

REPUBLIQUE ALGERIENNE DOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT



Faculté des Sciences  
Département de Science de la matlère

# Mémoire

Pour obtenir le diplôme de

## Master

Domaine : Science de la matière

Filière : Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Présenté par

**BOUCHEREB Aymen**

---

---

## Étude de premier-principes de la structure électronique et des propriétés magnétiques des alliages d'Heusler quaternaires IrFeZrZ (Z= Al, Si)

---

---

Soutenue le : 14/06/2023

Devant le jury composé de :

<i>Président:</i>	Mr. BOUCHENAF A Mohamed	MCA	UATL-Laghouat
<i>Encadreur:</i>	Mr. MEBARKI Hanifi	MCB	UATL-Laghouat
<i>Co-encadreur:</i>	Mr. FAID Fares	MCB	UATL-Laghouat
<i>Examineur:</i>	Mr. BOUROUROU Yahia	MCA	UATL-Laghouat
<i>Examineur:</i>	Mr. MAABED Said	MCB	UATL-Laghouat

Année Universitaires 2022-2023





---

# Dédicace

*Je dédie ce travail :*

*A mes chers parents mon père Belkeir et ma mère Zohra , Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être. Puisse Dieu, le très haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive*

*A mes sœurs*

*Fatima Zehra et Souhila*

*A mes très chers amis*

*A tous ceux qui m'aiment*

*A tous ce que j'aime*

*A tous ceux qui m'ont aidé de loin où de  
près à ce travail.*





---

# Remerciements

*Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein de **Laboratoire des Matériaux pour Application et Valorisation des Energies Renouvelables (LMAVER)** de l'Université de Amar Telidji de Laghouat (UATL).*

*Je remercie mon encadreur **MEBARKI Hanifi** maître de conférences classe B à l'université Amar Telidji, Laghouat (UATL), pour leur dirigé et suivi ce travail. De m'avoir encadré et pour ces conseils qui m'ont été d'une grande utilité et d'une clairvoyance inouïe dans la rédaction de ce mémoire.*

Mes plus vifs remerciements vont également à Monsieur **FAID Fares** maître de conférences classe B à l'université Amar Telidji, Laghouat (UATL), l'attention qu'il nous a apporté, et le cadre de travail qu'il nma offert. Ainsi que pour sa méthodologie et ses conseils si précieux.

*J'exprime mes remerciements les plus chaleureux à **BOUCHENAFI Mohammed** maître de conférences A à l'université de Amar Telidji, Laghouat (UATL), pour l'honneur qui m'a fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur **BOUROUROU Yahia** maître de conférence class A à l'université Amar Telidji, Laghouat (UATL).*

*Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur **MAABED Said** maître de conférences de classe B à l'université Amar Telidji, Laghouat (UATL).*

*Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude aux Doctorantes **GARADI Fatima** et **KHATIRI Mahdjouba**, et remercie pour leurs aide.*



---

# Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>6</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>9</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>11</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>13</b>
<b>Références</b>	<b>15</b>
<b>I Les alliages d’Heusler et applications</b>	<b>17</b>
I.1 Introduction:	17
I.2 Généralité sur les alliages d’Heusler :	17
I.2.1 Les types des alliages d’Heusler et la structure cristalline :	17
I.2.1.1 Alliages demi-Heusler :	17
I.2.1.2 Alliages Full-Heusler :	18
I.2.1.3 Les alliages d’Heusler inverse :	19
I.2.1.4 Les alliages d’Heusler quaternaires	19
I.3 La physique de la spintronique :	20
I.3.1 La spintronique :	20
I.3.2 La magnétorésistance géante GMR :	20
I.3.3 La magnétorésistance tunnel TMR :	21
I.4 Les matériaux demi-métalliques :	21
I.4.1 Définition d’un demi métal :	21
I.5 Les semi-conducteurs :	22
I.6 Les formes de magnétisme :	22
I.6.1 Diamagnétisme :	22
I.6.2 Paragnétisme :	22
I.6.3 Ferromagnétisme :	23
I.6.4 Anti-ferromagnétisme:	23
I.6.5 Ferrimagnétisme:	23

I.7 Applications des alliages d'Heusler : . . . . .	24
<b>Références</b>	<b>25</b>
<b>II La méthode de calcul et le code Wien2k</b>	<b>27</b>
II.1 Introduction : . . . . .	27
II.2 Equation de Schrodinger : . . . . .	27
II.3 Approximation adiabatique de Born Oppenheimer : . . . . .	28
II.4 Approximation de Hartree : . . . . .	29
II.5 Approximation de Hartree-Fock : . . . . .	29
II.6 La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT : . . . . .	30
II.6.1 Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn : . . . . .	30
II.6.1.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn : . . . . .	30
II.6.1.2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn : . . . . .	30
II.6.2 Les équations de Kohn et Sham : . . . . .	31
II.6.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation : . . . . .	31
II.6.4 L'Approximation de la Densité Locale (LDA) : . . . . .	32
II.6.5 L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) : . . . . .	32
II.7 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées ( <i>FP-LAPW</i> ) : . . . . .	33
II.7.1 La Méthode <i>APW</i> : . . . . .	33
II.7.2 Méthode linéaire des ondes planes augmentées ( <i>LAPW</i> ) : . . . . .	34
II.7.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées ( <i>FP-LAPW</i> ) : . . . . .	34
II.8 Le code Wien2k: . . . . .	35
II.8.1 Initialisation : . . . . .	35
II.8.2 Calcul auto-cohérente (SCF) : . . . . .	35
II.8.3 Calcul de propriétés : . . . . .	35
<b>Références</b>	<b>37</b>
<b>III Résultats et discussions</b>	<b>39</b>
III.1 Introduction : . . . . .	39
III.2 Teste de convergence : . . . . .	39
III.3 Détails de calculs : . . . . .	39
III.4 Structure cristalline des alliages d'Heusler quaternaires: . . . . .	42
III.5 Propriétés structurales : . . . . .	42
III.5.1 Stabilité structurale des composés d'Heusler: . . . . .	43
III.5.2 Energie de cohésion : . . . . .	44
III.5.3 Energie de formation : . . . . .	45
III.6 Propriétés élastiques : . . . . .	46
III.7 Propriétés électroniques : . . . . .	48
III.7.1 La structure de bande : . . . . .	49
III.7.2 La densité d'états (DOS) : . . . . .	50
III.8 Origine du gap dans le composé IrFeZrSi : . . . . .	53
III.9 Propriétés magnétiques : . . . . .	55
III.9.1 Moements magnétiques : . . . . .	55
III.9.2 Le comportement de Slater-Pauling de composé <i>IrFeZrSi</i> : . . . . .	56
<b>Références</b>	<b>57</b>





---

# Liste des figures

I.1	La maille conventionnelle de la structure des alliages demi-Heusler $XYZ$ . Le site bleu est occupé par $4a = \bullet$ , le site rouge par $4b = \bullet$ , le site vert par $4c = \bullet$ . . . . .	18
I.2	La structures d'Heusler inverse. Les positions des atomes $X = \bullet$ , $Y = \bullet$ et $Z = \bullet$ sont en coordonnées Wyckoff. . . . .	19
I.3	La maille conventionnelle de la structure des alliages d'Heusler quaternaires $XX'YZ$ . Le site bleu est occupé par $X = \bullet$ , le site rouge par $X' = \bullet$ , le site vert par $Y = \bullet$ et le site violet par $Z = \bullet$ . . . . .	20
I.4	Représentation schématique d'arrangement des moments magnétiques dans un matériaux paramagnétique . . . . .	22
I.5	Représentation schématique d'arrangement des moments magnétiques dans un matériaux ferromagnétique . . . . .	23
I.6	Représentation schématique d'arrangement des moments magnétiques dans un matériaux anti-ferromagnétique . . . . .	23
I.7	Représentation schématique d'arrangement des moments magnétiques dans un matériaux ferrimagnétique . . . . .	24
II.1	Division de la cellule unitaire en sphère atomique et <i>Région Interstitielle</i> . . . . .	34
III.1	La variation de l'énergie total en fonction du nombre de k-points pour le composé <i>IrFeZrAl</i> . . . . .	40
III.2	La variation de l'énergie total en fonction du nombre de k-point pour le composé <i>IrFeZrSi</i> . . . . .	40
III.3	La variation de l'énergie total en fonction du RKmax pour le composé <i>IrFeZrAl</i> . . . . .	41
III.4	La variation de l'énergie total en fonction du RKmax pour le composé <i>IrFeZrSi</i> . . . . .	41
III.5	La variation de l'énergie total en fonction du volume pour le composé <i>IrFeZrAl</i> . . . . .	44
III.6	La variation de l'énergie total en fonction du volume pour le composé <i>IrFeZrSi</i> . . . . .	45
III.7	La structure de bande du composé <i>IrFeZrAl</i> par l'approximation <i>GGA-PBE</i> . . . . .	49
III.8	La structure de bande du composé <i>IrFeZrSi</i> par l'approximation <i>GGA-PBE</i> . . . . .	50
III.9	Les densités des états totales et partielles du composé <i>IrFeZrAl</i> par l'approximation <i>GGA-PBE</i> . . . . .	51
III.10	Les densités des états totales et partielles du composé <i>IrFeZrSi</i> par l'approximation <i>GGA-PBE</i> . . . . .	52

III.11 Les densités des états partielles polarisées en spin du composé *IrFeZrSi* par l'approximation *GGA-PBE* . . . . . 54

III.12 Représentation Schématique d'hybridation au niveau du gap pour le composé Heusler quaternaire *IrFeZrSi*. . . . . 55



---

# Liste des tableaux

I.1	Différents types d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b	18
I.2	Les différentes structures possibles pour les alliages full-Heusler[4]	19
I.3	Schémas de polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C) [16].	21
III.1	Les choix des différents paramètres utilisé dans les calculs pour les composés <i>IrFeZrAl</i> et <i>IrFeZrSi</i> utilisant l'approximation GGA-PBE	42
III.2	Les trois types d'occupations des sites non équivalents des alliages d'Heusler quaternaires <i>IrFeZrZ</i> ( $Z=Al, Si$ ) <i>IrFeZrSi</i> .	42
III.3	Les différentes types de structures d'Heusler quaternaire <i>IrFeZrSi</i> . Les positions des atomes <i>Ir</i> , <i>Fe</i> , <i>Zr</i> et <i>Si</i> sont en coordonnées de Wyckoff.	43
III.4	Le constante de réseau $a$ , le module de compressibilité $B$ et sa dérivée première $B'$ , l'énergie totale $E_{min}$ , l'énergie de cohésion $E_{coh}$ et l'énergie de formation $E_f$ pour <i>IrFeZrAl</i> et <i>IrFeZrSi</i> .	46
III.5	Les constantes élastiques $C_{11}$ , $C_{12}$ et $C_{44}$ en ( $GPa$ ), Module de compression $B$ et de cisaillement $G$ de Young $E$ en $GPa$ , l'anisotropie $A$ , le rapport $B/G$ et le coefficient de Poisson $\nu$ et des composés <i>IrFeZrAl</i> et <i>IrFeZrSi</i> .	48
III.6	Les gaps des bandes minoritaire (Gap) aux paramètres d'équilibre des composés <i>IrFeZrSi</i> et <i>IrFeZrAl</i> et le gap demi-métallique calculés pour le composé <i>IrFeZrSi</i>	50
III.7	Les valeurs calculées du moment magnétique total et les moments magnétiques partiels en $\mu_B$ pour le composé <i>IrFeZrSi</i> .	56





---

# Introduction générale

Depuis la découverte des alliages d'Heusler par le chimiste allemand Friedrich Heusler [1] en 1903, et jusqu'à aujourd'hui, la recherche est toujours active dans ce type des alliages. Les alliages d'Heusler ont attiré une grande attention en raison de leur propriétés importantes dans les applications pratiques telles que la spintronique, le magnétisme, l'optique et la supraconductivité...etc.

De nombreux membres de la famille Heusler ont propriétés différentes allant des semi-conducteurs magnétiques, des spin-gapless semi-conducteurs et des demi-métaux [2] [3] [5] [6]. Récemment, les chercheurs ont un rôle crucial dans l'étude de la demi-métallicité dans les alliages d'Heusler et plus précisément les alliages d'Heusler quaternaires de formule chimique générale  $XX'YZ$  où  $X$ ,  $X'$  et  $Y$  sont des métaux de transition et  $Z$  est un élément *sp*.

L'application de la spintronique possible dans des alliages d'Heusler quaternaires a été soulignée la première fois par Block et al.[2][3] qui ont rapporté une énorme magnétorésistivité négative dans  $Co_2Cr_{0.6}Fe_{0.4}Al$  à température ambiante en présence d'un petit champ externe. En 2009, Dai et al.[4] ont étudié théoriquement et expérimentalement le composé  $CoFeMnSi$ , ils trouvent que un large gap demi-métallique a déclenché l'étude des composés Heusler quaternaires avec une stoechiométrie (1 : 1 : 1 : 1).

Özdoğan et al.[5] ont étudié 60 alliages d'Heusler quaternaires, où tous les composés obéissent à la règle de Slater-Pauling dans les quels, 41 composés se sont des demi-métaux, 8 sont des spin-gapless semi-conducteurs, 2 composés ont des semi-conducteurs magnétiques et 9 sont des semi-conducteurs. En 2022, S.NEPAL et al.[6] ont présenté une investigation de 25 composés d'Heusler quaternaires contient des éléments *3d*, *4d* et *5d*. Parmi ces 25 composés, ils ont identifié 21 composés sont des demi-métaux, 2 composés sont des spin-gapless semi-conducteurs et 2 autres composés sont des semi-conducteurs non magnétiques.

Dans cette étude, nous avons présenté les alliages d'Heusler quaternaires  $IrFeZrAl$  et  $IrFeZrSi$  dans le but de connaître le comportement magnétique, cela se fait en étudiant les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques.

Ce mémoire est structuré autour des trois chapitres avec une introduction générale et une conclusion général. Le premier chapitre concerne des aperçus sur les alliages d'Heusler et leurs applications. Le deuxième chapitre donne une idée générale sur l'ensemble des outils numériques notamment les méthodes basées sur la DFT ainsi que le code calculs Wien2k utilisé dans cette étude. Dans le troisième chapitre, nous discutons les résultats théoriques obtenus des différents propriétés des composés *IrFeZrAl* et *IrFeZrSi*, et nous allons faire une comparaison de nos résultats avec les résultats d'autres travaux expérimentaux et théoriques disponibles en littératures. Nous terminons notre étude par une conclusion générale qui est résumée l'ensemble de nos résultats.



---

## Références

- [1] Heusler, F. (1903). Verhandlungen Dtsch. Phys. Ges, 5, 219.
- [2] Block, T., Felser, C., Jakob, G., Ensling, J., Mühling, B., Gütlich, P., Cava, R. J. (2003). Large negative magnetoresistance effects in  $\text{Co}_2\text{Cr}_0.6\text{Fe}_0.4\text{Al}$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 176(2), 646-651.
- [3] Felser, C., Heitkamp, B., Kronast, F., Schmitz, D., Cramm, S., Dürr, H. A., ... Eberhardt, W. (2003). Investigation of a novel material for magnetoelectronics:  $\text{Co}_2\text{Cr}_0.6\text{Fe}_0.4\text{Al}$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(41), 7019.
- [4] Dai, X., Liu, G., Fecher, G. H., Felser, C., Li, Y., Liu, H. (2009). New quaternary half metallic material  $\text{CoFeMnSi}$ . *Journal of Applied Physics*, 105(7), 07E901.
- [5] Özdoğan, K., Şaşıoğlu, E., Galanakis, I. (2013). Slater-Pauling behavior in  $\text{LiMgPdSn}$ -type multifunctional quaternary Heusler materials: Half-metallicity, spin-gapless and magnetic semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 113(19), 193903.
- [6] Nepal, S., Dhakal, R., Galanakis, I., Winter, S. M., Adhikari, R. P., Kaphle, G. C. (2022). Ab initio study of stable 3 d, 4 d, and 5 d transition-metal-based quaternary Heusler compounds. *Physical Review Materials*, 6(11), 114407.



---

# Les alliages d'Heusler et applications

## I.1 Introduction:

Les alliages d'Heusler reste un objet de recherche et occupe une place intéressante en physique des matériaux en raison de ces diverses propriétés magnétiques et électroniques.

L'objectif de ce chapitre est un rappel des notions importantes sur les alliages d'Heusler et leur types, et en particulier les alliages d'Heusler quaternaire qui est l'axe le plus important de ce travail. De plus, nous allons parler d'une façon générale sur la physique de la spintronique et les matériaux demi-métalliques et aussi les semi-conducteurs. Ensuite, une rappelle sur les différents types se magnétiques. Finalement, une présentations des applications des alliages d'Heusler dans le domaine industrielle.

