيوية والالكترونية والمغناطيسية بطريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا في كمون كلي (FP-LAPW) عن طريق المبادئ الاولية في الاطار العام لنظرية دالية الكثافة (DFT) بواسطة تقريب التدرج المعمم (GGA) المدمج في برنامج (wien2k) من خلال هذه الطريقة حددنا الخصائص البنيوية (ثابت الشبكة و عامل الانضغاطية و مشتقته و تعرفنا على كثافة الحالات الكلية (DOS) و الجزئية (PDOS) و على بنية عصابات الطاقة و ذلك لمعرفة طبيعة المركبات المدروسة .

Liste d'Abréviations

A	Paramètre de maille (Lattice parameter)
APW	Augmented Plane Wave (method)
B	Module de compressibilité (Bulk modulus)
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory)
DOS	Densité d'états (Density of States)
E_F	Niveau de Fermi (Fermi level)
FM	Ferromagnétique (Ferromagnetic)
GGA	Approximation du gradient généralisée (Generalized gradient approximation)
LAPW	Linearized Augmented Plane Wave (method)
LMTO	Linear Muffin-Tin Orbital (method)
LSDA	Local Density Approximation implémentée par Perdew et Wan
M	Le moment magnétique
NM	Non-magnétique (Non-magnetic)
P	Polarisation
SCF	Self Consistent Field

Liste des Figures

Figure I.1	Les variations de l'aimantation sous l'effet du champ magnétique (a), et la variation thermique de la susceptibilité magnétique (b) pour une substance diamagnétique	6
Figure I.2	Paramagnétisme: (a) Un réseau de spins, (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué, (c) Variation thermique de $1/\chi$.	7
Figure I.3	Ferromagnétisme : (a) Réseau de spins ; (b) Variation sous l'effet du champ de l'aimantation ($T1 < TC < T2 < T3$) ; (c) Variation thermique de $1/\chi$; (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.	8
Figure I.4	Le ferrimagnétisme : (a) Un réseau de spins ; (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (c) Variation thermique de $1/\chi$; (d) Variation thermique de l'aimantation spontané.	9
Figure I.5	Le ferrimagnétisme : (a) Un réseau de spins ; (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (c) Variation thermique de $1/\chi$; (d) Variation thermique de l'aimantation spontané	10
Figure I.6	Tableau périodique des éléments. Les éléments X et X' en rouge, Y en bleu et Z en vert. Un grand nombre d'alliages Heusler est possible d'être formé par la combinaison des différents éléments indiqués au tableau	12
Figure I.7	(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)	13
Figure I.8	C1b et L21structures adaptés par le demi-Heusler et Full	15

Heusler [29]

Figure I.9	Les différents types de désordre pouvant survenir dans la structure (half/full) Heusler: (a) désordre de type Cu_2MnAl , (b) désordre de type CsCl , (c) désordre de type CaF_2 , (d) désordre de type BF_3 , (e) désordre de type NaI et (f) désordre de type tungstène	16
Figure II.1	Mise en œuvre d'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer	21
Figure II.2	Cycle des calculs SCF pour la résolution des équations de Kohn-Sham	27
Figure II.3	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle	29
Figure II.4	Le Data Flow du code Wien2k	32
Figure III.1	Test de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de points k pour LiMgC et NaMgC	38
Figure III.2	Test de convergence de l'énergie totale La variation de l'énergie totale en fonction en fonction du paramètre $\text{RMT} * K_{\text{max}}$ k pour LiMgC et NaMgC	39
Figure III.3	Structures cristallines de l'alliage semi-Heusler LiMgC pour les trois phases α , β et γ	42
Figure III.4	Représentations de la structure cristalline de l'alliage NaMgC dans les trois phases α , β et γ	42
Figure III.5	Energies totales calculées pour l'alliage LiMgC dans les trois phases en fonction du volume de la maille élémentaire	43
Figure III.6	Variations de l'énergie totale en fonction du volume dans les	44

	trois phases pour NaMgC	
Figure III.7	Stabilité magnétique du composé LiMgC	47
Figure III.8	Stabilité magnétique du composé NaMgC	47
Figure III.9	Courbes de dispersion du composé LiMgC selon les directions de haute symétrie pour spin up et spin down respectivement. Le point Γ correspond au centre de la première zone de Brillouin	49
Figure III.10	Courbes de dispersion du composé NaMgC selon les directions de haute symétrie pour spin up et spin down respectivement. Le point Γ correspond au centre de la première zone de Brillouin	49
Figures III.11	Densités d'états totales et partielles polarisées en spin du composé LiMgC	52
Figures III.12	Densités d'états totales et partielles polarisées en spin du composé NaMgC	53

Liste des Tableaux

Tableau I.1	Différents types d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b	14
Tableau III.1	RMT des différents sites atomiques en unité du rayon de Bohr (u.a)	37
Tableau III.2	Configuration électronique des éléments Li, Na, Mg et C constituant les alliages semi-Heusler LiMgC (X=Li et Na)	37
Tableau III.3	Positions atomiques des éléments Li(Na), Mg et C pour les trois phases possibles α , β et γ de l'alliage semi-Heusler XMgC (X=Li et Na)	41
Tableau III.4	Calcul du paramètre de réseau d'équilibre structural a_0 (Å), du module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 , du volume de réseau d'équilibre V_0 (Å ³) et des énergies de l'état fondamental E_0 (Ry) des composés semi-Heusler XMgC (X=Li et Na) calculées avec l'approximation PBE-GGA, comparées aux résultats de la littérature (a AZ et al. [vasp] et b ER et al. [lmt0])	45
Tableau III.5	Valeurs calculées du gap de spin majoritaire E_g et du gap demi-métallique EHM de l'alliage semi-Heusler NaMgC	55
Tableau III.6	Les moments magnétiques totaux et partiels en magnéton de Bohr (μ_B) calculés pour XMgC (X=Li et Na)	56

Table des Matières

Dédicace.....	I
Remerciement.....	ii
Résumé.....	iii
Liste d'Abréviations.....	Vi
Liste des Figures.....	viii
Liste des Tableaux.....	X
Table des Matières.....	Xi
Introduction.....	1
Chapitre I: Généralités sur les alliages Heusler.....	
I.1. Introduction.....	5
I.2. Différents formes de magnétisme.....	6
I.2.1. Diamagnétisme.....	6
I.2.2. Paramagnétisme.....	7
I.2.3. Ferromagnétisme.....	8
I.2.4. L'antiferromagnétisme.....	9
I.2.5. Ferrimagnétisme.....	9
I.3. Alliages Heusler et semi-Heusler.....	10
I.3.1. Découvert.....	10
I.3.2. Alliages Heusler.....	12
I.3.2.1. Structure cristalline.....	12
I.3.3. Alliage semi Heusler.....	13
I.3.3.1. Structure cristalline.....	13
I.4. Différents types de désordre.....	15
Bibliographie	17

Chapitre II: Aperçu dans le cadre théorique.....	
II.1.Introduction.....	19
II.2. Equation de Schrödinger.....	19
II.3. Approximation de Born-Oppenheimer.....	20
II.4. Approximation de Hartree (électrons libres).....	21
II.5. Approximation de Hartree-Fock.....	22
II.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	23
II.6.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	24
II.6.2. Fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	25
II.6.2.A. Approximation de la densité locale (LDA).....	25
II.6.2.B. Approximation du gradient généralisé GGA	26
II.6.3. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	27
II.7. Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW).....	27
II.7.1. Introduction.....	27
II.7.2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW).....	28
II.7.3. L'amélioration méthode FP-LAPW.....	29
II.8. Code WIEN2k.....	30
II.8.1. L'initialisation.....	30
II.8.2. Calcul SCF	31
II.8.3. Utilisation des tâches pour le calcul des propriétés.....	31
Bibliographie.....	31
Chapitre III: Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages semi-Heusler XMgC(X=Li et Na).....	

III.1. Introduction	36
III.2. Détails de calcul	36
III.3. Test de convergence.....	37
III.4. Propriétés structurales.....	39
III.4.1. Structure cristalline des alliages semi-Heusler XMgC (X=Li et Na).....	40
III.5. Stabilité magnétique	46
III.6. Propriétés électroniques.....	46
III.6. 1. Structure de bandes	48
III.6.2. Densités d'états électroniques	50
III.6.3. Origine du gap dans l'alliage semi-Heusler NaMgC.....	54
III.7. Propriétés magnétiques.....	55
III.7.1. Moments magnétiques totaux et partiels.....	56
III.7.2. Polarisation en spin	57
Bibliographie.....	58
Conclusion	59

Introduction générale :

Ces dernières décennies, les alliages Heusler ont reçu un intérêt tout à fait particulier qui s'explique par différentes propriétés qui sont bien adaptées pour des applications dans des dispositifs de spintronique, ou l'électronique de spin qui est toujours un sujet d'actualité et d'innovation permanente. Son potentiel industriel est important tels que les têtes de lecture de disques durs, les mémoires magnétiques non volatiles à accès aléatoire (MRAM) et les capteurs magnétiques. L'une des propriétés qui a contribué à la multiplication des travaux sur ces alliages est le caractère demi-métallique. La première découverte de ce caractère a été prédite dans les alliages Half-Heusler par de Groot et al. en 1983 [1]. Plus tard, en 2002, Galankais et al. [2] ont prédit que les alliages Full-Heusler sont également des demi-métaux. En effet, ce caractère les place comme des candidats idéaux pour des électrodes dans des Jonctions Tunnel Magnétiques

Les alliages Heusler présentent des nombreux avantages qui pourraient bien s'adapter à des technologies actuelles, comme une forte aimantation, une température de Curie élevée et un faible amortissement magnétique.

En plus des dispositifs spintroniques, les alliages Heusler présentent actuellement, plusieurs types d'applications, particulièrement dans le domaine thermoélectrique et les supraconducteurs.

Malgré des nombreux travaux sur ces alliages, beaucoup de mécanismes restent mal compris, Cela justifie le fait que, plus de cent ans après sa découverte, le nombre de travaux sur ces alliages ne cessent de s'agrandir. Une meilleure compréhension de ces mécanismes devrait permettre de les rendre mieux adaptés aux besoins des technologies actuelles.

Les matériaux demi-métalliques présentent une forte polarisation en spin qui peut atteindre 100 %. Dans les matériaux demi-métalliques ferromagnétique HMF mentionnés ci-dessus, le moment magnétique est principalement dû à la présence d'électrons d localisés de métaux de transition.

Récemment, plusieurs études ont été analysées et ont proposé une classe inhabituelle de matériaux HMF en excluant les métaux de transition et les éléments de terres rares, renforçant ainsi l'intérêt de la recherche dans le domaine de la spintronique.

En effet, l'observation du magnétisme des électrons p dans certains matériaux a pris en compte l'intérêt de la recherche en tant qu'un nouveau phénomène magnétique qui

diffère des phénomènes magnétiques conventionnels provenant d'une couche d ou f partiellement remplie. En effet, ce ferromagnétisme inattendu à la température ambiante qui se trouve dans des semi-conducteurs ou des isolants en l'absence de dopants ioniques magnétiques est appelé magnétisme- d^0 ou magnétisme d'électrons p.

Afin de mener une étude approfondie sur cette nouvelle classe des matériaux dite HMF d^0 et leurs comportements, nous avons choisis les deux alliages semi-Heusler sans aucun métal de transition LiMgC et NaMgC.

L'étude des différentes propriétés de la matière est devenue possible à l'aide de l'exécution des calculs basés sur la mécanique quantique. Notamment, les simulations quantiques de premiers principes utilisant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT permettent de déterminer avec précision une large gamme de propriétés physico-chimiques des matériaux solides.

L'objectif principal du travail de recherche réalisé dans ce mémoire est l'étude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des deux alliages semi-Heusler LiMgC et NaMgC qui se cristallisent dans la structure cubique à face centrée de type CI_b à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k et en utilisant l'approximation du gradient généralisé PBE-GGA.

Ce présent manuscrit est structuré comme suit :

- Dans le premier chapitre, il s'agit d'une recherche bibliographique approfondie sur les notions de magnétisme et ces différentes formes, les structures des alliages Heusler et leur type (full-Heusler X_2YZ et half-Heusler XYZ).
- Dans le deuxième chapitre, tout d'abord, on décrit la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les diverses approximations (LDA et GGA), ensuite nous expliquons la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) et le code WIEN2K.
- Dans le troisième chapitre nous présentons l'ensemble des résultats et les discussions trouvées pour les deux alliages étudiés.
- Enfin, nous avons terminé ce travail par une conclusion générale ou seront regroupés nos principaux résultats.

Référence

- [1] R.A.de Groot, F.M.Mueller, P.G.vanEngen, K.H.J.Buschow, New class of materials: half-metallic ferromagnets, *Physical Review Letters* 50(1983)2024–2027.
- [2] I. Galanakis, P.H.Dederichs, N.Papanikolaou, Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles, *Journal of Physics D: Applied Physics* 39(2006)765–775.

I.1. Introduction:

Entendons par le terme magnétisme l'ensemble des phénomènes qui se produisent au cœur et autour de matériaux aimantés quel que soit le type d'aimantation, naturelle ou le résultat d'un champ d'induction (électrique ou magnétique). Les applications du magnétisme sont nombreuses, de l'informatique à la médecine en passant par la physique des particules [1].

Par convention, le magnétisme est un phénomène quantique dont les effets s'observent à l'échelle macroscopique. C'est une propriété générale de la matière, mais elle ne se manifeste plus fort que dans certains matériaux qui s'appellent matériaux magnétiques. Les responsables de ce Phénomène sont les spins des électrons et, dans une faible mesure, leurs moments magnétiques orbitaux [2].

Au niveau de l'atome, chaque électron possède un petit moment magnétique. Naturellement, les électrons de moments magnétiques opposés ont tendance à se regrouper par paires, c à dire, à l'échelle macroscopique l'aimantation est nulle. Mais, si des électrons se retrouvent sans partenaires, leurs moments magnétiques s'additionnent. Ils produisent alors une aimantation globale du matériau. Les métaux de transition (fer, nickel, etc.) et les terres rares, sont les seuls éléments à porter un tel moment magnétique [1].

Les matériaux magnétiques se distinguent en deux grandes familles, l'une désordonnés et l'autre ordonnés [3].

La première famille des matériaux magnétiques non ordonnés correspond au magnétisme non coopératif, où l'énergie d'agitation thermique l'emporte sur l'énergie d'interaction d'échange qui dépend de l'ordre magnétique, ce qui implique, qu'ils ne présentent pas d'aimantation spontanée macroscopique. On trouve dans cette catégorie les diamagnétiques et les paramagnétiques [3]. Dans la famille des matériaux magnétiques ordonnés où du magnétisme coopératif, dont certaines substances présentent un arrangement magnétique spontané, même en l'absence d'un champ extérieur, les moments magnétiques atomiques sont arrangés d'une façon régulière en raison de l'existence d'une interaction d'origine électrostatique et de nature quantique : c'est l'interaction d'échange [3]. Cette classe inclut les ferromagnétiques, les antiferromagnétiques et les ferrimagnétiques.

I.2. Différentes formes de magnétisme :

Il y a plusieurs formes de magnétisme qui rendent compte notamment des conséquences statistiques des comportements individuels des systèmes atomiques à savoir, la contribution des moments magnétiques et le remplissage des sous-couches atomiques.

I.2.1. Diamagnétisme :

Le diamagnétisme se manifeste dans les substances ne comportant que des atomes non magnétiques. Il est dû à un mouvement orbital des électrons, provoqué par un champ magnétique appliqué. Les matériaux diamagnétiques sont caractérisés par une susceptibilité relative négative, de très faible amplitude de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} [4]. Leurs aimantation induite par le champ est très faible et opposée à ce dernier. Ils sont légèrement repoussés par un champ magnétique extérieur et leurs propriétés magnétiques ne sont pas conservées lorsque ce champ est supprimé [1]. Les matériaux magnétiques sont des solides ayant tous leurs électrons appariés et, par conséquent, pas de moment magnétique permanent par atome. En réalité, tout corps présente une réponse diamagnétique, cependant, ce dernier est souvent négligeable devant les autres formes de magnétisme. Le bismuth, le mercure le cuivre, l'argent et l'or sont des exemples de matériau diamagnétiques. Les gaz rares, certains métaux, la plupart des métalloïdes et un grand nombre de composés organiques sont aussi diamagnétiques. , Un très fort diamagnétisme existe dans les substances supraconductrices avec une susceptibilité égale a -1.

