

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Ferhat Abbas Sétif 1

Faculté des Sciences

Département de Physique



N° Ordre:

Série:

THÈSE

Présentée pour l'obtention du

DOCTORAT en SCIENCES

Spécialité: **Physique**

Option: **Physique du Solide**

Par

CHAMI Sabah

Thème

**Étude Théorique des Propriétés Structurales,
Electroniques et Magnétiques des Alliages d' Heusler a
Base de Fer de Composition $Fe_{2-X}NiGa_{1+X}$
par la Méthode FP-LAPW**

Soutenue le : 17 / 12 / 2025

Devant le jury

Président: K. Bencheikh	Professeur	U. F. Abbas Sétif 1
Rapporteur: S. Lamari	Professeur	U. F. Abbas Sétif 1
Co-rapporteur: Z. Charifi	Professeur	U. M. Boudiaf Msila
Examineur: N. Baadji	Professeur	U. M. Boudiaf Msila
Examineur: H. Abdeslam	Professeur	U. A. Mira Béjaia
Examineur: H. Baaziz	Professeur	U. M. Boudiaf Msila

Dédicaces

*A tous mes proches,
famille et amies*

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Département de Physique de l'Université Ferhat Abbas de Sétif 1.

Je rends tout d'abord grâce à Allah, qui m'a donné la force et la patience nécessaires pour mener à terme ce modeste travail.

*Je souhaite exprimer mes plus sincères remerciements à mon directeur de thèse, le Professeur **Saadi Lamari**, Professeur à l'Université Ferhat Abbas de Sétif 1, pour ses conseils éclairés, son encadrement rigoureux, son soutien constant et ses qualités humaines. J'ai particulièrement apprécié sa disponibilité, la pertinence de ses remarques, ainsi que le temps qu'il a consacré à la correction et à la discussion critique de mes résultats avant publication et lors du long processus d'organisation du contenu et rédaction de ce manuscrit.*

*Mes vifs remerciement vont également à Madame la Professeure **Zoulikha Charifi** (Université Mohamed Boudiaf, M'sila) ma co-directrice de thèse, qui malgré ses lourdes responsabilités a trouvé le temps de m'initier aux calculs ab initio et m'introduire au sujet des alliages de Heusler, sans son aide précieuse ce travail n'aurait jamais pu aboutir.*

*Je tiens également à remercier chaleureusement le Professeur **Kamel Bencheikh** (Université Ferhat Abbas, Sétif 1) d'avoir accepté de présider le jury de soutenance.*

*Mes remerciements vont aussi au Professeur **Hakim Baaziz**, au Professeur **Nadjib Baadji** (Université Mohamed Boudiaf, M'sila) et au Professeur **Houari Abdeslam** (Université Abderrahmane Mira, Béjaïa), pour avoir accepté de juger et examiner ce travail.*

*Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude à Madame **Bakhti Fatima Zohra**, Maître de conférences à l'Université de M'sila, pour son précieux soutien moral.*

Je tiens à exprimer tout mon respect et ma profonde gratitude à mes parents et à mon mari, pour leur encouragement constant tout au long de ce parcours.

Enfin, je remercie du fond du cœur toutes les personnes qui m'ont aidé, de près ou de loin, dans la réalisation de ce travail.

Table des matières

<i>Liste des Figures</i>	<i>i</i>
<i>Liste des Tableaux</i>	<i>v</i>
<i>Introduction générale</i>	1
Chapitre 1: Méthodes de calcul de la structure électronique des solides et théorie de la fonctionnelle de la densité	
I.1- Introduction	7
I.2- Méthodes semi-empiriques	8
I.2.1-Méthode de perturbation k.p	8
I.2.2- Méthode des liaisons fortes	9
I.2.3- Méthode du pseudopotentiel empirique	10
I.3- Autres méthodes	10
I.3.1- Approximation Muffin-Tin	10
I.3.2- Méthode des orbitales Muffin-Tin	11
I.3.3- Méthode des ondes planes augmentées (APW)	11
I.3.4- Linéarisation des méthodes MTO et APW: Méthodes LMTO et LAPW	13
I.3.4.1- Méthode linéaire des ondes planes augmentées	13
I.3.4.2- Méthode linéaire des orbitales muffin-tin	13
I.4-Le problème à N corps d'un solide cristallin	14
I.4.1- Introduction	14
I.4.2- Équation de Schrödinger d'un cristal	15
I.4.3- Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer	16
I.5-Différentes approches de résolution du problème à N corps	17
I-5.1-Méthode Hartree-Fock et énergie d'échange	17
I.5.2-Méthode semi-classique de Thomas-Fermi-Dirac	20

I.5.3- Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	21
I.5.3.1- Théorèmes de Hohenberg-Kohn et énergie d'échange-corrélation E_{xc}	21
I.5.3.2- Équations de Kohn-Sham et potentiel d'échange-corrélation V_{xc}	22
I.5.3.3- Approximation de la densité locale LDA	23
I.5.3.4- Approximation de la densité de spin locale LSDA	24
I.5.3.5- Approximation GGA des gradients généralisés	25
I.6- Résolution des équations de Kohn-Sham	25
I.6.1- Introduction	25
I.6.2- Solution de l'Equation de Kohn-Sham à l'aide d'une base	26
I.6.3- Méthode Linéarisée des Ondes Planes Augmentées	29
I.6.3.1- La Méthode APW	29
I.6.3.2- LAPW version linéarisée de la méthode APW	30
I.6.3.3- Versions modifiées de la méthode FP-LAPW	32
I.6.3.4- Fenêtres d'énergies multiples	33
I.6.4- Le Développement en Orbitales Locales	34
I.6.4.1- La Méthode LAPW+LO	34
I.6.4.2- La Méthode APW+lo	35
I.7- Le code WIEN2K	37
Références	40

Chapitre 2: Propriétés structurales et mécaniques des alliages d'Heusler $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$

II.1- Introduction	45
II.2- Structures cristallines des alliages d'Heusler	47
II.2.1- Structure cristalline ordonnée des alliages d'Heusler	47
II.2.2- Structures désordonnées des alliages full Heusler $L2_1$	48
II.2.3- Structure cristalline des alliages semi-Heusler	49

II.3- Propriétés structurales à T = 0 Kelvin	49
II.3.1- Équation d'état de Murnaghan	51
II.3.2- Énergie totale et optimisation du volume	52
II.3.2.1- Le composé Fe₂NiGa	53
II.3.2.2- Le composé FeNiGa₂	54
II.3.2.3- L'alliage Fe_{1.75}NiGa_{1.25}	56
II.3.2.4- L'alliage Fe_{1.5}NiGa_{1.5}	58
II.3.2.5- L'alliage Fe_{1.25}NiGa_{1.75}	59
II.3.3-Paramètre de maille et module d'incompressibilité B	61
II.4- Propriétés mécaniques	62
II.4.1- Module d'Young	62
II.4.2-Tenseur des modules d'élasticité et conditions de stabilité de Cauchy	62
II.4.2.1- Les modules d'élasticité C_{ij} en symétrie cubique	62
II.4.2.2- Conditions de stabilité de Cauchy	64
II.4.3- Ductilité et condition de Pugh	64
II.4.4- Calcul ab initio des modules d'élasticité C_{ij}	64
II.4.4.1- Déformations particulières en symétrie cubique et énergie totale	65
II.4.4.2- Modules de Voigt, Reuss et Hill	66
II.4.4.3- Vitesses du son et température de Debye	66
II.4.4.4- Résultats et discussion	67
Références	70
Chapitre III: Les propriétés électroniques et magnétiques	74
III.1 Introduction	74
III.1.1 Concepts de base en magnétisme	74
III.1.1.1 Les divers types de magnétisme	75

III.1.1.2 Ferromagnétisme et domaines de Weiss	76
III.1.1.3 La température de Curie	77
III.1.2 Magnétisme et électronique de spin	77
III.1.2.1 La magnéto-résistance géante	77
III.1.2.2 La magnéto-résistance tunnel	78
III.1.3. Effet de mémoire de forme	79
III.2 Electrons de valence et magnétisme: La courbe de Slater-Pauling	80
III.3 Propriétés électroniques	82
III.3.1. Densités d'états totale, partielle et locale	82
III.3.2. Résultats et discussion	83
III.3.2.1. La densité d'états	83
III.3.2.1.1 Le composé Fe ₂ NiGa	84
III.3.2.1.2 Le composé FeNiGa ₂	86
III.3.2.1.3 Les composés Fe _{2-x} NiGa _{1+x} avec $x = 0.25 - 0.75$	88
III.3.2.2. La structure de bandes	91
III.3.2.3- La densité de charge	98
III.4- Propriétés magnétiques	100
III.4.1- Résultats et discussion	100
Références	105
Chapitre IV : Propriétés Thermodynamiques et	109
Thermoélectriques	
IV-1 Introduction	109
IV.2 Propriétés thermodynamiques	110
IV.2.1. Le cadre théorique	110
IV.2. 2. Résultats et discussion	114
IV.2. 2.1. L'influence de la température et la pression	115
1.Effet sur le volume de la maille	115

2.Effet sur le module de compressibilité et la température de Debye	116
3. Effet sur la capacité calorifique	119
4. Effet sur le coefficient de dilatation thermique α	123
5. Effet sur l'entropie	125
IV.3. Propriétés thermoélectriques	127
IV.3. 1. Cadre théorique	127
IV.3. 2. Résultats et discussion	129
1. Coefficient de Seebeck	129
2. Conductivité thermique	130
3. Effet sur la conductivité électrique	131
4. Effet sur le facteur de mérite	132
IV.4 Conclusion	134
Références	135
<i>Conclusion générale</i>	138
<i>Appendice</i>	141
<i>Résumés</i>	143

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Schéma illustrant la distribution des sphères atomiques et des espaces interstitiels au sein de la maille élémentaire selon l'approche de Slater.	12
Figure I.2: Schéma illustrant le calcul auto-cohérent de la DFT qui résume le processus de résolution des équations de Kohn-Sham.	28
Figure I.3: La procédure de traitement du problème du semi-cœur représentée par les fenêtres d'énergie multiples.	33
Figure I.4: Architecture des programmes dans le code Wien2k .	39

Chapitre II

Figure II.1: Schéma illustrant les trois phases cristallographiques d'un alliage Full-Heusler: L_{21} , B_2 et A_2 .	48
Figure II.2: Mailles d'un Full-Heusler et d'un Semi-Heusler .	49
Figure II. 3: Structure unitaire de l'alliage $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ pour chaque concentration avec le plus proche voisin de Fe (A) et celle de Fe (B).	50
Figure II.4: Maille conventionnelle du composé full Heusler Fe_2NiGa .	53
Figure II.5: Energie totale en fonction du volume de la maille élémentaire exprimée en unité atomique dans le cadre de l'approximation GGA.	54
Figure II.6: Maille conventionnelle du composé $FeNiGa_2$.	55
Figure II.7: Energie totale en fonction du volume de la maille élémentaire exprimée en unité atomique dans le cadre de l'approximation GGA.	55
Figure II.8: Maille conventionnelle du composé $Fe_{1.75}NiGa_{1.25}$.	56
Figure II.9: Energie totale en fonction du volume de la maille élémentaire exprimée en unité atomique dans le cadre de l'approximation GGA.	57
Figure II.10: Maille conventionnelle du composé $Fe_{1.5}NiGa_{1.5}$.	58
Figure II.11: Energie totale en fonction du volume de la maille élémentaire exprimée en unité atomique dans le cadre de l'approximation GGA.	59
Figure II.12: Maille conventionnelle du composé $Fe_{1.25}NiGa_{1.75}$.	60
Figure II.13: Energie totale dans l'approximation GGA en fonction du volume en unité atomique.	60

Figure II.14: Variation du paramètre de maille a et du module d'incompressibilité B en fonction de l'excès en gallium x	61
Chapitre III	
Figure III.1: Répartition des moments magnétiques en absence d'un champ externe dans les matériaux présentant différents types de magnétisme.	76
Figure III.2: Schéma illustrant les différents domaines de Weiss qui sont séparés les des uns autres par des parois de Bloch.	76
Figure III.3: La GMR utilisée dans le système Fe/Cr.	78
Figure III.4: Les deux états possibles dans une jonction tunnel magnétique: Parallèle et antiparallèle	78
Figure III.5: Design d'une mémoire MRAM basée sur une matrice de jonctions magnétiques .	79
Figure III.6: Application de la courbe de Slater-Pauling aux métaux de transition, certains de leurs alliages binaires et aux alliages Heusler à base de Co .	80
Figure III. 7: Analyse de la relation entre moment magnétique et nombre d'électrons de valence dans les alliages Heusler et demi-Heusler.	82
Figure III.8: Densités d'états partielles p et d pour Fe_2NiGa	85
Figure III.9: Densités d'états totales et partielles pour Fe_2NiGa	85
Figure III.10: Densités d'états partielles p et d pour FeNiGa_2	87
Figure III.11: Densités d'états totales et partielles pour FeNiGa_2	87
Figure III.12: Densités d'états partielles p et d pour les alliages $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$	89
Figure III.13: Densités d'états totales pour les alliages $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ avec x allant de 0 à 1	89
Figure III.14: Densités d'états totales et partielles pour les alliages $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ avec x allant de 0.25 à .75	90
Figure III. 15: Structures de bandes pour les spins up et down des alliages $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ pour différentes compositions	97
Figure III.16: Analyse des densités de charge électronique des alliages $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ pour différentes compositions dans le plan (110).	99
Figure III.17: Étude des moments magnétiques de spin total et local des alliages	102

$Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ pour chaque concentration.

Figure III.18: Variation de la température de Curie des alliages $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ en fonction de la composition. 104

Chapitre IV

Figure. IV. 1: Changement du volume de la maille primitive en fonction de la température à différentes concentrations (Pression=0GPa) 115

Figure IV. 2: Changement du volume de la maille primitive en fonction de la pression à différentes concentrations (T= 300 K). 116

Figure IV.3: Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes concentrations en Ga (P= 0 GPa) . 117

Figure IV.4: Changement du module de compressibilité en fonction de la pression à différentes concentrations en Ga (T=300 K). 118

Figure IV.5: Variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes concentrations en Ga (P= 0 GPa) 118

Figure IV.6: Changement de la température de Debye en fonction de la pression à différentes concentrations (T=300 K). 119

Figure IV.7: Changement de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température à différentes concentrations x en gallium (P=0 GPa). 121

Figure IV. 8: Changement de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la pression à différentes concentrations x en gallium (T =300 K). 121

Figure IV. 9: Variation de la capacité calorifique à pression constante C_p en fonction de la température à différentes concentrations (P= 0 GPa). 122

Figure IV. 10: Variation de la capacité calorifique à pression constante C_p en fonction de la pression à différentes concentrations x en gallium (T=300 K). 122

Figure IV. 11: Changement de la dilatation thermique volumique α en fonction de la température pour les alliages $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ à différentes concentrations x en gallium (P = 0 GPa). 124

Figure IV. 12: Variation du coefficient de dilatation thermique volumique α en fonction de la pression pour les alliages $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ à différentes concentrations x en Ga (T=300 K). 124

Figure IV. 13: Variation de l'entropie S des alliages $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ en fonction de la température à différentes concentrations x en gallium (P = 0 GPa). 126

Figure IV. 14: Variations de l'entropie S des alliages $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ en fonction 126

de la pression à différentes concentrations x en gallium ($T=300$ K).

- Figure IV.15:** Variation du coefficient de Seebeck en fonction du potentiel chimique pour $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ aux températures 300K,600K et 900K. 130
- Figure IV.16:** Variation de la conductivité électrique en fonction du potentiel chimique pour $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ aux températures 300K,600K et 900K. 131
- Figure IV.17:** Variation de la conductivité thermique en fonction du potentiel chimique pour $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ aux températures 300K,600K et 900K. 132
- Figure IV.18:** Variation du facteur de mérite ZT en fonction du potentiel chimique pour $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ aux températures 300K,600K et 900K. 133

Liste des tableaux

Chapitre II

Tableau II.1: Résultats du calcul d'optimisation du volume de Fe_2NiGa dans les deux approximations LDA et GGA 54

Tableau II.2: Résultats du calcul d'optimisation du volume de $FeNiGa_2$ dans les deux approximations LDA et GGA 56

Tableau II.3: Résultats du calcul d'optimisation du volume de $Fe_{1.75}NiGa_{1.25}$ dans les deux approximations LDA et GGA 57

Tableau II.4: Résultats du calcul d'optimisation du volume de $Fe_{1.5}NiGa_{1.5}$ dans les deux approximations LDA et GGA 59

Tableau II.5: Résultats du calcul d'optimisation du volume de $Fe_{1.25}NiGa_{1.75}$ dans les deux approximations LDA et GGA 61

Tableau II. 6: Modules d'élasticité C_{11} , C_{12} et C_{44} et module de compressibilité B (en GPa) pour $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ ($x=0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans le cadre de la GGA. 67

Tableau II.7: Module de cisaillement de Voigt–Reuss–Hill G_H , module de compressibilité B , coefficient de Poisson σ , module d'Young E , facteur d'anisotropie élastique A , pression de Cauchy et rapport de Pugh pour $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ ($x=0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans le cadre de la GGA. 68

Tableau II.8: Vitesses du son longitudinale, transversale et moyennes (v_l, v_t, v_m en m/s), masse volumique (Kg/m^3) et température de Debye(K) pour $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ ($x=0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) en utilisant la GGA. 69

Chapitre III

Tableau III. 1: Moments magnétiques totaux et partiels m_s (μ_B) et la polarisation P pour les alliages $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ ($x = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) pour chaque composition. 101

Tableau III. 2: les températures de Curie T_c pour les alliages $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ ($x = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) pour chaque composition. 103

Chapitre IV

- Tableau IV.1:** Sélection des propriétés thermiques à 0K et 300K; module de compressibilité (B en GPa) ; capacités calorifique (C_v et C_p en J/mol K) ; la température de Debye (Θ_D en K) ; l'entropie (S en J/molK) ;et coefficient de dilatation thermique volumique (α en $10^{-5} K^{-1}$) . 127
- Tableau IV.2 :** Sélection des propriétés thermoélectriques prédites pour les alliages $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ aux températures: 300K,600 et 900K. 133

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction Générale

Au cours des dernières années, les efforts de création de dispositifs spintroniques ont conduit à la nécessité de matériaux présentant des températures de Curie élevées, des moments magnétiques élevés et, bien sûr, des gaps énergétiques larges dans une seule direction de spin. En effet, pour des raisons évidentes liées au transport électronique, parmi les exigences les plus importantes sinon la plus importante on doit mentionner la polarisation du moment magnétique de l'électron au niveau de Fermi. La recherche de matériaux présentant toutes ces propriétés a conduit à de nombreuses études sur différents matériaux.

D'un point de vue fondamental, les composés Heusler et semi-Heuslers ont été jusqu'à présent étudiés intensément [1-3]. Ces matériaux ont des propriétés variées qui trouvent leur application dans la fabrication de nouveaux aimants [4] ainsi que la réalisation de vannes de spin comme c'est le cas dans certains dispositifs [5]. Ces matériaux sont ferromagnétiques et parfois même demi-métalliques, ce qui les rend particulièrement intéressant dans le domaine émergent de la spintronique [6-10]. En relation avec le problème important de l'injection de spin dans ce type d'applications, ces matériaux se comportent comme des métaux par rapport aux électrons d'une direction de spin et comme des semi-conducteurs/isolants par rapport aux électrons de l'autre direction.

De plus, à côté de leurs intéressantes propriétés magnétiques et de transport, les propriétés thermoélectriques de cette grande classe de matériaux sont aussi attractives et de nombreux groupes de recherche ont en effet investi un gros effort pour améliorer leurs performances thermoélectriques [11-17].

Historiquement, l'intérêt pour ces composés remonte à 1903 lorsque F. Heusler, ingénieur et chimiste allemand, découvrit le ferromagnétisme dans Cu_2MnAl , même si aucun de ses éléments constitutifs n'est magnétique par lui-même [18,19]. Ces composés de Heusler, comme on les a appelés, se caractérisent par leur capacité à faire varier leur concentration en électrons de valence par substitution partielle d'éléments, les propriétés restent cependant très dépendantes de la structure cristalline [18,20].

En général, les composés de Heusler entièrement ordonnés X_2YZ , X et Y étant des éléments de métaux de transition et Z un élément du groupe principal, cristallisent dans la structure cubique L_{21} [21,22].

Les alliages de Heusler forment une classe de matériaux intéressante car ils offrent la possibilité d'étudier l'ordre atomique du réseau et le couplage magnétique pour les composés intermétalliques [23].

Récemment, les alliages d'Heusler de formule Fe_2NiZ ($Z=Al, Ga, Si$ et Ge) ont été synthétisés et étudiés de façon systématique [24]. Des matériaux de type XYZ_2 tels que $NiMnGa_2$ et $CoMnGa_2$ ont également été rapportés dans les réfs. [25] et [26] respectivement. Ces matériaux sont caractérisés par leur fortes liaisons covalentes résultant de leur composition riche en Ga. Dans ces systèmes, lorsque la structure passe de Mn_2CoGa de type Hg_2CuTi à $CoMnGa_2$ de type Cu_2MnAl , le remplacement progressif des atomes de Mn par de nouveaux atomes de Ga va changer le rôle de l'atome principal responsable du magnétisme. Dans leur travaux, G.J. Li et al. [27] soulignent aussi des changements inhabituels de la constante du réseau et un comportement correspondant du moment magnétique.

Récemment, les alliages de type $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ [24] ont été synthétisés et étudiés en fonction de l'excès x de Ga. L'objet de cette thèse est l'étude par des méthodes *ab initio* des propriétés de cette classe d'alliages.

La présente thèse est structurée autour de quatre chapitres, précédés d'une introduction générale et suivis d'une conclusion.

Nous consacrons le premier chapitre à la présentation des méthodes de calcul utilisées dans l'étude de la structure électronique des solides cristallins. Nous donnons une attention particulière à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui constitue le socle théorique fondamental de ce travail. Ce chapitre expose aussi le formalisme de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) utilisée dans cette étude, ainsi qu'une description de l'algorithme du code de calcul Wien2k.

Le deuxième chapitre porte sur l'étude des propriétés structurales et élastiques des alliages $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ considérés. Il décrit la détermination des paramètres de maille, des modules de compressibilité, des modules d'élasticité et des différentes constantes mécaniques.

Le troisième chapitre est dédié à l'analyse des propriétés électroniques et magnétiques des alliages $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$, en mettant l'accent sur la densité d'états, les structures de bandes, la densité de charge et les moments magnétiques totaux et partiels, ainsi que les températures de Curie dont on fait une estimation.

Enfin, le quatrième chapitre s'intéresse aux propriétés thermodynamiques et thermoélectriques des systèmes étudiés. Il explore notamment l'évolution des propriétés thermiques avec le modèle quasi harmonique de Debye sous l'effet de la température et de la pression. Des grandeurs telles que la capacité calorifique, l'entropie, la température de Debye et le coefficient de dilatation thermique sont calculées et discutées. En utilisant le code BoltzTrap nous évaluons les grandeurs thermoélectriques suivantes: Le coefficient de Seebeck, les conductivités électrique et thermique ainsi que le facteur de mérite.

La conclusion générale vient clore ce manuscrit en récapitulant l'ensemble des résultats obtenus et en proposant des perspectives pour des travaux futurs visant à approfondir certaines propriétés et explorer de nouvelles applications potentielles.

Références

- [1] X. Guo-Liang , C. Jing-Dong , C. Dong , M. Jiang-Zhong, Y. Ben-Hai and S. De-Heng, *Chinese Physics B* **18** , 744 (2009).
- [2]V. A. Chernenko, A. Fujita, S. Bessighini and J.I. Pérez-Landazabal , *J. Magn. Mater.* **320**, e156-e159 (2008).
- [3]E. Shreder, S.V. Streltsov, A. Svyazhin, A. Makhnev, V.V. Marchenkov, A. Lukoyanov and H.W. Weber, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 045212 (2008).
- [4]S.Sanvito, C. Oses, J. Xue, A. Tiwari, M. Zic, T. Archer, P. Tozman, M. Venkatesan, M. Coey and S. Curtarolo, *Science Advances* **3**, e1602241 (2017).
- [5]Y.K. Takahashi, A. Srinivasan, B. Varaprasad, A. Rajanikanth, N. Hase, T.M. Nakatani, S. Kasai, T. Furubayashi and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 152501 (2011).
- [6] L. Galdun, V. Vega, Z. Vargová, E.D. Brriga-Castro, C. Luna, R. Varga and V.M. Prida, *Appl. Nano Mater.* **1**, 7066-7074 (2018).
- [7] Z. Wen, T. Kubota and K. Takanashi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51**, 435002 (2018).
- [8] Z. Wen, T. Kubota, T. Yamamoto and K. Takanashi *Sci. Rep.* **5**, 18387 (2015).
- [9] Enamullah and S.-C. Lee, *J. Alloys Compd* **765**, pp. 1055-1060 (2018).
- [10] A. Dehghan and S. Davatolhagh, *J. Alloys Compd* **772**, pp. 132-139 (2019).
- [11] Chen, L., Zeng, X., Tritt, T.M. et al. Half-Heusler Alloys for Efficient Thermoelectric Power Conversion. *J. Electron. Mater.* **45**, 5554–5560 (2016)
- [12] M. Gürth, G. Rogl, V.V. Romaka, A. Grytsiv, E. Bauer and P. Rogl; *Acta Mater.* **104**, pp. 210-222 (2016).
- [13]R. He, H. Zhu, J. Sun, J. Mao, H. Reith, S. Chen, G. Schierning, K. Nielsch and Z. Ren *Mater. Today Phys.* **1**, pp.24-30 (2017).
- [14] B Ramachandran, YH Lin, YK Kuo, CN Kuo, AA Gippius, CS Lue, *Intermetallics* **92**, pp. 36-41 (2018).
- [15]M. K. Yadav and B. Sanyal, *J. Alloys Compd* **622**, pp. 388- 393 (2015).
- [16]Vikram, J. Kangsabanik, Enamullah and A. Alam, *J. Mater. Chem.* **A5** , pp. 6131-6139 (2017).
- [17] K. Hayashi, M. Eguchi and Y. Miyazaki, *J. Electron. Mater.* **46**, pp. 2710-2716 (2016).
- [18] T. Graf, F. Casper, J. Winterlik, B. Balke, G.H. Fecher and C. Felse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **635**, pp. 976-981 (2009).

- [19] S. Wurmehl, G. H. Fecher, K. Kroth, F. Kronast, H. A. Dürr, Y. Takeda, Y. Saitoh, K. Kobayashi, H.-J. Lin, G. Schönhense and C. Felser, *J. Phys.D: Appl.Phys.* **39**, 803(2006).
- [20] T. Graf, C. Felser and S.S.P. Parkin, *Prog. Solid State Ch.***39**, p. 1-50 (2011).
- [21] T. Graf, J. Winterlik, L. Mühler, G.H. Fecher, C. Felser and S. S.P.Parkin, *Handbook of Magnetic Materials***21**, p. 1 (2013)
- [22] S. Wurmehl and M. Wojcik, in *Heusler Alloys , Properties , Growth, Applications* Edited by C.Felser and A. Hirohota, SPRINGER (2016).
- [23] V.V Khovailo, T. Takagi, A.N. Vasilev, H. Miki, M. Matsumoto and R. Kainuma, *Phys. Stat. Sol. (a)* **183**, R1-R3 (2001).
- [24] K. Ishikawa, R. Kainuma, I. Ohnuma, K. Aoki and K. Ishida, *Acta Mater* **50**, pp. 2233-2243, (2002).
- [25] J. Jung, G. Ghosh and G. B. Olson, *Acta Mater.* **51**, pp. 6341-6357 (2003).
- [26] T. Miyamoto, W. Ito, R. Y. Umetsu, R. Kainuma, T. Kanomata and K. Ishida, *Scr. Mater.* **62**, pp. 151-154 (2010).
- [23] P.J. Webster, *J. Phys. Chem. Solids***32**, 1221 (1971).
- [24] Y.J.Zhang, W.H.Wang, H.G.Zhang, E.K.Liu, R.S.Ma and G.H.Wu, *Physica B Condens. Matter***420**, 86–89 (2013).
- [25] S.R. Barman, A. Chakrabarti, S. Singh, S. Banik, S. Bhardwaj, P.L. Paulose, B.A. Chalke, A.K. Panda, A. Mitra and A.M. Awasthi , *Phys. Rev. B* **78**, 134406 (2008).
- [26] G.J. Li, E.K. Liu, Y.J. Zhang, Y. Du, H.W. Zhang, W.H. Wang and G.H. Wu , *J. Appl. Phys.* **113**, 103903 (2013).
- [27] G.J. Li, E.K. Liu, H.G. Zhang, J.F. Qian, H.W. Zhang, J.L. Chen, W.H. Wang and G. H. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 102402 (2012).

CHAPITRE I

Méthodes de Calcul de la Structure Electronique des Solides et Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Chapitre I

Méthodes de calcul de la structure électronique des solides et théorie de la fonctionnelle de la densité

I.1- Introduction

L'étude de la structure électronique des solides est essentielle aussi bien en physique qu'en chimie, car elle permet de prédire et expliquer leurs propriétés. En effet, ces dernières dépendent de l'arrangement atomique et des interactions entre électrons au sein du réseau cristallin. Il est donc indispensable de disposer d'outils de modélisation précis afin de pouvoir prédire ces propriétés et ainsi développer de nouveaux matériaux et inventer de nouveaux dispositifs.

En mettant l'accent sur la fonctionnelle de la densité (DFT), ce chapitre donne un bref aperçu sur les principales méthodes utilisées dans le calcul de la structure électronique des solides cristallins. Basée sur la mécanique quantique, la DFT et d'autres approches permettent d'attaquer à partir de la base le problème quantique à N corps et fournir une quantité importante d'information sur les matériaux. Cependant, la complexité du problème quantique à N corps fait que des approximations soient nécessaires pour atteindre l'objectif .

Le chapitre débute par les méthodes semi-empiriques, telles que la méthode de perturbation $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ et la méthode des liaisons fortes, combinant à la fois formalisme théorique et données expérimentales pour simplifier les calculs et assurant en même temps une bonne précision. Ces approches ont été et sont toujours particulièrement utiles pour l'étude des semi-conducteurs et d'autres systèmes complexes où les méthodes ab-initio sont trop coûteuses en ressources et donc peu pratiques.

Par la suite, nous explorons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), une approche théorique qui simplifie le problème quantique à N corps en introduisant la densité électronique comme grandeur fondamentale. Fondée sur les théorèmes de Hohenberg-Kohn et

de Kohn-Sham, elle reformule le problème à N corps en un système d'électrons indépendants interagissant avec un potentiel effectif. Cette approche est essentielle pour l'étude de premier principe de la structure de bandes et des propriétés électroniques des solides.

Le chapitre conclut en donnant un bref exposé de la méthode FP-LAPW, l'une des méthodes les précises de calcul de la structure de bandes et de son implémentation dans le code de calcul ab initio Wien2k.

Donc, en résumé ce chapitre fournit un aperçu des outils théoriques et informatiques indispensables à l'examen de la structure électronique des solides cristallins.

I.2- Méthodes semi-empiriques

Les méthodes semi-empiriques sont des outils de modélisation qui incorporent des éléments théoriques avec des données empiriques, ceci permet d'obtenir des résultats plus exacts que les modèles purement théoriques. Ces méthodes ont initialement été développées par Hückel [1] pour étudier la structure électronique et sont maintenant couramment utilisées dans beaucoup de domaines scientifiques et technologiques tels que la chimie, la physique, l'ingénierie et la biologie. Elles permettent de créer des modèles mathématiques en combinant des données empiriques et des théories, avec des paramètres ajustables déterminés en faisant appel à des données expérimentales ou à des calculs théoriques plus précis. Ces paramètres ajustables améliorent la précision des prévisions du modèle en corrigeant les écarts entre les résultats théoriques et ceux obtenus à partir des expériences [2]. Nous donnons dans ce qui suit un bref aperçu de certaines de ces méthodes.

I.2.1- Méthode de perturbation $k.p$

Les méthodes de calcul de structure de bandes sont connues depuis longtemps et elles ont subi des améliorations constantes. Pour un cas donné, le choix d'une méthode dépend de l'objectif visé et du coût en termes d'heures de calcul [3].

L'approche $k.p$, est une méthode très économique pour décrire les bandes d'énergie dans les semi-conducteurs. Elle permet de comprendre comment l'énergie de l'électron est liée à son vecteur d'onde, généralement au voisinage d'un extremum tel que le bas de la bande de conduction, mais parfois même à travers toute la zone de Brillouin.

Chapitre I Méthodes de calcul de la structure électronique des solides et théorie de la fonctionnelle de la densité

Elle limite l'utilisation de paramètres, tels que le gap et la masse effective, à un minimum défini de façon empirique par l'expérience. En appliquant la théorie des perturbations, elle fournit le comportement des bandes d'énergie autour de quelques points de haute symétrie, Seitz *et al* [4] furent parmi les premiers à l'avoir utilisée.

I.2.2- Méthode des liaisons fortes

De nombreux systèmes non ordonnés comme par exemple les gros agrégats, les biomolécules et les solides amorphes sont constitués d'un nombre trop important d'atomes pour être étudiés avec les techniques de premier principe. L'étude de ces systèmes complexes, demande l'utilisation de méthodes approximatives, parmi ces dernières citons la méthode des liaisons fortes aussi appelée méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO = *Linear Combination of Atomic Orbitals*) et proposée pour les solides par Bloch en 1928, pour plus de détails on peut voir le Réf.[5]. Depuis son introduction initiale en physique de l'état solide, cette méthode a connu des améliorations et a été adaptée à différents problèmes [6,7].

Dans cette approche théorique, on considère l'état de l'électron lié à un atome isolé comme le point de départ, et l'effet du champ cristallin périodique est traité en tant que perturbation. L'idée est alors de représenter la fonction d'onde d'un électron sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques situées sur différents sites atomiques au sein du solide cristallin. Dans cette méthode on obtient les bandes d'énergie à travers toute l'étendue de la zone de Brillouin, ce qui est en général quasiment impossible avec d'autres méthodes approximatives. En outre, parmi les avantages de cette méthode il faut rappeler le coût modeste en terme d'effort de calcul et la qualité des résultats quant à leur précision.

Pour les bandes d'énergie profondes son utilisation a été particulièrement utile, notons qu'elle a aussi été utilisée pour modéliser les propriétés liées au problème du transport électronique [8]. Cela est fondé sur l'idée selon laquelle les états électroniques dans un cristal sont en fait des états atomiques fortement modifiés par la périodicité du cristal et le potentiel cristallin [9].

I.2.3- Méthode du pseudopotentiel empirique

Parmi les méthodes semi-empiriques citons celle dite méthode du pseudopotentiel empirique (EPM), dont l'ajustement des paramètres pour reproduire les gaps permet de calculer la structure de bande électronique à travers la zone [3]. On l'utilise pour modéliser l'interaction entre les atomes et calculer les propriétés des matériaux, à l'aide d'un potentiel empirique. Ce dernier est un modèle qui approxime l'interaction électrons-noyaux atomiques au moyen de paramètres empiriques établis à partir de données expérimentales [10]. Cette méthode se fonde sur deux approximations importantes :

I.2.3.1. L'approximation locale: Dans cette approximation on suppose que l'interaction des électrons avec les noyaux atomiques est avant tout dominée par les atomes voisins. Ceci a comme effet de diminuer le nombre de termes dans le potentiel empirique ce qui conduit à simplifier les calculs considérablement [11].

I.2.3.2. L'approximation non-locale: Cette approximation prend en considération les interactions non locales des électrons avec les noyaux atomiques, à savoir les interactions à longue portée entre les atomes voisins. Cela améliore la précision des calculs, mais peut aussi accroître la durée du calcul en augmentant le nombre de termes du potentiel empirique [12,13].

I.3- Autres méthodes

I.3.1- Approximation Muffin-Tin (MT)

L'approximation Muffin-Tin (MT) d'un cristal est une simplification permettant le calcul des propriétés électroniques des cristaux. Elle a été introduite pour la première fois par *J.C. Slater* [14] dans les années 1930. Cette approximation très judicieuse du potentiel cristallin a été ultérieurement revue et utilisée par *O.K. Andersen* [15].

Dans cette approche, la simplification consiste à diviser le cristal en deux zones distinctes: Des sphères Muffin-Tin dont les centres coïncident avec les positions des atomes, ces sphères couvrent une partie de l'espace entourant chaque atome. Dans les sphères, le potentiel électrique aura une symétrie sphérique, alors que dans les zones interstitielles ce dernier varie très lentement et est presque constant. Le choix des sphères est effectué de

manière à ne pas conduire à des chevauchements tout en couvrant tout l'espace. Les électrons sont donc dans une sphère à la fois ou dans la zone interstitielle où ils se déplacent librement comme dans un gaz d'électrons libres.

I.3.2- Méthode des orbitales Muffin-Tin (MTO)

L'approximation MTO représente une généralisation de l'approximation MT qui définit les fonctions d'onde électroniques au sein de chaque sphère MT. Elle implique l'utilisation de fonctions d'onde atomiques complètes pour approcher les fonctions d'onde électroniques dans les sphères MT, tout en appliquant l'approximation MT pour la partie interstitielle [16].

Les orbitales atomiques sont décrites dans cette méthode comme étant formées par une combinaison linéaire d'orbitales de type MT centrées sur chaque atome et encapsulant une partie de l'espace autour de l'atome. Pour déterminer les coefficients de cette combinaison linéaire, il est nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger pour chaque atome tout en imposant des conditions de continuité à la frontière entre les sphères MT. L'approximation MTO a été développée au cours des années 1970 par plusieurs équipes de recherche, comme en témoignent les travaux présentés dans les références [16,17].

I.3.3- Méthode des ondes planes augmentées (APW)

L'idée de la méthode APW de Slater [14] est selon ce dernier la suivante: Quand un électron se trouve à une grande distance loin d'un noyau alors il ressent un faible potentiel presque constant et son mouvement peut être décrit assez bien par une onde plane ou une superposition de telles ondes planes. En revanche, lorsque ce même électron est proche d'un noyau il ressent presque exclusivement l'effet de ce dernier presque de façon similaire au cas d'un atome isolé. Cette idée est à l'origine de la méthode APW qui consiste à diviser l'espace en deux zones (Figure (I-1)) :

I- La zone centrale qu'on appelle aussi zone du cœur, est définie par des sphères atomiques (S_α) dites sphères muffin-tin ayant chacune un rayon R_{MT}^α . Ces sphères ne se superposent pas et le centre de chacune d'elles correspond à la position d'un atome dans la maille. La dénomination "Muffin-Tin" (MT) tire sa justification de la forme en nid d'abeille

Chapitre I Méthodes de calcul de la structure électronique des solides et théorie de la fonctionnelle de la densité

qui résulte de cette division de l'espace. Dans chaque sphère muffin-tin, le potentiel et les fonctions d'onde présentent une symétrie sphérique.

2- La zone localisée à l'extérieur des sphères atomiques est appelée la zone interstitielle. Dans cette zone se trouvant entre les atomes, le potentiel cristallin et les fonctions d'onde sont lisses et varient très lentement.

Les fonctions propres d'un électron dans le potentiel cristallin sont décrites en utilisant des bases différentes pour leurs représentations selon la zone de l'espace prise en compte : Au sein de la sphère MT, les fonctions sont très oscillatoires avec un nombre important de nœuds et leur comportement rappelle celui des fonctions radiales atomiques, tandis que dans la zone interstitielle, elles sont décrites par des ondes planes. Sans perdre en précision et en généralité, le potentiel U_0 dans la zone interstitielle peut être pris comme étant nul.

Ainsi, le potentiel muffin tin aura donc la forme suivante

$$V(r) = \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq R_{mt} \\ 0 & \text{pour } r > R_{mt} \end{cases} \quad (\text{I- 1})$$

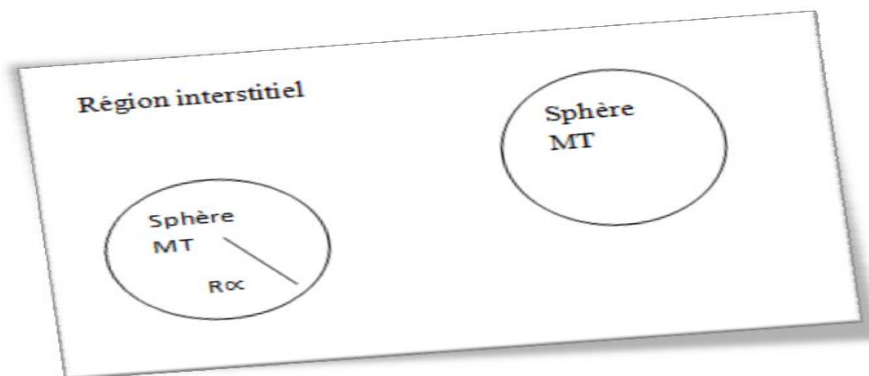


Figure I-1 : Un Schéma illustrant la distribution des sphères atomiques et des espaces interstitiels au sein de la maille élémentaire selon l'approche de Slater [14].

Cette méthode présente certaines difficultés de calcul, malgré ces dernières, elle reste une méthode populaire et largement utilisée, en raison de sa capacité à fournir des résultats précis pour une grande variété de matériaux.

I.3.4- Linéarisation des méthodes MTO et APW: Les méthodes LMTO et LAPW

I.3.4.1- Méthode linéaire des ondes planes augmentées

En 1975, *Andersen* [15] a modifié la méthode APW et l'a transformée en une nouvelle méthode appelée méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW). Cette méthode repose sur le choix d'une énergie fixe pour construire les fonctions de base où ces dernières et leurs dérivées sont continues. Grâce à cette astuce les difficultés posées par la méthode APW sont contournées et la nouvelle méthode restant toujours précise et flexible permet le calcul de la structure de bandes de manière plus aisée et pratique. Depuis lors, la méthode LAPW a été très utilisée dans les calculs de la structure électronique des matériaux.

On doit noter aussi que cette méthode utilise également des potentiels sphériques et constants respectivement dans l'espace formé par les sphères MT et dans la zone interstitielle.

1. A cause de la symétrie sphérique dans les sphères MT, les fonctions de base employées pour représenter les fonctions d'onde locales sont des combinaisons linéaires de la fonction radiale et de sa dérivée par rapport à l'énergie.
2. Dans la zone interstitielle, les potentiels sont nuls ou même constants et les fonctions de base sont alors des ondes planes.

I.3.4.2- Méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO)

Anderson et Skriver ont développé la méthode LMTO (Linear Muffin-Tin Orbitals) [18], qu'ils ont utilisée dans leurs études des alliages d'oxydes supraconducteurs. Certaines approximations sont utilisées dans cette dernière pour permettre des calculs plus rapides de la structure électronique dans un solide. Cette méthode se rapproche en principe des différentes modifications apportées à la méthode APW d'origine [19] et de la méthode LAPW [20-22] discutée dans les paragraphes suivants. Cette méthode a connu des améliorations, notamment en intégrant des corrections à l'ASA (Atomic Sphere Approximation) dans laquelle l'espace est constitué seulement de sphères, et ce afin de bien prendre en compte la zone interstitielle et améliorer la précision des calculs.

Chapitre I Méthodes de calcul de la structure électronique des solides et théorie de la fonctionnelle de la densité

La méthode LMTO-ASA [23] donne d'excellents résultats pour les métaux alcalino-terreux [24], les métaux alcalins simples [25], mais rencontre des difficultés dans son traitement des matériaux covalents. Ce défaut de la méthode est dû en partie à l'ASA, mais

aussi au fait que la méthode LMTO utilise un potentiel à un électron à symétrie sphérique dans des sphères qui se chevauchent. Pour des structures compactes rencontrées dans des matériaux adoptant une structure cubique à faces centrées ou encore hexagonale compacte la méthode donne de très bons résultats contrairement aux matériaux ayant une structure ouverte avec des liaisons covalentes comme la structure diamant où les résultats obtenus sont moins bons.

De nombreuses études ont démontré que le fait d'inclure des corrections dans la méthode LMTO permet d'obtenir des structures de bandes et des surfaces de Fermi réalistes. C'est pourquoi, on a beaucoup utilisé cette méthode pour calculer l'énergie totale de solides cristallins [26,27].

I.4- Le problème à N corps d'un solide cristallin

I.4.1- Introduction

Non seulement en chimie mais aussi en physique de la matière condensée, les électrons occupent une place importante et déterminent à eux seuls un nombre impressionnant de propriétés macroscopiques de systèmes physiques variés. La nature quantique [28] de leurs interactions mutuelles et avec les noyaux est très complexe et nécessite l'utilisation de techniques aussi bien analytiques que numériques des plus pointues pour en tenir compte de façon adéquate et ainsi prédire les propriétés de ces systèmes de manière précise permettant une confrontation à l'expérience.

Le point de départ d'une description quantique en principe d'un système est évidemment l'équation de Schrödinger. Cette dernière doit évidemment inclure les interactions entre les particules formant le système sous investigation qu'il soit atomique, moléculaire, cristallin ou autre. Cependant même si on peut facilement identifier les différents termes et écrire l'équation de Schrödinger, sa résolution exacte même numériquement est une tâche insurmontable. Les physiciens et chimistes théoriciens ont donc introduit beaucoup d'approximations et développé beaucoup d'approches telles que respectivement la méthode Hartree-Fock (HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour ne citer que ces deux et ce afin de pouvoir transformer le problème initial en une version pour laquelle une solution même approchée devient possible ce qui permet d'obtenir des résultats qu'on peut

Chapitre I Méthodes de calcul de la structure électronique des solides et théorie de la fonctionnelle de la densité

comparer à l'expérience et dans le cas échéant améliorer la théorie. Ces approximations sont donc nécessaires pour pouvoir avancer dans l'étude entre autres de la physique du solide et de la chimie quantique [29-31] et obtenir des résultats de plus en plus précis

Le reste du présent chapitre est consacré à l'exposition des approximations les plus courantes nécessaires à la résolution numérique de l'équation de *Schrödinger* pour les systèmes physiques à plusieurs électrons et en particulier dans le contexte de la physique du solide.

I.4.2- Équation de Schrödinger d'un cristal

Si un système est stationnaire, autrement dit si ses propriétés n'ont pas d'évolution temporelle, alors sa fonction d'onde est une solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

Un cristal est constitué d'un très grand nombre de particules subatomiques en interaction. On a ainsi des particules légères telles que les électrons et des particules plus lourdes comme les noyaux. Commençons d'abord par identifier les coordonnées des électrons par \vec{r}_1, \vec{r}_2 , et par $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots$ celles des noyaux.

L'équation de Schrödinger stationnaire décrit l'état stationnaire des particules composant le cristal, elle s'écrit [32]:

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{I-2})$$

Comme d'habitude, dans cette équation, le symbole Ψ désigne la fonction d'onde du système et H est l'opérateur Hamiltonien du système tandis que E est l'énergie propre du système correspondant à l'état propre Ψ .