## I.2 Généralité sur les alliages d'Heusler :

En 1903, *Fritz Heusler* [1] a découvert qu'un alliage avec une formule du type  $Cu_2MnAl$  se comporte comme un matériau ferromagnétique, même si aucun de ses constituants ne soit magnétique . Ensuite, il devient alors une nouvelle classe de matériaux avec le nom "Heusler". après des travaux sur ces composés on peut diviser en quatre classes : Les alliages demi-heusler "*Half-Heusler*", Heusler complet "*Full-Heusler*", les composés d'*Heusler inverse* et *Heusler quaternaires*.

### I.2.1 Les types des alliages d'Heusler et la structure cristalline :

#### I.2.1.1 Alliages demi-Heusler :

Généralement, ils sont dans un rapport stoechiométrique (1 : 1 : 1), ces alliages sont constitués de deux parties, une partie covalente et une partie ionique. Les atomes  $X$  et  $Y$  sont cationiques et  $Z$  peut être considéré comme un équivalent anionique. Les atomes  $X$  et  $Y$  sont des métaux de transition ou des terres rares. L'élément  $Z$  est un élément d'un groupe qui est le plus électronégatif du tableau périodique.[2].

- Structures cristalline des allages demi-Heusler :

Les alliages demi-Heusler se cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique au groupe d'espace  $Fm-3m$  ( $N^{\circ}216$ ), Cette structure se compose de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées entrelacés les uns avec les autres.

Les atomes  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  s'occupent les positions suivantes :  $4a$  (0, 0, 0),  $4b$  (1/2, 1/2, 1/2), et  $4c$  (1/4, 1/4, 1/4) [2].

Trois dispositions différentes de ces structures peuvent être trouvées, qui sont présentées dans le tableau ci-dessous :

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

Arrangement	$4a$	$4b$	$4c$
Type 1	$X$	$Y$	$Z$
Type 2	$Z$	$X$	$Y$
Type 3	$Y$	$Z$	$X$

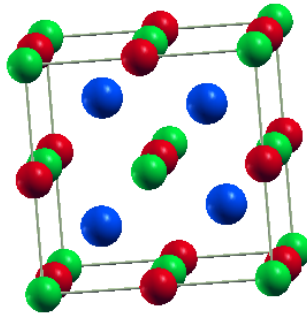


Figure I.1: La maille conventionnelle de la structure des alliages demi-Heusler  $XYZ$ . Le site bleu est occupé par  $4a = \bullet$ , le site rouge par  $4b = \bullet$ , le site vert par  $4c = \bullet$ .

### I.2.1.2 Alliages Full-Heusler :

Le prototype de cette structure régulière est  $Cu_2MnAl$ , cette classe des composés Heusler se caractérise avec sa formule chimique  $X_2YZ$  avec une stœchiométrie (2 : 1 : 1), où que  $X$  et  $Y$  sont des métaux de transitions et  $Z$  est un élément non magnétique du groupe III, IV ou V de tableau périodique, il y a des cas où  $Y$  est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux [3].

#### • Structure cristallines des alliages Full-Heusler :

Cette classe des alliages Heusler se cristallisent dans une structure cubique à faces centrées dans le groupe d'espace  $Fm-3m$  ( $N^{\circ}225$ ). Les atomes  $X$  occupent la position  $8c$  (1/4, 1/4, 1/4), les atomes  $Y$  et les atomes  $Z$  sont situés aux positions  $4a$  (0, 0, 0) et  $4b$  (1/2, 1/2, 1/2), respectivement [3].

Table I.2: Les différentes structures possibles pour les alliages full-Heusler[4]

Formule générale	Occupation des sites	Groupe d'espace
$XX'YZ$	$X, X', Y, Z$	$F - 43m (N^{\circ}216)$
$X_2YZ$	$X = X', Y, Z$	$Fm - 3m (N^{\circ}225)$
$XX'_2Z$	$X, X' = Y, Z$	$F - 43m (N^{\circ}216)$
$X_3Z$	$X, X', Y, Z$	$Fm - 3m (N^{\circ}225)$
$X_2Y_2$	$X, = X' = Y, Z$	$Pm - 3m (N^{\circ}221)$
$X_2X'_2$	$X = X', Y = Z$	$Fd - 3m (N^{\circ}227)$
$X_4$	$X = X' = Y = Z$	$Im - 3m (N^{\circ}229)$

### I.2.1.3 Les alliages d'Heusler inverse :

La formule chimique de des composés d'Heusler inverses est  $(XY)X'Z$ , avec le prototype  $Hg_2CuTi$ . dans cette classe des composés d'Heusler, le numéro atomique de Y est plus élevé que celui de X de la même période une structure dite Heusler inverse.

- **Structure cristalline des alliages d'Heusler inverse :**

Les composés d'Heusler inverse se cristallisent dans la structure cubique à face centrée dans le groupe d'espace  $F-43m (N^{\circ}216)$ . l'atome X occupe le site  $4c(1/4, 1/4, 1/4)$  et l'atome X' occupe le site  $4d(3/4, 3/4, 3/4)$ . Les atomes Y et Z occupent les sites  $4a(0, 0, 0)$  et  $4d(1/2, 1/2, 1/2)$ , respectivement.

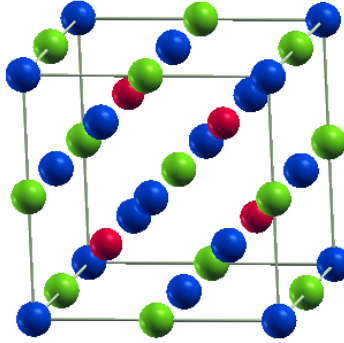


Figure I.2: La structures d'Heusler inverse. Les positions des atomes X= ●, Y= ● et Z= ● sont en coordonnées Wyckoff.

### I.2.1.4 Les alliages d'Heusler quaternaires

Les alliages d'Heusler quaternaires ont une formule chimique générale  $XX'YZ$ , Cette structure présente le prototype  $LiMgPdSn$ . Dans cette classe il y a deux éléments différents X et X'. Ils sont situés dans les positions 4a et 4d, respectivement, Y est placé sur les positions 4b et Z sur les positions 4c.

Les alliages Heusler cristallisent dans des structures cubiques du réseau de Bravais cubique à faces centrées. Dans cette partie de on va donner la structure cristalline de chaque type des composés d'Heusler que ont été présenter au-dessus.

• **Structure cristalline des alliages Heusler quaternaires :**

Ce type des composés d'Heusler quaternaires a le réseau cubique à face centré comme les autres types des composés d'Heusler se cristallisent dans le groupe d'espace  $F-43m$  ( $N^{\circ}216$ ). Dans cette optique, les deux éléments différents  $X$  et  $X'$  situent dans les positions  $4a$  et  $4d$ , respectivement,  $Y$  est placé sur les positions  $4b$  et  $Z$  sur les positions  $4c$  comme illustrer la figure I.3.

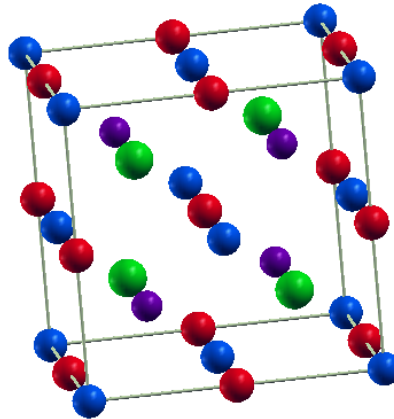


Figure I.3: La maille conventionnelle de la structure des alliages d'Heusler quaternaires  $XX'YZ$ . Le site bleu est occupé par  $X = \bullet$ , le site rouge par  $X' = \bullet$ , le site vert par  $Y = \bullet$  et le site violet par  $Z = \bullet$ .

### I.3 La physique de la spintronique :

La spintronique, ou électronique de spin, est née en 1988 lorsque la magnétorésistance géante a été découverte par une équipe composée d'Albert Fert [5] de France et de *Peter Grunberg* [6] d'Allemagne. La spintronique fait désormais partie intégrante du domaine du stockage de l'information. Ce travail va parler brièvement à propos cette technologie et l'étude des matériaux qui potentiellement efficace au applications des spintroniques.

#### I.3.1 La spintronique :

Le concept général de la spintronique consiste à placer des matériaux ferromagnétiques sur le chemin des électrons et à exploiter l'effet du spin sur la mobilité des électrons au sein de ces matériaux.

Cet effet a été suggéré pour la première fois par Mott en 1936, puis prouvé expérimentalement et expliqué théoriquement à la fin des années 1970 [7] [8]. En général, les phénomènes de spintronique ne se produisent qu'à des longueurs d'échelle caractéristiques. Par exemple, l'épaisseur de la couche doit être inférieure à la longueur moyenne du trajet des électrons.

#### I.3.2 La magnétorésistance géante GMR :

La magnétorésistance géante (GMR) est un effet quantique observé dans les structures à couches minces constituées de couches alternées ferromagnétiques et non magnétiques. Cela se traduit par la grande variation de résistance de ces empilements sous l'action d'un champ magnétique. En supposant que les deux couches ferromagnétiques adjacentes présentent des aimantations

antiparallèles à champ magnétique nul, sous l'action d'un champ magnétique extérieur les aimantations respectives des deux couches s'alignent et la résistance de l'empilement diminue et devient constante [13].

### I.3.3 La magnétorésistance tunnel TMR :

Atteindre des densités d'intégration toujours plus élevées dans des dispositifs magnétorésistifs géants nécessite à la fois de réduire la taille de ces dispositifs par nanostructuration et d'augmenter leur résistance électrique. Cependant, cette dernière est limitée par la présence d'une couche métallique entre les deux couches ferromagnétiques. Ce problème peut être résolu en insérant une couche isolante (ou semi-conductrice) amagnétique entre les deux couches ferromagnétiques. Dans ce type d'empilement, une très fine couche isolante ou semi-conductrice fait office de barrière, permettant le transport des électrons par effet tunnel. Une jonction tunnel magnétique est alors obtenue et la magnétorésistance observée est appelée magnétorésistance tunnel (TMR)[17].

## I.4 Les matériaux demi-métalliques :

### I.4.1 Définition d'un demi métal :

L'hybridation de semi-conducteurs ou d'isolants avec des métaux est à l'origine du terme semi-métal. Le terme semi-métal a été utilisé pour la première fois par Groot au début des années 1980 pour caractériser la structure de bande des alliages Heusler [3]. Les semi-métaux de Groot sont des matériaux dans lesquels il n'y a qu'une seule direction de spin des électrons de conduction et un écart de niveau de Fermi dans la deuxième direction de spin. En d'autres termes, les matériaux semi-métalliques ont une polarisation de spin de 100% car seuls les électrons de spin-up ou spin-down contribuent à la conduction (Fig. I.3).

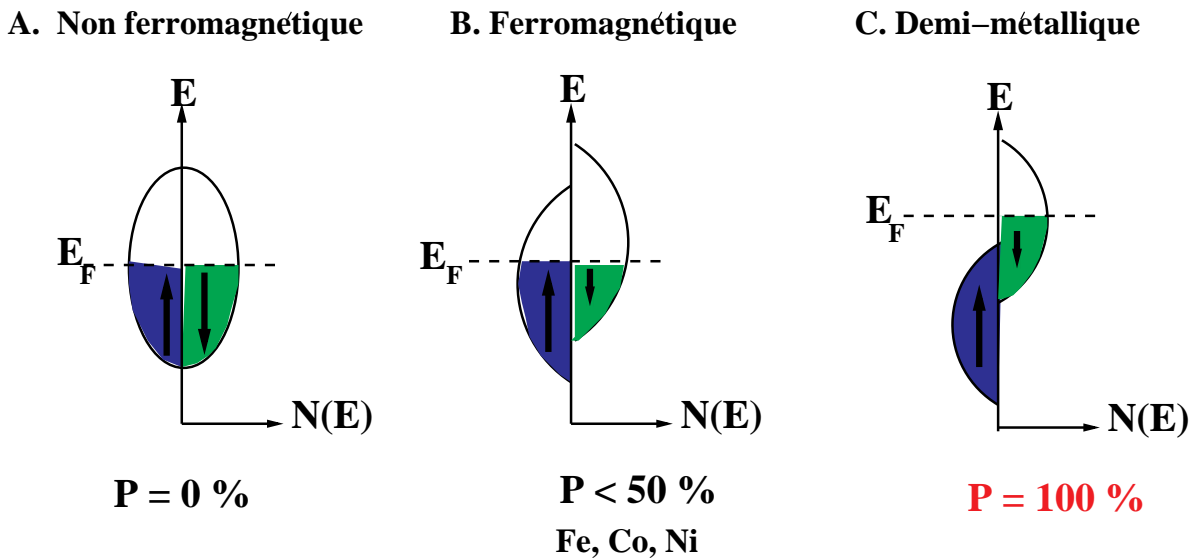


Figure I.3: Schémas de polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C) [16].

## I.5 Les semi-conducteurs :

Semi-conducteur ternaire avec stoechiométrie (01 :01:01) est étroitement lié aux semi-conducteurs binaires tels que le silicium et le GaAs. Les matériaux ternaires peuvent être dérivés de réseaux composés de systèmes binaires en ajoutant des atomes aux espaces vides du réseau. Par conséquent, ces composés sont appelés "structures tétraédriques remplies". Si des métaux de transition sont présents dans le matériau, ils sont considérés comme des composés demi-Heusler. Notre travail va étudier le comportement des semi-conducteurs dans le cas composés d'Heusler quaternaires.

## I.6 Les formes de magnétisme :

Les propriétés magnétiques d'un matériau sont déterminées par les moments magnétiques individuels  $m_i$  des atomes qui composent le matériau et par l'orientation et le comportement de tous ces moments  $m_i$  dans le matériau. Sur la base de ces deux critères, les matériaux sont souvent classés dans les catégories suivantes :

### I.6.1 Diamagnétisme :

Lorsqu'un champ magnétique  $H$  est appliqué, les électrons dans la matière ont un mouvement supplémentaire (le mouvement des particules chargées dans le champ magnétique) qui diffère de leur mouvement naturel dans la matière. Ce mouvement produit un moment magnétique minimum induit par le champ magnétique qui s'oppose au champ magnétique  $H$  et ce phénomène est appelé diamagnétisme.

### I.6.2 Paramagnétisme :

Dans les matériaux paramagnétiques, les atomes ont un moment magnétique permanent  $m_i$ . Ces moments s'alignent de manière aléatoire de telle sorte que l'aimantation  $M$  est nulle en l'absence d'un champ magnétique appliqué  $H$  (Fig. I.4). Cela est dû au fait que lorsqu'un champ magnétique externe  $H$  est appliqué, les moments individuels  $m_i$  de chaque atome s'alignent le long de  $H$ , résultant en une aimantation non nulle  $M$  orientée le long du champ magnétique appliqué  $H$ .

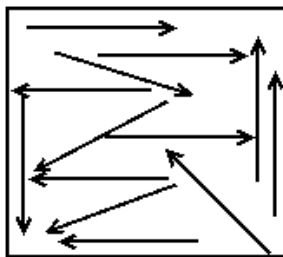


Figure I.4: Représentation schématique d'arrangement des moments magnétiques dans un matériau paramagnétique

### I.6.3 Ferromagnétisme :

Les atomes dans les ferromagnétiques ont des moments magnétiques comme dans le paramagnétisme, mais ces moments magnétiques s'alignent parallèlement même en l'absence de champ magnétique externe, contrairement au paramagnétisme (Fig. I.5). Cet alignement parallèle des moments produit une aimantation  $M$  appelée aimantation spontanée.

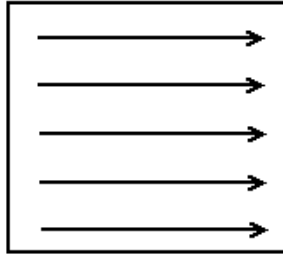


Figure I.5: Représentation schématique d'arrangement des moments magnétiques dans un matériaux ferromagnétique

### I.6.4 Anti-ferromagnétisme:

Les moments magnétiques adjacents d'un antiferromagnétique sont antiparallèles (Fig. I.6). D'autre part, les coefficients de moment sont identiques et antiparallèles, de sorte que la somme du moment et de l'aimantation est nulle. Les forces d'échange impliquées dans l'alignement antiparallèle des moments dans les matériaux antiferromagnétiques sont de même nature que les forces d'échange impliquées dans l'alignement parallèle des moments dans les matériaux ferromagnétique.