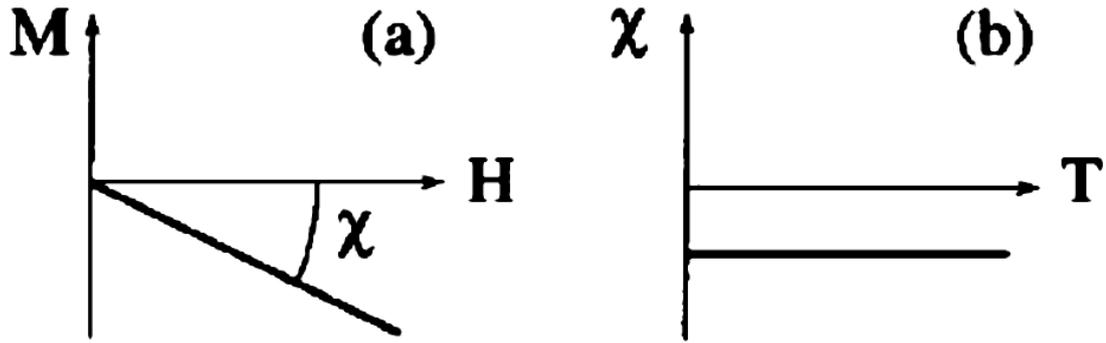


Figure I.1 : La variation de l'aimantation M sous l'effet du champ magnétique H (a), et la variation thermique de la susceptibilité magnétique χ (b) pour une substance diamagnétique [5].

I.2.2. Paramagnétisme :

Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui possèdent un moment magnétique nul en absence de champ appliqué. Le paramagnétisme provient de moments magnétiques permanents porté par tous ou une partie des atomes du matériau. Ces moments n'interagissent pas entre eux et peuvent s'orienter librement dans n'importe qu'elle direction. A température ambiante, l'agitation thermique entraine un arrangement désordonné des moments. Ces derniers se compensent mutuellement de telle façon que l'aimantation globale s'annule. Sous l'effet d'une excitation magnétique extérieur, les moments magnétiques s'alignent avec la direction du champ. Ainsi, les matériaux paramagnétiques acquièrent une aimantation dirigée dans le même sens que le champ d'excitation. Leur aimantation cesse dès que l'excitation magnétique s'annule. Ce type de matériau possède une susceptibilité relative positive mais celle-ci sera en générale assez faible avec des valeurs typiques comprises entre 10^{-6} et 10^{-4} .

Le paramagnétisme est habituellement sensible à la température. La susceptibilité relative suit la loi de Curie, c'est-à-dire qu'elle varie en raison inverse de la température absolue.

Le paramagnétisme domine le diamagnétisme dans les substances contenant des moments magnétiques permanents. L'aluminium, le manganèse et le tungstène sont des exemples de matériaux paramagnétiques.

Les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques lorsque leur température dépasse le point Curie propre sont aussi paramagnétiques.

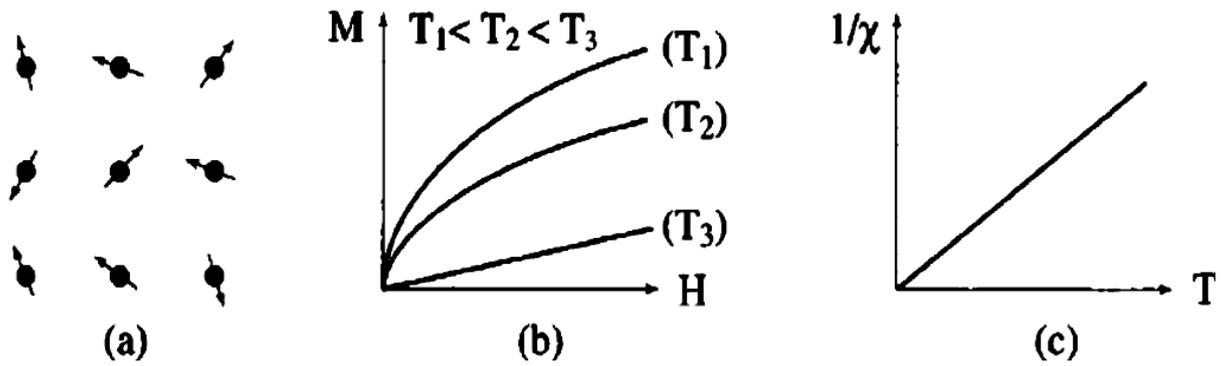


Figure I.2 : Paramagnétisme : (a) Un réseau de spins, (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué, (c) Variation thermique de $1/\chi$ [5].

I.2.3. Ferromagnétisme :

Dans un matériau ferromagnétique, les moments magnétiques interagissent entre eux et tendent à s'aligner parallèlement (la même direction) les uns par rapport aux autres. Cette interaction des moments entre eux est appelée interaction d'échange (couplage ferromagnétique). Le fer, le cobalt, le nickel et un certain nombre de leurs alliages sont ferromagnétiques. Quelques terres rares, et certains alliages de manganèse avec l'aluminium et le cuivre le sont aussi.

Leurs aimantation est forte au-dessous d'une température d'ordre appelé température de Curie ferromagnétique. Les matériaux ferromagnétiques possèdent quelques électrons non appariés et leurs atomes ont un moment magnétique net. Ils possèdent aussi une susceptibilité grande et positive et une aimantation spontanée même en absence du champ magnétique extérieur.

En absence de champ appliqué, les moments s'arrangent dans des géométries complexes appelées domaines magnétiques. Leurs fortes propriétés magnétiques sont dues à la présence de ces domaines.

Dans ces domaines, de grands nombres de moment d'atomes sont alignés parallèlement de sorte que la force magnétique dans ces domaines est élevée. Lorsqu'un matériau ferromagnétique n'est pas aimanté, les domaines sont presque aléatoirement organisés et le champ magnétique net est globalement nul. Lorsqu'une force

d'aimantation est appliquée, les domaines deviennent alignés pour produire un champ magnétique puissant.

Il est intéressant de noter que certains alliages dont les éléments ne sont pas eux-mêmes ferromagnétiques peuvent devenir ferromagnétiques (exemple les alliages Cu-Mn, Cu-Mn-Sn, Cu-Mn-Al dits alliages d'Heusler)[6].

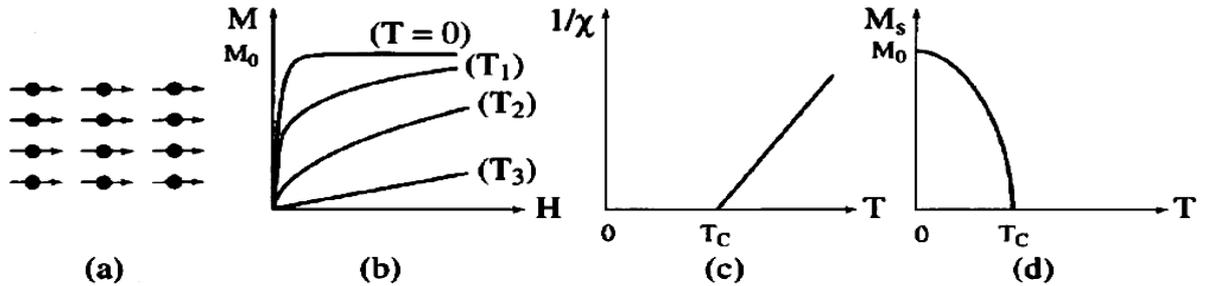


Figure I.3 : Ferromagnétisme : (a) Réseau de spins ; (b) Variation sous l'effet du champ de l'aimantation ($T_1 < T_c < T_2 < T_3$) ; (c) Variation thermique de $1/\chi$; (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée [5].

I.2.4. L'antiferromagnétisme :

Les matériaux antiferromagnétiques sont caractérisés par le fait que les moments magnétiques sont donnés antiparallèlement dans deux sous-réseaux cristallins, dont les aimantations se compensent, l'aimantation macroscopique résultante étant nulle [6]. Lorsque la température augmente, l'alignement des moments est perturbé par l'agitation thermique et la susceptibilité magnétique χ_m croît jusqu'à une Θ_N appelé température de Néel totalement nulle. Au-dessus de la température Néel, ces matériaux se comporte comme des paramagnétiques.

Les matériaux avec la température Néel basse (70...293)K sont utilisés pour la réalisation des circuits magnétiques avec réluctance élevée [1].

Les alliages FeMn et l'oxyde NiO sont des exemples de matériaux antiferromagnétiques.

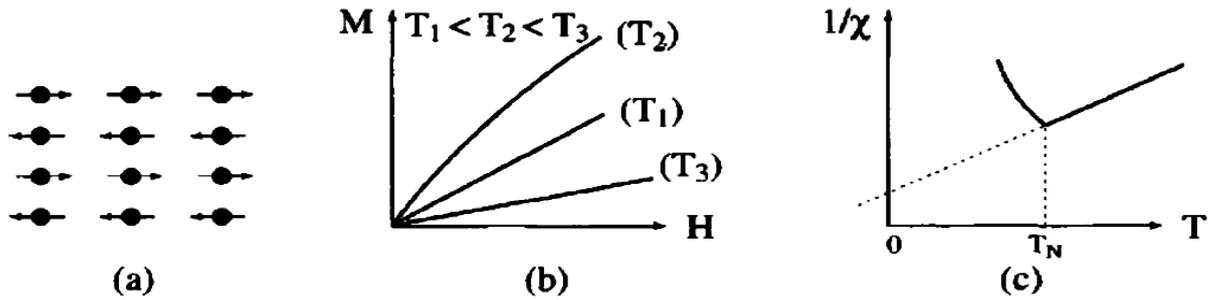


Figure I.4 : L'antiferromagnétisme : (a) Un réseau de spins ; (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (c) Variation thermique de $1/\chi$; (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée [5].

I.2.5. Ferrimagnétisme :

Le ferrimagnétisme est le magnétisme d'une classe d'oxydes connus sous le nom de ferrites. Dans leur structure on peut distinguer deux sous-réseaux cristallins A et B, possédant les moments magnétiques M_a et M_b antiparallèles mais n'ont pas la même valeur, provoquant une aimantation spontanée qui diminue par l'accroissement de la température [1]. Elles sont organisées comme les antiferromagnétiques, mais les aimantations des deux sous-réseaux ne se compensent pas exactement : il existe une aimantation résiduelle forte au-dessous de la température de Néel.

En comparaison avec la température de Curie, dans toutes les températures au-dessous de cette dernière, on a un comportement du ferromagnétique, mais toutes celles au-dessus, les moments magnétiques sont redistribués aléatoirement, ce qui réduit l'aimantation, ici nous trouvons un comportement paramagnétique.

Ces matériaux présentent une polarisation spontanée, même que le champ extérieur appliqué inexistant, ce dernier varie en fonction de la température spécifique. Qui s'appelle la température de Curie.

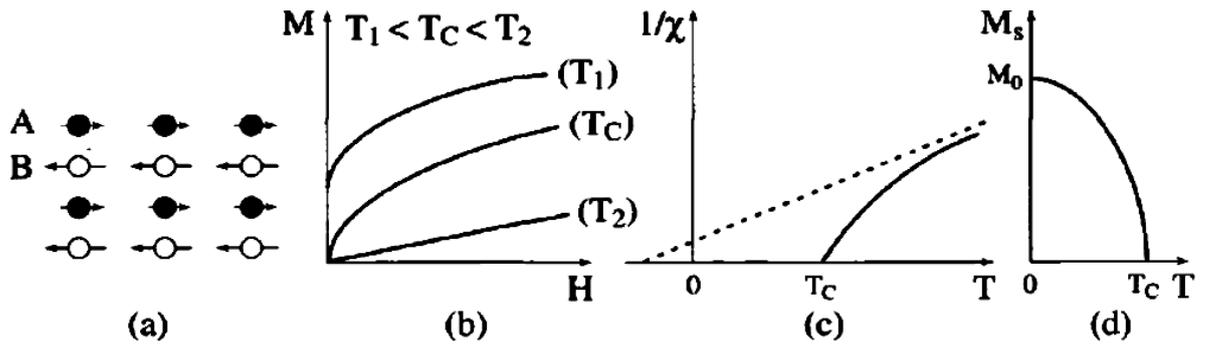


Figure I.5 : Le ferrimagnétisme : (a) Un réseau de spins ; (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (c) Variation thermique de $1/\chi$; (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée [5].

I.3. Alliages Heusler et semi-Heusler :

I.3.1. Découvert :

Le terme est nommé d'après l'ingénieur minier allemand Friedrich Heusler, qui étudia un tel alliage en 1903[7.8].

Cet alliage contenait du cuivre, du manganèse et de l'étain en proportion Cu_2MnSn . Ses propriétés magnétiques changent considérablement avec la température ou la composition [9]. L'alliage Cu_2MnSn est un composé magnétique, bien qu'aucun de ces éléments constitutifs Cu, Mn et Sn soient naturellement magnétiques par eux-mêmes [11.12]. Il a le comportement ferromagnétique et une température de curie élevée. En effet, leur particularité et leurs propriétés sont complètement différentes de ces éléments constituants. C'est la naissance d'une nouvelle classe des matériaux les plus passionnants. Il possède aussi une induction à saturation d'environ 8 000 gauss, c'est-à-dire plus que celle du nickel (6 100 gauss), mais moins que celle du fer (21 500 gauss).

Bradley et Rogers ont montré en 1934 par application des RX que la phase ferromagnétique à une structure parfaitement ordonnée de type L21 à température ambiante [10]. Cette famille de composé revient au premier plan en 1983.

L'alliage fondu a une température de solidus d'environ 910 °C. Refroidi en-dessous d'une certaine température, il cristallise dans un solide désordonné dans une structure cubique à faces centrées. En-dessous de 750 °C se forme une structure cubique formée par les atomes de cuivre dont le centre est occupé par les atomes de manganèse et d'aluminium de manière désordonnée [9,14]. Un refroidissement en-dessous de 610 °C provoque la transition vers la structure L21 avec la mise en ordre des atomes d'aluminium et de

manganèse sur leurs sous-réseaux [9,15]. Dans les alliages non stœchiométriques, cette température de mise en ordre décroît, et la gamme de températures de recuit pour lesquelles l'alliage ne forme pas de micro-précipités est plus réduite [9, 16,17].

Cette classe de matériaux est actuellement une grande collection avec plus de 1000 composés identifiés exhibe un très grand nombre de caractéristique magnétiques, connus sous le nom de composés ou alliages Heusler. Une première classe est constituée avec des matériaux ternaires semi-conducteurs ou métalliques avec une stœchiométrie de type 1:1:1 (connus sous le nom demi-Heusler "Half-Heusler") qui possède une bande interdite autour de niveau de Fermi dans le diagramme des bandes énergétique uniquement pour spin up ou pour spin down. Il y a beaucoup de recherches sur ce type de matériau car ils peuvent augmenter l'efficacité de dispositifs de la spintronique. Et une autre classe de type 2:1:1 (connus sous le nom "Full-Heusler") sous la formule chimique générale X_2YZ , ou les atomes X et Y sont les éléments de transition, tandis que Z est un semi-conducteur ou un métal non magnétique. [13]. Le nombre infini de composés qui peut être préparé par la combinaison avec presque tous les éléments du tableau périodique est illustré dans la figure suivante :

X_2YZ Heusler compounds

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

Figure I.6 : Tableau périodique des éléments. Les éléments X et X' en rouge, Y en bleu et Z en vert. Un grand nombre d'alliages Heusler est possible d'être formé par la combinaison des différents éléments indiqués au tableau [17].

I.3.2. Alliages Heusler :

X_2YZ est la formule générale des alliages Heusler. Généralement les métaux de transition sont X et Y, où l'élément de group III, IV, V dans le tableau périodique représente Z. Rarement, l'élément Y est remplacé par l'élément des terres rares ou par un métal alcalinoterreux [26].

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 [27]. 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 [28].