L'Hamiltonien non-relativiste H d'un cristal renferme en plus des énergies cinétiques toutes les formes d'énergie dues aux interactions Coulombiennes. Ces interactions, résultent des charges des particules en jeu (ions, électrons) et sont soit répulsives soit attractives selon les charges impliquées. Ainsi on peut écrire :

$$H = T_e + T_z + U_{ee} + U_{zz} + U_{ez} \quad (\text{I-3})$$

où T_e représente l'énergie cinétique associée aux électrons, soit

$$T_e = \sum_i T_i = \sum_i -\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2\right) \quad (\text{I-4})$$

Chapitre I Méthodes de calcul de la structure électronique des solides et théorie de la fonctionnelle de la densité

T_z l'énergie cinétique des noyaux

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

U_{ee} l'énergie d'interaction électron-électron donnée par

$$U_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i, i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad (\text{I-6})$$

U_{zz} l'énergie d'interaction noyau-noyau

$$U_{zz} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} U_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_{\alpha} - R_{\beta}|} \quad (\text{I-7})$$

l'énergie provenant de l'interaction entre les noyaux et les électrons

$$U_{ez} = \sum_{\alpha} \sum_i -\frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|} \quad (\text{I-8})$$

L'évolution temporelle d'un système comprenant M atomes et N électrons est décrite par l'équation de Schrödinger, qui inclut l'interaction coulombienne entre les N électrons et les M noyaux. La résolution de cette équation est extrêmement compliquée voire même impossible et ne peut se faire que de façon approchée.

I.4.3- Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer

Compte tenu de la masse très faible d'un électron comparée à celle d'un noyau une simplification très importante de l'équation (II.2) devient possible. En effet on peut découpler les mouvements des noyaux de ceux des électrons en considérant dans un premier temps que les noyaux sont fixes: Cette approximation porte le nom d'approximation adiabatique ou approximation de Born-Oppenheimer (B-O) [33].

Cette approximation part donc du principe que les noyaux sont immobiles vis-à-vis des électrons de sorte que les électrons s'ajustent instantanément aux positions des noyaux. Les noyaux étant immobiles, le terme de leur énergie cinétique s'annule tandis que l'énergie de leurs interactions mutuelles est constant. Avec cette simplification la solution de l'équation (II.2) à savoir l'énergie E et la fonction Ψ dépendront simplement de façon paramétrique des coordonnées des noyaux.

On peut désigner un nouveau Hamiltonien H_e conçu spécialement pour les électrons :

$$H_e = T_e + U_{ee} + U_{ez} \quad (\text{I-9})$$

Chapitre I Méthodes de calcul de la structure électronique des solides et théorie de la fonctionnelle de la densité

Afin de diminuer le nombre de variables à inclure dans la solution de l'équation (I.2), la résolution standard de cette équation adopte généralement cette approche. Ainsi, l'équation électronique peut être posée comme :

$$\left[\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_\alpha^0|} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{I-10})$$

La fonction d'onde $\Psi_e(r_i, R_\alpha^0)$ dépend des coordonnées électroniques r_i et nucléaires R_α^0 comme paramètres. Malgré ces simplifications, à cause des interactions électroniques la résolution de l'équation (II-10) demeure encore très difficile et d'autres approximations sont encore nécessaires.

I.5- Différentes approches de résolution du problème à N corps

I-5.1- Méthode de Hartree-Fock et énergie d'échange

La méthode Hartree Fock (HF) [34,35] est une méthode de calcul assez utilisée en chimie quantique et en physique des matériaux. Dans cette approximation, les interactions e-e sont traitées de façon moyenne en considérant un potentiel électrostatique moyen créé par la distribution de charge électronique.

Cette approche, appelée aussi "approximation du champ moyen", a le mérite de réduire le difficile problème à N corps à une série de problèmes à un seul électron [36].

Il devient alors possible d'écrire l'Hamiltonien initial comme une somme d'Hamiltonien H_i à un seul électron noté i :

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{I-11})$$

Avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \Omega_i(r_i) + U_i(r_i) \quad (\text{I-12})$$

Dans l'équation (II-12), l'opérateur $\Omega_i(r_i)$ décrit l'énergie potentielle moyenne de l'électron i due au champ généré par tous les autres électrons. Quant à $U_i(r_i)$ il correspond à l'énergie potentielle de l'électron i due à l'ensemble des noyaux du cristal.

Chapitre I Méthodes de calcul de la structure électronique des solides et théorie de la fonctionnelle de la densité

Si l'Hamiltonien ne contient pas de termes d'interaction entre électrons, la fonction d'onde totale de l'ensemble des N électrons peut être écrite comme le produit des fonctions d'onde pour chaque électron comme suit

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots) = \prod_i \Psi_i(r_i) \quad (\text{I-13})$$

$$E_e = \sum_i E_i \quad (\text{I-14})$$

Avec :

$$H_i \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (\text{I-15})$$

Ceci met en évidence comment l'application du champ auto-cohérent (self-consistent) peut convertir un problème multi- électrons en un problème à un seul électron. Dans la littérature, l'opérateur $\Omega_i(r_i)$ porte le nom de potentiel de Hartree et est généralement noté $V_H(r_i)$ et est introduit pour remplacer l'effet du potentiel suivant

$$V_i = \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad (\text{I-16})$$

En reportant l'expression de $\Omega_i(r_i)$ dans l'équation de *Schrödinger* nous arrivons à une équation connue sous le nom d'équation de Hartree :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|\Psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d^3\vec{r}_j + U_i(\vec{r}_i, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \right] \Psi_i(\vec{r}_i) = E_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I.17})$$

Dans la pratique, le calcul de $\Omega_i(r_i)$ (deuxième terme de (I.17)) est réalisé par une méthode auto-cohérente, c'est-à-dire, en adoptant une approximation d'ordre zéro pour certaines fonctions $\Psi_j(r_j)$ et en effectuant des itérations successives.

En utilisant une première approximation pour $\Omega_i(r_i)$ dans l'équation de Hartree on trouve de nouvelles fonctions $\Psi_j(r_j)$ qu'on utilise pour recalculer à nouveau $\Omega_i(r_i)$ et ainsi de suite. Ce processus est poursuivi jusqu'à ce que deux approximations successives donnent le même potentiel à un degré de précision fixé d'avance, on dit alors que le calcul a atteint l'auto-cohérence c'est à dire que la convergence a été atteinte.

À l'échelle atomique et subatomique, les particules d'une même nature sont identiques et indiscernables. Cette indiscernabilité correspond à une symétrie de permutation qui impose

Chapitre I Méthodes de calcul de la structure électronique des solides et théorie de la fonctionnelle de la densité

à la fonction d'onde d'un système d'électrons d'être antisymétrique, propriété à l'origine du principe de Pauli selon lequel deux électrons ne peuvent être dans le même état quantique [37]. La fonction d'onde de Hartree donnée par l'équation (I.13) n'étant pas antisymétrique, la méthode de Hartree-Fock utilise une fonction d'onde conforme à ce principe et introduit un

terme supplémentaire appelé énergie d'échange, qui éloigne les électrons de même spin et conduit à une énergie totale plus faible en réduisant l'interaction de Coulomb [38].

Pour satisfaire l'antisymétrie, une approche courante consiste à écrire la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant appelé déterminant de *Slater* [39]. En effet le développement du déterminant donne lieu à une somme antisymétrique de fonctions d'onde de type (I.13) en accord avec le principe de *Pauli*. La fonction d'onde s'écrit comme [36]:

$$\Psi_e(q_1, q_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(q_1)\Psi_1(q_2)\dots\dots\dots \\ \Psi_2(q_1)\Psi_2(q_2)\dots\dots\dots \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \end{vmatrix} \quad (\text{I-18})$$

Où N est le nombre d'électrons et q_i définit les coordonnées de l'électron i incluant le spin, soit: x_i, y_i, z_i, s_i

Le développement d'un déterminant de *Slater* renferme N! termes de type Hartree avec des permutations des coordonnées r_i et un pré-facteur égal à ± 1 selon le cas pour satisfaire l'antisymétrie et donc le principe de Pauli.

Les équations de type Hartree qui en résultent sont données par

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|\Psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d^3\vec{r}_j + U_i(\vec{r}_i, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \right] \Psi_i(\vec{r}_i) - \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \Psi_j(\vec{r}_i) \int \frac{\Psi_j^*(\vec{r}_j)\Psi_i(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d^3\vec{r}_j = E_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I.19})$$

Les équations de Hartree Fock (I-19) se distinguent des équations de Hartree (I.17) par l'apparition d'un nouveau terme appelé terme d'échange. Ce terme est non nul seulement pour des orbitales ayant des spins parallèles et est en général non négligeable. A cause de son caractère non local, il ajoute des difficultés supplémentaires dans la résolution généralement numériques des équations (I.19) en comparaison avec les équations de Hartree.

Chapitre I Méthodes de calcul de la structure électronique des solides et théorie de la fonctionnelle de la densité

Formellement, les équations (I.19) sont écrites sous la forme où le dernier terme concerne l'échange

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_i(r_i, R_1, R_2 \dots) + V_H(r) + V_X \right) \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r)$$

En résumé, la méthode de HF diffère de la méthode de Hartree par l'inclusion du terme d'échange, qui rend compte des corrélations existant entre électrons de spins parallèles.

I.5.2-Méthode semi classique de Thomas-Fermi-Dirac

La méthode semi-classique de Thomas-Fermi-Dirac (TFD) [40-42] est une technique d'approximation de la densité électronique pour les systèmes à plusieurs électrons en général bien qu'initialement elle a été utilisée pour des atomes. L'énergie cinétique T_s des électrons est calculée en considérant le système comme un gaz d'électron dégénéré caractérisé par une densité locale $\rho(\mathbf{r})$ et une énergie de Fermi $E_f(\mathbf{r})$. Historiquement, elle a été introduite par Thomas et Fermi à la fin des années 1920 [40,41] et a été complétée par Dirac [42] par la suite qui généralisa l'équation initiale en y ajoutant un nouveau terme tenant compte de l'échange. En minimisant l'énergie totale par rapport à des variations infinitésimales de la densité, on arrive à une équation intégrale non linéaire dont la résolution fournit la densité du système dans son état fondamental. La méthode de Thomas-Fermi-Dirac a le mérite de calculer directement la densité électronique sans passer par l'équation de Schroedinger ou des approximations de celle-ci telles que les équations de Hartree et Hartree-Fock. Des améliorations de la méthode ont été réalisées par plusieurs auteurs en incluant les effets des corrélations et en apportant des corrections au terme de l'énergie cinétique.

Dans sa forme la plus simple cette équation s'écrit

$$\frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \rho(\vec{r}))^{\frac{2}{3}} + V_{ext}(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' - \mu = 0 \quad (I.20)$$

Dans l'équation (I.20) V_{ext} représente le potentiel externe, dans le cas d'un solide ce potentiel n'est rien d'autre que le potentiel d'interaction de l'électron avec l'ensemble des noyaux. Quant à μ il représente le potentiel chimique de l'ensemble des électrons, la fonction $\rho(\vec{r})$ recherchée représente la densité électronique locale. L'intégrale de $\rho(\vec{r})$ sur tout l'espace doit donner le nombre d'électrons du système et le potentiel chimique est déterminé par cette condition.

I.5.3-Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

L'idée très séduisante qui consiste à utiliser la densité $\rho(\mathbf{r})$ comme variable fondamentale dans l'étude des systèmes à N électrons en interaction au lieu de la fonction d'onde a été exploitée très tôt dans le cadre de la théorie semiclassique de Thomas-Fermi-

Dirac qui rappelle le tout de suite est une approche heuristique non rigoureuse et reste donc approximative. À l'instar de la théorie semi-classique de Thomas-Fermi-Dirac qui est son ancêtre direct, la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory ou DFT) [43-46] utilise également la densité $\rho(\mathbf{r})$ comme grandeur fondamentale, cependant contrairement à la première cette dernière repose sur deux théorèmes qui font d'elle une théorie exacte en principe.

La DFT repose sur les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn [47] qui établissent la densité électronique comme grandeur fondamentale définissant l'état fondamental de façon unique et sur le théorème de Kohn-Sham [48] qui offre un moyen pratique de résoudre le problème à N corps dans le cadre de la DFT.

I.5.3.1- Théorèmes de Hohenberg-Kohn et énergie d'échange-corrélation E_{xc}

Dans leur célèbre article de 1964, Hohenberg et Kohn démontrent par l'absurde deux théorèmes fondamentaux que nous énonçons dans ce paragraphe.

Théorème 1:

L'énergie totale de l'état fondamental E d'un système de N électrons plongés dans un potentiel extérieur $V(r)$ donné, est une fonctionnelle unique de la densité des électrons $\rho(r)$.

Ce théorème établit la densité électronique comme la grandeur fondamentale permettant de déterminer de manière unique l'état fondamental d'un système électronique.

Par conséquent, on peut écrire l'énergie totale du système en interaction avec un potentiel externe $V(\mathbf{r})$ comme:

$$E[\rho] = \int dr V(r)\rho(r) + F[\rho] \quad (I-21)$$

où $F[\rho]$ dépend uniquement de la densité $\rho(r)$. Cette dernière fonctionnelle n'est pas connue explicitement mais elle est universelle, dans le sens qu'elle ne dépend pas du potentiel externe $V(r)$ ni de toute autre spécificité lié au système étudié.

Théorème 2:

Pour un potentiel extérieur $V(r)$ donné et un nombre fixé d'électrons, l'énergie totale du système atteint son minimum quand la densité $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (\text{I-22})$$

Pour un système d'électrons en interaction plongé dans un potentiel externe, **Hohenberg** et **Kohn** ont démontré que la densité électronique réelle de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie totale $E(\rho)$. En même temps, cette même densité détermine aussi les autres propriétés du système. Le principe variationnel est alors invoqué comme moyen de trouver cette densité électronique conduisant au minimum et permettant donc de prédire l'état fondamental.

I.5.3.2- Équations de Kohn-Sham et potentiel d'échange-corrélation V_{xc}

Peu après la naissance de la DFT avec les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, Kohn et Sham [48] ont formulé ensemble le théorème portant leurs noms. Ce dernier stipule qu'un système d'électrons en interaction peut être décrit en termes d'un système fictif d'électrons indépendants de même densité que l'original évoluant dans un potentiel effectif. Avec l'arrivée de ce théorème, moyennant certaines approximations notamment de l'énergie d'échange-corrélation, la DFT est devenue une technique de calcul rigoureusement établie.

Dans cette approche, de nouvelles orbitales connues sous le nom d'orbitales de Kohn-Sham sont introduites et leur occupation détermine la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ [49]. Ces orbitales vérifient une équation ressemblant celle de Hartree, cependant elle est exacte et renferme un nouveau potentiel dit "potentiel d'échange-corrélation". L'expression exacte de ce potentiel est inconnue et il doit être obtenu moyennant certaines approximations.

Comme dans les cas précédents, à savoir Hartree et Hartree-Fock, la résolution des équations de Kohn-Sham demande un calcul auto-cohérent et doit se faire par itérations successives.

En suivant Kohn et Sham, on écrit la fonctionnelle $F[\rho]$ sous la forme

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + T_0[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{I-23})$$

Chapitre I Méthodes de calcul de la structure électronique des solides et théorie de la fonctionnelle de la densité

où le premier terme désigne la répulsion coulombienne des électrons, le second $T_0[\rho]$ correspond à l'énergie cinétique d'un système d'électrons indépendants sans interaction et enfin le dernier $E_{xc}[\rho]$ contient le reste des interactions de nature quantique et porte le nom d'énergie d'échange-corrélation.

Etant donnée une expression, en général approchée, de $E_{xc}[\rho]$ on définit le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(\mathbf{r})$ comme la dérivée fonctionnelle suivante

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{I-24})$$

L'énergie d'échange-corrélation est une conséquence de l'interaction électron-électron et du caractère quantique de l'ensemble, son inclusion est nécessaire pour une bonne compréhension de l'état fondamental. Cependant la plus grande difficulté dans la DFT réside dans la description de ce terme qu'il faut traiter dans le cadre de différentes approximations qu'on va exposer dans les prochains paragraphes.

I.5.3.3- Approximation de la densité locale LDA

L'approximation de la densité locale exploite les résultats déjà connus du gaz d'électrons homogène. Si la densité électronique du gaz inhomogène ne varie pas de façon appréciable d'un point à un autre, on peut alors définir en chaque point de l'espace une énergie d'échange-corrélation par électron $\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})$ qu'on peut obtenir en supposant qu'en ce point la densité $\rho(\mathbf{r})$ correspond à celle d'un gaz homogène. On peut alors écrire [50] $E_{xc}[\rho]$ comme

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (\text{I-25})$$

Dans cette approximation, le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} s'obtient facilement en suivant la définition de l'Eq.(I.24) soit

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \quad (\text{I-26})$$

Progressons un peu plus en décomposant la fonction $\varepsilon_{xc}(\rho)$ en échange et corrélation séparément comme

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{I-27})$$

Chapitre I Méthodes de calcul de la structure électronique des solides et théorie de la fonctionnelle de la densité

La contribution d'échange est connue et due à Dirac, elle s'exprime comme suit,

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (\text{I-28})$$

par contre la partie de corrélation, n'est pas connue de façon précise. Malgré cela, il existe dans la littérature différentes formules pour cette grandeur dont nous citons quelques unes entre autres celles dues à Wigner [51], Vosko-Wilk-Nussair [52] ainsi que celle de Perdew-Zunger [53] qui ont utilisé comme point de départ les calculs Monte-Carlo quantiques variationnels réalisés auparavant par Ceperley et Alder [54]. Pour des raisons évidentes, on peut s'attendre à ce que l'approximation LDA soit valable uniquement pour des systèmes où la densité électronique varie peu dans l'espace.

I.5.3.4- Approximation de la densité de spin locale LSDA

Pour les systèmes où le degré de liberté du spin est important tels que les matériaux magnétiques par exemple, la LDA a été généralisée à la LSDA ou approximation de la densité locale du spin. Des équations analogues aux équations de Kohn-Sham incluant le spin et qui vont avec cette approximation ont aussi été déduites. L'idée de la LSDA est d'introduire en chaque point deux densités $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ d'électrons de spin up et down respectivement dont la somme fournit la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. L'énergie d'échange-corrélation est alors maintenant écrite comme [55,56] :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) \rho(r) d r \quad (\text{I-29})$$

où $\varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r))$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz homogène de densités de spin locales $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$.

Pour les matériaux magnétiques, la LSDA fournit une description plus détaillée et précise de la structure électronique et permet donc une meilleure compréhension et prédiction de leurs propriétés.

Il va de soi que pour une distribution homogène d'électrons la LSDA devient exacte dans cette limite. On peut donc s'attendre qu'elles soit acceptable pour les systèmes électroniques itinérants où la variation de la densité électronique est lente. En effet dans de telles situations, la précision de la LSDA est assez bonne pour fournir des résultats fiables.

I.5.3.5- Approximation GGA des gradients généralisés

L'approximation des gradients généralisés(GGA) [57,58] est une extension de la LDA/LSDA introduite dans la DFT pour tenir compte des effets de la non homogénéité du gaz d'électrons. Dans cette nouvelle approche, le potentiel V_{xc} est déterminé à la fois par la densité $\rho(r)$ et son gradient $\nabla\rho(r)$. L'introduction du gradient de la densité permettra de prendre en compte les variations spatiales importantes de la densité électronique qu'on rencontre dans les systèmes physiques réels.

Dans la GGA, les fonctionnelles incluent généralement une combinaison de termes locaux et de termes dépendant du gradient. D'une façon générale, la forme générale de ces fonctionnelles est la suivante:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla\rho(r)) d^3r \quad (I-30)$$

où l'intégrand f_{xc}^{GGA} est déterminé par la GGA choisie.

De nombreuses expressions des énergies d'échange et de corrélation ont été suggérées, nous citons à titre d'exemple celles de Lee, Yang et Parr (LYP) [59], Becke (B88) [60], Perdew et Wang (PW91) [61] et enfin Perdew- Burke-Ernzerhof (PBE) [61]. Pour de nombreux systèmes, en particulier magnétiques, comparée à la LDA les performances de la GGA sont généralement supérieures. Remarquons aussi au passage que ceci est d'autant plus vrai pour des systèmes où la densité électronique présente d'importantes variations spatiales. Généralement, l'utilisation de la GGA améliore les résultats obtenus à l'aide de la LSDA, cependant force est de noter que cette amélioration n'est pas présente à chaque fois. En particulier soulignons par exemple que les volumes d'équilibre et les modules d'incompressibilité des métaux de transition sont en meilleur accord avec l'expérience quand le calcul utilise la GGA plutôt que la LSDA.

I.6- Résolution des équations de Kohn-Sham

I.6.1- Introduction

Une fois que le système à étudier est choisi, solide cristallin ou molécule ou même atome par exemple, le potentiel externe est fixé. Ensuite il ne reste qu'à choisir la fonctionnelle pour l'échange-corrélation ce qui à son tour détermine le potentiel V_{xc} utilisé dans les équations de Kohn-Sham dont la solution devient unique. Cependant, la résolution du problème est loin d'être achevée car pour différents systèmes différentes méthodes de résolution sont utilisées. Pour obtenir les énergies et orbitales de Kohn-Sham, différentes

Chapitre I Méthodes de calcul de la structure électronique des solides et théorie de la fonctionnelle de la densité

méthodes sont utilisées parmi elles on peut citer les méthodes purement numériques utilisant les différences finies et les élément finis ou bien une base de fonctions appropriées telles que les ondes planes par exemples ou le problème est transformée en un problème d'algèbre linéaire de valeurs propres. Nous discutons dans ce qui suit quelques unes de ces méthodes rencontrées en physique du solide.

I.6.2- Solution de l'Equation de Kohn-Sham à l'aide d'une base

Les méthodes de résolution de l'équation de Kohn-Sham peuvent être classées selon les différentes façons utilisées pour écrire la densité électronique, le potentiel et les orbitales. D'une façon générale, une orbitale $\Phi_m(\mathbf{r})$ est développée sur une base selon le schéma suivant

$$\Phi_m(\vec{r}) = \sum_{p=1}^p C_p^m \Phi_p^b(\vec{r}) \quad (\text{I-31})$$

où le nombre quantique m est donné par $m = n, \vec{k}$ et $\Phi_p^b(\vec{r})$ sont les fonctions de base alors que les C_p^m sont les coefficients du développement. Dans une base donnée $\Phi_p^b(\vec{r})$, l'équation de Kohn-Sham est ensuite résolue par la détermination des coefficients C_p^m du développement.

Rigoureusement parlant, la base doit être complète pour pouvoir exprimer les orbitales mais en pratique le nombre de ces fonctions de base utilisées est toujours fini. Selon le cas étudié on choisit les fonctions de base de (I-31) de telle sorte que la somme converge même avec un nombre limité de fonctions dans le développement.

Une fois la base choisie la résolution du problème se transforme en problème aux valeurs propre suivant

$$\begin{bmatrix} \dots & \langle \Phi_i^b | \hat{H} | \Phi_j^b \rangle - \varepsilon_m \langle \Phi_i^b | \Phi_j^b \rangle & \dots \\ \dots & & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1^m \\ \dots \\ C_p^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \dots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{I-32})$$

qu'on peut écrire sous forme compacte comme

$$(H_{ij} - \varepsilon_m S_{ij}) C_p^m = 0 \quad (\text{I-33})$$

Chapitre I Méthodes de calcul de la structure électronique des solides et théorie de la fonctionnelle de la densité

où H_{ij} et S_{ij} sont les éléments de matrice de l'Hamiltonien H et la matrice de recouvrement S . Ils sont donnés par

$$H_{ij} = \langle \Phi_i^b | \hat{H} | \Phi_j^b \rangle \quad (\text{I-34})$$

$$S_{ij} = \langle \Phi_i^b | \Phi_j^b \rangle \quad (\text{I-35})$$

En physique du solide, l'équation (I.33) est résolue pour chaque vecteur d'onde \mathbf{k} au sein de la partie irréductible de la première zone de Brillouin. En pratique, un nombre limité de vecteurs est choisi permettant de reproduire des grandeurs telles que la densité. En plus, la structure de bandes est généralement calculée le long de certaines directions reliant des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin pour profiter des propriétés fournies par la théorie des groupes

Nous montrons sur la figure (I.2) l'organigramme suivi lors de la résolution des équations de Kohn-Sham par un processus auto-cohérent d'itérations successives. La première étape consiste à injecter la densité de charge initiale ρ_{in} , elle est faite par une superposition de densités atomiques :

$$\rho_{in} = \rho_{cristal} = \sum_{at} \rho_{at} \quad (\text{I-36})$$

Avec cette densité, les potentiels de Hartree et d'échange-corrélation peuvent être calculés ce qui détermine l'Hamiltonien H . On passe alors au calcul des éléments de matrices de H et S données par (I.34) et (I.35) et on passe ensuite à la résolution du problème aux valeurs propres suivant

$$(H - \varepsilon_m S) C_p^m = 0 \quad (\text{I-37})$$

Les orbitales de plus basses énergies occupées sont identifiées et la nouvelle densité est calculée

$$\rho_{out}(\vec{r}) = \sum_{occ} |\Phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I-38})$$

Cette dernière étape marque la fin du premier cycle. À ce stade pour améliorer la convergence et la stabilité numérique du processus, on combine la densité de sortie ρ_{out} actuelle avec la densité d'entrée ρ_{in} du cycle précédent. Une procédure simple pour cette combinaison peut être formulée comme suit

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{I-39})$$

où α est un nombre positif inférieur à 1. En utilisant cette nouvelle densité on répète le processus jusqu'à atteindre la convergence définie par la différence maximale entre la densité

Chapitre I Méthodes de calcul de la structure électronique des solides et théorie de la fonctionnelle de la densité

de sortie et celle d'entrée qui doit être inférieure à une valeur fixée au préalable. Connaissant la densité, on calcule alors l'énergie de l'état fondamental.

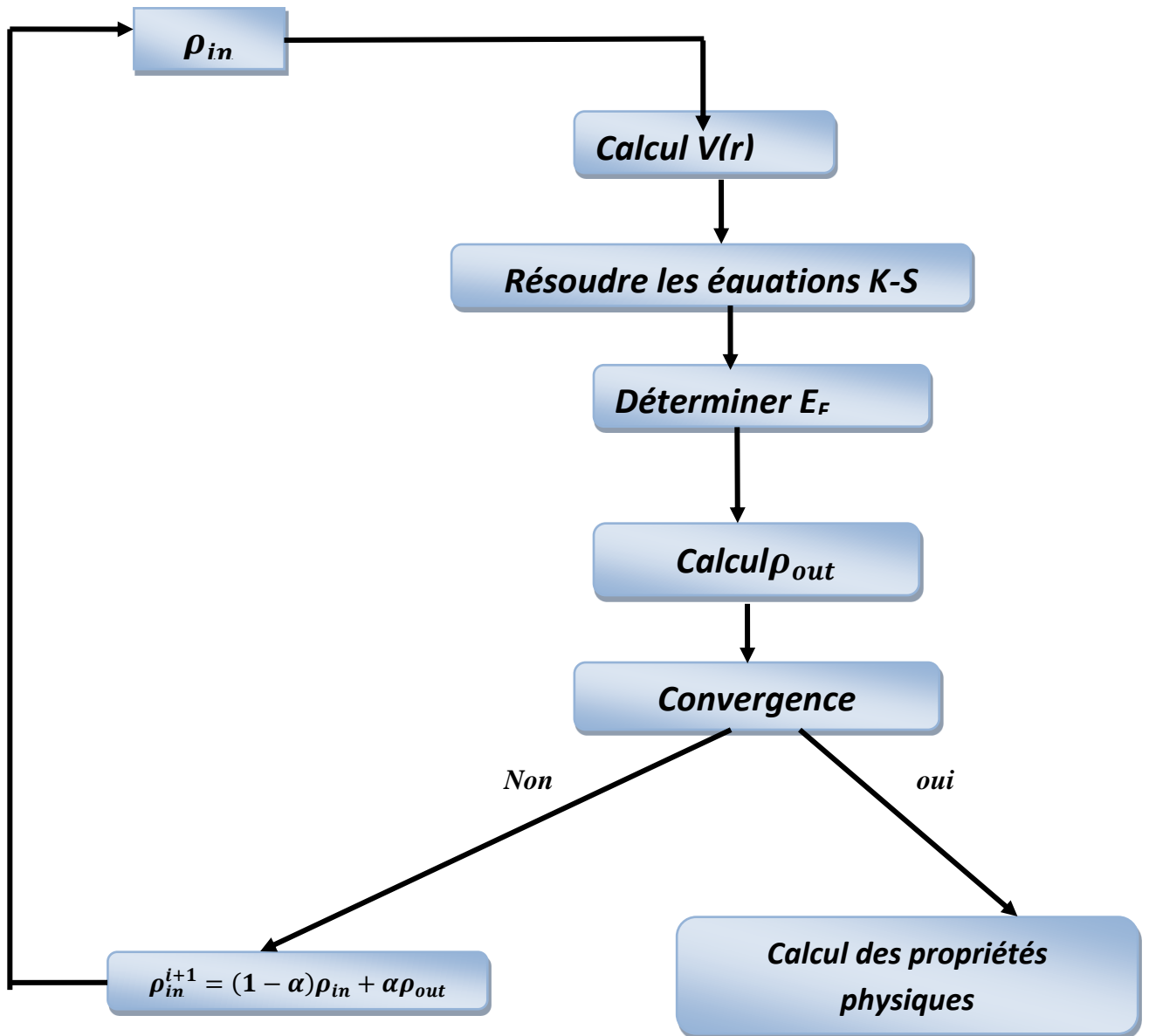


Figure I-2: Schéma illustrant le calcul auto-cohérent de la DFT qui résume le processus de résolution des équations de K-S [48].

I.6.3- Méthode Linéarisée des Ondes Planes Augmentées (FP-LAPW)

La méthode *LAPW*, dont l'ancêtre est la méthode APW développée par Slater en 1937 [14], est une méthode de calcul extrêmement précise couramment utilisée en physique de l'état solide pour le calcul de la structure électronique. Elle se distingue par son utilisation d'un ensemble de fonctions de base spécialement conçues. Nous donnons ici un bref aperçu sur cette méthode couramment utilisée en physique des matériaux.

I.6.3.1-La Méthode APW

Dans un potentiel de type muffin-tin on distingue deux régions distinctes: Les sphères muffin-tin et l'espace interstitiel entre ces dernières. Dans les sphères, le potentiel a presque un caractère atomique et du fait que l'énergie potentielle est très négative résultant de l'interaction de l'électron avec la charge positive du noyau la fonction d'onde électronique y oscille très rapidement. Cependant dans la région interstitielle, le potentiel est constant et on peut le prendre nul sans perdre en généralité, la fonction d'onde peut donc être décrite par des ondes planes et ce est d'autant plus vrai pour les états dits de valence. Les états du cœur ayant des énergies beaucoup plus basses sont en fait très localisées dans les sphères muffin-tin et peuvent être traités presque comme des états atomiques contrairement aux états de valence pour lesquels la méthode APW dont nous donnons ici un aperçu a été introduite.

Dans cette méthode, on introduit les fonctions de base suivantes [14]:

$$\phi_{\vec{k}+\vec{G}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \quad \text{dans la région interstitielle} \quad (\text{I.40.1})$$

$$\phi_{\vec{k}+\vec{G}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_{lm}^{\alpha} U_l^{\alpha}(E, r) Y_{lm}(\hat{r}) \quad \text{dans la sphère } MT \alpha \quad (\text{I.40.2})$$

dans ces équations \vec{k} est un vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin alors que \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque. Quant à $U_l^{\alpha}(E, r)$ et $Y_{lm}(\hat{r})$ elles sont respectivement la solution de l'équation radiale dans la sphère MT α correspondant à une énergie E et un moment cinétique l et l'harmonique sphérique correspondante. Les constantes A_{lm}^{α} sont les coefficients du développement, ils sont déterminés en exigeant que $\phi_{\vec{k}+\vec{G}}$ soit continue sur la surface de la sphère MT α . La fonction radiale $U_l^{\alpha}(E, r)$ vérifie l'équation suivante

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^{\alpha}(r) - E_l \right\} r U_l^{\alpha}(E, r) = 0 \quad (\text{I.40.3})$$

$V^{\alpha}(r)$ étant le potentiel muffin tin dans la sphère α . Les coefficients A_{lm}^{α} sont donnés par

$$A_{lm}(\vec{k} + \vec{G}) = 4\pi i^l e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{R}_{\alpha}} Y_{lm}(\widehat{\vec{k} + \vec{G}}) \frac{j_l(|\vec{k}+\vec{G}|R_{\alpha})}{U_l^{\alpha}(E, R_{\alpha})} \quad (\text{I.41})$$

où j_l est une fonction de Bessel sphérique. Avec cette notation, la fonction d'onde $\Phi_{\vec{k}}(\vec{r})$ est donnée par [32]

$$\Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} \phi_{\vec{k}+\vec{G}} \quad (\text{I.42})$$

où les coefficients $C_{\vec{G}}$ du développement sont à déterminer par le principe variationnel. Il est clair qu'écrite sous la forme (I.42) $\Phi_{\vec{k}}(\vec{r})$ satisfait le théorème de Bloch. En notant par $V(\vec{r})$ le potentiel muffin-tin, on peut écrire l'énergie $E[\Phi_{\vec{k}}]$ associée à l'état propre $\Phi_{\vec{k}}$ comme [32]

$$E[\Phi_{\vec{k}}] = \frac{\int \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\nabla \Phi_{\vec{k}}|^2 + V(\vec{r}) |\Phi_{\vec{k}}|^2 \right] d^3\vec{r}}{\int |\Phi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2 d^3\vec{r}} \quad (\text{I.43})$$

En prenant l'énergie dans (I.40.3) comme étant égale à E on s'assure que $\Phi_{\vec{k}}$ est une fonction propre dans la région du cœur. En minimisant (I.43) par rapport aux coefficients $C_{\vec{G}}$ de (I.42) on obtient un système linéaire et homogène d'équations dont la solution non triviale exige que le déterminant soit nul. Ceci constitue l'équation caractéristique du problème à partir de laquelle on déduit les énergies propres. Cependant ce problème aux valeurs propres, dans lequel le vecteur d'onde \vec{k} entre comme paramètre, est un problème non linéaire car les fonction de base données par (I.40) dépendent elles aussi de la valeur propre recherchée E . Donc pour chaque valeur propre on refait le calcul à nouveau contrairement au cas linéaire, ce qui constitue malgré son attrait l'un des inconvénients de cette méthode.

La méthode APW, bien que construite de manière efficace, peut présenter des problèmes de calcul. A titre d'exemple, il se peut que dans l'expression (I.41) le dénominateur s'annule à la limite de la sphère MT, on est alors en présence du problème dit de l'asymptote où un traitement spécial est requis.

I.6.3.2- LAPW version linéarisée de la méthode APW

Dans la méthode LAPW introduite par O. Andersen [15] en 1975, le point de départ est la méthode APW du paragraphe précédent, cependant des modifications sont introduites dans la définition des fonctions de base données précédemment par les équations (I.40.1) et (I.40.2). En effet, dans la région interstitielle on garde toujours l'onde plane donnée par (I.40.1) mais dans les sphères muffin-tin α on modifie la fonction de base comme suit

$$\phi_{\vec{k}+\vec{G}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l [A_{lm}^{\alpha} U_l^{\alpha}(E_l, r) + B_{lm}^{\alpha} \dot{U}_{lm}^{\alpha}(E_l, r)] Y_{lm}(\hat{r}) \quad (\text{I.44.1})$$

où $\dot{U}_{lm}^{\alpha}(E_l, r)$ est la dérivée par rapport à l'énergie de la fonction radiale $U_l^{\alpha}(E_l, r)$ toutes les deux évaluées à une énergie fixée d'avance E_l appelée énergie de linéarisation. Comme dans la méthode APW déjà discutée, A_{lm}^{α} et B_{lm}^{α} sont des coefficients du développement qu'on obtient en exigeant la continuité de $\phi_{\vec{k}+\vec{G}}$ et sa dérivée radiale sur la sphère muffin-tin α .

À partir de l'équation (I.40.3) on peut montrer l'équation suivante

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^{\alpha}(r) - E_l \right\} \dot{U}_{lm}^{\alpha}(E_l, r) = r U_l^{\alpha}(E_l, r) \quad (\text{I.44.2})$$

Avec ces nouvelles fonctions de base, la fonction d'onde s'écrit

$$\Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} \phi_{\vec{k}+\vec{G}} \quad (\text{I.45})$$

En utilisant (I.43) pour l'énergie et (I.45) pour la fonction d'onde et (I.44.1) pour les fonctions de base à l'intérieur des sphères muffin-tin, le principe variationnel conduit à un problème aux valeurs propres linéaire contrairement au cas précédent. En pratique on utilise différentes énergies de linéarisation dans les différentes sphères muffin-tin de sorte que dans les équations (I.44.1) et (I.44.2) E_l est remplacé par E_l^{α} . En pratique, on choisit $R_{MT} G_{max} \approx l_{max}$ ce qui est dans l'intervalle 7.5-9 donne lieu à une valeur de l_{max} dans la somme de l'ordre de 8.

Les fonctions LAPW sont plus flexibles que les fonctions APW pour la description de l'intérieur des sphères. Cela est dû au fait que si E_l diffère légèrement de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire sera plus efficace pour reproduire la fonction radiale que les fonctions APW. En conséquence, la fonction U_l peut être décomposée en utilisant sa dérivée \dot{U}_l et l'énergie E_l . Discutons un peu la validité du développement (1.44.1): En partant du développement de Taylor suivant

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{I-46})$$

on voit immédiatement que (1.44.1) reste valable tant que les termes d'ordre 2, i.e $O((E - E_l)^2)$ restent négligeables, dans beaucoup de cas ceci est justifié mais pour certaines situations cette approche montre ses limitations.

Malgré ses inconvénients la méthode APW reproduit les fonctions d'onde avec une grande précision, la méthode FP-LAPW quant à elle introduit une erreur d'environ $(E - E_l)^2$ sur les fonctions d'onde et une autre de l'ordre de $(E - E_l)^4$ sur les énergies de bande. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW constituent une base efficace pour l'obtention de toutes les bandes de valence dans une vaste plage d'énergie en n'utilisant qu'une seule E_l choisie généralement dans la partie centrale de la bande d'énergie.

En partant de l'équation (I.40.3) pour la fonction radiale on peut facilement montrer que les fonctions radiales des états du cœur et celles des états de valence (et leurs dérivées par rapport à l'énergie) sont orthogonales si au niveau de la sphère muffin tin la fonction radiale du cœur et sa dérivée par rapport à r s'annulent. Pour les états intermédiaires entre ceux du cœur et de valence, dits états du semi-cœur, cette condition n'est pas bien vérifiée et une approche particulière est adoptée pour éviter l'apparition de bandes d'énergie fantômes, nous discutons le remède apporté à cette difficulté dans les paragraphes suivants.

La méthode LAPW originale a connue diverses modifications peu après son apparition, ainsi notons que Takeda et Kubler [62] ont introduit une généralisation de celle-ci en utilisant N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées. Dans cette approche chaque fonction radiale a son propre paramètre E_{li} pour éviter les erreurs de linéarisation. En prenant $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} on obtient la méthode LAPW standard, pour des valeurs de N supérieures à 2 cette méthode permet de réduire considérablement les erreurs dues aux approximations, cependant ceci s'accompagne d'un coût en terme de temps de calcul. Une approche différente a été introduite par Singh [63] qui incorpora des orbitales locales supplémentaires à la base. La réduction des rayons des sphères muffin tin pour traiter les états semi-cœurs dans le cadre de la méthode LAPW a aussi été proposée par Goedecker [64].

I.6.3.3- Versions modifiées de la méthode FP-LAPW

L'objectif principal de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des niveaux d'énergie de bande très précis, en particulier quand on est au voisinage de l'énergie de linéarisation E_l [15]. Pour beaucoup de matériaux, il est en général très suffisant de choisir les énergies E_l au milieu des bandes. Cependant, dans certains cas, cette approche ne suffit pas pour calculer toutes les bandes d'énergie. On rencontre ce genre de situation notamment dans l'étude des matériaux contenant des orbitales 4f [65,66] ainsi que les éléments des métaux de transition

[67-69]. Cette difficulté constitue une problématique fondamentale liée à l'état semi-cœur se situant dans l'intervalle entre l'état de valence et les états du cœur complètement confinés aux sein des sphères muffin tin. Ce problème nécessite un angle d'attaque différent pour être résolu. La résolution de cette problématique a été en général accomplie par l'adoption de deux approches distinctes:

- L'utilisation de fenêtres d'énergie multiples
- Modification de la base par l'ajout d' orbitales locales donnant lieu à une nouvelle méthode dite LAPW+LO

Vue leur importance, nous discutons ces deux modifications majeures dans les paragraphes suivants

I.6.3.4- Fenêtres d'énergies multiples

La Figure (I-3) décrit schématiquement la procédure adoptée dans le traitement du problème des états du semi-cœur. On voit clairement comment cette technique procède en subdivisant le spectre énergétique en plusieurs fenêtres d'énergie, chacune étant définie par une valeur d'énergie E_l spécifique afin de traiter les états correspondants de manière séparée. En utilisant le même potentiel, cela nécessite deux calculs indépendants utilisant chacun la méthode FP-LAPW.

La FP-LAPW repose sur la condition que les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à tous les états propres du cœur. Il convient de noter que cette condition est généralement satisfaite par les états semi-cœur. Une exception à cette règle se produit quand des bandes "fantômes" apparaissent entre l'état semi-cœur et l'état de valence.

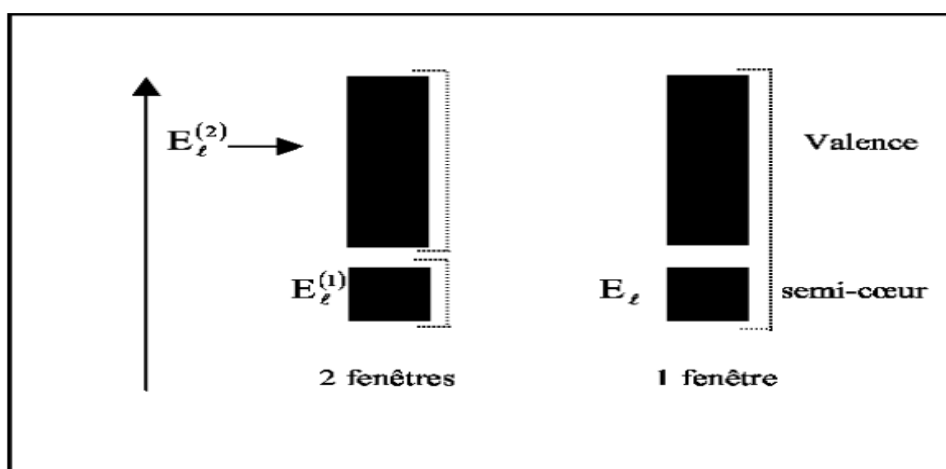


Figure I-3: La procédure de traitement du problème du semi-cœur est représentée par les fenêtres d'énergie multiple.

I.6.4- Le Développement en Orbitales Locales

Pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres d'énergie qui s'accompagne généralement de ses propres inconvénients, la méthode LAPW a été modifiée en ajoutant des orbitales locales à sa base. Cette façon de procéder permet à une seule fenêtre d'énergie de couvrir toutes les bandes d'énergie tout en accordant une attention particulière aux états semi-cœurs problématiques. Dans cet ordre d'idées différentes propositions ont été avancées *par* Takeda et Kubler [62], Smrcka [70], Petru et Smrcka [71] ou encore Schanghnessy et collaborateurs [72].

I.6.4.1-La Méthode LAPW+LO

Pour traiter correctement les états du semi-cœur Singh et collaborateurs [67,69] ont modifié la méthode LAPW en ajoutant à la base de cette dernière une orbitale locale LO définie comme suit

$$\phi_{\alpha,LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \text{si } \vec{r} \notin S_{\alpha} \\ \left(A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha}) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(r', E_{2,l}^{\alpha}) \right) Y_{lm}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (I.47)$$

où S_{α} représente la sphère muffin tin de l'atome α . On voit très bien que l'orbitale LO supplémentaire est définie pour des valeurs l et m spécifiques et pour un atome bien défini α . Elle est identiquement nulle dans la zone interstitielle et à l'intérieur des autres sphères muffin tin. À l'intérieur de la sphère muffin-tin on utilise les mêmes fonctions $u_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha})$ et $\dot{u}_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha})$ que la méthode LAPW et à la même énergie de linéarisation $E_{1,l}^{\alpha}$ en plus d'une nouvelle fonction radiale $u_l^{\alpha}(r', E_{2,l}^{\alpha})$ à une énergie différente $E_{2,l}^{\alpha}$ qui prendra soin de l'état semi-cœur problématique. Les coefficients $A_{lm}^{\alpha,LO}$, $B_{lm}^{\alpha,LO}$ et $C_{lm}^{\alpha,LO}$ du développement sont déterminés en exigeant que $\phi_{\alpha,LO}^{lm}$ soit normalisée et s'annule ainsi que sa dérivée sur la surface de la sphère muffin-tin. L'orbitale LO est donc confinée à la sphère MT et il est évident qu'elle ne dépend ni de \vec{k} ni de \vec{G} . Il va de soi qu'en introduisant ces nouvelles orbitales, le nombre des fonctions de base augmente mais cette augmentation qui améliore considérablement la précision des calculs reste relativement modérée.

Pour justifier l'introduction des nouvelles orbitales, prenons l'exemple du cuivre. Dans ce matériau, les états 3p et 4p sont problématiques. En effet, on est tenté de prendre les états 3p de basse énergie comme des états de cœur et d'inclure les états 4p dans la valence.

Chapitre I Méthodes de calcul de la structure électronique des solides et théorie de la fonctionnelle de la densité

Cependant, avec ce choix on constate une distribution de charge partielle à l'extérieur de la sphère MT atomique. Ceci est d'autant plus vrai quand les longueurs des liaisons sont très courtes empêchant tout agrandissement des sphères MT. L'origine physique de ce problème provient du fait que les états 3p ont une énergie trop grande pour être limités à l'intérieur de la sphère atomique MT. On peut aussi rencontrer ce genre de problème lorsque le matériau est sous pression ou lors de l'étude des vibrations du réseau.

Il est vrai que la méthode LAPW peut être confrontée à des difficultés lors de la manipulation des états électroniques 3p et 4p dans la zone de valence en raison d'un manque de flexibilité de la base de fonctions. Cela peut, par exemple, entraîner des difficultés lors du calcul des gradients de champs électriques dans les supraconducteurs [73]. L'introduction de nouvelles orbitales localisées LO permet de surmonter ces difficultés et la nouvelle méthode ainsi construite porte le nom de méthode LAPW+LO et est largement implémentée dans plusieurs codes de calcul ab initio de structure électronique. Avec cette méthode, la précision des calculs augmente et le besoin d'utiliser plusieurs fenêtres d'énergie disparaît. Pour conclure ce paragraphe, soulignons que l'incorporation des orbitales locales a considérablement amélioré la capacité à linéariser les équations séculaires et augmenté l'efficacité de cette dernière opération.