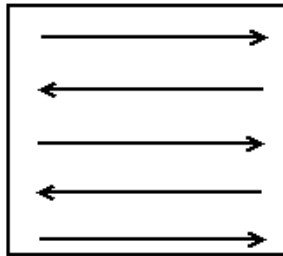


Figure I.6: Représentation schématique d'arrangement des moments magnétiques dans un matériaux anti-ferromagnétique

### I.6.5 Ferrimagnétisme:

Le ferrimagnétisme est un cas particulier d'antiferromagnétisme. Un ferrimagnétique est un corps dont les moments magnétiques sont antiparallèles (Fig. I.7), mais les coefficients des moments sont inégaux, de sorte que l'aimantation spontanée se produit à une température  $T$  inférieure à la température critique  $T_N$ .

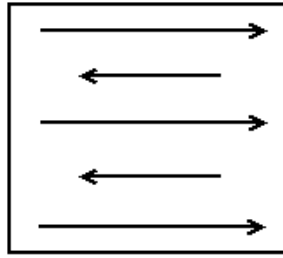


Figure I.7: Représentation schématique d'arrangement des moments magnétiques dans un matériaux ferrimagnétique

## I.7 Applications des alliages d'Heusler :

Les alliages d'Heusler ont reçu un grand intérêt qui s'explique par les différentes propriétés qui sont bien adaptées pour des applications des dispositifs.[14]

-Parmi les utilisation de ces alliages , elles sont peut comporte comme des demi-métaux et c'est ce qui le rend des candidats pour les électrodes dans des Jonctions Tunnel Magnétiques [14].

Une autre caractéristique à noter est la possibilité de changer de forme dans les champs avec certains alliages Heusler appliqués. Le réseau cristallin se déforme sous l'action d'un champ magnétique, et lorsque le champ magnétique est supprimé, l'alliage reprend sa forme d'origine. Cette caractéristique, appelée mémoire de forme magnétique, a été largement étudiée dans les alliages  $Ni_2MnGa$ , qui peuvent atteindre des déformations allant jusqu'à  $9^\circ$  à des champs magnétiques relativement faibles [14].

Ces dernières années, la spintronique et l'électronique de spin sont devenues incontournables dans le domaine du stockage de l'information. Il s'agit d'une nouvelle technologie qui utilise le spin des électrons, comme exemple le phénomène de courant polarisé en spin.

L'idée principale de la spintronique est de permettre aux courants d'électrons de circuler à travers des couches ultra-minces de matériaux ferromagnétiques.

Matériaux magnétiques conventionnels utilisés depuis longtemps Une variété d'applications presque omniprésentes telles que les compas magnétiques et les capteurs magnétiques. Ces dernières années, une nouvelle classe de matériaux magnétiques a émergé sur la base de la création et de la manipulation microscopiques de la polarisation de spin électronique dans des structures à couches minces magnétiques multicouches. [11].

En dehors de la spintronique, les entreprises sont très intéressées par l'intégration Matériaux Half-Heusler pour éléments thermoélectriques.Comme exemple les matériaux à base de  $TiNiSn$  sont l'un des candidats les plus prometteurs pour les applications thermoélectriques de type n car ils sont constitués d'éléments non toxiques et sont faciles à fabriquer et à traiter [12].



---

## Références

- [1] Heusler, F. (1903). Verhandlungen Dtsch. Phys. Ges, 5, 219.
- [2] Djaafri, T., Djaafri, A., Elias, A., Murtaza, G., Khenata, R., Ahmed, R., ... Rached, D. (2014). Investigations of the half-metallic behavior and the magnetic and thermodynamic properties of half-Heusler CoMnTe and RuMnTe compounds: A first-principles study. Chinese Physics B, 23(8), 087103.
- [3] Trudel, S., Gaier, O., Hamrle, J., Hillebrands, B. (2010). Magnetic anisotropy, exchange and damping in cobalt-based full-Heusler compounds: an experimental review. Journal of Physics D: Applied Physics, 43(19), 193001.
- [4] Graf, T., Casper, F., Winterlik, J., Balke, B., Fecher, G. H., Felser, C. (2009). Crystal structure of new Heusler compounds. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 635(6-7), 976-981.
- [5] Baibich, M. N., Broto, J. M., Fert, A., Van Dau, F. N., Petroff, F., Etienne, P., ... Chazelas, J. (1988). Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices. Physical review letters, 61(21), 2472.
- [6] Binasch, G., Grünberg, P., Saurenbach, F., Zinn, W. (1989). Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. Physical review B, 39(7), 4828.
- [7] Julliere, M. (1975). Tunneling between ferromagnetic films. Physics letters A, 54(3), 225-226.
- [8] Johnson, M., Silsbee, R. H. (1985). Interfacial charge-spin coupling: Injection and detection of spin magnetization in metals. Physical review letters, 55(17), 1790.
- [9] Ahmed, A. (2016). Calcul ab-initio des Propriétés Physiques des Matériaux Demi-Métalliques (Doctoral dissertation, Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologi).
- [10] Nepal, S., Dhakal, R., Galanakis, I., Winter, S. M., Adhikari, R. P., Kaphle, G. C. (2022). Ab initio study of stable 3 d, 4 d, and 5 d transition-metal-based quaternary Heusler compounds. Physical Review Materials, 6(11), 114407.

- [11] Parkin, S., Jiang, X., Kaiser, C., Panchula, A., Roche, K., Samant, M. (2003). Magnetically engineered spintronic sensors and memory. *Proceedings of the IEEE*, 91(5), 661-680.
- [12] HAMRI, B. (2016). Investigation théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages heusler  $Ti_2VZ$  ( $Z = Ge, Sn, Pb$ ) (Doctoral dissertation).
- [13] F. FAID, « Contribution à l'étude des alliages Heusler à base de Vanadium par les méthodes de premier principe », 2017.
- [14] MORSLI, A. (2021). Contribution à l'étude théorique des alliages Heusler à base des matériaux lourds (Doctoral dissertation).

---

# La méthode de calcul et le code Wien2k

## II.1 Introduction :

L'étude des propriétés physiques et chimiques des matériaux dépend principalement de la détermination de leur structure cristalline. Mais le problème auquel nous sommes confrontés est de résoudre l'équation de Schrödinger pour chaque substance, en particulier ce qu'on appelle le problème à N corps.

Depuis les années vingt de dernier siècle, de nombreuses méthodes et approximations ont été développées pour résoudre ce problème, y compris des méthodes de premier principe. Là où cette dernière s'appuie sur la mécanique quantique pour résoudre l'équation de Schrödinger, en utilisant plusieurs approximations dans le but de simplifier l'équation. Dans ce chapitre, nous présenterons une série d'approximations et de méthodes qui ont été développées pour atteindre la théorie de la fonctionnelle de la densité dans sa forme actuelle, ainsi que les approximations sur lesquelles s'appuie la DFT [1] dans l'étude du corps solide pour atteindre ses propriétés physiques, et nous utiliserons le code Wien2k [3] pour cela.

## II.2 Equation de Schrodinger :

Pour un système physique contenant des électrons et des noyaux en interaction coulombienne, la description quantique non-relativiste de ce système est basée sur l'équation de Schrödinger stationnaire donnée par [2] par l'expression suivante :

$$H\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = E\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad (\text{II.1})$$

Tell que :

E : Energie totale du cristal

$\Psi$  : La fonction d'onde de toutes les coordonnées.

$R_I = R_1, R_2, \dots, R_N$  représente l'ensemble des coordonnées des noyaux.

$r_i = r_1, r_2, \dots, r_N$  représente l'ensemble des coordonnées des électrons.

$H$  est l'Hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie tel que :

$$H = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \quad (\text{II.2})$$

Tell que :

$T_e$  : l'énergie cinétique des électrons.

$T_N$  : l'énergie cinétique des noyaux.

$V_{e-e}$  : Interaction répulsive (électron – électron).

$V_{e-N}$  : Interaction attractive (électron – noyau).

$V_{N-N}$  : Interaction répulsive (noyau – noyau).

La résolution de l'équation de Schrödinger est impossible pour les solides (nombre de particules est trop élevé), donc il faut faire des approximations afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée.

### II.3 Approximation adiabatique de Born Oppenheimer :

D'après Born et Oppenheimer [3], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est plus grande à celle des électrons. Alors les électrons se déplacent donc plus rapide que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_N$  des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux ( $V_{N-N}$ ) devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. Le nouvel Hamiltonien électronique issu de l'approximation de Born-Oppenheimer s'écrit comme suit:

$$H = T_e + V_{e-e} + V_{N-e} \quad (\text{II.3})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation adiabatique, peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Psi_n(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}) \quad (\text{II.4})$$

Où,

$\Psi_n$  : est la fonction d'onde nucléaire.

$\Psi_e$  : est la fonction d'onde électronique.

Le résultat de l'approximation de Born-Oppenheimer est un système composé de plusieurs électrons interdépendants, c'est-à-dire d'électrons en interaction qui mène à un problème à plusieurs corps ; un problème qui est impossible à résoudre. Donc on a besoin d'autres approximations supplémentaires.

## II.4 Approximation de Hartree :

La complexité de résoudre l'équation II.4, nous oblige à passer par d'autres approximation pour résoudre ce problème. En 1928 Douglas Hartree [4] fut le premier à proposer une approximation qui consiste à remplacer un système réel composé d'électrons en interaction par un système fictif composé d'électrons indépendants plongés dans un potentiel effectif. Ce dernier est pris comme le potentiel moyen crée par les  $(N - 1)$  électrons sur un électron quelconque et qui est un potentiel approximatif.

$$\Psi[(\vec{R}_I), (\vec{r}_i)] = \prod_{i=1}^n \Psi(\vec{r}_i) \quad (\text{II.5})$$

La fonction d'onde représentée par l'équation II.5 dans l'approximation de Hartree n'est pas encore complète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli (parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques). Pour améliorer cette approximation, Fock a proposé d'appliquer le principe une autre approximation dite Hartree-Fock [5].

## II.5 Approximation de Hartree-Fock :

En 1930, Vladimir Fock [6], a proposé d'exprimer la fonction d'onde multi-électronique dans le cas d'un système à N électrons sous forme d'un déterminant de Slater [7]:

$$\Psi(r_1) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \Psi_N(\vec{r}_1) \\ \Psi_1(\vec{r}_2) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \Psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(\vec{r}_N) & \Psi_2(\vec{r}_N) & \cdots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{pmatrix} \quad (\text{II.6})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ : le facteur de normalisation du déterminant, N étant le nombre d'électrons.

Le système d'équation II.6 se résout de manière auto cohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde. Bien que l'approche de Hartree-Fock permet de respecter le principe de Pauli, elle introduit l'effet d'échange, cependant elle ne prend pas en considération l'effet de corrélation électronique du système et rendre le calcul très lourd de point de vue numérique. Pour remonter c'est difficultés il faut donc continuer avec un autre cadre théorique, ils seront repris dans la théorie de la densité fonctionnelle (Density Functional Theory) [8] numériquement moins couteuse et plus efficaces que nous exposerons ci-dessous.

## II.6 La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT :

Pour résoudre l'équation de Schrödinger avec  $N$  électrons, on doit utiliser des méthodes approximatives qui permettent de reproduire plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations. Il existe une théorie plus moderne, probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) permettant d'obtenir la densité électronique  $\rho$ . Cette méthode est basée sur le postulat proposé par Tomas [9] et Fermi [10] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Avec la publication des deux articles de Hohenberg et Kohn en 1964 [11] et de Kohn et Sham en 1965 [12] qui fondèrent les bases de cette théorie. La DFT s'est donnée pour le but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité fixée d'électrons, en interaction avec les noyaux ponctuels.

### II.6.1 Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn :

La théorie de la fonctionnelle de densité se base sur les deux théorèmes énoncés par Hohenberg et Kohn en 1964 [11].

#### II.6.1.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Hohenberg et Kohn (1964) ont prouvé que puisque la densité électronique fixe le nombre d'électron  $N$  donc le potentiel externe  $V_{ext}$  ainsi que toutes les propriétés de l'état fondamentales du système comme l'énergie cinétique  $T$ , l'énergie potentiel  $V$  et l'énergie total  $E$ , sont une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ .

$$E[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.7})$$

$$E[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.8})$$

$F_{HK}$ : C'est la fonction Hohenberg-Kohn et est définie comme une fonction unique pour tout système à plusieurs électrons et peut être écrite sous la forme suivante :

$$F_{HK} = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.9})$$

#### II.6.1.2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Pour un potentiel  $V_{ext}$  particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle ; la densité  $\rho$  qui lui est associée correspond à la densité exacte  $\rho_0$  de l'état fondamental.

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.10})$$

### II.6.2 Les équations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham [12], ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise, une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif. Constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs particules. Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. D'après Kohn et Sham la résolution de l'équation de Schrödinger pour une seule particule s'écrit comme suit :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_i)\right]\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Psi_i \quad (\text{II.11})$$

D'où :

$$V_{eff}(\vec{r}_i) = V_H[\rho(\vec{r})] + V_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.12})$$

$\rho(\vec{r})$ : La densité de l'état fondamentale d'un système à N électrons et donné par :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \varphi_i(\vec{r}) * \varphi_i(r) \quad (\text{II.13})$$

$\varphi_i$  : Les états d'une seule particule.

Le potentiel de Hartree :

$$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{II.14})$$

L'équation de Schrödinger d'une seule particule ou le potentiel externe, potentiel d'échange corrélation, et le potentiel de Hartree a été remplacé par le potentiel effectif défini en  $V_{eff}(\vec{r}_i)$ . Les fonctions d'ondes alors obtenues n'ont pas de signification physique. Le problème de départ revient donc à la résolution de N équations de ce type. Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  et pour cela, on est obligé de passer par d'autre approximation [12].

### II.6.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation :

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories :

- **L'effet d'échange :**

encore appelé corrélation de fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au

même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de Hartree-Fock [5] le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde  $\Psi$ .

• **La corrélation de coulomb :**

est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en  $\frac{1}{r-r'}$ . Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du Spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

• **La correction de self interaction :**

le troisième effet provient du fait que les Fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes, et doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons. L'approche de Kohn-Sham [12] impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde. Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

## II.6.4 L'Approximation de la Densité Locale (LDA) :

Pour approximer la fonctionnelle de la densité  $E_{XC}[\rho(r)]$ . Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [13] ; qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] dr^3 \quad (\text{II.15})$$

$\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]$  : est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité  $\rho$  que l'on connaît sa forme.

$$V_{XC}^{LDA} = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{[\rho(r)]} = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.16})$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'approximation de la densité de spin locale (LSDA : Local spin Density Approximation) ou l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{XC}$  devient une fonctionnelle des deux densités de spin up et down :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] dr^3 \quad (\text{II.17})$$

## II.6.5 L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Le premier essai au-delà de la LDA était la suggestion d'exploiter non seulement les résultats de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  en un point donné  $\vec{r}$ , mais également maître en résultats compte

les informations sur son gradient  $\vec{\nabla}_\rho$  afin de tenir en considération la non-homogénéité de la densité. Cette proposition est dite approximation du gradient généralisé : *GGA*[5]. En fait, elle est élaborée en raison d'apporter des améliorations au terme d'échange et de corrélation de la *LDA*. De façon générale, la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation de *GGA* s'exprime :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.18})$$

La fonctionnelle II.13 a subi plusieurs corrections résultant de plusieurs recherches, les plus connus sont celle de *Becke* (notées *B86*) et *Perdew* (*P86*) [16], la *PBE96* de *Perdew-Burke-Ernzerhof* [5], et *Perdew* avec *Wang* (*PW86* et *PW91*) [17]. Pratiquement, les termes d'échange et de corrélation sont traités séparément comme étant dans la *LDA* :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \vec{\nabla} \rho] = E_{XC}^{GGA}[\rho, \vec{\nabla} \rho] + E_{XC}^{GGA}[\rho, \vec{\nabla} \rho] \quad (\text{II.19})$$

méthode que la *LDA* en ajoutant un facteur d'amélioration lié explicitement au gradient, et le deuxième terme est le terme de corrélation, il est aussi possible de déterminer.

## II.7 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (*FP-LAPW*) :

Il existe plusieurs méthodes de calcul de la structure électronique, ou leurs spécificités respectives se montrent dans la représentation du potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham [12].

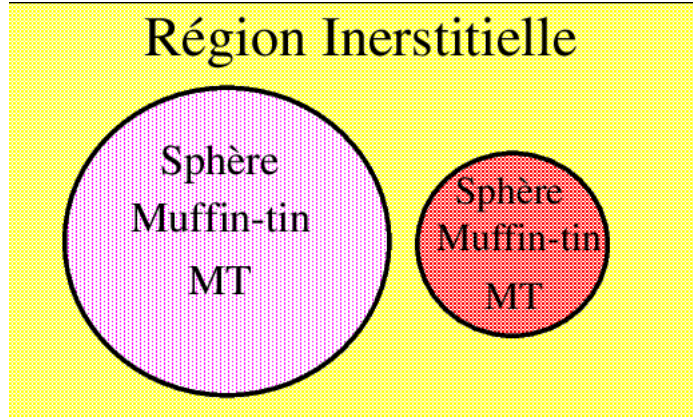
Parmi les méthodes ab-initio la méthode *FP-LAPW* (*Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves*) qui présente une grande précision [18], cette dernière a subi une amélioration élaboré par Andersen [19] et trouve ses origines dans les travaux de Slater [7] par la méthode des ondes planes augmentées *APW*.

