

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عمار ثلجي بالأغواط

UNIVERSITE AMAR TELIDJI DE LAGHOUAT



كلية العلوم

Faculté des Sciences

Département : Sciences de la matière

Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Option : Physique des matériaux

Présenté par :

Mme BOUHADDA Isra

THEME

Étude *ab-initio* des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages quaternaires de type Heusler

VZrReZ (Z=Si, Ge)

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. GUEDDOUH Ahmed	MCA	President
Mr. MAABED Said	MAA	Examineur
Mr. BOUROUROU Yahia	MCA	Examineur
Mr. FAID Fares	MCB	Encadreur
Mr. MEBARKI Hanifi	MAA	Co-Encadreur
Mr: FADLA Mohamed Abdelilah	Docteur en physique	Invité

Année Universitaire 2021/2022

Dédicace

Avec un énorme plaisir, un cœur ouvert et immense joie, que je dédie mon travail.

A mes très chers parents mon père Moussa et mon mère Amina, 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 ma chère grande mère, A mes sœurs et mes frères

Wafaa, Safaa, Les jumelles Alaa et Douaa

Mahmoud, Abdelmonaim, Abdelhakim.

Je vous souhaite du succès et du bonheur, et j'espère aussi vous voir réaliser vos rêves à l'avenir.

À mes chers professeurs, tous les professeurs de département science de la matière.

À ma meilleure amie BENALI Dina

Merci pour les bons moments qui nous avons passé ensemble.

Bouhadda Israa

Remerciement

Ce travail a été effectué au département de science de la matière, la faculté des sciences à l'université de Amar Teliidji, Laghouat (UATL)

*Nous remercions notre encadreur **FAID Fares** maitre de conférences classe B à l'université Amar Teliidji, Laghouat (UATL), l'attention qu'il nous a apporté, et le cadre de travail qu'il nous a offert. Ainsi que pour sa méthodologie et ses conseils si précieux,*

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 **MEBARKI Hanifi**, pour leur dirigé et suivi ce travail*

*J'exprime mes remerciements les plus chaleureux à Monsieur **GVEDOUH Ahmed** maître de conférences A à l'université de Amar Teliidji, 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 **MAABED Saïd** maitre de conférence à l'université Amar Teliidji, Laghouat (UATL)*

*Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur **BOUROUROU Yahia** maitre de conférences de classe A à l'université Amar Teliidji, Laghouat (UATL)*

*Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude au Docteurs **FADLA Mohamed Abdelilah**, et remercie pour les très importants remarques.*

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I Méthode de calcul	4
I.1 Introduction	5
I.2 L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin	5
I.3 Approximation de Born Oppenheimer	6
I.4 Approximation de Hartree.....	7
I.5 Approximation de Hartree-Fock	7
I.6 La théorie fonctionnelle de la densité DFT	8
I.6.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn (HK)	8
I.6.2 Les équations de Kohn et Sham	9
I.6.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	10
I.7 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP LAPW).....	12
I.7.1 La Méthode APW :.....	12
I.7.2 Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)	13
I.7.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	13
I.8 Le code Wien2k :	14
I.9 Références	15
Chapitre II Le magnétisme et les alliages d'Heusler	17
II.1 Introduction	18
II.2 Magnétisme	18
II.2.1 Origine atomique du magnétisme	18
II.3 Classification des matériaux magnétiques	18
II.3.1 Diamagnétisme.....	19
II.3.2 Paramagnétisme	19

II.3.3	Ferromagnétisme.....	19
II.3.4	Antiferromagnétisme.....	19
II.3.5	Ferrimagnétisme.....	20
II.4	Les matériaux demi-métallique.....	21
II.4.1	Définition d'un demi-métal.....	21
II.5	Les alliages d'Heusler	22
II.5.1	Les alliages demi-Heusler (Half-Heusler)	23
II.5.1.1	Structure cristalline des alliages demi-Heusler	23
II.5.2	Les alliages full Heusler.....	23
II.5.2.1	Structure cristalline des alliages Heusler (Full-Heusler)	23
II.5.3	Les Heusler quaternaires	24
II.5.3.1	Les applications Heusler quaternaire	25
II.5.4	Les composés Heusler dans les dispositifs pour les applications spintroniques	26
II.5.5	La magnétorésistance géante (GMR) :.....	27
II.5.6	La magnétorésistance tunnel (TMR) :.....	28
	Références.....	29
Chapitre III	Résultats et discussions.....	32
III.1	Introduction.....	33
III.2	Détails de calculs	33
III.3	La structure cristalline des alliages d'Heusler	34
III.4	Les Propriétés Structurales	35
III.4.1	Etat d'équilibre et la stabilité structurale	35
III.4.2	Energie de cohésion	38
III.4.3	Energie de formation.....	38

III.5	Propriétés élastiques.....	39
III.6	Propriétés électroniques	41
III.6.1	La structure de bande	41
III.6.2	Densité d'état électroniques (D.O.S)	43
III.6.3	Origine du gap.....	45
III.7	Propriétés magnétiques	47
III.7.1	Moments magnétiques	47
III.7.2	Slater-Pauling des composés VZrReZ (Si, Ge)	47
III.7.3	Effet du paramètre de maille sur les propriétés magnétiques	49
	Références.....	51
	Conclusion générale.....	53

Liste des Figures

Figure I.1 : Division de la cellule unitaire en sphère atomique et « région interstitielle ».....	12
Figure II-1 le moment angulaire intrinsèque d'un électron.....	18
Figure II-2 Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C).....	21
Figure II-3 Structure de Heusler (Full-Heusler).....	26
Figure II-4 Structure d'Heusler quaternaire	27
Figure II-5 Expérience de Stern et Gerlach	28
Figure II-6 Principe de la spintronique	29
Figure II-7 Phénomène de la GMR en absence du champ magnétique	29
Figure II-8 Phénomène de la GMR en présence du champ magnétique	30
Figure III.1: Les positions des atomes V, Zr, Re et Si sont en coordonnées de Wyckoff dans les structures d'Heusler quaternaire.	33
Figure III.2: L'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour le l'alliage d'Heusler VZrReSi.	34
Figure III.3: L'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour l'alliage d'Heusler VZrReGe.	35
Figure III.4: Les structures des bandes de VZrReGe et VZrReSi dans deux cas de spin (up et down) par l'approximation GGA.....	40
Figure III.5: Densité d'états totales DOS et partielles (DOSs) polarisées en spin des composés VZrReSi et VZrReGe.	42
Figure III.6: Densité d'états totale et partielle polarisée en spin de VZrReGe et VZrReSi calculée par GGA.....	43

Figure III.7: Illustration Schématique de l'origine du gap dans la band de spin minoritaire pour les alliages Heusler quaternaires $VZrReZ$ ($Z=Si,Ge$)..... 44

Figure III.8: Les variations du moment magnétique total, des moments magnétiques des atomes V et Re et de la polarisation de spin en fonction des paramètres de maille des composés $VZrReSi$ et $VZrReGe$ 47

Liste des Tableaux

Tableau II.1 Résumé des différents types de comportement magnétique.....	20
Tableau II.2 Tableau périodique des éléments. Les éléments X en rouge, Y en bleu et Z en vert. Un grand nombre d'alliages Heusler est possible d'être formé par la combinaison des différents éléments indiqués au tableau	24
Tableau II.3 Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b	25
Tableau II.4 Les différentes structures des composés full-Heuslers	26
Tableau II.5 Les positions des atomes pour les trois configurations possibles pour les alliages Heusler quaternairesXX'YZ.....	27
Tableau III.1 : La configuration électronique et les RMT (u.a) des alliages d'Heuseler VZrReSi et VZrReGe.....	31
Tableau III.2: Différents type d'occupations des sites non équivalents dans un Heusler quaternaire VZrReGe et VZrReSi.	32
Tableau III.3: Le paramètre de maille a le module de compressibilité B , sa première dérivée B' , l'énergie totale E_{min} et l'énergie de cohésion E_{Coh} pour VZrReSi et VZrReGe.	36
Tableau III.4: Les constantes élastiques calculées (C_{11} , C_{12} et C_{44}), le facteur d'anisotropie, de Zener (A), le module de Young (E), le module de cisaillement (G), le rapport B / G et le ratio de Poisson (ν) pour les alliages VZrReSi et VZrReGe.....	39
Tableau III.5: Les gaps des bandes minoritaire (Gap) et les gaps demi-métallique calculés aux paramètres d'équilibre des composés VZrReSi et VZrReGe.	41
Tableau III.6: Les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels et le moment interstitiel M_{int} en unité μ_B , pour les alliages d'Heusler quaternaires VZrReSi et VZrReGe.	46

Introduction générale

Introduction générale

Actuellement, les nanotechnologies font l'objet de toutes les attentions dont les avancées ont été particulièrement spectaculaires dans le domaine de microélectronique et du stockage de données. L'année 1987 voit une véritable révolution pour les nanosciences, une nouvelle discipline a apparu avec la découverte de la magnétorésistance géante (*GMR*) par deux équipes indépendantes, celle d'Albert Fert de l'Université de Paris sud-Orsay [1], et celle de Peter Grunberg du centre de recherche de Jülich en Allemagne [2]. Cette discipline est connue par la spintronique ou l'électronique de spin qui n'exploite non seulement la charge de l'électron (*électronique classique*), mais aussi la propriété quantique, qui est le spin dont le but de stocker et codé les informations.

La spintronique est considérée comme l'un des domaines technologiques les plus effervescents à l'heure actuelle. De nombreux matériaux de la spintronique [3] [4] ont déjà trouvé une application importante dans la forme de capteurs de champ magnétique très sensibles à l'enregistrement des têtes de lecture magnétique pour les disques durs, et le développement de ces capteurs était fondée sur la découverte des phénomènes de magnétorésistance géante (*GMR*).

Au fil des dernières années, les physiciens ont consacré leurs efforts pour élaborer de nouvelles techniques d'investigations [5] [6], qui permettent d'explorer les différentes propriétés des matériaux en calculant leurs structures électroniques [3] [7] [8], afin d'aboutir à une meilleure compréhension des relations existantes entre la structure cristallographique et les propriétés physiques et chimiques des matériaux. Ces techniques d'investigations se basent sur des calculs numériques qui consistent à reproduire de façon virtuelle le comportement d'un phénomène réel.

Parmi ces techniques, on trouve les méthodes *ab-initio*. Ces méthodes se reposent généralement sur la théorie de la fonctionnelle de la densité « *Density Functional Theory* » (DFT) suggérée par le physicien britannique Thomas à la fin des années 1927 [9] et développée par Pierre Hohenberg et Walter Khon en 1964 [10] [11]. Cette théorie permet de calculer la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental du système cristallin, en se basant sur la résolution de l'équation de Schrödinger [12].

Les composés d'Heusler couvrent un large éventail de propriétés physiques remarquables et importantes dans de nombreux domaines de recherche tels que, la supraconductivité, le

Introduction générale

magnétisme, l'optique, ... Ils ont été le sujet idéal pour une recherche sur la thermoélectricité [13], la micro-électronique, la technologie des cellules solaires [14] et la demi-métallicité [7] [15].

Comprendre l'origine du magnétisme de ces matériaux représente un enjeu majeur tant du point de vue fondamental et constituent une part importante du travail de recherche en physique de la matière condensée [16]. C'est principalement cette raison qui a influencé notre choix pour la famille des alliages d'Heusler qui consiste à étudier certaines sous famille pour exploiter d'autres propriétés, et proposer de nouvelles phases et nouvelles sous famille dans le but d'ouvrir de nouvelles perspectives dans le domaine de la spintronique.

Plus concrètement, le but de notre travail est d'étudier par les méthodes de premier principe (*ab-initio*) les propriétés structurales, mécaniques, électroniques et magnétiques des alliages quaternaires de type Heusler **VZrReSi** et **VZrReGe**. Mise à part l'introduction et la conclusion générale, le corps du mémoire est formé de trois chapitres.

Le premier chapitre se focalise sur les outils numériques et la méthode de calcul utilisée, où nous nous intéressons aux différentes approximations proposées quant à la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) et ses théorèmes d'une part, et plus précisément la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total *FP-LAPW* implémentée dans le code de calcul Wien2k.

Le deuxième chapitre présente un bref historique sur le magnétisme et des généralités sur les matériaux demi-métallique où, nous nous mettons l'accent plus spécifiquement aux alliages d'Heusler et leurs propriétés. Le dernier chapitre englobe les détails de calcul ainsi que les résultats obtenus dans ce travail avec leurs interprétations. Finalement, une conclusion générale, résumant les principaux résultats les plus marquants de ce travail.