I.6.4.2-La Méthode APW+lo

Récemment une nouvelle méthode connue sous le nom de méthode APW+lo a été introduite par Sjösted, Nordstrom et Singh [74]. Elle diffère de l'approche LAPW originale de O. Andersen en tirant profit de la méthode APW originale de Slater et des orbitales locales telles qu'introduites dans la méthode LAPW+LO. Le présent paragraphe est un bref compte rendu de cette méthode de plus en plus populaire. Cette nouvelle technique utilise une base composée de deux types de fonctions dont la première est donnée par

$$\phi_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I = \text{Région Interstielle} \\ \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_{lm}^{\alpha}(\vec{k} + \vec{G}) U_l^{\alpha}(E_{1,l}^{\alpha}, r') Y_{lm}(\widehat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{I.48})$$

il est clair que cette fonction de base est presque identique à celle utilisée par la méthode APW, la différence importante entre les deux étant que les fonctions radiales ici sont évaluées à une énergie fixe $E_{1,l}^{\alpha}$ au lieu d'une énergie quelconque E. Puisque les fonctions (I.48) ne sont pas suffisantes pour bien décrire les fonctions propres des électrons dans le cristal, elles sont augmentées par un deuxième type d'orbitales locales données par

Chapitre I Méthodes de calcul de la structure électronique des solides et théorie de la fonctionnelle de la densité

$$\phi_{\alpha,lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \text{si } \vec{r} \notin S_{\alpha} \\ \left(A_{lm}^{\alpha,lo} u_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha,lo} \dot{u}_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha}) \right) Y_{lm}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{I.49})$$

Notons au passage que dans les deux types de fonctions, on a affaire à la même énergie $E_{1,l}^{\alpha}$ bien que ceci ne soit pas strictement nécessaire. On obtient les coefficients $A_{lm}^{\alpha,lo}$ et $B_{lm}^{\alpha,lo}$ de l'équation (I.49) en exigeant que $\phi_{\alpha,lo}^{lm}$ soit normalisée et qu'elle s'annule sur la surface de la sphère muffin tin de l'atome α . Les coefficients A_{lm}^{α} de l'équation (I.48) sont obtenus de la même façon que dans la méthode APW en exigeant la continuité de $\phi_{\vec{k}+\vec{g}}$ lors du passage de la sphère MT à la région interstitielle. Donc dans la méthode APW+lo, les fonctions de base (I.48) et (I.49) sont continues mais leurs dérivées sont discontinues. Par expérience, la méthode APW+lo demande une base d'une taille comparable (environ 130 ondes planes) à celle de la méthode APW mais sensiblement moins que la méthode LAPW+LO (environ 200 ondes planes). Comparée à l'APW elle a cependant l'avantage d'obtenir les valeurs propres à l'aide d'une seule diagonalisation. Les états f et d ainsi que les états atomiques avec des sphères MT trop petites par rapport aux autres dans la maille primitive sont difficilement étudiés par la méthode LAPW ce qui rend la nouvelle méthode APW+lo la méthode de choix pour leur investigation.

Pour les états du semi-cœur, on peut modifier la méthode et obtenir APW+lo+LO en ajoutant à la base les orbitales LO données par

$$\phi_{\alpha,LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \text{si } \vec{r} \notin S_{\alpha} \\ \left(A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha}) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(r', E_{2,l}^{\alpha}) \right) Y_{lm}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{I.50})$$

où comme on voit le terme correspondant à la dérivée $\dot{u}_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha})$ est absent. Dans (I.50) les coefficients $A_{lm}^{\alpha,LO}$ et $C_{lm}^{\alpha,LO}$ sont obtenus en exigeant que $\phi_{\alpha,LO}^{lm}$ soit normalisée et s'annule sur la sphère MT.

Pour résumer, on peut dire que les orbitales locales lo sont introduites pour offrir une meilleure flexibilité variationnelle aux fonctions de base radiales, ce qui permet une meilleure description des fonctions d'onde électroniques. L'expérience montre que $R_{\alpha}^{\min} \cdot K_{\max}$ dans la méthode APW+lo+LO diminue d'environ 1 par rapport à sa valeur dans la méthode LAPW+LO. Ceci se traduit par une réduction d'environ 50% de la taille de la base ce qui réduit le temps de calcul d'un ordre de grandeur environ.

I.7- Le code WIEN2K

WIEN2k est un logiciel très utilisé pour les calculs de structure électronique basé sur la DFT. Ce code a été initialement réalisé par Peter Blaha et Karlheinz Schwartz [75]. La première version de ce code vit le jour en 1990, elle fût bientôt suivie des versions WIEN93, WIEN97 et WIEN2k.

Plusieurs programmes autonomes, ayant chacun une fonction particulière, forment le code *WIEN2k* [21]. Ces programmes sont liés entre eux par un ensemble de *SCRIPT C-SHELL* dont la fonction est de coordonner l'exécution des différents programmes et la gestion des fichiers de données. Nous montrons dans la figure(I.4) la procession des différentes étapes de calcul. En effet avant de pouvoir mener des calculs auto-cohérents pour prédire les propriétés d'un matériau, il est nécessaire de préparer les données.

Voici une description des programmes nécessaires pour la préparation du cycle auto-cohérent SCF :

1) Initialisation : Dans cette étape, on fournit les données initiales que doit contenir le fichier *case.struct* qui contient les informations essentielles sur le matériau, telles que les paramètres du réseau, la structure cristalline, les rayons MT, les opérations de symétrie,... Ces informations sont générées par une série de petits programmes dont voici une brève introduction :

- ***NN*** : La tâche de ce programme consiste à déterminer les distances entre atomes voisins au sein du matériau étudié. Ces distances sont importantes car elles permettent l'estimation des rayons atomiques.
- ***LSTART*** : Ce programme génère les densités électroniques atomiques initiales souhaitées et détermine la manière dont les différentes orbitales électroniques sont prises en compte.
- ***SYMMETRY*** : Ce programme analyse les propriétés de symétrie du matériau et génère les opérations de symétrie du groupe spatial ainsi que celles du groupe ponctuel où les matrices représentant les symétries de ce dernier sont calculées.
- ***KGEN*** : Ce programme génère un maillage de vecteurs d'onde \mathbf{k} dans la première zone de Brillouin.
- ***DSTART*** : Ce programme crée une densité électronique de départ pour le cycle SCF en combinant les densités électroniques atomiques générées par *LSTART*.

2) Calcul SCF :

Un cycle auto-cohérent est initialisé et itéré jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint. Voici les étapes du cycle auto-cohérent (SCF) :

1. **LAPW0** : Ce programme calcule la densité électronique utilisée pour générer un potentiel auto-cohérent.
2. **LAPW1** : Ce programme calcule les valeurs propres ainsi que les vecteurs propres de l'équation de Kohn-Sham en utilisant le potentiel généré par LAPW0.
3. **LAPW2** : Ce programme calcule la densité de valence en utilisant les fonctions d'ondes de valence calculées par LAPW1. La densité de valence est utilisée ensuite pour générer un nouveau potentiel auto-cohérent par LAPW0.
4. **LCORE** : Ce programme calcule les états du cœur et les densités de charge correspondantes en utilisant les fonctions d'ondes des états de cœur. Les densités de charge du noyau sont ensuite utilisées pour générer un potentiel auto-cohérent par LAPW0.
5. **MIXER** : Ce programme mélange les densités d'entrée et de sortie selon un certain schéma pour produire une nouvelle densité électronique qui sera utilisée par LAPW2 pour calculer une nouvelle densité de valence et ainsi de suite. Le cycle auto-cohérent effectue des itérations jusqu'à ce que la densité électronique converge avec une certaine précision fixée au préalable.

3) Calcul des propriétés :

Nous exposons dans ce qui suit les programmes utilisés pour le calcul des propriétés physiques d'un matériau.

1. **OPTIMISE**: Ce programme est utilisé pour déterminer l'énergie totale d'un matériau en fonction de son volume. À partir de cette information, il est possible de calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité ainsi que sa dérivée.
2. **TETRA**: Ce programme calcule la densité d'état totale et partielle d'un matériau.
3. **SPAGHETTI**: Ce programme calcule la structure de bandes d'un matériau.
4. **OPTIC**: Ce programme calcule les propriétés optiques d'un matériau.
5. **XSPEC**: Ce programme calcule les structures des spectres d'absorption et d'émission des rayons X d'un matériau.

Chapitre I Méthodes de calcul de la structure électronique des solides et théorie de la fonctionnelle de la densité

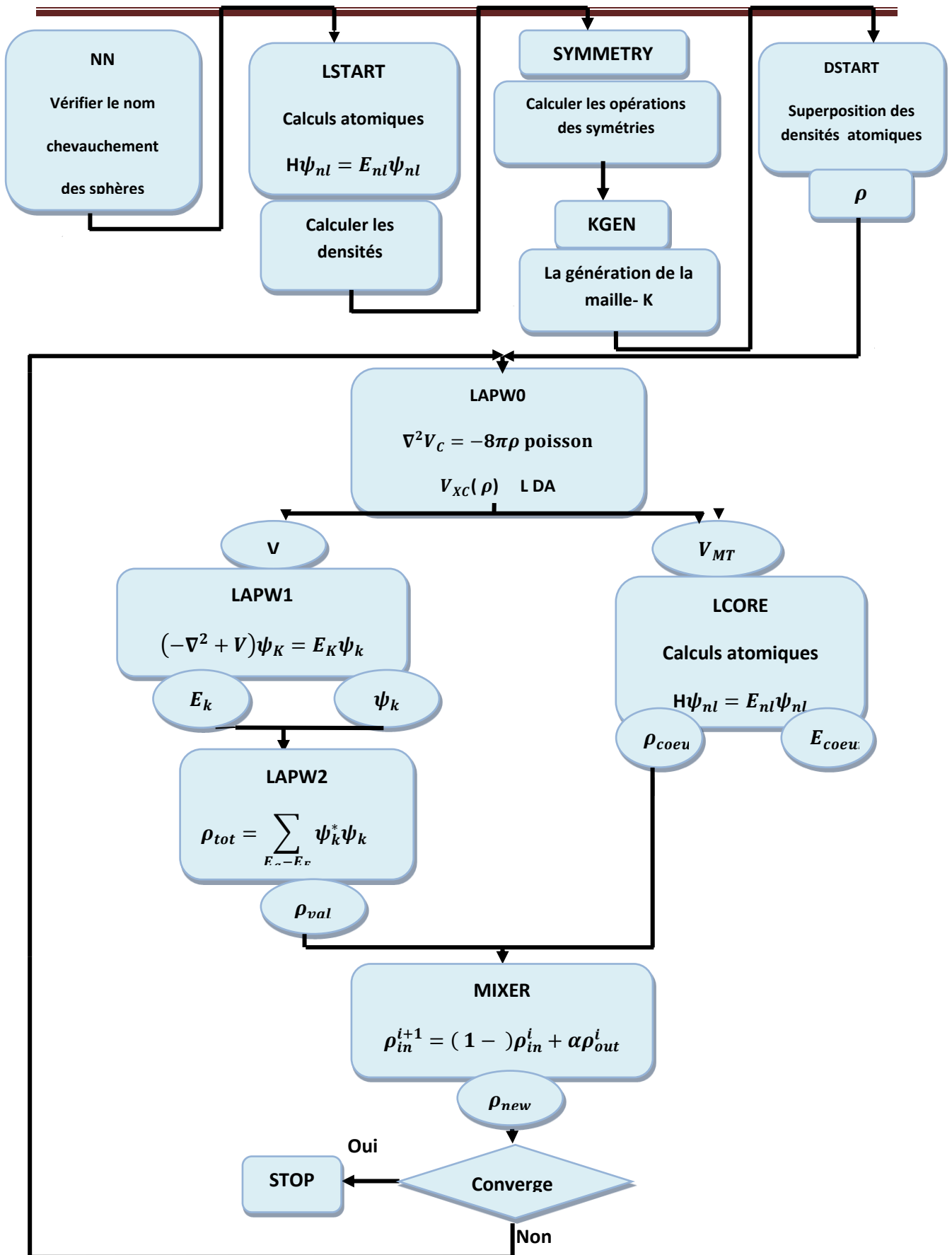


Figure I-4: Architecture des programmes dans le code Wien2k [21].

Références:

- [1] Hückel, E., *Zeitschrift für Physik*, 70, 204-286 (1931).
- [2] Cramer, C. J. *Essentials of computational chemistry: theories and models (Vol. 2)*. John Wiley & Sons (2004).
- [3] Mezrag, F., *Etude des propriétés optoélectroniques et diélectriques des matériaux semi-conducteurs*, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra (2012).
- [4] Seitz, F., Bardeen, J. and Shockley, W., *Physical Review* 94(5), 1165-1174 (1954).
- [5] Andersen, O. K. *Linearized Augmented Plane Wave Method for Calculating the Electronic Structure of Complex Systems*. Plenum Press , New York (1971).
- [6] Cohen, E. R., *Phys. Rev. B* 50, 14694 (1994).
- [7] Frauenheim, T., Seifert, G., Elstner, M., Hajnal, Z., Jungnickel, G., Porezag, D., Suhai, S., and Scholz, R., *Phys. Stat. Sol. (b)* 217, 41 (2000).
- [8] Pereira, V. M., Castro Neto, A. H., Peres, N. M. R., *Phys. Rev. B* 80, 045401 (2009); Y. Hancock, A. Uppstu, K. Saliriutta, A. Harju and M.J. Puska , *Phys. Rev. B* 81, 5402 (2010).
- [9] Herring, C., Vogt, E. , *Physical Review* 101, 944 (1956).
- [10] Areshkin, A. G., Pekar, G. S., Polisskii, G. N., Popova, T. B., Suslina, L. G. and Fedorov, D. L., *Sov. Phys.-Solid State* 28, 2109 (1986).
- [11] M.L. Cohen and J.C. Phillips, *Physical Review* 139, A912 (1965); P. Friedel, M.S. Hybertsen and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* 39, 7974 (1989).
- [12] Chelikowsky, J.R. and Cohen, M.L , *Phys. Rev. B* 14, 556, (1976).
- [13] Chen Yong and U. Ravaioli , *J. Electro. Sci. and Technol. of China* 3, 52 (2005).
- [14] Slater, J. C., *Physical Review* 51, 846 (1937).
- [15] Andersen, O. K., *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [16] Andersen, O. K. and Woolley, R. G., *Mol. Phys.* 26, 905 (1973).
- [17] Kasowski, R. V. , *Phys. Rev. B* 8, 1378 (1973)
- [18] Skriver, H.L. , *The LMTO Method: Muffin-Tin Orbitals and Electronic Structure*, Springer-Verlag, Berlin (1984).

- [19] Bross, H., Bohn, G., Meister, W. , Schubo, G. W. and Stohr, H., *Phys. Rev. B* 2, 3098 (1970).
- [20] Singh, D. J. , *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/London (1994).
- [21] Blaha, P., Schwartz, K., Madsen, G. K. H., Kvasnicka, D. and Luittz, J., *WIEN2k: An Augmented Plane Wave Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology, Austria (2001).
- [22] Koelling, D. D. and Arbman, G. O., *J. Phys. F: Met. Phys.* 5, 2041 (1975).
- [23] Mackintosh, A. R. and Andersen, O. K., *Electrons at the Fermi Surface*, edited by M. Springford, Cambridge University Press, 193 (1980).
- [24] Skriver, H. L., *Phys. Rev. Lett.* 49, 1768 (1982).
- [25] Moriarty, J. A. and McMahan, A. K., *Phys. Rev. Lett.* 48, 809 (1982).
- [26] Andersen K.O. and Jepsen, O. J. , *Phys. Rev. Lett.* 53, 2571 (1984).
- [27] Savrasov, S. Y. . and Savrasov, D. Y. , *Phys. Rev. B* 54, 16487 (1996).
- [28] Cohen-Tannoudji, C., Diu, B. and Laloë, F., *Quantum Mechanics, Vol. 1*, Wiley (2005).
- [29] Bowman, G. R., Beauchamp, K. A., Boxer, G. and Pande, V. S. , *J. Chem. Phys.* 131, 124101 (2009).
- [30] Jacobsen, H., *Can. J. Chem.*, **86**, 695 (2008).
- [31] Bannwarth, C., Caldeweyher, E., Ehlert, S., Hansen, A., Pracht, P., Seibert, J., Spicher, S., and Grimme, S., Wiley Interdisciplinary Reviews , *Computational Molecular Science* **11**, e1493 (2021).
- [32] Ashcroft, N. and Mermin, D. , *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia (1976); Kittel, C., *Introduction à la physique de l'état solide*, 5ème édition, Dunod (2005).
- [33] Born, M. and Oppenheimer, J. R., *Ann. Phys.*, 84, 457 (1927).
- [34] Hartree, D. R., *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 24, 89 (1928).
- [35] Fock, V., *Z. Phys.* 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [36] Szabo, A. and Ostlund, N. S., *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Courier Corporation (1989).
- [37] Levine, I. N., *Quantum Chemistry*, Seventh Edition , Prentice-Hall (2013).

- [38] Helgaker, T., Jørgensen, P. and Olsen, J., *Molecular Electronic Structure Theory*, John Wiley & Sons (2000).
- [39] Slater, J. C., *Physical Review* 81, 385 (1951).
- [40] Thomas, L. H., *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23, 542-548 (1927).
- [41] Fermi, E., *Z. Phys.* 48, 73 (1928).
- [42] Dirac, P. A. M., *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* 26, 376-385 (1930).
- [43] Sholl, D. and Steckel, J. A., *Density Functional Theory: A Practical Introduction*, John Wiley and Sons (2009).
- [44] Koch, W., Holthausen, M. C., *A Chemist's Guide to Density Functional Theory, 2nd Edition*, Wiley-VCH, (2001).
- [45] Engel, E., Dreizler, R. M., *Density Functional Theory: An Advanced Course, 1st edition*, Springer Berlin, Heidelberg (2011).
- [46] Nalewajski, R. F. , *Density Functional Theory I, Functionals and Effective Potentials, 1st edition*, Springer Berlin, Heidelberg(1996)
- [47] Hohenberg, P. and Kohn, W., *Physical Review* 136, 864 (1964).
- [48] Kohn, W. and Sham, L. J., *Physical Review* 140 , A1133, (1965).
- [49] Parr, R. G. and Yang, W., *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press (1989).
- [50] Dreizler, R. M. and Providencia, J., in *Density Functional Methods in Physics*, Springer, New York (1985).
- [51] Wigner, E., *Trans. R. Faraday Soc.*, 34, 678 (1938).
- [52] Vosko, S. H., Wilk, L. and Nussair, M., *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).
- [53] Perdew, J. P. and Zunger, A., *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [54] Ceperley, D. M. and Alder, B. J., *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [55] Martin, R. M., *Electronic Structure, Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, Cambridge (2004).
- [56] R.M. Dreizler and E.K.U. Gross, *Density Functional Theory* , Springer Verlag (1996).
- [57] Perdew, J. P., *Phys. Rev. Lett.* 55, 1665 (1985).
- [58] Perdew, J. P., *Physica B* 172, 1 (1991).

- [59] Lee, C., Yang, W. and Parr, R. G., *Phys. Rev. B* 37, 785 (1988).
- [60] Becke, A. D., *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).
- [61] Perdew, J. P., Burke, K. and Wang, Y., *Phys. Rev. B* 54, 16533 (1996); Perdew, J. P., Burke, K. and Ernzerhof, M., *Phys. Rev. Lett.* 77(18), 3865 (1996).
- [62] Takeda, T. and Kubler, J., *J. Phys. F: Met. Phys.* 9, 661 (1979).
- [63] Singh, D., *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991).
- [64] Goedecker, S., *Phys. Rev. B* 47, 9881 (1993).
- [65] Singh, D. J., *Phys. Rev. B* 44, 7451 (1991).
- [66] Goedecker, S. and Maschke, K., *Phys. Rev. B* 42, 8858 (1990).
- [67] Singh, D. J. and Krakauer, H., *Phys. Rev. B* 43, 1441 (1991).
- [68] Blaha, P., Singh, D. J., Sorantin, P. I. and Schwarz, K., *Phys. Rev. B* 46, 1321 (1992).
- [69] Singh, D. J., Schwarz, K. and Blaha, P., *Phys. Rev. B* 46, 5849 (1992).
- [70] Smrcka, L., *Czech. J. Phys. B* 34, 694 (1984).
- [71] Petru, J. and Smrcka, L., *Czech. J. Phys. B* 35, 62 (1985).
- [72] Shaughnessy, D. J., Evans, G. R. and Darby, M. I., *J. Phys. F: met. phys.* 17, 1671 (1987).
- [73] Schwarz, K., Ambrosch-Draxl, C. and Blaha, P., *Phys. Rev. B* 42, 2051 (1990).
- [74] Sjöstedt, E., Nordström, L. and Singh, D. J., *Solid State Commun.* 114, 15 (2000).
- [75] Blaha, P., Schwarz, K. and Luitz, J., *WIEN97*, Technical University, Vienna (1997).

CHAPITRE II

**Propriétés Structurales et Mécaniques des
Alliages d'Heusler $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$**

Chapitre II

Propriétés structurales et mécaniques des alliages d'Heusler $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$

II.1- Introduction

Historiquement, l'intérêt pour les composés intermétalliques connus aujourd'hui sous le nom d'alliages d'Heusler commença lorsque l'ingénieur minier Fritz Heusler étudia en 1903 [1] le composé Cu_2MnSn qui s'avéra être ferromagnétique avec une température de Curie de 630K [2]. Cette découverte inattendue est contre intuitive sur la seule base de la composition chimique car aucun des éléments de l'alliage n'est à lui seul ferromagnétique. En effet, à l'état solide le cuivre, de configuration électronique $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$, forme un cristal cubique à faces centrées métallique et diamagnétique. Quant au manganèse, de configuration $[\text{Ar}]3d^54s^2$, sous forme solide $\alpha\text{-Mn}$ il a une structure cubique centrée qui est paramagnétique à température ambiante et demeure ainsi jusqu'à une température de 95 K, en dessous de laquelle il est antiferromagnétique. Enfin l'étain blanc $\beta\text{-tin}$, de configuration $[\text{Kr}]4d^{10}4s^25p^2$, forme à température ambiante un métal paramagnétique ayant une structure tétragonale centrée, à 3,72K il subit une transition de phase et devient supraconducteur.

Avec la découverte de la diffraction cristalline des rayons X par Laue en 1912, beaucoup de travaux de première heure sur ces matériaux se sont concentrés sur la détermination de leurs structures cristallines et le rôle jouée par ces dernières dans l'apparition des propriétés ferromagnétiques. Après maintes tentatives et contributions partielles par différents auteurs, la structure telle qu'on la connaît aujourd'hui fût clairement établie par A.J. Bradley et J.W. Rodgers en 1934 [3]. Bien que découvert il y a maintenant plus d'un siècle, la recherche dans ce domaine continue à être très intense jusqu'à nos jours car on a vite réalisé que les propriétés physiques de ces composés pouvaient être modifiés à volonté en jouant soit sur l'ordre chimique dans le cristal soit sur la composition chimique en substituant un élément par un autre [4]. La synthèse d'autres alliages d'Heusler n'allait pas tarder avec la découverte de matériaux de cette classe tels que Cu_2MnX , Ni_2MnX , Pd_2MnX , Au_2MnX ou bien encore Co_2MnX où X est un élément du group principal, e.g. Al , Si , Ga , Ge , In , Sn , Sb [5,6]. Les composés à base de cobalt s'avérèrent très prometteurs, en effet ils se démarquèrent par leurs moments magnétiques et température de Curie élevés. A titre

d'exemple, des études expérimentales sur Co_2MnSi et Co_2FeGe ont montré une température de Curie de 985 K pour le premier et un moment magnétique par maille de $5,54 \mu_B$ pour le second [7]. Des études plus récentes sur Co_2FeSi [8] montrent des valeurs encore plus grandes à savoir 1100 K et $6 \mu_B$. Bien que le ferromagnétisme de ces composés X_2YZ ou XYZ selon le cas soit lié à l'atome Y , Mn et Fe dans nos différents exemples, le mécanisme précis tarda à voir le jour et nécessita en plus du travail expérimental déjà important des calculs théoriques élaborés de structure électronique. En effet *Kübler et al.* [9] performèrent des calculs de structure électronique sur le système X_2MnZ et aboutirent à la conclusion que les atomes X jouent le rôle principal dans la détermination du paramètre de maille a alors que les atomes Z servent de médiateurs d'interaction entre les atomes Mn dont l'interaction mutuelle directe reste faible. Pratiquement, au même moment, de *Groot et al.*[10] découvrent théoriquement que NiMnSb un half-Heusler de structure C_{1b} est un demi-métal, c'est à dire qu'il est métallique pour les électrons de spin majoritaire et isolant/semiconducteur pour les électrons de spin minoritaire.

L'étude des propriétés physiques de ces alliages est très fascinante en soi mais elle l'est encore plus lorsqu'on s'aperçoit qu'à cause de leur magnétisme ces matériaux sont très recherchés dans la fabrication d'aimants nouveaux [11], ou de valve de spin [12]. Notons aussi au passage que pour certains d'entre eux, leur caractère de matériaux demi-métalliques les rend des candidats de premier choix en tant qu'injecteurs de courant polarisé en spin en spintronique [13,14]; pour l'état de l'art dans ce domaine nous recommandons l'article de revue de la référence [15]. En plus de leurs propriétés magnétiques, ces alliages d'Heusler sont aussi très étudiés comme matériaux thermo-électriques [16,17]. Récemment, des alliages à base de fer de type Fe_2NiZ ($Z=\text{Al,Ga,Ge,Si}$) ont été synthétisés et étudiés de façon systématique [18,19]. Des alliages de type XYZ_2 où la stoechiométrie 1:1:2 est double pour l'atome du groupe principal ont aussi vu le jour, c'est notamment le cas pour NiMnGa_2 [20] mais aussi d'autres compositions telles que Co_2MnGa [21] et CoMn_2Ga [22], où des variations inhabituelles du paramètre de maille et du moment magnétique ont été observés. Très récemment Y.J. Zhang et al. [23] menèrent une étude expérimentale et des simulations sur l'alliage à base de fer $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ où la concentration x parcourt l'intervalle 0~1. Notre objectif dans cette thèse est de faire une étude théorique complémentaire sur ce système de façon systématique et plus exhaustive en utilisant une méthode full potential plus précise à savoir FP-LAPW [24] telle qu'implémentée dans le code Wien2k [25].

II.2- Structures cristallines des alliages d'Heusler

II.2.1- Structure cristalline ordonnée des alliages d'Heusler

Les alliages d'Heusler sont une vaste collection de composés solides intermétalliques ternaires qu'on peut classer en deux grandes catégories principales:

1- Les alliages full-Heusler

2- Les alliages semi-Heusler ou half-Heusler selon la terminologie anglaise courante.

Dans la première catégorie, la composition chimique est selon la formule X₂YZ alors que dans la seconde elle est de type XYZ. Dans les deux cas, X et Y sont des atomes de la série des métaux de transition tels que le fer (Fe), le cuivre (Cu), le cobalt (Co) et le manganèse (Mn) alors que Z est un atome du groupe principal tel que la gallium (Ga), l'aluminium (Al) ou encore l'étain (Sn). Cette classification reste valable moyennant certains ajustements pour inclure les alliages d'Heusler quaternaires de formule XX'YZ tels que CoFeMnSi et CoFeMnSb et binaire tels que Fe₂In et Fe₂As.

La structure cristalline des alliages full-Heusler se compose de quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées (FCC) interpénétrés, notés A, B, C et D. Ces sous-réseaux correspondent aux positions de Wyckoff 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 8c (1/4, 1/4, 1/4), cette dernière position donnant lieu à deux sous-réseaux équivalents [3,4]. Quant au groupe d'espace du cristal, c'est 225 c'est à dire $Fm\bar{3}m$ en notation de Hermann-Mauguin.

Selon la règle de préférence de site, qui n'est d'ailleurs pas toujours satisfaite [26], si les atomes X possèdent plus d'électrons de valence que les atomes Y alors ils occuperont préférentiellement les deux sites cristallographiques équivalents A (4a) et C (4b), dans ce cas les atomes Y et Z occuperont les sites B et D respectivement. Dans ce cas de figure, les alliages Full-Heusler ont une structure de type Cu_2MnAl et on est en présence de la phase dite L₂₁ [4]. Si au contraire le nombre d'électrons de valence des atomes X est inférieur à celui des atomes Y, l'alliage préfère adopter une structure de type Hg_2CuTi avec un groupe d'espace 216 c'est à dire $F\bar{4}3m$. Dans ce cas on dit qu'on est en présence d'un alliage de Heusler inverse. Cette phase est dite phase X_A, elle ressemble bien à la phase L₂₁ cependant ici les atomes X occupent les sites A et B alors que les Y occupent les sites C, les Z quant à eux occupent toujours les sites D sans changement [4]. Il va de soi que ce changement dans la disposition des atomes dans le cristal va avoir un impact considérable sur les propriétés

physiques, notamment électroniques et magnétiques [26] de ces composés et ce malgré le fait que la composition chimique n'a pas changé.

II.2.2- Structures désordonnées des alliages full Heusler L₂₁

La structure idéale de la phase L₂₁ peut être le siège d'un désordre structural menant à des composés chimiquement identiques mais structurellement différents. Prenons l'alliage Co₂MnSi comme exemple et illustrons les différentes possibilités pouvant avoir lieu. Si dans la structure les atomes Y et Z, Mn et Si dans notre exemple, occupent les uns les autres aléatoirement leurs sites respectifs on aboutit à une phase partiellement désordonnée appelée la phase B₂ [27]. Si cette opération touche les atomes X et Y, Co et Mn dans notre exemple, la nouvelle phase désordonnée obtenue est dite DO₃ [28], d'un autre côté si elle concerne les atomes X et Z, Co et Si dans cet exemple, la nouvelle phase est dite DO₃'. Le dernier scénario correspond au cas où les trois types d'atomes occupent les sites atomiques de façon complètement aléatoire, on a alors la phase A₂ entièrement désordonnée [29].

En raison de son ordre cristallin élevé, la phase L₂₁ se caractérise généralement par une aimantation à saturation importante et une température de Curie correspondante élevée.

La phase B₂ a en général des propriétés magnétiques intermédiaires entre celles des phases L₂₁ et A₂ [30].

A titre illustratif, nous montrons sur la figure II.1 la disposition des atomes dans les trois phases L₂₁, B₂ et A₂ objets de notre discussion dans ce paragraphe.

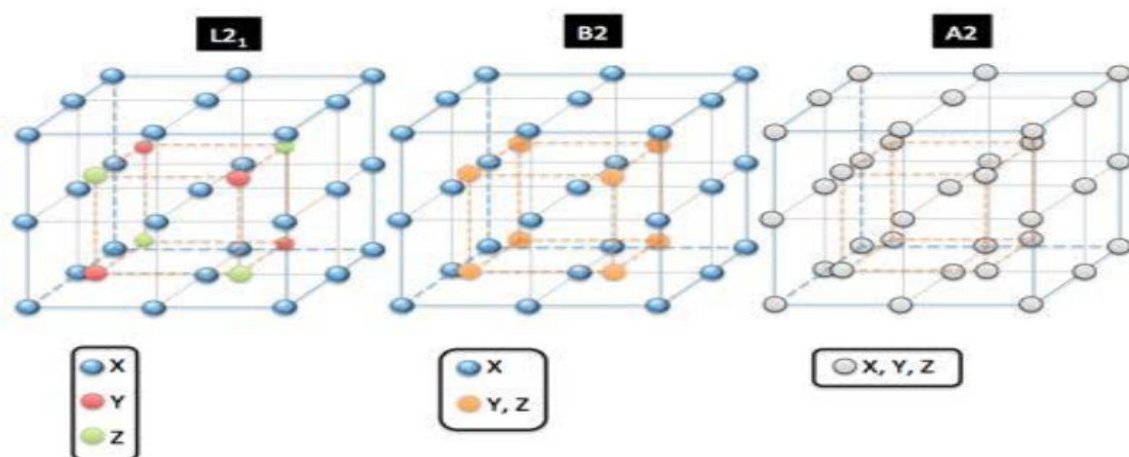


Figure II.1: Schéma illustrant les trois phases cristallographiques d'un alliage Full-Heusler. La phase L₂₁ à gauche, la phase B₂ au milieu et enfin la phase A₂ à droite [30].

II.2.3- Structure cristalline des alliages Half-Heusler

Les alliages semi-Heusler tels que ZrCoBi, VFeSb et HfCoSb [31] entre autres ont tous la composition chimique générale XYZ où comme le cas précédent, X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément de groupe principal de la table périodique. Du point de vue cristallographique, on obtient cette structure à partir de la phase $L2_1$ en supprimant les atomes X occupant le sous réseau C décrit précédemment. On aura ainsi trois réseaux CFC A,B,D occupés respectivement par des atomes de types X,Y et Z aux positions de Wyckoff $(0,0,0)$, $(1/4, 1/4, 1/4)$ et $(3/4, 3/4, 3/4)$ et la phase ainsi obtenue est dite phase $C1_b$ dont le groupe d'espace est 216 , *i.e* $F\bar{4}3m$. Pour plus de clarté, nous montrons sur la figure II.2 explicitement les mailles respectives d'un full Heusler et d'un semi-Heusler à des fins de comparaison.

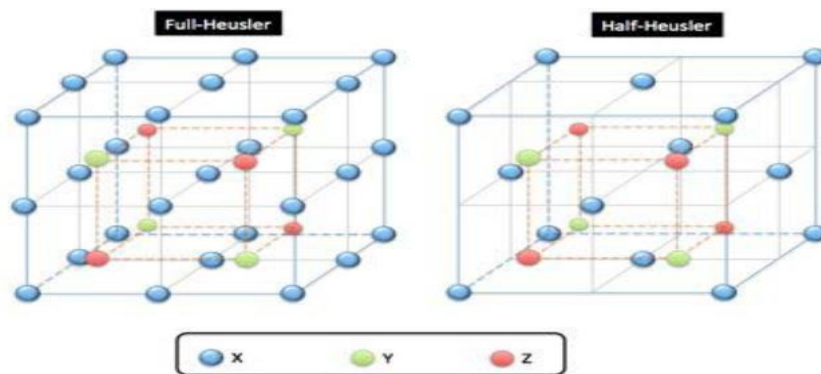


Figure II.2: Mailles d'un Full-Heusler(à gauche) et d'un Half-Heusler (à droite) [30].

II.3- Propriétés structurales à T = 0 Kelvin

Au zéro absolu, tout système physique adopte une configuration d'énergie minimale. En d'autres termes il se trouve dans son état fondamental et la connaissance de ce dernier en physique de la matière condensée est essentielle car dans le cas pratique d'une température légèrement supérieure le système peut toujours être décrit par son état fondamental auquel on ajoute des excitations élémentaires du système. Pour un système à N corps tel qu'un solide par exemple, l'état fondamental du système peut en principe être prédit et décrit *ab initio* par des théories quantiques telles que la DFT. Ainsi à l'aide d'un code de calcul basé sur cette dernière on peut de nos jours et de façon routinière prédire la structure cristalline la plus stable d'un matériau ainsi que les paramètres de celle-ci. Dans le cas qui nous concerne, à savoir l'alliage $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ nous avons étudié les propriétés structurales à l'aide du code de calcul *ab initio*

Chapitre II Propriétés structurales et mécaniques des alliages d'Heusler $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$

Wien2k en fonction de la stoechiométrie x et ce dans le cadre de deux approximations du potentiel d'échange-corrélation à savoir l'approximation de la densité locale LDA et l'approximation du gradient généralisée GGA. Nous supposons dans nos simulations numériques que l'alliage demeure cristallin pour tout x .

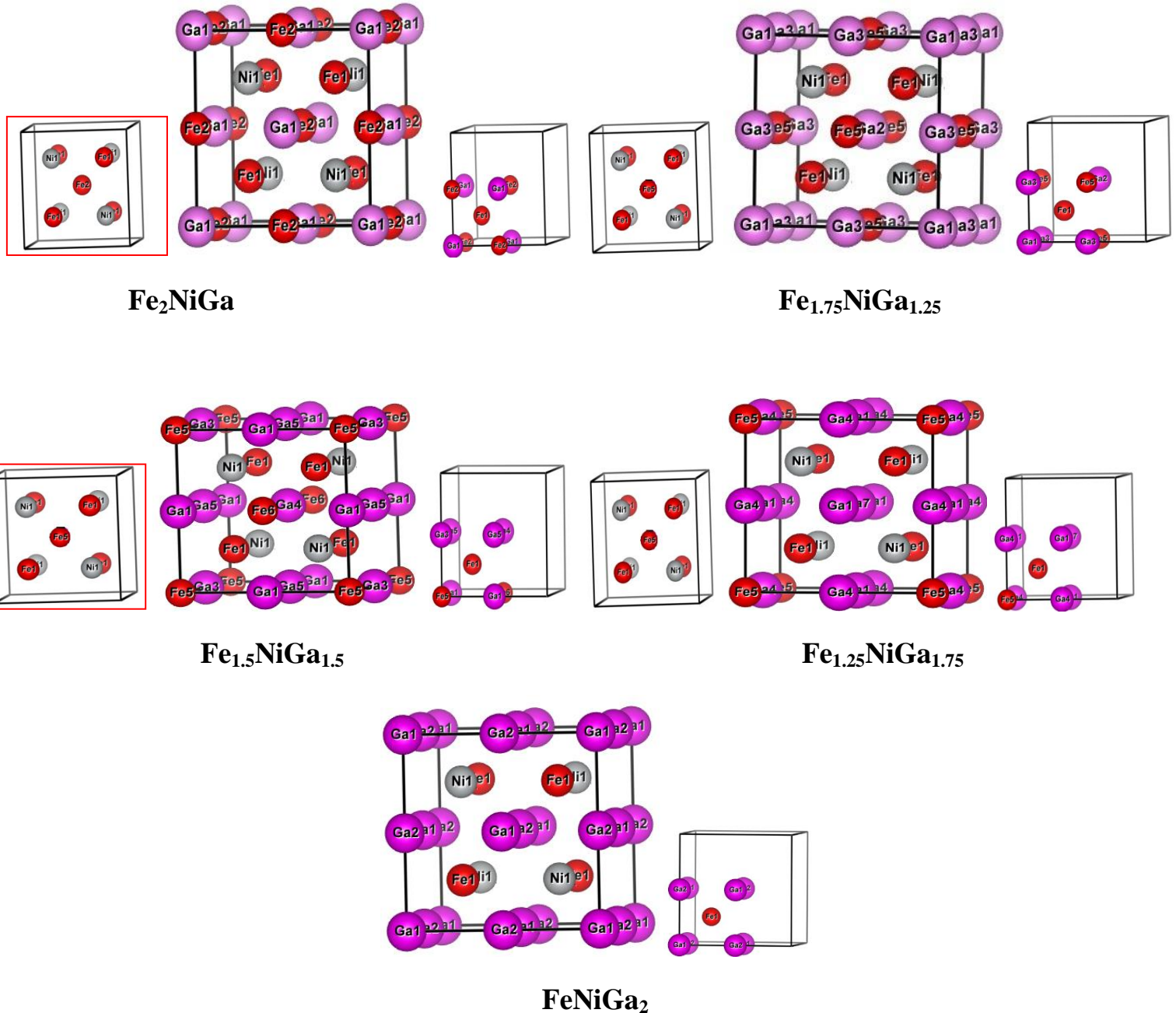


Figure II. 3: Structure unitaire de l'alliage $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ pour chaque concentration avec le plus proche voisin de Fe (A) et celle de Fe (B)

II.3.1- Équation d'état de Murnaghan

L'équation de Murnaghan [32] est une équation d'état reliant la pression au volume au moyen de deux paramètres intrinsèques du matériau étudié à savoir le module d'incompressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B_0' et dont l'intégration fournit l'énergie totale d'un matériau donné. Cette équation déduite dans le contexte des sciences de la Terre repose sur une approximation du potentiel d'interaction inter-atomique dans le cristal et suppose que le module d'incompressibilité B varie linéairement avec la pression à savoir $B = B_0 + B_0'P$, où B_0 et B_0' sont constants.

Dans ce qui suit nous allons déduire l'équation d'état de Murnaghan et notre point de départ est la définition de B soit

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V}$$

qui donne

$$B_0 + B_0'P = -V \frac{dP}{dV}$$

d'où

$$\frac{B_0 + B_0'P}{V} = - \frac{dP}{dV}$$

ce qui par intégration donne

$$\ln \frac{V}{V_0} = \ln \left(\frac{P_0 + \frac{B_0}{B_0'}}{P + \frac{B_0}{B_0'}} \right)^{\frac{1}{B_0'}}$$

où V_0 est le volume de l'échantillon correspondant à une pression P_0 . En transformant cette équation un peu plus, on obtient

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B_0'}{B_0} P \right)^{-\frac{1}{B_0'}} \quad (\text{II.1})$$

où V_0 est maintenant le volume à une pression nulle. L'équation (II.1) peut aussi être réécrite sous la forme

$$P = \frac{B}{B_0'} \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0'} - 1 \right) \quad (\text{II.2})$$

Calculons maintenant l'énergie totale E en fonction de P et V . A une température T , on a

$$P = -\frac{dE}{dV}$$

dont l'inversion par intégration donne

$$E - E_0 = - \int_{V_0}^V \frac{B_0}{B'_0} \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right) dV \quad (\text{II.3})$$

L'intégration de (II.3) est élémentaire et donne après quelques transformations

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'_0(B'_0 - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'_0} (V - V_0) \quad (\text{II.4})$$

L'équation (II.4) relie l'énergie totale au volume V , en calculant numériquement celle-ci en fonction de V elle permet donc de déterminer aussi bien B'_0 que B_0 en prenant soin d'identifier V_0 au volume correspondant au minimum de E .

II.3.2- Énergie totale et optimisation du volume

La première étape d'un calcul *ab initio* consiste à trouver la structure qui minimise l'énergie totale du cristal. Notons au passage que le calcul de cette dernière dépend fortement de la nature chimique des atomes composant la maille et de leurs positions au sein de celle-ci.

L'optimisation du volume d'un matériau, qui correspond à son état d'équilibre, consiste à trouver l'énergie totale pour différentes configurations atomiques et paramètres de la maille cristalline. Une fois la taille optimale de la maille cristalline connue, on modifie encore la position des atomes au sein de celle-ci à la recherche de configurations minimisant davantage l'énergie totale. Une fois cette tâche accomplie, la structure cristalline optimisée ainsi obtenue est utilisée pour le calcul des propriétés électroniques, élastiques, magnétiques, optiques etc ... du matériau [33].

Nous avons effectué une minimisation de l'énergie totale pour les composés suivants: Fe₂NiGa, FeNiGa₂ et les solutions solides intermédiaires suivantes Fe_{1.75}NiGa_{1.25}, Fe_{1.5}NiGa_{1.5} et Fe_{1.25}NiGa_{1.75} où nous augmentons progressivement la teneur en Ga au dépens du Fe. Les résultats et détails de nos calculs pour chaque cas sont exposés ci-dessous. Les différentes configurations atomiques testées, ainsi que les énergies totales associées utilisées pour l'optimisation du volume, sont présentées dans l'appendice.

II.3.2.1- Le composé Fe_2NiGa

Le composé Fe_2NiGa [19] est un full Heusler ayant la structure L2_1 dont nous avons déjà donné un bref aperçu dans la section II.2.1. Pour plus de clarté, nous montrons sa maille conventionnelle dans la figure II.4 ci-dessous. La structure cristalline est cubique à faces centrées avec la base suivante: Fe_1 occupant les sites 4c en (0.25, 0.25, 0.25), Fe_2 occupant les sites 4b en (0.5, 0.5, 0.5), Ni_1 occupant les sites 4d en (0.75, 0.75, 0.75) et enfin Ga_1 occupant les sites 4a en (0,0,0). La symétrie cristalline est cubique avec le groupe d'espace 216 c'est à dire $F\bar{4}3m$.

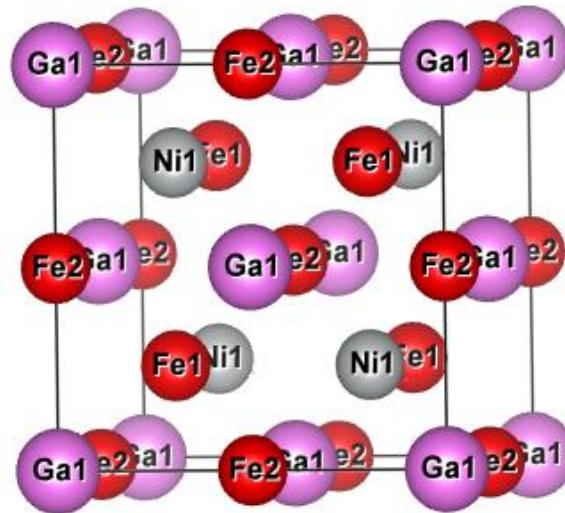


Figure II.4: Maille conventionnelle du composé full Heusler Fe_2NiGa

Nous avons calculé l'énergie totale pour cette structure pour les deux phases Cu_2MnAl et Hg_2CuTi à des volumes de maille V différents, nos résultats sont montrés sur la figure II.5 qui montre clairement que le système adopterait la phase Hg_2CuTi car elle est énergétiquement plus stable. Dans nos calculs, nous avons utilisé 5.776 Å [23] pour le paramètre de maille initial et effectué aussi bien un calcul LDA que GGA qui donne un meilleur résultat pour l'énergie totale.

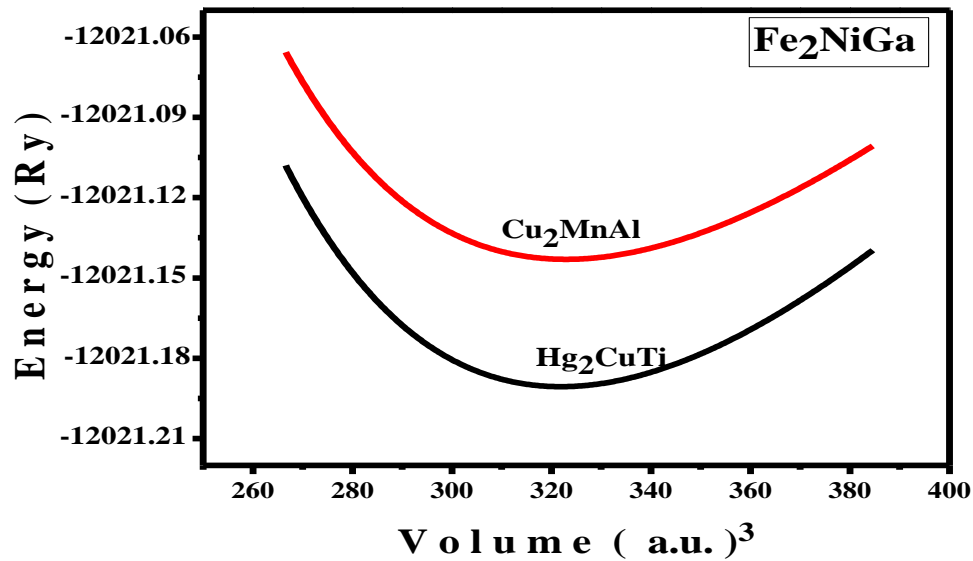


Figure II.5: Energie totale en fonction du volume de la maille élémentaire exprimé en unité atomique dans le cadre de l'approximation GGA.