I.3.2.1. Structure cristalline :

Selon le groupe d'espace $Fm-3m$ (groupe d'espace N 225) les alliages Heusler de type X_2YZ se cristallisent avec Cu_2MnAl noté souvent (L21) comme prototype [27.28], 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 L21, se constitue de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, dont deux parmi eux sont occupés par l'atome X

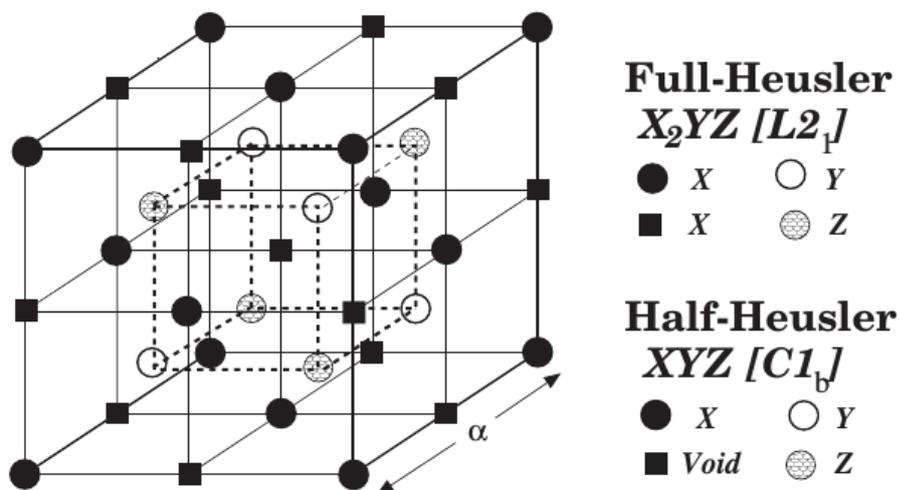


Figure I.7 : Structures $C1b$ et $L21$ adaptés par le demi-Heusler et Full Heusler [29].

I.3.3. Alliage semi Heusler :

La composition chimique de la forme XYZ concerne les alliages demi-Heusler qui peuvent être considérés en tant que composés formés de deux parties différentes, l'une est appelée covalente et l'autre ionique. Les atomes X et Y possèdent un caractère cationique différent, par contre Z est compris comme l'équivalent anionique [19].

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 terres rares. Alors qu'en fin de formule se trouve l'élément le plus électronégatif, celui-ci provient également d'un groupe principal mais de la seconde moitié de la classification périodique. Le LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn sont des exemples [20.21].

I.3.3. 1. Structure cristalline :

La famille de ce type se compose selon une stœchiométrie de 1 :1 :1 dont la formule est XYZ et cristallisent dans une structure cubique non- centrosymétrique (groupe d'espace N° 216, F-43m) connue sous la structure C1b, cette dernière, est l'équivalent d'un sous réseau ZnS avec les positions 4a et 4c, dont les sites octaédrique 4b sont occupés [22].

Ce type de structure semi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [23]. 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 structure telle que résumés dans le Tableau I.1.

Tableau I.1 : Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b.

Les atomes	X	Y	Z
1 ^{er} arrangement	4c	4a	4b
2 ^{eme} arrangement	4c	4b	4a
3 ^{eme} arrangement	4a	4c	4b

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

souvent , la structure C1b est détaillée par le prototype MgAgAs, mais la plupart des alliages demi-Heusler n'ont pas de coïncidence avec ce prototype, la majorité des alliages demi-Heusler contiennent deux éléments de transition, qui sont souvent cités dans la littérature par le prototype MgAgAs [24].

Il faut préciser que ce matériau MgAgAs cristallise en effet avec un ordre atomique autre que la plupart des autres composés demi-Heusler, de ce fait, une situation exceptionnelle se présente dans le prototype lui-même dont l'exemple MgCuSb [24.25].

En tant que relation générale, nous considérons que l'ordre atomique selon deux types I et II (voir le tableau I.1) est fréquemment observé. Dans MgAgAs, les atomes Ag et As forment un sous réseau covalent de type ZnS, tandis que Mg et Ag construisent une maille de type NaCl [25].

Même si MgAgAs est le prototype même de tous les composés semi-Heusler, il doit être précisé que ce matériau cristallise en fait avec un ordre atomique différent de la plupart des autres composés semi-Heusler [24].

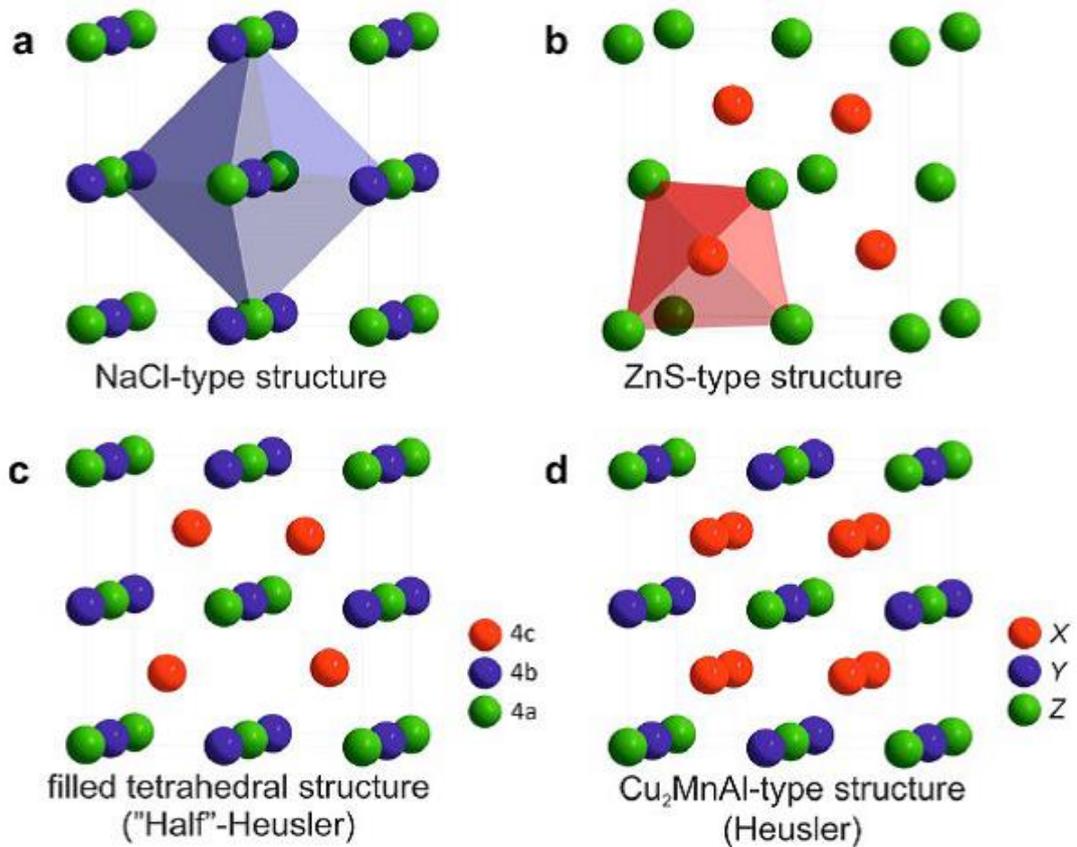


Figure 1.8 : (a) la structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d) [18].

I.4. Différents types de désordre :

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

La première phase : C1 groupe d'espace Fm-3m, où des atomes de même nature occupent les positions 4a et 4b. •

La deuxième phase : L21 groupe d'espace Fm-3m obtenue par un mélange entre les positions 4c et 4d. •

- La troisième phase : B2 groupe d'espace Pm-3m obtenue par un mélange supplémentaire des atomes sur les positions 4a et 4b.
- La quatrième phase : B32a groupe d'espace Fd-3m obtenue par un mélange entre les positions 4a, 4c d'une part, et 4b, 4d d'autre part.
- La cinquième phase : W groupe d'espace Im-3m, où les atomes sont de même nature chimique occupent toutes les positions de Wyckoff (4a, 4b, 4c et 4d).
- Les différents types de désordre atomique qui peuvent être observés pour :
 - La structure demi-Heusler : désordre de type CaF₂, désordre de type NaTl, désordre de type Cu₂MnAl, désordre de type CsCl, et désordre de type tungstène.
 - La structure Heusler sont : désordre de type CsCl, désordre de type BiF₃ de type désordre de type NaTl, et désordre de type tungstène

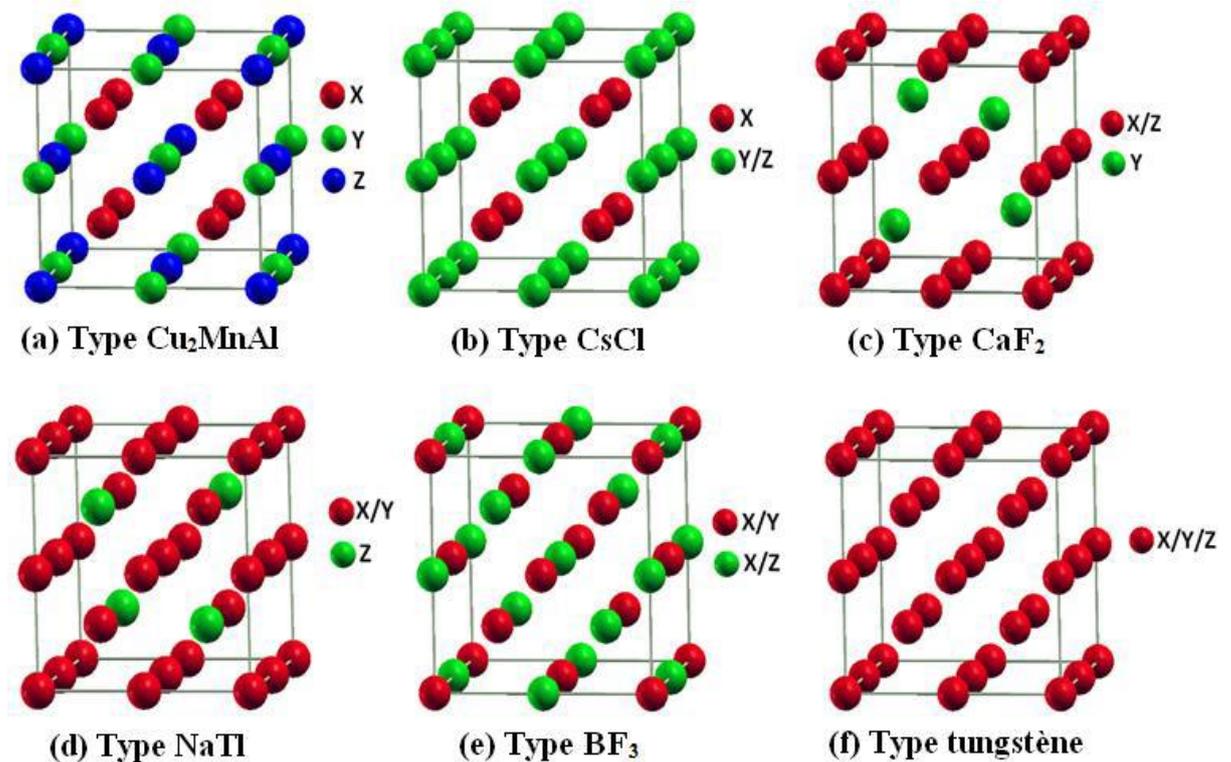


Figure I.9 : Les différents types de désordre pouvant survenir dans la structure (half/full) Heusler: (a) désordre de type Cu₂MnAl, (b) désordre de type CsCl, (c) désordre de type CaF₂, (d) désordre de type BF₃, (e) désordre de type NaTl et (f) désordre de type tungstène [5].

Bibliographie :

- [1] Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle .Hamri Bouabdallah. Investigation théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages heuslerTi₂VZ (Z=Ge, Sn,Pb)
- [2] <https://www.future-sciences.com>
- [3] N. Boukherroub, « Effet des conditions de broyage sur les propriétés structurales et magnétiques des nanomatériaux FeAl élaborés par mécano synthèse », Université M'Hamed Bougara- Boumerdes, Thèse (2015).
- [4] <http://www.garmanage.com>
- [5] Mlle BENAYED Souhila.Sujet :Étude des propriétés structurales et mécaniques de l'alliage Heusler quaternaire CoFeScP.Soutenu le : 25/05/2017
- [6] Projet de Fin d'Etudes Pour obtenir le diplôme de Master en PhysiQUE .Mlle BENAYED Souhila.Soutenu le : 25/05/2017
- [7] J. P. Teter, M. Wun-Fogle, A. E. Clark and K. Mahoney. J. of App. Phys 67, 5004 (1990).
- [8] A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska and K. Ullakko. App. Phys. Letters 80, 1746(2002).
- [9] M. Bouchard, thèse de doctorat, Imperial College London, 1970
- [10] A.J. Bradley and J.W. Rogers, « The Crystal Structure of the Heusler Alloys » vol. A144,numéro 852, 1934, p. 340–359
- [11] K. Burke, J. P. Perdew and M. Ernzerhof, J. Chem. Phys, 109, 3760 (1998).
- [12] J. P. Perdew, K. Burke and Y. Wang, Phys. Rev. B 54, 16533 (1996).
- [13] mémoire de master. Mlle benayed Souhila. 25/05/2017
- [14] Y.H.G. Nesterenko, I.A. Osipenko and S.A. Firstov, Fiz. Metal. Metalloved., vol. 27, 1969,p. 135
- [15] T. Ohoyama, P.J. Webster and K.C. Williams, J. Phys. D, vol.1, no7, 1968, p. 951
- [16] D.R.F. West and D.L. loyd Thomas, Journal of Industrial Metals, vol. 85, 1956, p. 97
- [17] G.B. Johnston and E.O. Hall, J. Phys. Chem. Solids, vol. 29, no2, 1968, p. 193-201
- [18] N Mott 1964 Adv. Phys. 13 325 .
- [19] H. ZENASNI, « Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler », Université de Tlemcen, Thèse (2013).

- [20] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, Z Naturforsch B 31 (1976) 1540.
- [21] P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, Solid State Sci 8 (2006) 560.
- [22] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer; 19 (1988) 75-184.
- [23] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer; 1988. 75-184.
- [24] P. Villars, L.D. Calvert. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. American Society of Metals; vol 1-3 (1991) 3258
- [25] H. Nowotny, W. Sibert, Z. Metallkunde 33 (1941) 391
- [26] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, Phys Rev B 68 (2003) 104330.
- [27] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, Phys Rev Lett 79 (1997) 1909.
- [28] M. Morcrette, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstrom, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, Electrochim Acta 52 (2007) 5339.
- [29] S. Brooks, J.M. Williams, Phys. Stat Sol A 32 (1975) 413

II.1.Introduction :

Toutes les informations que l'on peut obtenir sur un système constitué d'un ensemble de particules où il y a des interactions entre les charges positives et les charges négatives, sont contenues dans la fonction d'onde ψ de ce système car elle permet d'obtenir un paramètre fondamental du système qui est la densité. Cette fonction est obtenue par la résolution de l'équation de Schrödinger suivantes :

II.2. Equation de Schrödinger :

Le problème théorique fondamental de la physique des solides réside dans la compréhension de l'organisation intime de l'ensemble des particules élémentaires (les ions et les électrons) qui constitue les corps solides et qui sont à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

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

H : l'opérateur Hamiltonien du cristal,

ψ : la fonction d'onde du système,

E : son énergie propre.

L'opérateur Hamiltonien total du système à plusieurs corps contient à la fois les degrés de libertés « ioniques » et « électroniques » :

$$H_{tot} = T + V \quad (\text{II.2})$$

$$H_{tot} = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} \quad (\text{II.3})$$

Où T_n et T_e sont les opérateurs d'énergie cinétique associés aux noyaux et aux électrons qui s'expriment tout deux sous la forme de sommes de contributions individuelles.

V_{n-n} , l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux,

V_{e-n} , l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,

V_{e-e} , l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

Les opérateurs des énergies potentielles électron-noyau, noyau-noyau et électron-électron sont les sommes des interactions coulombiennes entre particules chargées.

La solution de l'équation avec H_{tot} conduit à la résolution d'un problème à N Corps.

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger écrite avec un Hamiltonien total n'est possible que pour les systèmes hydrogénéoides. L'une des solutions préconisée pour tous les autres cas (systèmes polyélectroniques) est le recours à des approximations appropriées et simplificatrices. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [1].

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer :

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Parmi ces approximations, celle de Born-Oppenheimer. Cette approximation a été publiée par Born-Oppenheimer en 1927 [1]. Suivant Born et Oppenheimer, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires [1]. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_{tot} = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \quad (\text{II. 4})$$

T_e : L'énergie cinétique des électrons.

V_{e-e} : L'énergie de répulsion entre les électrons.