Références

- [1] M. N. Baibich *et al.*, « Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, n° 21, p. 2472, 1988.
- [2] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, et W. Zinn, « Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange », *Phys. Rev. B*, vol. 39, n° 7, p. 4828, 1989.
- [3] R. A. De Groot, F. M. Mueller, P. G. Van Engen, et K. H. J. Buschow, « New class of materials: half-metallic ferromagnets », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, n° 25, p. 2024, 1983.
- [4] S. Parkin, X. Jiang, C. Kaiser, A. Panchula, K. Roche, et M. Samant, « Magnetically engineered spintronic sensors and memory », *Proc. IEEE*, vol. 91, n° 5, p. 661-680, 2003.
- [5] T. Graf, F. Casper, J. Winterlik, B. Balke, G. H. Fecher, et C. Felser, « Crystal structure of new Heusler compounds », *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 635, n° 6-7, p. 976-981, 2009.
- [6] Y. Sakuraba *et al.*, « Huge spin-polarization of L21-ordered Co₂MnSi epitaxial Heusler alloy film », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, n° 8L, p. L1100, 2005.
- [7] P. Galanakis, « Dederichs, and N. Papanikolaou », *Phys Rev B*, vol. 66, n° 17, p. 174429, 2002.
- [8] M. Meinert *et al.*, « Experimental realization of a semiconducting full-Heusler compound: Fe₂TiSi », *Phys. Rev. B*, vol. 90, n° 8, p. 085127, 2014.
- [9] L. Thomas, « A transformation of a formula of Sommerfeld », 1930, vol. 26, n° 2, p. 123-126.
- [10] W. Kohn et L. J. Sham, « Self-consistent equations including exchange and correlation effects », *Phys. Rev.*, vol. 140, n° 4A, p. A1133, 1965.
- [11] P. Hohenberg et W. Kohn, « Inhomogeneous electron gas », *Phys. Rev.*, vol. 136, n° 3B, p. B864, 1964.
- [12] R. A. Kyle et M. A. Shampo, « Erwin Schrödinger—Physicist », 1990, vol. 65, n° 6, p. 818.
- [13] S. Sakurada et N. Shutoh, « Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of (Zr, Hf) NiSn half-Heusler compounds », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, n° 8, p. 082105, 2005.
- [14] D. Kieven, R. Klenk, S. Naghavi, C. Felser, et T. Gruhn, « I-II-V half-Heusler compounds for optoelectronics: Ab initio calculations », *Phys. Rev. B*, vol. 81, n° 7, p. 075208, 2010.
- [15] A. Abada, K. Amara, S. Hiadi, 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.
- [16] F. Heusler, W. Starck, et E. Haupt, « Magnetisch-chemische studien », *Verh Dtsch Phys Ges*, vol. 5, p. 219-232, 1903.

Chapitre I

Méthode de calcul

I.1 Introduction

Les calculs DFT [1] sont basés sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces calculs permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques (*structure électronique*) d'un système constitué d'un ensemble de particules où il y a des interactions entre les charges positives et les charges négatives. La résolution de cette équation pour un système multi particule étant impossible numériquement, sa simplification en un système d'équations mono-particule est relativement plus aisée à résoudre, notamment grâce à quelques approximations.

Dans ce chapitre, nous allons présenter de façon abrégée les formalismes de la DFT et la méthode FP-LAPW en basant sur l'équation de Schrödinger et les équations de Kohn-Sham avec l'utilisation des approximations élaborées pour calculer la densité électronique d'un système à N corps.

I.2 L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin

Dans un système cristallin, la description quantique non-relativiste de ce système est basée sur l'équation de Schrödinger [2]. A l'état stationnaire cette équation est donnée par l'expression suivante :

$$H\Psi(\{R_I\}, \{r_i\}) = E\Psi(\{R_I\}, \{r_i\}) \quad (\text{I.1})$$

Où E est l'énergie total du cristal, et Ψ la fonction d'onde de toutes les coordonnées.

$\{R_I\} = R_1, R_2 \dots \dots \dots ; R_N$ Représente l'ensemble des coordonnées des noyaux.

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

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

$$H = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{n-e} \quad (\text{I.2})$$

Avec :

T_e : l'énergie cinétique des électrons.

T_n : l'énergie cinétique des noyaux.

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

V_{n-n} : Interaction répulsive (*noyaux - noyaux*).

V_{n-e} : Interaction attractive (*noyaux - électron*).

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.

I.3 Approximation 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 de trois ordres de grandeur supérieure à celle des électrons. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement 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. L'Hamiltonien total, peut alors être remplacé par l'Hamiltonien électronique suivant :

$$H = T_e + V_{e-e} + V_{n-e} \quad (I.3)$$

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 :

$$\Psi(R, r) = \Psi_n(R)\Psi_e(r) \quad (I.4)$$

Où ;

Ψ_n : est la fonction d'onde nucléaire.

Ψ_e : est la fonction d'onde électronique.

Le résultat de l'approximation de Born-Oppenheimer [2] 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.

I.4 Approximation de Hartree

La complexité de résoudre l'équation (I.4), nous oblige à passer par d'autres approches 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 créé par les $(N - 1)$ électrons sur un électron quelconque et qui est un potentiel approximatif.

$$\Psi[\{R_I\}, \{r_i\}] = \prod_{i=1}^n \Psi_i(r_i) \quad (\text{I.5})$$

La fonction d'onde représentée par l'équation (I.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].

I.5 Approximation de Hartree-Fock

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

$$\Psi(r_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_2(r_1) & \dots & \Psi_{N_e}(r_1) \\ \Psi_1(r_2) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_{N_e}(r_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_1(r_{N_e}) & \Psi_2(r_{N_e}) & \dots & \Psi_{N_e}(r_{N_e}) \end{pmatrix} \quad (\text{I.6})$$

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

Le système d'équation (I.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 coûteuse et plus efficaces que nous exposerons ci-dessous.

I.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 ρ . 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.

I.6.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn (*HK*)

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

I.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 $\rho(\vec{r})$.

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

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

Avec,

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

I.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 ρ qui lui est associée correspond à la densité exacte ρ_0 de l'état fondamental.

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

I.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 :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(r_i) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{I.11})$$

Tel que :

$$V_{eff}(r_i) = V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (\text{I.12})$$

Où la densité exacte $\rho(r)$ de l'état fondamentale d'un système à N électrons est :

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

Les φ_i sont les états d'une seule particule.

Le potentiel de Hartree des électrons est :

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

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 $V_{eff}(r_i)$. 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 $E_{xc}[\rho(r)]$ et pour cela, on est obligé de passer par d'autre approximation [12].

I.6.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de le fonctionnel 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 φ .
- ✓ **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.

I.6.3.1 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 :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] dr^3 \quad (I.14)$$

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

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (I.15)$$

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 :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] dr^3 \quad (I.16)$$

I.6.3.2 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 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[14]. 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 :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (I.17)$$

La fonctionnelle (I.13) a subi plusieurs corrections résultant de plusieurs recherches, les plus connus sont celle de Becke (notées B86) et Perdew (P86) [15], la PBE96 de Perdew-Burke-Ernzerhof [14], et Perdew avec Wang (PW86 et PW91) [16]. Pratiquement, les termes d'échange et de corrélation sont traités séparément comme étant dans la LDA :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \vec{\nabla} \rho] = E_x^{GGA}[\rho, \vec{\nabla} \rho] + E_c^{GGA}[\rho, \vec{\nabla} \rho] \quad (I.18)$$

Où, le premier terme est le terme d'échange de la GGA est celui qui a connu plus d'attentions, contrairement à la LDA, il est possible de calculer cette valeur analytiquement de même

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.

I.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 [17], cette dernière a subi une amélioration élaboré par Andersen [18] et trouve ses origines dans les travaux de Slater [7] par la méthode des ondes planes augmentées APW.

I.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 le **Figure I.1** de l'APW, Slater considère que l'espace est divisé en deux régions :

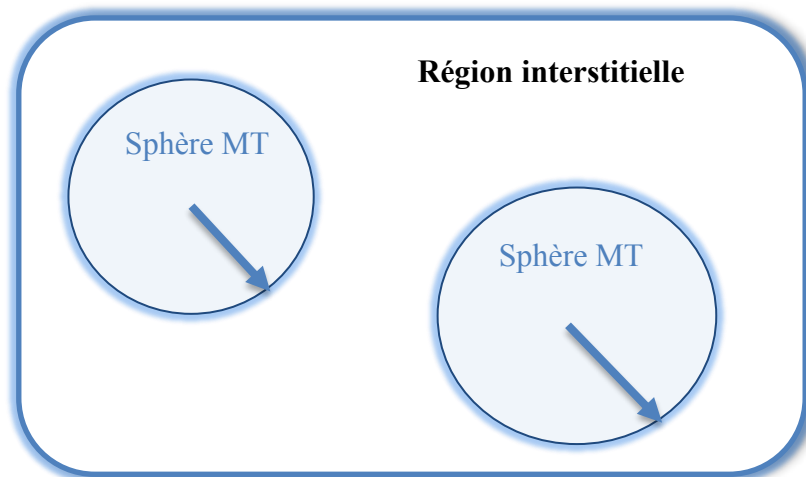


Figure I.1 : Division de la cellule unitaire en sphère atomique et « *région interstitielle* ».

- ✓ 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_α . 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.

I.7.2 Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)

La méthode LAPW (*linearized augmented plane wave*), développée par Andersen[18], [19] 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 :

- i. 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.
- ii. La convergence est devenue plus rapide dans LAPW en comparaison avec la méthode APW.

I.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*) [20] 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 :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} & \vec{r} > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} V_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & \vec{r} < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{I.19})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d^3 r e_x^{unif} \left(\rho \left(\frac{\vec{r}}{r} \right) \right) F_{xc} \left(s \left(\frac{\vec{r}}{r} \right) \right) \quad (\text{I.20})$$

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{k}} \rho_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} & \vec{r} > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & \vec{r} < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{I.21})$$

I.8 Le code Wien2k :

Le code wien2k utilise la méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW qui est considérée comme une des méthodes de calcul de la structure électronique des solides qui donnent des résultats précis, elle est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. En 1990, ce code a été développé à l'institut de chimie des matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par Blaha P, Schwartz K, Sorintin P et Trickey S.B [22] [23] .

Ce code nous aide à traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [24], les minéraux [24], les surfaces des métaux de transition [25], les oxydes non ferromagnétiques [26], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [27].

Références

- [1] R. Ranaivoson, A. Raelina, H. Andrianiaina, et R. Hanitriarivo, « Density Functional Theory and its applications in Nanotechnology », 2018.
- [2] R. A. Kyle et M. A. Shampo, « Erwin Schrödinger—Physicist », 1990, vol. 65, n° 6, p. 818.
- [3] M. Born et J. Oppenheimer, « Ann. Phys. », 1927.
- [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, n° 1, p. 111-132.
- [5] P. Lykos et G. Pratt, « Discussion on the Hartree-Fock approximation », *Reviews of Modern Physics*, vol. 35, n° 3, p. 496, 1963.
- [6] V. Fock, « „Selfconsistent field “mit Austausch für Natrium », *Zeitschrift für Physik*, vol. 62, n° 11, p. 795-805, 1930.
- [7] J. C. Slater, « Wave functions in a periodic potential », *Physical Review*, vol. 51, n° 10, p. 846, 1937.
- [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, n° 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, n° 1, p. 73-79, 1928.
- [11] P. Hohenberg et W. Kohn, « Inhomogeneous electron gas », *Physical review*, vol. 136, n° 3B, p. B864, 1964.
- [12] W. Kohn et L. J. Sham, « Self-consistent equations including exchange and correlation effects », *Physical review*, vol. 140, n° 4A, p. A1133, 1965.
- [13] J. P. Perdew, « In Electronic Structure of Solids' 91; Ziesche, P.; Eschrig, H., Eds ». Akademie Verlag: Berlin, 1991.
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, « Generalized gradient approximation made simple », *Physical review letters*, vol. 77, n° 18, p. 3865, 1996.
- [15] A. D. Becke, « Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior », *Physical review A*, vol. 38, n° 6, p. 3098, 1988.