A partir de ce calcul d'optimisation du volume, en plus de l'énergie totale, nous avons aussi déduit les paramètres physiques suivants B_0 , B_0' et a que nous présentons dans le tableau II.1 ci-dessous avec des résultats d'autres auteurs à des fins de comparaison.

Tableau II.1: Résultats du calcul d'optimisation du volume de Fe_2NiGa dans les deux approximations LDA et GGA

X	GGA				LDA			
	a (Å)	B (GPa)	B'	E (Ry)	a (Å)	B (GPa)	B'	E (Ry)
0	5.7569 5.776[23] 5.76[34]	172.41 174.82[34]	4.98 4.40[34]	-12021.190	5.599	214.71	4.64	-12001.858

II.3.2.2- Le composé $FeNiGa_2$

Nous montrons sur la figure II.6 la maille conventionnelle de $FeNiGa_2$, on voit clairement que la structure cristalline est cubique à faces centrées avec la base suivante: Ga1 occupant les sites 4a en (0,0,0), Ga2 occupant les sites 4b en (0.5, 0.5, 0.5), Fe1 occupant les sites 4c en (0.25, 0.25, 0.25) et enfin Ni1 occupant les sites 4d en (0.75, 0.75, 0.75). En comparant avec le composé Fe_2NiGa de la section précédente, on voit que seuls les sites 4b en

(0.5, 0.5, 0.5) ont changé d'occupant: Du Fer dans le premier cas contre du Gallium dans le présent. La symétrie cristalline est cubique avec le groupe d'espace 225 c'est à dire $Fm\bar{3}m$.

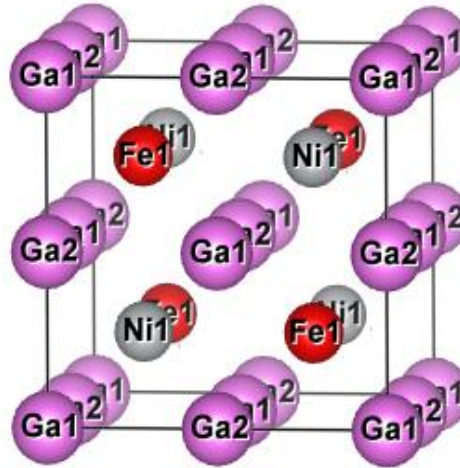


Figure II.6: Maille conventionnelle du composé FeNiGa₂

Nous avons calculé l'énergie totale pour cette structure pour les deux phases Cu_2MnAl et Hg_2CuTi en fonction du volume V de la maille, nos résultats sont présentés sur la figure II.7 qui montre clairement que le système adopterait la phase énergétiquement plus favorable Cu_2MnAl . Dans nos calculs, nous avons utilisé 5.776Å [23] pour le paramètre de maille initial et effectué aussi bien un calcul LDA que GGA, ce dernier donnant un meilleur résultat pour l'énergie totale.

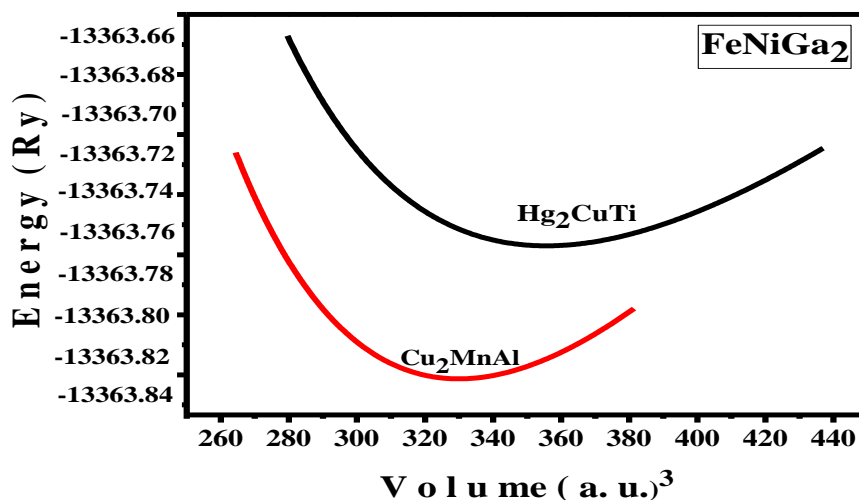


Figure II.7: Energie totale en fonction du volume de la maille élémentaire exprimé en unité atomique dans le cadre de l'approximation GGA.

A partir de ce calcul d'optimisation du volume, en plus de l'énergie totale, nous avons aussi déduit les paramètres physiques suivants B_0 , B_0' et a que nous présentons dans le tableau **II.2** ci-dessous avec des résultats d'autres auteurs à des fins de comparaison

Tableau II.2: Résultats du calcul d'optimisation du volume de FeNiGa₂ dans les deux approximations LDA et GGA

X	<i>GGA</i>				<i>LDA</i>			
	a (Å)	B (GPa)	B'	E (Ry)	a (Å)	B (GPa)	B'	E (Ry)
<i>I</i>	5.8045 5.776[23]	166.61	4.51	-13363.832	5.657	206.30	5.02	-13343.395

II.3.2.3- L'alliage Fe_{1.75}NiGa_{1.25}

Les positions des atomes dans la maille de ce composé, peuvent être obtenues à partir de celles de Fe₂NiGa déjà vu en considérant une super-cellule dans laquelle un huitième des atomes de Fer sont remplacés par des atomes de Gallium afin de satisfaire la nouvelle stoechiométrie. En suivant ce procédé, nous avons identifié trois configurations possibles que nous notons 1, 2 et 3. Nous nous limitons ici à la configuration 3, plus favorable énergétiquement, dont nous montrons sur la figure **II.8** la maille conventionnelle. Avec comme groupe de symétrie le groupe d'espace $P\bar{4}3m$ ou 215, les positions des atomes dans ce cas sont comme suit: Fe1 (0.75, 0.75, 0.75), Fe2 (0.75, 0.25, 0.25), Fe3 (0.25, 0.25, 0.75), Fe4 (0.25, 0.75, 0.25), Ga1(0., 0., 0.), Fe5 (0.5, 0.5, 0.), Fe6 (0., 0.5, 0.5), Fe7 (0.5, 0., 0.5), Ni1(0.25, 0.25, 0.25), Ni2(0.25, 0.75, 0.75), Ni3(0.75, 0.75, 0.25), Ni4(0.75, 0.25, 0.75), Ga2(0.5, 0.5, 0.5), Ga3(0, 0, 0.5), Ga4(0.5, 0., 0.) et Ga5(0., 0.5, 0.)

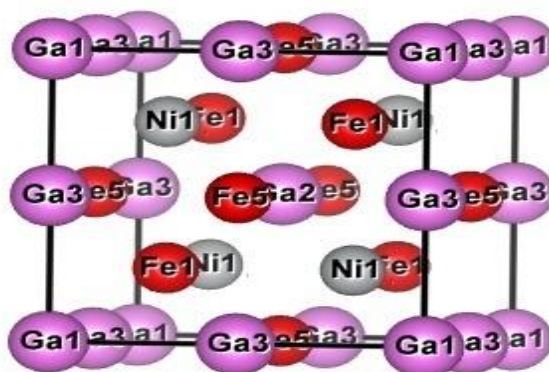


Figure II.8: Maille conventionnelle du composé Fe_{1.75}NiGa_{1.25}

Nous avons calculé l'énergie totale en fonction du volume V de la maille pour les trois configurations mentionnées, nos résultats sont présentés sur la figure II.9 qui montre clairement que le système adopterait la phase énergétiquement plus favorable correspondant à la configuration 3. Dans nos calculs, nous avons utilisé 5.82Å [23] pour le paramètre de maille initial et effectué aussi bien un calcul LDA que GGA, ce dernier donnant un meilleur résultat pour l'énergie totale.

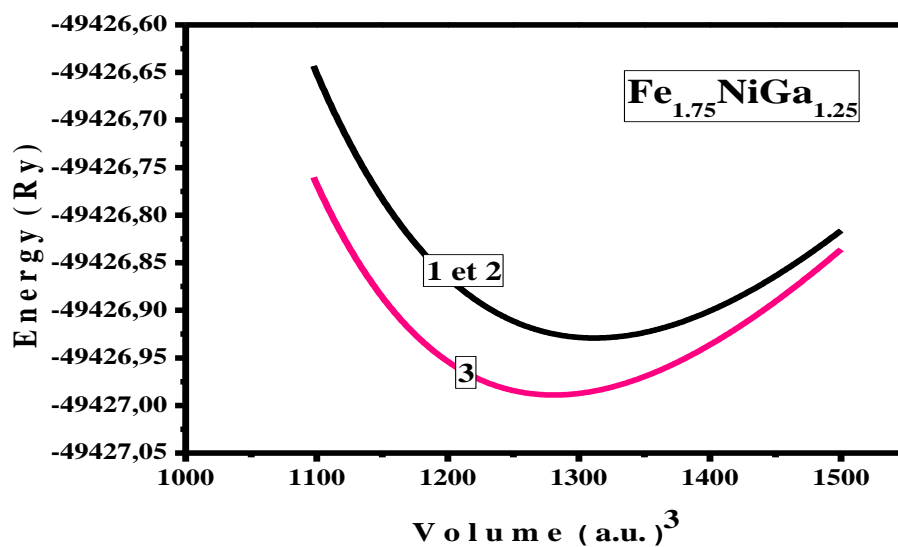


Figure II.9: Energie totale en fonction du volume de la maille élémentaire exprimé en unité atomique dans le cadre de l'approximation GGA.

En plus de l'énergie totale, nous avons aussi déduit les paramètres physiques suivants B_0 , B_0' et a que nous présentons dans le tableau II.3 ci-dessous avec des résultats d'autres auteurs à des fins de comparaison

Tableau II.3: Résultats du calcul d'optimisation du volume de Fe_{1.75} NiGa_{1.25} dans les deux approximations LDA et GGA

X	GGA				LDA			
	a (Å)	B(GPa)	B'	E(Ry)	a (Å)	B(GPa)	B'	E(Ry)
0.25	5.7713 5.82[23]	164.02	5.58	-12356.852	5.610	209.79	5.23	-12337.244

II.3.2.4- L'alliage Fe_{1.5}NiGa_{1.5}

Comme dans le cas précédent, on obtient les positions atomiques dans la maille à partir de celles de Fe₂NiGa déjà vu en considérant une super-cellule dans laquelle un quart des atomes de Fer sont remplacés par des atomes de Gallium afin de satisfaire la nouvelle stoechiométrie. En suivant ce procédé, nous avons identifié six configurations possibles que nous notons 1, 2 ..6. Etant énergétiquement plus favorable, nous limitons notre étude à la configuration 3 dont nous montrons sur la figure **II.10** la maille conventionnelle où les atomes sont disposés comme suit: Fe1(0.25, 0.75, 0.25), Fe2 (0.75, 0.75,0.75), Fe3 (0.25, 0.25, 0.75), Fe4 (0.75, 0.25, 0.25), Fe5 (0., 0., 0.), Fe6 (0.5, 0.5, 0.), Ni1(0.75, 0.25, 0.75), Ni2(0.25, 0.25, 0.25), Ni3(0.75, 0.75, 0.25), Ni4(0.25, 0.75, 0.75), Ga1(0., 0.5, 0.), Ga2(0.5, 0., 0.), Ga3(0, 0, 0.5), Ga4(0.5, 0.5, 0.5), Ga5(0.5, 0., 0.5) et Ga6 (0., 0.5, 0.5). Avec cette disposition, le groupe d'espace est 111 c'est à dire $P\bar{4}2m$.

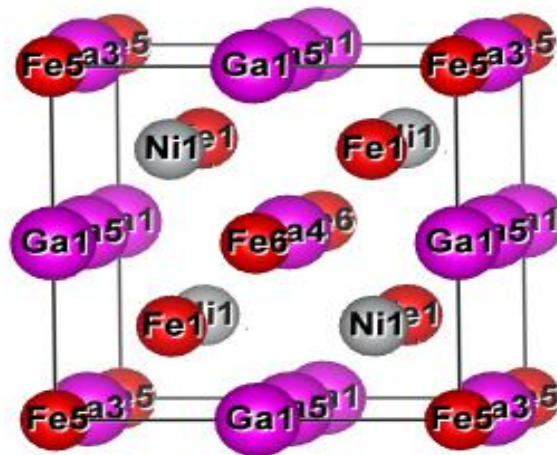


Figure II.10: Maille conventionnelle du composé Fe_{1.5}NiGa_{1.5}

Nous avons calculé l'énergie totale en fonction du volume V de la maille pour les six configurations mentionnées, nos résultats sont présentés sur la figure **II.11** qui montre clairement que le système adopterait la phase énergétiquement plus favorable correspondant à la configuration 3. Dans nos calculs, nous avons utilisé 5.80Å [23] pour le paramètre de maille initial et effectué aussi bien un calcul LDA que GGA, ce dernier donnant un meilleur résultat pour l'énergie totale.

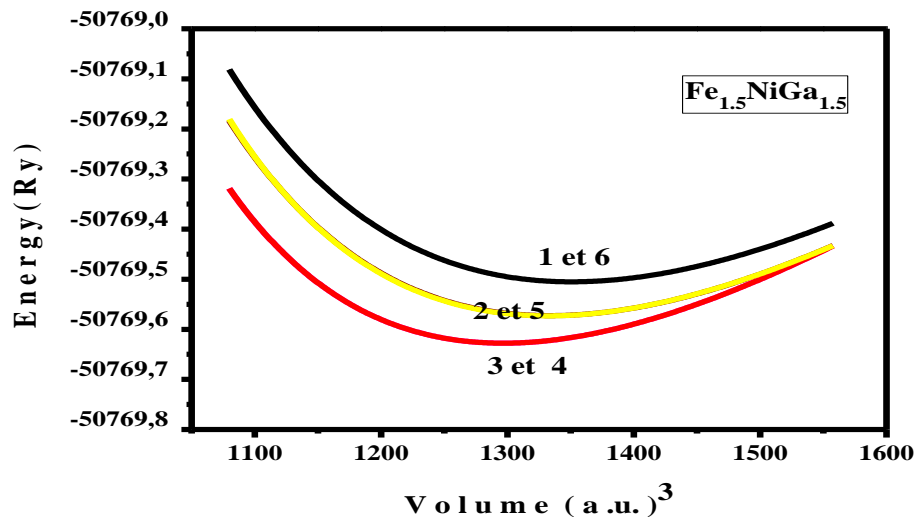


Figure II.11: Energie totale en fonction du volume de la maille élémentaire exprimé en unité atomique dans le cadre de l'approximation GGA.

En plus de l'énergie totale, nous avons aussi déduit les paramètres physiques suivants B_0 , B_0' et a que nous présentons dans le tableau II.4 ci-dessous avec des résultats d'autres auteurs à des fins de comparaison.

Tableau II.4: Résultats du calcul d'optimisation du volume de Fe_{1.5}NiGa_{1.5} dans les deux approximations LDA et GGA

X	<i>GGA</i>				<i>LDA</i>			
	a (Å)	B (GPa)	B'	E (Ry)	a (Å)	B (GPa)	B'	E (Ry)
0.5	5.7937 5.80[23]	154.00	5.22	-12692.513	5.627	213.41	5.86	-12672.627

II.3.2.5- L'alliage Fe_{1.25}NiGa_{1.75}

Dans le cas présent, pour déterminer les positions atomiques, on considère une super-cellule dans laquelle on remplace trois huitième des atomes de fer par des atomes de gallium afin de satisfaire la stoechiométrie. En procédant de la sorte, nous avons identifié 9 configurations possibles, que nous notons 1,2,...9. La configuration 8 correspondant à l'énergie totale minimale possède la base suivante Fe1(0.75, 0.25, 0.75), Fe2 (0.25, 0.25,0.75), Fe3 (0.75, 0.75, 0.75), Fe4 (0.25, 0.75, 0.25), Fe5 (0., 0., 0.), Ni1(0.25, 0.75, 0.75), Ni2(0.75, 0.75, 0.25), Ni3(0.25, 0.25, 0.25), Ni4(0.75, 0.25, 0.75), Ga1(0., 0.5, 0.5), Ga2(0.5, 0., 0.5), Ga3(0.5, 0.5,

0.), Ga4(0.5, 0., 0.), Ga5(0., 0.5, 0.) , Ga6 (0., 0., 0.5) et Ga7 (0.5, 0.5, 0.5) avec un groupe d'espace $\bar{P}43m$ ou bien 215. Pour plus de clarté, nous montrons sur la figure **II.12** la maille conventionnelle de ce composé dans sa configuration la plus stable.

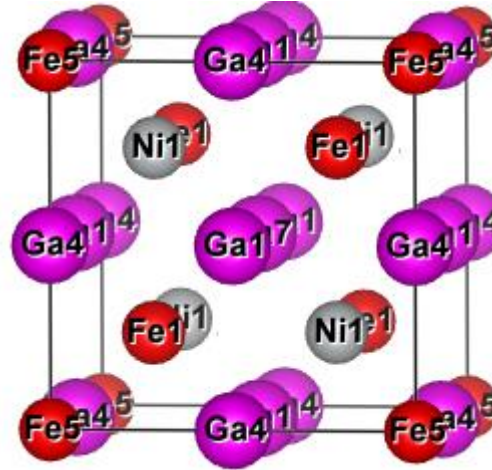


Figure II.12: Maille conventionnelle du composé $\text{Fe}_{1.25}\text{NiGa}_{1.75}$

Pour les 9 configurations déjà mentionnées, nous avons calculé l'énergie totale en fonction du volume V de la maille, nos résultats sont présentés sur la figure **II.13** où on voit clairement que le système adopterait la phase énergétiquement plus favorable correspondant à la configuration 8. Dans nos calculs, nous avons utilisé 5.78\AA [23] pour le paramètre de maille initial et effectué aussi bien un calcul LDA que GGA, ce dernier donnant un meilleur résultat pour l'énergie totale.

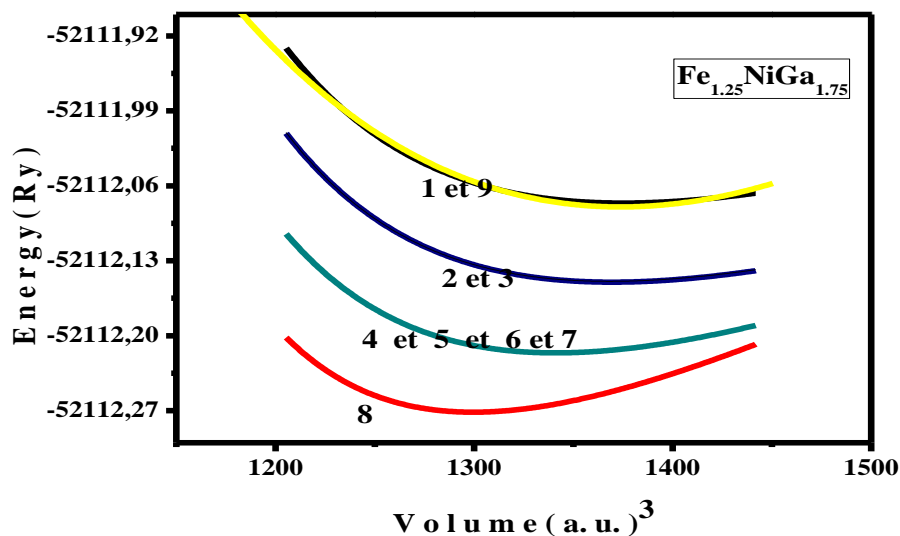


Figure II.13: Energie totale dans l'approximation GGA en fonction du volume en unité atomique

En plus de l'énergie totale, nous avons aussi déduit les paramètres physiques suivants B_0 , B_0' et a que nous présentons dans le tableau **II.5** ci-dessous avec des résultats d'autres auteurs pour le paramètre de maille à des fins de comparaison.

Tableau II.5: Résultats du calcul d'optimisation du volume de Fe_{1,25}NiGa_{1,75} dans les deux approximations LDA et GGA

X	GGA				LDA			
	a (Å)	B (GPa)	B'	E (Ry)	a (Å)	B (GPa)	B'	E (Ry)
0.75	5.8100	146.81	5.31	-	5.637	203.34	5.87	-13008.010
	5.78[23]			13028.173				

II.3.3 Paramètre de maille et module d'incompressibilité B

Pour plus de clarté, nous montrons sur la figure **II.14** ci-dessous la variation du paramètre de maille a en fonction de l'excès de gallium x , pour les valeurs 0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1 pour ce dernier. Nous pouvons voir clairement que la valeur minimale pour a correspond à $x=0$, cependant à mesure que x augmente ce dernier augmente de façon monotone et presque linéaire jusqu'à $x=0.75$ où il atteint son maximum et commence à redescendre. Quant au module d'incompressibilité B son comportement est l'exact opposé de celui de a .

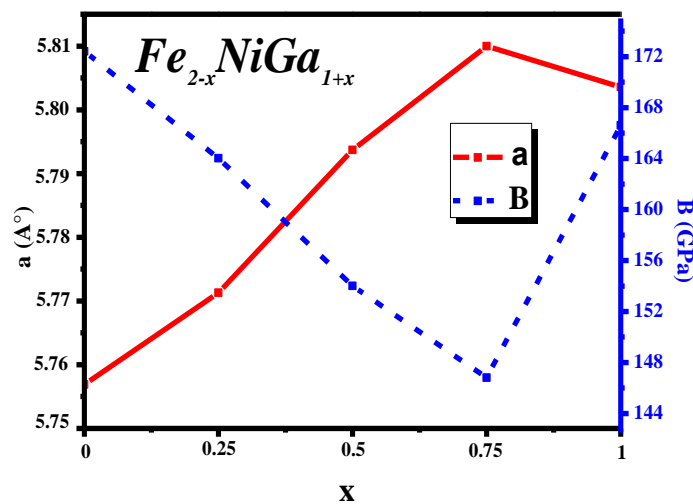


Figure II.14: Variation du paramètre de maille a et du module d'incompressibilité B en fonction de l'excès en gallium x

II.4- Propriétés mécaniques

II.4.1- Module d'Young

Le module d' Young E est une grandeur caractérisant la réponse d'un matériau suite à une contrainte de compression. On l'obtient en prenant le rapport entre la contrainte de compression (σ) appliquée et la déformation résultante (ε) de l'échantillon. Mathématiquement, il s'exprime par [35],[36] :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (\text{II.4})$$

Expérimentalement, ce paramètre est obtenu en mesurant la déformation qui résulte suite à l'application d'une force de compression. On peut aussi le calculer théoriquement à l'aide de codes de simulation ab initio.

II.4.2- Tenseur des modules d'élasticité et conditions de stabilité de Cauchy

II.4.2.1- Les modules d'élasticité C_{ij} en symétrie cubique

Quand un matériau donné est soumis à une contrainte σ , une déformation ε s'y produit. Tant que σ demeure faible la déformation est élastique et reste proportionnelle à la contrainte appliquée selon la loi de Hooke [37]. Dans le cas d'un solide cette loi s'écrit [38]:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad (\text{II.5})$$

où σ_{ij} et ε_{kl} sont des tenseurs d'ordre 2 et C_{ijkl} est un tenseur d'ordre 4. Les tenseurs σ_{ij} et ε_{kl} étant symétriques ils peuvent être assimilés à des matrices symétriques de rang 3 dont les 6 éléments indépendants peuvent être interpréter comme les composantes d'un vecteur de dimension 6. En effectuant la substitution $ij \rightarrow I$, $kl \rightarrow J$ et $C_{ijkl} \rightarrow C_{IJ}$ l'équation (II.5) devient

$$\sigma_I = C_{IJ} \cdot \varepsilon_J \quad (\text{II.6})$$

qu'on assimile facilement à un produit matriciel comme suit [36]:

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (\text{II.7})$$

Les modules d'élasticité, définissant la matrice ci-dessus, sont des grandeurs caractéristiques du matériau étudié et fournissent grâce à (II.7) les contraintes associées à une certaine déformation de ce dernier. De façon générale, la matrice étant symétrique le nombre d'éléments indépendants est égal à 21, mais ce nombre est réduit considérablement en exploitant les propriétés de symétrie présentes [39],[36]. Ainsi dans le cas d'un cristal monoclinique ce nombre est réduit à 13 alors que pour une symétrie cubique 3 modules indépendants sont suffisants pour décrire la réponse élastique. Dans ce cas la matrice des modules d'élasticité devient [40,41]

$$C = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{II.8})$$

où C_{11} , C_{12} et C_{44} sont les composantes indépendantes du tenseur. Les composantes diagonales C_{11} et C_{44} sont les modules d'élasticité longitudinaux et transversaux respectivement, qui caractérisent la rigidité du matériau dans la direction de la contrainte appliquée. Les composantes hors diagonale C_{12} déterminent la relation entre la contrainte et la déformation dans des directions perpendiculaires [40,41].

Les valeurs des composantes du tenseur des modules d'élasticité C_{ij} dépendent du matériau spécifique considéré et peuvent être déterminées expérimentalement ou déduits de calculs théoriques de structure cristalline. En théorie de l'élasticité C_{11} , C_{12} et C_{44} déterminent des propriétés telles que la rigidité, la résistance à la déformation et la résistance à la rupture [40,41].

II.4.2.2- Conditions de stabilité de Cauchy

Les conditions de stabilité de Cauchy déterminent sur la base des composantes du tenseur des modules d'élasticité si un matériau est mécaniquement stable sous l'effet de déformations infinitésimales. Inversement, si le matériau est stable ces conditions décident si la matrice C des modules d'élasticité est acceptable.

Ces conditions s'énoncent comme suit [35,39]:

1. C est une matrice symétrique, donc $C_{ij} = C_{ji}$, quels que soient i et j.
2. C est définie positive, ceci garantit que l'énergie élastique associée à une déformation est toujours positive quelle que soit la déformation.

Si ces conditions sont satisfaites, alors l'énergie totale de l'échantillon après déformation est supérieure à l'énergie totale sans déformations d'où la stabilité si ces dernières sont faibles [42,43]. On peut montrer que ces conditions impliquent ce qui suit:

$$C_{11} - C_{12} > 0 \quad (\text{II. 9})$$

$$C_{44} > 0 \quad (\text{II. 10})$$

$$C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (\text{II. 11})$$

II.4.3- Ductilité et condition de Pugh

Un matériau sera ductile si sous contrainte il peut subir une déformation plastique sans pour autant atteindre la rupture. La ductilité est mesurée par la déformation maximale subie par un matériau avant la rupture. Les matériaux ductiles sont très pratiques dans la mesure qu'ils trouvent des applications dans la fabrication de fils, tubes et films minces[44,45].

Quantitativement la ductilité est estimée par le rapport de ductilité de Pugh [46] proposé par ce dernier en 1954. Ce rapport est défini par B/G où G est le module de cisaillement, empiriquement pour les matériaux ductiles ce rapport est supérieur à 1.75 tandis que pour les matériaux cassants il est inférieur à ce nombre.

II.4.4- Calcul ab initio des modules d'élasticité C_{ij}

Les méthodes numériques de calculs ab-initio, ou de premiers principes, sont capables de prédire pour un matériau donné ses constantes élastiques pourvu que sa structure cristalline soit connue. Une approche du problème a été élaborée par Charpin [25] et est utilisée par le code WIEN2K où elle a été implémentée. Dans la symétrie cubique qui nous concerne, elle permet de trouver les 3 modules d'élasticités indépendants à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} . Dans ce qui suit nous donnons un bref aperçu du procédé permettant de déterminer ces trois paramètres.

II.4.4.1- Déformations particulières en symétrie cubique et énergie totale

La plus évidente des déformations est celle où l'échantillon subit l'action d'une pression hydrostatique P sur toute sa surface. Dans ce cas le volume de l'échantillon change d'une grandeur ΔV proportionnelle à la déformation résultante, ce qui entraîne une variation de l'énergie totale de laquelle on déduit le module de compression B .

En symétrie cubique le module de compressibilité B s'exprime à l'aide de C_{11} et C_{12} à travers l'équation [47]:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{II.12})$$

Appliquons maintenant la déformation tétragonale donnée par

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1+\varepsilon)^2} - 1 \end{pmatrix} \quad (\text{II.13})$$

et calculons l'énergie élastique qui lui est associée, on trouve

$$E(\varepsilon) = 6V_0(C_{11} - C_{12})\varepsilon^2 + 0(\varepsilon^3) \quad (\text{II.14})$$

où V_0 est le volume de la maille.

Effectuons maintenant une déformation rhomboédrique définie par

$$\vec{\varepsilon} = \frac{\varepsilon}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{II.15})$$

et calculons l'énergie élastique associée, on trouve

$$E(\varepsilon) = \frac{V_0}{3}(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})\varepsilon^2 + 0(\varepsilon^3) \quad (\text{II.16})$$

Les équations (II.12), (II.14) et (II.16) forment un système linéaires de trois équations qu'on peut facilement inverser pour déduire les trois modules d'élasticité C_{ij} .

Notons qu'il est utile d'énoncer les critères de stabilité de Born-Huang [36,42] à savoir

$$\begin{aligned} C_{11} > 0, C_{12} > 0 \\ C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 \end{aligned} \quad (\text{II.17})$$

que les grandeurs calculées doivent satisfaire à tout prix.

II.4.4.2- Modules de Voigt, Reuss et Hill

A partir des C_{ij} on peut maintenant obtenir pour nos alliages les paramètres élastiques macroscopiques B et G . Dans la littérature spécialisée [48,49] on rencontre souvent les modules de cisaillement de Voigt G_V , Reuss G_R et Hill G_H [49] au lieu de G . Nous donnons ci-dessous les définitions, en termes des C_{ij} , de ces grandeurs en plus de celles du module de compression B , module d'Young E , coefficient de Poisson σ et facteur A d'anisotropie élastique. Ces paramètres s'expriment comme suit:

$$\begin{aligned}
 G_V &= (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \\
 G_R &= 5(C_{11} - C_{12})C_{44}/(4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})) \\
 G_H &= (G_V + G_R)/2 \\
 B = B_V = B_R &= (C_{11} + 2C_{12})/3 \\
 \sigma &= (3B - 2G)/2(3B + G) \\
 E &= 9BG_H/3B + G_H \\
 A &= 2C_{44}/(C_{11} - C_{12})
 \end{aligned} \tag{II.18}$$

Les équations (II.18) permettent le calcul de G_V , G_R , G_H , B , σ , E et A une fois que C_{11} , C_{12} et C_{44} soient obtenus par un calcul de premiers principes.

II.4.4.3- Vitesses du son et température de Debye

Notant par v_m la vitesse moyenne du son, nous pouvons déduire la température de Debye en utilisant la formule suivante [50]

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3n}{4\pi V_a} \right)^{\frac{-1}{3}} v_m \tag{II.19}$$

où h est la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann, n le nombre d'atomes dans la maille et V_a est le volume de cette dernière. La vitesse moyenne du son est donnée par [51]

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \tag{II.20}$$

où les vitesses des ondes longitudinales et transversales sont données respectivement par

$$v_l = [(3B + 4G)/(3\rho)]^{1/2} \text{ (II.21.a)}$$

et

$$v_t = (G/\rho)^{1/2} \text{ (II.21.b)}$$

où ρ est la masse par unité de volume du matériau.

II.4.4.4- Résultats et discussion

Nous avons calculé les trois modules d'élasticité C_{11} , C_{12} et C_{44} pour l'alliage $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$, pour x allant de 0 à 1 par pas de 0.25, nos résultats sont montrés dans le tableau II.6 ci-dessous avec ceux d'autres auteurs à des fins de comparaison.

Tableau II. 6: Modules d'élasticité C_{11} , C_{12} et C_{44} et module de compressibilité B (en GPa) pour $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ ($x=0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans le cadre de la GGA.

Alliages	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B
Fe₂NiGa	209.61	157.239	125.404	174.696
	248.31[34]	139.14[34]	119.27[34]	175.53[34]
Fe_{1.75}NiGa_{1.25}	201.83	150.63	119.167	167.698
Fe_{1.5}NiGa_{1.5}	188.99	136.467	104.23	153.97
Fe_{1.25}NiGa_{1.75}	188.11	134.36	102.94	152.27
FeNiGa₂	182.53	130.035	107.70	147.53

A partir des résultats obtenus nous avons pu vérifié que les conditions de stabilité de Born sont obéies. Il est aussi très rassurant de constater que le module de compressibilité B obtenu à travers Eq. (II.12) est en très bon accord avec la valeur obtenue directement à partir de l'équation d'état de la section II.3.2.

La différence $C_{12}-C_{44}$ définie comme étant la pression de Cauchy donne une idée sur la ductilité du matériau étudié [51]. Si cette grandeur est positive on s'attend à ce que le matériau soit ductile autrement il est fragile et cassant. Dans notre cas cette pression est toujours positive donc nos alliages devraient être ductiles. En plus, en utilisant le relations (II.18) nous avons calculé le module de cisaillement de Voigt–Reuss–Hill G_H , le coefficient de Poisson, le module d'Young, le facteur d'anisotropie élastique ainsi que le rapport de Pugh.

Chapitre II Propriétés structurales et mécaniques des alliages d'Heusler $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau **II.7** ci-dessous avec des résultats d'autres auteurs à des fins de comparaisons.

Tableau II.7: Module de cisaillement de Voigt–Reuss–Hill G_H , module de compressibilité B , coefficient de Poisson σ , module d'Young E , facteur d'anisotropie élastique A , pression de Cauchy et rapport de Pugh pour $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ ($x=0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans le cadre de la GGA.

Alliages	G_H	σ	E	A	$C_{12}-C_{44}$	B/G_H
Fe₂NiGa	67.78	0.328	180.06	4.78	31.84	2.57
	93.39[34]	0.27[34]	237.97[34]	2.18[34]	19.88[34]	1.88[34]
Fe_{1.75}NiGa_{1.25}	65.07	0.328	172.85	4.65	31.46	2.57
Fe_{1.5}NiGa_{1.5}	60.34	0.326	160.112	3.97	32.24	2.55
Fe_{1.25}NiGa_{1.75}	60.39	0.324	160.035	3.83	31.42	2.52
FeNiGa₂	61.58	0.316	162.19	4.10	22.33	2.39

En examinant les résultats du tableau **II.7**, on constate facilement que le rapport de Pugh est supérieur à 1.75 pour tous les alliages considérés, ceci suggère que ces matériaux devraient être ductiles ce qui s'accorde bien avec une pression de Cauchy positive.

Quand au coefficient de Poisson, on sait que pour un matériau covalent $\sigma = 0.1$ tandis que pour un ionique ou un métallique σ a une valeur typique de 0.25 et 0.33 respectivement [46]. D'après ces critères notre résultat suggère une contribution métallique importante dans les liaisons inter-atomiques de nos alliages. Sachant que les rapports de Pugh des matériaux covalents, ioniques et métalliques sont respectivement de l'ordre de 1.1, 0.6 et 0.4 [52], en comparant avec notre résultat 0.39 on peut aisément conclure à partir de ces données que nos alliages seront des métaux.

Le facteur d'anisotropie élastique A , donne une mesure du degré d'anisotropie élastique dans un solide. Pour les cristaux élastiquement isotropes A vaut 1 et à mesure qu'on s'écarte de cette valeur l'anisotropie élastique augmente. Dans notre cas A est nettement supérieur à 1 ce qui implique que nos alliages seront élastiquement anisotropes.

Le module d'Young est une autre grandeur caractéristique mesurant la rigidité d'un matériau quand ce dernier est soumis à une traction ou une compression.

Chapitre II Propriétés structurales et mécaniques des alliages d'Heusler Fe_{2-x}NiGa_{1+x}

Par conséquent, sur la base de la présente étude, nous pouvons conclure que la rigidité de Fe_{2-x}NiGa_{1+x} (x=0.0,0.25,0.5,0.75,1) suit l'ordre Fe₂NiGa > Fe_{1.75}NiGa_{1.25} > FeNiGa₂ > Fe_{1.5}NiGa_{1.5} ~ Fe_{1.25}NiGa_{1.75}.

Sur la base des formules (II.20) et (II.21.a,b) nous avons calculé les vitesses du son longitudinale, transversale et moyenne qu'on a ensuite utilisé pour déduire la température de Debye θ_D . Nos résultats sont montrés dans le tableau II.8 ci-dessous.

Tableau II.8: Vitesses du son longitudinale, transversale et moyennes (v_l, v_t, v_m en m/s), masse volumique (Kg/m^3) et température de Debye (K) pour Fe_{2-x}NiGa_{1+x} (x=0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) en utilisant la GGA.

Alliages	$\rho \times 10^3$	V_l	V_t	V_m	θ_D
Fe ₂ NiGa	8.3697	5631.27	2847.63	3192.35	416.014
		6004.48[34]	3349.27[34]	3729.70[34]	385.17[34]
Fe _{1.75} NiGa _{1.25}	8.4164	5498.49	2780.52	3117.11	405.196
Fe _{1.5} NiGa _{1.5}	8.4098	5279.64	2678.61	3002.27	388.335
Fe _{1.25} NiGa _{1.75}	8.4833	5238.27	2668.09	2989.76	386.051
FeNiGa ₂	8.6255	5159.62	2671.94	2990.92	386.568

En examinant nos résultats on constate aisément que les ondes de compression élastiques se propagent beaucoup plus rapidement que les ondes de cisaillement élastiques caractérisées par leur nature transversale. Nous avons aussi comparé la valeur de la température de Debye obtenue à celle fournie par le code Gibbs2 et trouvé que cette dernière est légèrement supérieure. Notons aussi au passage que les résultats de la Réf. [34] montrent une légère différence que nous attribuons à l'utilisation d'une autre méthode de calcul par ces auteurs. Une validation expérimentale, non disponible pour l'heure, pouvant trancher en faveur de l'une ou l'autre est très souhaitable.

Références:

- [1] F. Heusler, *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, **5** (1901), 219, 1903; E. Haupt, *J. Phys. Theor. Appl.*, **3**(1) (1904), pp.212-213.
- [2] E. Uhl and R. Sobczak, *Solid State Commun.***39**, p.655(1981).
- [3] A.J. Bradley and J.W. Rodgers, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A144**, p.340 (1934).
- [4] T. Graf, F. Casper, J. Winterlik, B. Balke, G.H. Fecher and C. Felser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **635**, p.976 (2009).
- [5] P.J. Webster, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, p.1221 (1971); *ibid The Magnetic and Chemical Structure of The Heusler Alloys*, Phd Thesis, University of Sheffield (1968).
- [6] D.P. Morris, R.R. Preston and I. Williams, *Proc. Phys. Soc.* **73**, p.520 (1959).
- [7] K.H.J. Buschow, P.G. van Engen and R. Jongebreur, *J. Magn. Magn. Materials* **38**, 1 (1983)].
- [8] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenovontov, C. Felser and Hong-Ji Lin, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 032503 (2006); S. Wurmehl, G.H. Fecher, V. Ksenovontov, F. Casper, U. Stumm, C. Felser, Hong-Ji Lin and Yeukuang Hwu, *J. Appl. Phys.* **99**, 08J103(2006).
- [9] J. Kübler, A.R. Williams and C. B. Sommers, *Phys. Rev. B* **28**, p.1745(1983).
- [10] R. A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen and K.H.G. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **50**, p.2024 (1983).
- [11] S. Sanvito, C. Oses, J. Xue, A. Tiwari, M. Zic, T. Archer, P. Tozman, A. Venkatesan, M. Coey and S. Curtarolo, *Science Advances* 2017, **3** e1602241.
- [12] Y.K. Takahashi, A. Srinivasan, B. Varaprasad, A. Rajanikanth, N. Hase, T. M. Nakatani, S. Kasai, T. Furubayashi and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 152501(2011).
- [13] L. Galdun, V. Vega, Z. Vargovà, E.D. Brigga-Castro, C. Luna, R. Varga and V.M. Prida, *Appl. Nano Mater.* **1**, 7066(2018).
- [14] Z. Wen, T. Kubota and K. Takanashi, *J. Phys. D Appl. Phys.* **51**, 435002 (2018).
- [15] K. Elphik, W. Frost, M. Samiepour, T. Kubota, K. Takanashi, S. Horoaki, S. Mitani, and A. Hirohata, *Sci. And Technol. of Adv. Mater.* **22**, p.235 (2021).
- [16] L. Chen, Y. Liu, J. He, T.M. Tritt and S.J. Poon, *AIP Adv.* **7**, 0652208 (2017).
- [17] A. Page, P.F.P. Poudeu and C. Uher, *J. Materiomics* **2**, p.104 (2016).

- [18] Y.J. Zhang, W.H. Wang, H.G. Zhang, E.K. Liu, R.S. Ma and G. H. Wu, *Phys. B Condens. Matter.* **420**, p.86 (2013).
- [19] F.Nejadsattari, Z.M. Stadnik, J.Przewoznik and K.H.J. Buschow, *Physica B:Condensed Matter* **477**, p.113 (2015).
- [20] S.R. Barman, A. Chakrabarti, S. Singh, S. Banik, S. Bharwadaj, P.L. Paulose, B.A. Chalke, A.K. Panda, A. Mitra and A.M. Awasthi, *Phys. Rev.* **78**, 134406 (2008).
- [21] G.J. Li, E.K. Liu, Y.J. Zhang, Y. Du, H.W. Zhang, W.H. Wang and G.H. Wu, *J. Appl. Phys.* **113**, 103903 (2013).
- [22] G.J. Li, E.K. Liu, Y.J. Zhang, J.F. Qian, H.W. Zhang, J.L. Chen, W.H. Wang and G.H. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 102402 (2012).
- [23] Y.J. Zhang, X.K. Xi, F. B. Meng, W.H. Wang, E.K. Liu, J.L. Chen and G.H. Wu, *Physica B* **462**, p.93 (2015).
- [24] D. Singh., *Planes Waves, Pseudo-Potentials and the LAPW Method*, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, (1994).
- [25] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D and Luitz J. 2001 *WIEN2k, an Augmented PlaneWave+ Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Techn. University, Wien, Austria (ISBN 3-9501031-1-2).
- [26] A. Ahmad, A.K. Das and S.K. Srivastava, *Eur. Phys. J. B* **93**, 96 (2020).
- [27] R.Y. Umetsu, K. Kobayashi, A. Fujita, R. Kainuma and K. Ishida, *J. Appl. Phys.* **103**, 07D718 (2008).
- [28] Guoying Gao and K. L. Yao, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 232409 (2013).
- [29] Ming Yin, John Hasler and Philip Nash, *J. Mater Sci.* **51**, p.50 (2016).
- [30] Guillermo Ortiz Hernandez, *Thèse de doctorat*, Université de Toulouse 3 Paul Sabatier, France (2013).
- [31] R. J. Quinn and J.-W. G. Bos, *Mater. Adv.* **2**, p.6246 (2021).
- [32] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **30**, p.244 (1944).
- [33] K.M. Wong, S.M. Alay-e-Abbas, Y. Fang, A. Shaukat and Y. Lei, *J. Appl. Phys.* **114**, 034901(2013).
- [34] Dinesh C. Gupta and Idris Hamid Bhat. *Materials Chemistry and Physics* **146** 303-312 (2014).
- [35] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics* (8e édition) John Wiley & Sons.
- [36] Nye, J. F., *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*, Oxford University Press (1985).

- [37] D. Royer, D. Dieulesaint , *Ondes élastiques dans les solides II, Génération, interaction acoustico-optique, applications*, Elsevier Masson Paris, France (1996).
- [38] R. E. Newnham, *Properties of Materials, Anisotropy, Symmetry and Structure* Oxford University Press, Oxford, New York (2005); J. M. Gere and B. J. Goodno, *Mechanics of Materials*, Cengage Learning (2012).
- [39] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin, *Solid State Physics* Saunders College, Philadelphia (1976).
- [40] Shames, I.H. and Pitarresi, J.M., *Introduction to Solid Mechanics*, 3rd Edition Prentice Hall (2000)
- [41] Martin H. Sadd, *Elasticity: Theory, Applications, and Numerics, Second Edition*, Academic Press, Burlington USA (2009).
- [42] Born, M. and Huang, K. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford University Press , UK (1985).
- [43] George E. Dieter, Jr., *Mechanical Metallurgy*, McGraw-Hill Book Company Inc., New York USA (1961).
- [44] Callister, W. D. Jr. and D. G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: An Introduction. 10th Edition*, John Wiley & Sons, Hoboken USA (2018).
- [45] Meyers, M. A. and Chawla, K. K., *Mechanical Behavior of Materials*, 2nd Edition, Cambridge University Press (2009).
- [46] S. F. Pugh , *Philosophical Magazine* **45** (367): 823–843 (1954).
- [47] Schreiber E, Anderson O L and Soga N, *Elastic Constants and their Measurement* McGraw-Hill Press, New York (1974).
- [48] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* **9**, 49 (1929).
- [49] (a) R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A* **65** (1952) 349; (b) R. Hill, *J. Mech. Phys. Solids* **11** (1963) 357.
- [50] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* **24** (1963) 909.
- [51] D.G. Pettifor, *Mater. Sci. Technol.* **8** (1992) 345.
- [52] J. Haines, J.M. Leger and G. Bocquillon, *Annual Review of Materials Research* **31**, 1 (2001).

CHAPITRE III

Les Propriétés Electroniques et Magnétiques

Chapitre III

Les propriétés électroniques et magnétiques

III.1 Introduction

Dans ce chapitre nous étudions les propriétés électroniques et magnétiques des alliages d'Heusler $\text{Fe}_{2-x}\text{NiG}_{1+x}$ en fonction de l'excès en gallium x .

Vu l'importance du magnétisme dans ces matériaux, nous commençons d'abord par faire un bref rappel sur les concepts de base rencontrés dans l'étude de propriétés magnétiques des solides. Après une rapide description des différentes classifications des matériaux en substance ferromagnétique, ferrimagnétique, antiferromagnétique, paramagnétique et enfin diamagnétique nous discutons brièvement les domaines de Weiss et la température de Curie.

Nous discutons ensuite la pertinence des propriétés magnétiques dans le domaine de l'électronique de spin où nous expliquons le principe de base de la magnéto-résistance géante (GMR) et la magnéto-résistance tunnel (TMR). Nous abordons également ensuite l'effet de mémoire de forme dont jouissent certains alliages dont des alliages d'Heusler.