V_{e-n} : L'énergie d'attraction noyau-électron.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

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

La résolution par Born-Oppenheimer peut se traduire par l'organigramme suivant :

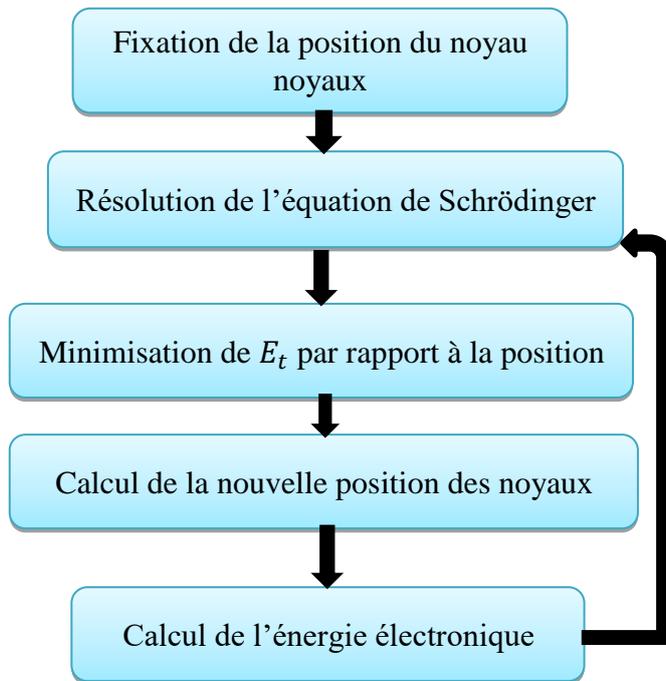


Figure II.1 : Mise en œuvre de l'algorithme de l'approximation de Born-Oppenheimer.

Cette approche considère que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux fixes est Ceci ne suffit pas de résoudre l'équation de Schrödinger à cause de la dépendance des mouvements des électrons et la présence des interactions (électron-électron) ; c'est pour cela, elle est couplée à l'approximation de Hartree [2].

Donc, le problème est totalement électronique et néglige les vibrations du réseau, ce qui donne à l'approximation le nom de « adiabatique ».

II.4. Approximation de Hartree (électrons libres) :

L'approximation de Hartree [3] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (\text{II.6})$$

La fonction d'onde électronique qui permet de résoudre ce Hamiltonien est constituée d'un produit mono-électronique, qui s'appelle produit de Hartree [3] (Hartree Product (HP)) :

$$\Psi^{HP}(x_1; x_2; \dots x_N) = |\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) \dots \varphi_k(x_N)| \quad (\text{II.7})$$

Il est donc impossible de transformer l'équation du problème à N corps en un ensemble d'équations indépendantes en utilisant cette approximation. Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui ne se soucie pas en considération les interactions entre les électrons et les états de spin. Un grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique [6]. Elle a quatre conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale Ve-e du système électronique est surestimée.
- Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
- Chaque électron ressent sa propre charge.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait un échange de deux électrons [4]. Cette dernière conséquence étant plus grave, l'approximation de «Hartree-Fock » [5] prend en compte le spin pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

II.5. Approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree ne présente pas encore une solution de l'équation de Schrödinger. En effet, pour que le système décrit soit physiquement acceptable, les électrons doivent obéir au principe d'exclusion de Pauli (antisymétrique) c-à-d que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit entraîner l'apparition d'un signe négatif :

$$\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1) \quad (\text{II.8})$$

D'abord, on cherche une solution approximative pour l'équation de Schrödinger électronique [20].

Hartree et Fock ont montré que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater [4] de N fonction φ_i .

$$\Psi^S(x_1; x_2; \dots x_N) = |\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) \dots \varphi_k(x_N) \rangle \quad (\text{II.9})$$

$$\varphi(r_i) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(r_1) & \cdots & \varphi_1(r_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ n(r_1) & \cdots & \varphi_n(r_n) \end{bmatrix} \quad (\text{II.10})$$

La minimisation de l'énergie de l'Hamiltonien (II.3) par rapport à la variation des φ_i nous donne un autre Hamiltonien effectif :

$$\begin{aligned} & \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + e^2 \sum_j \frac{|\varphi_j(r_j)|^2}{|r_i - r_j|} dr_j - e^2 \sum_a \frac{Z_a}{|r_i - R_a|} \right] \varphi_i(r_i) \\ & - e^2 \sum_j \frac{\varphi_i^*(r_i)\varphi_j(r_i)\varphi_i(r_a)}{|r_i - r_j|} dr_j \\ & = \varepsilon \varphi_i(r_i) \end{aligned} \quad (\text{II.11})$$

Le dernier terme est appelé le terme d'échange, il est le résultat direct de la fonction d'onde antisymétrique et aussi de l'interaction coulombienne dans l'Hamiltonien.

Bien que le terme d'échange de cette approximation ignore la corrélation qui existe entre les électrons, l'inclusion de cette corrélation est faite par la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité :

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT (en anglais Density Functional Theory) [7, 8, 9, 10] est devenue, au fil des dernières décennies, un outil théorique très important parmi les méthodes utilisées pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques pour les systèmes complexes, en particulier les systèmes contenant un grand nombre d'électrons [8, 9]. La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps et comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise uniquement la densité électronique en tant qu'une fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme dans le cas des deux méthodes de Hartree et de Hartree-Fock. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas[23] et Enrico Fermi[24, 25, 26]. Elle est basée sur le postulat référencé à la fin des années 1920.

Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant à ce dernier une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique restait toujours inexistant dans cette nouvelle approche.

Cependant, il doit attendre le milieu des années 1960 où les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham sont établies le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. En 1998, Walter Kohn fut récompensé du prix Nobel de Chimie pour « son développement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ».

L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Donc la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables ; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant que mathématiquement que conceptuellement.

La DFT nous permet de résoudre l'équation de Schrödinger à N corps en ne faisant intervenir que l'observable $\rho(r)$ définie dans l'espace physique R^3 qui se substitue à un espace de configurations à $3N$ variables dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock).

II.6.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn. Au début, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$:

$$E=E[\rho(r)] \quad (\text{II.12})$$

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité. Hohenberg et Kohn [11] ont montrés que la vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie :

$$E(\rho_0)=\min E(\rho) \quad (\text{II.13})$$

Pour les systèmes magnétiques, la notion de spin polarisé est introduite au niveau de la forme totale de l'énergie. Donc, elle devient une fonctionnelle des deux densités du spin de l'électron (haut et bas).

$$E(\rho) = E(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \quad (\text{II.14})$$

L'énergie totale pour un solide est donné par :

$$E(\rho) = T(\rho) + \int V_{ext} dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')dr'}{|r-r'|} + E_{xc}(\rho) \quad (\text{II.15})$$

$$E(\rho) = T(\rho) + E_{Ne}(\rho) + E_{ee}(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (\text{II.16})$$

Avec :

V_{ext} : Le potentiel crée par les noyaux.

$E_{Ne}(\rho)$: L'énergie d'attraction électron-noyau.

$T(\rho)$: L'énergie cinétique des électrons.

$E_{ee}(\rho)$: L'énergie de répulsion des électrons.

$E_{xc}(\rho)$: Énergie d'échange-corrélation dont l'expression exacte n'est pas connue.

II.6.2. Fonctionnelle d'échange et de corrélation

La résolution des équations de Kohn et Sham n'est possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation. Les approximations les plus utilisées sont :

L'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

II.7.2.A. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA) [13-14] consiste à traiter un système inhomogène, comme localement homogène (gaz uniforme d'électrons en interaction où ρ est constante); par suite l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un point r , négligeant toute influence de l'inhomogénéité du système (on considère que la densité varie très lentement).

Elle s'exprime en fonction de l'énergie d'échange et de corrélation par particule ϵ_{xc} :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r)\epsilon_{xc}[\rho(r)]d^3r \quad (\text{II.17})$$

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

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (\text{II.18})$$

Où :

ϵ_x est l'énergie d'échange et ϵ_c est l'énergie de corrélation.

Pour un système de spin polarisé l'équation (II.17) devient :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] d^3r \quad (\text{II.19})$$

Il existe plusieurs formes pour le terme d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons homogène, entre autre celles de Kohn et Sham [12], Wigner [15], Ceperly et Alder [16], Perdew et Wang [17] Hedin et Lundqvist [18].

II.6.2.B. Approximation du gradient généralisé GGA :

Les difficultés rencontrées avec la LDA nécessitent la recherche d'une autre approximation, cette approximation est celle du gradient généralisé GGA [19].

Dans cette approximation l'énergie d'échange et de corrélation dépend à la fois de la densité et de son gradient et elle s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA} = \int f[\rho(r), \nabla\rho] d^3r \quad (\text{II.20})$$

Pour un système de spin polarisé l'équation (II.20) devient :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int f[\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla\rho \uparrow, \nabla\rho \downarrow] d^3r \quad (\text{II.21})$$

La GGA est donnée pour différentes paramétrisations parmi elles, celle de Perdew et ses collaborateurs [21,22].

II.6.3. Résolution des équations de Kohn-Sham :

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait d'une manière auto cohérente (self consistent), c'est-à-dire, on commence par construire une densité de charge de départ, trouver le potentiel, résoudre les équations de Kohn-Sham, mixer la charge obtenue et la charge de départ pour construire une nouvelle charge.

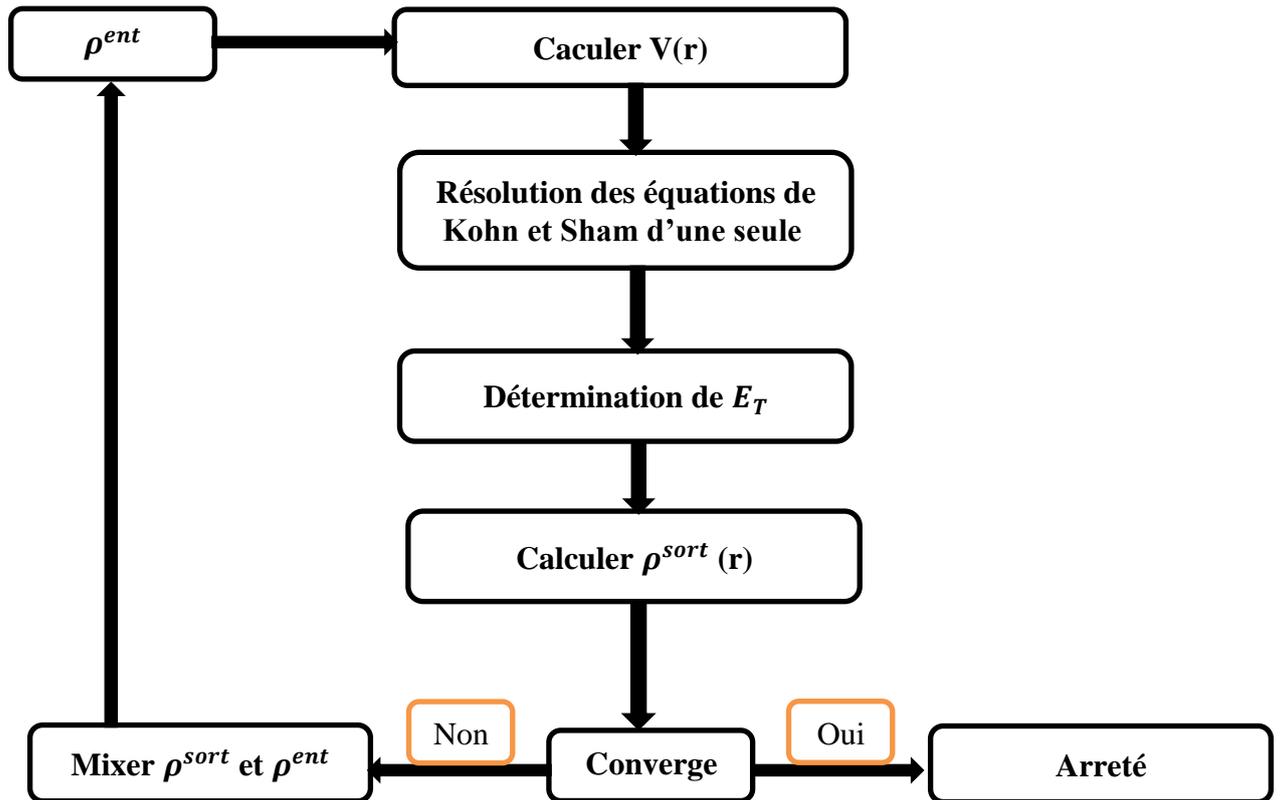


Figure II.2 : Cycle des calculs SCF pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

II.7. Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) :

II.7.1. Introduction :

Il y a plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont regroupé en trois principaux types, ce qui nécessite des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux. •
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitant à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales. •
- Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales. •

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut

citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [40,41], utilisables, par exemple, pour les bandes d des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [41,42] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère s-p des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [2] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [43,44] applicables à une plus grande variété de matériaux.
- Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [45] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales Muffin-Tinlinéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul

II.7.2. Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) :

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r}, & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r), & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.22})$$

où R_α est le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm}

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

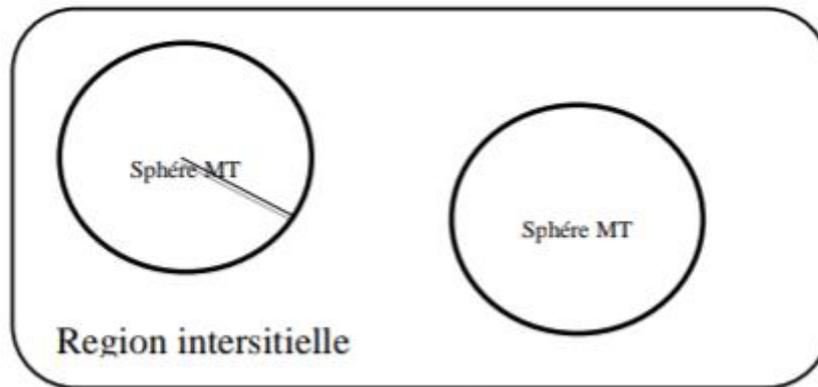


Figure II.3: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.23})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [19] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_2}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_1}{dr^2} \quad (\text{II.24})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2

II.7.3. Amélioration méthode FP-LAPW :

Le but de la méthode FP-LAPW est de trouver des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [30]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E_l au voisinage du centre des bandes. Mais, ce n'est pas toujours possible, et il y a de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [46,47] et les éléments des métaux de transition [48]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation : L'usage des fenêtres d'énergie multiple et l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.8. Code WIEN2k :

Le code Wien est une implémentation de la méthode LAPW (FP-LAPW) ; ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs [28] , il est utilisée dans de nombreuses applications , telles que le gradient du champ électrique[29,30], les systèmes supraconducteurs à haute température [31], les minéraux [27], les surfaces des métaux de transition[32] , les oxydes non ferromagnétiques[33] et les molécules [34]. Des versions du code WIEN original ont été développées sous UNIX, qui se sont appelés WIEN93, WIEN95 et le WIEN97. Maintenant une nouvelle version, WIEN2k est disponible, qui est basé sur un ensemble alternatif de base.

Ceci permet une amélioration significative, particulièrement en termes de vitesse, universalité, facilité d'emploi et nouveaux dispositifs. WIEN2k est écrit en Fortran 90 et exige le système d' exploitation UNIX ; puisque les programmes sont liés ensemble par l'intermédiaire des scripts de C-Shell. Dans le code WIEN2k le calcul se fait en trois étapes :

II.8.1. L'initialisation :

Cette étape est faite pour la préparation du cycle SCF ; au coure de cette étape on exécute une série des programmes :

- nn: donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon de la sphère muffin tin. •
- LSTART: est un code atomique relativiste de LSDA à l' origine écrit par Desclaux [35.36] et modifié pour le but actuel. •
- SYMMETRY : génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale. •
- KGEN : Ce programme produit de la k-maille dans la zone irréductible de la zone de Brillouin (IBZ) sur une grille de point spéciale, qui peut être employée dans un arrangement modifié d'intégration tétraèdre [36]. •
- DSTART : Ce programme produit une première densité de charge cristalline (case.clmsum) par une superposition des densités atomiques (case.rsp) produites avec le lstart. •

II.8.2. Calcul SCF :

LAPW0 : lapw0 calcule le potentiel V_{tot} comme somme du potentiel coulombien V_c et le potentiel V_{xc} d'échanger-corrélation ; en utilisant toute la densité électronique (de spin) comme entrée.