-
- [16] B. Lee, « Causal relations among stock returns, interest rates, real activity, and inflation », *The Journal of Finance*, vol. 47, n° 4, p. 1591-1603, 1992.
- [17] O. Bouty, « Energie d'interaction d'échange à grande distance internucléaire dans une molécule diatomique », 1994.
- [18] O. K. Andersen, « Linear methods in band theory », *Physical Review B*, vol. 12, n° 8, p. 3060, 1975.
- [19] K. Schwarz, « DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 176, n° 2, p. 319-328, 2003.
- [20] D. Hamann, « Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials », *Physical Review Letters*, vol. 42, n° 10, p. 662, 1979.
- [21] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, et S. B. Trickey, « Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems », *Computer physics communications*, vol. 59, n° 2, p. 399-415, 1990.
- [22] P. Blaha, « WIEN2K, an Augmented Plane Wave Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties Karlheinz Schwarz », *Techn. Universität Wien, Austria*, 2001.
- [23] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, et P. Blaha, « Charge distribution and electric-field gradients in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ », *Physical Review B*, vol. 42, n° 4, p. 2051, 1990.
- [24] B. Winkler, P. Blaha, et K. Schwarz, « Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite », *American Mineralogist*, vol. 81, n° 5-6, p. 545-549, 1996.
- [25] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, et M. Scheffler, « Frustrated H-induced instability of Mo (110) », *Physical review letters*, vol. 74, n° 8, p. 1387, 1995.
- [26] X.-G. Wang *et al.*, « The hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)(0001) surface: evidence for domains of distinct chemistry », *Physical Review Letters*, vol. 81, n° 5, p. 1038, 1998.
- [27] P. Dufek, P. Blaha, et K. Schwarz, « Determination of the nuclear quadrupole moment of ^{57}Fe », *Physical review letters*, vol. 75, n° 19, p. 3545, 1995.

Chapitre II

Le magnétisme et les alliages d'Heusler

II.1 Introduction

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons rappeler les notions importantes sur la physique de la spintronique pour mettre l'accent sur l'intérêt et la motivation du sujet. Tout d'abord, nous allons aborder brièvement les différentes formes de magnétisme (*diamagnétisme, paramagnétisme, ferromagnétisme, antiferromagnétisme et ferrimagnétisme*). La deuxième partie de ce chapitre est réservée à une présentation des matériaux demi-métallique et plus particulièrement des alliages d'Heusler.

II.2 Magnétisme

II.2.1 Origine atomique du magnétisme

Le magnétisme dans les matériaux résulte de la propriété fondamentale du spin électronique, qui est le moment angulaire intrinsèque d'un électron **figure II.1**.

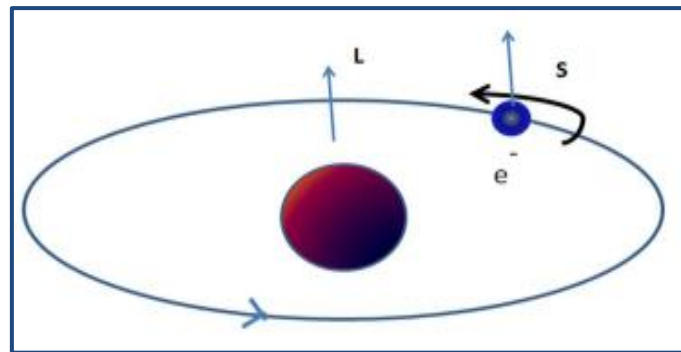


Figure II-1 le moment angulaire intrinsèque d'un électron

Le comportement d'un système de matériaux n'est pas déterminé par des atomes individuels isolés. Mais plutôt par le comportement magnétique collectif de tous les atomes du système. En fonction de l'alignement et de l'interaction entre les atomes dans un matériau, le comportement macroscopique observé du système peut être très différent. Les types fondamentaux de magnétisme dans un système de matériaux sont décrits ci-dessous.

II.3 Classification des matériaux magnétiques

L'état magnétique de la matière est contrôlé par quatre facteurs [1] :

1) Nature des atomes

Magnétisme : électrons dans l'orbite externe non appariée.

Non magnétique : électrons sur une orbite externe non appariée.

2) La distance entre les atomes

Magnétiques est liée aux interactions (Coulomb signifie la corrélation de charge et de spin).

3) La direction et la valeur des moments magnétiques :

Des atomes (aléatoire, parallèle, non parallèle).

4) Température :

(Lorsque le matériau atteint la température des matériaux coréens perdent leurs propriétés).

Selon la susceptibilité magnétique, les matériaux magnétiques peuvent être classés en matériaux : Diamagnétiques, paramagnétiques, Antiferromagnétiques, Ferromagnétiques et Ferrimagnétiques [2] [3] [4].

II.3.1 Diamagnétisme

Le diamagnétisme est une propriété fondamentale de toute matière, bien qu'il soit généralement très faible. Cela est dû au comportement non coopératif des électrons en orbite lorsqu'ils sont exposés à un champ magnétique appliqué. Les substances diamagnétiques sont composées d'atomes qui n'ont pas de moments magnétiques nets (toutes les coques orbitales sont remplies et il n'y a pas d'électrons non appariés).

II.3.2 Paramagnétisme

Cette classe de matériaux, certains des atomes ou des ions dans le matériau ont un moment magnétique net dû aux électrons non appariés dans les orbitales partiellement remplies. Ils seront les atomes portent un moment magnétique permanent dont l'orientation est aléatoire. Cependant, les moments magnétiques individuels n'interagissent pas magnétiquement entre eux (les distances interatomiques ou intermoléculaires sont suffisamment importantes pour que les moments n'exercent aucune interaction mutuelle), comme pour le diamagnétisme, l'aimantation est nulle lorsque le champ est supprimé. En présence d'un champ, il y a maintenant un alignement partiel des moments magnétiques atomiques dans la direction du champ, résultant en une aimantation positive nette et une susceptibilité positive.

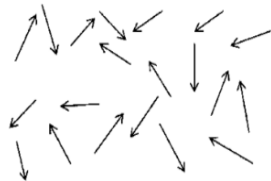
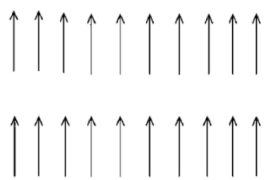
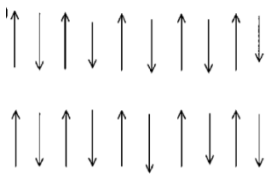
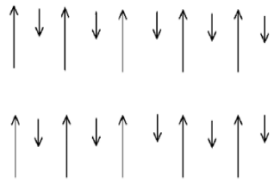
II.3.3 Ferromagnétisme

Les atomes dans la matière ferromagnétique possèdent chacun un moment magnétique individuel et arrangé de façon parallèles et ils sont en interaction avec leurs plus proches voisins c.à.d. alignement collectif sur des domaines de l'ordre du micromètre.

II.3.4 Antiferromagnétisme

Si les moments deux atomes A et B sont exactement égaux mais opposés, le moment net est égal à zéro. Ce type d'ordre magnétique est appelé antiferromagnétisme.

Tableau II.1 Résumé des différents types de comportement magnétique

Type	Caractéristique	Comportement	Atomique
Diamagnétique	Non magnétique Pas d'interaction	Les atomes n'ont pas de moment magnétique. La susceptibilité est petite & négatif, -10^{-6} à -10^{-5}	
	Magnétique Les moments désordonnés dans toutes les directions Pas d'interaction	Les atomes ont des moments magnétique orienté au hasard. La susceptibilité est petite & positif, $+10^{-5}$ à $+10^{-3}$	
Ferromagnétique	Magnétique Ordonnés parallèlement Interaction Distance plus (AFM) $M_{tot} \neq 0$	Les moments magnétiques sont parallèles magnétique aligné des moments. La susceptibilité est grande (sous T_C)	
	Magnétique $M_{tot} = 0$ Ordonnés antiparallèlement Interaction Distance suffisamment petites	Sont alignés Moments magnétiques La susceptibilité est petite & positif, $+10^{-5}$ à $+10^{-3}$	
Ferrimagnétique	Atomes mag ayant des M différents $M_{tot} \neq 0$ Ordonnés antiparallèlement Interaction	Moments magnétiques. La susceptibilité est grande (Sous T_C)	

II.3.5 Ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme est le magnétisme d'une classe d'oxydes connus sous le nom de ferrites. Dans leur structure, on peut distinguer deux réseaux cristallins C et D, possédant les moments magnétiques m_c et m_d antiparallèles et le plus souvent différents, provoquant une aimantation spontanée qui diminue par l'accroissement de la température. Au-dessus de la température de Curie ces matériaux deviennent paramagnétiques. Ces matériaux ont la conductivité très faible, ayant une grande importance pratique à haute fréquence. Mais la perméabilité est plus faible, le champ coercitif est plus élevé et le champ à saturation est plus

faible. Les ferrites sont douces et dures. Du point de vue mécanique, les ferrites sont dures et cassants.

II.4 Les matériaux demi-métallique

Une nouvelle classe de matériaux découverte et proposée en 1983 par De Groot et ses collaborateurs : les demi-métaux ferromagnétiques. D'après leur définition, ces matériaux possèdent une propriété de conduction complètement différente au niveau de Fermi pour les spins *up* et spin *dn* avec une polarisation en spin de 100 %.

II.4.1 Définition d'un demi-métal

La première apparition du terme « *demi-métal* » date du début des années 1980 [5]. Dans un demi-métal, d'après de Groot, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (« *up* » ou « *down* ») sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque ne contribuent à la conduction que soit des électrons de spin « *up* » soit des électrons de spin « *down* » *Figure II. 2*.

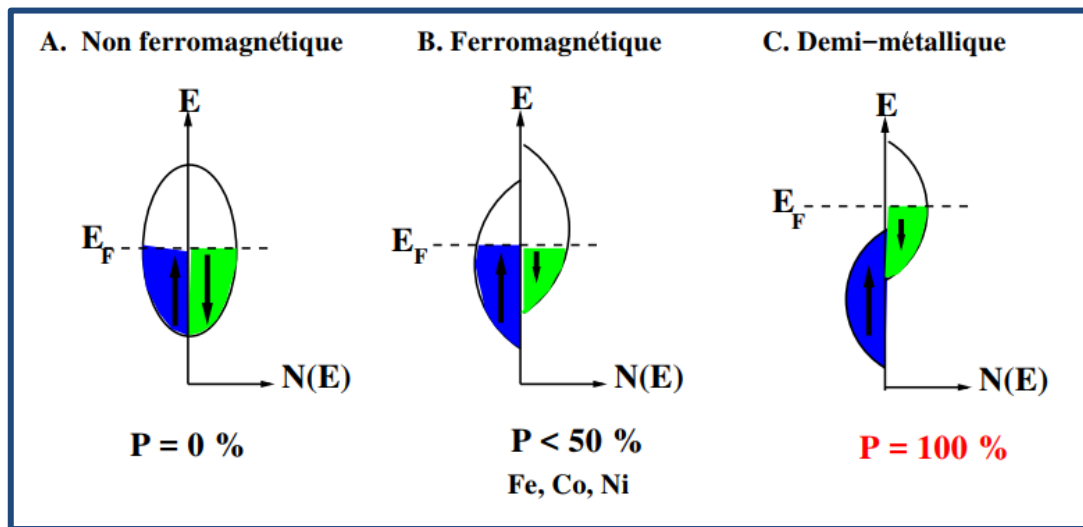


Figure II-2 Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C).

On observe que pour un matériau demi-métallique le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour une direction de spin et par une bande d'énergie pour l'autre direction.

Les demi-métaux ne doivent pas être confondus avec les ferromagnétiques forts comme le *Co* ou le *Ni*. En effet, les bandes *3d* du *Co* ou *Ni* sont bien polarisées en spin à 100 % mais les bandes *4s*, qui se trouvent au niveau de Fermi, ne sont pas polarisées. Des électrons « *up* »

ou « *down* » sont donc présents au niveau de Fermi. Pour obtenir un demi-métal, il faut alors une hybridation des bandes $3d$ et $4s$ pour que le niveau de Fermi ne se trouve plus dans la bande $4s$. C'est pour cela qu'aucun matériau constitué d'un seul atome n'est demi-métallique. Les demi-métaux ne doivent pas non plus être confondus avec les semi-métaux, comme le bismuth, qui ont un nombre égal de trous et d'électrons du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction.

II.5 Les alliages d'Heusler

Les alliages d'Heusler sont connus depuis plus de 100 ans [6] [7], exactement en 1903 quand l'ingénieur Fritz Heusler découvre au cours de son travail sur un alliage contenant du cuivre, du magnésium et de l'aluminium avec une formule de type Cu_2MnAl , que ce matériau se comporte comme un matériau ferromagnétique malgré que ses éléments constitutifs ne sont pas des matériaux magnétiques [8] [9]. Cette découverte a donné naissance à une nouvelle catégorie de matériau.

Cette classe de matériaux comprend actuellement une grande collection avec plus de 1000 composés, connus sous le nom de Composés ou alliages d'Heusler. Une première classe est constituée avec des matériaux ternaires semi-conducteurs ou métalliques avec une stoechiométrie de type 1:1:1 (connus sous le nom *demi-Heusler "Half-Heusler"*), et une autre classe de type 2:1:1 (connus sous le nom *"Full-Heusler"*) [9]. Le **tableau II.2** montre les différentes combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux.