Après l'introduction, nous discutons nos résultats sur les propriétés électroniques des alliages étudiés et nous comparons nos résultats avec ceux d'autres auteurs quand cela est possible. Un exposé détaillé sur la densité d'états et la structure de bandes est présenté et exploité pour déduire des informations sur la nature des liaisons, la métallicité et le ferromagnétisme.

Nous exposons ensuite nos résultats sur les propriétés magnétiques en calculons le moment magnétique par maille d'où nous déduisons la température de Curie en fonction de x .

III.1.1 Concepts de base en magnétisme

Le magnétisme est une propriété physique qui se manifeste dans certaines substances dites magnétiques, dont les aimants, où on peut observer soit une attraction ou une répulsion selon la polarité. Fondamentalement parlant, le magnétisme est d'origine quantique et en dernier recours, ses acteurs sont les électrons formant les atomes dont le comportement

microscopique donne lieu au magnétisme à l'échelle macroscopique. Les interactions spin-orbite et d'échange sont les deux seules sources donnant naissance à un moment magnétique et par voie de conséquence aux propriétés magnétiques. A titre d'exemples, les atomes des métaux de transition fer, nickel et cobalt possèdent tous un moment magnétique total qui ne s'annule pas, même lorsqu'ils sont sous forme de composés ou d'alliages[1].

III.1.1.1 Les divers types de magnétisme

Il existe plusieurs catégories de matériaux magnétiques, chacune ayant des propriétés magnétiques spécifiques :

1. **Les matériaux ferromagnétiques** : Ces matériaux ont une aimantation spontanée non nulle et ce même en absence de champ magnétique appliqué extérieur. Dans cette catégorie on trouve le fer, le nickel et le cobalt ainsi que leurs alliages.
2. **Les matériaux antiferromagnétiques** : Dans la maille, les atomes les plus proches ont des moments opposés ce qui donne lieu à un moment résultant par maille nul. Dans cette classe on a les métaux suivants: Le manganèse et le chrome.
3. **Les matériaux ferrimagnétiques** : Ce sont des matériaux où les moments opposés ne s'annihilent pas entièrement comme dans le cas précédent. Même faible, un moment résultant non nul est présent dans la maille. On peut citer ici les ferrites de spinelle et les oxydes de fer.
4. **Les matériaux paramagnétiques** : Microscopiquement, ces matériaux possèdent des moments magnétiques non nuls. Seulement ces derniers ont des orientations aléatoires et demandent un champ magnétique appliqué externe pour obtenir une aimantation non nulle. Comme exemples courants de tels matériaux citons : L'aluminium et le titane.
5. **Les matériaux diamagnétiques** : Ce sont des matériaux qui développent des moments magnétiques opposés au champ magnétique externe appliqué de sorte qu'on assiste à une répulsion. Ici on peut citer: Le cuivre et l'or.

Chacune de ces catégories de matériaux magnétiques a des applications spécifiques dans des domaines tels que l'électronique, la médecine et l'industrie.

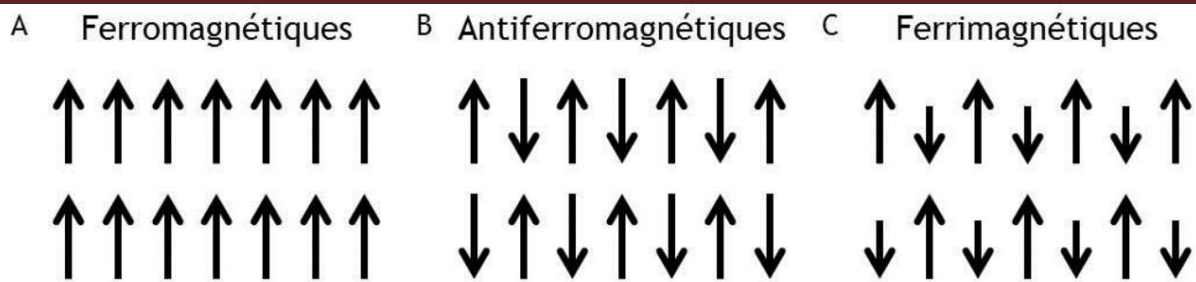


Figure III.1: Répartition des moments magnétiques en absence d'un champ externe dans les matériaux présentant différents types de magnétisme : (A) ferromagnétiques, (B) antiferromagnétiques et (C) ferrimagnétiques [2].

III.1.1.2 Ferromagnétisme et domaines de Weiss

L'aimantation spontanée d'une substance ferromagnétique ne peut se produire que si les moments magnétiques des atomes formant le matériau s'alignent collectivement comme si elles étaient soumises à un champ externe. Pour expliquer cet ordre, Weiss a introduit en 1907 l'idée d'un champ interne favorisant l'alignement parallèle des moments magnétiques. Ce champ porte aujourd'hui le nom de champ moléculaire [3] de Weiss. L'introduction de ce champ permit à Weiss d'expliquer le ferromagnétisme et même la transition de phase.

Peu après la naissance de la mécanique quantique, Heisenberg en 1928 découvrit le rôle joué par l'interaction d'échange, qui est directement liée au principe d'exclusion de Pauli, en magnétisme [4].

En pratique, sauf si on est en présence d'un aimant, un échantillon de matériau ferromagnétique ne présentera pas d'aimantation spontanée car il sera constitué de petites régions aimantées appelées domaines de Weiss dont l'orientation est plus ou moins aléatoire ce qui annule l'aimantation spontanée de l'échantillon. L'application d'un champ externe, réoriente ces domaines et une aimantation spontanée alors apparaît. L'interface existant entre deux domaines voisins, est le siège de phénomènes physiques intéressants et porte le nom de paroi de Bloch.

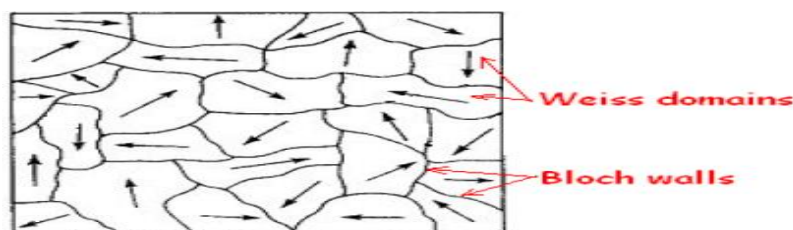


Figure III.2. : Un schéma illustrant les différents domaines de Weiss qui sont séparés les uns des autres par des parois de Bloch[3].

III.1.1.3 La température de Curie

La température de Curie T_c d'une substance ferromagnétique ou ferrimagnétique est la température au delà de laquelle l'ordre magnétique disparaît à cause de l'agitation thermique et le matériau devient paramagnétique [3]. Pour les alliages, la température de Curie varie en fonction de la concentration des composants. Par exemple, pour l'alliage $Co_{50}Pt_{50}$, la température de Curie est d'environ $500^{\circ}C$, tandis que pour l'alliage $Co_{25}Pt_{75}$, elle n'est que d'environ $20^{\circ}C$ [5]. Pour se fixer les ordres de grandeur, le fer le matériau ferromagnétique par excellence a une température de Curie d'environ $770^{\circ}C$, ce qui signifie qu'au delà l'aimantation spontanée s'annule et cette substance devient paramagnétique.

III.1.2 Magnétisme et électronique de spin

La spintronique ou électronique de spin implique l'utilisation non seulement de la charge des électrons, mais aussi de leur spin. Dans ce domaine, on manipule et exploite la polarisation du spin des électrons dans les matériaux solides selon l'objectif recherché.

Dans les matériaux ferromagnétiques comme le fer ou le cobalt, les bandes d'énergie pour les spins up et down sont différentes, ce qui introduit une asymétrie dans la densité d'états électroniques. Donc un électron traversant un matériau ferromagnétique aura une probabilité de diffusion différente selon son état de spin, ceci entraîne une résistivité électrique qui dépend du spin du porteur de charge.

Ce phénomène constitue la base physique des effets suivants connus respectivement sous les noms de Magnétorésistance Géante (GMR) et de Magnétorésistance Tunnel (TMR) que nous discutons brièvement ci-dessous.

III.1.2.1 La magnétorésistance géante

La magnétorésistance géante est née des travaux de Fert et al. en 1988 [6] et Grunberg et al. en 1989 [7], on l'observe dans un système où on est en présence d'un empilement de type ferromagnétique/métal/ferromagnétique.

La GMR se traduit par une variation significative de la résistance électrique de ces empilements quand on applique un champ magnétique externe. Son fonctionnement est le suivant: Initialement, les deux couches ferromagnétiques adjacentes ont des aimantations opposées, l'application ultérieure d'un champ magnétique externe aligne les aimantations des deux couches et entraîne une chute brutale de la résistance de la structure multicouche. Ceci

constitue le principe de la vanne de spin utilisant la GMR et couramment utilisée dans les têtes de lecture des disques durs.

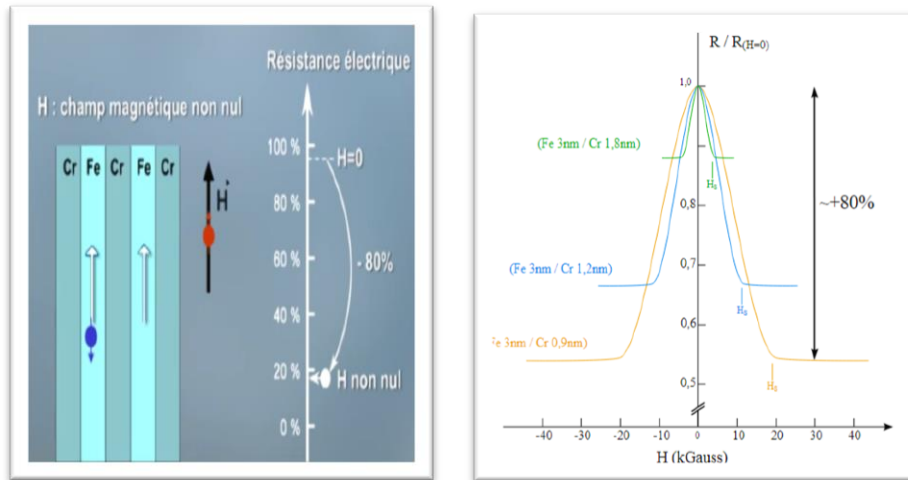


Figure III.3. La GMR utilisée dans le système Fe/Cr [6].

III.1.2.2 La magnétorésistance tunnel

La magnétorésistance tunnel (TMR pour Tunneling Magneto Resistance) a été décrite pour la première fois théoriquement par Julière en 1975 [8]. Le phénomène de la TMR peut être observée dans les systèmes Ferro/Isolant/Ferro, où deux couches ferromagnétiques sont séparées par une couche isolante.

La TMR concerne la variation de la résistance électrique au courant tunnel traversant l'isolant et ce en fonction de l'orientation relative des aimantations dans les deux matériaux ferromagnétiques de la structure.

Physiquement, la TMR est liée à la différence d'états disponibles pour les spins orientés vers le haut et vers le bas de part et d'autre de la barrière, ce qui entraîne une différence de résistance mesurable.

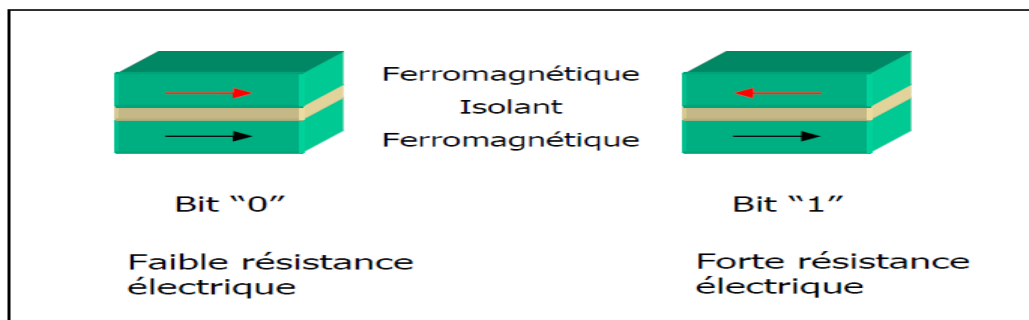


Figure III.4. Les deux états possibles dans une jonction tunnel magnétique : parallèle et antiparallèle [9].

Bien que les premières idées sur cet effet aient été connues dès 1975 ce n'est qu'à partir de 1995, grâce aux travaux de Moodera et al. sur les empilements $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoFe}$, que la TMR a suscité un regain d'intérêt [9]. Dans les technologies modernes telles que les mémoires MRAM, la Jonction Tunnel Magnétique (MTJ) est le dispositif exploitant la TMR le plus couramment utilisé. Les systèmes MRAM sont non volatiles et ne perdent pas les informations stockées après la rupture de l'alimentation électrique.

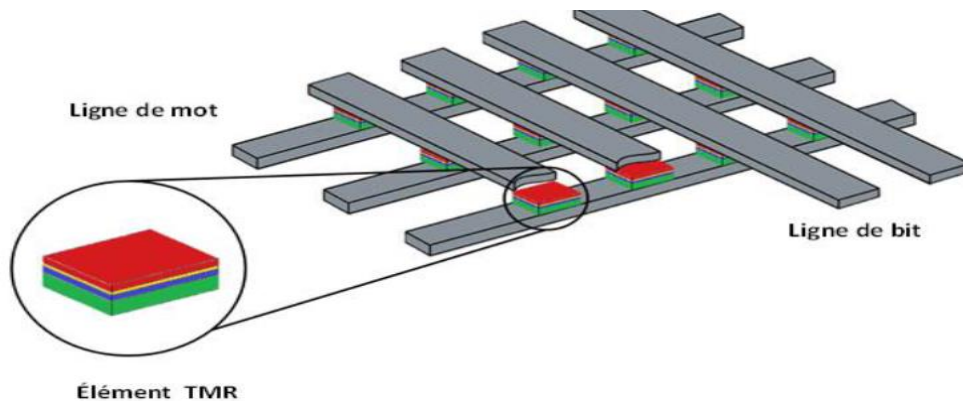


Figure III.5. : Design d'une mémoire MRAM basée sur une matrice de jonctions tunnels magnétiques [10]

III.1.3. Effet de mémoire de forme

Les alliages ferromagnétiques à mémoire de forme (ferromagnetic shape memory alloys = FSMA) sont des matériaux qui ont la capacité de conserver une forme ou une orientation cristalline spécifique après avoir été déformés ou soumis à un champ magnétique [11]. Ils peuvent être utilisés comme composants à mémoire magnétique pour stocker l'information. D'intenses recherches ont été menées dans le passé pour découvrir des FSMA qui répondent au cahier de charge de l'industrie. Parmi les composés étudiés on cite les alliages de Heusler de type Ni_2MnGa [12,13], les alliages à base de Fe tels que Fe-Pt ou Fe-Pd [14,15], les composés Co-Ni-(Al, Ga) [16-19] et Cu-Mn-Ga [20], ainsi que des alliages quaternaires tels que Ni-Mn-In-Co [21] ou Fe-Ni-Co-Ti [22]. Récemment, un alliage ferreux présentant des propriétés super-élastiques exceptionnelles a été découvert [23]. Il est composé de 6 atomes différents à savoir, Fe-Ni-Co-Al-Ta-B. Des investigations approfondies peuvent élargir la liste des matériaux qui peuvent être utilisés comme alliages classiques et/ou à mémoire magnétique [24]. Pour modéliser avec précision les propriétés physiques de ces derniers, il est impératif de faire usage d'une description qui prend en compte sérieusement l'interaction magnétique. C'est pourquoi pour gagner en précision, les techniques ab initio sont

nécessaires à la modélisation à l'échelle atomique de ces systèmes de mémoire de forme magnétique [25].

III.2 Electrons de valence et magnétisme: La courbe de Slater-Pauling

Slater et Pauling ont proposé une méthode de calcul, connue sous le nom de règle de Slater Pauling, qui permet d'estimer le moment magnétique total M_t d'un métal 3d et de ses alliages binaires en fonction du nombre total d'électrons de valence Z_t par atome [26,27].

La variation du moment magnétique en fonction du nombre total d'électrons de valence Z_t pour les métaux de transition et certains de leurs alliages binaires est représentée par une courbe appelée courbe de Slater-Pauling qu'on montre sur la figure III.6. Comme on le voit clairement, la courbe de Slater-Pauling est divisée en deux régions distinctes : Le domaine du magnétisme localisé et le domaine du magnétisme itinérant. Le premier domaine concerne les matériaux dont le nombre total d'électrons de valence est inférieur à 8 ($Z_t \leq 8$), tandis que le second domaine concerne les matériaux dont le nombre total d'électrons de valence est supérieur à 8 ($Z_t \geq 8$).

En effet, le fer (Fe) possède 8 électrons de valence soit $Z_t = 8$ et se situe à la limite entre le domaine du magnétisme localisé et celui du magnétisme itinérant, comme le montre la figure III.6

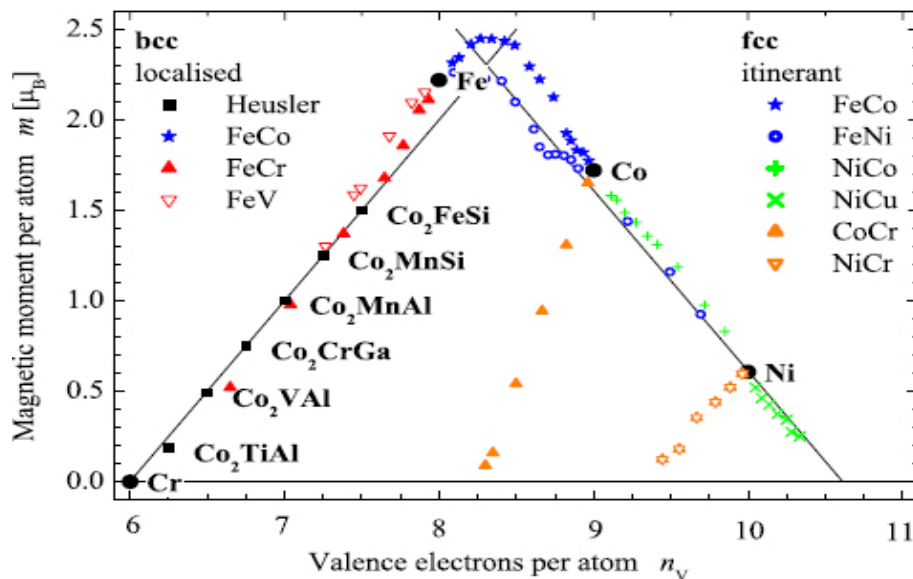


Figure III.6: Application de la courbe de Slater-Pauling aux métaux de transition, à certains de leurs alliages binaires et aux alliages Heusler à base de Co [28].

Chapitre III Les propriétés électroniques et magnétiques

Le nombre total d'électrons de valence dans une maille unitaire Z_t est égal à la somme des électrons de spin up ($N\uparrow$) et des électrons de spin down ($N\downarrow$). Le moment magnétique total M_t est quant à lui donné par la différence entre ces deux quantités. Ces relations peuvent être exprimées comme suit :

$$Z_t = N\uparrow + N\downarrow \quad (\text{III-1})$$

$$M_t = N\uparrow - N\downarrow \quad (\text{III-2})$$

$$M_t = Z_t - 2N\downarrow \quad (\text{III-3})$$

Jung et ses collaborateurs [29] ainsi que Galanakis et ses collaborateurs [30] ont remarqué la similitude directe entre le comportement de la courbe de Slater-Pauling pour les alliages binaires de métaux de transition et les alliages demi-Heusler [27], [31,32]. Dans les demi-Heusler de structure C_{1b} , où 9 bandes minoritaires sont entièrement remplies, le moment magnétique total M_t est régi par la règle dite de 18, tandis que dans les alliages Heusler de structure L_{21} , la règle dite de 24 s'applique puisque la bande minoritaire contient 12 électrons:

$$M_t = Z_t - 18 \quad (\text{III-4})$$

$$M_t = Z_t - 24 \quad (\text{III-5})$$

La figure III.7 présente les moments magnétiques totaux des alliages d'Heusler, calculés par I. Galanakis [28], en fonction du nombre total des électrons de valence. Les alliages d'Heusler présentés dans cette étude ont tous un moment magnétique de spin total qui est très proche d'une valeur entière.

Les résultats numériques obtenus suivent dans l'ensemble la loi empirique de Slater-Pauling. Malgré cela, on rencontre des déviations plus ou moins importantes de cette loi que les auteurs dans la référence [33] parviennent à expliquer. Une observation attentive de la courbe, fait ressortir le fait suivant que les alliages d'Heusler qui sont censés avoir un moment magnétique de 6 μB par formule unité, en réalité ont un moment bien inférieur. Cette diminution s'explique par l'hybridation des états d et sp des atomes X et Y, qui rend certaines orbitales inaccessibles en les éloignant du niveau de Fermi.

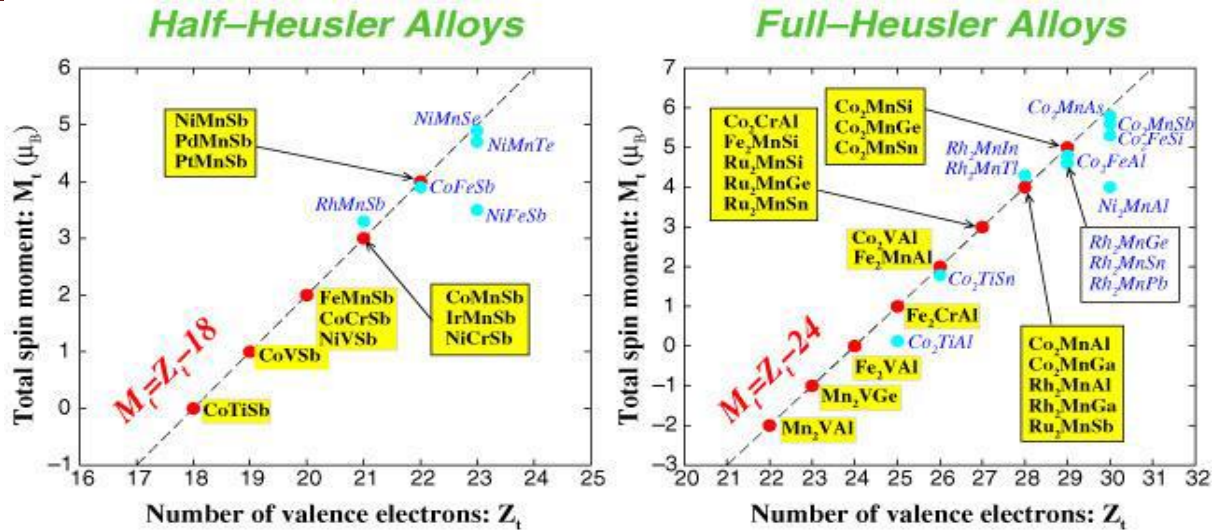


Figure III. 7: Analyse de la relation entre moment magnétique et nombre d'électrons de valence dans les alliages Heusler et demi-Heusler présentés respectivement à droite et à gauche [28].

III.3 Propriétés électroniques

La résolution des équations de Kohn-Sham fournit le spectre d'énergie et les fonctions d'ondes correspondantes. Contrairement aux atomes où le spectre est formé de niveaux discrets, dans un solide les niveaux d'énergie dépendent d'un vecteur d'onde k et forment des bandes quasi-continues. Le spectre d'énergie noté $E_l(k)$ où l est l'indice de bande est caractéristique du matériau considéré et fournit d'importantes informations sur celui-ci. Dans cette section nous abordons la structure électronique, bandes d'énergie et densités d'états, de nos matériaux en fonction de la modification de la composition chimique.

III.3.1. Densités d'états totale, partielle et locale

Nous donnons dans ce paragraphe la déduction mathématique de différentes formes de densités d'états couramment utilisées.

Etant donné un système ayant un spectre d'énergie $\{\varepsilon_n\}$, pouvant être discret ou continu, alors le nombre d'états du système dont l'énergie est comprise entre E et $E+dE$ est donné par $\rho(E)dE$ où $\rho(E)$ est la densité d'états totale. Mathématiquement, on peut l'exprimer comme

$$\rho(E) = \sum_n \delta(E - \varepsilon_n) \quad (\text{III.6})$$

où l'indice n distingue les différents états propres. Notons par Ψ_n la fonction d'onde correspondant à l'énergie ε_n , Ψ_n étant normalisée on a alors

Chapitre III Les propriétés électroniques et magnétiques

$$\rho(E) = \sum_n \langle \Psi_n | \Psi_n \rangle \delta(E - \varepsilon_n) \quad (\text{III.7})$$

Soit $\{|i\rangle\}$ un ensemble de vecteurs de l'espace d'Hilbert formant une base, alors en utilisant la relation de fermeture on a

$$\rho(E) = \sum_i \sum_n |\langle i | \Psi_n \rangle|^2 \delta(E - \varepsilon_n) \quad (\text{III.8})$$

En introduisant la densité d'états projetée, ou partielle, PDOS $\rho_i(E)$ définie par

$$\rho_i(E) = \sum_n |\langle i | \Psi_n \rangle|^2 \delta(E - \varepsilon_n) \quad (\text{III.9})$$

Eq.(III.8) devient

$$\rho(E) = \sum_i \rho_i(E) \quad (\text{III.10})$$

On peut aussi procéder autrement en utilisant la relation de fermeture sur les états $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ on a alors

$$\rho(E) = \int \rho(E, \mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (\text{III.11})$$

où on a introduit la densité d'états locale $\rho(E, \mathbf{r})$, LDOS, donnée par

$$\rho(E, \mathbf{r}) = \sum_n |\Psi_n(\mathbf{r})|^2 \delta(E - \varepsilon_n) \quad (\text{III.12})$$

En notant par $f(E)$ la distribution de Fermi-Dirac on obtient la densité électronique $n(\mathbf{r})$ comme

$$n(\mathbf{r}) = \int f(E) \rho(E, \mathbf{r}) dE \quad (\text{III.13})$$

En résumé, la connaissance du spectre $\{\varepsilon_n\}$ et des fonctions d'onde $\{\Psi_n\}$ correspondantes nous permet à travers les Eqs. (III.9) et (III.13) de trouver les densités d'états partielles $\rho_i(E)$ et la densité électronique $n(\mathbf{r})$.

III.3.2. Résultats et discussion

III.3.2.1. La densité d'états

Les travaux menés sur les composés Fe_2NiZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$) mettent en évidence des caractéristiques électroniques et magnétiques qui sont influencées par une forte hybridation entre les orbitales \mathbf{p} des éléments Z et les orbitales \mathbf{d} des métaux de transition (Fe

Chapitre III Les propriétés électroniques et magnétiques

et Ni). Ainsi Zhang et al. (2013) [34] notent que les états **d** des métaux sont prédominants dans les bandes électroniques, néanmoins la contribution des états **p** des éléments Z reste significative. En plus, ces auteurs remarquent que les pics de la densité d'états (DOS) se déplacent vers des énergies plus basses lorsque les éléments Z passent de la colonne III (Al, Ga) à la colonne IV (Si, Ge), ce qui est le signe d'une hybridation **p-d** plus intense, notamment pour Si et Ge. Parallèlement et dans le même ordre d'idées, Dinish et Gupta (2014) [35] confirment que l'augmentation de l'hybridation des éléments Z_{IV} est une signature du caractère plus covalent des liaisons chimiques et que la présence de vallées distinctes dans les densités d'états souligne en effet davantage cet aspect. En plus, Zhang et al. (2015) [36] remarquent que l'ajout d'éléments, tels que l'incorporation de Ga dans $FeNiGa_2$, augmente l'hybridation **p-d** et diminue la séparation en énergie des deux états de spin et crée ainsi une compétition entre l'alignement parallèle et antiparallèle de ces derniers.

Afin d'évaluer l'effet de la substitution du fer par le gallium sur la structure électronique, nous avons calculé les densités d'états aussi bien totales que partielles dans le cadre de la GGA (PBE). Les paramètres du calcul sont comme suit: $R_{MT} K_{max} = 9$, $G_{max} = 12 \text{ a.u.}^{-1}$, le nombre de vecteurs k étant égal à 1000 afin d'assurer un maillage dense permettant une description précise de la densité de charge électronique. Nos résultats pour les composés $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ où $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1 sont exposés et discutés ci-dessous.

III.3.2.1.1 Le composé Fe_2NiGa

Nous commençons notre étude avec le composé Fe_2NiGa pour lequel les calculs ab initio de Zhang et al. (2015) [36] sont disponibles ce qui permet une comparaison directe entre nos résultats et ceux déjà publiés. Cependant, contrairement à ces derniers qui utilisent la méthode du pseudo-potential dans le cadre du code CASTEP, nous avons choisi d'utiliser la méthode FP-LAPW telle qu'implémentée dans le code WIEN2K. Nous résumons nos résultats dans les figures **III.8** et **III.9** ci-dessous. En comparant rapidement nos résultats avec ceux de Zhang et al (2015) [36], nous constatons immédiatement un très bon accord entre les deux méthodes.

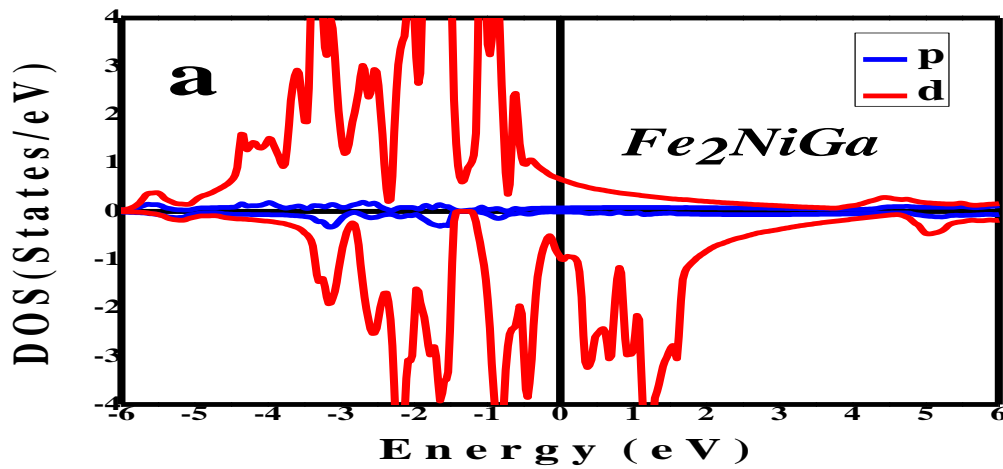


Figure III.8: Densités d'états partielles p (en bleu) et d (en rouge) pour Fe_2NiGa

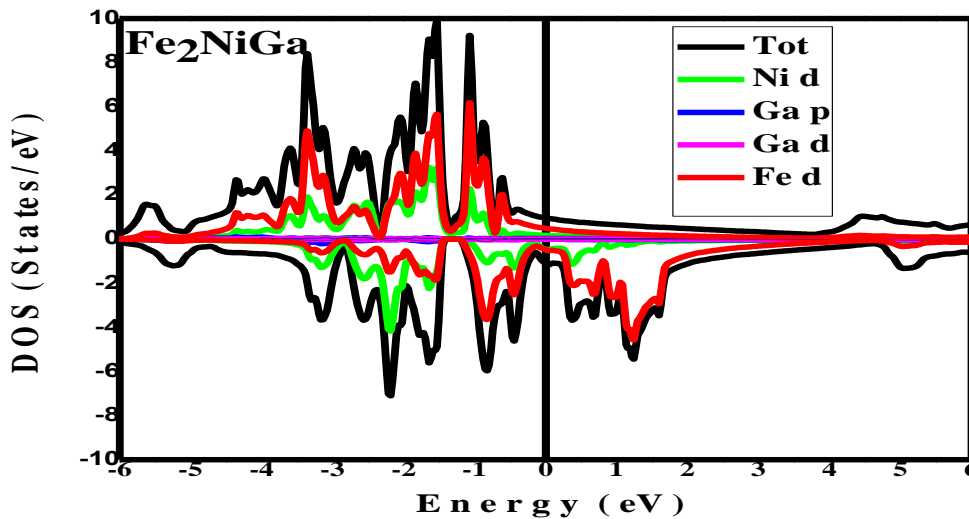


Figure III.9: Densités d'états totales (en noir) et partielles (voir légende) pour Fe_2NiGa

L'analyse de la densité d'états électroniques (DOS) pour le composé Fe_2NiGa montre un recouvrement continu des bandes au niveau de Fermi et l'absence d'un gap ce qui confère à ce matériau un caractère métallique. Ces résultats s'accordent très bien avec ceux de Gupta et Bhat [35], ainsi qu'avec les conclusions des Réfs. [36] et [37], qui indiquent également l'absence de bande interdite à pression normale.

Chapitre III Les propriétés électroniques et magnétiques

L'examen de la figure **III.9** montre une asymétrie de la densité d'états entre les spins majoritaires et minoritaires ce qui rend les populations de ces états inégales et favorise ainsi un état fondamental ferromagnétique. En outre, l'éclatement dû à l'interaction d'échange provoque un déplacement vers des énergies supérieures à E_F du pic anti-liant des spins minoritaires réduisant ainsi leur occupation. Cet effet est renforcé par la séparation d'échange (exchange splitting), induite par le champ moléculaire de Weiss, qui déplace les états de spin majoritaires vers des énergies plus négatives. Ces mécanismes expriment clairement à eux seuls la tendance au ferromagnétisme du composé Fe_2NiGa .

L'examen de la figure **II.9** montre très clairement que la densité d'états totale provient essentiellement des états d des atomes de Fe et Ni dont l'hybridation s'avère très importante. Les pics observés dans la DOS, en dessous et au-dessus de E_F , résultent de la combinaison des états liants et anti-liants de ces atomes. À un degré moindre, les états p des atomes de Gallium s'hybrident également avec les états d du Fer et ceux du Nickel, modifiant légèrement la structure électronique globale et influençant les propriétés électroniques.

Dans une plage d'énergie allant de -3,2 eV à 1,5 eV, la contribution dominante à la DOS provient essentiellement des états 3d des atomes de Fe et Ni, en raison d'une hybridation d-d importante. En particulier, notons en passant que les états liants et anti-liants du Ni se situent en dessous de E_F pour les deux directions de spin, dû à un effet d'échange faible, ce qui se traduit par un moment magnétique de spin réduit pour cet élément.

III.3.2.1.2 Le composé $FeNiGa_2$

Nous considérons maintenant le composé $FeNiGa_2$ pour lequel nous avons effectué des calculs ab initio à l'aide du code WIEN2k. Pour plus d'assurance nos résultats sont ensuite comparés à ceux de Zhang et al (2015) [36] obtenus à l'aide du code CASTEP utilisant la méthode du pseudo-potentiel .

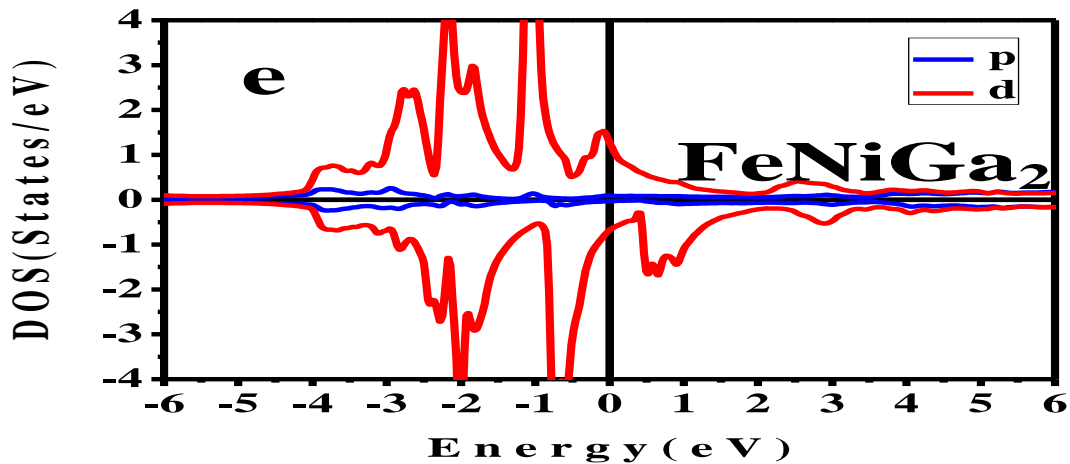


Figure III.10: Densités d'états partielles p (en bleu) et d (en rouge) pour FeNiGa₂

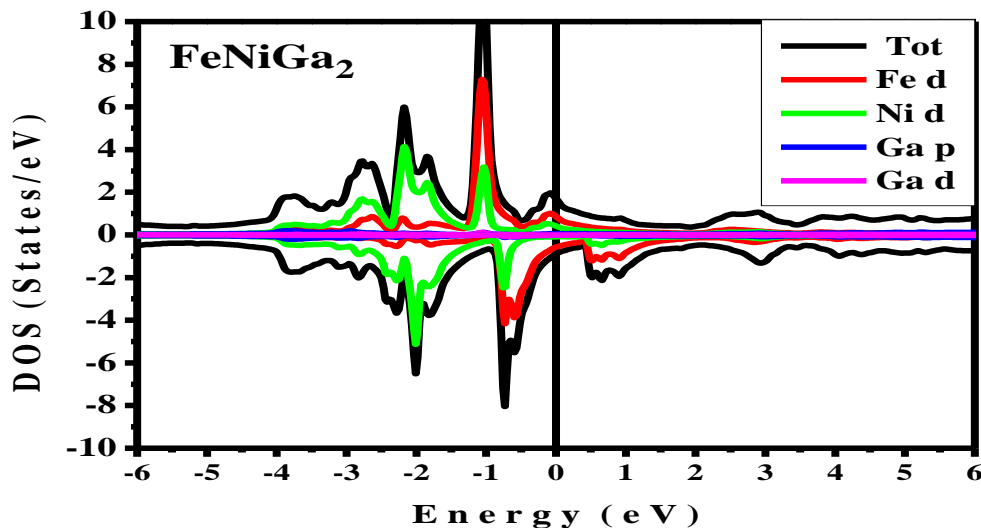


Figure III.11: Densités d'états totales (en noir) et partielles (voir légende) pour FeNiGa₂

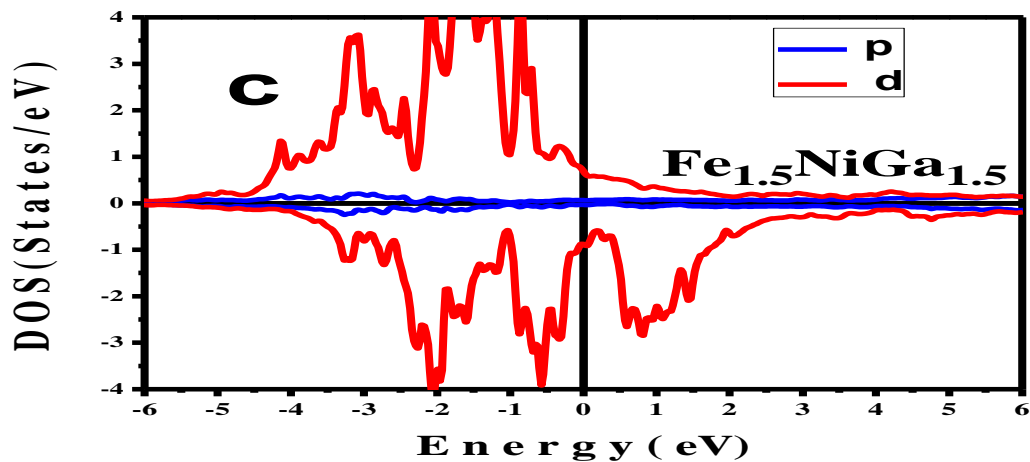
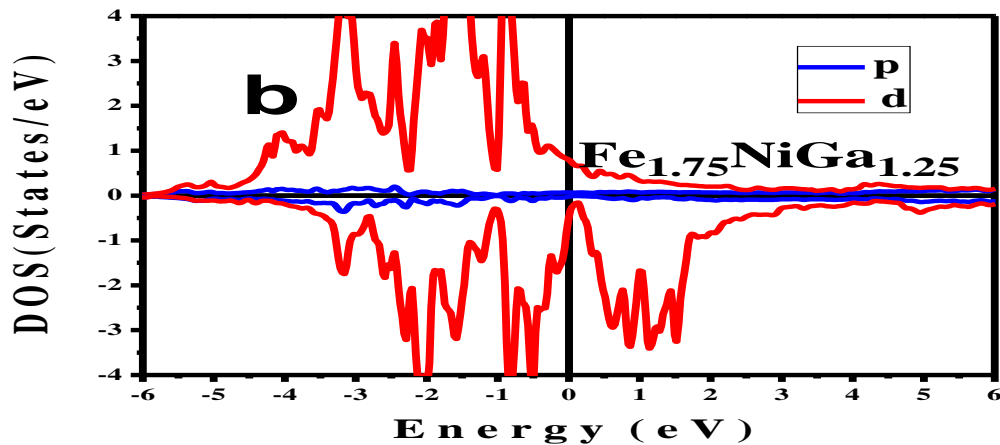
Pour l'alliage FeNiGa₂, la structure électronique indique une nette diminution de l'effet d'échange se traduisant concrètement par le rapprochement presque total des pics correspondant aux spins majoritaires et minoritaires. En outre si on compare avec le cas précédent, on constate que l'asymétrie entre les densités d'états des deux orientations du spin dans ce cas est nettement plus faible. Cette diminution entraîne une faible polarisation magnétique, et donc une aimantation globale très réduite. Ces résultats sont en excellent accord avec ceux de Zhang et al. [36]

À proximité du niveau de Fermi, les états électroniques présentent une hybridation renforcée entre les contributions des orbitales d de Fe et Ni et à un degré moindre les orbitales p des atomes de Ga, ce qui redistribue la densité électronique et réduit la densité d'états pour les spins polarisés.

En comparaison avec le cas précédent, l'introduction d'un surplus d'atomes de Ga perturbe significativement les interactions d'échange entre Fe et Ni et entraîne un affaiblissement des moments magnétiques locaux et une modification des propriétés électroniques. Cela influe également sur les propriétés magnétiques de l'alliage le rendant moins magnétique.

III.3.2.1.3 Les composés $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ avec $x = 0.25 - 0.75$

Avec un pas de 0.25 et x allant de 0.25 à 0.75 nous avons calculé pour les alliages $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ les densités d'états partielles et totales que nous présentons ci-dessous dans les figures III.13 et III.14 respectivement.



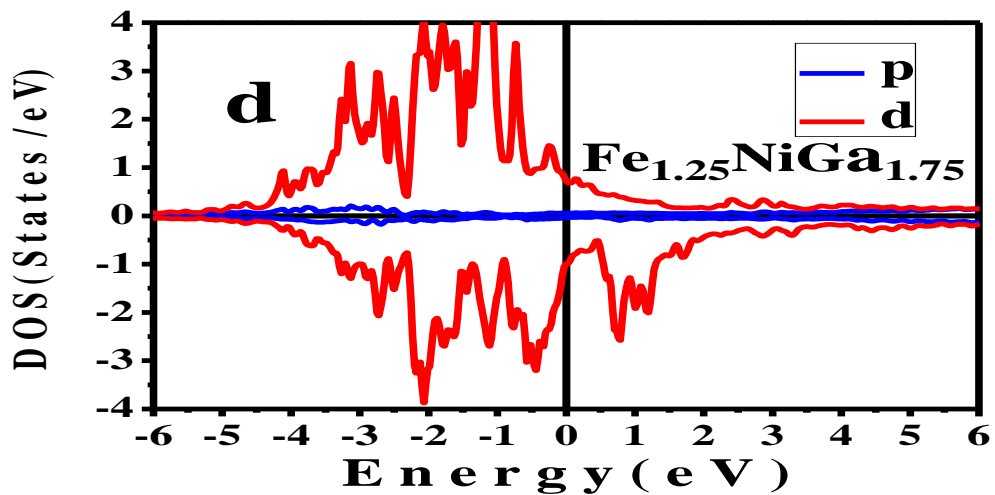


Figure III.12: Densités d'états partielles p (en bleu) et d (en rouge) pour les alliages $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$

L'examen de la figure III.12 montre que la densité d'états est dominée par les états d sur tout l'intervalle d'énergie considéré, la contribution des états p bien que non nulle reste petite par rapport à celle des états d et est plus importante dans l'intervalle d'énergie $-4.5\text{eV} \dots -2\text{eV}$. En variant la teneur en Ga, on constate qu'un réajustement des hauteurs de certains pics se produit mais en gros la forme de la densité d'états dans son ensemble reste la même.

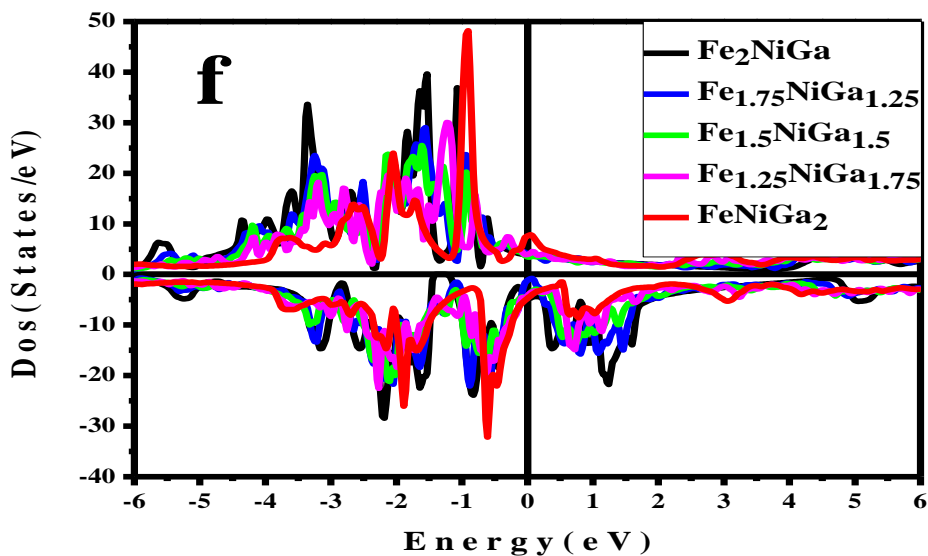


Figure III.13: Densités d'états totales pour les alliages $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ avec x allant de 0 à 1

Afin d'expliquer le comportement de la densité d'états de la figure III.13, nous avons dans chaque cas décomposé la densité d'états totales en densité d'états partielles par atome. Nos résultats sont montrés sur la figure III.14 ci-dessous.