LAPW1 : produit des valeurs propres et des vecteurs propres, il installe la matrice Hamiltonienne et la matrice de chevauchement [37], et trouve valeurs propres et les vecteurs propres de diagonalisation qui sont écrits dans case.vector, Sans compter que l'ensemble standard de base de LAPW, aussi la méthode d'APW+lo [38,39] est soutenu et les ensembles de base peuvent être mélangés pour l'efficacité maximale.

LAPW2 : calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres, il utilise case.energy et case.vector et calcule E_F .

LCORE : calcule les états de cœur et les densités.

MIXER : mélange les densités de valence et du cœur pour produire une nouvelle densité.

II.8.3. Utilisation des tâches pour le calcul des propriétés :

SPAGHETTI : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

TETRA : calcule la densité d'état DOS et LDOS (densité d'états locale).

OPTIMISE : détermine l'énergie totale en fonction du volume, utilisée dans le calcul des paramètres du réseau, en utilisant l'équation d'état.

OPTIC : calcule les propriétés optiques.

XSPEC : calcule et désigne les spectres d'absorption et émission des rayons X

La plus importante étape dans le calcul est l'initialisation. Un bon calcul qui donne un bon résultat nécessite un choix judicieux des paramètres de calcul ($R_{\text{mt}} \times k_{\text{max}}$, G_{max} et N_{kpt}). Ces paramètres jouent un rôle important dans le calcul notamment dans la précision et le temps de calcul [49].

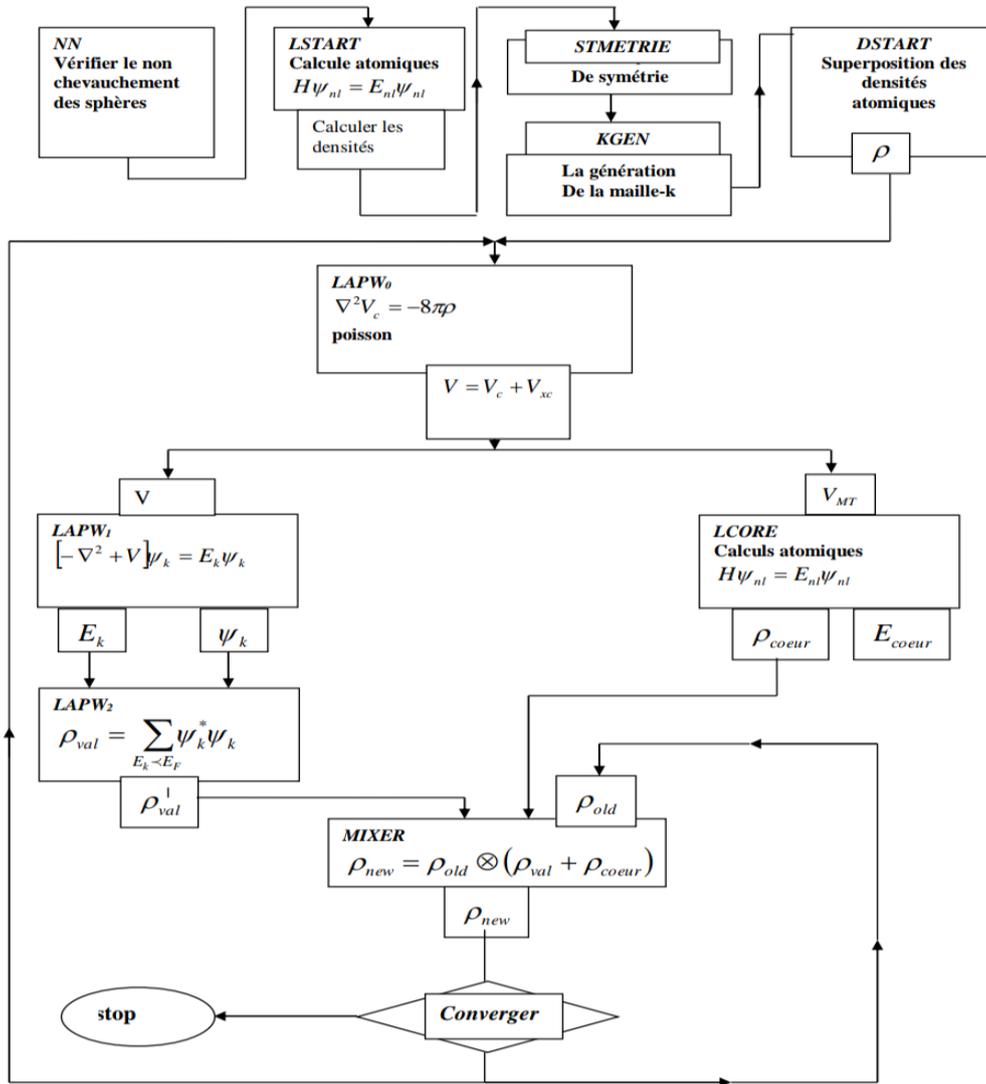


Figure II.4 : Structure du programme Wien2k.

Bibliographie :

- [1] M. Born and R. Oppenheimer, Ann. Phys. (Leipzig), 84, 457 (1927).
- [2] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937)
- [3] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc, 24, 89 (1928).
- [4] M. MA, 1984. G. Silk : Ultrasonic transducers for nondestructive testing. Adam Hilger Ltd., Accord,
- [5] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930)..
- [6] Samir Matar, Approches Monoélectronique, Institut de chimie de matière condensée du Bordeaux (14 sep 2004).
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864.
- [8] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [9] R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [10] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 1253-1266
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B, 136, 864 (1964)
- [12] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [13] K. Schwarz and P. Blaha : Lecture Notes in Chemistry 67, 139 (1996).
- [14] R.M. Dreizler and J. da Providencia, Density Functional Methods in Physics (Plenum, New York) (1985).
- [15] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
- [16] D.M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [17] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [18] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [19] Johnson (Amsterdam: Elsevier) p 163 . J S Moodera and R H Meservey 2004 Spinpolarized tunnelling Magnetoelectronics ed M
- [20] Walter Kohn, Electronic Structure of Matter, Wave functions and Density Functionals, Nobel Lecture (January 28, 1999).
- [21] J.P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [22] P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [23] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, 376 (1930)

- [24] E. Fermi, *Z. Phys.*, 48, 73 (1928).
- [25] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30: 5390, 1944.
- [26] E. Schrödinger, "The Energy-impulse Hypothesis of Material Waves", *Ann. Phys. (Leipzig)* 82 : 265, 1927.
- [27] C.M. Fang, G.A. de Wjjs, R.A. de Groot, *J Appl Phys* 91 (2002) 8340.
- [28] J.P. Desclaux, 1975 *Comp. Phys. Commun.* 9, 31 .
- [29] P.E. Blöchl., O. Jepsen. and O.K. Andersen 1994, *Phys. Rev B* 49, 16223.
- [30] D.D. Koelling and G.O. Arbman 1975 *J. Phys. F : Met. Phys.* 5, 2041.
- [31] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt and L. Nordström 2001, *Phys. Rev. B* 64, 195134.
- [32] A. Delin, O. Eriksson, B. Johansson, S. Auluck, J.M. Wills, *Phys. Rev. B* 60, 14105 (1999) .
- [33] T. Gasche, M.S.S. Brooks, B. Johansson, *Phys. Rev. B* 53, 296 (1996) .
- [34] D.J. Singh, *Plane Waves, Pseudopotential and the LAPW Method* (Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 1994) .
- [35] J.M.D. Coey, M. Venkatesan, M.A. Bari, *Lecture Notes in Physics*, edited by C. Berthier, L.P. Levy, G. Martinez (Springer-Verlag, Heidelberg, 2002), Vol. 595, pp.377–396 .
- [36] K.J. Kim, S.J. Lee, J.M. Park, *J. Magn. Magn. Mater.* 241, 6 (2002).
- [37] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th edn. (Wiley, New York, 1986) .
- [38] *Landolt Bornstein New Series, Group III* (Berlin: Springer, 1971), Vol. 6 .
- [39] R.A. de Groot, F.M. Muller, P.G. Van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50, 2024 (1983) .
- [40] F. Bloch, *Z. Phys.* 52, 555 (1928).
- [41] J. C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », 2, 8 (1965).
- [42] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, 1169 (1940).
- [43] J. Korryng, *Physica*, 13, 392 (1947).
- [44] F. S. Ham and B. Segall, *Phys. Rev.*, 124, 1786 (1961).
- [45] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [46] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44, 7451 (1991).
- [47] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42, 8858 (1990).
- [48] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 46, 5849 (1992).

[49]Thèse Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat. Amel Meziani.
Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés
fluoro-pérovskites CsCdF_3 et KZnF_3 .2012

III.1. Introduction :

Le but de ce chapitre est la détermination de certaines propriétés physiques des composées semi-Heusler LiMgC et NaMgC. Nous sommes tout d'abord intéressées au calcul de leurs propriétés structurales à l'équilibre : paramètres de réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 et le volume V_0 . Ensuite, nous avons étudiée les propriétés électroniques : les bandes énergétiques et les densités d'états électroniques et les propriétés magnétiques en utilisant la méthode (FP-LAPW) [1], associée à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2.3], implémenté dans le code Wien2k [4].

III.2. Détails de calcul :

Dans ce travail, les calculs de premiers principes sont effectués par la méthode ab-initio des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FP-LAPW [5] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code WIEN2k [4]. Dans la méthode FP-LAPW, la cellule unitaire est divisé en deux régions : les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (sphères Muffin-tin) de rayon RMT et la région interstitielle située entre les sphères.

Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA) [3]. Nous avons utilisé l'approximation GGA-PBE tel que développé par (Perdew, Burk et Ernzerhof) [6].

Les fonctions d'ondes, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales autour des sites atomiques. C'est-à-dire, à l'intérieur des sphères Muffin-tin avec un rayon de coupure $l_{max}=10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure $RMT*k_{max}$ (ou RMT est le plus petit rayon de la sphère Muffin-Tin (k_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres). La norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charge est $GMAX=(14 \text{ Ryd})^{1/2}$.

Les valeurs des rayons RMT sont choisies d'une manière appropriée pour éviter le chevauchement des sphères Muffin-tin et pour assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère Muffin-tin. Les valeurs des rayons RMT des différents sites atomiques donnés en unités atomiques (u.a) sont regroupées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : RMT des différents sites atomiques en unité du rayon de Bohr (u.a).

Matériaux	RMT (u.a) du premier atome Li (Na)	RMT (u.a) de la deuxième atome Mg	RMT (u.a) de la troisième atome C
LiMgC	1.97	2.17	1.97
NaMgC	2.31	1.98	2.09

Dans nos calculs, l'énergie qui sépare les états de valence et ceux du cœur a été prise égale à -6 Ry. Le tableau (III.2) nous donne une indication sur la configuration électronique de chacun des éléments Li, Na, Mg et C constituant les deux composés LiMgC et NaMgC.

Tableau III.2 : Configuration électronique des éléments Li, Na, Mg et C constituant les alliages semi-Heusler LiMgC (X=Li et Na).

A atomique	Atome	Configuration électronique
11	Sodium (Na)	[Na] Ξ [Ne] $3s^1 3p^0 3d^0$
3	Lithium (Li)	[Li] Ξ [Li] $2s^1 2p^0 3d^0$
12	Magnésium (Mg)	[Mg] Ξ [Ne] $3s^2 3p^0 3d^0$
6	Carbone (C)	[C] Ξ [C] $2s^2 2p^2 3d^0$

En outre, les calculs spin polarisés sont réalisés avec deux différentes densités de spin haut et de spin bas, ce qui implique la résolution de deux séries d'équations de Kohn-Sham [7] d'une particule simple de façon auto-cohérente. Le processus d'itération est répété jusqu'à ce que l'énergie totale soit stable à 10^{-4} Ry et avec un critère de convergence sur la charge de l'ordre de 10^{-4} e.

III.3. Test de convergence:

La première étape dans un calcul de type ab-initio consiste à préciser les valeurs de certains paramètres importants qui influent sur le temps et l'exactitude du calcul auto-

cohérent. Avant la détermination des différentes propriétés citées précédemment, nous avons effectué plusieurs tests de convergence sur deux paramètres numériques essentiels qui gouvernent la précision de la méthode FP-LAPW pour une large gamme des systèmes semi-Heusler XMgC (X=Li et Na) :

Premièrement, nous avons calculé la variation de l'énergie totale pour les deux matériaux en fonction de nombre des points spéciaux k (nkpt) présent en compte dans l'intégration à travers la première zone de Brillouin (**Figure III.1**). on voit clairement que pour les faibles valeurs des points k, l'énergie du système varie fortement. En revanche, au-delà de la valeur nkpt = 47 l'énergie totale devient quasi constante. Cela veut dire cette valeur de l'échantionage de la zone irréductible de Brillouin qui correspond à $10 \times 10 \times 10$ (1000) points k dans la première zone de Brillouin représente la valeur optimisée et donne une bonne convergence.

Deuxièmement, nous avons calculé l'énergie totale en fonction du paramètre RMT*Kmax qui contrôle la taille de la base d'onde plane utilisée dans le calcul, de ce fait, il est important de faire un bon choix de ce dernier. Les résultats obtenus sont illustrée sur la **Figure III.2**. On constate qu'à partir de RMT*Kmax=8, l'énergie totale se stabilise.

Les paramètres obtenus (k-points =1000 et RMT*Kmax=8) sont utilisée dans tous nos calculs.

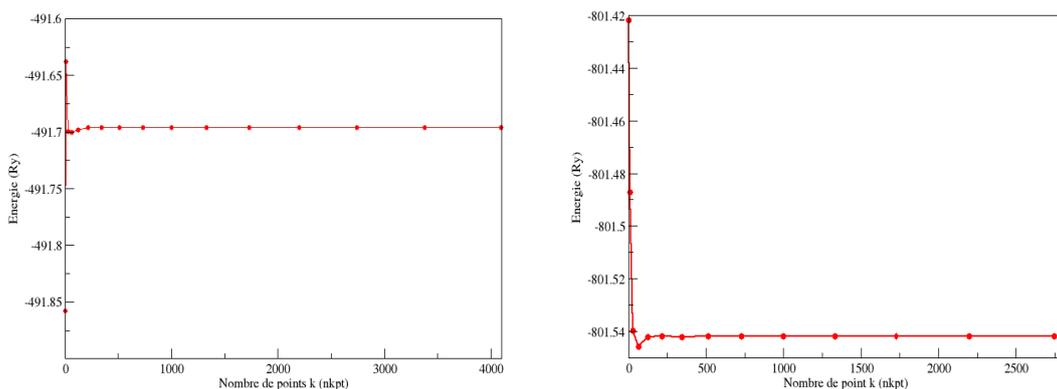


Figure III.1 : Test de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de points k pour LiMgC et NaMgC.

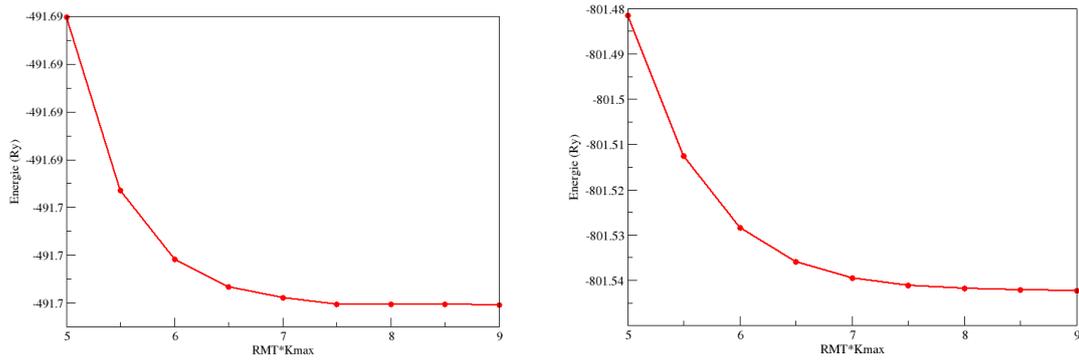


Figure III.2 : Test de convergence de l'énergie totale La variation de l'énergie totale en fonction en fonction du paramètre RMT*Kmax k pour LiMgC et NaMgC.