Tableau II.2 Tableau périodique des éléments. Les éléments X en rouge, Y en bleu et Z en vert. Un grand nombre d'alliages Heusler est possible d'être formé par la combinaison des différents éléments indiqués au tableau [9].

Composés Heusler X_2YZ																																															
H																	He																														
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																														
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																														
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Sc	Br	Kr																														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																														
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																														
Fr	Ra																																														
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>																		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																	
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																	

Les alliages Heusler sont classés en deux grandes familles en fonction de leur composition chimique, ils sont les suivants

II.5.1 Les alliages demi-Heusler (Half-Heusler)

Défini par la formule chimique XYZ avec une stœchiométrie (1 :1 :1) ; dans le cas général, ces alliages peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et l'autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, alors que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique [9] [10] [11].

Les éléments X et Y peuvent être des éléments d'un groupe principal, des métaux de transition ou des éléments des terres rares. L'élément Z est un élément d'un groupe principal qu'il est plus électronégatif comme le *Ge*, *Sn*, *Sb*, *Si*.

II.5.1.1 Structure cristalline des alliages demi-Heusler

Les alliages demi-Heusler ont la formule générale XYZ et cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe spatial numéro 216, F-43m, C_{1b}) [12]. Cette structure se compose de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées interpénétrant et remplis, dont chacun est occupé par les atomes X, Y et Z, selon les positions de Wyckoff suivantes ; 4a (0,0,0), 4b (1/2,1/2,1/2), et 4c (1/4,1/4,1/4) [13].

On trouve, trois arrangements atomiques différents et possibles dans ce type de structure comme indiquant dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.3 Différents types d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C_{1b} [14].

	X	Y	Z
1 ^{er} e arrangement	4a	4b	4c
2 ^{ème} e arrangement	4b	4c	4a
3 ^{ème} e arrangement	4c	4a	4b

II.5.2 Les alliages full Heusler

Ce type est connu par sa formule générale X_2YZ avec une stœchiométrie (2 :1 :1), où X et Y sont souvent des métaux de transition et Z est un élément non magnétique du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Dans des cas très rares, l'élément Y peut être remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux.

II.5.2.1 Structure cristalline des alliages Heusler (Full-Heusler)

Les alliages Full-Heusler X_2YZ se cristallisent généralement dans la structure cubique régulière $L2_1$ (Cu_2MnAl [8] [15] comme prototype) avec le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ n° 225. Les deux atomes X occupent la position 8c ($1/4, 1/4, 1/4$), tandis que les positions 4a (0, 0, 0) et 4b ($1/2, 1/2, 1/2$) sont occupées par les atomes Y et Z.

Si le numéro atomique de l'élément Y est supérieur à celui de l'élément X, la structure cubique inverse de type- Hg_2CuTi désignée par Axes observée. Le groupe d'espace de cette structure est $F\bar{4}3m$ n° 216 [9]. Les atomes X sont placés sur les positions 4a (0, 0,0) et 3d ($3/4, 3/4, 3/4$) alors que les atomes et sont situés à 4b ($1/2, 1/2, 1/2$) et 4c ($1/4, 1/4, 1/4$), respectivement.

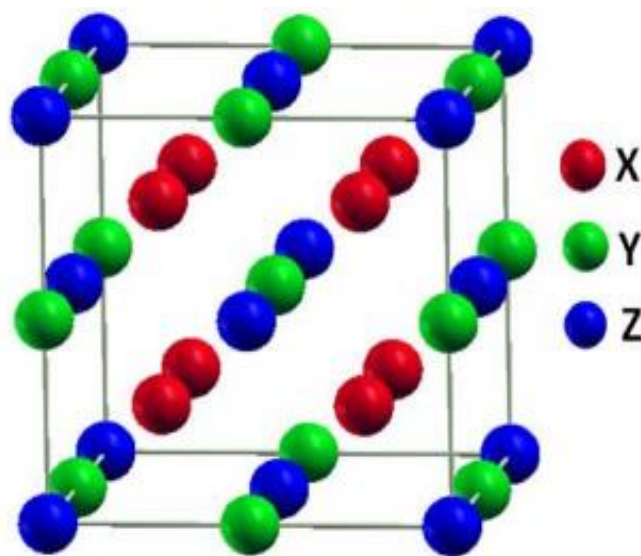


Figure II-3 structure de Heusler (Full-Heusler)

Les différentes structures possibles pour les alliages full-Heuslers sont résumées dans le Tableau.II.4 [16] [17] [18].

Tableau II.4 Les différentes structures des composés full-Heuslers

Formule générale	$XX'YZ$	XX'_2Z	X_3Z	X_2Y_2	$X_2X'_2$	X_4
Occupation des Sites	X, X', Y, Z	X, X'=Y, Z	X=X'=Y, Z	X=X', Y=Z	X=Y, X'=Z	X=X'=Y=Z
Groupe d'espace	F-43m (N°. 216)	F-43m (N°. 216)	Fm-3m (N°. 225)	Pm-3m (N°. 221)	Fd-3m (N°. 227)	Im-3m (N°. 229)

II.5.3 Les Heusler quaternaires

Dans une structure full-Heusler X_2YZ , où chaque site de sous-réseau est occupé par un élément différent c'est-à-dire l'un des éléments X est substitué par un autre élément de métal de transition X' . Cette structure présente le prototype *LiMgPdSn* (groupe d'espace N° 216, $F-43m$).

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 illustre la **figure II.5**. Les alliages d'Heusler quaternaires sont au centre de ce mémoire, ainsi, les différentes propriétés structurales, électroniques et magnétiques seront développées en détails dans le **chapitre III**.

Pour les composés de Heusler quaternaires de type *LiMgPbSb*, il existe trois arrangements d'atomes différents possibles, comme indiqué dans le **Tableau II.5** (Y_1 , Y_2 et Y_3). La responsabilité de cette profession portant sur les alliages quaternaires de Heusler a été prouvée par des études théoriques et expérimentales.

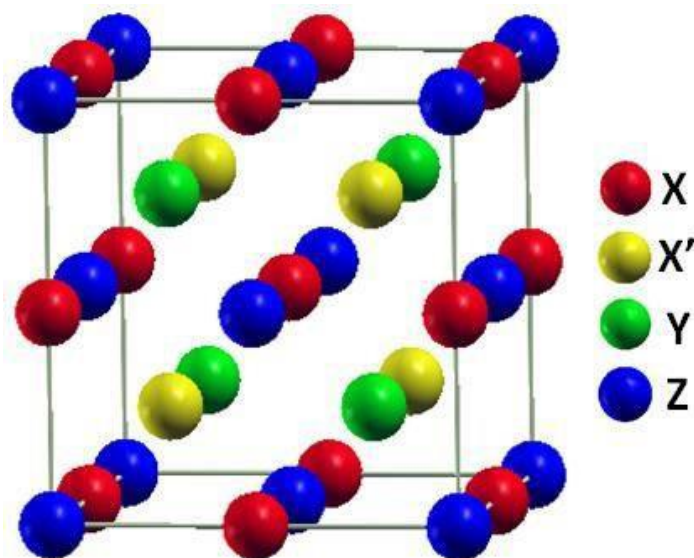


Figure II-4 structure d'Heusler quaternaire

Tableau II.5 Les positions des atomes pour les trois configurations possibles pour les alliages Heusler quaternaires $XX'YZ$.

Type de structure	$4a (0, 0, 0)$	$4b (1/4, 1/4, 1/4)$	$4c (1/2, 1/2, 1/2)$	$4d (3/4, 3/4, 3/4)$
Y1	Z	X'	Y	X
Y2	Z	Y	X'	X
Y3	X'	Z	Y	X

II.5.3.1 Les applications Heusler quaternaire

Des plusieurs composés Heusler sont été découvert pour l'utilisation dans plusieurs domaines, entre autres le domaine de la spintronique, de l'optoélectronique et de la magnéto-optique. Au cours de ces dernières années, des nouveaux domaines d'applications émergés, comprenant des technologies environnementales comme la thermoélectrique [11] [19], Supraconductivité [20], Biomédical [21] la technologie des cellules solaires [22], même la découverte récente des isolants topologiques qui présente un nouveau quantum d'état de la matière ; tous ces intéressantes propriétés ouvrent une grande porte aux technologies du futur avec des possibilités inimaginables pour l'utilisation les composés Heusler [23] [24].

II.5.4 Les composés Heusler dans les dispositifs pour les applications spintroniques

Ces dernières années, la spintronique, ou l'électronique de spin, est devenue incontournable dans le domaine du stockage de l'information. C'est une nouvelle technologie qui met à profit le spin de l'électron et plus précisément, le phénomène de courant polarisé en spin.

L'idée principale de la spintronique est de faire circuler un courant d'électrons à travers des couches ultrafines de matériaux ferromagnétiques **figure II.5**, ou de matériaux aimantés, à l'intérieur de ces couches il y a une forte interaction entre le spin de l'électron et l'aimantation du métal ferromagnétique [25].

Une couche dont l'aimantation est dirigée vers le haut peut laisser passer facilement le courant d'électrons dont le spin est également orienté vers le haut et arrêter ou presque les électrons de direction de spin opposée. Grace à cet effet de filtre a spin, on peut ainsi contrôler une orientation de spin, et donc un courant d'électrons [25].

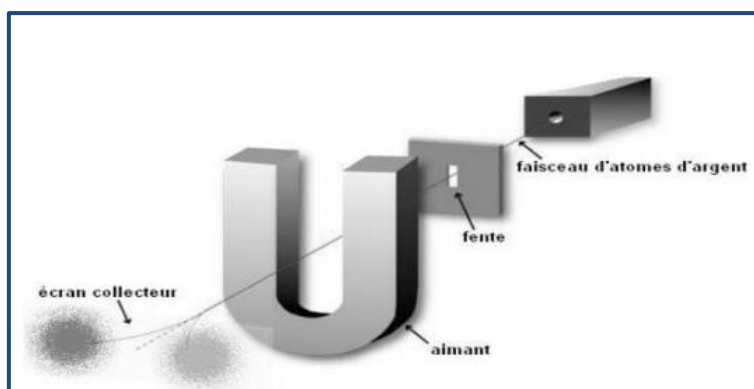


Figure II-5 Expérience de Stern et Gerlach [25]

Les matériaux de la spintronique [26] ont déjà trouvé une application importante dans la forme de capteurs de champ magnétique très sensibles à l'enregistrement des têtes de lecture magnétique pour les disques durs et le développement de ces capteurs "spin-valve" était fondée sur la découverte des phénomènes de magnétorésistance géante (*GMR*) [27]. Plus récemment, les mêmes concepts avec le phénomène de magnétorésistance tunnel (*TMR*) [28] a permis de développer ultérieurement de l'enregistrement encore plus sensible des têtes de lecture aussi la Magnétique jonction tunnel (*MTJ*) [29].

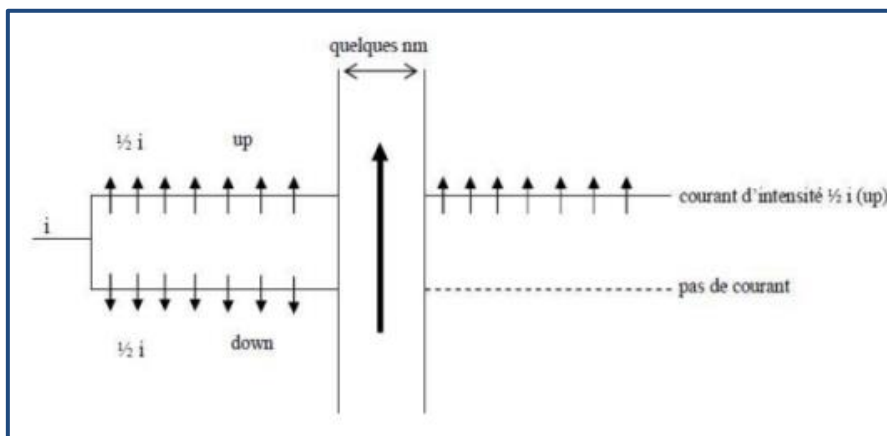


Figure II-6 Principe de la spintronique [25].

II.5.5 La magnétorésistance géante (GMR) :

Dans le phénomène de magnétorésistance géante, deux couches ferromagnétiques filtrent le courant d'électrons **figure II.7**, ces deux couches ont des aimantations opposées, l'une arrête les électrons d'une certaine orientation de spin et l'autre arrête les autres, donc Le passage du courant soit sera bloqué ou bien faible.