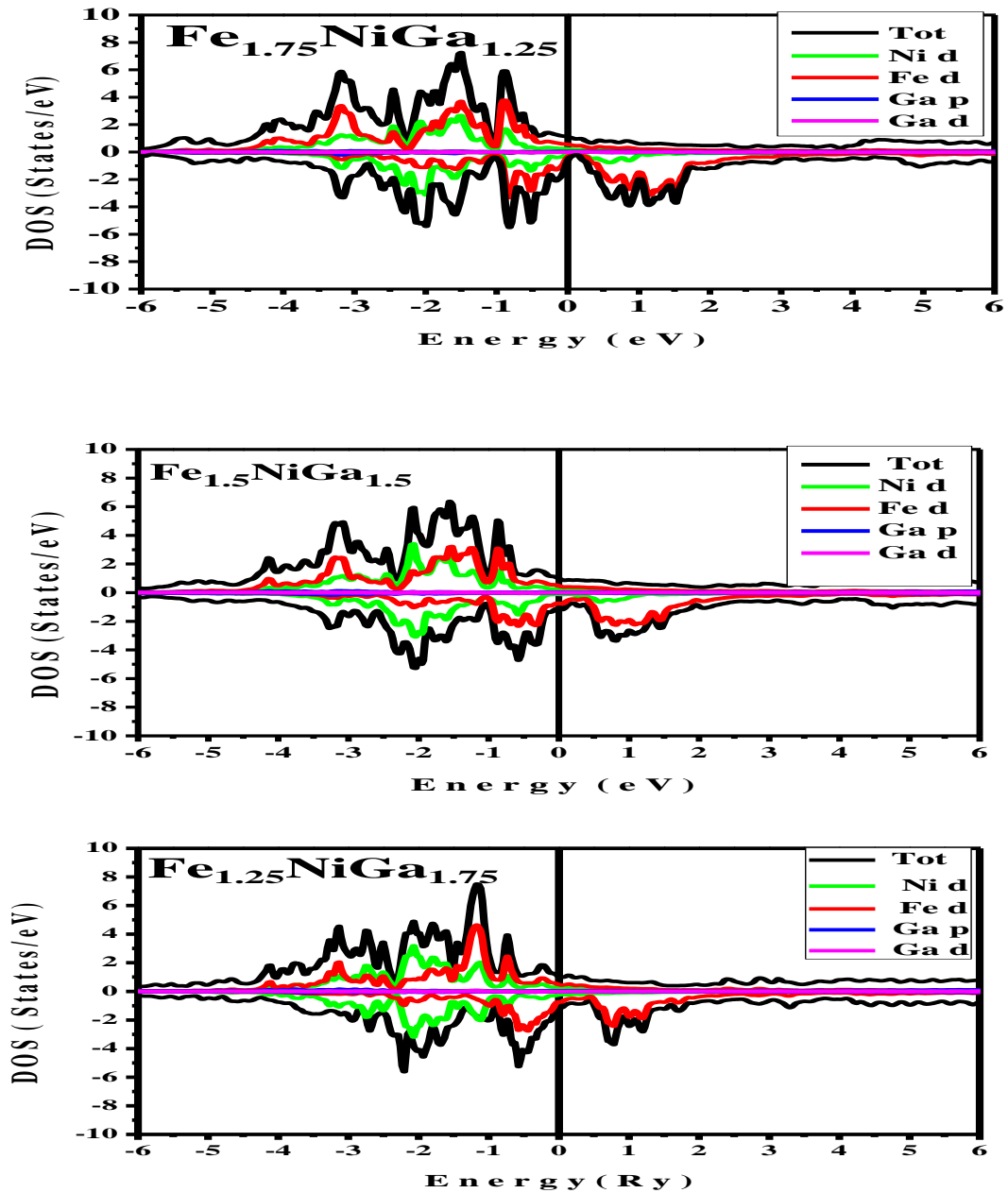


Figure III.14: Densités d'états totales et partielles pour les alliages $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ avec x allant de 0.25 à .75

En examinant ces figures on voit qu'à mesure que la teneur en Ga augmente l'importance relative des différents pics change, ce qui change légèrement l'aspect globale de la densité d'états totale. Pour les spins majoritaires, les états d du fer fournissent la plus grande contribution suivis des états d du nickel. La contribution du gallium bien que non négligeable reste moins importante que celle de ces deux atomes de transition. Pour les spins minoritaires, hormis l'intervalle $-1\text{eV} \dots 0\text{eV}$ près du niveau de Fermi, la plus grande contribution provient des états d du nickel suivie des états d du fer. Une exception a cependant lieu pour $x = 0.5, 0.75$ et 1 où pour les spins majoritaires la contribution des états d du nickel dépasse celle des états d du fer dans un intervalle étroit d'énergie en dessous de -1.5eV . Notons aussi qu'à mesure que x change la densité d'états partielle des états d du fer reste asymétrique par rapport à l'axe, ce qui implique que les deux états du spin sont peuplés différemment pour le fer. Quant aux états du nickel, il faut remarquer que cette asymétrie est moins prononcée surtout pour $x = 0.75$ ou 1 , ce qui va se répercuter sur les moments magnétiques portés par chaque atome dans la maille et donc sur les propriétés magnétiques.

Ces résultats concordent avec les travaux rapportés dans les références [34] et [38], qui ont également mis en évidence ce type d'hybridation dans des systèmes similaires. À mesure que la concentration de Ga augmente, les états électroniques des atomes de Ga s'hybrident davantage avec les états **d** du Fe et du Ni, modifiant la structure électronique globale.

L'ajout d'atomes de Ga perturbe les interactions d'échange entre Fe et Ni, probablement en modifiant la densité électronique locale et en augmentant l'hybridation électronique, ce qui réduit la polarisation magnétique des atomes de transition. Cette évolution pourrait influencer des propriétés importantes telles que la température de Curie et les propriétés électroniques.

III.3.2.2. La structure de bandes

Dans un atome, les électrons ne peuvent occuper que des niveaux d'énergie discrets, mais lorsque les atomes se rapprochent pour former un cristal, l'interaction entre les électrons des atomes démultiplie chaque niveau discret en un ensemble d'états très proches, créant ainsi des bandes d'énergie permises séparées par des zones appelées bandes interdites où aucun niveau d'énergie permis n'est présent. Dans un matériau cristallin, les orbitales liantes des atomes forment la bande de valence, qui est la dernière bande pleine, tandis que les orbitales anti-liantes forment la bande de conduction, qui est la première bande vide.

Chapitre III Les propriétés électroniques et magnétiques

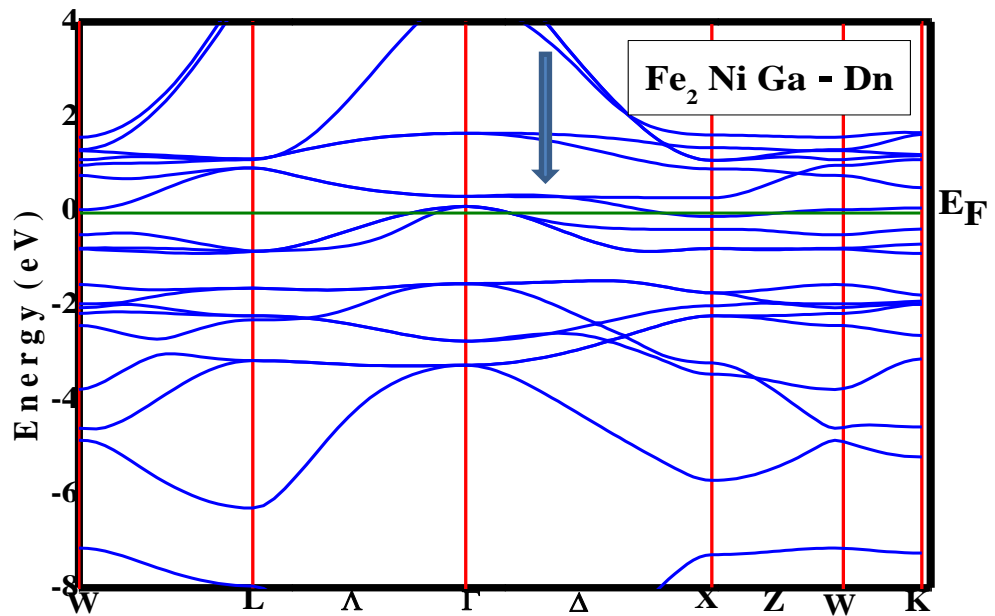
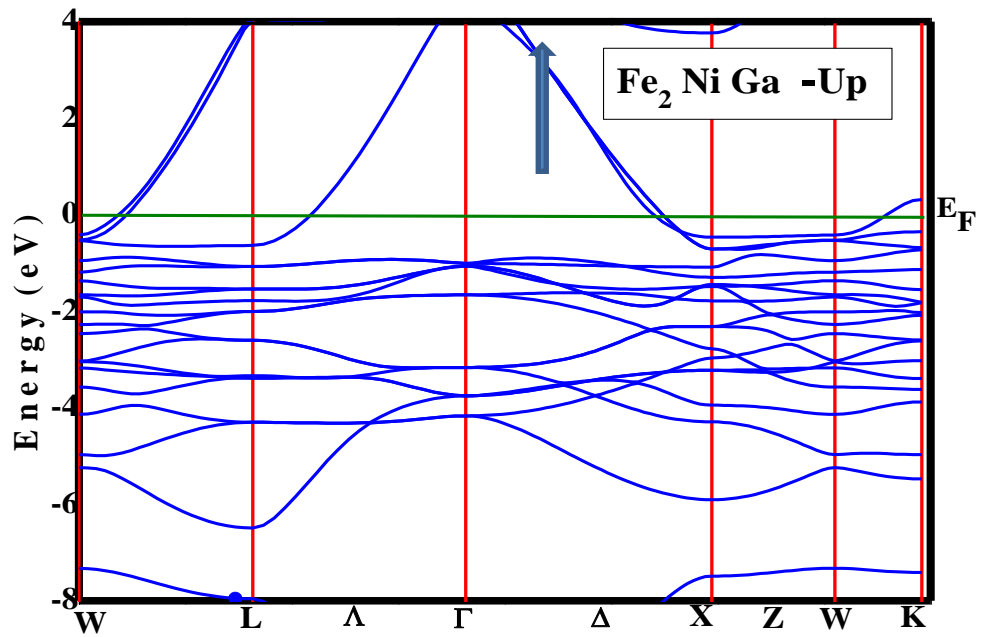
Dans un isolant ou semiconducteur, ces deux bandes sont séparées par une bande interdite, ou gap énergétique qui représente la différence d'énergie entre la plus haute bande électronique occupée et la plus basse bande électronique vide dans un matériau. La largeur E_g de ce gap détermine les propriétés entre autres électrique et optique du matériau [39,40].

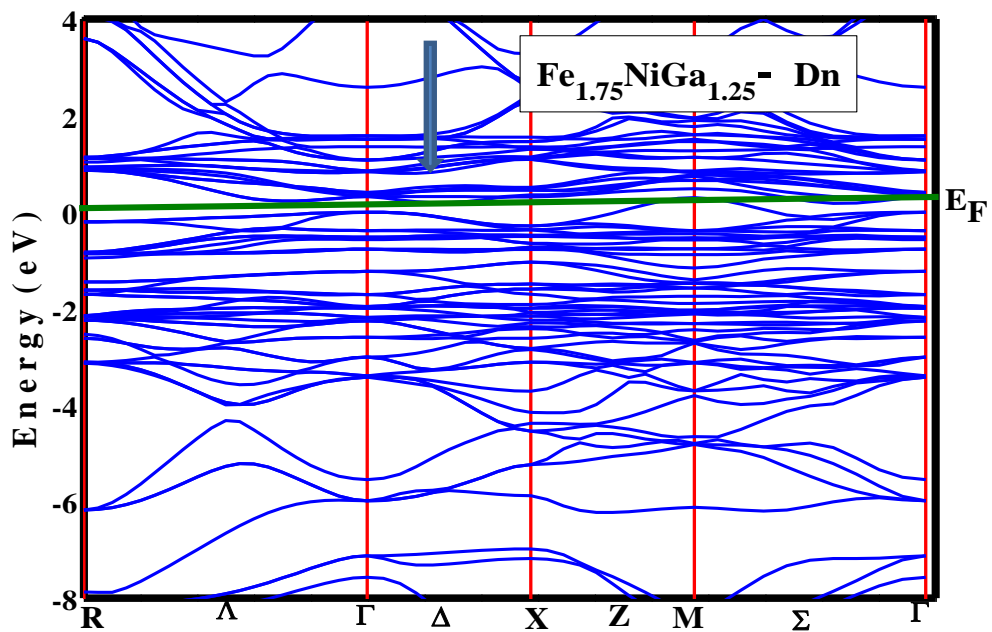
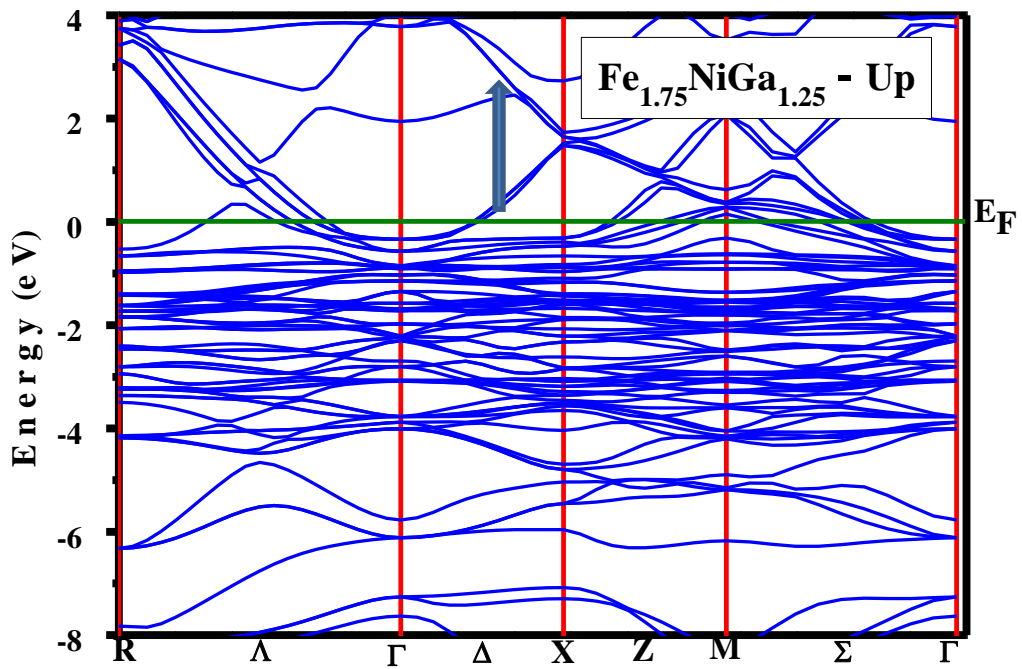
En suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin et avec un niveau de Fermi toujours fixé à 0 eV, nous avons calculé les structures de bandes pour les spins majoritaires et minoritaires pour nos composés Fe_2NiGa , $\text{Fe}_{1.75}\text{NiGa}_{1.25}$, $\text{Fe}_{1.5}\text{NiGa}_{1.5}$, $\text{Fe}_{1.25}\text{NiGa}_{1.75}$ et FeNiGa_2 . Dans notre cas où la température est égale à 0 kelvin, le niveau de Fermi, divise la distribution électronique en deux parties : Les états électroniques excités au-dessus et ceux de l'état fondamental en dessous.

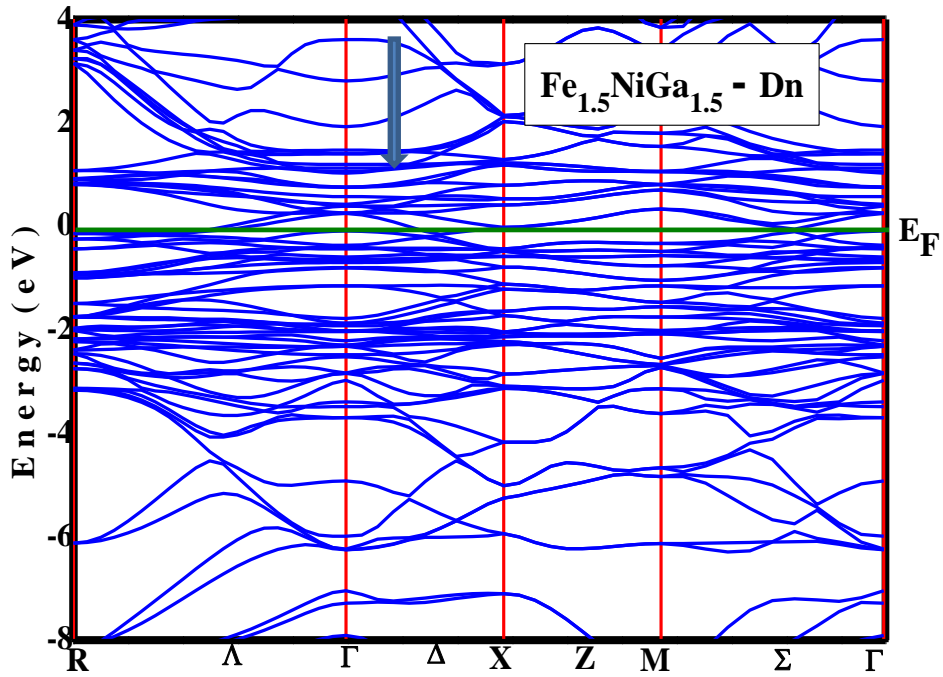
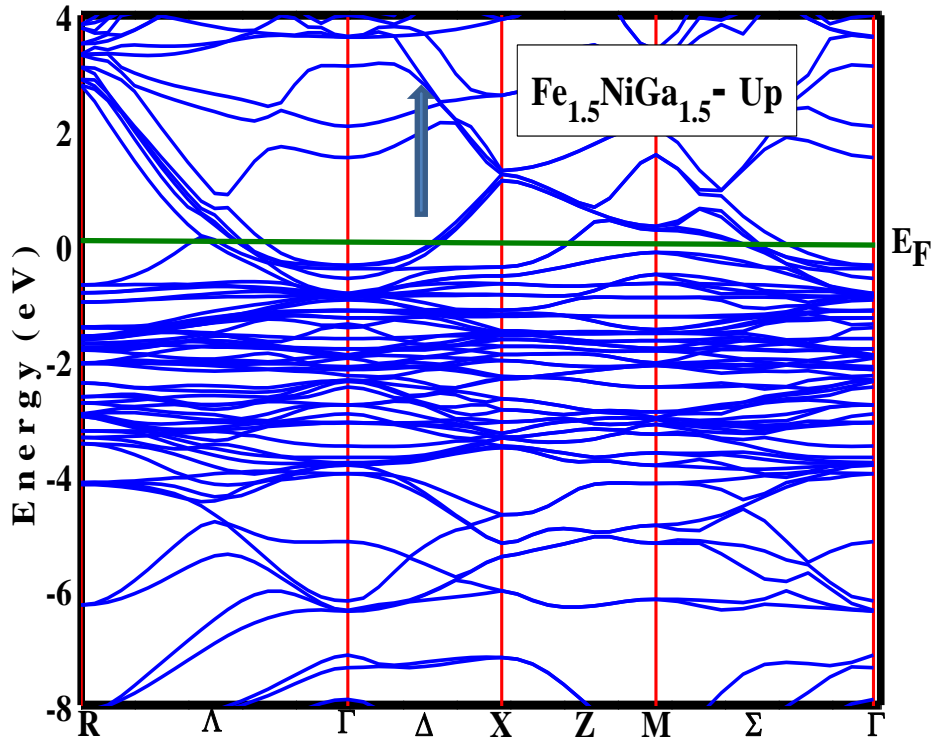
Pour rappel, nos calculs ont été réalisés en utilisant le paramètre du réseau déterminé dans le chapitre précédent dans le cadre de l'approximation GGA. Nos résultats de ces structures de bande sont illustrées sur la figure **III.15**.

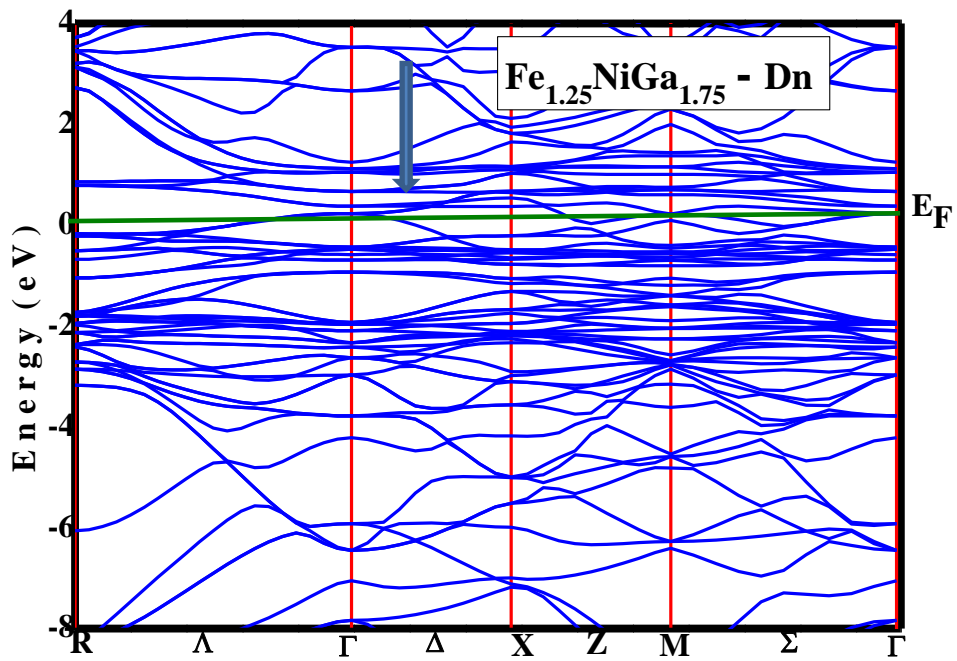
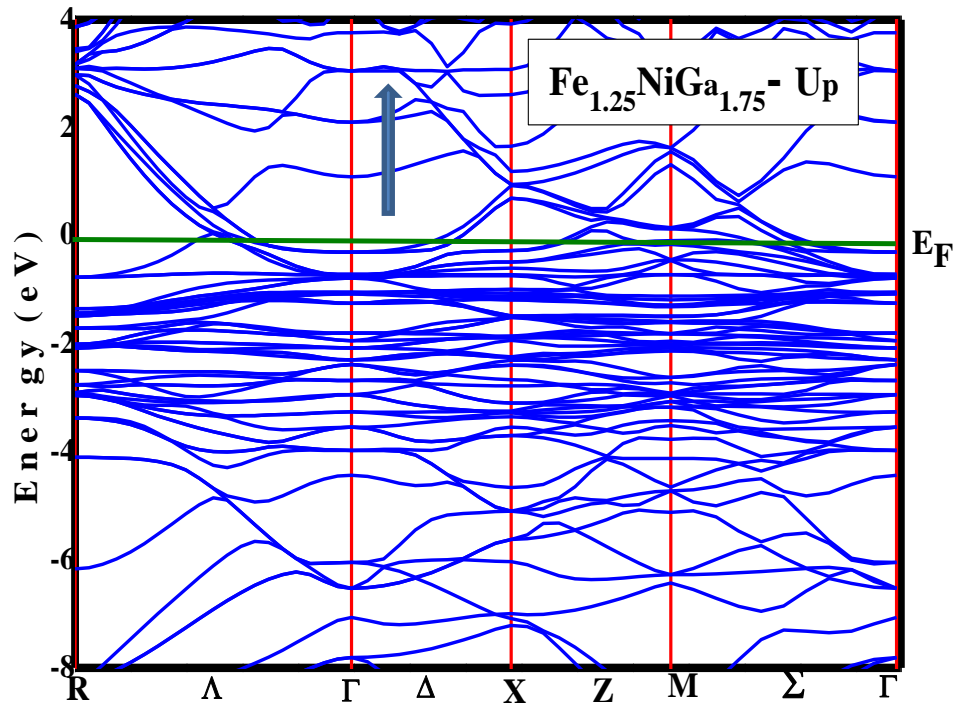
Lorsque nous passons de Fe_2NiGa à FeNiGa_2 , les états de spin minoritaire de tous les alliages sont décalés vers des énergies supérieures au niveau de Fermi. Ce décalage est causé par l'effet de polarisation de spin qui entraîne une interaction d'échange.

Selon la figure **III.15**, on peut observer l'absence d'un gap au niveau de Fermi pour les spins majoritaires et les spins minoritaires de tous les composés étudiés, ce qui confirme leur nature métallique, ils sont donc tous conducteurs. Le rapport donnant la polarisation en spin que nous avons calculé et reporté dans le tableau **III.1**, renforce cette conclusion. En d'autres termes nos alliages sont des métaux ordinaires même s'ils sont ferromagnétiques. Il est intéressant de noter que d'autres études théoriques, notamment celle portant sur Fe_2XAl ($X = \text{Cr}, \text{Mn}$), ont montré un comportement de demi-métal ferromagnétique à la pression ambiante. Cependant, pour Fe_2NiAl les calculs théoriques indiquent qu'il s'agit bien d'un métal pour les deux orientations du spin. En gros, cela signifie que le remplacement de Fe par Ga dans nos alliages n'affecte pas leur nature métallique.









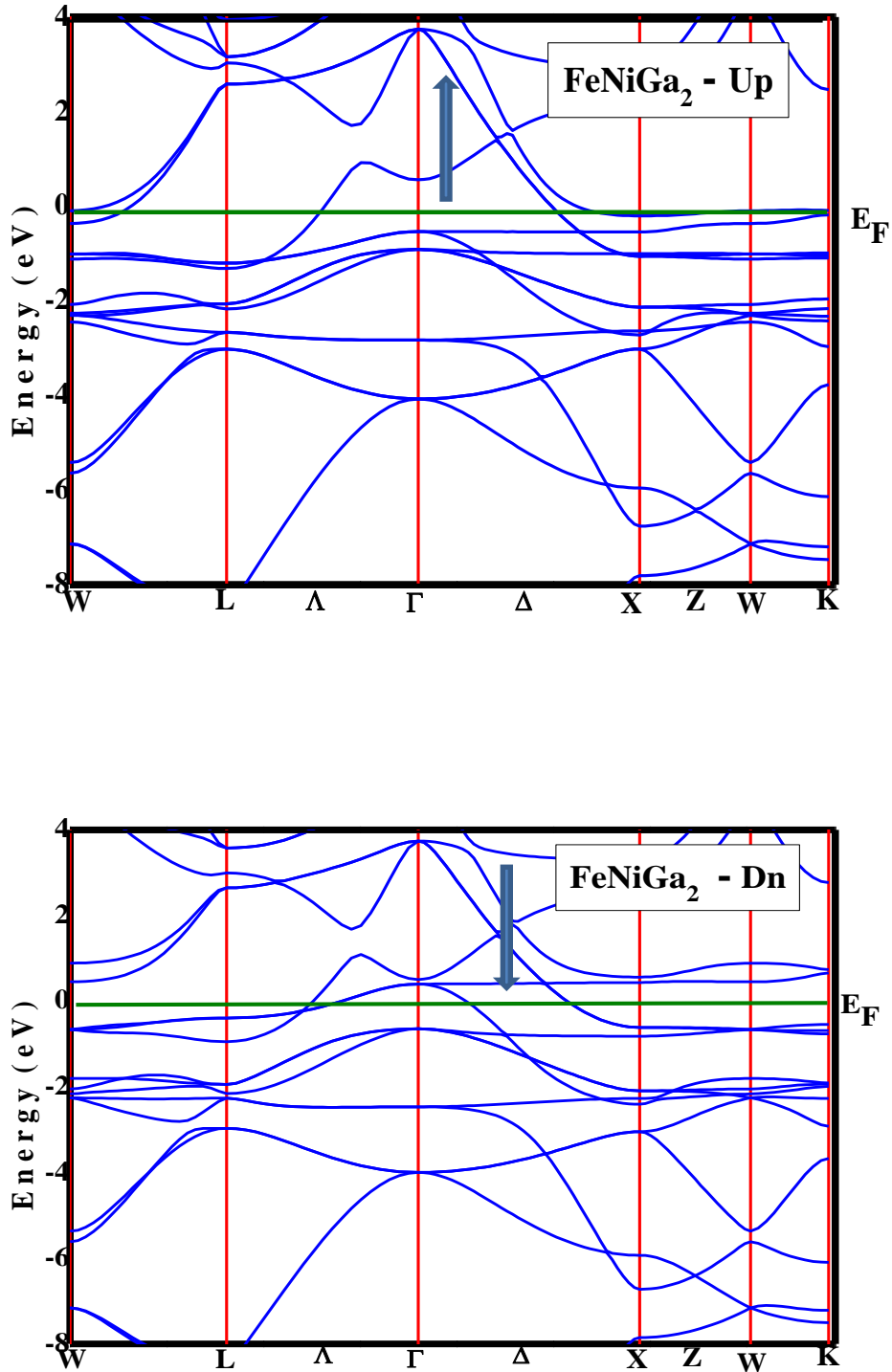


Figure III. 15: Structures de bandes pour les spins up et down des alliages Fe_{2-x}NiGa_{1+x} pour différentes compositions

III.3.2.3- La densité de charge

La densité de charge électronique est une grandeur fondamentale dans l'étude de la structure électronique des matériaux. Elle permet d'analyser et d'interpréter de nombreuses propriétés, notamment en ce qui concerne la distribution de la densité de charge associée à la bande de valence. Cette distribution est cruciale car elle permet d'identifier la nature des liaisons présentes dans le matériau [39,40].

Pour compléter notre étude, nous avons donc également calculé les densités de charge électroniques (CD) pour les alliages $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ dans le plan (110) afin d'étudier le caractère des liaisons entre les atomes et nos résultats sont montrés dans la figure **III. 16**. On peut immédiatement remarquer que les alliages ont des distributions électroniques différentes en fonction de la concentration x excédentaire en Gallium.

Prenons le cas de Fe_2NiGa et concentrons nous sur le voisinage de l'atome de Ni, nous observons alors qu'entre l'atome de Ni et les deux atomes de Fe et de Ga, il y a une liaison covalente, tandis que des paires isolées apparaissent entre l'atome de Ni et les autres atomes de Fe ce qui s'accorde bien avec les résultats de la réf [35].

Lorsqu'on passe de Fe_2NiGa à $FeNiGa_2$, on observe un changement dans le voisinage de l'atome de Ni, avec une manifestation complète de la liaison covalente. Ceci confirme la compétition entre l'hybridation des orbitales **p-d** et **d-d**, où l'hybridation **p-d** augmente tandis que l'hybridation **d-d** diminue. Ces résultats corroborent ceux trouvés précédemment par Zhang et al. [36].

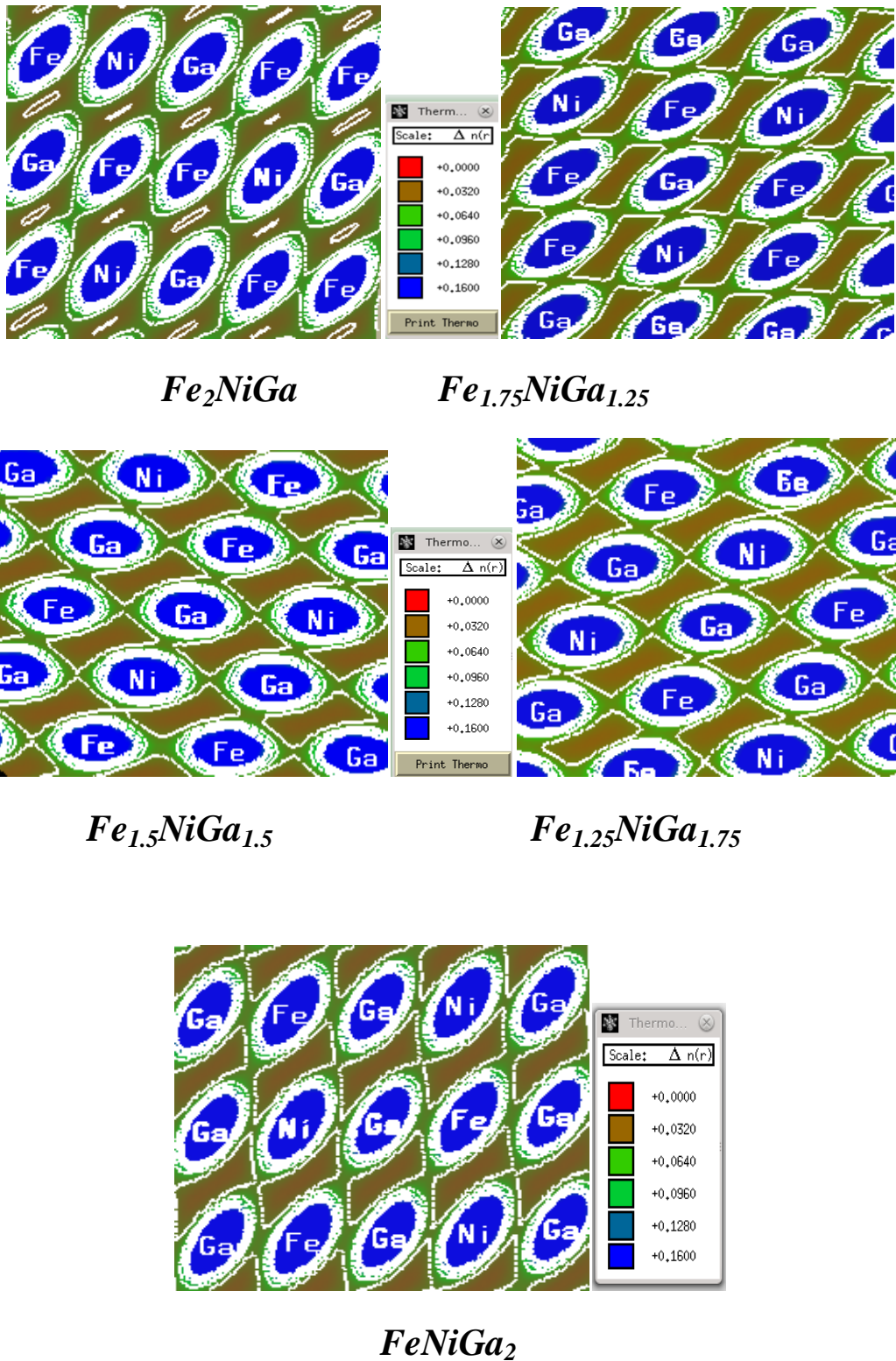


Figure III.16: Analyse des densités de charge électronique des alliages $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ pour différentes compositions dans le plan (110).

III.4- Propriétés magnétiques

La polarisation de spin électronique P au niveau de Fermi caractérise la nature magnétique d'un matériau. La polarisation P est une mesure de l'asymétrie en spin, elle s'exprime comme suit [41]:

$$P = \frac{\rho \uparrow (E_F) - \rho \downarrow (E_F)}{\rho \uparrow (E_F) + \rho \downarrow (E_F)} \quad (\text{III.14})$$

où $\rho \uparrow (E_F)$ et $\rho \downarrow (E_F)$ sont respectivement les densités d'états électroniques au niveau de Fermi pour les électrons des spins majoritaires et minoritaires. Il est facile de remarquer que P est nulle aussi bien pour les matériaux paramagnétiques qu'anti-ferromagnétiques. Cependant, elle a une valeur finie non nulle pour les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques quand ceux-ci sont en dessous de la température de Curie. Les électrons au niveau de Fermi (E_F) sont complètement polarisés en spin si $P=1$ c'est à dire si l'une des densités est nulle.

III.4.1- Résultats et discussion

Dans notre travail, les composés: Fe_2NiGa , $\text{Fe}_{1.75}\text{NiGa}_{1.25}$, $\text{Fe}_{1.5}\text{NiGa}_{1.5}$, $\text{Fe}_{1.25}\text{NiGa}_{1.75}$ et FeNiGa_2 ont tous des valeurs de P finies. En plus $P < 1$ ce qui implique que ces composés sont ferromagnétiques.

Les résultats obtenus pour les alliages $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ sont regroupés dans le tableau **III.1** où on remarque que les moments magnétiques totaux et partiels calculés concordent bien avec les données théoriques et expérimentales disponibles [36,35] et [38]. Les valeurs calculées des moments magnétiques totaux en μ_B sont comme suit: 4.86 pour Fe_2NiGa , 3.85 pour $\text{Fe}_{1.75}\text{NiGa}_{1.25}$, 3.057 pour $\text{Fe}_{1.5}\text{NiGa}_{1.5}$, 2.036 pour $\text{Fe}_{1.25}\text{NiGa}_{1.75}$ et 0.79 pour FeNiGa_2 .

Tableau III. 1: Moments magnétiques totaux et partiels m_s (μ_B) et la polarisation P pour les alliages $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ ($x = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) pour chaque composition.

<i>X</i>	<i>methods</i>	<i>Ms</i>						<i>P</i> (%)
		<i>Tot</i>	<i>Fe(A)</i>	<i>Fe(B)</i>	<i>Ni</i>	<i>Ga</i>	<i>Interstitiel</i>	
<i>0</i>	<i>GGA</i>	4.8623 5[36] 4.82[34]	1.834 2[36]	2.62 2.7[36]	0.4998 0.25[36]	-0.03	-0.06	3.38
	<i>LDA</i>	4.50	1.596	2.452	0.456	-0.0199	0.0195	33.91
<i>0.25</i>	<i>GGA</i>	3.851 4[36]	1.648 1.5[36]	2.59 2.7[36]	0.364 0.0[36]	-0.034	-0.267	46.56
	<i>LDA</i>	3.59	1.39	2.46	0.363	-0.022	0.059	1.86
<i>0.5</i>	<i>GGA</i>	3.057 3[36]	1.56 1.3[36]	2.61 2.7[36]	0.2858 0.0[36]	-0.026	-0.267	51.49
	<i>LDA</i>	2.568	1.08	2.47	0.27	-0.0142	0.021	42.18
<i>0.75</i>	<i>GGA</i>	2.036 2.0[36]	1.285 1.0[36]	2.617 2.7[36]	0.2858 0.0[36]	-0.026	-0.206	5.94
	<i>LDA</i>	1.467	0.70	2.48	0.17	-0.014	-0.011	19.23
<i>1</i>	<i>GGA</i>	0.80 0.8[36]	0.794 0.8[36]	-	0.093 0.0[36]	-0.018	-0.04	21.93
	<i>LDA</i>	0.00043	0.00035	-	0.00012	-0.00001	0.00002	0.09

La figure **III.17** met en évidence une diminution linéaire des moments magnétiques des alliages $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ avec l'augmentation de la teneur en Ga. Les calculs des moments magnétiques partiels de Fe (A) et Ni (C) montre également une diminution linéaire, tandis que le moment de Fe (B) reste presque constant.

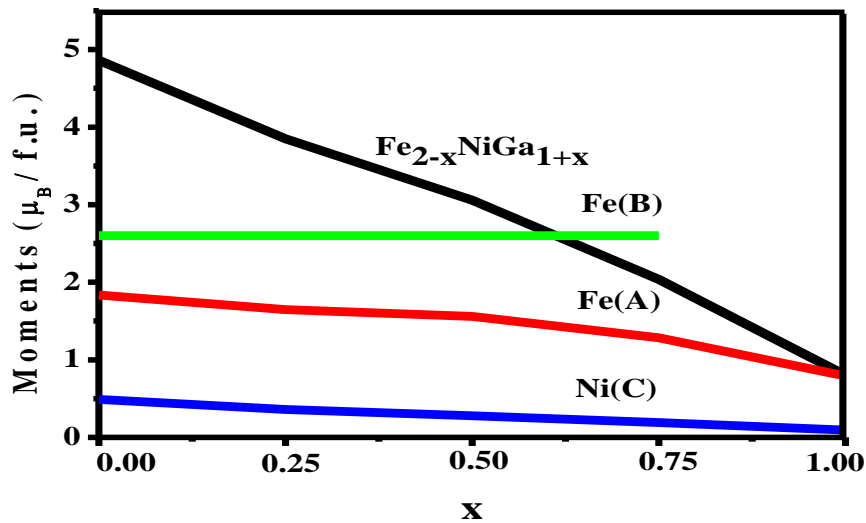


Figure III.17: Étude des moments magnétiques de spin total et local des alliages $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ pour chaque concentration.

Selon les résultats de nos calculs, les moments magnétiques atomiques de Fe (A) et Fe (B) sont différents les uns des autres en raison de leur environnement atomique distinct. Nous avons également observé que le moment magnétique atomique de Ni est petit et parallèle à celui des atomes de Fe (A) et de Fe (B), tandis qu'un petit moment opposé est observé pour l'atome de Ga. Ces résultats indiquent que les alliages $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ ($x = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) sont des matériaux ferromagnétiques.

Selon les données du tableau III.1, il est clair que le moment magnétique atomique est principalement attribuable aux atomes de Fe (A) et de Fe (B). Dans les présents alliages, les atomes de Fe au site A ont des moments atomiques qui varient de 1,83 à 0,79 μ_B , tandis que les atomes de Fe au site B ont un moment atomique de 2,6 μ_B . Quand nous passons de Fe_2NiGa à $FeNiGa_2$ nous notons que le type d'atomes entourant Fe (B) est toujours constant quatre atomes Fe et quatre atomes Ga tandis que les atomes entourant Fe (A) changent à la suite de la substitution des atomes de Fe par des atomes de Ga comme représenté dans la figure II.1 du chapitre précédent.

Lorsque les atomes de Fe sont substitués par des atomes de Ga, la concentration des atomes magnétiques est diluée, ce qui modifie la relation de voisinage. Cela affaiblit encore l'interaction d-d entre Fe et Ni, ce qui entraîne la constance du comportement de Fe(B) et la diminution du caractère magnétique de Fe(A), entraînant ainsi une diminution du moment magnétique par unité de formule.

Chapitre III Les propriétés électroniques et magnétiques

Selon l'éq.III.5 et contrairement au cas des alliages de cobalt Co_2FeAl et Co_2FeSi qui suivent de près la courbe de Slater-Pauling [42,43], on peut voir que dans notre cas les résultats obtenus ne sont pas conformes à la règle de Slater-Pauling reliant le moment magnétique M par maille primitive et le nombre Z d'électrons de valence. En outre nos valeurs calculées des moments magnétiques totaux m_{tot} ne sont pas des nombres entiers, comme cela est typique pour les matériaux ferromagnétiques demi-métalliques qui se caractérisent à E_F par une bande interdite pour les états minoritaires.

Nous avons aussi fait des estimations pour les températures de Curie des alliages $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ en utilisant le modèle décrit dans la référence [44], qui utilise la relation suivante :

$$T_C = 23 + 181m_{\text{tot}} \quad (\text{III.7})$$

c'est à dire une relation empirique linéaire entre T_C et le moment magnétique total par maille.

Il convient de noter que cette relation a été établie pour certains alliages de Heusler standards et pourrait ne pas s'appliquer strictement aux compositions $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ étudiées ici, en raison des substitutions partielles et des interactions magnétiques plus complexes. Les valeurs obtenues de T_C , présentées dans le tableau III.2, sont de 902,66 K, 719,85 K, 576,32 K, 391,52 K et 167,8 K pour Fe_2NiGa , $\text{Fe}_{1.75}\text{NiGa}_{1.25}$, $\text{Fe}_{1.5}\text{NiGa}_{1.5}$, $\text{Fe}_{1.25}\text{NiGa}_{1.75}$ et FeNiGa_2 , respectivement. Ces résultats doivent donc être considérés comme des estimations indicatives.

Tableau III. 2: les températures de Curie T_C pour les alliages $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ ($x = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) pour chaque composition.

T_C					
X	0	0.25	0.5	0.75	1
GGA	902.66 850[36] 785[42]	719.85 800[36]	576.32 700[36]	391.52 500[36]	167.8 180[36]
LDA	837.5	672.79	487.81	288.53	23.08

Les résultats de nos calculs sont en bon accord avec ceux rapportés dans la référence [36]. Cependant, on observe une différence entre les résultats obtenus avec les approximations LDA et GGA. En effet, la méthode LDA semble sous-estimer légèrement les valeurs expérimentales, tandis que la méthode GGA les surestime.

Nous avons trouvé que la diminution de T_C est linéaire avec l'augmentation de la teneur en Ga dans les alliages $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ comme le montre la figure III.18. Ce comportement est facile à comprendre du moment que la substitution des atomes de Fe par des atomes de Ga affaiblit l'interaction ferromagnétique. En outre, signalons au passage qu'il a été rapporté que les moments magnétiques dans les alliages Heusler sont affaiblis par la liaison covalente [45,46]. Cela signifie que, dans le cas d'une liaison covalente forte, le système devrait avoir une tendance à avoir une faible température T_C , cet argument peut aussi être invoqué pour expliquer la diminution de T_C .

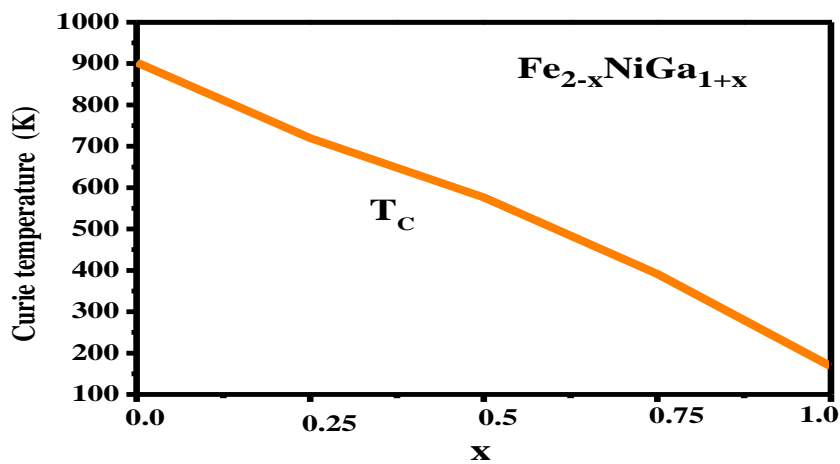


Figure III.18: Variation de la température de Curie des alliages $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ en fonction de la composition.