### II.7.1 La Méthode *APW* :

En 1937 Slater expose la méthode *APW* (*Augmented Plane Wave*) dans son article [7]. Il a introduit des ondes planes augmentées (*APW*) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham. Dans la Figure II.1 de l'*APW*, Slater considère que l'espace est divisé en deux régions :

- La première est la région de cœur au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «*Muffin-Tin*» (*MT*) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère *MT* de rayon  $R_\alpha$ . les solutions de l'équation de Schrödinger dans cette zone sont radiales.

- Le deuxième décrit la région entre les atomes (interstitielle) avec l'expansion de base d'ondes planes. La solution est une onde plane pour un potentiel constant.


 Figure II.1: Division de la cellule unitaire en sphère atomique et *Région Interstitielle*

### II.7.2 Méthode linéaire des ondes planes augmentées (*LAPW*) :

La méthode *LAPW* (*Linearized augmented plane wave*), développée par Andersen[19], [20] est une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (*APW*) dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continués par adaptation à la fonction radiale et sa dérivée. En citant quelques privilèges de la méthode *LAPW* par rapport à la méthode *APW*, on note :

- Dans la méthode *LAPW*, les énergies des bandes au point  $k$  sont obtenues avec une seule diagonalisation ce qui réduit le temps de calcul. Alors que dans la méthode *APW*, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- La convergence est devenue plus rapide dans *LAPW* en comparaison avec la méthode *APW*.

### II.7.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (*FP-LAPW*) :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW*) [21] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom Full-Potentiel. Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} & : \vec{r} > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} V_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & : \vec{r} < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.20})$$

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int d^3r e_x^{unif}(\rho(\vec{r})) F_{XC}(s(\vec{r})) \quad (\text{II.21})$$

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{k}} \rho_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} & : \vec{r} > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & : \vec{r} < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.22})$$

## II.8 Le code Wien2k:

Le code Wien2k utilise la méthode LAPW (méthode de calcul de structure électronique des solides qui est basé sur la DFT) , OÙ est le code Wien2k une application de la méthode FP-LAPW, ce programme qui est développé par Blaha et Schwarz et Luiz [3].Le code Wien2k se compose de plusieurs programmes indépendants reliés entre eux par le C-SHELL SCRIPT.La procédure de calcul comprend trois étapes :

### II.8.1 Initialisation :

La détermination des propriétés d'un matériau nécessite la connaissance d'informations préalables, et ces informations se trouvent dans le fichier case.struct. Cela inclut la structure cristalline, les rayons muffin-tin et les opérations de symétries. Cette étape est considérée comme la préparation de du cycle SCF. La série des programmes suivantes a généré les éléments précédents :

**NN:** Voici un programme qui donne la distance entre les voisins les plus proches pour aider à déterminer le rayon atomique d'une sphère. Le nom du fichier de sortie pour cette routine est "case.outputnn".

**LSTART:**Un programme qui génère les densités atomiques et la méthode de traitement des différents orbitales dans le calcul de la structure de bande , comme les états du cœur avec ou sans les orbitales locales.

**SYMMETRY:**Il génère les opérations de symétrie du groupe d'espace de la structure, et détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, et également les matrices des opérations de rotation Correspondantes.

**KGEN:** Il génère une maille k dans la Brillouin.

**DTART:** Générez la densité de départ pour les cycles SCF en superposant les densités atomiques générées par LSTART.

### II.8.2 Calcul auto-cohérente (SCF) :

Le cycle SCF consiste les étapes suivantes :

**LAPW0:**Il généré le potentiel à travers de la densité.

**LAPW1:** Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2:** Calcul les densités de valence.

**LCORE:**Calcul des densités et les états du cœur.

**MIXER:**La mélange de la densité d'entrée et de sortie.

### II.8.3 Calcul de propriétés :

Propriétés déterminantes :

Après avoir terminé les calculs auto-cohérents, les propriétés de l'état fondamental (densité de charge, propriétés électroniques, etc.) sont déterminées.

**OPTIMISE:** Il détermine l'énergie totale en fonction de la volume qui utilise à calculer le module de compressibilité, sa dérivée et le paramètre de réseau.

**TETRA:** Calcul de densité d'états totale et partielle, et également les densités atomiques qui générées dan LSTART.

**SPAGHETTI:** Il calcul la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW.

**OPTIC:** Calcul des propriétés optiques.

**XSPEC:** Il calcul les structures des spectres d'émission et d'absorption des rayon X.



---

## Références

- [1] Parr, R. G. (1983). Density functional theory. *Annual Review of Physical Chemistry*, 34(1), 631-656.
- [2] Kyle, R. A., Shampo, M. A. (1990, June). Erwin Schrödinger—Physicist. In *Mayo Clinic Proceedings* (Vol. 65, No. 6, p. 818). Elsevier.
- [3] Born, M., Oppenheimer, J. R. (1927). *Ann. Phys.*
- [4] D. R. Hartree, « The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part II. Some results and discussion », 1928, vol. 24, no 1, p. 111-132.
- [5] P. Lykos et G. Pratt, « Discussion on the Hartree-Fock approximation », *Reviews of Modern Physics*, vol. 35, no 3, p. 496, 1963.
- [6] V. Fock, « „Selfconsistent field “mit Austausch für Natrium », *Zeitschrift für Physik*, vol. 62, no 11, p. 795-805, 1930.
- [7] Slater, J. C. (1937). Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, 51(10), 846.
- [8] D. S. Sholl et J. A. Steckel, *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley Sons, 2011.
- [9] L. Thomas, « A transformation of a formula of Sommerfeld », 1930, vol. 26, no 2, p. 123-126.
- [10] E. Fermi, « Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente », *Zeitschrift für Physik*, vol. 48, no 1, p. 73-79, 1928.
- [11] Hohenberg, P., Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- [12] Kohn, W., Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.

- [13] J. P. Perdew, « In Electronic Structure of Solids' 91; Ziesche, P.; Eschrig, H., Eds ». Akademie Verlag: Berlin, 1991.
- [14] Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. (1998). Perdew, burke, and ernzerhof reply. Physical Review Letters, 80(4), 891.
- [15] Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. Physical review letters, 77(18), 3865.
- [16] A. D. Becke, « Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior », Physical review A, vol. 38, no 6, p. 3098, 1988.
- [17] Théorie de la fonctionnelle de la densité B. Lee, « Causal relations among stock returns, interest rates, real activity, and inflation », The Journal of Finance, vol. 47, no 4, p. 1591-1603, 1992.
- [18] O. Bouty, « Energie d'interaction d'échange à grande distance internucléaire dans une molécule diatomique », 1994
- [19] O. K. Andersen, « Linear methods in band theory », Physical Review B, vol. 12, no 8, p.3060, 1975.
- [20] K. Schwarz, « DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k », Journal of Solid State Chemistry, vol. 176, no 2, p. 319-328, 2003.
- [21] D. Hamann, « Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials », Physical Review Letters, vol. 42, no 10, p. 662, 1979.
- [22] Koller, D., Tran, F., Blaha, P. (2012). Improving the modified Becke-Johnson exchange potential. Physical Review B, 85(15), 155109.
- [23] Blaha, P., Schwarz, K., Sorantin, P., Trickey, S. B. (1990). Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. Computer physics communications, 59(2), 399-415.
- [24] Sjöstedt, E., Nordström, L., Singh, D. J. (2000). An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. Solid state communications, 114(1), 15-20.
- [25] Yu, R., Singh, D., Krakauer, H. (1991). All-electron and pseudopotential force calculations using the linearized-augmented-plane-wave method. Physical Review B, 43(8), 6411.
- [26] Blaha, P., Schwarz, K., Luiz, J. Computer code WIEN97, A FLAPW Package, 1999. ISBN-3-9501013-04.

---

# Résultats et discussions

## III.1 Introduction :

Dans ce chapitre , nous allons présenter les paramètres utilisés dans nos calculs après l'étude de convergence, et nous allons discuter les résultats obtenus y compris les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des composés d'Heusler quaternaire  $IrFeZrAl$  et  $IrFeZrSi$ , qui sont cristallisés dans la phase cubique dans le groupe d'espace  $F - 43m (N^{\circ}216)$ . Les calculs sont basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1] et en utilisant le code Wien2k qui utilise la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)[2].

## III.2 Teste de convergence :

Avant de faire toute étude, les paramètres numériques doivent d'abord être améliorés et fixés afin de réduire l'erreur et d'augmenter la précision des résultats. Dans cette étude, nous avons d'abord optimisé les paramètres de calcul utilisés par le code Wien2k notamment pour les deux composés  $IrFeZrAl$  et  $IrFeZrSi$ . Nous avons calculé l'énergie totale avec le changement de valeur de 200 à 4000 avec un pas estimé de 200 et cela a été fait avec fixation de la valeur de  $R_{MT} * K_{max}$  à 9 pour les deux composés. Les figures [III.1](#),[III.2](#),[III.3](#) et [III.4](#).

La deuxième étape consistait également à calculer l'énergie totale, mais cette fois, le changement s'est produit dans des valeurs de  $R_{MT}K_{max}$  de 6 à 9 avec un pas de 0.5, et d'une valeur fixe de k-points,1000 pour  $IrFeZrAl$  et 2000 pour  $IrFeZrSi$ , comme indiqué dans les deux figures [III.3](#) et [III.4](#) pour les deux composés.

## III.3 Détails de calculs :

Dans notre travail, nous avons utilisé le code Wien2k [3] qui base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et utilise la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [4] . Nous avons utilisé l'approximation du utilisé l'approximation de gradient généralisé développé par Perdew-Burk-Eenzerhof (GGA-PBE) [5] pour étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques, magnétiques et thermoélectriques des composé  $IrFeZrAl$  et  $IrFeZrSi$ .

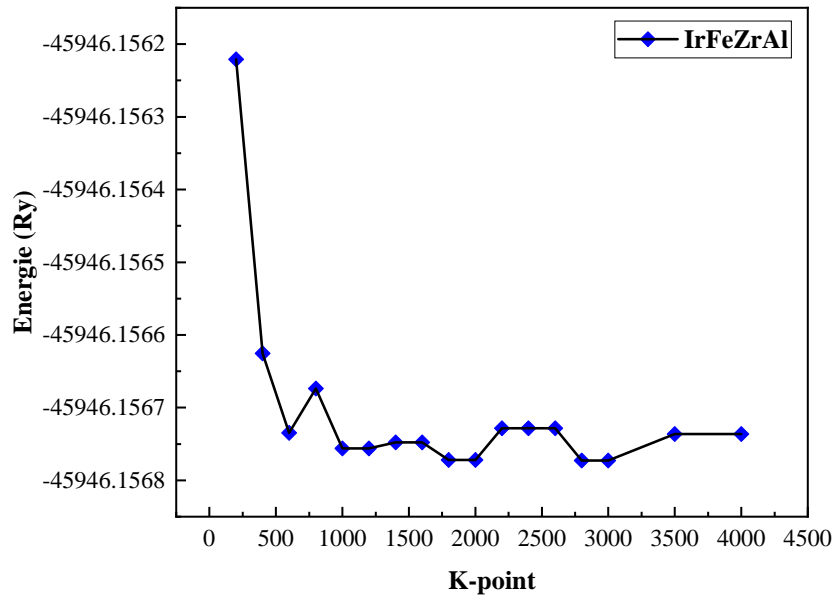


Figure III.1: La variation de l'énergie total en fonction du nombre de k-points pour le composé *IrFeZrAl*

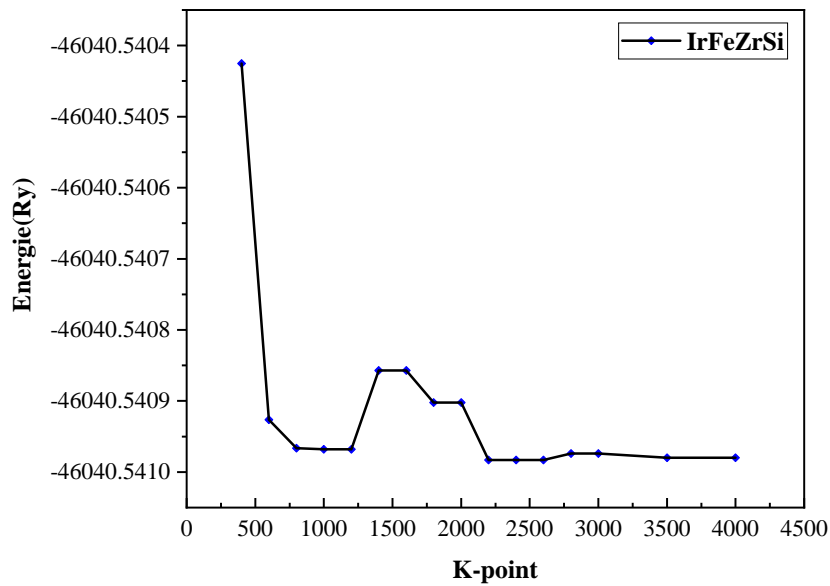


Figure III.2: La variation de l'énergie total en fonction du nombre de k-point pour le composé *IrFeZrSi*

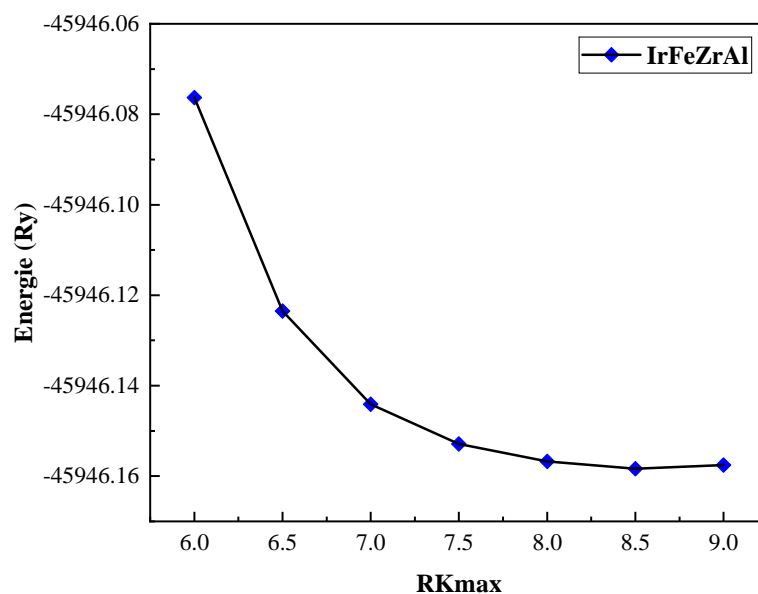


Figure III.3: La variation de l'énergie total en fonction du RKmax pour le composé *IrFeZrAl*

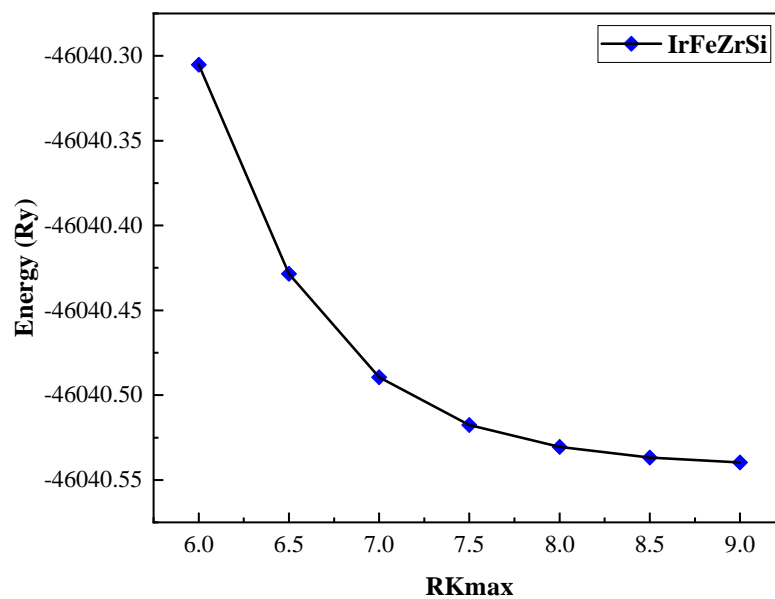


Figure III.4: La variation de l'énergie total en fonction du RKmax pour le composé *IrFeZrSi*

Après avoir fait le test de convergence qui est indiqué par la suite, pour prendre des bonne critères, les paramètres de calculs et les critères de convergences telle que les configurations

électroniques des atomes des composés  $IrFeZrZ$  ( $Z=Al, Si$ ), les rayon muffin-tin,  $R_{MT} * K_{max}$  (RMT c'est le plus petit rayon des sphères muffin-tin et  $K_{max}$  représente le plus grand vecteur d'onde dans l'extension des ondes planes d'écrivant la région interstitielle). L'énergie de est avec une précision de  $10^{-4} Ry$ ,  $l_{max} = 10$  (La valeur maximale de  $l$  pour la fonction d'onde de valence à l'intérieur des sphères),  $G_{max}$  qui est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charge fixé à  $G_{max} = 14$ , et le nombre de K-points (La grille d'échantillonnage Monkhorst-Pack [6] est  $15 \times 15 \times 15$ ), ces paramètre est résumé au tableau III.1.