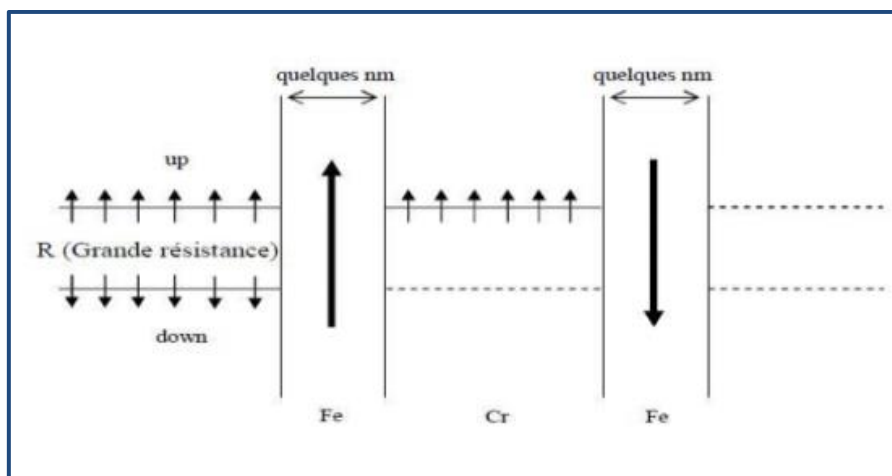


Figure II-7 Phénomène de la GMR en absence du champ magnétique [25]

Par contre, à la présence du champ magnétique H (**figure II.3**), les aimantations de ces deux couches se propagent dans la direction du champ, et que tous les électrons les traversent sans problème lorsque le spin est orienté dans cette direction, alors que le courant passe.

Le principe de fonctionnement de l'effet GMR, est nommé la « *vanne de spin* » [30] qui décrite par un empilement de deux couches ferromagnétiques à magnétisation parallèle et antiparallèle séparées par une couche conductrice non-magnétique.

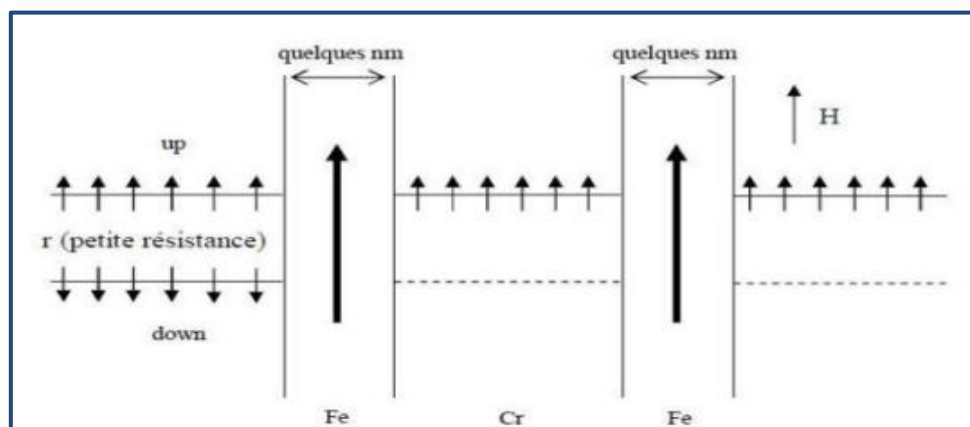


Figure II-8 Phénomène de la GMR en présence du champ magnétique [25].

II.5.6 La magnétorésistance tunnel (TMR) :

La magnétorésistance tunnel est un effet de magnétorésistance similaire à la magnétorésistance géante, il est constitué de deux couches ferromagnétiques séparées par une couche isolante appelé « *barrière tunnel* » qui est observé dans une jonction s'appelle « *jonction tunnel magnétiques* » MTJ, dont l'épaisseur est de quelques nanomètres [31].

Sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, une des couches ferromagnétiques s'oriente vers la direction du champ appliqué, cette couche nommé « *couche douce* » ou « *couche libre* » et dont l'aimantation est fixe, l'autre couche appelé « *couche piégée* » ou « *couche dure* ». Le passage des électrons qui franchissent la jonction d'une couche à l'autre est par un effet tunnel qui exprime le transport électronique dans la jonction tunnel magnétique MTJ [31].

Références

- [1] F. Issaoui, « Etude des propriétés magnétiques des matériaux à bases des métaux de transition sous forme de poudre (A_2BO_4) et monocristaux (RMX_2) », These de doctorat, Grenoble, 2012. Consulté le: 19 juin 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2012GRENY118>
- [2] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin, « Solid state physics (saunders college, philadelphia, 1976) », *Append. N*, vol. 166, p. 87, 2010.
- [3] C. Kittel, « Introduction to solid state physics Eighth edition », 2021.
- [4] D. Gignoux, M. Schlenker, et Y. Ijiri, « Library-Magnetism I: Fundamentals, Magnetism II: Materials & Applications, E. du Tremolet de Lacheisserie », *MRS Bull.-Mater. Res. Soc.*, vol. 29, n° 12, p. 975-976, 2004.
- [5] R. A. De Groot, F. M. Mueller, P. G. Van Engen, et K. H. J. Buschow, « New class of materials: half-metallic ferromagnets », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, n° 25, p. 2024, 1983.
- [6] A. Kellou, N. Fenineche, T. Grosdidier, H. Aourag, et C. Coddet, « Structural stability and magnetic properties in X_2AlX ($\text{X} = \text{Fe, Co, Ni}$; $\text{X}' = \text{Ti, Cr}$) Heusler alloys from quantum mechanical calculations », *J. Appl. Phys.*, vol. 94, n° 5, p. 3292-3298, 2003.
- [7] X. Yan, A. Grytsiv, P. Rogl, V. Pomjakushin, et M. Palm, « The Heusler Phase $\text{Ti}_2\text{5}(\text{Fe}_{50-x}\text{Ni}_x)\text{Al}_{25}$ ($0 \leq x \leq 50$); Structure and Constitution », *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 29, n° 6, p. 500-508, 2008.
- [8] F. Heusler, W. Starck, et E. Haupt, « Magnetisch-chemische studien », *Verh Dtsch Phys Ges*, vol. 5, p. 219-232, 1903.
- [9] H. ABBASSA, « Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler », *Univ. Most. Thèse*, 2015.
- [10] H. ZENASNI, « Etude Théorique des Propriétés magnétique, électronique et structurales des alliages Heusler », PhD Thesis, Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid, 2013.
- [11] S. Sakurada et N. Shutoh, « Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of $(\text{Zr, Hf})\text{NiSn}$ half-Heusler compounds », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, n° 8, p. 082105, 2005.

- [12] F. FAID, « Contribution à l'étude des alliages Heusler à base de Vanadium par les méthodes de premier principe », 2017.
- [13] S. Khadechi-Haj Khlifa, « Propriétés structurales, magnétiques et magnéto-caloriques de pnicures isotypes de Mn (Fe, Co) P », PhD Thesis, Université Grenoble Alpes (ComUE), 2016.
- [14] M. khennoudj Rachida et D. L. H. quaternaire CoZrFeP, « Option: Physique des matériaux ».
- [15] A. J. Bradley et J. W. Rodgers, « The crystal structure of the Heusler alloys », *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character*, vol. 144, n° 852, p. 340-359, 1934.
- [16] T. Graf, C. Felser, et S. S. Parkin, « Simple rules for the understanding of Heusler compounds », *Prog. Solid State Chem.*, vol. 39, n° 1, p. 1-50, 2011.
- [17] S. Picozzi, A. Continenza, et A. Freeman, « First-principles characterization of ferromagnetic Mn₅Ge₃ for spintronic applications », *Phys. Rev. B*, vol. 70, n° 23, p. 235205, 2004.
- [18] T. Graf, F. Casper, J. Winterlik, B. Balke, G. H. Fecher, et C. Felser, « Crystal structure of new Heusler compounds », *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 635, n° 6-7, p. 976-981, 2009.
- [19] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D. Morelli, et G. Meisner, « Transport properties of pure and doped MNiSn (M= Zr, Hf) », *Phys. Rev. B*, vol. 59, n° 13, p. 8615, 1999.
- [20] H. Xiao *et al.*, « Superconductivity in the half-Heusler compound TbPdBi », *Phys. Rev. B*, vol. 97, n° 22, p. 224511, juin 2018, doi: 10.1103/PhysRevB.97.224511.
- [21] A. Birisan et V. Kuncser, « Zr-Based Heusler Compounds for Biomedical Spintronic Applications », in *Magnetic Materials and Magnetic Levitation*, IntechOpen, 2020, p. 89.
- [22] D. Kieven et R. Klenk, « S. Naghavi, C. Felser, and T. Gruhn,“ », *Phys Rev B*, vol. 81, n° 7, p. 075208, 2010.
- [23] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G. H. Fecher, C. Felser, et S. C. Zhang, « Tunable multifunctional topological insulators in ternary Heusler compounds », *Nat. Mater.*, vol. 9, n° 7, p. 541-545, 2010.

- [24] W. Al-Sawai *et al.*, « Topological electronic structure in half-Heusler topological insulators », *Phys. Rev. B*, vol. 82, n° 12, p. 125208, 2010.
- [25] M. KOLANE, « Structure électronique et propriétés magnétiques de nitrures de métaux de transition : Etude de premier principe », 2017.
- [26] S. Parkin, X. Jiang, C. Kaiser, A. Panchula, K. Roche, et M. Samant, « Magnetically engineered spintronic sensors and memory », *Proc. IEEE*, vol. 91, n° 5, p. 661-680, 2003.
- [27] M. N. Baibich *et al.*, « Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, n° 21, p. 2472, 1988.
- [28] T. Daibou *et al.*, « Tunnel Magnetoresistance Effect in CoFeB/MgO/Co \AA^2 FeSi and Co \AA^2 MnSi Tunnel Junctions », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 42, n° 10, p. 2655-2657, 2006.
- [29] Y. Lee, J. Hayakawa, S. Ikeda, F. Matsukura, et H. Ohno, « Effect of electrode composition on the tunnel magnetoresistance of pseudo-spin-valve magnetic tunnel junction with a MgO tunnel barrier », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, n° 21, p. 212507, 2007.
- [30] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit, et D. Mauri, « Giant magnetoresistive in soft ferromagnetic multilayers », *Phys. Rev. B*, vol. 43, n° 1, p. 1297, 1991.
- [31] I. E. YAHIAOUI, « Étude de premier-principes de l'effet des états d et f sur les propriétés des semi-conducteurs dopés aux ions magnétiques », 2017.

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter premièrement la méthode et les différents paramètres utilisés dans nos calculs. Le reste de ce chapitre sera consacré aux résultats des calculs *ab-initio* de l'ensemble des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés d'Heusler quaternaire *VZrReSi* et *VZrReGe*.

III.2 Détails de calculs

Les résultats des calculs donnés dans cette partie sont obtenus par le code WIEN2k, basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (*DFT*). Ce code est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*FP-LAPW*) [1] [2]. Pour le traitement le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de gradient généralisée (*GGA*) de Perdew, Burk et Ernzerhof [3].

Dans la méthode (*FP-LAPW*), la maille élémentaire est divisée en deux régions : (i) les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (*Muffin-tin sphères*) de rayon RMT, (ii) la région interstitielle (*la région qui reste*).

Tableau III.1 La configuration électronique et les RMT (u.a) des alliages d'Heuseler *VZrReSi* et *VZrReGe*

Composé	Configuration électroniques	RMT (u.a)	RMT*Kmax	nombre de K points	La grille	Gmax
VZrReSi	V [Ar] 3d ³ 4S ²	V (2.22)				
	Zr [Kr] 4d ² 5S ²	Zr (2.26)	9	3500	15 × 15 × 15	14
	Re [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	Re (2.33)				
	Si [Ne] 3S ² 3P ²	Si (2.15)				
VZrReGe	V [Ar] 3d ³ 4S ²	V (2.22)				
	Zr [Kr] 4d ² 5S ²	Zr (2.26)	9	3500	15 × 15 × 15	14
	Re [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	Re (2.33)				
	Ge [Ar] 3d ¹⁰ 4S ² 3P ²	Ge (2.20)				

Dans cette étude, nous allons choisir les rayons Muffin-Tin (R_{MT}) des atomes : **2,22** u.a, **2,30** u.a, **2,20** u. a, **2,15** pour V, Zr, Re et Z (Si, Ge), respectivement. La valeur du paramètre $R_{MT} \times K_{max}$ est égale à **9**, où R_{MT} , le paramètre $R_{MT} K_{max}$ détermine la taille de la base dans la région interstitielle où R_{MT} est le plus petit rayon muffin tin et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres. Nous avons également utilisé une valeur de $15 \times 15 \times 15$ pour les k-mesh. **(Voir tableau III.1)**. L'optimisation structurale consiste à déterminer l'état fondamental, le procédé d'itérations est répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge à moins de $10^{-6} R_{yd}$.