Références

- [1] G.O.HERNANDEZ, Thèse de doctorat, Université Toulouse 3-Paul Sabatier, (2013).
- [2] F. Kameche, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie- Paris Centre (2015)
- [3] P. Weiss, *J. Phys. Theor. Appl.* 6, 661–690 (1907).
- [4] W . Heisenberg, *Z. Physik* 49, 619–636 (1928).
- [5] J. PENUELAS, *Thèse de Doctorat de l'Université d'Orléans*,(2008).
- [6] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas ,*Phys. Rev. Lett.* 61, 2472–2475 (1988).
- [7] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn , *Phys. Rev. B* 39 , 4828–4830, (1989).
- [8] M. Julliere, *Physics Letters A* 54 ,225 –226, (1975).
- [9] J. S. Moodera, L. R. Kinder, J. Nowak, P. LeClair, and R. Meservey. Geometrically enhanced magnetoresistance in ferromagnet–insulator–ferromagnet tunnel junctions. *Applied Physics Letters*, 69 :708–710, 1996.
- [10] W.J. Gallagher and S. P. P. Parkin, “Development of the magnetic tunnel junction MRAMat IBM: From first junctions to a 16-Mb MRAM demonstrator chip”, *IBM J. Res. & Dev.* 50(2006), 1-5.
- [11] A. A. Cherechukin, I. E. Dikshtein, D. I. Ermakov, A. V. Glebov, V. V. Koledov, D. A. Kosolapov, V. G. Shavrov, A. A. Tulaikova, E. P. Krasnoperov and T. Takagi, Shape memory effect due to magnetic field-induced thermoelastic martensitic transformation in polycrystalline Ni-Mn-Fe-Ga alloy, *Phys. Lett. A* 291, 175–183 (2001).
- [12] A. N. Vasilev, V. D. Buchelnikov, T. Takagi, V. V. Khovailo and E. I. Estrin, Shape memoryferromagnets, *Physics Uspekhi* 46, 559–588 (2003).
- [13] S. Fujii, S. Ishida and S. Asano, Electronic Structure and Lattice Transformation in Ni₂MnGa and Co₂NbSn, *Journal of the Physical Society of Japan* 58, 3657–3665 (1989).
- [14] A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska and K. Ullakko, Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase, *Appl. Phys. Lett.* 80, 1746 (2002).
- [15] T. Kakeshita and T. Fukuda, Giant Magnetostriction in Fe₃Pt and FePd Ferromagnetic Shape-Memory Alloys, *Materials Science Forum* 394-395, 531–536 (2002).
- [16] J. Buschbeck, I. Opahle, M. Richter, U. K. Rößler, P. Klaer, M. Kallmayer, H. J. Elmers, G. Jakob, L. Schultz and S. Fahler , *Phys. Rev. Lett.* 103, 216101 (2009).

- [17] K. Oikawa, L. Wulff, T. Iijima, F. Gejima, T. Ohmori, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma and K. Ishida, Promising ferromagnetic Ni-Co-Al shape memory alloy system, *Appl. Phys. Lett.* 79, 3290 (2001).
- [18] K. Oikawa, T. Ota, F. Gejima, T. Ohmori, R. Kainuma and K. Ishida, Phase Equilibria and Phase Transformations in New B2-type Ferromagnetic Shape Memory Alloys of Co-Ni-Ga and Co-Ni-Al Systems, *Materials Transaction* 42, 2472–2475 (2001).
- [19] P. J. Brown, K. Ishida, R. Kainuma, T. Kanomata, K.-U. Neumann, K. Oikawa, B. Ouladdiaf and K. R. A. Ziebeck, Crystal structures and phase transitions in ferromagnetic shape memory alloys based on Co-Ni-Al and Co-Ni-Ga, *Journal of Physics: Condensed Matter* 17, 1301 (2005).
- [20] T. Kushima, K. Tsuchiya, Y. Murakami, D. Shindo, Y. Todaka and M. Umemoto, Phase Transformation and Magnetic Properties of Ferromagnetic Cu-Mn-Ga Alloys, *Materials Transaction* 48, 2840–2846 (2007).
- [21] H. E. Karaca, I. Karaman, B. Basaran, Y. Ren, Y. I. Chumlyakov and H. J. Maier, Magnetic Field-Induced Phase Transformation in NiMnCoIn Magnetic Shape-Memory Alloys - A New Actuation Mechanism with Large Work Output , *Advanced Functional Materials* 19, 983 (2009).
- [22] T. Kakeshita, K. Shimizu, T. Maki, I. Tamura, S. Kijima and M. Date, Magnetoelastic martensitic transformation in an ausaged Fe Ni Co Ti alloy, *ScriptaMetallurgica* 19, 973–976 (1985).
- [23] Y. Tanaka, Y. Himuro, R. Kainuma, Y. Sutou, T. Omori and K. Ishida, Ferrous Polycrystalline Shape-Memory Alloy Showing Huge Superelasticity, *Science* 327, 1488–1490 (2010).
- [24] J. Ma and I. Karaman, Expanding the Repertoire of Shape Memory Alloys, *Science* 327, 1468–1469 (2010).
- [25] M. E. Gruner and P. Entel, Simulating functional magnetic materials on supercomputers, *J. Phys. Condens. Matter* 21, 293201 (2009).
- [26] Slater, J. C. (1936). The ferromagnetism of nickel. *Physical Review*, 49(7), 537.
- [27] Pauling, L. (1938). The nature of the interatomic forces in metals. *Physical Review*, 54(11), 899.
- [28] Galanakis, I. (2016). Theory of heusler and full-heusler compounds. In *Heusler Alloys* (pp. 3-36). Springer International Publishing.
- [29] Jung, D., Koo, H. J., & Whangbo, M. H. (2000). Study of the 18-electron band gap and ferromagnetism in semi-Heusler compounds by non-spin-polarized electronic band structure calculations. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 527(1), 113-119.
- [30] Galanakis, I., Dederichs, P. H., & Papanikolaou, N. (2002). Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys. *Physical Review B*, 66(13), 134428.

- [31] Slater, J. C Physical Review, 49 (12), 931. (1936)..
- [32] Kübler, J. (1984). First principle theory of metallic magnetism, Physica B, 127 257-263.
- [33] Claudia Felser and Atsufumi Hirohata, editors. Heusler Alloys - Properties, Growth, Applications. Springer, 2016.
- [34] Y.J.Zhang, W.H.Wang, H.G.Zhang, E.K.Liu, R.S.Ma, G.H.Wu, Phys.B: Condens. Matter 420(0)(2013)86–89.
- [35] Dinesh C. Gupta, Idris Hamid Bhat. Full-potential study of Fe₂NiZ (Z=Al,Si,Ga,Ge). Materials Chemistry and Physics 146 (2014) 303-312
- [36] Y.J.Zhang, X.K.Xi, F.B.Meng, W.H.Wang, E.K. Liu, J.L.Chen, G.H.Wu. The structural and magnetic properties of Fe_{2-x}NiGa_{1+x} Heusler alloys, Physica B 462(2015) 93–96
- [37] F.Dahmane, Y.Mogulkoc, B.Doumi, A.Tadjer, R.Khenata, S.BinOmran, D.P.Rai, G.Murtaza, D.Varshney. J.Magn and Magn Mater **407**(2016) 167-174.
- [38] G.J.Li, E.K.Liu, Y.J.Zhang, Y.Du, H.W.Zhang, W.H.Wang, G.H.Wu, J.Appl.Phys. 113(10)(2013)103903.
- [39] Charles Kittel. Introduction to Solid State Physics (8e édition) John Wiley & Sons.
- [40] Neil W. Ashcroft et N. David Mermin. Solid State Physics. Saunders College Publishing(1976).
- [41] R.J. Soulen Jr., et al., Science 282 (1998) 85.
- [42] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66 (2002) 174429.
- [43] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.-J.Lin, J. Morais, Phys. Rev. B 72 (2005) 184434.
- [44] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, J. Morais, Phys. Rev. B 72 (2005) 184434.
- [45] T.J.Burch, J.I.Budnick, V.A.Niculescu, K.Raj, T.Litrenta, Phys.Rev.B 24 (1981) 3866.
- [46] S.J. Pickart, R.Nathans, Phys.Rev. 123(1961)1163

CHAPITRE IV

Propriétés Thermodynamiques et Thermoélectriques

Chapitre IV

Propriétés Thermodynamiques et Thermoélectriques

IV-1 Introduction

Le chapitre IV traite des propriétés thermodynamiques et thermoélectriques des matériaux sujets de notre investigation. L'étude de ces aspects est indispensable pour compléter notre compréhension et permettre l'exploitation et/ou améliorer les performances dans une variété d'applications.

Nous commençons notre investigation en analysant d'abord les propriétés thermodynamiques, à savoir la capacité calorifique, la dilatation thermique et la température de Debye. Les paramètres obtenus permettent de prédire le comportement des matériaux étudiés quand ceux-ci sont soumis à un stress thermique dû à une élévation de la température ou mécanique dû à une pression externe ou les deux à la fois. L'exposition d'un matériau à un stress thermique et/ou mécanique peut influencer sérieusement la stabilité et/ou l'efficacité de ce dernier, particulièrement dans les situations où des fluctuations thermiques ou mécaniques sont présentes telles que celles qu'on rencontre dans les applications industrielles.

Dans la deuxième section du chapitre nous présentons une étude des propriétés thermoélectriques de nos alliages pour déterminer leur capacité à transformer une différence de température en une différence de potentiel électrique pour évaluer leur potentiel dans des applications de récupération d'énergie et de gestion thermique des domaines technologiques en plein essor.

Nos calculs des propriétés thermodynamiques s'appuient sur le modèle quasi-harmonique de Debye tel qu'il est implémenté dans le code de calcul Gibbs2 [1,2]. Quant aux propriétés thermoélectriques calculées dans notre travail en utilisant le code de calcul BoltzTrap2 [3] elles sont déduites à l'aide de ce programme sophistiqué qui utilise la théorie semi-classique du transport de Boltzmann. Nos calculs sont effectués pour tous les alliages $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ des chapitres précédents et des discussions et comparaisons avec nos résultats antérieurs obtenus dans le cadre de la DFT à $T=0$ K sont menées pour s'assurer de la cohérence des résultats obtenus par les deux méthodes.

En fin de compte, ces études nous fournissent des projections précises concernant le comportement de nos alliages, ce qui peut contribuer à ouvrir de nouveaux horizons dans l'élaboration de nouveaux matériaux utiles et performants dans le domaine de la thermoélectricité.

IV.2 Propriétés thermodynamiques

IV.2.1. Le cadre théorique

Dans le domaine technique, la science des matériaux joue un rôle central du simple fait que pour bien fonctionner un dispositif donné utilisant un matériau spécifique, ce dernier doit être parfaitement adapté à l'application pour laquelle il est destiné. Etant donné que ces dispositifs doivent fonctionner le plus souvent à des températures ambiantes et parfois même à des températures très supérieures rend les prédictions de premiers principes obtenues précédemment quasiment inutiles car elles ne sont rigoureusement parlant valables qu'à la température 0K. C'est pourquoi elles doivent être complétées par une étude à température non nulle.

L'étude thermodynamique concerne généralement des grandeurs telles que la capacité calorifique à volume constant C_v , le coefficient de dilatation thermique α , la température de Debye θ_D ou encore l'entropie S pour quantifier le désordre présent dans l'échantillon dans un état thermodynamique donné.

La méthode employée dans cette thèse est basée sur la DFT et implique donc des calculs effectués à température et pression nulles. Cette étape du calcul nous permet d'obtenir les propriétés de l'état fondamental.

En pratique, une fois les propriétés de l'état fondamental obtenues, l'étude est complétée par une investigation à température et pression non nulles en utilisant le code Gibbs2 dans le cadre du modèle quasi-harmonique de Debye [4].

Dans ce modèle, on écrit l'énergie de Gibbs comme [1,2]:

$$G^*(x, V; P, T) = E_{sta}(x, V) + PV + F_{vib}^*(x, V; T) + F_{el}^*(x, V; T) \quad (IV.1)$$

Dans l'équation (IV.1) ci-dessus E_{sta} représente l'énergie statique obtenue par le calcul *ab initio*, tandis que P et V correspondent respectivement la pression hydrostatique appliquée

Chapitre IV Propriétés Thermodynamiques et Thermoélectriques

et le volume V de l'échantillon. Les grandeurs E_{vib}^* et F_{el}^* , sont quant à elles les énergies libres dues aux vibrations du réseau et au mouvement des électrons quand le système s'éloigne légèrement de son état fondamental. Le volume V et un ensemble de coordonnées, symboliquement représentées par κ , qui inclue les positions atomiques et les paramètres de réseau, détermine entièrement la structure cristalline.

Selon les principes de la thermodynamique, lorsqu'un système soumis à une pression hydrostatique P constante est maintenu à une température constante T son état d'équilibre est celui minimisant l'énergie libre de Gibbs hors-équilibre [2] c'est à dire:

$$G(V, P) = \underbrace{\min}_{x, V} G^*(x, V; P, T) \quad (IV.2)$$

Ce qui donne les coordonnées internes d'équilibre $\kappa(P, T)$ et le volume $V(P, T)$ ainsi que la fonction de Gibbs d'équilibre $G(P, T)$.

Ainsi, la minimisation de la fonction de Gibbs $G^*(V; P, T)$ par rapport au volume entraîne la condition d'équilibre mécanique suivante:

$$\frac{\partial G^*}{\partial V} = 0 = -P_{sta} + P - P_{th} \quad (IV.3)$$

où $P_{sta} = -dE_{sta}/dV$ est la pression statique et $P_{th} = -\partial F_{vib}^*/\partial V$ est la pression thermique due aux vibrations du réseau alors que P la pression appliquée. L'interprétation de (IV.3) est très simple, la pression appliquée de l'extérieur doit être égale à la pression provenant de l'intérieur. Il faut noter que dans le cadre de nos approximations, la contribution électronique ne représente qu'une faible partie de la pression thermique, qui est largement dominée par la contribution vibrationnelle [1,2]. La résolution de l'équation (IV.3) fournit l'équation d'état thermique (EOS) du système.

À une température T , l'énergie libre vibrationnelle F_{vib}^* peut être exprimée dans l'approximation quasi-harmonique en termes de la densité d'états de phonons (ou densité d'états vibrationnelle) $g(\omega)$ comme [2]

$$F_{vib}^* = \int_0^{\infty} \left[\frac{\omega}{2} + k_B T \ln \left(1 - e^{-\omega/k_B T} \right) \right] g(\omega) d\omega \quad (IV.4)$$

$$F^*(x, V; T) = E_{sta}(x, V) + F_{vib}^*(x, V; T) \quad (IV.5)$$

Le modèle de Debye [5] est couramment utilisé vu sa simplicité conceptuelle comme une première approximation dans le calcul du spectre des phonons acoustiques dans les solides. Ce modèle ne tient pas compte du fait que le solide est formé d'atomes occupant des positions discrètes dans un réseau. Il traite le solide plutôt comme un milieu élastique isotrope et continu. Dans ce modèle, strictement valable pour les vibrations de grandes longueurs d'onde, les ondes acoustiques se propagent sans dispersion et les fréquences des vibrations sont linéairement proportionnelles au vecteur d'onde.

Les $3n$ branches de phonons sont remplacées par trois branches acoustiques, comprenant deux branches transversales et une branche longitudinale. C'est à dire qu'on ignore les branches optiques quand elles sont présentes car elles ont des énergies plus élevées et leurs modes ne sont pas actifs à basse température. Pour les phonons acoustiques on suppose une relation de dispersion est donnée par $\omega = v_0 k$.

Pour compléter le modèle, on impose la condition que le nombre total de modes de vibrations des trois branches doit être égal à $3N$. Cela limite la valeur du vecteur d'onde au maximum au vecteur d'onde de Debye k_D , qui correspond au rayon d'une sphère dans l'espace réciproque contenant exactement N vecteurs d'ondes. Pour calculer les propriétés thermodynamiques d'un solide, la densité d'états des phonons prend alors une forme quadratique donnée par [6,7]

$$g_{Debye}(\omega) = \begin{cases} \frac{9n\omega^2}{\omega_D^3} & \text{si } \omega < \omega_D \\ 0 & \text{si } \omega \geq \omega_D \end{cases} \quad (IV.6)$$

Pour résumer tout, outre la constante de Boltzmann k_B , les paramètres définissant le modèle de Debye comprennent: Le nombre d'atomes par maille n , le nombre de mailles primitives N dans l'échantillon et la vitesse moyenne du son v_0 qu'on obtient à partir des vitesses transversale et longitudinale.

La fréquence de Debye ω_D , introduite dans l'équation (IV.6), définit directement une température caractéristique θ_D dite température de Debye qui s'écrit

$$\theta_D = \frac{\omega_D}{k_B} = \frac{1}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 n}{V} \right)^{1/3} v_0 \quad (IV.7)$$

Chapitre IV Propriétés Thermodynamiques et Thermoélectriques

Dans le modèle quasi-harmonique de Debye, θ_D est une fonction du volume ce qui définit le coefficient de Grüneisen donné par [6,7]

$$\gamma = -\frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \ln V} \quad (\text{IV. 8})$$

Dans l'approximation de Debye, on suppose souvent que les modes ont tous le même facteur de Grüneisen moyen. En réalité, ce facteur dépend des modes vibratoires, mais l'approximation de Debye simplifie la situation en prenant une valeur moyenne constante pour tous les modes.

En utilisant la densité d'états des phonons g_{Debye} de l'équation (IV.6), dans l'approximation quasi-harmonique [8] on peut exprimer les grandeurs thermodynamiques suivantes l'énergie libre de Helmholtz (F), l'entropie (S), la capacité calorifique à volume constant (C_v) et le coefficient de dilatation thermique comme suit [2]:

$$F = E_{sta} + \frac{9}{8}nk_B\theta_D + 3nk_B T \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - nk_B T D(\theta_D/T) \quad (\text{IV. 9})$$

$$S = -3nk_B \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) + 4nk_B D(\theta_D/T) \quad (\text{IV. 10})$$

$$C_v = 12nk_B D(\theta_D/T) - \frac{9nk_B \theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \quad (\text{IV. 11})$$

$$\alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\gamma C_v}{V B_T} \quad (\text{IV. 12})$$

$$B_T = V \left(\frac{\partial^2 F(V)}{\partial V^2} \right)_T \quad (\text{IV. 13})$$

$$B_S = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \quad (\text{IV. 14})$$

Dans ces expressions, nous avons introduit B_T le module de compressibilité isotherme et l'intégrale de Debye $D(x)$ donnée par

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3 e^{-y}}{1 - e^{-y}} dy \quad (\text{IV. 15})$$

Pour calculer la température de Debye $\Theta_D(V)$ en fonction du volume, Slater [9] a proposé une approximation raisonnable de cette dernière en supposant un solide isotrope et $B_S \approx B_{sta}$ [1]. On obtient alors l'expression suivante pour cette grandeur [2]:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} (6\pi^2 V^{1/2} n)^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (\text{IV. 16})$$

où M représente la somme des masses atomiques d'une maille primitive tandis que σ et B_S sont respectivement le coefficient de Poisson et le module de compressibilité adiabatique qui est approximativement donné par le module de compressibilité statique [2] :

$$B_S \approx B_{sta} = V \left(\frac{d^2 E_{sta}(V)}{dV^2} \right) \quad (\text{IV. 17})$$

La fonction f de l'équation (IV.16) s'écrit comme suit [2,10] :

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2(1+\sigma)}{3(1-2\sigma)} \right)^{3/2} + \left(\frac{1(1+\sigma)}{3(1-\sigma)} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (\text{IV. 18})$$

Il est possible de calculer le coefficient σ à l'aide de calculs ab initio ou de l'obtenir à partir de données expérimentales. Le code Gibbs2 utilise en général par défaut une valeur de 1/4 pour σ .

En faisant usage de l'équation (IV.16) on obtient le rapport de Grüneisen comme [2]

$$\gamma = -\frac{1}{6} + \frac{1}{2} \frac{dB_{sta}}{dP} \quad (\text{IV. 19})$$

IV.2. 2. Résultats et discussion

En utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye, qui tient compte de la dépendance de la température de Debye $\Theta_D(V)$ en fonction du volume cristallin, nous avons pu calculer les propriétés thermiques de nos composés à différentes températures et pressions. Dans nos calculs, nous avons utilisé les données à l'équilibre E-V pour $T = 0$ et $P = 0$ que nous avons obtenus à l'aide du code Wien2k auparavant dans le cadre de l'approximation PBE-GGA. Les propriétés thermiques ont ensuite été déterminées dans l'intervalle de températures allant de 0 à 1000 K. Pour la pression, nos calculs sont effectués dans l'intervalle allant de 0 à 10 GPa, les résultats obtenus dans ce cadre sont exposés ci-dessous.

IV.2. 2.1.L'influence de la température et la pression

1.Effet sur le volume de la maille

La variation des volumes d'équilibre en fonction de la concentration x des alliages $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ à la pression $P = 0$ GPa est illustrée dans la figure IV.1 pour différentes températures. On peut clairement observer qu'à pression nulle, le volume d'équilibre augmente légèrement avec l'augmentation de la température. En revanche, lorsque la pression augmente à une température donnée ($T = 300$ K), le volume diminue, comme le montre la figure IV.2. Il est communément admis que la température et la pression ont des effets opposés sur la maille, la température ayant tendance à provoquer l'expansion, tandis que la pression a l'effet inverse.

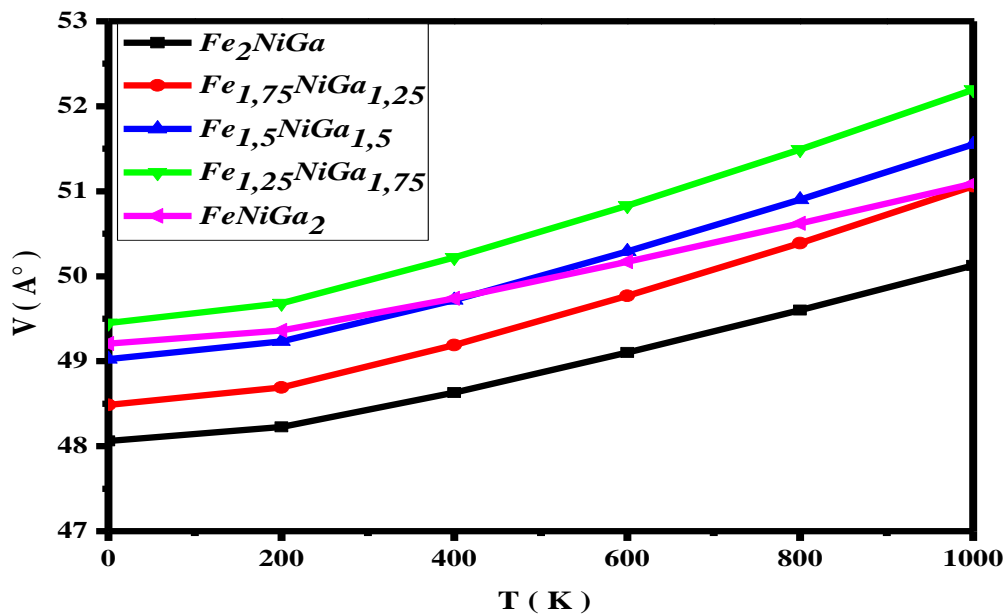


Figure. IV. 1: Changement du volume de la maille primitive en fonction de la température à différentes concentrations (Pression=0GPa)

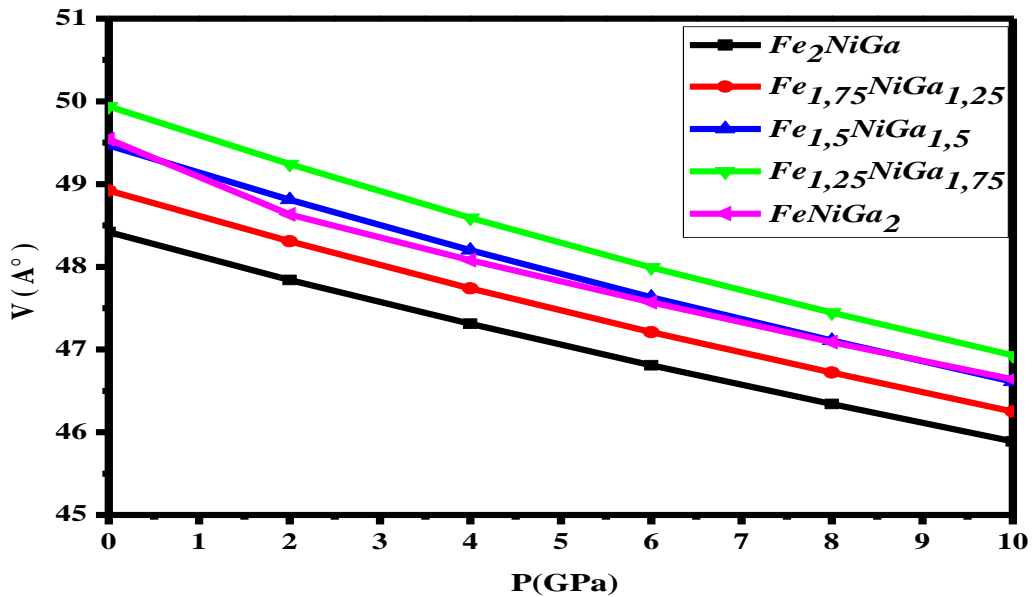


Figure. IV. 2: Changement du volume de la maille primitive en fonction de la pression à différentes concentrations ($T = 300\text{ K}$).

2.Effet sur le module de compressibilité et la température de Debye

Les figures IV.3 et IV.5 montrent que les deux paramètres qui sont le module de compressibilité et la température de Debye, restent approximativement constants lorsque la température varie de 0 à 200 K, il faut néanmoins noter une très légère diminution observée dans cette plage. Au delà de cette intervalle, une diminution linéaire significative est observée avec l'augmentation de la température. En revanche, à une température donnée $T = 300\text{ K}$, les figures IV.4 et IV.6 montrent que ces mêmes paramètres à savoir le module de compressibilité et la température de Debye de nos composés augmentent presque linéairement avec l'augmentation de la pression.

À des fins de comparaison, nous donnons ici les valeurs du module de compressibilité calculées à l'aide de Gibbs2 à 0 K et 0 GPa dans cette étude et qui sont comme suit: 170 GPa pour Fe_2NiGa , 160.93 GPa pour $Fe_{1,25}NiGa_{1,75}$, 151.52 GPa pour $Fe_{1,5}NiGa_{1,5}$, 144.31 GPa pour $Fe_{1,75}NiGa_{1,25}$, et 164.89 GPa pour $FeNiGa_2$. Nous constatons que ces résultats sont en excellent accord avec ceux que nous avons déjà obtenus auparavant par la méthode LAPW-GGA, qui sont respectivement de 172,42 GPa pour Fe_2NiGa , 164,02 GPa pour $Fe_{1,25}NiGa_{1,75}$, 148,91 GPa pour $Fe_{1,5}NiGa_{1,5}$, 146,80 GPa pour $Fe_{1,75}NiGa_{1,25}$ et 166,61 GPa pour $FeNiGa_2$.

Chapitre IV Propriétés Thermodynamiques et Thermoélectriques

Pour des températures très inférieures à θ_D ($T < \theta_D$), les modes de haute fréquence sont "gelés", ce qui signifie que les effets de la mécanique quantique sont très importants pour comprendre les propriétés thermodynamiques du cristal. En revanche, pour des températures largement supérieures à θ_D ($T > \theta_D$), les modes sont tous peuplés et ont une énergie d'au moins $k_B T$, dans ce cas les effets quantiques peuvent être négligés [11] et un traitement classique est alors suffisant.

En règle générale, une température de Debye θ_D élevée est indicateur que le matériau en question est dur. Dans le cas qui nous concerne, pour les alliages $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ étudiés nous pouvons dire que θ_D a des valeurs plutôt modérées ce qui confère à ces alliages un caractère ductile. En règle générale, un solide possédant un module de compressibilité et une dureté élevées aura une température de Debye θ_D élevée [12].

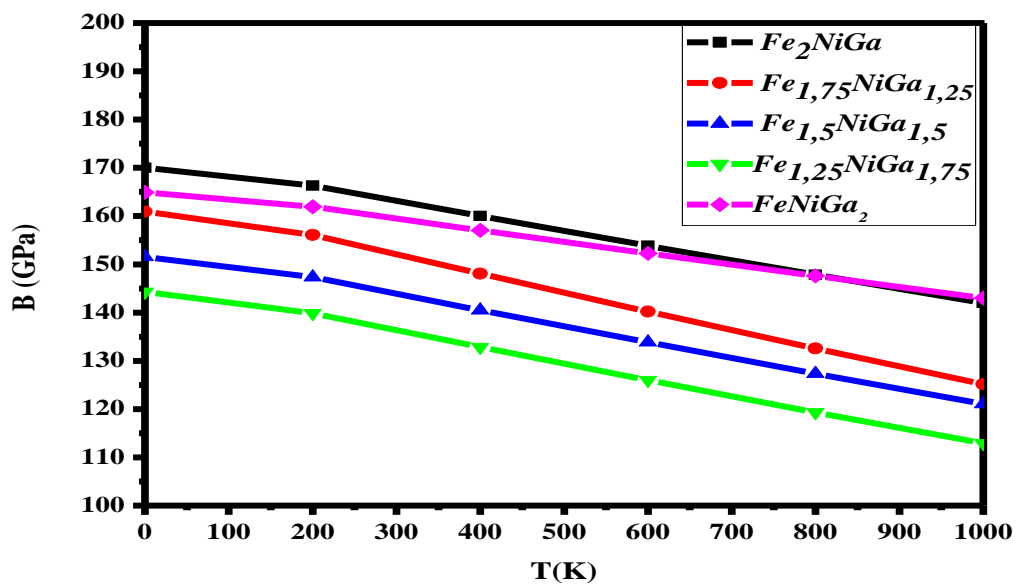


Figure. IV. 3: Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes concentrations en Ga ($P=0$ GPa).

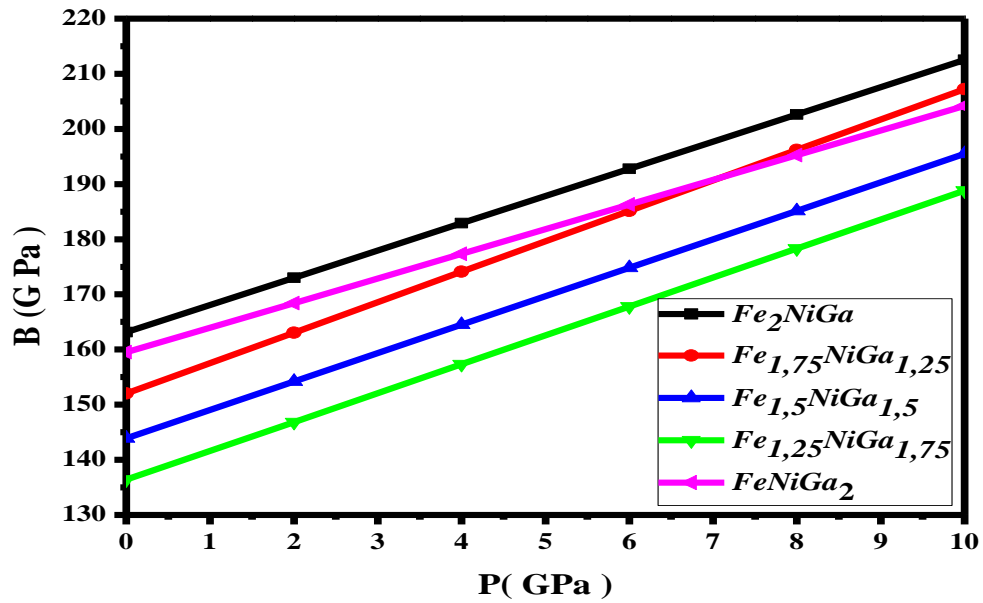


Figure. IV. 4: Changement du module de compressibilité en fonction de la pression à différentes concentrations en Ga ($T=300\text{ K}$).

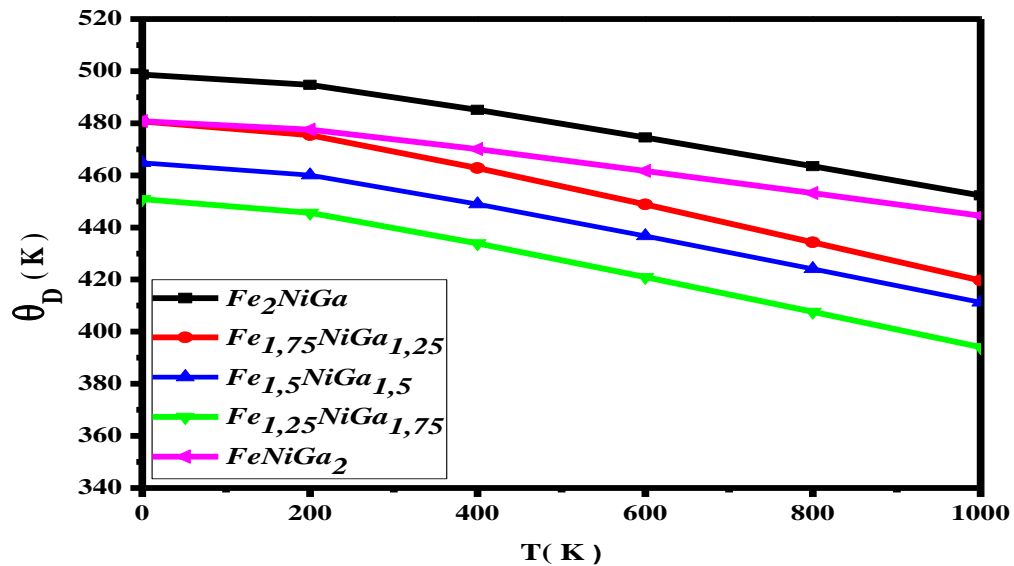


Figure. IV. 5: Variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes concentrations en Ga ($P=0\text{ GPa}$)

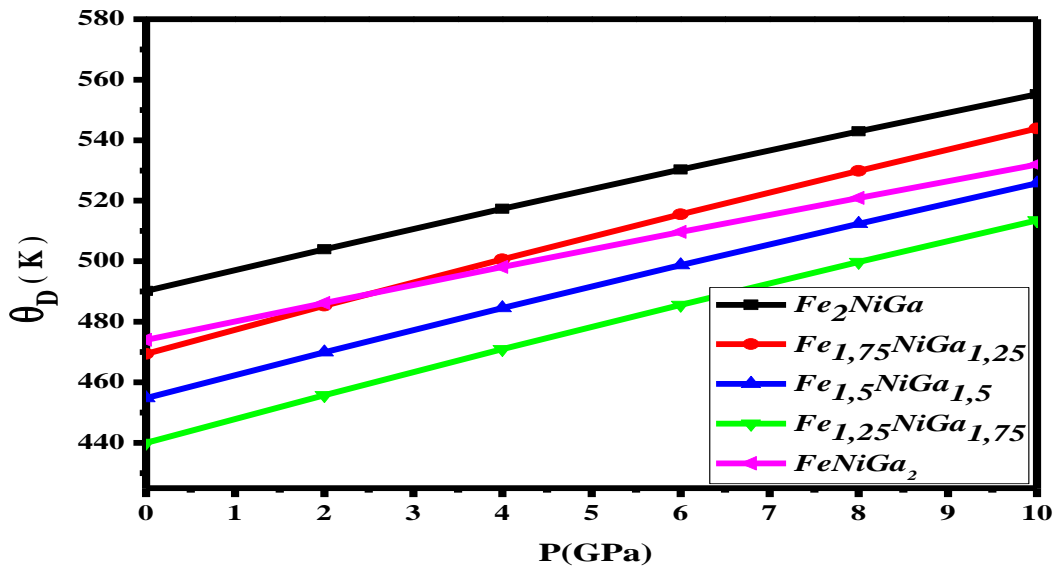


Figure. IV. 6: Changement de la température de Debye en fonction de la pression à différentes concentrations (T=300 K).

3. Effet sur la capacité calorifique

La capacité calorifique d'un système est une propriété essentielle pour évaluer l'aptitude d'un matériau à stocker la chaleur sans augmentation significative de sa température. Ceci est évidemment essentiel dans beaucoup d'applications où des effets thermiques sont présents couvrant un large spectre, allant de l'électronique et jusqu'à la mécanique.

À une pression nulle, nous montrons sur la figure IV.7 la variation de la capacité calorifique C_v de nos alliages $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ en fonction de la température T, la teneur en gallium comme toujours allant par pas de 0.25 de $x = 0$. à 1.

On peut constater que les différents alliages présentent qualitativement un comportement quasiment similaire et avec des valeurs de C_v quantitativement très proches. La capacité calorifique C_v des systèmes étudiés montre deux comportements distincts en fonction de la température dans la plage considérée. À haute température au delà d'une température de l'ordre de 800 K sur la figure, elle tend vers la limite classique de Dulong et Petit [13,6] ($C_v \approx 3R$ pour les solides monoatomiques), un comportement commun à tous les solides à haute température. Notons que cette température de 800 K à partir de laquelle la loi de Dulong et Petit est observée est nettement supérieure à la température de Debye dans notre cas qui se situe entre 420K et 480 K sur la figure IV.5 ci-dessus. A basse température, notre résultat

montre que la capacité calorifique tend vers 0. Nos calculs étant orientés vers les hautes températures, nous ne disposons pas de suffisamment de points entre 0 et 200 K pour dire comment C_v approche 0 en fonction de T. Un calcul supplémentaire détaillé dans cet intervalle pourra éclairer la situation, cependant notons que dans le modèle de Debye [14, 6], la contribution du réseau à C_v tend à 0 en T^3 et nous nous attendons à un comportement identique soit

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 = aT^3 \quad (\text{IV.20})$$

en utilisant la formule $N = n \cdot N_A$, où n est le nombre d'atomes dans la formule chimique et N_A est le nombre d'Avogadro, ainsi que la constante de Boltzmann k_B . On peut faire appel aux contributions anharmoniques pour rendre compte du comportement de saturation de la capacité calorifique qui augmente à un rythme de plus en plus lent avec la température jusqu'à atteindre la limite de Dulong-Petit aux températures très élevées comme le prévoit la théorie.

Connaissant C_v on peut déduire C_p en utilisant la relation [14],

$$C_p = C_v (1 + \alpha\gamma T)$$

La figure **IV. 9** présente la variation de la capacité calorifique à pression constante C_p en fonction de la température à des concentrations en gallium dans l'alliage $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ allant de 0 à 1 par pas de 0.25, la pression étant nulle.

À basse température, C_p et C_v présentent le même comportement, c'est-à-dire une évolution en T^3 . En revanche, à haute température, C_p affiche un comportement différent de C_v , elle ne tend pas vers une valeur constante mais continue à croître, ce comportement est facile à comprendre en invoquant dans la formule de C_p le terme T-linéaire proportionnel au produit $\alpha\gamma$ entre le coefficient de Gruneisen et le coefficient de dilatation thermique.

A une température $T=300$ K, nous avons aussi calculé les capacités calorifiques C_v et C_p en fonction de la pression. Nos résultats sont présentés dans les figures **IV.8** et **IV.10** respectivement où nous constatons qu'aussi bien C_v que C_p diminue presque linéairement à mesure que la pression augmente de 0 à 10 *GPa*.

À la température ambiante et une pression nulle, les valeurs calculées de C_v (C_p) en J / mol K sont comme suit: 87.63(90.24) for Fe_2NiGa , 88.55(92.16) pour $\text{Fe}_{1.75}\text{NiGa}_{1.25}$, 89.18(92.50) for $\text{Fe}_{1.5}\text{NiGa}_{1.5}$, 89.81(93.46) for $\text{Fe}_{1.25}\text{NiGa}_{1.75}$, et 88.35(90.49) for FeNiGa_2 .

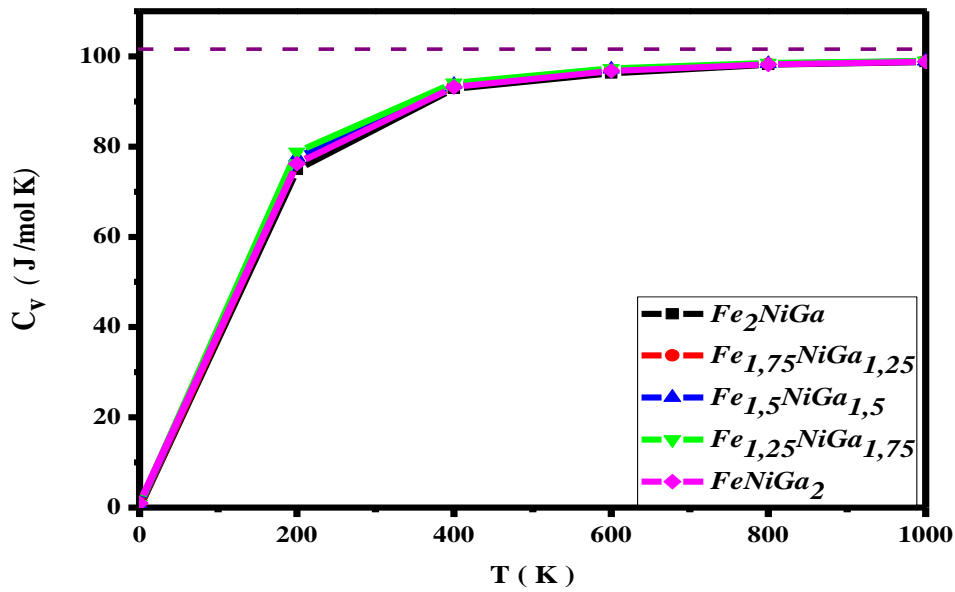


Figure. IV. 7: Changement de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température à différentes concentrations x en gallium ($P=0$ GPa).

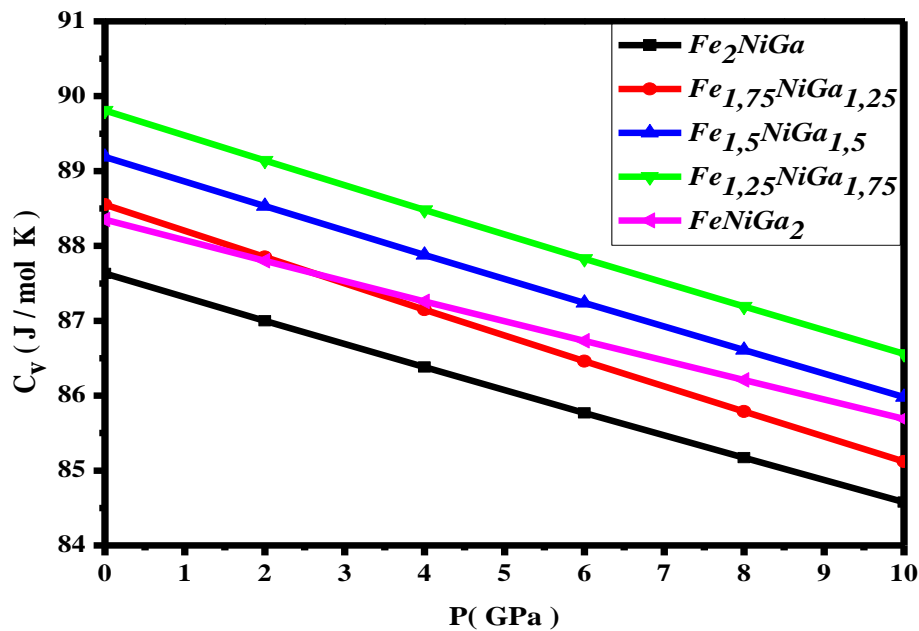


Figure IV. 8: Changement de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la pression à différentes concentrations x en gallium ($T=300$ K).

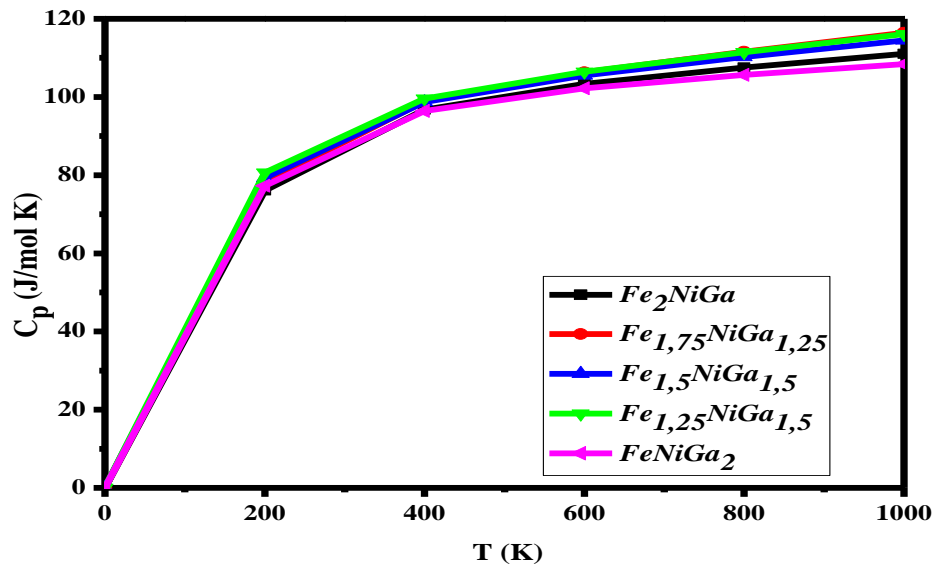


Figure IV. 9: Variation de la capacité calorifique à pression constante C_p en fonction de la température à différentes concentrations (P= 0 GPa).

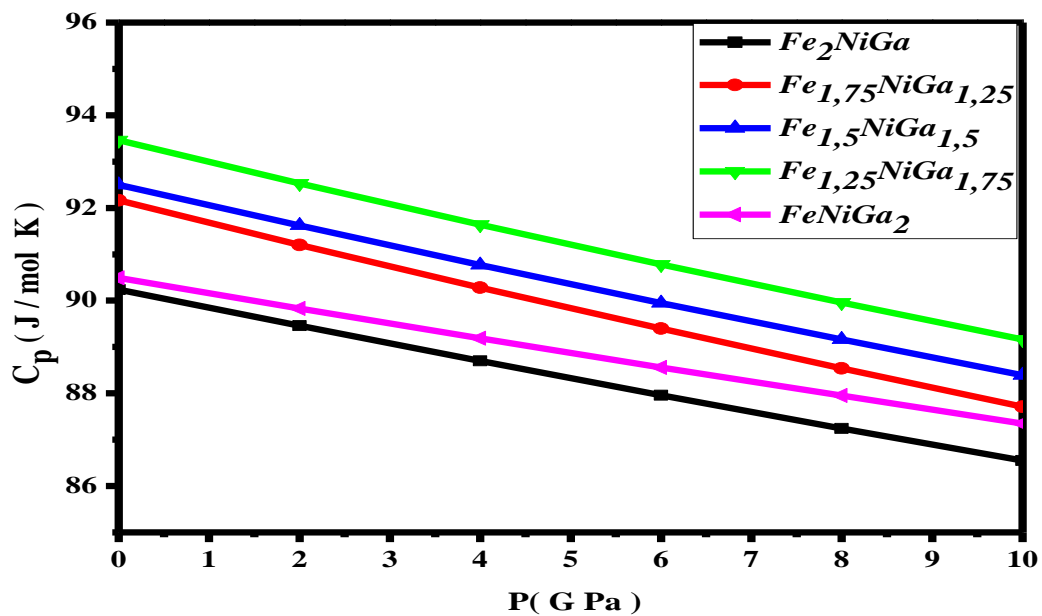


Figure IV. 10: Variation de la capacité calorifique à pression constante C_p en fonction de la pression à différentes concentrations x en gallium (T=300 K).