Taleau III.1: Les choix des différents paramètres utilisé dans les calculs pour les composés  $IrFeZrAl$  et  $IrFeZrSi$  utilisant l'approximation GGA-PBE

Composé	Configuration électronique	$R_{MT}$	$R_{MT} * K_{max}$	Nombre de K points	$G_{max}$	$l_{max}$
$IrFeZrAl$	$Ir : [Xe]14f^{14}5d^76s^2$	2.35	9	3500	14	10
	$Fe : [Ar]3d^64s^2$	2.25				
	$Zr : [Kr]4d^25s^2$	2.30				
	$Al : [Ne]3s^23p^1$	2.25				
$IrFeZrSi$	$Ir : [Xe]14f^{14}5d^76s^2$	2.35	9	3500	14	10
	$Fe : [Ar]3d^64s^2$	2.25				
	$Zr : [Kr]4d^25s^2$	2.30				
	$Si : [Ne]3s^23p^2$	2.25				

### III.4 Structure cristalline des alliages d'Heusler quaternaires:

Il est important de mentionner que lorsque l'un des deux atome  $X$  de l'alliage d'Heusler inverse  $X_2YZ$  est remplacé par un autre élément de transition différent  $X'$ , un alliage d'Heusler quaternaire  $XX'YZ$  est généré (groupe d'espace no.216 Fm3m). La structure prototype des alliages d'Heusler quaternaires est  $LiMgPdSn$ . Il existe trois structures non équivalentes qui sont basées sur les différentes positions des quatre atomes. Le tableau III.2 résume les trois différentes structures possibles  $Y_1$ ,  $Y_2$  et  $Y_3$  des composés d'Heusler quaternaires.

Taleau III.2: Les trois types d'occupations des sites non équivalents des alliages d'Heusler quaternaires  $IrFeZrZ$  ( $Z=Al, Si$ )  $IrFeZrSi$ .

$A$		$B$		$C$		$D$	
$(0, 0, 0)$		$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$		$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$		$(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$	
$Y_1$	Z	Ir	Fe	Zr			
$Y_2$	Z	Fe	Ir	Zr			
$Y_3$	Ir	Z	Fe	Zr			

### III.5 Propriétés structurales :

Cette partie sera consacrée a une présentation détaillée des résultats de notre étude des propriétés structurales des composés d'Heusler quaternaires  $IrFeZrAl$  et  $IrFeZrSi$  à fin de déterminer la structure la plus stable et le paramètre de maille d'équilibre. La connaissance des paramètres géométriques présente un intérêt majeur, car elle permet de recueillir des informations sur la

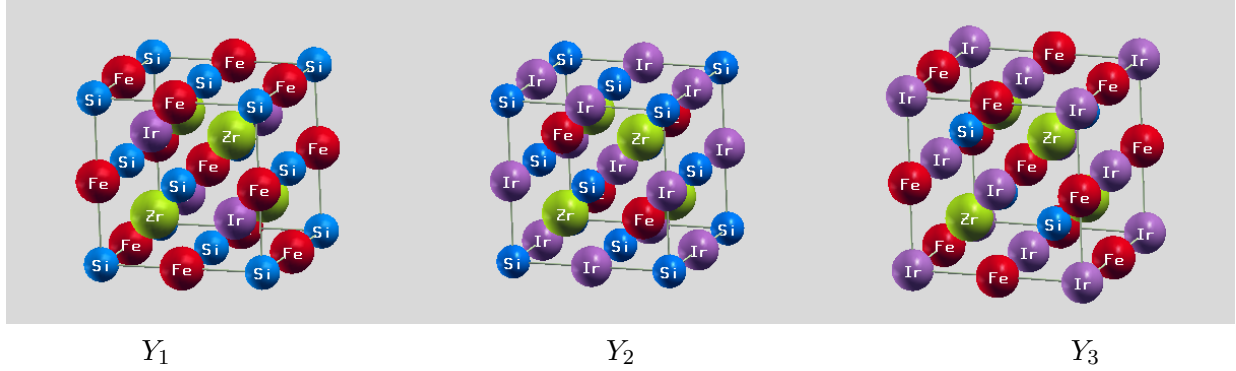


Figure III.3: Les différents types de structures d'Heusler quaternaire  $IrFeZrSi$ . Les positions des atomes  $Ir$ ,  $Fe$ ,  $Zr$  et  $Si$  sont en coordonnées de Wyckoff.

structure microscopique qui aura un impact relativement important sur l'étude et la prédiction d'autre propriétés physiques (élastique, électronique et magnétique...).

### III.5.1 Stabilité structurale des composés d'Heusler:

Avant de commencer l'optimisation structurale, il convient de souligner que les alliages d'Heusler quaternaire peuvent avoir trois structures différentes (*voire le tableau III.2*) et plusieurs configurations magnétiques inconnues [16]. Dans ce travail, on se limitera à étudier les alliages d'Heusler quaternaires  $IrFeZrAl$  et  $IrFeZrSi$  dans les trois structures ( $Y_1$ ,  $Y_2$  et  $Y_3$ ), uniquement dans deux configurations magnétiques (magnétique avec *spin* et non-magnétique *sans spin*).

Il est important de rappeler que les paramètres géométriques à l'équilibre sont obtenues par ajustement de l'énergie totale en fonction du volume (à la température  $T = 0K$ ) à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan [7] qui est donnée par l'expression suivante :

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

Où,  $E_0$ ,  $B_0$  et  $V_0$  sont l'énergie totale, le module de compression et le volume d'équilibre, respectivement. Le module de compressibilité  $B_0$  est déterminé par la valeur minimale de la courbe  $E(V)$  par la relation suivante:

$$B_0 = V_0 \frac{\delta^2 E}{\delta V^2} \quad (\text{III.2})$$

La dérivée du module de compression  $B'$  est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$B' = \left( \frac{\delta B}{\delta p} \right)_{p=0} \quad (\text{III.3})$$

Nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour les deux alliages d'Heusler quaternaires  $IrFeZrAl$  et  $IrFeZrSi$  dans les figures III.5 et III.6, respectivement.

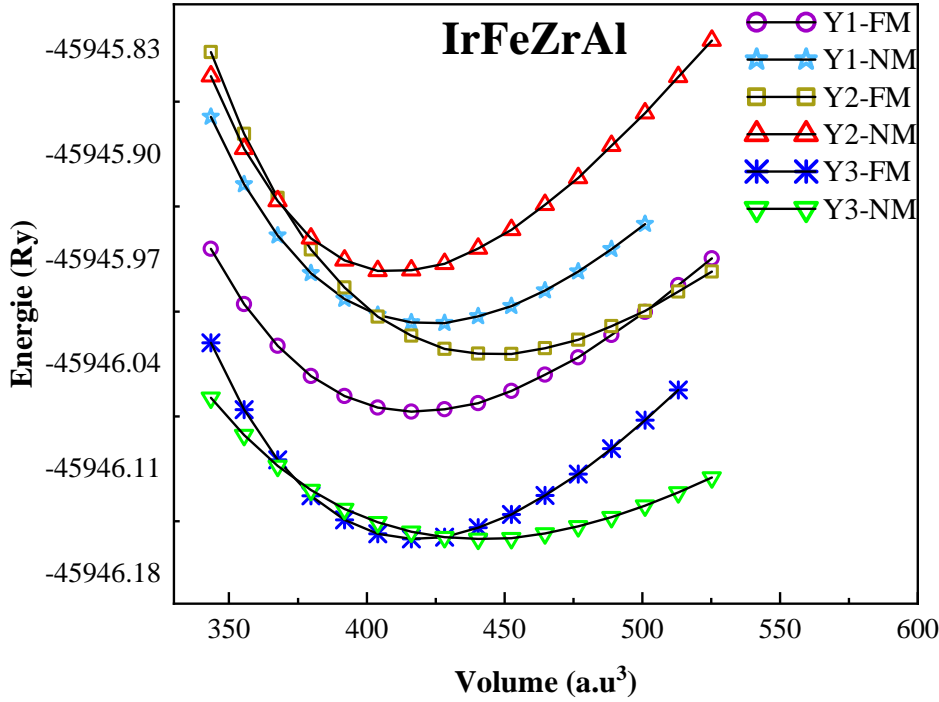


Figure III.5: La variation de l'énergie total en fonction du volume pour le composé  $IrFeZrAl$

En terme de structure, les résultats de l'optimisation géométrique montrent clairement que les deux alliages étudiés  $IrFeZrAl$  et  $IrFeZrSi$  sont stables dans la structure de type  $Y_3$ . Par conséquent, les atomes  $Ir$ ,  $Fe$ ,  $Zr$  et ( $Z = Al$  et  $Si$ ) occupent de préférence, les sites  $4a(0.0, 0.0, 0.0)$ ,  $4c(0.5, 0.5, 0.5)$ ,  $4d(0.75, 0.75, 0.75)$  et  $4b(0.25, 0.25, 0.25)$ , respectivement. Pour les configurations magnétiques, l'alliage d'Heusler quaternaire  $IrFeZrAl$  est stable dans la configuration non-magnétiques ( $Y_3 - NM$ ), cependant,  $IrFeZrSi$  est stable dans phase ferromagnétique ( $Y_3 - FM$ ).

Les courbes de l'optimisation géométrique permet de déterminer le paramètre de réseaux d'équilibre  $a$ , le module de compression  $B$  et sa dérivé  $B'$ . Ceci s'effectue en ajustant les courbes de l'énergie totale en fonction de volume dans les trois structures ( $Y_1$ ,  $Y_2$  et  $Y_3$ ) par l'équation Birch-Murnaghan donnée par l'équation III.1. On regroupe dans le tableau III.4, les différents résultats de l'optimisation géométrique. Les résultats obtenus (paramètre de maille et le module de compression  $B$ ) pour  $IrFeZrAl$  sont en parfait accorde avec les résultats théoriques disponibles dans la littérature. Aucun résultats théorique ou expérimental pour les comparer avec  $IrFeZrSi$ .

### III.5.2 Energie de cohésion :

Pour étudier la stabilité physique des alliages d'Heusler quaternaires  $IrFeZrAl$  et  $IrFeZrSi$  dans la structure  $Y_3$ , nous avons rapporté dans le tableau III.4 l'énergie de cohésion  $E_{Coh}$ , qui est définie comme, l'énergie totale de l'alliage à l'équilibre moins la somme des énergies totales des

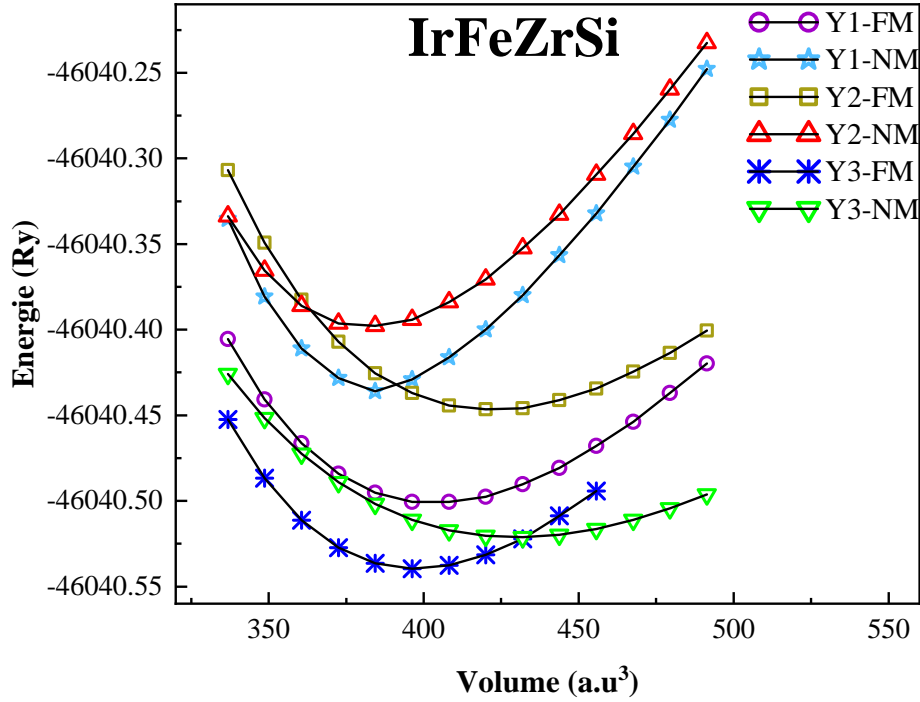


Figure III.6: La variation de l'énergie total en fonction du volume pour le composé  $IrFeZrSi$

constituants atomiques isolés de ce composé. L'énergie de cohésion reflète la force qui lie les atomes entre eux à l'état solide. Elle peut être calculée en utilisant la relation suivante :

$$E_{coh} = E_{tot}^{IrFeZrZ} - [E_{tot}(Ir) + E_{tot}(Fe) + E_{tot}(Zr) + E_{tot}(Z)] \quad (III.4)$$

Où,  $E_{tot}^{IrFeZrZ}$  est l'énergie totale à l'équilibre,  $E_{tot}(Ir)$ ,  $E_{tot}(Fe)$ ,  $E_{tot}(Zr)$  et  $E_{tot}(Z)$  sont les énergies totales calculées par atome à  $T = 0K$  des atomes dans leurs états isolés.

Nos calculs montrent que les énergies de cohésion  $E_{coh}$  sont  $-1.39 Ry$  et  $-1.48 Ry$  par unité de formule pour  $IrFeZrAl$  et  $IrFeZrSi$ , respectivement. Ces valeurs sont négatives et considérables, ce qui traduit l'existence et la stabilité physique des deux composés contre la décomposition dans la structure  $Y_3$ .

### III.5.3 Energie de formation :

Dans le but d'estimer la stabilité chimique et examiner la possibilité de synthétiser expérimentalement les deux alliages  $IrFeZrAl$  et  $IrFeZrSi$ , nous avons aussi calculé l'énergie de formation de ces composés. Cette énergie est définie comme étant la différence entre l'énergie de cristal et la somme des énergies des éléments constituant ce cristal dans leur état standard <sup>1</sup>. Elle peut être calculée en utilisant la relation suivante :

<sup>1</sup>un corps est dit à l'état standard lorsqu'il est pur, non mélangé et dans son état physique le plus stable

Tableau III.4: Le constante de réseau  $a$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée première  $B'$ , l'énergie totale  $E_{min}$ , l'énergie de cohésion  $E_{coh}$  et l'énergie de formation  $E_f$  pour  $IrFeZrAl$  et  $IrFeZrSi$ .

<i>IrFeArAl</i>							
Types	Méthode	$a$ (Å)	$B$ (GPa)	$B'$	$E_{min}(Ry)$	$E_{coh}(Ry)$	$E_f(Ry)$
$Y_1$	Notre travail	6.2811	167.1997	4.5299	-45946.071941	-1.31	-1.72
	autre	6.2838 [21]	-	-	-	-	-
$Y_2$	Notre travail	6.3617	152.1464	4.2549	-45946.033608	-1.30	-1.72
	autre	6.3626 [21]	-	-	-	-	-
$Y_3$	Notre travail	6.2209	193.3279	4.4432	-45946.156786	-1.39	-1.81
	autre	6.2182 [21]	-	-	-	-	-
<i>IrFeArSi</i>							
$Y_1$	Notre travail	6.20	182.0952	4.6646	-46040.501351	-1.41	-1.86
$Y_2$	Notre travail	6.30	158.0244	4.4751	-46040.446748	-1.37	-1.83
$Y_3$	Notre travail	6.17	203.1592	4.6790	-46040.539588	-1.48	-1.93

$$E_f = E_{tot}^{IrFeZrZ-bulk} - [E_{tot}^{Ir-bulk} + E_{tot}^{Fe-bulk} + E_{tot}^{Zr-bulk} + E_{tot}^{Z-bulk}] \quad (III.5)$$

Où,  $E_{tot}^{IrFeZrZ-bulk}$  est l'énergie totale d'équilibre pour les composé  $IrFeZrAl$  et  $IrFeZrSi$  dans la structure  $Y_3$ , et  $E_{tot}^{Ir-bulk}$ ,  $E_{tot}^{Fe-bulk}$ ,  $E_{tot}^{Zr-bulk}$ ,  $E_{tot}^{Z-bulk}$  sont les énergie de volume de notre alliages que nous avons calculé pour les atomes  $Ir$ ,  $Fe$ ,  $Zr$  et  $Z$  ( $Z = Al, Si$ ).