III.3 La structure cristalline des alliages d'Heusler

En général un alliage d'Heusler quaternaire $XX'YZ$ est généré à partir de groupe d'espace no.216 $F-43m$, comme nous avons vu dans le chapitre précédent. La structure modèle de nos alliages d'Heusler quaternaires est $VZrReGe$ et $VZrReSi$. Il est important de noter que se modèle de structure est dérivé de l'alliage d'Heusler inverse $V2ReZ$ ($Z=Si,Ge$), où nous avons remplacé l'un des atomes de Vanadium **V** par le Zirconium **Zr** [4]. En effet, pour un alliage d'Heusler quaternaire il existe trois structures non équivalentes qui sont basées sur les différentes positions des quatre atomes. Le **Tableau III.2** montre les trois différentes structures Y_1 , Y_2 et Y_3 des composés d'Heusler quaternaires.

Tableau III.2 Différents type d'occupations des sites non équivalents dans un Heusler quaternaire $VZrReGe$ et $VZrReSi$.

$VZrReZ$	$4a (0,0,0)$	$4b (0.25, 0.25, 0.25)$	$4c (0.5,0.5, 0.5)$	$4d (0.75, 0.75, 0.75)$
Y_1	V	Zr	Re	Z($Z=Si,Ge$)
Y_2	V	Re	Zr	Z($Z=Si,Ge$)
Y_3	V	Re	Z($Z=Si,Ge$)	Zr

III.4 Les Propriétés Structurales

Dans cette partie, nous présentons nos résultats concernant les propriétés structurales, qui constituent un pas important pour étudier les autres propriétés physiques des matériaux de point de vue microscopique.

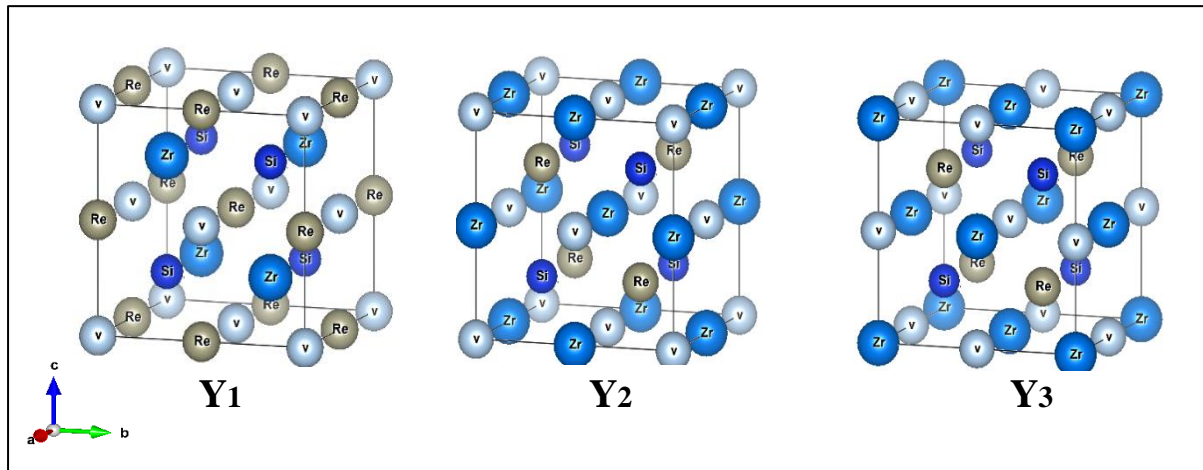


Figure III.1: Les positions des atomes V, Zr, Re et Si sont en coordonnées de Wyckoff dans les structures d'Heusler quaternaire.

III.4.1 Etat d'équilibre et la stabilité structurale

La première étape dans l'étude d'un calcul DFT consiste à déterminer les paramètres d'équilibre afin d'entamer le calcul à partir d'une structure correcte et de pouvoir les comparer aux paramètres issus de l'expérience ou d'une autre étude théorique. Les données structurales à l'équilibre sont obtenues par ajustement de l'énergie totale en fonction du volume (à la température $T=0\text{K}$) à l'aide de l'équation d'état de [5] qui est donnée par l'expression suivante :

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

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

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

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

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

Le paramètre du réseau à l'équilibre « a » est donné par le minimum de la courbe $E(V)$.

La figure III. 2 et la figure III. 3 présentent respectivement, la variation de l'énergie totale en fonction du volume de $VZrReSi$ et $VZrReGe$ calculée par l'approximation GGA-PBE dans les trois phases structurales. (Voir le tableau 1) : $Y_1(4a, 4c, 4d, 4b)$, $Y_2(4a, 4b, 4c, 4d)$ et $Y_3(4a, 4c, 4b, 4d)$ et pour les deux configurations magnétiques **FM** et nom-magnétique **NM**. "nom-magnétique « sans spin » et magnétique « avec spin » "

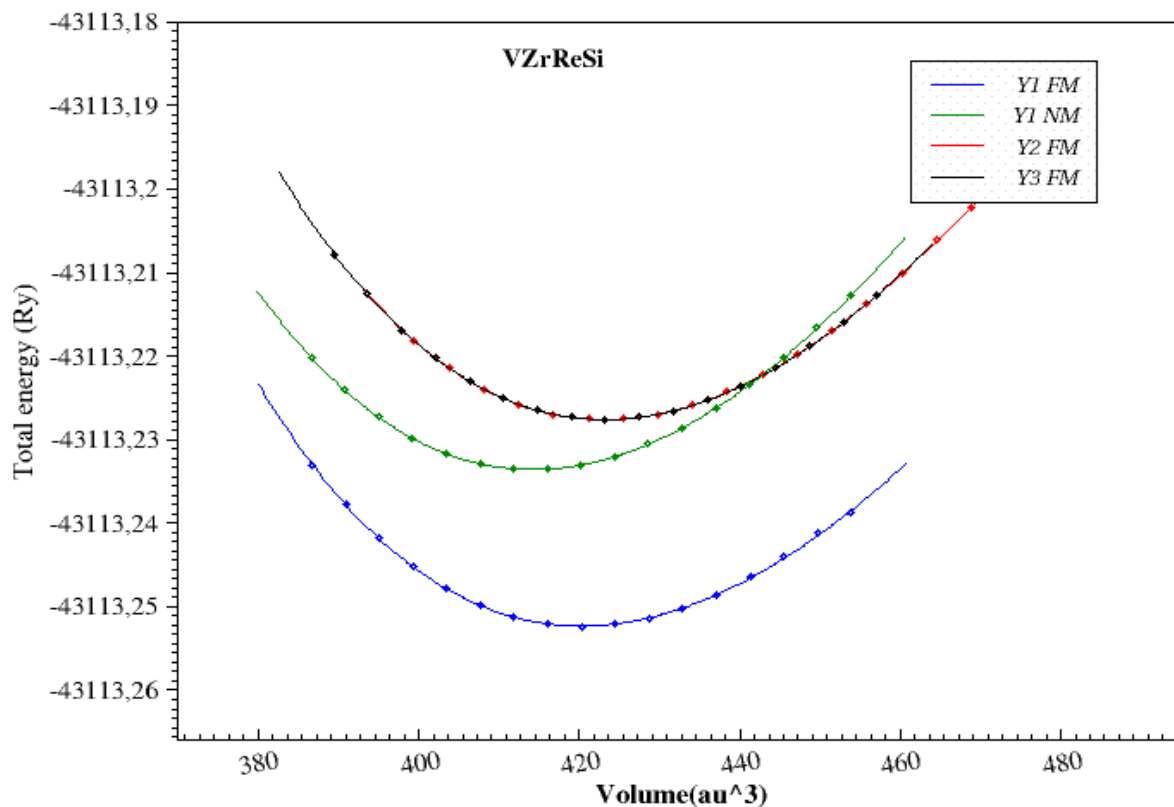


Figure III.2: L'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour le l'alliage d'Heusler $VZrReSi$.

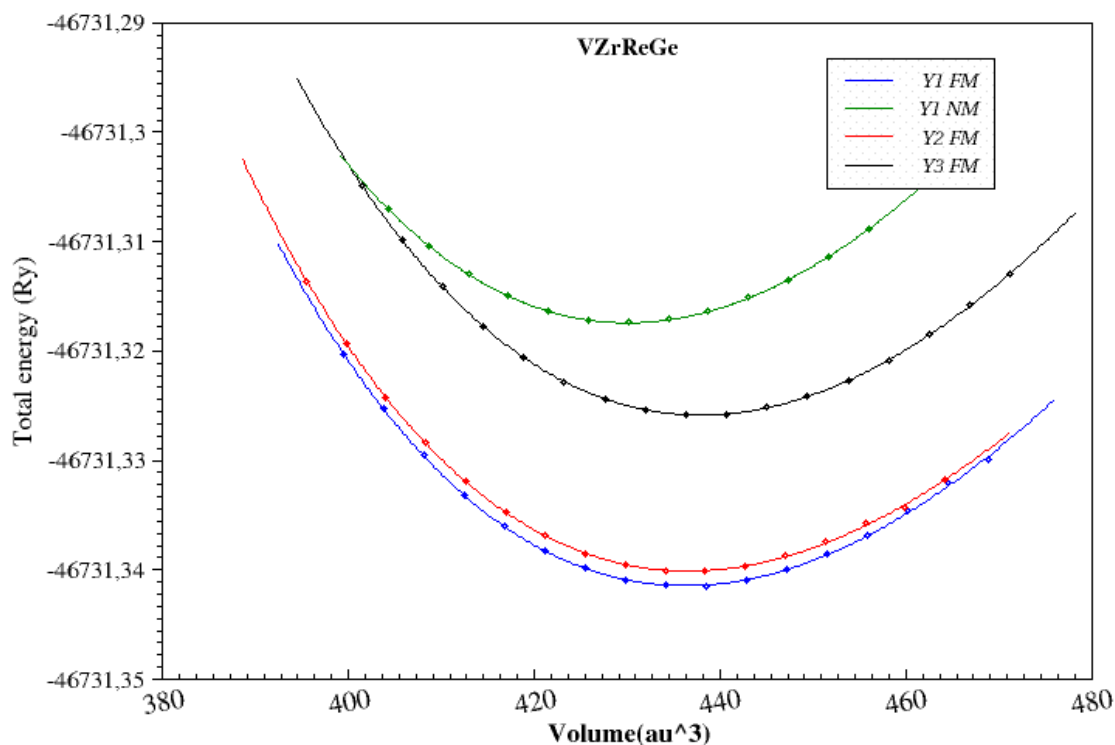


Figure III.3 L'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour l'alliage d'Heusler $VZrReGe$.

Les résultats de l'optimisation structurale montrent clairement que les deux alliages étudiés $VZrReSi$ et $VZrReGe$ sont stables dans la structure de type Y1 dans la configuration magnétique (FM), c-à-d l'énergie totale de cette structure est toujours plus basse. On peut constater aussi que la structure de type Y2 (FM) est plus stable que la structure Y3 (FM) pour le composé $VZrReGe$, et les structures de Y2 et Y3 pour le composé $VZrReSi$, énergétiquement sont plus proches.

On regroupe dans le **tableau III.3**, les différents résultats de l'optimisation structurale : les paramètres de maille d'équilibre calculés (a), l'énergie totale E_{min} , l'énergie de cohésion E_{Coh} , le module de rigidité (B) et sa première dérivée par rapport à la pression (B'), en utilisant l'équation d'état de Birch-Murnaghan [6]. Aucune étude théorique ou expérimentale disponible pour la comparaison.

Pour les deux alliages, les atomes V , Zr , Re et ($Z=Si$ et Ge) occupent de préférence, les sites 4a (0.0, 0.0, 0.0), 4c (0.25, 0.25, 0.25), 4d (0.5, 0.5, 0.5) et 4b (0.75, 0.75, 0.75), respectivement. D'après la **figure III. 2**, nous ne pouvons pas distinguer entre la structure Y2 et Y3, parce que les deux structures énergétiquement convergent vers la même configuration magnétique (non

magnétique). Donc, l'atome **Zr** a une tendance d'occuper sont distinction le site *4c* et *4d*. Ce comportement structural dans les alliages quaternaire de type Heusler est observé aussi dans les composés **ZrCoFeX** ($X=Si, Ge$) [7].

Tout les résultat après cette travail se présente Y1 dans la configuration FM.

Tableau III.3: Le paramètre de maille a le module de compressibilité B , sa première dérivée B' , l'énergie totale E_{min} et l'énergie de cohésion E_{Coh} pour **VZrReSi** et **VZrReGe**.