4. Effet sur le coefficient de dilatation thermique α

Le coefficient de dilatation thermique α est une caractéristique d'un matériau qui mesure la variation du volume d'un échantillon d'un matériau donné en fonction de sa température. Cette propriété est importante dans beaucoup de domaines aussi variés que le génie civil, la mécanique ou encore la mécanique de précision, ce paramètre permet de comprendre comment un matériau se dilate ou se contracte lorsqu'il est soumis à des changements de température.

Nous avons calculé les coefficients de dilatation volumiques α pour nos alliages $\text{Fe}_2\text{-}_x\text{NiGa}_{1+x}$ aussi bien en fonction de T que de la pression P et nos résultats sont montrés sur les figures **IV.11** et **IV.12** ci-dessous. À pression nulle, la figure **IV.11** fait ressortir l'aspect suivant: À une même température, les différents alliages ont des coefficients de dilatation nettement différents les uns des autres mais leurs comportements respectifs en fonction de T reste identique et marqué par une croissance rapide aux basse températures jusqu'à environ 300-400 K suivie d'une augmentation moins drastique au delà.

Nous constatons sur la figure **IV.10** qu'à une température donnée, la dilatation thermique diminue à mesure que la pression augmente. Les valeurs calculées à $P = 0$ GPa et $T = 300\text{K}$ sont en unités $10^{-5} / \text{K}$ comme suit : 4.27 pour Fe_2NiGa , 5.18 pour $\text{Fe}_{1.25}\text{NiGa}_{1.75}$, 5.07 pour $\text{Fe}_{1.5}\text{NiGa}_{1.5}$, 5.44 pour $\text{Fe}_{1.75}\text{NiGa}_{1.25}$, et 3.87 pour FeNiGa_2 .

Pour les alliages d'heusler $\text{Fe}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ Noui *et al.* [15] ont calculé à $P=0$ GPa et $T=300\text{K}$ les coefficients de dilatation suivants que nous donnons ici à titre de comparaison. En unités $10^{-5}/\text{K}$ ils sont comme suit: 3.11 pour Fe_2NiSi , 2.98 pour $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Si}$, 2.94 pour $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Si}$, 2.73 pour $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}$ et 2.62 pour Fe_2MnSi c'est à dire qu'ils sont du même ordre de grandeur.

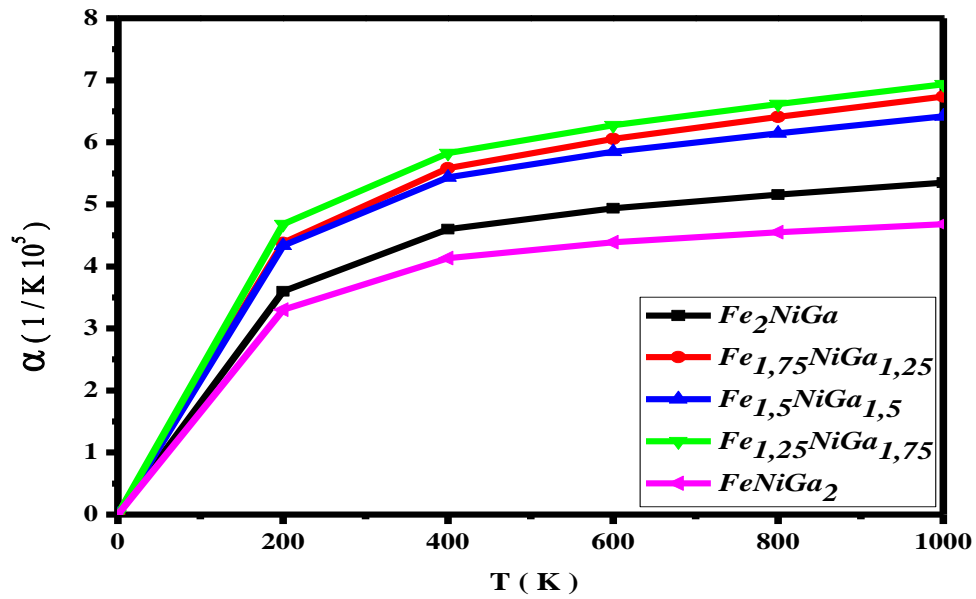


Figure IV. 11: Changement de la dilatation thermique volumique α en fonction de la température pour les alliages $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ à différentes concentrations x en gallium ($P = 0$ GPa).

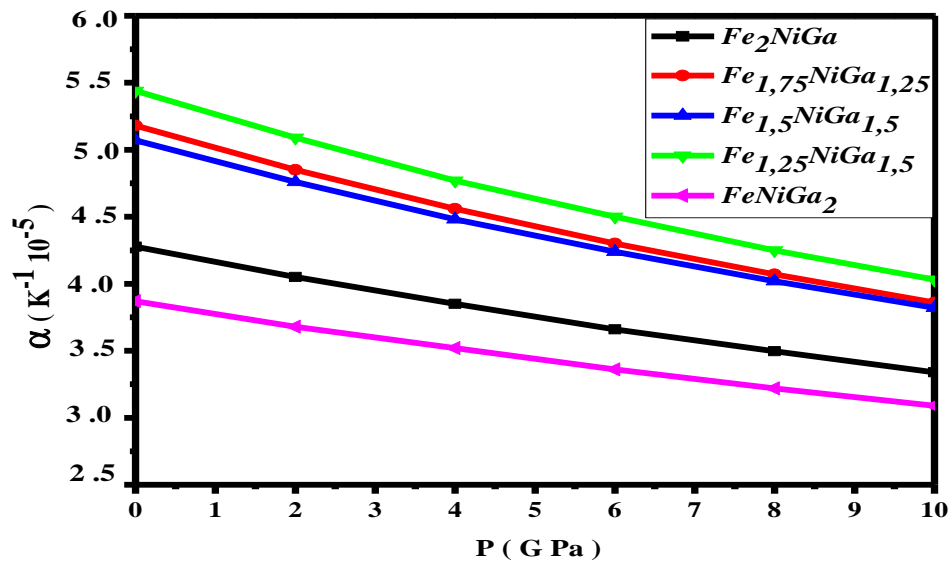


Figure IV. 12: Variation du coefficient de dilatation thermique volumique α en fonction de la pression pour les alliages $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ à différentes concentrations x en Ga ($T=300$ K).

5. Effet sur l'entropie

Du point de vue microscopique, l'entropie (S) est une mesure de la quantité de désordre contenue dans un système macroscopique. Avec le deuxième principe de la thermodynamique dont elle est la grandeur fondamentale elle permet de décider par exemple si un processus peut avoir lieu spontanément. Son importance en chimie et en physique des matériaux est primordiale car elle permet de comprendre les processus de réactions chimiques et les transitions de phases dans les matériaux [16].

Sur la figure **IV.13**, nous montrons la variation en fonction de la température de l'entropie S à pression nulle des différents alliages $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$. Comme on s'y attend, une augmentation de S avec T est observée, en outre force est de noter que les différents alliages ont des entropies comparables. Sur la figure **IV.14**, nous montrons la variation de l'entropie S avec la pression à une température $T= 300$ K où nous remarquons une diminution monotone de S au fur et à mesure que la pression passe de 0 à 10 GPa.

La variation de l'entropie S en fonction de la température à une pression P nulle et en fonction de la pression à une température $T = 300$ K à des concentrations différentes en gallium dans les alliages $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ sont illustrées aux Figures **IV. 13** et **IV. 14**. Les résultats de notre étude indiquent que l'entropie S augmente considérablement avec l'augmentation de la température à pression nulle et diminue à mesure que la pression augmente à $T=300$ K. Les valeurs d'entropie calculées en J / mol K sont les suivantes: 90.40 pour Fe_2NiGa , 94.22 pour $\text{Fe}_{1.25}\text{NiGa}_{1.75}$, 97.03 pour $\text{Fe}_{1.5}\text{NiGa}_{1.5}$, 99.98 pour $\text{Fe}_{1.75}\text{NiGa}_{1.25}$ et 93.98 pour FeNiGa_2 .

Dans le tableau **IV.1** nous résumons certaines des propriétés thermiques prédites pour les alliages $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ à une température ambiante de 300K et aussi une température de 0K. Les valeurs sont purement prédictives car aucune donnée expérimentale n'est disponible.

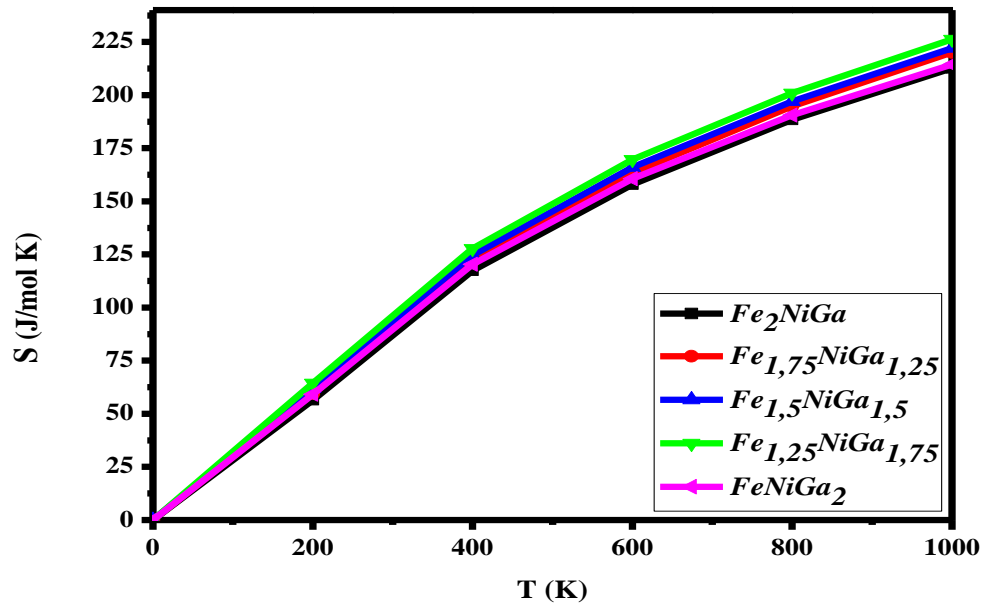


Figure IV. 13: Variation de l'entropie S des alliages $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ en fonction de la température à différentes concentrations x en gallium ($P = 0$ GPa).

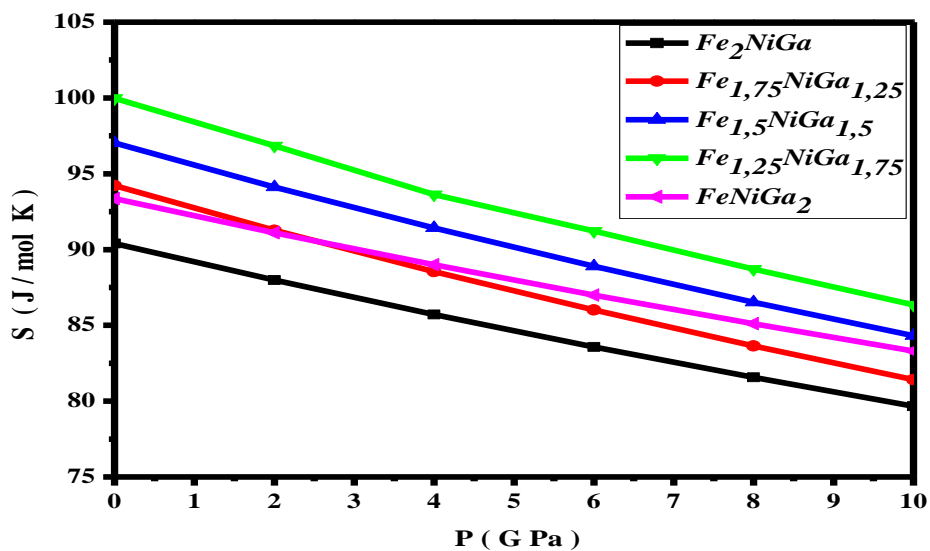


Figure IV. 14: Variations de l'entropie S des alliages $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ en fonction de la pression à différentes concentrations x en gallium ($T=300$ K).

Chapitre IV Propriétés Thermodynamiques et Thermoélectriques

Tableau IV.1: Sélection des propriétés thermiques à 0K et 300K : module de compressibilité (B en GPa) ; constante de la capacités calorifique (C_v et C_p en J/mol K) ; la température de Debye (Θ_D en K) ; l'entropie (S en J/molK) ; et coefficient de dilatation thermique volumique (α en $10^{-5} K^{-1}$).

Composé	T	B	C_v	C_p	Θ_D	S	α
Fe₂NiGa	0	172.42	0	0	498.68	0	0
	300	163.16	87.63	90.24	490.20	90.39	4.27
Fe_{1.75}NiGa_{1.25}	0	164.02	0	0	480.65	0	0
	300	152.05	88.55	92.16	469.39	94.22	5.18
Fe_{1.5}NiGa_{1.5}	0	148.91	0	0	464.86	0	0
	300	143.89	89.18	92.50	454.76	97.03	5.07
Fe_{1.25}NiGa_{1.75}	0	146.80	0	0	450.82	0	0
	300	136.44	89.81	93.46	440.00	99.98	5.44
FeNiGa₂	0	166.61	0	0	480.77	0	0
	300	159.49	88.35	90.49	473.98	93.36	3.87

IV.3. Propriétés thermoélectriques

IV.3. 1. Cadre théorique

Les propriétés thermoélectriques des matériaux sont liées à leur capacité à convertir une différence de température en une différence de potentiel électrique, ou l'inverse. Elles sont importantes pour diverses applications telles que la production d'énergie à partir de sources de chaleur résiduelle ou la dissipation de la chaleur dans les dispositifs électroniques [17].

Nous avons utilisé le code BoltzTraP [3] pour calculer les propriétés thermoélectriques des alliages $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$. Ce code de calcul fournit des grandeurs liées aux propriétés de transport électronique en se basant sur la théorie du transport semi-classique de Boltzmann [18, 19]. Cette théorie utilise l'approximation de la bande rigide (Rigid Band Approximation) dans laquelle on suppose que la structure de bande reste la même quand la température ou le dopage change [20,21]. En plus, l'approximation du temps de diffusion constant (*Constant Relaxation Time Approximation*) est utilisée pour calculer les propriétés de transport

électronique, car le temps de relaxation ne peut être déterminé seulement à partir des calculs de structure de bande.

En utilisant cette approche, et connaissant le tenseur de distribution de transport $\bar{\sigma}_{\alpha\beta}(E)$, à partir du calcul de la structure de bande [3,22,23] il est possible de calculer en fonction de la température absolue T et du potentiel chimique μ , les grandeurs suivantes: Coefficient de Seebeck (S), la conductivité électrique (σ) et la conductivité thermique (K) en intégrant les grandeurs dans les formules suivantes

$$\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \bar{\sigma}_{\alpha\beta}(\varepsilon) \left[-\frac{\partial f_0(T, \varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (\text{IV.21})$$

$$S_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{eT\Omega\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu)} \int \bar{\sigma}_{\alpha\beta}(\varepsilon)(\varepsilon - \mu) \left[-\frac{\partial f_0(T, \varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (\text{IV.22})$$

$$K_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{e^2T\Omega} \int \bar{\sigma}_{\alpha\beta}(\varepsilon)(\varepsilon - \mu)^2 \left[-\frac{\partial f_0(T, \varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (\text{IV.23})$$

où α et β sont des indices tensoriels, Ω est le volume de la maille élémentaire, f_0 est la fonction de distribution de Fermi-Dirac et e est la charge électronique. La partie essentielle de σ , S et K est le tenseur de fonction de distribution de transport $\bar{\sigma}_{\alpha\beta}(E)$, qui contient les informations dépendantes du système. Il est défini comme :

$$\bar{\sigma}_{\alpha\beta}(\varepsilon) = \frac{e^2}{N} \sum_{i,k} \tau_{i,k} v_{\alpha}(i,k) v_{\beta}(i,k) \frac{\delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,k})}{\delta \varepsilon} \quad (\text{IV.24})$$

où N est le nombre de points k dans la somme, i est l'indice de bande, k est le vecteur d'onde et $v_{\alpha}(i,k)$ ($\alpha=x, y, z$) est la i ème composante de la vitesse de groupe $v(i,k)$ des porteurs de charge. Cette vitesse de groupe peut être obtenue directement de la structure de bande à travers la formule suivante:

$$v_{\alpha}(i,k) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_{i,k}}{\partial k_{\alpha}} \quad (\text{IV.25})$$

où \hbar est comme d'habitude la constante de Planck réduite.

Le calcul du temps de relaxation $(\tau_i; k)$ apparaissant dans l'expression de $\bar{\sigma}_{\alpha\beta}(E)$ en fonction du vecteur d'onde k est difficile à réaliser *ab initio*. Par conséquent comme première approximation simplifiant les calculs considérablement il est courant d'adopter dans l'équation (IV.24) l'approximation dite du temps de relaxation constant (RTA), qui stipule que $\tau_i; k$ est indépendant du vecteur d'onde. Cette approche rend le calcul des propriétés de transport électronique non seulement plus simple mais aussi beaucoup plus rapide.

Les performances des matériaux thermoélectriques sont mesurées par le facteur de mérite (ZT), une quantité sans dimension définie par [24]:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{K} \quad (\text{IV. 26})$$

L'objectif principal de l'étude des matériaux thermoélectriques est d'améliorer le facteur ZT. En général, un bon matériau thermoélectrique doit posséder un coefficient Seebeck élevé, ce qui lui permet de convertir efficacement la différence de température en une différence de potentiel électrique. En outre, la résistivité électrique ρ doit être faible afin de minimiser les pertes de chaleur par effet joule. Enfin, le matériau doit également avoir une conductivité thermique faible, ce qui permet de limiter la dissipation de chaleur et d'améliorer le rendement global du dispositif thermoélectrique.

L'effet Seebeck se produit lorsqu'une différence de température est appliquée entre les jonctions de plusieurs corps conducteurs, ce qui entraîne l'apparition d'une tension électrique. Cette tension dépendra non seulement de la différence de température, mais aussi des propriétés des matériaux utilisés, en particulier du coefficient de Seebeck S qui mesure la réponse thermoélectrique d'un matériau suite à un gradient de température.

IV.3. 2. Résultats et discussion

Dans cette section, nous étudions les propriétés de transport des alliages $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ à différentes températures et potentiels chimiques. En utilisant l'approximation PBE-GGA dans le cadre du code Wien2k, nous avons calculé les propriétés de transport de ces matériaux en utilisant la théorie du transport semi-classique de Boltzmann telle qu'elle est implémentée dans le code de calcul Boltztrap [3].

1. Coefficient Seebeck

Les coefficients de Seebeck calculés pour les différentes compositions de $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ sont tracés en fonction du potentiel chimique sur la **figure IV.15**. On constate facilement que toutes les valeurs calculées de S pour $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ présentent des oscillations entre des valeurs positives et négatives à mesure que le potentiel chimique varie. En outre, en observant la figure **IV.15**, on constate que les amplitudes des oscillations du coefficient de Seebeck décroissent à mesure que la température augmente.

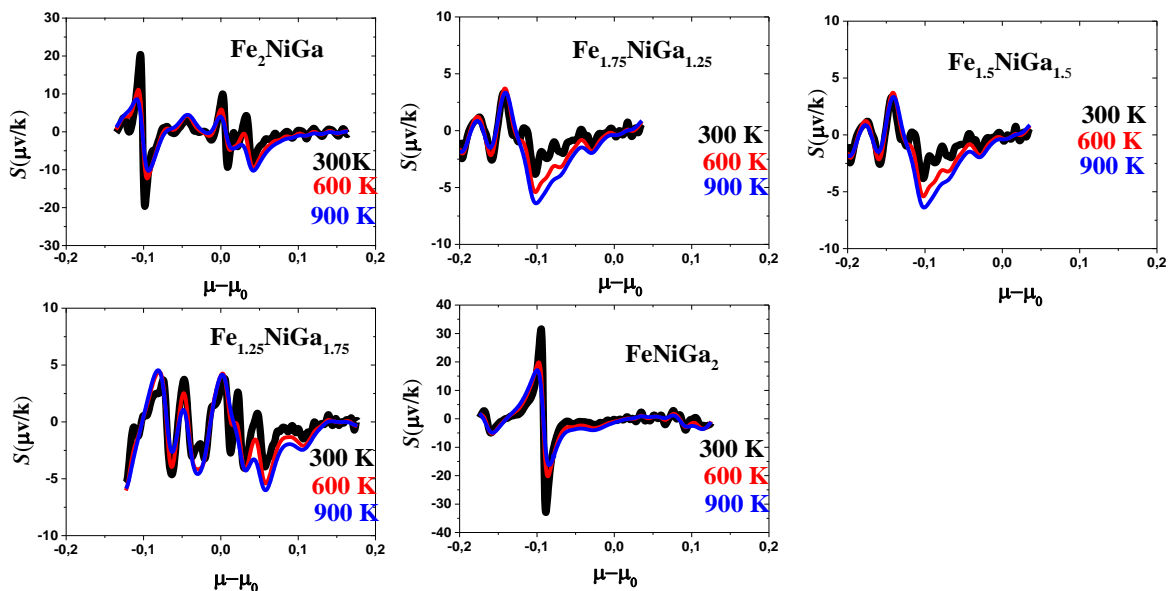


Figure IV.15: Variation du coefficient Seebeck en fonction du potentiel chimique pour $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ aux températures 300K,600K et 900K.

2. Conductivité thermique

La conductivité thermique d'un matériau est sa capacité à transférer la chaleur, elle dépend des porteurs de charge et des vibrations du réseau. Dans les métaux, les électrons libres sont responsables à la fois de la conduction électrique et thermique, alors que dans les

semi-métaux et les semi-conducteurs, le transfert de chaleur est assuré à la fois par les électrons et les trous présents dans le matériau[6].

Pour nos alliages, nous avons calculé la conductivité thermique électronique et nos résultats sont présentés dans la Figure IV.16 où on constate que, lorsque les potentiels chimiques sont positifs, la conductivité thermique (κ) augmente avec l'élévation de la température. A 900 K, en unités W/mKs, les valeurs maximales atteintes sont de 26.74, 15.66, 15.84, 12.16 et 13.56 respectivement pour Fe_2NiGa , $\text{Fe}_{1.75}\text{NiGa}_{1.25}$, $\text{Fe}_{1.5}\text{NiGa}_{1.5}$, $\text{Fe}_{1.25}\text{NiGa}_{1.75}$ et FeNiGa_2 .

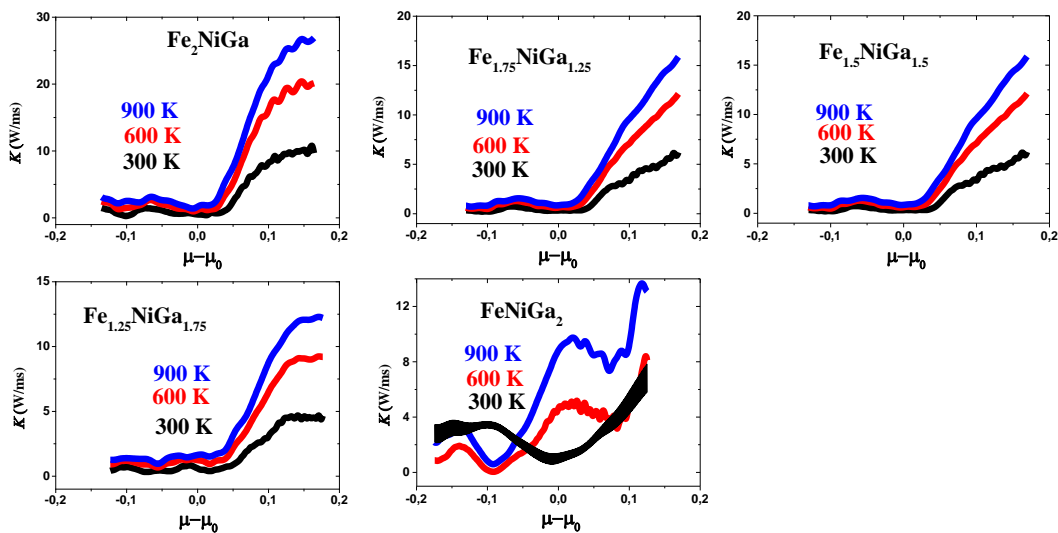


Figure IV.16: Variation de la conductivité thermique en fonction du potentiel chimique pour $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ aux températures 300K,600K et 900K.

3. Effet sur la conductivité électrique

La conductivité électrique (σ) des métaux et des conducteurs est due aux électrons libres, tandis que dans les semi-conducteurs, la conduction électrique est assurée à la fois par les électrons et les trous présents dans le matériau. Dans le cas des semi-métaux, la bande de valence touche exactement le niveau de Fermi, créant ainsi un espace pour la bande de conduction. La conductivité électrique dans ces matériaux est donc attribuée à la fois aux électrons et aux trous.

Les résultats de nos calculs de conductivité électrique sont représentés dans la Fig. IV.17 à différentes températures en fonction du potentiel chimique. Nos résultats montrent

que le comportement global de la conductivité électrique ne varie pas significativement lorsque T passe de 300K à 900 K.

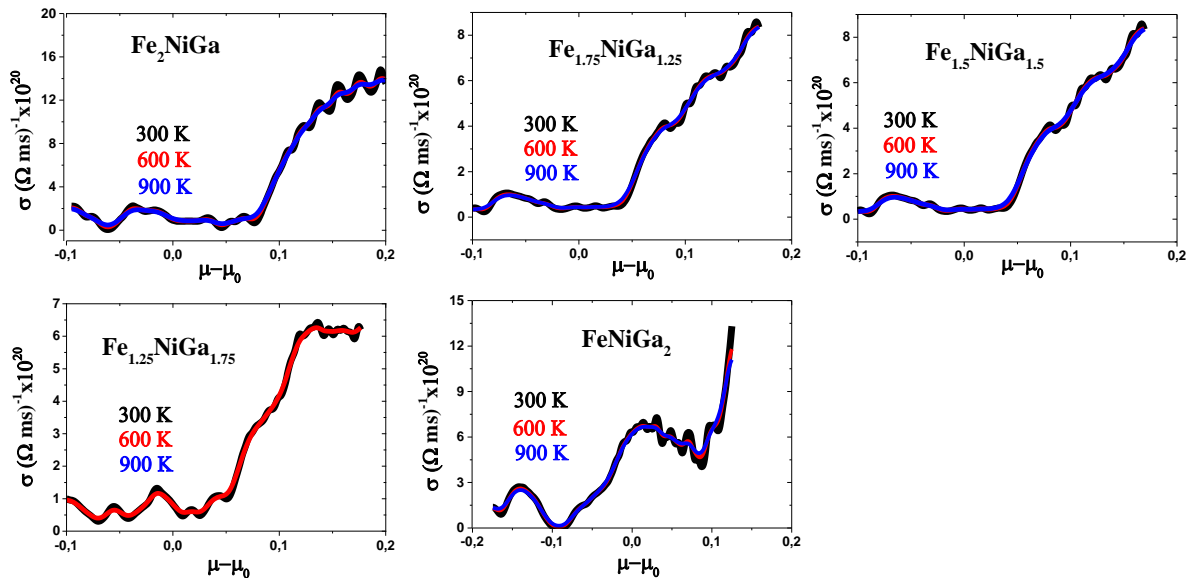


Figure IV.17: Variation de la conductivité thermique en fonction du potentiel chimique pour $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ aux températures 300K,600K et 900K.

4. Effet sur le facteur de mérite

Pour connaître l'efficacité d'un matériau thermoélectrique, il est nécessaire de déterminer la valeur du facteur de mérite. Dans la présente étude, les valeurs calculées de ZT pour $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ sont tracées sur la figure **IV.18** qui montre clairement que ce paramètre présente des oscillations en fonction du potentiel chimique et est assez sensible à la température. En comparant les différents panneaux de cette figure entre eux, nous en déduisons que le facteur de mérite ZT est fortement dépendant du matériau. Nous observons qu'à température ambiante les valeurs ZT sont d'environ: 0.60, 0.132, 0.129, 0.08 et 0.77 pour Fe_2NiGa , $\text{Fe}_{1.75}\text{NiGa}_{1.25}$, $\text{Fe}_{1.5}\text{NiGa}_{1.5}$, $\text{Fe}_{1.25}\text{NiGa}_{1.75}$ et FeNiGa_2 , respectivement.

Étant donné le manque de travaux publiés sur les propriétés thermoélectriques de ces alliages, il est difficile de procéder à une comparaison avec d'autres études. Ainsi, nos résultats devraient être considérés comme un point de départ pour les futurs travaux théoriques ou expérimentaux dans ce domaine.

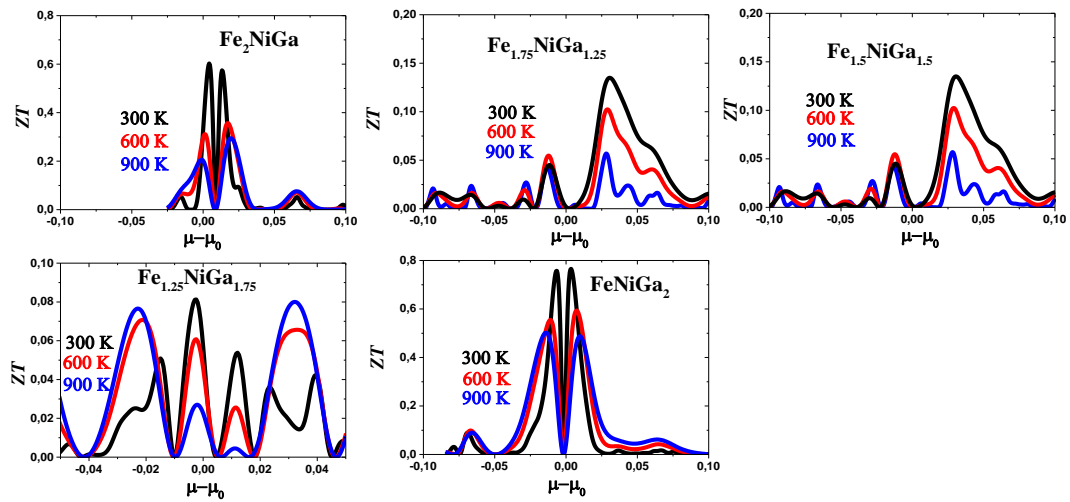


Figure IV.18: Variation du facteur de mérite ZT en fonction du potentiel chimique pour $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ aux températures 300K, 600K et 900K.

Tableau IV.2 : Sélection des propriétés thermoélectriques prédites pour les alliages $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ aux températures: 300K, 600 et 900K.

Composés	T	S	ZT
Fe₂NiGa	300	-20.07	0.60
	600	-12.80	0.30
	900	-9.13	0.27
Fe_{1.75}NiGa_{1.25}	300	-3.45	0.132
	600	-5.37	0.09
	900	-6.28	0.05
Fe_{1.5}NiGa_{1.5}	300	-3.87	0.129
	600	-5.10	0.10
	900	-6.41	0.053
Fe_{1.25}NiGa_{1.75}	300	-6.05	0.08
	600	-6.09	0.07
	900	-6.10	0.068
FeNiGa₂	300	-34.10	0.77
	600	-21.03	0.57
	900	-15.81	0.48

IV.4 Conclusion

En utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye à l'aide du programme Gibbs2, nous avons exploré les propriétés thermodynamiques des alliages $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ sous l'effet de la température entre 0 et 1000 K et de la pression entre 0 et 10 GPa.

Les résultats de nos calculs montrent un comportement similaire pour toutes les concentrations étudiées. Cette étude nous a permis d'avoir une idée globale sur l'effet de la température et de la pression sur certains paramètres macroscopiques comme le paramètre de maille cristallin, le module de compressibilité B , les capacités calorifiques C_v et C_p , le coefficient de dilatation thermique α et la température de Debye Θ_D .

Par ailleurs, l'étude des propriétés thermoélectriques de ces composés à l'aide de calculs basés sur le code BoltzTraP a enrichi l'étude menée à $T=0K$ à l'aide de WIEN2k. En exploitant les caractéristiques thermoélectriques fondamentales – à savoir la conductivité thermique K , la conductivité électrique σ le facteur de mérite ZT et le coefficient de Seebeck S – nous avons pu estimer le potentiel de ces matériaux pour de possibles applications en thermoélectricité.

L'ensemble de ces résultats contribue à mieux comprendre les interactions entre la structure électronique, les effets thermodynamiques et les propriétés de transport dans ces alliages.

Références

- [1] A. Otero-de-la-Roza and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 182,1708-1720 (2011).
- [2] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 182,2232-2248 (2011).
- [3] G. K. H. Madsen, J. Carrete and M. J. Verstraete, *Comput. Phys. Commun.* 231,140-145(2018).
- [4] M. A. Blanco, E. Francisco, and V. Luana, *Comput. Phys. Commun.* 158(1), 57 (2004)
- [5] L. A. Girifalco, *Statistical mechanics of solids*. Oxford University Press, (2000).
- [6] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics* (8e édition) John Wiley & Sons.
- [7] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin, *Solid State Physics* Saunders College, Philadelphia (1976).
- [8] A. Maradudin, E.W. Montroll, G. H. Weiss and I. P. Ipatova, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, Academic Press, New York (1971).
- [9] J. Slater, *Introduction to Chemical Physics*, McGraw-Hill, (1939).
- [10] E. Francisco, M. A. Blanco, and G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63(9), 094107(2001)
- [11] J. R. Christman, *Fundamentals of Solid State Physics*, John Wiley and Sons, New York(1988).
- [12] P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyl, B. Johansson, J. Wills, O. Eriksson, *J. Appl. Phys.* 8, 84 (1998).
- [13] Petit, A. T., Dulong, P. L. *Ann. Chim. Phys.* 10, (1819) 395.
- [14] P. Debye, *Ann. Phys.* 39 (1912) 789–839.
- [15] S. Noui, Z. Charifi, H. Baaziz, G. Ugur and S. *J. of Electr. Mater.* 48 , p.337 (2019).
- [16] J. W. Gibbs, *Elementary Principles in Statistical Mechanics*, Scribner's sons , New York, **(1902)**
- [17]ZOUAK Belkacem, *Etude et réalisation d'un dispositif hybride Photovoltaïque-Thermoélectrique*, Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (2019).
- [18] S. Berri, *Comput. Cond. Mat.* 29 (2021) e00595.
- [19] S. Berri, *Comput. Cond. Mat.* 28(2021) e00586.
- [20] T.Fang, S.Zheng, T.Zhou, H.Chen, P.Zhang, *J.Electron.Mater.*46(2017) 3030-3035.

Références

- [21] M.S.Lee and S.D.Mahanti, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 165149.
- [22] B. Ryu and M.-W. Oh, , *J. Korean Ceram. Soc.* 53 (2016) 273.
- [23] GS. Nolas, J. Sharp, and H. J. Goldsmid, *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments*; Springer-Verlag, Heidelberg, 2001.
- [24] T.M.Tritt and M.A.Subramanian, *Thermoelectric materials, phenomena, and applications: A bird's eye view*, *MRS Bulletin* 31 (2006) 188-198.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion Générale

L'étude menée dans le présent travail a examiné les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques, thermodynamiques et thermoélectriques des alliages Heusler $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ pour les valeurs de x suivantes : 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1. Nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code WIEN2k, pour étudier l'effet de la concentration croissante de Ga sur les propriétés physiques de ces composés. Les résultats obtenus avec l'approximation GGA montrent une bonne concordance avec les données théoriques et expérimentales existantes.

Nous avons aussi calculé les paramètres de réseau à l'équilibre pour les alliages d'Heusler $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ et nous avons trouvé que les valeurs de ces derniers n'ont pas de variations monotones, puisqu'avec la substitution des atomes de Fe par des atomes de Ga, les constantes du réseau augmentent, mais quand $x \geq 0.75$ les constantes du réseau diminuent. Mais en ce qui concerne le module de compressibilité B_0 , on observe en fait un comportement inverse à celui trouvé pour le paramètre de maille.

Pour déterminer la nature de la structure électronique de bandes, nous avons également calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles des composés pour différentes concentrations excédentaires en gallium x . La densité d'états totale pour ces composés ne montre aucun gap. Ceci confirme le comportement métallique et indique la présence de caractéristiques conductrices. Il convient également de noter aussi que le remplaçant de Fe par Ga ne change plus le comportement métallique. Les bandes sont formées principalement des états **d** de Fe et Ni, tandis que les états **p** de l'élément Ga s'hybrident avec les états **d** de Fe et Ni. Dans le DOS totale des alliages $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ lorsque l'on passe de Fe_2NiGa à $FeNiGa_2$ l'effet d'éclatement d'échange entre les spins majoritaires et spins minoritaires diminue progressivement.

Nous avons également calculé les densités de charge électroniques pour les alliages $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ dans le plan (110) afin d'étudier le caractère des liaisons entre les atomes. Quand on passe de Fe_2NiGa à $FeNiGa_2$, on remarque que le voisinage de Ni va changer et que la liaison covalente se manifeste complètement. De plus, la substitution de Fe par Ga dilue

Conclusion Générale

davantage la concentration d'atomes magnétiques et modifie la relation de voisinage Fe-Fe ou Fe-Ni des voisins les plus proches aux voisins les plus proches. Cela affaiblit encore l'interaction d'échange $d-d$ entre Fe et Ni et entraîne une diminution du moment magnétique total de la cellule unitaire et un abaissement correspondant de la température de Curie.

A partir des constantes élastiques que nous avons calculées et de l'application des critères de stabilité mécanique, nous déduisons que $Fe_{2-x}NiGa_{1+x}$ ($x=0, 0,25, 0,5,0,75,1$) sont stables à pression ambiante et selon les valeurs du rapport B/G pour eux, ces matériaux doivent être ductiles.

En utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye, nous avons aussi exploré les propriétés thermodynamiques de nos alliages sous l'effet de la température entre 0 et 1000 K et de la pression entre 0 et 10 GPa. Les résultats montrent un comportement similaire pour toutes les concentrations étudiés. Cette étude nous permet d'avoir une idée globale sur l'effet de la température et de la pression sur certains paramètres macroscopiques comme le paramètre de maille, le module de compressibilité, les capacités calorifiques, le coefficient de dilatation thermique et la température de Debye.

Les propriétés thermoélectriques de ces composés ont aussi été brièvement discutées. Leur calcul a été effectué à l'aide du code Boltztrap et les grandeurs calculées comptent: La conductivité thermique, la conductivité électrique, le coefficient ainsi que le facteur de mérite.

APPENDICE

Appendice

Configurations atomiques et énergies totales des alliages

Heusler $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$

Cet appendice présente l'ensemble des configurations atomiques considérées pour les alliages de Heusler ternaires $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$. Pour chaque composition, plusieurs arrangements atomiques possibles ont été testés afin d'identifier la structure la plus stable énergétiquement. Les calculs ont été réalisés en comparant les valeurs de l'énergie totale minimale obtenues après convergence.

Ces résultats complémentaires, bien que essentiels pour justifier le choix des configurations retenues dans le corps principal de la thèse, sont rassemblés ici afin d'alléger la présentation des chapitres principaux et d'assurer la reproductibilité des calculs.

Tableau 1 : Valeurs de l'énergie totale minimale pour le composé $\text{Fe}_{1.75}\text{NiGa}_{1.25}$ pour chaque configuration possible

N°	Les configurations possibles	L'Energie (Ry)
1	(0, 0,0)	-49426,929084
2	(0.5, 0.5, 0)	-49426,929088
3	(0.25, 0.25, 0.25)	-49426.988992

Tableau 2 : Valeurs de l'énergie totale minimale pour le composé $Fe_{1.5}NiGa_{1.5}$ pour chaque configuration possible

N°	Les configurations possibles	L'énergie (Ry)
1	(0, 0,0) et (0.5, 0.5, 0)	-50769.505181
2	(0, 0,0) et (0.25, 0.25, 0.25)	-50769.572674
3	(0.25, 0.25, 0.25) et (0.75, 0.75, 0.25)	-50769.627680
4	(0.25, 0.25, 0.25) et (0.75, 0.25, 0.75)	-50769.627673
5	(0.25, 0.25, 0.25) et (0.5, 0.5, 0)	-50769.573144
6	(0.5, 0.5, 0) et (0.5, 0,0.5)	-50769.505170

Tableau 3 : Valeurs de l'énergie totale minimale pour le composé $Fe_{1.25}NiGa_{1.75}$ pour chaque configuration possible

N°	Les configurations possibles	L'énergie (Ry)
1	(0,0,0) et (0.5, 0.5, 0) et (0.5, 0,0.5)	-52112.076142
2	(0.25, 0.25,0.25) et (0.5, 0.5,0) et (0.5, 0,0.5)	-52112.149999
3	(0.25, 0.25,0.25) et (0.5, 0.5, 0) et (0, 0,0)	-52112.149241
4	(0.25, 0.25, 0.25) et (0.75, 0.75, 0.25) et (0.5, 0.5, 0)	-52112.216055
5	(0.25, 0.25, 0.25) et (0.75, 0.75, 0.25) et (0, 0,0)	-52112.215938
6	(0.25, 0.25,0.25) et (0.75, 0.25, 0.75) et (0.5, 0.5, 0)	-52112.216115
7	(0.25, 0.25, 0.25) et (0.75, 0.25, 0.75) et (0, 0,0)	-52112.216010
8	(0.25, 0.25, 0.25) et (0.75, 0.75, 0.25) et (0.75, 0.25, 0.75)	-52112.271432
9	(0.5,0.5,0) et (0.5,0,0.5) et (0,0.5,0.5)	-52112.079734

Abstract

The structural, electronic, magnetic, elastic, thermodynamic, and thermoelectric properties of $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) Heusler alloys are investigated through ab initio calculations based on density functional theory (DFT) within the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method.

After substituting Fe by Ga in the unit cell, we find that the composition dependence of both the lattice constants and bulk moduli are not monotonous. Moreover, while these alloys still keep their metallic character, the calculated electronic structure shows an increase in the p-d and a corresponding decrease in the d-d orbital hybridizations between the transition metal and the main group elements. The distribution of the spin magnetic moments shows that these materials are ferromagnetic with their respective magnetic moments and Curie temperatures decreasing linearly with the Ga excess concentration x . The $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ Heusler alloys ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) we studied, are all found to be mechanically stable and, because of their high B/G ratio, ductile. Using the quasi-harmonic Debye model, we investigated the effect of temperature and pressure on the thermodynamic properties of our alloys. The results, which are similar across all concentrations, provide better insight into the evolution of macroscopic parameters such as the lattice parameter, bulk modulus, heat capacities, thermal expansion coefficient, and Debye temperature. The thermoelectric properties of these compounds were studied using the BoltzTrap code, which is based on the semi-classical Boltzmann transport equation. The Seebeck coefficient, electrical conductivity, thermal conductivity, and figure of merit for $\text{Fe}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ are calculated.

Keywords: Heusler alloys; Electronic Structure; Magnetic; Elastic; thermodynamic ; thermoelectric Properties.

Résumé

Les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques, thermodynamiques et thermoélectriques des alliages Heusler pour les valeurs de x suivantes : 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1, sont étudiées par des calculs ab initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans le cadre de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec le potentiel total (FP-LAPW). Après avoir substitué l'atome Fe par Ga dans la maille unitaire, nous constatons que la dépendance à la composition des paramètres de réseau et des modules de compressibilité n'est pas monotone. De plus, alors que ces alliages conservent encore leur caractère métallique, la structure électronique calculée montre une augmentation de l'hybridation p-d et une diminution correspondante des hybridations des orbitales d-d entre les métaux de transition et les éléments du groupe principal. La distribution des moments magnétiques de spin montre que ces matériaux sont ferromagnétiques avec leurs moments magnétiques différents et leurs températures de Curie décroissant linéairement avec la sur concentration x en Ga. Les alliages ($x=0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$) que nous avons étudiés sont tous mécaniquement stables et devrait être stable à pression ambiante, de plus, les valeurs élevées du rapport B/G devrait les rendre ductiles. À l'aide du modèle quasi-harmonique de Debye, nous avons étudié l'effet de la température et de la pression sur les propriétés thermodynamiques de nos alliages. Les résultats, similaires pour toutes les concentrations, permettent de mieux comprendre l'évolution de paramètres macroscopiques comme le paramètre cristallin, le module de compressibilité, les capacités calorifiques, le coefficient de dilatation thermique et la température de Debye. Les propriétés thermoélectriques de ces composés ont été effectués à l'aide du code BoltzTrap qui dépend de l'équation de transport semi-classique de Boltzmann. Le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique et le facteur de mérite pour ($x=0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$) sont calculés.

Mots clés: Les alliages d'Heusler; La structure électronique; Propriétés magnétiques; Élastiques; Thermodynamiques; Thermoélectriques.

المخلص

قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، الالكترونية، المغناطيسية، المرورية، الحرارية الديناميكية و الكهروحرارية لسبائك هوسلر $x+1\text{NiGa}_x-2\text{Fe}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).

و في اطار طريقة الامواج المستوية المتزايدة مع (DFT) وبناءا على نظرية دالية الكثافة abinitio من خلال حسابات في الخلية الاولية، وجدنا بان اعتماد ثوابت الشبكة Ga بذرة Fe وبعد استبدال ذرة (LAPW-FP) الكمون الكلي ومعاملات الانضغاط الحجمي على التركيز الذري ليس رتبيا. إضافة الى ذلك، السبائك تحافظ أيضا على الميزة المعدنية. بين عناصر d-p و تناقص موافق في التهجين d-d الحسابات على البنية الالكترونية اثبتت تزايد في التهجين المداري المعادن الانتقالية وعناصر المجموعة الرئيسية. توزيع العزوم المغناطيسية للسبين تبيّن أن هذه المواد فيرومغناطيسية و أن السبائك المدروسة مستقرة ميكانيكيا تحت الضغط Ga. درجات حرارة كيري متناقصة بدلالة الزيادة في تركيز ذرات تجعلها لدنة. وباستخدام نموذج ديباي شبه التوافقي، تمت دراسة تأثير درجة B/G العادي. من جهة اخرى القيم المرتفعة ل الحرارة والضغط على الخصائص الديناميكية الحرارية للسبائك. وقد أظهرت النتائج، التي كانت متشابهة لجميع التراكيز، فهما أفضل لتطور الثوابت الماكروسكوبية مثل ثابت الشبكة، ومعامل الانضغاطية، والسعات الحرارية، ومعامل التمدد BoltzTrap الحراري، ودرجة حرارة ديباي. الخصائص الكهروحرارية لهذه السبائك تمت دراستها باستعمال برنامج الذي يعتمد على معادلة النقل شبه الكلاسيكية لبولتزمان حيث تم حساب معامل سيبك، الناقلية الكهربائية، الناقلية الحرارية ومعامل الجدارة.

الكلمات المفتاحية

البنية الالكترونية؛ الخصائص المغناطيسية؛ الخصائص المرورية؛ الحرارية الديناميكية؛ الكهروحرارية؛ سبائك هوسلر