Les valeurs obtenues des énergies de formation pour les composés étudiés sont représentées dans le tableau III.4. Nous constatons que ces valeurs prennent des signes négatifs qui garantit probablement la stabilité chimique de ces composés dans la structure de type  $Y_3$  et signifie qu'il est possible de synthétiser ces alliages expérimentalement.

### III.6 Propriétés élastiques :

Les propriétés élastiques des matériaux sont liées à plusieurs propriétés fondamentales de l'état solide. Les constantes élastiques permet de déterminer l'ensemble des grandeurs : Module de compressibilité ( $B$ ), module de Young ( $E$ ), module de cisaillement ( $G$ ), coefficient de poisson ( $\nu$ ) et l'anisotropie ( $A$ ) qui nous permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques des liaisons entre les plans atomiques adjacents, et sur le caractère anisotrope de la liaison et de

la stabilité structurale. Les constantes d'élasticité relient d'une façon linéaire le tenseur des contraintes à celui des déformations dans le régime où la loi de Hooke s'applique [8].

Les matériaux à symétrie cubique possèdent seulement trois constantes d'élasticité indépendantes à savoir  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . Les constantes élastiques  $C_{ij}$  d'un matériau cubique doivent satisfaire les critères de stabilité de Born-Huang [9] suivants :

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > C_{12}, (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \text{ et } C_{12} < B < C_{11} \quad (\text{III.6})$$

D'autres grandeurs mécaniques très importantes peuvent être déterminées à partir de constantes élastiques telles que :

- **Le module de cisaillement  $G$**  : Il mesure la résistance au mouvement de glissement d'un plan à l'intérieur d'un solide, le plan étant parallèle au autres plans [11].

$$G = \frac{(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})}{5} \quad (\text{III.7})$$

- **Le module de Young  $E$**  : Ce module mesure la résistance d'un solide en fonction du changement de longueur.

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{III.8})$$

- **L'anisotropie  $A_e$**  : Cela égale à 1 pour un cristal isotrope, mais toute autre valeur supérieure ou inférieure à 1 implique un cristal anisotrope et est fortement corrélée à la capacité d'induire des microfissures dans le matériau [12].

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III.9})$$

- **Le rapport  $B/G$**  : D'après Pugh [14], l'étude de la fragilité ou bien la ductilité d'un matériau solide est possible si on détermine le module de compressibilité  $B$  et celui de cisaillement  $G$  d'un matériau et ceci par l'analyse du rapport  $B/G$ . D'où, une valeur supérieure de la valeur limite de ce rapport qui est de 1.75 indique la ductilité de ce matériau tandis qu'une valeur inférieure indique sa fragilité (Fragile  $\frac{B}{G} < 1.75 < \frac{B}{G}$  Ductile).

- **Le coefficient de poisson  $\nu$**  : Ce coefficient permet de caractériser la contraction des solides perpendiculairement à la direction de la force appliquée [13].

$$\nu = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{E}{3B} \right) \quad (\text{III.10})$$

Les valeurs obtenues des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  et les paramètres  $E$ ,  $B$ ,  $G$ ,  $\nu$ ,  $A$  et le rapport  $B/G$  de nos composés dans la structure  $Y_3$  sont listées dans le Tableau III.5.

Taleau III.5: Les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  en (GPa), Module de compression  $B$  et de cisaillement  $G$  de Young  $E$  en GPa, l'anisotropie  $A$ , le rapport  $B/G$  et le coefficient de Poisson  $\nu$  et des composés  $IrFeZrAl$  et  $IrFeZrSi$ .

Composés	IrFeZrAl	IrFeZrSi
$C_{11}$ (GPa)	336.887	248.306
$C_{12}$ (GPa)	131.167	203.625
$C_{44}$ (GPa)	128.692	91.644
$B$ (GPa)	199.895	218.997
$G$ (GPa)	117.651	51.781
$E$ (GPa)	295.066	143.994
$A$	1.253	4.238
$B/G$	1.699	4.229
$\nu$	0.253	0.390

La chose la plus importante est que les valeurs des constantes élastiques sont toutes positives et qu'elles remplissent les conditions de stabilité mécanique indiquées dans l'équation III.6.

Le module de compression  $B$  décrit la résistance à la rupture et le module de cisaillement  $G$  décrit la résistance à la déformation plastique. Les valeurs été induquée au tableau III.5.

On note que les valeurs de module de Young  $E$  est élevés conduisant à la rigidité de nos composés étudiés, elles est comme suit: 295.066 (GPa) pour le composé  $IrFeZrAl$  et 143.994 (GPa) pour  $IrFeZrSi$ .

Pour un matériau parfaitement isotrope, le facteur d'anisotropie  $A$  vaut 1, sinon le matériau est anisotrope. Le tableau III.5 montre clairement que le composé  $IrFeZrAl$  est un isotrope et le second composé ( $IrFeZrSi$ ) est anisotrope.

Pour  $IrFeZrAl$ , la valeur de  $B/G$  calculée est inférieur à la valeur limite, ce qui reflète la fragilité de ce matériau. Cependant, la valeur de  $B/G$  calculée pour l'alliage d'Heusler  $IrFeZrSi$  est supérieur à la valeur limite ( $B/G = 4.29$ ), qui confirme sa ductilité.

Pour soutenir le comportement fragile ou ductile de nos alliages Heusler quaternaires. Nous avons aussi calculé le coefficient de Poisson  $\nu$ . D'après le tableau III.5, les valeurs de  $\nu$  sont 0.25 (fragile) et 0.39 (ductile) pour  $IrFeZrAl$  et  $IrFeZrSi$ , respectivement.

### III.7 Propriétés électroniques :

Dans cette section nous allons étudier la structure de bande, la densité des états électroniques totales ( $TDOS$ ) et partielles ( $PDOS$ ) des composés d'Heusler quaternaires  $IrFeZrAl$  et  $IrFeZrSi$  en utilisant l'approximation ( $GGA-PBE$ ). Cette étude va nous permettre de comprendre la nature et l'origine de comportement demi-métallique.

### III.7.1 La structure de bande :

La structure de bande électronique de  $IrFeZrAl$  à  $T = 0 K$  avec le paramètre d'équilibre qui correspondant le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin été indiqué à la figure III.7.

Le composé  $IrFeZrAl$  est un semi-conducteur a un gap directe ( $E_g = 0.169 eV$ ) en deux directions de spin (voire la figure III.9) [21], on a aussi deux maxima de bande de valence situe au point  $\Gamma$  et  $X$  sur le niveau de Fermi, dans l'autre coté (Bande de conduction) on a deux minima situes au points  $\Gamma$  et  $X$  respectivement.

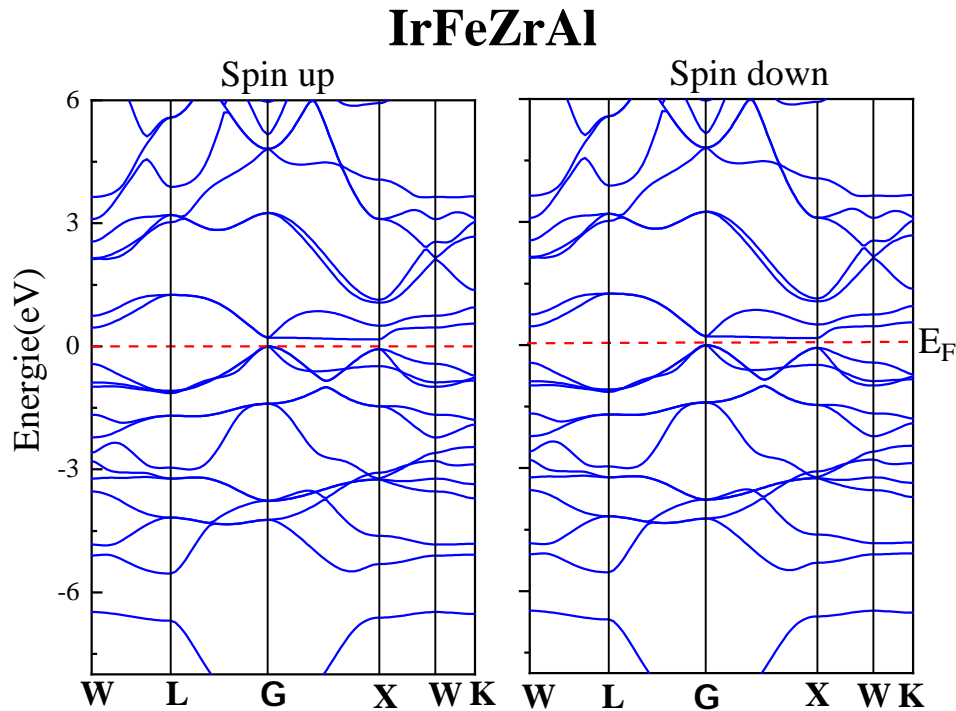


Figure III.7: La structure de bande du composé  $IrFeZrAl$  par l'approximation  $GGA-PBE$

Nous présentons sur la Figure III.8 la structures de bande polarisée en spin de composé  $IrFeZrSi$  calculée aux paramètre d'équilibre correspondant le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin.

La structure de bande pour la direction des spins majoritaires (up  $\uparrow$ ) révèle un caractère métallique à cause de chevauchement des états au niveau de Fermi  $E_F$ , alors que l'autre direction de spin c'est-à-dire la direction de spin minoritaire (down  $\downarrow$ ), le gap indirects autour de  $E_F$ , le long de la symétrie  $\Gamma - X$  est 0.8 eV. Le gap est indirect parce que le maximal de la bande de valence (au point  $\Gamma$ ) ne coïncide pas avec le minimal de bande de conduction au point  $X$  pour  $IrFeZrSi$  indiquant le caractère semi-conducteur au niveau de Fermi. Ce gap conduit à une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi, entraînant le caractère demi-métallique à l'état d'équilibre.

Le gap *spin-flip* (gap demi-métallique  $\Delta_{s-f}$ ) [17] [18] qui est l'énergie minimale nécessaire

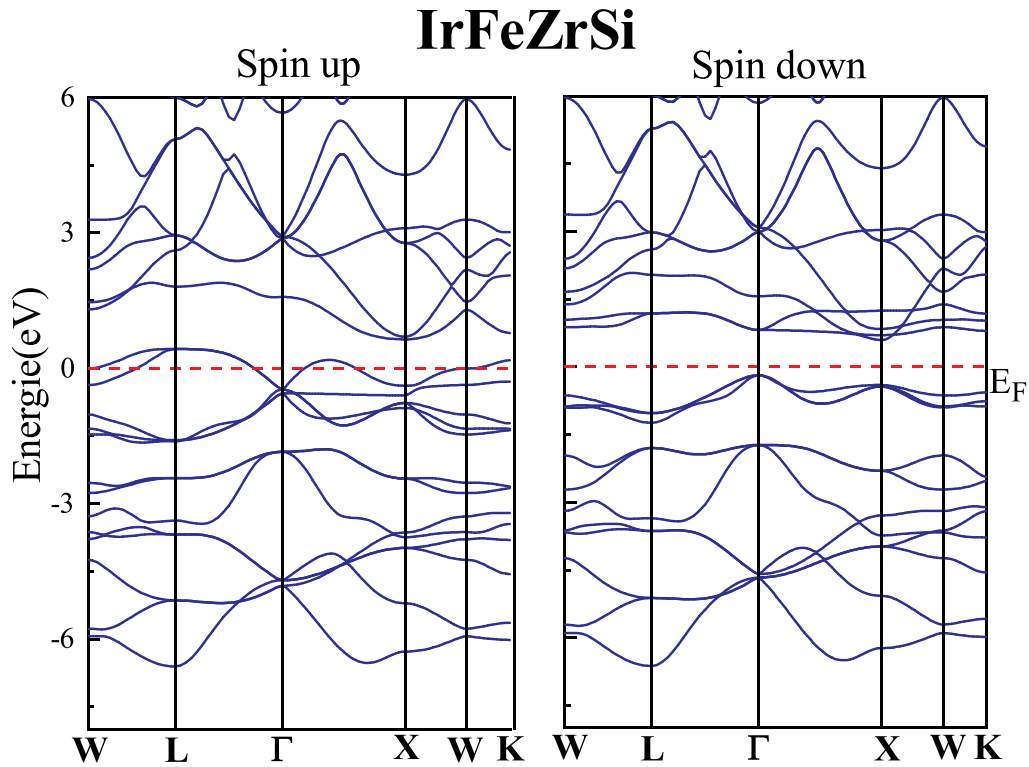


Figure III.8: La structure de bande du composé  $IrFeZrSi$  par l'approximation  $GGA-PBE$

pour inverser le spin up d'un électron du maximum de la bande valence au niveau de Fermi des électrons de spin down, est de 0.19 eV. On regroupe dans le tableau III.6 la valeurs du gap et le gap demi-métallique. La valeur non nulles est considérables du gap demi métallique ne suggèrent que  $IrFeZrSi$  est un demi-métal ferromagnétiques.

Table III.6: Les gaps des bandes minoritaire (Gap) aux paramètres d'équilibre des composés  $IrFeZrSi$  et  $IrFeZrAl$  et le gap demi-métallique calculés pour le composé  $IrFeZrSi$

Composé	Gap (eV)	$\Delta_{s-f}$
$IrFeZrSi$	0.80	0.19
$IrFeZrAl$	0.169	-

### III.7.2 La densité d'états (DOS) :

La densité d'état est une grandeur physique importante, permet de connaître le taux d'occupation des états, le type d'hybridation. Les densités d'états totales et partielles de composé  $IrFeZrAl$  est présentée sur la figure III.9.

Le composé  $IrFeZrAl$  a un gap d'énergie en deux directions de spin ce qui confirme le caractère de semi-conducteur que nous avons indiqué dans la structure de bande étudiée précédemment.

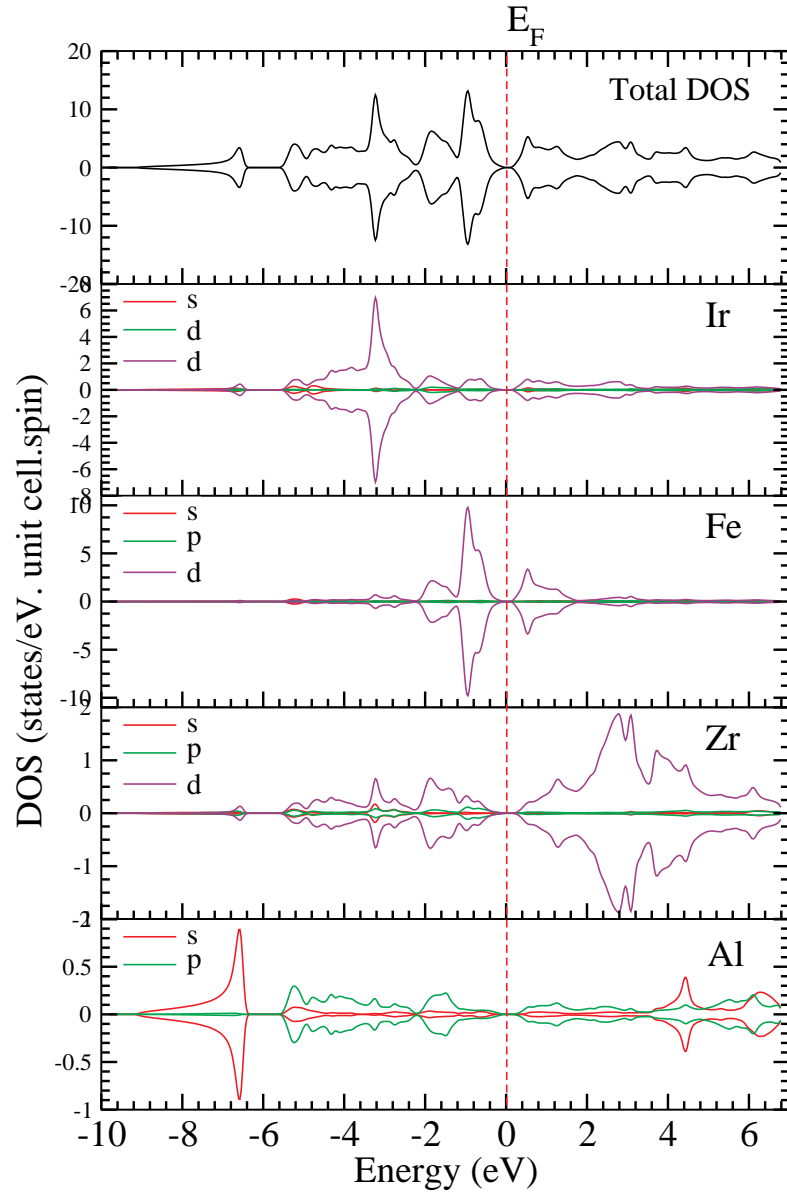


Figure III.9: Les densités des états totales et partielles du composé  $IrFeZrAl$  par l'approximation  $GGA-PBE$

Pour mieux illustrer la nature de la structures électronique et le comportement demi-métallique de l'alliage d'Heusler  $IrFeZrSi$ , nous avons aussi étudié la densité d'état, polarisées en spin, totale et partielle (DOSs) calculées aux paramètres de maille d'équilibre. La densité est présentée sur la figure III.10.