VZrReZ	a(A°)	B(GPa)	B'	E_{min}(Ry)	E_{Coh}, (Ry)	E_f(Ry)
VZrReSi						
Y1-FM	6.29	176.94	5.26	-43113.2523	-1.800	-0.31
Y2	6.30	185.18	4.31	-43113.22758	-1.7756	-0.33
Y3	6.30	185.79	4.24	-43113.22758	-1.7756	-0.33
VZrReGe						
Y1-FM	6.37	165.73	5.32	-46731.34144	-1.6986	-0.22
Y2	6.37	160.72	5.65	-46731.34011	-1.6973	-0.22
Y3	6.37	172.16	4.55	-46731.32585	-1.683	-0.23

III.4.2 Energie de cohésion

Pour étudier la stabilité physique des deux composés, nous avons rapporté dans le **tableau III.3** 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 constituants atomiques isolés de ce composé. L'énergie cohésion reflète la force qui lie les atomes entre eux à l'état solide [8]. Elle est calculée à partir de la relation suivante :

$$E_{Coh}(VZrReZ) = E_{tot}^{VZrReZ_{bulk}} - [E_{tot}(V) + E_{tot}(Zr) + E_{tot}(Re) + E_{tot}(Z)] \quad (III.4)$$

Où, $E_{Coh}(VZrReZ)$ se réfère à l'énergie totale de l'alliage, $E_{tot}(V)$, $E_{tot}(Zr)$, $E_{tot}(Re)$ et $E_{tot}(Z)$ ($Z= Ge, Si$) sont les énergies totales des constituants élémentaires purs.

Les valeurs de l'énergie de cohésion que nous avons calculées dans la structure Y1 sont -1.80 Ry et 1.69 Ry par unité de formule pour **VZrReSi** et **VZrReGe**, respectivement. Ces valeurs sont négatives et considérables ce qui traduit la possibilité de l'existence et la stabilité physique des deux composés dans la structure Y1.

III.4.3 Energie de formation

Dans le but d'estimer la stabilité chimique et examiner la possibilité de synthétiser expérimentalement les deux alliages *VZrReGe* et *VZrReSi*, 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 leurs état standards (un corps est dit à l'état standard lorsqu'il est pur, non mélangé et dans son état physique le plus stable). Elle peut être calculée en utilisant la relation suivante :

$$E_f = E_{tot}^{VZrReZ_bulk} - [E_{tot}^{V_bulk} + E_{tot}^{Zr_bulk} + E_{tot}^{Re_bulk} + E_{tot}^{Z_bulk}] \quad (III.5)$$

où $E_{tot}^{VZrReZ_bulk}$ est l'énergie totale d'équilibre des composés *VZrReSi* et *VZrReGe* dans la structure Y1, et $E_{tot}^{V_bulk}$, $E_{tot}^{Zr_bulk}$, $E_{tot}^{Re_bulk}$ et $E_{tot}^{Z_bulk}$ sont les énergies de volume calculées des atomes **V**, **Zr**, **Re** et **Z** (**Si**, **Ge**) dans leurs états standards.

Les valeurs des énergies de formation pour les alliages étudiés sont rapportées dans le **tableau III.3**. Nous pouvons constater que les valeurs des énergies de formation sont négatives, qui garantit la stabilité chimique de ces composés dans la structure quaternaire de type Heusler (Y1), et signifie aussi qu'il est possible de synthétiser ces alliages expérimentalement. A notre connaissance, aucune donnée expérimentale ou théorique est disponible pour la comparaison.

III.5 Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques des matériaux sont liées à plusieurs propriétés fondamentales de l'état solide. A partir des constants élastiques, on peut déterminer l'ensemble des grandeurs : Module de compressibilité (B), module de Young (E), module de cisaillement (G), coefficient de poisson (ν) 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 [9].

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 suivants [10]:

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

A partir des constantes élastiques on peut déterminer d'autre grandeur mécanique très importantes telles que :

- **L'anisotropie A** qui est égal à 1 pour un cristal isotrope, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope, il est fortement corrélé avec la possibilité d'induire des microfissures dans les matériaux [11].

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III.7})$$

- **Les modules de cisaillement G** qui mesurent la résistance au mouvement du glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ce dernier [12].

$$G = \frac{1}{5}(3C_{44} + C_{11} + C_{12}) \quad (\text{III.8})$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{11} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{III.9})$$

$$G_V = \frac{(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})}{5} \quad (\text{III.10})$$

Les indices *V* et *R* désignent Voigt et Reuss, respectivement

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

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{III.11})$$

- **Le coefficient de Poisson ν** qui permet de caractériser la contraction du solide Perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué [13].

$$\nu = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{3B} \right) \quad (\text{III.12})$$

Les valeurs obtenues des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} et les paramètres E , B , G , ν , A et le rapport B/G de nos composés dans la structure Y_1 sont listées dans le **Tableau III.4**. La remarque la plus importante est que toutes les valeurs des constantes élastiques obtenues sont positives et satisfont les critères de stabilité (voir équation III.6) ce qui indique que les deux alliages étudiés sont stables mécaniquement.

On observe que pour ces alliages, les facteurs de l'anisotropie de Zener A (2.56 pour $VZrReSi$ et 3.75 pour $VZrReGe$) s'écartent de l'unité indiquant une quantité d'anisotropie élastique, ce qui pourrait développer, avec une grande probabilité, des microfissures ou défauts structuraux pendant le processus de croissance.

Tableau III.4: Les constantes élastiques calculées ($C11$, $C12$ et $C44$), le facteur d'anisotropie, de Zener (A), le module de Young (E), le module de cisaillement (G), le rapport B / G et le ratio de Poisson (ν) pour les alliages $VZrReSi$ et $VZrReGe$.

<i>Parameters</i>	<i>VZrReGe</i>	<i>VZrReSi</i>
C11(Gpa)	209.19	241.034
C12(Gpa)	152.86	151.745
C44(Gpa)	100.67	114.687
B(Gpa)	171.78	181.497
A	3.75	02.56
E(Gpa)	162.75	205.981
G(Gpa)	60.63	78.56
B/G	2.82	2.31
ν	0.342	0.310

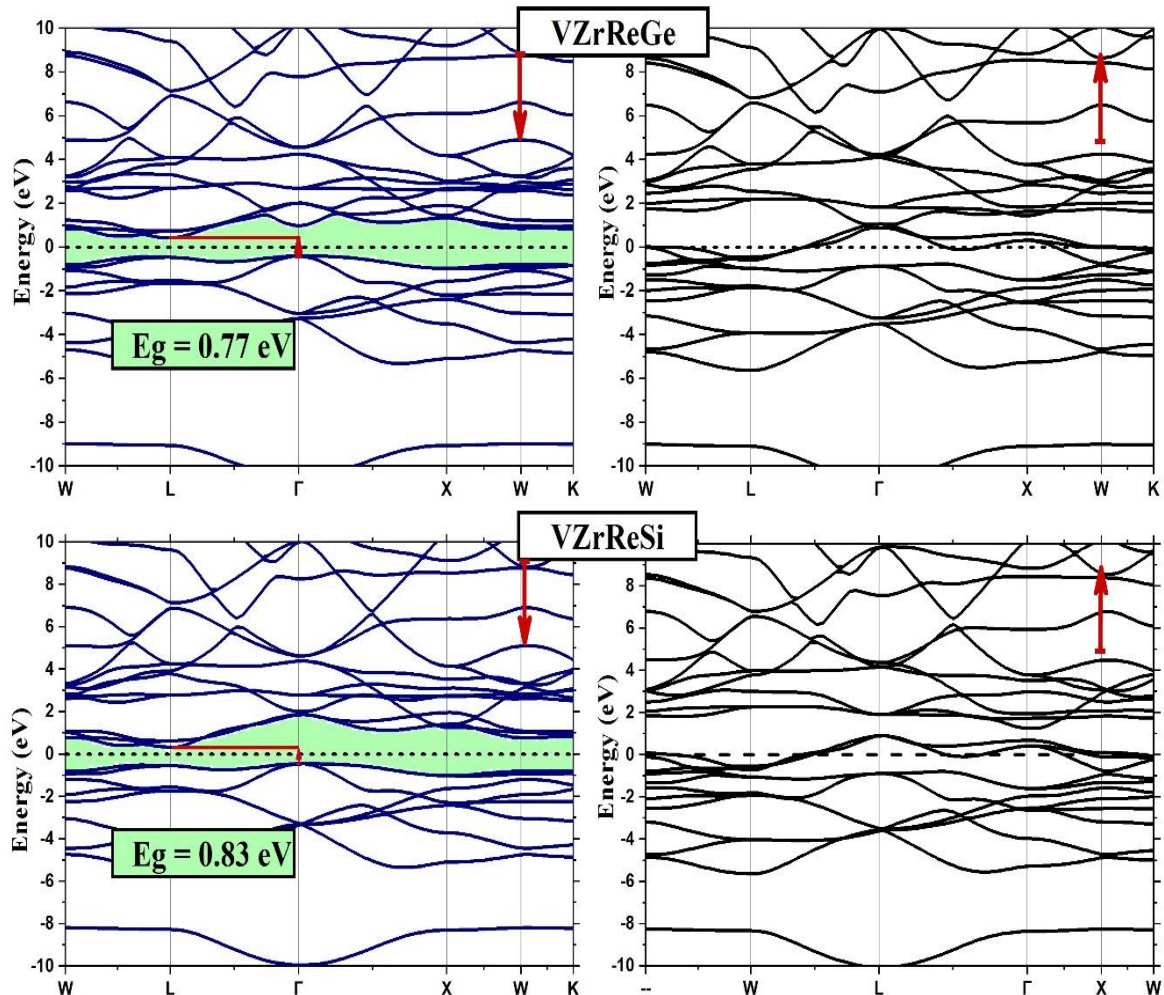
Il est à noter que les modules de Young E obtenus (205.981 GPa pour $VZrReSi$ et 162.75 GPa pour $VZrReGe$) sont assez élevés conduisant à la rigidité des alliages étudiés. En général, le module de cisaillement G indique la résistance à la déformation plastique alors que B représente la résistance à la fracture. D'après le **Tableau III.4**, on peut noter que les ratios calculés B / G sont 2.31 et 2.82 pour $VZrReSi$ et $VZrReGe$, respectivement. Ces valeurs sont un indice de la ductilité des matériaux étudiés, car ils sont plus grands que 1,75 [14]. Par ailleurs, le comportement ductile est également prédit à partir des ratios calculés de Poisson ν (0.310 pour $VZrReSi$ et 0.342 pour $VZrReGe$) qui soutiennent les conclusions ci-dessus. En effet, pour des matériaux métalliques ductiles $\nu \sim 0,33$ [15].

III.6 Propriétés électroniques

Dans cette section, nous allons étudier la structure électronique à savoir la structure de bande et les densités d'état totale et partielle des alliages d'Heusler quaternaire $VZrReSi$ et $VZrReGe$ dans la structure Y1.

III.6.1 La structure de bande

Nous présentons sur la **Figure III.4** les structures des bandes polarisées en spin des composés *VZrReGe* et *VZrReSi* calculées aux paramètres d'équilibre correspondants le long



des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin. On remarque que les caractéristiques générales des structures de bandes pour les deux composés étudiés sont qualitativement semblables III en raison de la similarité de leur structure cristalline et leur environnement chimique, alors qu'il existe quelques différences dans les détails de structures.

Pour ces composés, les structures de bandes pour la direction des spins majoritaires (*up* ↑) ont révélé des comportements métalliques à cause de présence des intersections des états au niveau de Fermi E_F , alors que l'autre direction de spin c'est-à-dire la direction des spins minoritaires (*down* ↓), les gaps indirects autour de E_F , le long de la symétrie Γ -L sont 0.77 eV et 0.83 eV pour *VZrReGe* et *VZrReSi*, respectivement. Les gaps sont indirects parce que le maximale de

Figure III.4: Les structures des bandes de *VZrReGe* et *VZrReSi* dans deux cas spin (*up* ↑ et *down* ↓) par l'approximation GGA

la bande de valence (*au point* Γ) ne coïncide pas avec le minimal de bande de conduction au point L pour **VZrReGe** et **VZrReSi** indiquant le caractère semi-conducteur au niveau de Fermi. Ces gaps conduisent à une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi, entraînant le caractère demi-métallique à l'état d'équilibre [16].

Le gap spin-flip (gap demi-métallique Δ_{s-f}) [17] [18] qui est l'énergie minimale nécessaire 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 0.36 eV et 0.38 eV et pour **VZrReSi** et **VZrReGe**, respectivement. On regroupe dans le **tableau III-5** les valeurs du gap et le gap demi-métallique. Les valeurs non nulles est considérables du gap demi métallique ne suggèrent que ces alliages sont des demi-métaux ferromagnétiques.