III.4. Propriétés structurales :

Notre étude a porté sur la recherche des propriétés structurales, électroniques et magnétique des alliages semi-Heusler LiMgC et NaMgC. Toutes les propriétés physiques sont en effet corrélées de manière directe aux propriétés électroniques, et ces dernières sont liées étroitement aux propriétés structurales. L'optimisation structurale consiste à déterminer l'état fondamental. Donc, après avoir déterminé RMT*kmax et le nombre de points k (nkpt) qui donnent la meilleure convergence possible de l'énergie totale, on les utilise pour calculer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre de la maille élémentaire $a=5.292 \text{ \AA}$ et $a=5.724 \text{ \AA}$ [11] pour LiMgC et NaMgC respectivement. Les résultats obtenus de l'énergie totale en fonction du volume sont ensuite ajustés a une équation d'état semi empirique, dans le présent travail nous avons utilisé l'équation de Birch Muringhan [8] donnée par :

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

Ou E_0 et V_0 sont respectivement l'énergie totale et le volume d'équilibre à pression et température nulles.

Le module de compressibilité est déterminé par l'équation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

Les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre statiques tel que la constante du réseau à l'équilibre a_0 , le module de compressibilité à pression nulle B et la dérivée

du module de compression par rapport à la pression B' sont ensuite calculées en utilisant l'approximation PBE-GGA à partir du volume V_0 de l'état fondamental qui donne le minimum d'énergie à l'équilibre (c.-à-d. le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$).

Ces calculs théoriques nécessitent une parfaite connaissance des différents paramètres de la structure cristallographique que sont le paramètre du réseau et les positions atomiques des atomes au sein de la maille cristalline élémentaire.

III.4.1. Structure cristalline des alliages semi-Heusler XMgC (X=Li et Na) :

L'objectif de cette partie de notre travail est la détermination de la structure et la phase la plus stable des deux alliages semi-Heusler de la forme XYZ, en fixant le YZ par (MgC) est en modifiant le X par (Li et Na). Comme nous avons expliqué au paravent, l'étude des propriétés structurales d'un matériau présente un intérêt majeur, car elle permet de recueillir plus d'informations sur leurs propriétés du point de vue microscopique, en obtenant ces informations (paramètre d'équilibre), cela nous permet de prédire la phase la plus stable du matériau à étudier à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre et comprendre d'autres propriétés physiques (électroniques, magnétiques, optique....).

Dans le passé, les composés Heusler sont souvent été compris comme des alliages Intermetalliques, bien que la description en tant que composé intermetallique est plus approprié en raison de leur ordre atomique caractéristique [9]. Les alliages semi-Heusler XYZ peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère ionique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique. Le choix de position atomique pour les éléments X, Y et Z ne peut pas être directement dérivé de cette nomenclature parce que souvent de mauvaises positions utilisés dans les modèles théoriques mènent à de mauvais résultats [9].

Les Alliages semi-Heusler de type XMgC (X=Li et Na) cristallisent dans la structure cubique de type MgAgAs (groupe d'espace numéro 216 : F43-m) de composition 1: 1: 1. Ce type de structure semi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous réseaux cubique à faces centrées (cfc), chacun d'eux est occupée par les atomes Li(Na), Mg et C. En général, il existe six façons pour répartir les atomes Li(Na), Mg et C sur les trois sous-réseaux. Pour des raisons de symétrie, l'échange d'atomes en r1 et

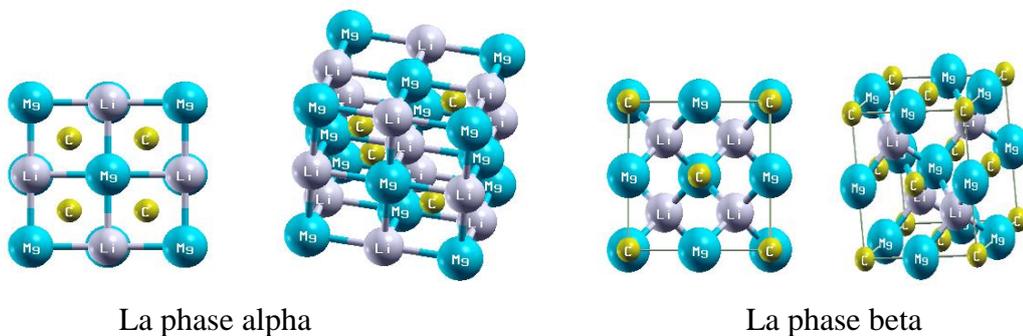
r2 donne une structure équivalente. Par conséquent, en interchangeant les positions des atomes dans la structure cubique (C1b), seules trois phases (α , β et γ) sont formées. C'est-à-dire que les atomes Li(Na), Mg, C sont disposés à différentes positions (r_1 , r_2 , r_3), (r_3 , r_1 , r_2) et (r_2 , r_3 , r_1) respectivement. Tel que $r_1(1/2, 1/2, 1/2)$ $r_2(0, 0, 0)$ et $r_3(1/4, 1/4, 1/4)$. Certaines études expérimentales montrent que la structure des composés semi-Heusler XYZ dépend du désordre atomique. Il est donc nécessaire de rechercher les composés XYZ dans les trois arrangements possibles [10].

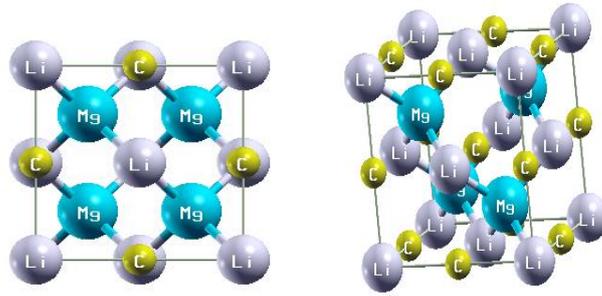
Comme le choix des positions atomiques des éléments Li(Na), Mg et C peuvent influencer les résultats théoriques obtenus. Nous avons donc étudié les trois phases possibles α , β et γ dont les positions atomiques occupées qui correspond respectivement aux éléments Li(Na), Mg et C sont listées dans le **tableau III.3**

Tableau III.3 : Positions atomiques des éléments Li(Na), Mg et C pour les trois phases possibles α , β et γ de l'alliage semi – Heusler XMgC (X = Li et Na)

L'alliage XMgC (X=Li et Na)	La position du X Li(Na)	La position du Mg	La position du C
La phase alpha	$1/2, 1/2, 1/2$	0, 0, 0	$1/4, 1/4, 1/4$
La phase beta	$1/4, 1/4, 1/4$	$1/2, 1/2, 1/2$	0, 0, 0
La phase gamma	0, 0, 0	$1/4, 1/4, 1/4$	$1/2, 1/2, 1/2$

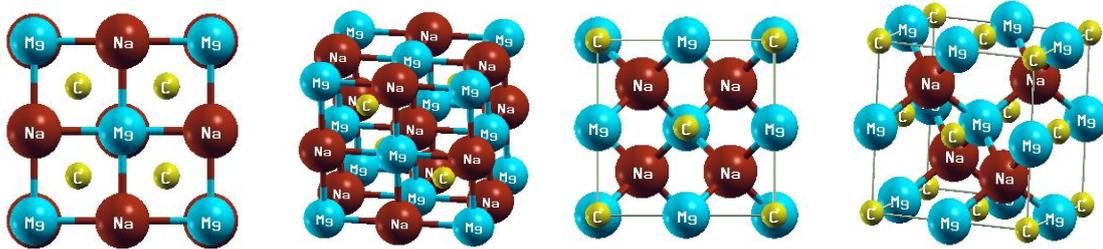
Les structures cristallines des deux alliages semi-Heusler LiMgC et NaMgC pour les trois phases α , β et γ sont représentées sur les figures III.3 et III.4 respectivement.





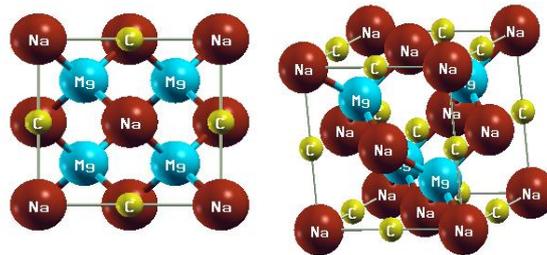
La phase gamma

Figure III.3 : Structures cristallines de l'alliage semi-Heusler LiMgC pour les trois phases α , β et γ .



La phase alpha

La phase beta



La phase gamma

Figure III.4 : Représentations de la structure cristalline de l'alliage NaMgC dans les trois phases α , β et γ

Après avoir insérer les données nécessaires pour l'initialisation des calculs avec Le code ab-initio Wien2k utilisé dans le présent travail à savoir : le non du composé, le groupe d'espace, les positions atomiques adéquate pour chaque phase donnée, les valeurs de nkpt et RMT*kmax choisit, le paramètre de la maille élémentaire [11 .12] et les rayons Muffin-Tin RMT. Nous avons effectuée plusieurs calculs auto-cohérent (self-consistent scf) afin d'optimisé l'énergie totale des composées XMgC (X=Li et Na) en fonction du volume dans les trois phases cubiques (alpha, beta et gamma) de la structure de type demi-Heusler. Les résultats obtenus via le fit de l'équation d'état de Birch-Murnaghan (EOS) [8] pour chaque phase.

Les courbes montrant l'évolution de l'énergie totale du système en fonction du volume Obtenue par l'approximation PBE-GGA dans les trois phases α , β et γ pour les

deux alliages semi-Heusler LiMgC et NaMgC sont représentées sur les *figures III.5* et *III.6* respectivement.

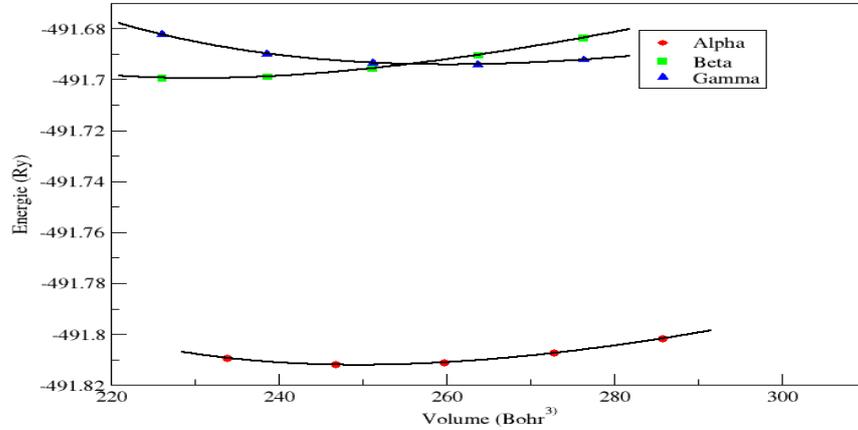


Figure III.5 : Energies totales calculées pour l'alliage LiMgC dans les trois phases en fonction du volume de la maille élémentaire.

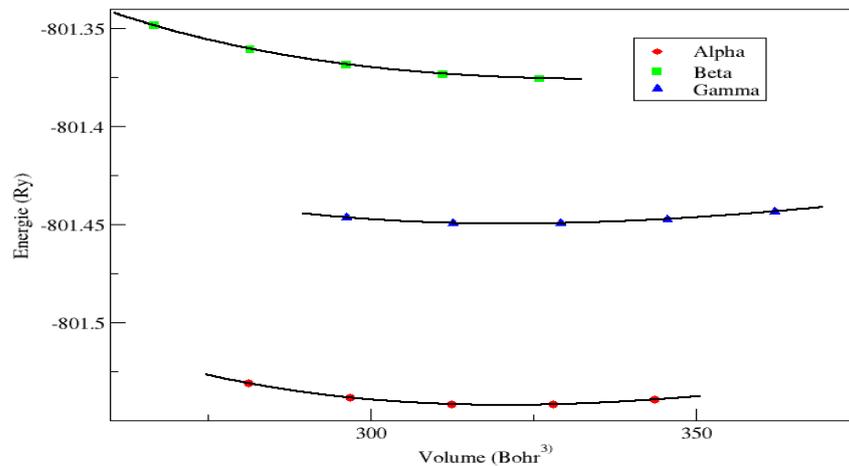


Figure III.6 : Variations de l'énergie totale en fonction du volume dans les trois phases pour NaMgC.

En examinant ces figures, on constate que la phase alpha correspond à l'énergie la plus inférieure par rapport les deux autres phases beta et gamma ce qui indique que la phase alpha est plus stable que les autres phases, la même tendance est observée dans les deux alliages étudiés. Les paramètres structuraux calculés tel que : le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 au voisinage de l'équilibre sont regroupés dans le *tableau III.4*.

Tableau III.4 : Calcul du paramètre de réseau d'équilibre structural a_0 (Å), du module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 , du volume de réseau d'équilibre V_0 (Å^3) et des énergies de l'état fondamental E_0 (Ry) des composés semi-Heusler XMgC (X=Li et Na) calculées avec l'approximation PBE-GGA, comparées aux résultats de la littérature (a[11], b[12]).

L'alliage	Le code		a (Å)	B(Gpa)	B'(Gpa)	$V_0(\text{Å}^3)$	E(Ry)	
LiMgC	WIEN2K (nos Calculs)	La phase stable alpha	5.2885	73.3051	4.1797	249.5391	- 491.81208	
		Beta	5.1484	69.6331	4.2460	230.2048	- 491.69946	
		Gamma	5.3627	61.3393	4.0560	260.1883	- 491.69406	
	VASP (autres Calculs)	Alpha	5.352 ^a	67.55 ^a	5.28 ^a	38.33 ^a	/	
		La phase stable beta	5.292 ^a	89.04 ^a	5.32 ^a	37.05 ^a	/	
		Gamma	5.144 ^a	76.33 ^a	5.24 ^a	34.03 ^a	/	
	TB- LMTO (autres Calculs)	La phase stable alpha ^b	/	/	/	/	/	
	NaMgC	WIEN2K (nos Calculs)	La phase stable alpha	5.7503	54.7883	3.6566	230.7827	- 801.54198
			Beta	5.8428	37.0692	4.2813	336.5150	- 801.37581
Gamma			5.7537	41.8794	3.4361	321.3499	- 801.44949	
VASP (autres Calculs)		Alpha	5.722 ^a	52.53 ^a	5.73 ^a	46.84 ^a	/	
		La phase stable beta	5.724 ^a	67.61 ^a	6.19 ^a	46.89 ^a	/	
		Gamma	5.811 ^a	49.06 ^a	5.25 ^a	49.06 ^a	/	
TB- LMTO (autres Calculs)		La phase stable alpha	5.60 ^b	66.36 ^b	/	/	/	

D'après les résultats regroupés dans le *tableau III.4*, nous pouvons conclure que les deux matériaux se stabilisent dans la phase alpha avec une basse valeur d'énergies ($E_0 = R_y$ et $E_0 = R_y$) respectivement. La valeur du paramètre de maille obtenue dans cette phase de LiMgC ($a_0 = 5.2885 \text{ \AA}$) est en excellent accord avec celle obtenue ($a_0 = 5.292 \text{ \AA}$) par M.Mankindan et al. [11]

Les paramètres de maille a (\AA) des différentes phases calculés par la méthode FP-LAPW sont en général en bon accord avec les résultats obtenues par les autres méthodes. Donc les résultats sont proches les uns des autres dans les codes ab-initio, mais dans les valeurs de module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 , il y a une petite différence entre les résultats du code wien2k que nous avons trouvés dans ce travail et les résultats disponibles dans la littérature [11, 12]. Dans notre travail et le travail réalisé en utilisant la méthode du pseudopotentiel implémenté dans le code VASP il y a juste une différence des noms des phases.

A notre connaissance aucun résultat expérimental concernant ces alliages n'est disponible dans la littérature.

Dans ce qui suit, nous allons utiliser le paramètre d'équilibre structural que nous avons calculé pour établir la stabilité magnétique et les différentes propriétés électroniques et magnétiques.

III.5. Stabilité magnétique :

Après la détermination des structures les plus stables pour nos composés XMgC(X=Li et Na), il est nécessaire dans cette partie de notre travail d'étudier et de prédire les configurations non magnétiques (NM) et ferromagnétiques (FM) favorables pour les deux composés. Pour cela, une étude de la stabilité magnétique a été faite en se basant sur la procédure d'ajustement de l'équation d'état (EOS) de l'énergie totale calculée de la phase alpha dans l'état non magnétique et ferromagnétique en fonction du volume. Comme le montre les *figures III.7* et *III.8* qui représentent les énergies totales obtenues en fonction du volume en effectuant des calculs auto-cohérent (self-consistent) par l'approximation PBE-GGA pour les composés semi-Heusler LiMgC et NaMgC dans la phase le plus stable alpha.