Selon la figures III.10, il est clair que la région d'énergie entre -7 eV et -5 eV est relativement à la bande  $p$  de l'atomes  $Si$ . La bande  $s$  est très basse en énergie (environ -9 eV) et bien séparée des autres bandes. Elle n'est pas montrée sur cette figure. La densité d'états  $s$  et  $p$  de l'atomes  $Si$  est presque identique (symétrie) pour les deux directions de spin.

D'après les densités d'états partielles (*PDOS*), la DOS autour et en dessous de niveau de Fermi est principalement associée avec les états  $5d$  et  $3d$  des atomes *Ir* et *Fe* respectivement, ce qui confirme que les états liants provient surtout des métaux de transition de valence supérieure (*Ir* et *Fe*). Tandis que les *DOS* partielles des orbitales  $4d$  de *Zr* se trouvent au-dessus du niveau de Fermi, c'est-à-dire les bandes antiliantes inoccupées sont dues principalement au métal de transition de valence inférieur (l'atome *Zr*).

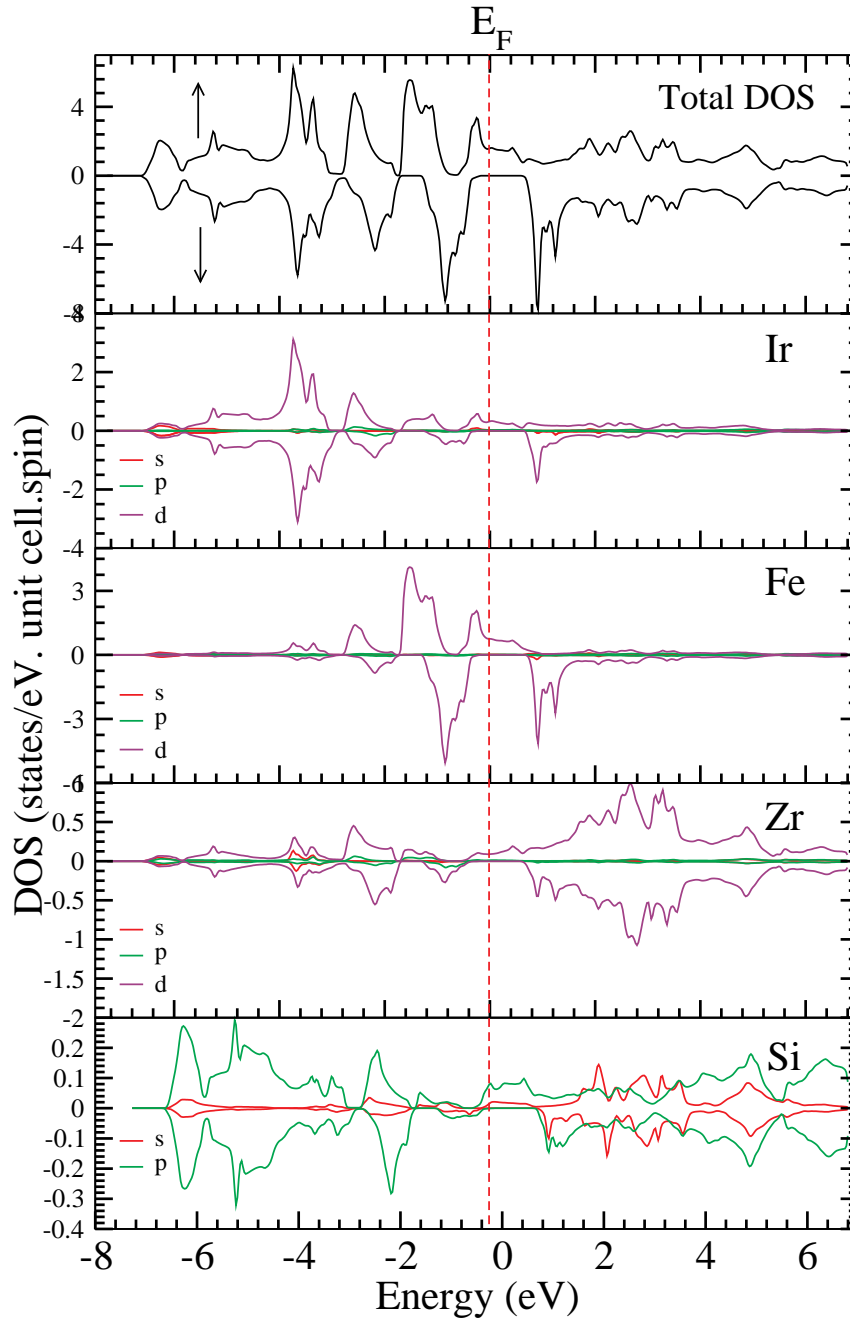


Figure III.10: Les densités des états totales et partielles du composé *IrFeZrSi* par l'approximation *GGA-PBE*

Pour le composé *IrFeZrSi*, on peut voir l'existence d'un gap d'énergie autour de niveau de

Fermi dans la densité d'état minoritaire (*down* ↓) indiquant un caractère semi-conducteur, mais, pour la direction de spin majoritaire (*up* ↑), il existe un pic de densité d'état ce qui mener à une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi. Cela implique que l'alliage d'Heusler quaternaire *IrFeZrSi* est un demi-métal ferromagnétique.

On rappelle que la polarisation de spin  $P(E)$  à une énergie  $E$  en particulier au niveau de Fermi  $E_F$  est liée aux densités électroniques  $DOS$  dépendant de spin par l'expression suivante [19]:

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \times 100\% \quad (\text{III.11})$$

Où  $N_{\uparrow}(E_F)$  et  $N_{\downarrow}(E_F)$  sont respectivement, les densités d'états majoritaires (*up*↑) et minoritaires (*down*↓) dépendant du spin au niveau de Fermi  $E_F$ .

### III.8 Origine du gap dans le composé *IrFeZrSi* :

Nous présentons dans cette section une explication qualitative de l'origine du comportement de type Slater-Pauling de l'alliages d'Heusler quaternaire *IrFeZrSi*. Par souci de concision et de simplicité, nous nous focaliserons sur les états  $d$  des atomes: *Ir*, *Fe* et de *Zr*, en négligeant l'influence des bandes  $s-p$  de l'atome *Si*, qui sont très basses en énergie.

Dans cet optique, nous avons aussi étudié les densités partielles des orbitales dégénérées des atomes de transitions: ( $5d$ ) *Ir*, ( $3d$ ) *Fe* et ( $4d$ ) *Zr*, c'est-à-dire les états:  $D - t_{2g}$  et  $D - e_g$  de chaque atome comme illustrer sur la figure III.11.

On se base sur la théorie des groupe, la référence [23] [24] et la courbe III.11, l'hybridation dans la structure  $L_{21}$  se produit non seulement entre les orbitales ( $5d$ ) de l'atome *Ir* et les orbitales ( $4d$ ) ou les états  $s-p$  de ces plus proches premiers voisins *Zr* ou *Si*, mais aussi avec les orbitales ( $3d$ ) des seconds proches voisins d'atomes *Fe* (*Ir - Fe*). Dans cet alliage d'Heusler quaternaires, l'origine du gap d'énergie dans la direction de spins minoritaires est également régie par l'interaction entres les deux atome *Ir* et *Fe* avec l'atome *Zr* et *Si*.

Les atomes *Ir* et *Fe* forment un réseau cubique et les atome *Zr* et *Si* occupent les cites centrés de ce réseau et ils ont 8 atomes de *Ir* et *Fe* aux sites voisins les plus proches. Une illustration schématique de cette hybridation est représentée sur la figure III.12).

L'analyse de la courbe III.11, va nous permettre d'aboutir à une meilleur compréhension de mécanisme d'hybridation ainsi que l'origine du gap dans la direction de spin minoritaire dans l'alliage d'Heusler quaternaire *IrFeZrSi*. Ce mécanisme d'hybridation peut être divisé en deux contributions.

#### L'hybridation *Ir - Fe* :

Bien que la distance entre les atomes de *Ir* et *Fe* soit entre second voisins (voir la strcutre Y3 III.3), l'hybridation entre ces atomes est qualitativement très importante . Les cinq orbitales  $d$  sont divisées en deux états doublement dégénérés  $d_4$ ,  $d_5$  et trois états triplement dégénérés  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $d_3$  . Les orbitales  $e_g$  (les orbitales  $t_{2g}$ ) ne peuvent se coupler qu'avec les orbitales  $e_g$  (les orbitales  $t_{2g}$ ) de l'autre atome *Fe* formant des hybrides liantes, notées par  $e_g$  (ou  $t_{2g}$ ) et des orbitales anti liantes, notées par  $e_u$  (ou  $t_{1u}$ ) . Les coefficients devant les orbitales donnent la dégénérescence.

#### L'hybridation (*Ir - Fe*)-*Zr* :

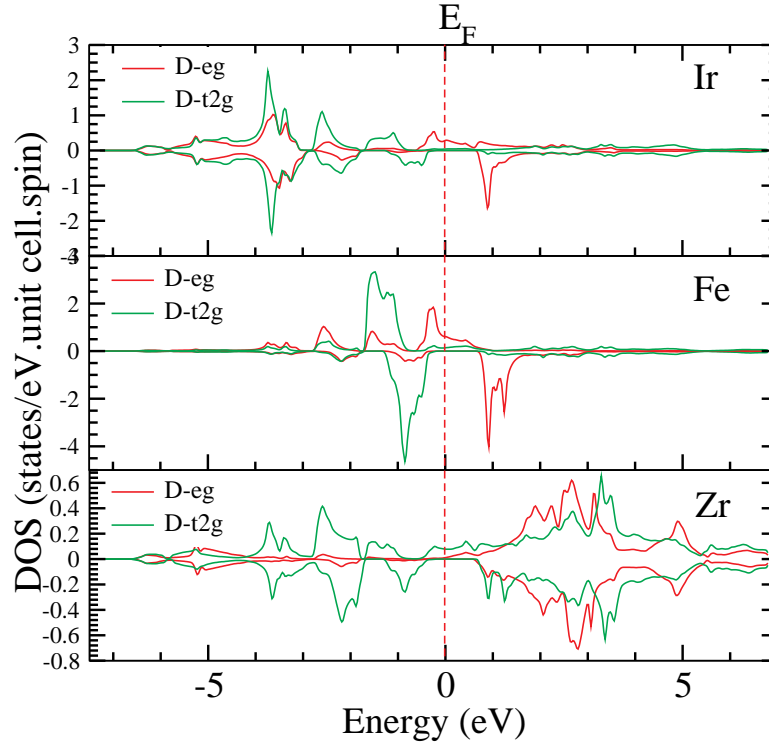


Figure III.11: Les densités des états partielles polarisées en spin du composé  $IrFeZrSi$  par l'approximation  $GGA-PBE$

Dans une 2<sup>ème</sup> étape, on considère l'hybridation des orbitales ( $Ir - Fe$ ) avec les orbitales  $4d$  de  $Zr$  (Figure III.12 à droite). Les orbitales  $e_g$ , doublement dégénérées, s'hybrident avec les orbitales  $d_4$  et  $d_5$  du  $Zr$  qui se transforment selon la même représentation irréductible du groupe de symétrie. Créent des états liants  $e_g$  doublement dégénérés qui sont très bas en énergie et des états anti liants qui sont inoccupés au-dessus du niveau de Fermi. Les orbitales  $3t_{2g}$  de  $Ir - Fe$  se couplent avec  $d_1, d_2, d_3$  du  $Zr$  et créent 6 nouvelles orbitales, dont les trois sont liantes occupées et 3 autres sont anti liantes élevées en énergie.

Finalement, les orbitales  $2e_u$  et  $3t_{1u}$  de ( $Ir - Fe$ ) ne peuvent pas se coupler avec aucune des orbitales  $d$  du  $Zr$ , puisque celles-ci ne se transforment pas avec les représentations  $u$  [22], [26] et elles sont orthogonales aux états  $e_u$  et  $t_{1u}$  de ( $Ir - Fe$ ). Ces états sont donc non-liants par rapport aux atomes  $Zr$  et  $Si$ . Les états  $t_{1u}$  sont occupés en dessous du niveau de Fermi tandis que les états  $e_u$  sont juste au-dessus du niveau de Fermi. L'absence d'hybridation entre les états  $e_u$  et  $t_{1u}$  de ( $Ir - Fe$ ) et les orbitales  $d$  de l'atome  $Zr$  va résulter un splitting. Le gap d'énergie dans les états de spins minoritaires est attribué à cette différence  $2e_u-3t_{1u}$ .

Par conséquent, le schéma de la figure III.12 montre clairement un état d'hybridation possible de  $IrFeZrSi$ . Nous pouvons voir que les états  $s, p$  et  $2e_g, 3t_{2g}$  et  $3t_{1u}$  de  $IrFeZrSi$  peuvent accueillir 24 électrons de valence, et comme le nombre total d'électrons de valence de notre composé est 25, il y a donc encore 1 électrons de valence qui occupent l'état  $2e_u$  de l'état de spin majoritaire, donc comme le montre la figure III.12, le niveau de Fermi est situé entre l'orbitale de  $3t_{1u}$  et  $2e_u$ , dans la direction des spin-minoritaires, la bande interdite est due à l'interaction ( $Ir - Fe$ ).

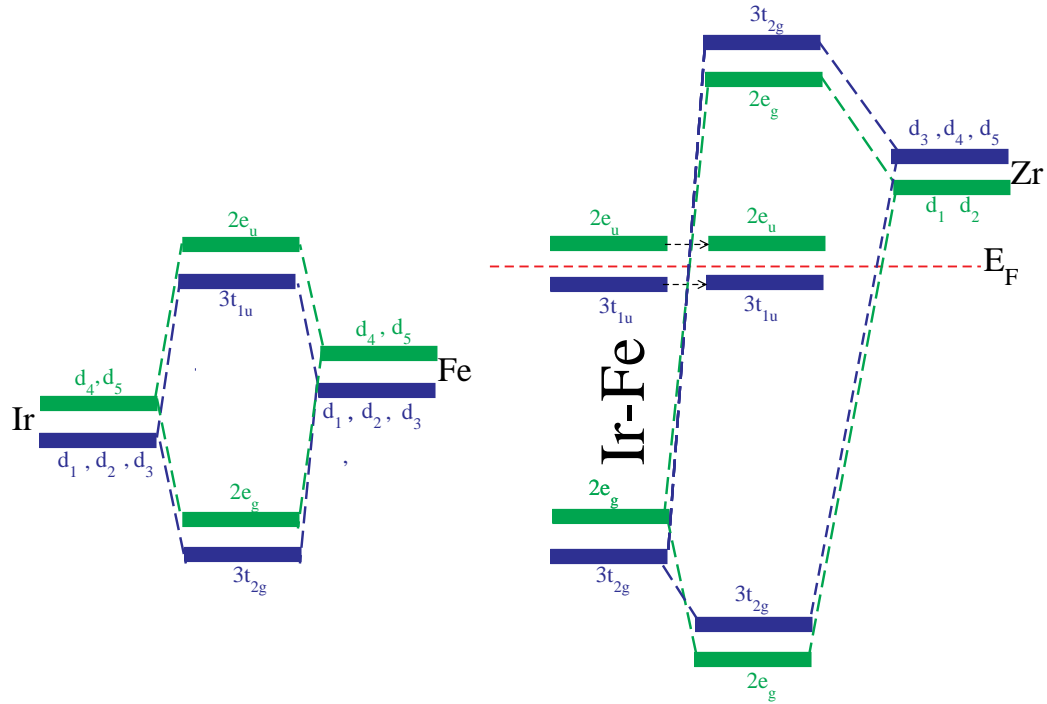


Figure III.12: Représentation Schématique d'hybridation au niveau du gap pour le composé Heusler quaternaire  $IrFeZrSi$ .

## III.9 Propriétés magnétiques :

### III.9.1 Moments magnétiques :

Pour l'alliage d'Heusler étudié  $IrFeZrSi$ , le moment magnétique total calculé par maille élémentaire aux paramètres d'équilibre, est exactement  $1.00 \mu_B$ . Une valeur entière du moment magnétique traduit le caractère demi-métallique de ce composé. Le tableau III.7 indique les moments magnétiques calculés total et par atome ainsi que la contribution de la région interstitielle dans la maille élémentaire (les moments interstitiels). Selon ce tableau on peut noter que :

- Les atomes de  $Fe$  contribuent largement au moment magnétique total. Ceci est attribué au large splitting d'échange entre les états  $3d$  de spins majoritaire et minoritaire des atomes  $Fe$  (voir le tableau III.7). Notre calcul prédit un moment magnétique de spin localisé sur le site  $Fe$ .
- Les atomes de  $Ir$ ,  $Zr$  et  $Si$  portent des moments magnétiques négligeables et ne contribuent pas largement au moment magnétique total.
- Le composé d'Heusler quaternaire  $IrFeZrSi$  est un demi-métal ferromagnétique parce que les moments magnétiques des atomes  $Zr$  et  $Si$ , relativement sont négligeables par rapport au moment magnétique de l'atome  $Fe$  [26] [27] [28] [29].

Taleau III.7: Les valeurs calculées du moment magnétique total et les moments magnétiques partiels en  $\mu_B$  pour le composé  $IrFeZrSi$ .

Composé	Ir	Fe	Zr	Si	$M_{int}$	$M_{tot}$
$IrFeZrSi$	0.10	1.11	-0.08	-0.02	-0.11	1.00

### III.9.2 Le comportement de Slater-Pauling de composé $IrFeZrSi$ :

Galanakis et al.[23] [25] ont montré que dans le cas des alliages d'Heusler quaternaires demi-métallique, le moment magnétique total de spin suit une relation bien définie dite règle de 24 , qui est l'analogie de la règle de Slater-Pauling. Dans cette règle le moment magnétique  $M_{tot}$  par unité de formule, est lié au nombre total  $Z_{tot}$  des électrons de valence dans la maille élémentaire par :

$$M_{tot} = (Z_t - 24)\mu_B \quad (\text{III.12})$$

Le moment magnétique de notre composé d'Heusler quaternaire  $IrFeZrSi$  est  $1.00 \mu_B$ , il satisfait la règle de Slater-Pauling. Il est important de noter que le nombre total des électrons de valence  $Z_{tot}$  est donné par la somme du nombre des électrons de spin majoritaire (up $\uparrow$ ) et de spin minoritaire (down),

$$Z_{tot} = (Z_{maj} + Z_{min}) \quad (\text{III.13})$$

Tandis que le moment magnétique total  $M_{tot}$  est donné par leur différence, autrement dit  $M_{tot}$  est le nombre de spin non compensés. Il est résulté que :

$$M_{tot} = (Z_{maj} - Z_{min})\mu_B = (Z_{tot} - 2Z_{min})\mu_B \quad (\text{III.14})$$

Où,  $Z_{maj}$  et  $Z_{min}$  sont respectivement le nombre d'états occupés de spin majoritaires et minoritaires. Donc, la relation pour tels alliages signifie que le moment magnétique total  $M_{tot}$  est donné par le nombre total d'électrons de valence  $Z_{tot}$  moins deux fois le nombre des états minoritaires occupés puisque comme dans notre cas le gap d'énergie à  $E_F$  se trouve dans les bandes de la direction de spins minoritaires.

Dans le composé d'Heusler quaternaire étudié, le nombre d'états entièrement occupées par 12 bandes (une bande  $s$  et trois bandes  $p$  de l'atome  $Si$  plus les cinq bandes  $d$  hybridées ( $2e_g + 3t_{2g}$ ) qui résultent de l'hybridation des métaux de transitions ( $Ir$ ,  $Fe$  et  $Zr$ ) [24] [23] [30]. Ces bandes peuvent accueillir 12 électrons de spin minoritaires (voir la figure III.8 de la structure de bande).



---

## Références

- [1] Parr, R. G. (1983). Density functional theory. *Annual Review of Physical Chemistry*, 34(1), 631-656.
- [2] Yu, R., Singh, D., Krakauer, H. (1991). All-electron and pseudopotential force calculations using the linearized-augmented-plane-wave method. *Physical Review B*, 43(8), 6411.
- [3] Blaha, P., Schwarz, K., Luiz, J. Computer code WIEN97, A FLAPW Package, 1999. ISBN-3-9501013-04.
- [4] Blaha, P., Schwarz, K., Sorantin, P., Trickey, S. B. (1990). Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. *Computer physics communications*, 59(2), 399-415.
- [5] Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- [6] Monkhorst, H. J., Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12), 5188.
- [7] F. D. Murnaghan. *Proc. Nat. Acad. Sci. of U.S.A*, 30: 244–247, 1944.
- [8] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, et B. M. Klein, « Structural properties of ordered high-melting-temperature intermetallic alloys from first-principles total- energy calculations », *Phys. Rev. B*, vol. 41, no 15, p. 10311, 1990.
- [9] M. Born and K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices* (Clarendon Press, 1956).
- [10] J. Wang, S. Yip, S. R. Phillpot, et D. Wolf, « Crystal instabilities at finite strain », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 71, no 25, p. 4182, 1993.
- [11] Blöchl, P. E., Jepsen, O., Andersen, O. K. (1994). Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 49(23), 16223.
- [12] Tvergaard, V., Hutchinson, J. W. (1988). Microcracking in ceramics induced by thermal expansion or elastic anisotropy. *Journal of the American Ceramic Society*, 71(3), 157-166.

- [13] Miao, M. S., Lambrecht, W. R. (2005). Stability and half-metallicity of transition metal pnictides in tetrahedrally bonded structures. *Physical Review B*, 71(6), 064407.
- [14] Pugh, S. F. (1954). XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45(367), 823-843.
- [15] Haines, J., Leger, J. M., Bocquillon, G. (2001). Synthesis and design of superhard materials. *Annual Review of Materials Research*, 31(1), 1-23.
- [16] F. FAID, « Contribution à l'étude des alliages Heusler à base de Vanadium par les méthodes de premier principe », 2017.
- [17] A. Abada, K. Amara, S. Hiadsi, et B. Amrani, « First principles study of a new half- metallic ferrimagnets Mn2-based full Heusler compounds: Mn2ZrSi and Mn2ZrGe », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 388, p. 59-67, août 2015, doi: 10.1016/j.jmmm.2015.04.023.
- [18] F. Faid, M. Elchikh, S. Bahlouli, et K. Kaddar, « Strong correlation effect in ferrimagnetic half-metallic v2CoAl and V2CoGa Heusler compounds », *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 31, no 8, p. 2491-2500, 2018.
- [19] M. Bennett, K. Macdonald, S.-W. Chan, J. P. Luzio, R. Simari, et P. Weissberg, « Cell surface trafficking of Fas: a rapid mechanism of p53-mediated apoptosis », *Science*, vol. 282, no 5387, p. 290-293, 1998.
- [20] M. Bennett, K. Macdonald, S.-W. Chan, J. P. Luzio, R. Simari, et P. Weissberg, « Cell surface trafficking of Fas: a rapid mechanism of p53-mediated apoptosis », *Science*, vol. 282, no 5387, p. 290-293, 1998.
- [21] Nepal, S., Dhakal, R., Galanakis, I., Winter, S. M., Adhikari, R. P., Kaphle, G. C. (2022). Ab initio study of stable 3 d, 4 d, and 5 d transition-metal-based quaternary Heusler compounds. *Physical Review Materials*, 6(11), 114407.
- [22] P. Galanakis, « Dederichs, and N. Papanikolaou », *Phys Rev B*, vol. 66, no 17, p. 174429, 2002.
- [23] I. Galanakis, P. Mavropoulos, et P. H. Dederichs, « Electronic structure and Slater– Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, no 5, p. 765, 2006.
- [24] I. Galanakis, P. Dederichs, et N. Papanikolaou, « Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys », *Phys. Rev. B*, vol. 66, no 17, p. 174429, 2002.
- [25] K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, et I. Galanakis, « Slater-Pauling behavior in LiMgPdSn-type multifunctional quaternary Heusler materials: Half-metallicity, spin-gapless and magnetic semiconductors », *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no 19, p. 193903, 2013.
- [26] N. Karimian et F. Ahmadian, « Electronic structure and half-metallicity of new quaternary Heusler alloys NiFeTiZ (Z= Si, P, Ge, and As) », *Solid State Commun.*, vol. 223, p. 60-66, 2015.
- [27] S. Yousuf et D. Gupta, « Insight into electronic, mechanical and transport properties of quaternary CoVTiAl: spin-polarized DFT+ U approach », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 221, p. 73- 79, 2017.

- [28] H.-H. Xie et al., « First-principles study of four quaternary Heusler alloys ZrMnVZ and ZrCoFeZ (Z= Si, Ge) », *Comput. Mater. Sci.*, vol. 103, p. 52-55, 2015.
- [29] M. Khodami et F. Ahmadian, « First-principles study of magnetism and half-metallic properties for the quaternary Heusler alloys CoMnTiZ (Z= P, As, and Sb) », *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 28, no 10, p. 3027-3035, 2015.
- [30] Q.-L. Fang, J.-M. Zhang, K.-W. Xu, et V. Ji, « Electronic structure and magnetism of Ti<sub>2</sub>FeSi: A first-principles study », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 345, p. 171-175, 2013.





---

## Conclusion

Le But de ce mémoire était de présenter une étude de premier principe des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques d'une famille des matériaux dite alliages d'Heusler quaternaires *IrFeZrAl* et *IrFeZrSi*. A cet effet, nous avons utilisé une méthode de premier principe dite: ondes planes linéairement augmentés à potentiel total (*FP-LAPW*) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code Wien2k.

Nous avons étudiés les propriétés structurales des alliages d'Heusler quaternaires *IrFeZrAl* et *IrFeZrSi* dans trois structures :  $Y_1$ ,  $Y_2$  et  $Y_3$ , dans deux configurations magnétiques : magnétique avec *spin* et non magnétique *sons spin*. Les résultats de nos calculs montrent que ces alliages sont stables dans la structure  $Y_3$  dans la phase non magnétique pour *IrFeZrAl* et ferromagnétique pour *IrFeZrSi*, où tous les paramètres structuraux (paramètre da maille  $a$ , module de compressibilité  $B$  et sa dérivé  $B'$ ) à l'équilibre sont déterminés dans cette phase.

Les valeurs négatives des énergies de cohésion et de formation pour les composés étudiés *IrFeZrAl* et *IrFeZrSi* assurent l'existence physique et la stabilité chimiques de ces alliages expérimentalement. En plus, le calcul des constantes élastiques aussi, nous a permis de confirmé la stabilité mécanique de nos matériaux.

Les valeurs de module de Young  $E$  relativement élevées obtenues par nos calculs confirme la rigidité des alliages d'Heusler quaternaires *IrFeZrAl* et *IrFeZrSi*. Le facteur d'anisotropie  $A$  calculé confirme que *IrFeZrAl* est isotrope, tandis que *IrFeZrSi* est anisotrope.

L'étude des propriétés électroniques nous permet de prévoir que *IrFeZrAl* est semi conducteur non magnétique avec un gap direct d'énergie faible ( $0.169$  eV). Ce comportement est confirmer par la symétrie des DOS pour les deux directions de spin.

Le second composé *IrFeZrSi* est demi métal ferromagnétiques avec un gap indirect  $0.8$  eV dans la direction de spin minoritaire, tandis que la bande de spin majoritaire à un comportement métallique à cause de chevauchement de bandes au niveau de Fermi. Ce gap est dus à l'hybridation des atomes de transition (*Ir*, *Fe* et *Zr*) ce qui traduit par un splitting  $2e_u - 3t_{1u}$ .

Nous avons trouvé aussi que le moment magnétique total calculé de *IrFeZrSi* est  $1.00 \mu_B$  par

unité de formule, ce qui est en parfait accord avec la règle de Slater-Pauling  $M_{tot} = (Z_{tot} - 24) \mu_B$  pour l'alliages d'Heusler quaternaire  $IrFeZrSi$ . Les valeurs des moments magnétiques calculés confirment les résultats électroniques. De plus nos calculs affirment que l'alliages étudié a un moment magnétique localisé sur le site de Fer  $Fe$  et les moments magnétiques des atomes  $Ir$ ,  $Zr$  et  $Si$  sont négligeables.

Le travail de ce mémoire étant terminé, nous proposons d'étendre l'étude théorique publiée dans la référence [6] pour l'étude d'autre alliage d'Heusler quaternaires est confirmé leurs stabilités en utilisant la méthode *OQMD* (*Open Quantum Materials Database*). Une autre perspective à envisager est d'étudier les propriétés dynamiques, thermodynamiques, optiques et thermoélectriques des alliages d'Heusler quaternaires à base de  $Ir$ .



## مخلص

في عملنا، قدمنا دراسة نظرية للخصائص الهيكلية و المرونية والإلكترونية والمغناطيسية لمركبات Heusler الرباعية  $IrFeZrZ$  ( $Z = Al, Si$ )، تعتمد هذه الدراسة على طريقة الموجات الخطية و المعززة للكمون الكامل ( $FP-LAPW$ )، في إطار نظرية الكثافة الوظيفية ( $DFT$ )، المطبقة في برنامج Wien2k. استخدمنا تقريب التدرج المعمم ( $GGA-PBE$ ). درسنا الاستقرار الهيكلي للمركبين في النيات  $Y_1$ ،  $Y_2$  و  $Y_3$  وفي تكوينين مغناطيسيين (المغناطيسية  $FM$  و غير المغناطيسية  $NM$ ). وفقاً للنتائج التي تم الحصول عليها، فإن المركبين  $IrFeZrZ$  ( $Z = Al, Si$ )، مستقران في البنية  $Y_3$  في الطور المغناطيسي و غير المغناطيسي لـ  $IrFeZrSi$  و  $IrFeZrAl$ ، على التوالي. تظهر دراسة الخصائص الإلكترونية أن  $IrFeZrAl$  عبارة عن شبه موصل ذو فجوة صغيرة. من ناحية أخرى، فإن  $IrFeZrSi$  عبارة عن نصف معدن مع استقطاب دوران بنسبة 100% على مستوى فيرمي. العزم المغناطيسي الإجمالي هو عدد صحيح قيمته  $1.00\mu_B$  حيث يتوافق جيداً مع قاعدة Slater-Pauling.

## Résumé

Dans notre travail, nous avons présenté une étude théorique des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des composés d'Heusler quaternaires  $IrFeZrZ$  ( $Z=Al, Si$ ). Cette étude est basée sur la méthode des ondes planes linéarisées augmentée à potentiel total ( $FP-LAPW$ ), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité ( $DFT$ ), implémentée dans le code de calcul Wien2k. Nous avons utilisé l'approximation de gradient généralisée ( $GGA-PBE$ ). Nous avons étudié la stabilité structurale des deux composés dans les structures  $Y_1$ ,  $Y_2$  et  $Y_3$  et dans deux configurations magnétiques (ferromagnétique  $FM$  et non magnétique  $NM$ ). D'après les résultats obtenus, les deux matériaux  $IrFeZrZ$  ( $Z=Al, Si$ ) sont stables dans la structure  $Y_3$  dans la phase ferromagnétique et non magnétique pour  $IrFeZrSi$  et  $IrFeZrAl$ , respectivement. L'étude des propriétés électroniques montrent que  $IrFeZrAl$  est un semi-conducteur avec un faible gap. Par contre  $IrFeZrSi$  est un demi-métal avec une polarisation de spin de 100 % au niveau de Fermi. Le moment magnétique total est entier  $1.00 \mu_B$  qui en bon accord avec la règle de Slater-Pauling.

## Abstract

In our work, we presented a theoretical study of the structural, elastic, electronic and magnetic properties of quaternary Heusler compounds  $IrFeZrZ$  ( $Z=Al, Si$ ). This study is based on the Full Potential Augmented Linearized Plane Wave ( $FP-LAPW$ ) method, within the framework of Density Functional Theory ( $DFT$ ), implemented in the computer code Wien2k. We used the generalized gradient approximation ( $GGA-PBE$ ). We studied the structural stability of the two compounds in the  $Y_1$ ,  $Y_2$  and  $Y_3$  structures and in two magnetic configurations (ferromagnetic  $FM$  and non-magnetic  $NM$ ). According to the results obtained, the two materials  $IrFeZrZ$  ( $Z=Al, Si$ ) are stable in the  $Y_3$  structure in the ferromagnetic and non-magnetic phase for  $IrFeZrSi$  and  $IrFeZrAl$ , respectively. The study of electronic properties show that  $IrFeZrAl$  is a semiconductor with a logap. On the other hand  $IrFeZrSi$  is a half-metal with a spin polarization of 100% at the Fermi level. The total magnetic moment is integer  $1.00\mu_B$ , which agrees well with the Slater-Pauling rule.