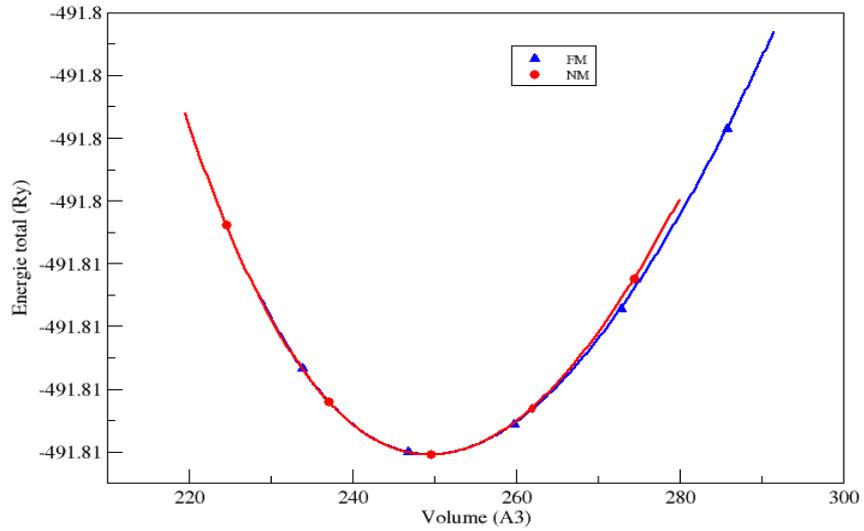


Figure III.7: Stabilité magnétique du composé LiMgC.

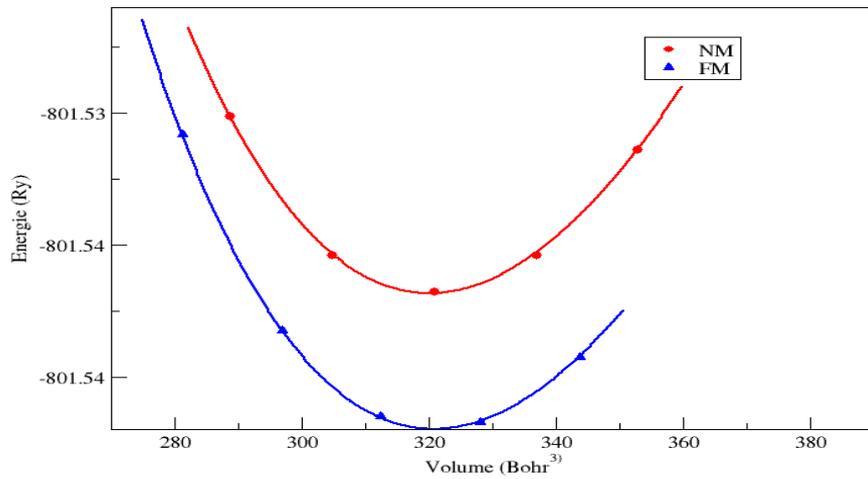


Figure III.8 : Stabilité magnétique du composé NaMgC.

L'analyse des courbes relatives aux figures III.7 et III.8 montre que l'énergie de la phase ferromagnétique est relativement faible, comparée à celle de la phase non magnétique, ce qui veut dire que ces composés sont plus stable dans la phase ferromagnétique.

III.6. Propriétés électroniques :

L'étude de la structure électronique d'un matériau nécessite la détermination de la structure de bande électronique et la densité totale TDOS et partielle PDOS qui fournissent des informations importantes pour la caractérisation des propriétés électroniques de ce matériau.

III.6. 1. Structure de bandes :

En physique du solide, les bandes d'énergie ou la structure de bandes est l'un des concepts les plus importants qui nous aide à étudier les propriétés électroniques des structures périodiques ce qui permet la classification de tous les cristaux en matériaux, semi-conducteur et isolants suivant le degré de remplissage de bande d'énergie dans leurs état fondamental. Généralement dans un cristal, les états électroniques des atomes sont regroupés en bande énergétiques, les 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 "gaps".

Les calculs des structures de bandes pour nos composés LiMgC et NaMgC ont été réalisés suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. Les calculs ont été effectués en utilisant le paramètre du réseau calculé dans la section précédente et en se basant sur l'approximation PBE-GGA.

Pour les systèmes magnétiques, les structures de bandes dépendent de la polarisation de spin, de ce fait, les calculs à spins polarisés sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin-up et à spin-down séparément. Ces considérations incluent les structures de bandes et les densités totales (DOS).

Les figures III.9 et III.10 visualisent les spectres de la structure de bandes de nos composés XMgC (X=Li et Na) pour les deux orientations de spin up et down.

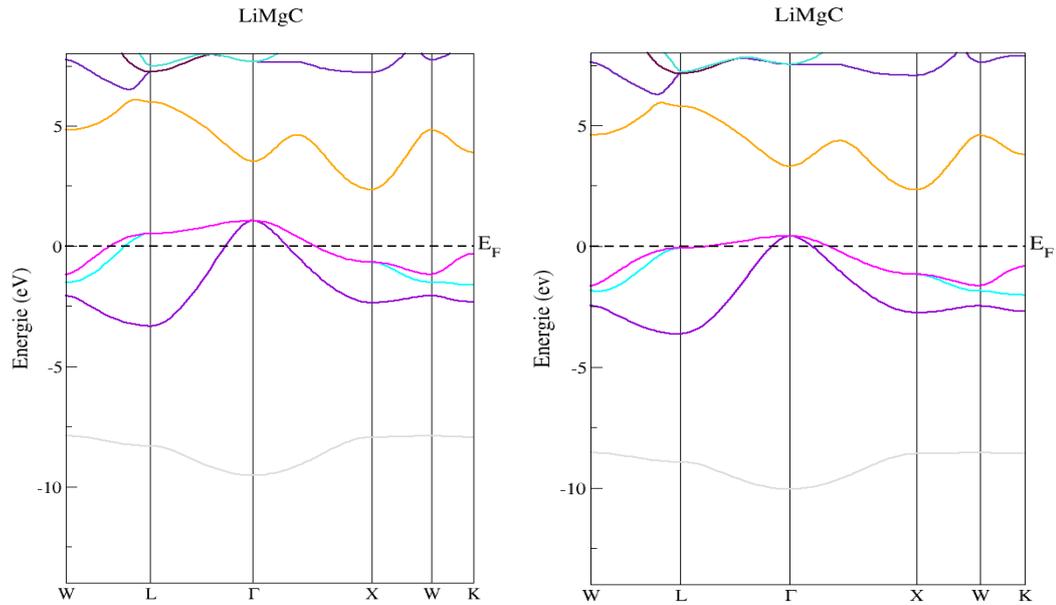


Figure III.9 : Courbes de dispersion du composé LiMgC selon les directions de haute symétrie pour spin up et spin down respectivement. Le point Γ correspond au centre de la première zone de Brillouin.

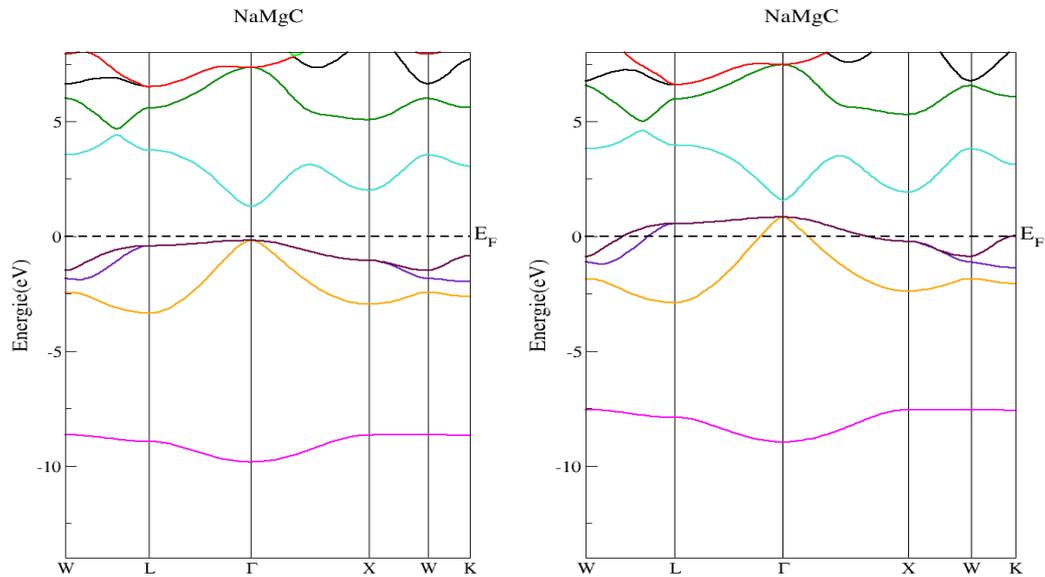


Figure III.10 : Courbes de dispersion du composé NaMgC selon les directions de haute symétrie pour spin up et spin down respectivement. Le point Γ correspond au centre de la première zone de Brillouin.

Plusieurs observations peuvent être faites concernant les courbes de dispersion polarisée en spin de nos composés. Tout d'abord, les structures de bandes électroniques de l'alliage semi-Heusler LiMgC pour les spins majoritaires (spin-up) et les spins

minoritaires (spin-down) ont des intersections métalliques au niveau de Fermi, cela est expliqué par l'absence de la bande interdite autour de celui-ci, et qui provient du chevauchement entre les bandes d'énergie, ce qui indique un caractère métallique (le matériau est un métal) (*Figure III.9*).

Deuxièmement, nous constatons d'après la Figure III.10 que l'alliage semi-Heusler NaMgC possède un caractère semi-conducteur dans la direction des spins majoritaires où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction coïncident en même point de haute symétrie Γ , ce qui signifie que NaMgC a un gap direct dans la direction des spins majoritaire. La valeur du gap énergétique calculée par l'approximation PBE-GGA est 1.62 eV. Ce gap représente la distance, en énergie, qui sépare le haut de la bande de valence du bas de la bande de conduction.

D'autre part, un chevauchement est observé au niveau de Fermi (E_f) pour les spins minoritaires, qui présentent un comportement métallique (c-à-dire le gap est nul).

Finalement, cette discussion révèle que l'alliage semi-Heusler NaMgC présente un caractère ferromagnétique demi-métallique avec une polarisation en spin égale à 100 % au niveau de fermi.

Les principaux caractères de nos résultats sont similaires à plusieurs autres calculs de structure de bande électronique pour les alliages semi-Heusler XMgC(X=Li et Na) [11.12].

III.6.2. Densités d'états électroniques :

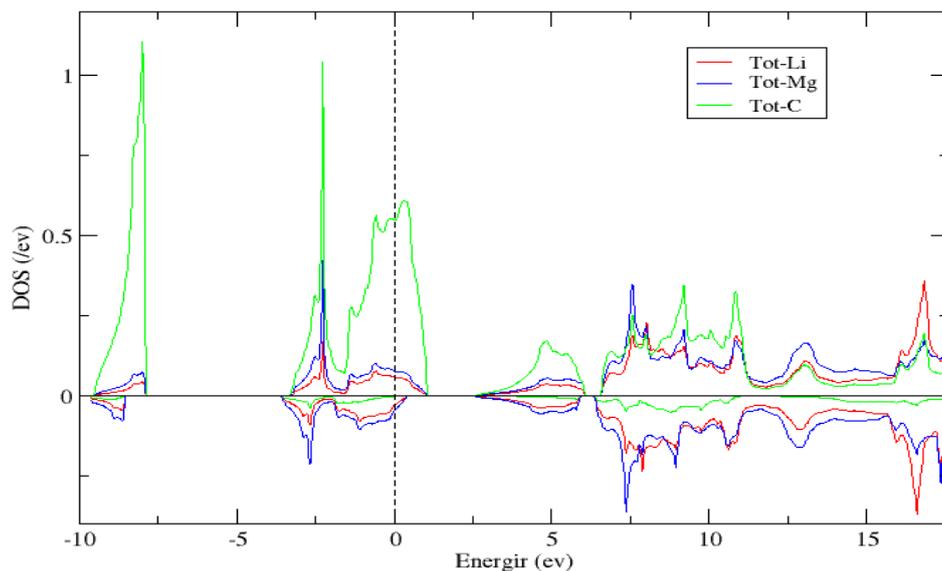
La densité d'états électroniques, (en anglais Density Of States) ou DOS, quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. La détermination des spectres de densité d'états totale et partielle est intéressante pour une meilleure compréhension de la structure de bande. Elle permet aussi de connaître et d'analyser : la nature des liaisons chimiques, le type d'hybridation et les états responsables de la liaison et par conséquent le transfert de charge entre les orbitales et les atomes.

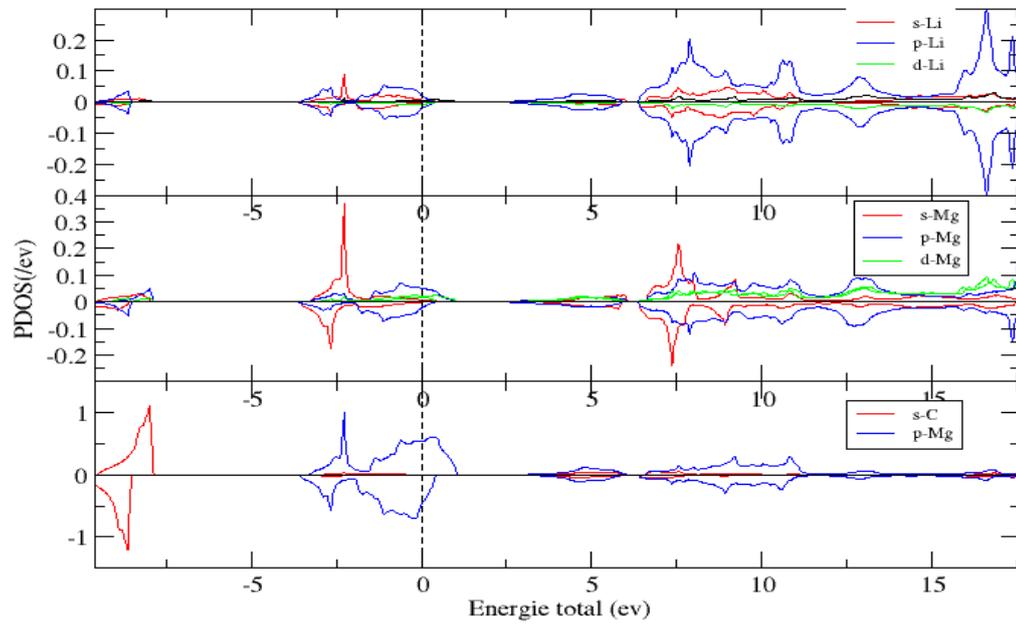
Après avoir étudié la structure de bande électronique de nos composés, on va dans ce qui suit définir le caractère des états de ces bandes. Nous avons donc procédé au calcul des densités d'états totales TDOS et partielles PDOS en utilisant la méthode du Tétraèdre [13] et en tenant compte de la polarisation en spin (les spins up et down), pour

comprendre d'une façon générale la structure électronique des composés en détail et afin d'obtenir une connaissance plus approfondie sur la contribution de chaque atome et de chaque orbital aux différentes bandes. Puisque les contributions de densités d'états partielles caractérisent l'apport à la densité d'états totaux des différents orbitaux atomiques.

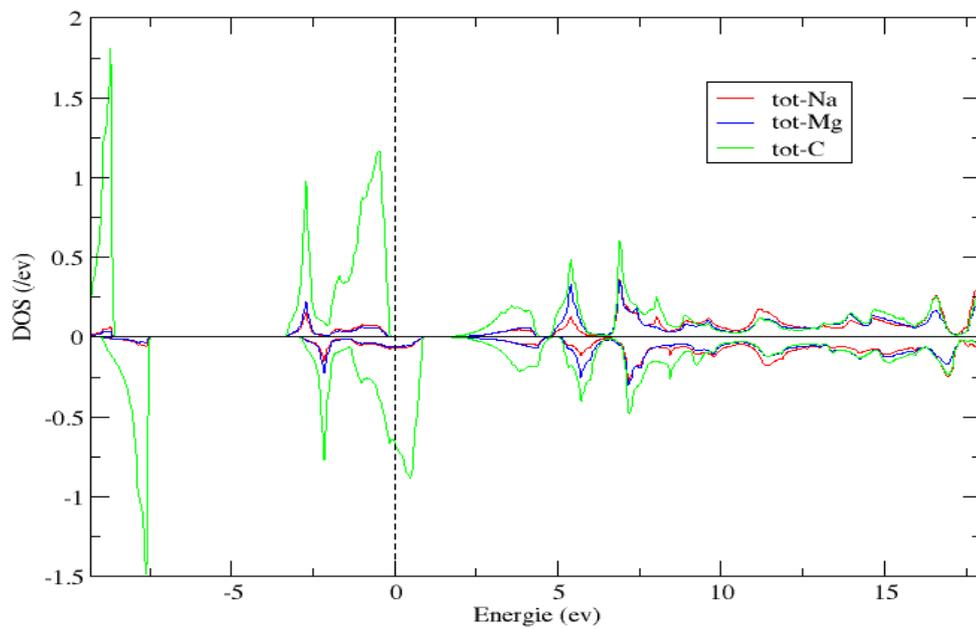
Notons que ces différentes grandeurs sont liées : La structure de bande nous donne accès aux variations de la densité d'états totale en fonction de l'énergie. La densité d'états totale s'obtient en sommant les densités d'états partielles pondérées par la concentration de chaque élément.

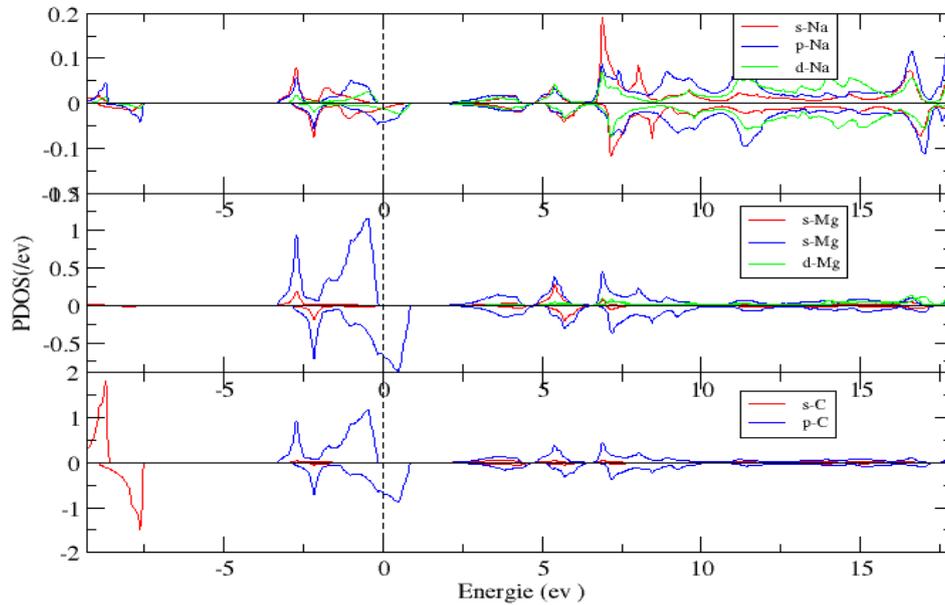
Sur les **Figures III.11** et **III.12** sont tracées les courbes des densités d'état totales (TDOS) et partielles (PDOS) de deux alliages semi-Heusler étudiés LiMgC et NaMgC respectivement dans la configuration ferromagnétique calculées avec les paramètres de maille d'équilibre obtenues par nos calculs via l'approche PBE-GGA. Le niveau de Fermi, arbitrairement placé au zéro d'énergie, est représenté par une ligne pointillée.





Figures III.11 : Densités d'états totales et partielles polarisées en spin du composé $LiMgC$





Figures III.12 : Densités d'états totales et partielles polarisées en spin du composé $NaMgC$

Les courbes représentant la densité d'états totale du composé $LiMgC$ (Figure III.11) possèdent un caractère magnétique, ceci est dû à l'asymétrie des états de spin up et down, on note la présence d'un décalage des états de spin up et down dans l'intervalle $[-4, 2]$ eV.

La structure de bande du $LiMgC$ (Figure III.9) montre une première bande de basse énergie due aux états 2s du C pour spin bas et haut comme on peut voir sur la densité d'état partielle de la **figure III.11**. Cependant, près du niveau de Fermi l'hybridation principale concerne les états C-2p, Mg-3p et Li-2s

En revanche, la bande de conduction est majoritairement constituée par les états 2p du C et 3s du Mg, dans une moindre mesure, par les états 2p du Li .

Enfin, Au voisinage du niveau de Fermi, nous pouvons remarquer l'absence de la bande interdite pour les deux directions de spin up et down ce qui confirme la nature métallique de l'alliage semi-Heusler $LiMgC$.

Face aux résultats du TDOS et du PDOS de l'alliage semi-Heusler $NaMgC$ (Figure III.12), plusieurs constatations s'imposent.

Tout d'abord, on observe l'existence d'une polarisation entre les densités d'états des électrons pour les orientations up et down du spin. Ce qui implique que la densité d'états du composés NaMgC est antisymétrique.

En plus, nous pouvons aisément constater que la densité d'états totale se compose de trois blocs distincts. Le premier bloc, qui se situe dans la gamme d'énergie la plus faible, résulte quasi exclusivement de la contribution des orbitales 2s de l'atome du C. En revanche, le deuxième bloc provient essentiellement des orbitales 2p, 3p et 3s des atomes C, Mg et Na respectivement.

Pour NaMgC, la densité totale du spin minoritaire croise le niveau de Fermi, tandis que le spin majoritaire forme une bande interdite au niveau de Fermi. Ce qui mène à conclure que le caractère demi-métalliques ferromagnétiques (HMF) est bien claire dans cet alliage .

III.6.3 Origine du gap dans l'alliage semi-Heusler NaMgC :

Les états responsables de l'apparition de l'écart énergétique (gap direct) dans la structure de bande du NaMgC peuvent être déduite à partir du PDOS de ce matériau.

D'après la *Figure III.12*, on note qu'il existe une forte polarisation de spin des états C-2p autour du E_F qui confirme l'existence du magnétisme. On observe également que, dans la direction du spin minoritaire, les états C-2p et Na-3p sont partiellement remplis et qu'il traverse le niveau de Fermi et présente un comportement métallique tandis que dans la direction spin majoritaire, les états C-2p et Na-3p sont complètement remplis de trois électrons, de sorte que la bande de valence conserve le comportement des semi-conducteurs. Cela conduit à une polarisation à 100 % des états d'énergie autour de E_F et se comporte comme un demi-métal ferromagnétique (HMF).

On voit également que les états proches de E_F proviennent principalement des états C-2p et Na-3p et présentent une forte polarisation en spin autour de E_F . Cette forte polarisation en spin est due à l'hybridation des états C-2p et Na-3p avec les états Mg-3d. Le magnétisme dans ces composés provient principalement des états C-2p et Na-3p.

Pour plus de clarté, nous avons aussi déterminer le gap demi-métallique E_{HM} et le gap de spin majoritaire E_g du NaMgC. La bande interdite dans la direction de spin majoritaire autour de E_F est eV. Le haut de la bande de valence de spin majoritaire est à 0.33 eV et le bas de la bande de conduction de spin majoritaire est à 1.296 eV. Le spin-

flip gap ou le gap demi-métallique E_{HM} est défini comme le minimum de ces deux valeurs. Le gap demi-métallique E_{HM} du NaMgC est égale à 0.33 eV. Les valeurs obtenues du gap E_g pour le spin up et spin-flip gap E_{HM} sont listées dans le **tableau III.5**

Tableau III.5 : Valeurs calculées du gap de spin majoritaire E_g et du gap demi-métallique E_{HM} de l'alliage semi-Heusler NaMgC.

Le composé		Le code	E_g	E_{HM}
NaMgC	Notre calcule	VIEN2K	1.6	0.33
	Autre calcule	VASP	2.172	/
		LMTO	2	0.16

Ces valeurs sont faibles par rapport aux valeurs théoriques disponible calculée en utilisant l'approximation HSE [11]. Il est bien connu que les calculs GGA classique sous estime les valeurs correctes de la bande interdite en raison de la négligence de l'effet quasi-particule et excitonique. Les valeurs non nulles du gap demi-métallique montre que l'alliage semi Heusler NaMgC est un vrais demi-metalle ferromagnétique. Cette caractéristique importante indique que NaMgC est un bon candidats pour les dispositifs spintroniques.

Tous ces résultats sont en bon accord avec les calculs de structure de bande disponible [11.12].

III.7. Propriétés magnétiques:

Les alliages semi-Heusler de type XYZ présentent un sous réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent transporter un moment magnétique. 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.

III.7.1 Moments magnétiques totaux et partiels:

La connaissance du moment magnétique de spin défini par, le nombre d'occupation total des orbitales à spin majoritaires (spin up) diminué du nombre d'occupation total des orbitales à spin minoritaires (spin down), est un facteur très important lors d'une étude des propriétés magnétiques d'un matériau et différent d'un matériau à un autre, il peut également être différent dans les éléments de même matériau. En effet, il nous informe sur le taux du champ magnétique que le matériau possède ou les éléments qu'ils le constituent. Pour cela il est primordial d'étudier le comportement des moments magnétiques des spin dans les alliages semi-Heusler XMgC (X=Li et Na), donc nous avons listés dans le tableau III.4 les valeurs des moments magnétiques totaux et partiels calculés par la méthode FP-LAPW en utilisant l'approximation PBE-GGA avec spin polarisé dans les sphères muffin-tin et dans les sites interstitiels de notre matériaux LiMgC et NaMgC. Le **tableau III.6** contient nos résultats ainsi que d'autres résultats théoriques relevés de la littérature.

Tableau III.6 : Les moments magnétiques totaux et partiels en magnéton de Bohr (μ_B) calculés pour XMgC(X=Li et Na).

Le code	L'alliage	$M_{Li(Na)}$	M_{Mg}	M_C	M_{TOT}	Mint
Wien2k	LiMgC	-0.1841	-0.02433	-0.41477	-0.60984	-0.15
LMTO		/	/	/	/	/
Wien2k	NaMgC	0.02313	0.00994	0.72595	1.00020	0.24119
LMTO		0.06	0.07	0.87	1.0	/

Les alliages LiMgC et NaMgC possèdent des moments magnétiques totaux de - **0.60984** μ_B et **1.00020** μ_B , respectivement. Ces valeurs sont réparties au niveau des différents atomes. Les données théoriques de la référence [12] sont conforme à nos résultats.

L'analyse de la distribution des densités de spin dans la structure indique que le moment magnétique est localisé principalement d'une façon inattendue au niveau de l'atome de C qui est un élément non magnétique avec les valeurs suivantes **-0.41477** μ_B et **0.72595** μ_B , alors que les atomes proches voisins Li(Na) et Mg possèdent les moments magnétiques suivants : **-0.1841** μ_B (**0.02313** μ_B), **-0.02433** μ_B et **0.00994** μ_B

dans LiMgC et NaMgC respectivement. On constate que le moment magnétique augmente considérablement dans les deux matériaux.

Tandis qu'une forte variation relative apparaît dans la valeur des moments magnétique partielle de l'atome du C.

Les moments magnétiques totaux en magnéton de Bohr (μ_B) calculé avec l'approximation PBE-GGA d'alliage semi-Heusler NaMgC est un nombre entier, ce qui lui confère la caractéristique typique des demi-métaux ferromagnétiques. La valeur entière de magnéton de Bohr du moment magnétique spécifie le caractère ferromagnétique demi-métallique.

Ces valeurs sont parfaitement conformes avec la règle de Slater-Pauling (règle de 18) qui stipule que le moment magnétique total augmente avec l'augmentation du nombre des électrons de valence (Z_t). Galanakis et al. [14] ont montrés que dans le cas des alliages Heusler demi-métalliques, le moment magnétique total suit une relation bien définie dite règle de Slater Pauling $M_t = N_v - 18$, où N_v est le nombre total des électrons de valence, même pour les composés contenant moins de 24 électrons tels que les alliages étudiés dans notre travail.

Le moment magnétique total calculé pour NaMgC obéit au comportement Slater-Pauling. Selon cette relation, le moment magnétique total peut être exprimé par $M_t = (Z_t - 2N) \mu_B$. Dans notre cas, $N = 3$ et $Z_t = 7$, donc le moment magnétique total $M_t = 1 B \mu_B$.

III.7.2 Polarisation en spin :

La polarisation P a été calculée par la relation suivante :

D'après nos résultats, l'alliage semi-heusler NaMgC présente une polarisation en spin égale à 100% au niveau de Fermi (EF) puisque, la densité d'état au niveau de Fermi (EF) est nulle dans le canal spin up ($N_{\uparrow}(EF) = 0$) et elle est positive dans le canal spin down ($N_{\downarrow}(EF) > 0$).

Conclusion générale:

Ce travail constitue une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages semi-Heusler XMgC (X=Li et Na). Pour cela, Nous avons utilisé un calcul ab-initio basé sur la méthode des ondes planes linéarisées à potentiel total FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, implémenté dans le code WIEN2k. Le potentiel d'échange-corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé PBE-GGA. La méthode FP-LAPW est considérée parmi les méthodes les plus précises et la plus employée dans ce genre d'investigation. Elle a fait ses preuves en donnant des résultats fiables et les plus proches des mesures expérimentales. On note que cette méthode de calcul n'a pas été encore utilisée pour l'étude de nos composés LiMgC et NaMgC.

Cette étude est scindée en deux étapes. Notre but initial dans la première étape était de trouver la structure et la phase magnétique la plus stable pour chaque alliage, moyennant le calcul de l'énergie totale. Essentiellement trois types de structures ont été étudiés à savoir, les trois phases alpha, beta et gamma qui correspondent aux trois arrangements possibles des positions atomiques occupées des éléments Li(Na), Mg et C dans la structure cubique (C1b).

Les résultats obtenus indiquent que LiMgC et NaMgC préfèrent la structure alpha et que la phase ferromagnétique est énergétiquement plus favorable que la phase non magnétique.

Pour les propriétés structurales : Nos résultats concernant les paramètres structuraux de l'état fondamental, la constante du réseau (a_0), le module de compressibilité (B_0), sa dérivé (B'_0), le volume à l'équilibre (V_0) et l'énergie E_0 montrent que les valeurs de paramètre de maille 5.2885 Å et 5.7503 Å trouvés dans la configuration ferromagnétique de la phase la plus stable alpha pour les deux alliages LiMgC et NaMgC respectivement sont en bon accord avec d'autres calculs théoriques disponibles. La deuxième étape de l'étude a porté sur l'étude des propriétés électroniques et magnétiques de nos alliages.

Les calculs polarisés en spin effectués sur la structure électronique, à travers les diagrammes des bandes énergétiques, les densités d'états totales (TDOS) et les densités d'état partielles (PDOS), ont montré un comportement métallique pour LiMgC et un

caractère semi-métallique pour NaMgC avec un gap direct dans la direction des spin majoritaires.

Le moment magnétique total obtenu pour NaMgC est égale à $1 \mu_B$. Ce moment magnétique est localisé principalement au niveau de l'atome du Carbone avec une valeur alors que les atomes proches voisins du Na et Mg possèdent un moment magnétique négligeable de μ_B et respectivement. Cette valeur entière du moment magnétique confirme le caractère demi-métallique de cet alliage et par conséquent c'est un très bon candidat pour les applications en spintronique.

Bibliographie:

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [3] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1 133 (1965).
- [4] 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 (2001).
- [5] D. Singh, Planes Waves, Pseudo-Potentials and the LAPW Method, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 1994.
- [6] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [7] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [8] F. Birch, Phys Rev. 71 (1947) 809
- [9] R.A.de Groot, F.M.Mueller, P.G.vanEngen, K.H.J.Buschow, New class of materials: half-metallic ferromagnets, Physical Review Letters 50(1983) 2024–2027.
- [10] R. Umamaheswari et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 350(2014)167173
- [11] M. Manikandan et al. Solid State Communications 291 (2019) 36–42
- [12] LMTO
- [13] J.P Desclaux, 1975 Comp. Phys. Commun. 9, 31 .
- [14] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou, Slater-Pauling behaviour and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys, Physical Review B: Condensed Matter 66(2002). (174429-174429).