Tableau III.5: Les gaps des bandes minoritaire (Gap) et les gaps demi-métallique calculés aux paramètres d'équilibre des composés **VZrReSi** et **VZrReGe**.

	VZrReSi	VZrReGe
Gap (eV)	0.77	0.83
Δ_{s-f} (eV)	0.35	0.38

III.6.2 Densité d'état électroniques (D.O.S)

La densité d'état est une grandeur physique importante, elle nous permet de connaître le taux d'occupation des états, le type d'hybridation et la nature des liaisons chimiques. Les densités d'états totales et partielles des composés **VZrReSi** et **VZrReGe** sont présentées sur la **figure III.5**.

On voit qu'il existe un gap d'énergie autour de niveau de Fermi E_F dans la DOS minoritaire indiquant un caractère semi-conducteur, tandis que pour la direction de spin majoritaire, il existe un pic de DOS ce qui conduit à une polarisation de spin de 100 % au niveau de Fermi. Cela implique que les deux alliages quaternaires de type Heusler étudiés sont des demi-métaux ferromagnétiques. On constate aussi, que les DOSs partielles des orbitales 3d de V et Re et 4d de Zr pour les deux composés montrent le même comportement.

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] :

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\downarrow}(E_F) + N_{\uparrow}(E_F)} \times 100 \quad (\text{III.13})$$

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 .

De ces figures, il est clair que la région d'énergie entre -6,0 eV et -3,0 eV est relative aux bandes *p* des atomes Si (ou Ge) qu'est hybridée avec d des métaux de transitions *Re* et *Zr*. La bande *s* est très basse en énergie environ -8 eV et elle est également bien séparée des autres

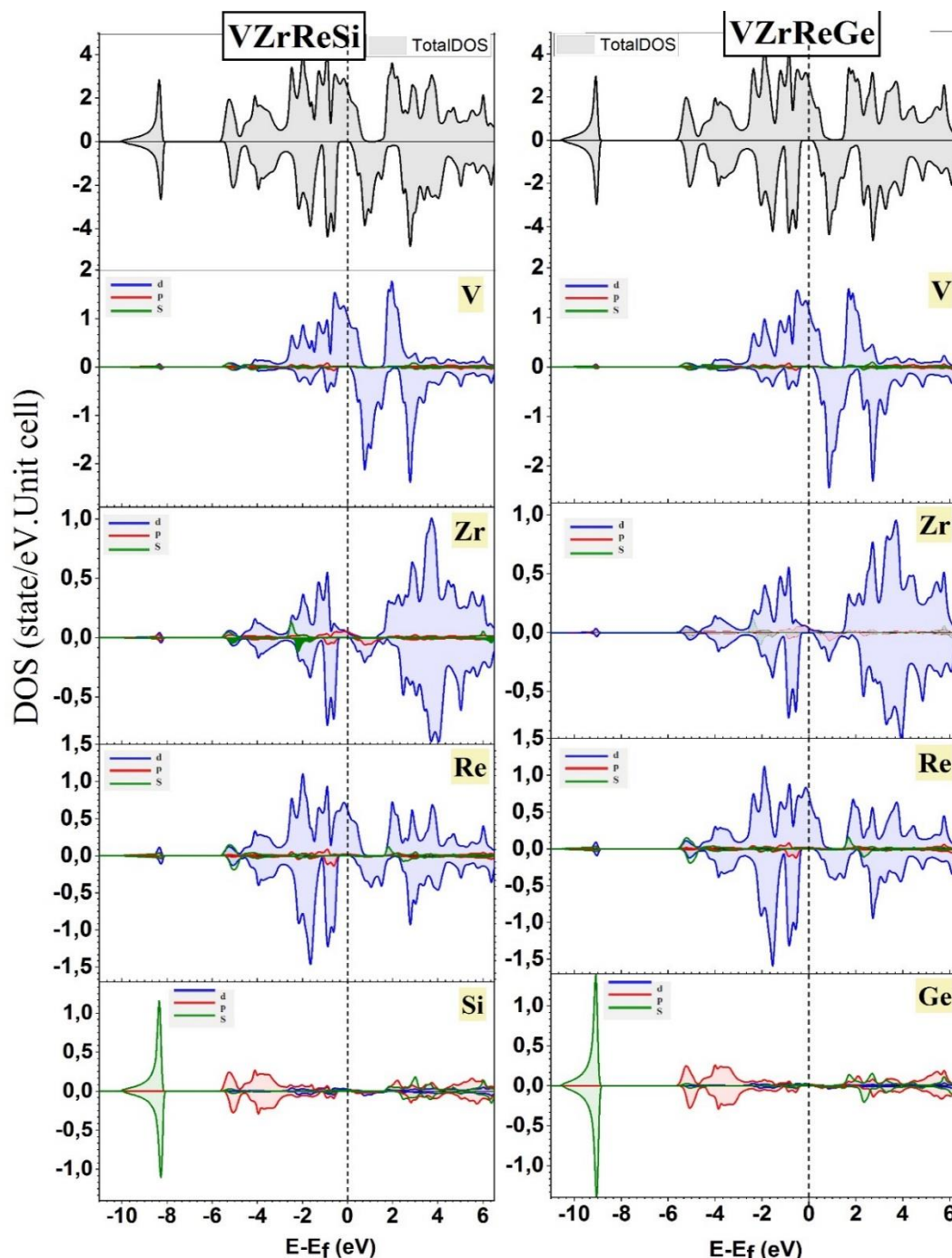


Figure III.5: Densité d'états totales DOS et partielles (DOSs) polarisées en spin de composés VZrReSi et VZrReGe.

bandes. On peut également voir que la densité d'états autour et en dessous de niveau de Fermi est principalement due à une forte hybridation des états $3d$ des atomes V et Re . Cela confirme que les états liants proviennent surtout des métaux de valence supérieure (V et Re) [17] comme nous avons déjà vu dans la section précédente.

La densité d'états partielle des orbitales d de l'atome Zr se trouve au-dessus du niveau Fermi, c'est-à-dire les bandes anti liantes inoccupées sont dues principalement au métal de transition de valence inférieure (Zr) [17] [18].

Selon les densités partielles illustrées dans la **figure III.6**, on peut constater que le gap au niveau de Fermi de l'atome Zr relativement est plus large que le gap des atomes ($V-Re$). Cette différence est due aux états t_{1u} et e_u de spin minoritaire des atomes $V-Re$ autour du gap qui sont localisé au site des atomes ($V-Re$) et ne se couplent avec aucune des orbitales d de Zr [20] [21].

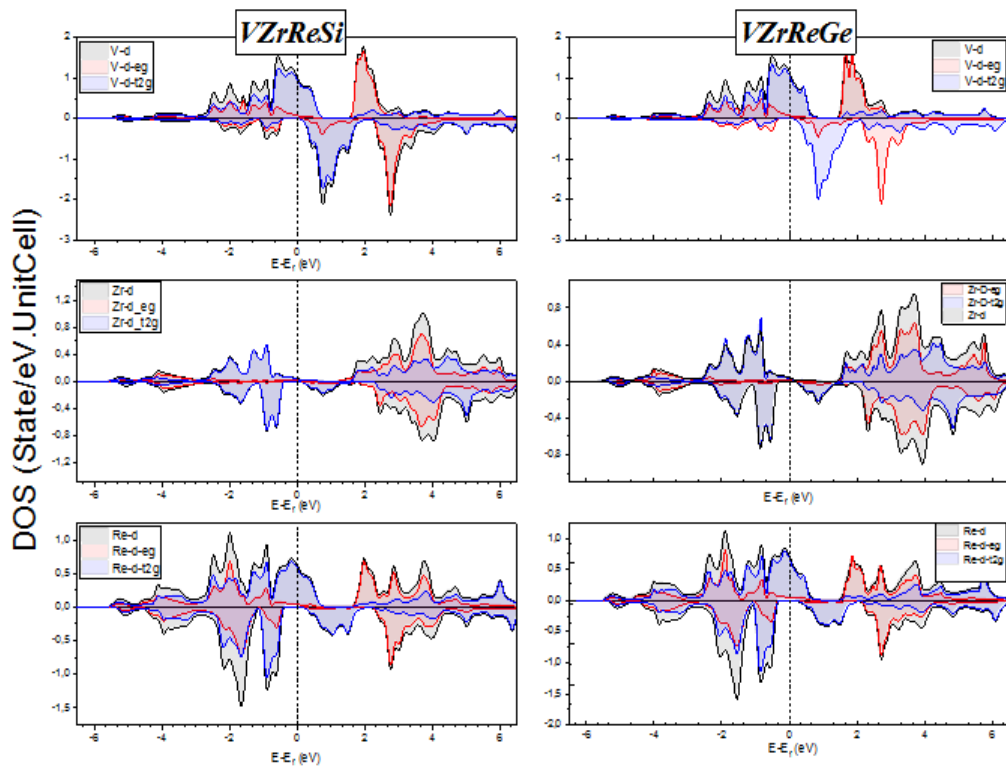


Figure III.6: Densité d'états totale et partielle polarisée en spin de $VZrReGe$ et $VZrReSi$ calculée par GGA

III.6.3 Origine du gap

Pour mieux comprendre l'origine de la bande interdite des alliages d'Heusler quaternaires $VZrReSi$ et $VZrReGe$ dans le canal des spin-minoritaires, la **figure III.7** montre un état d'hybridation possible de $VZrReZ$, nous pouvons voir que les états s , p et $2e_g$, $3t_{2g}$ et $3t_{1u}$ de $VZrReZ$ peuvent accueillir 18 électrons de valence, et comme le nombre total d'électrons de valence de $VZrReZ$ est de 20, il y a donc encore 2 électrons de valence qui occupent l'état $2e_u$

de l'état de spin majoritaire, donc comme le montre la **figure III.4**, 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 V-Re.

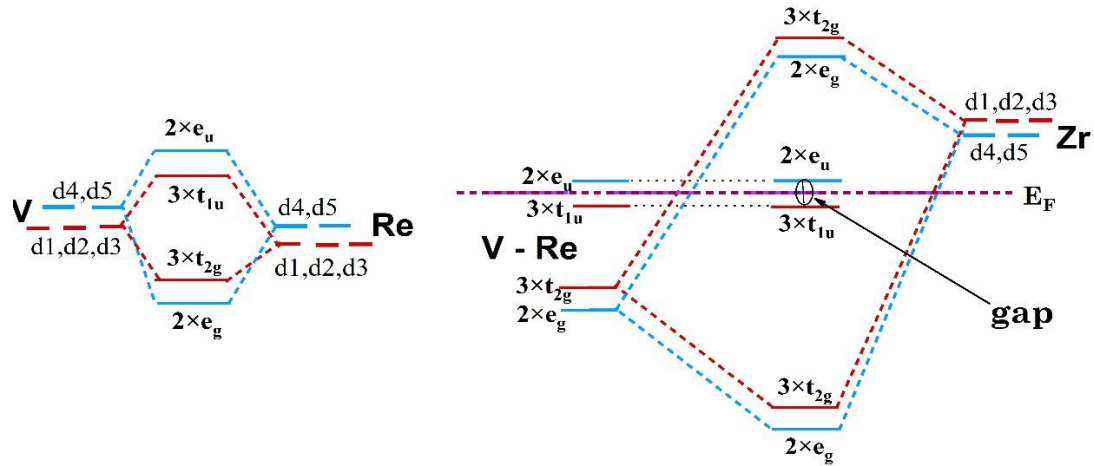


Figure III.6 Illustration Schématique de l'origine du gap dans la bande de spin minoritaire pour les alliages Heusler quaternaire VZrReZ (Z=Si,Ge)

L'hybridation V-Re

Bien que la distance entre les atomes de V et Re soit entre second voisins, l'hybridation entre ces atomes est qualitativement très importante [22] [23]. Les cinq orbitales d sont divisées en deux états doublement dégénérés $d4$, $d5$ et trois états triplement dégénérés $d1$, $d2$, $d3$ (**Figure III.7** à gauche). 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 Re formant des hybrides liantes, notées par e_g (ou t_{2g}) et des orbitales anti liantes, notées par e_u (ou t_{1u}) [23]. Les coefficients devant les orbitales donnent la dégénérescence.

L'hybridation (V-Re)-Zr

Dans une 2^{ème} étape, on considère l'hybridation des orbitales V-Re avec les orbitales d de Zr (**Figure III.7** à droite). Les orbitales e_g , doublement dégénérées, s'hybrident avec les orbitales $d4$ et $d5$ du Zr qui se transforment selon la même représentation irréductible du groupe de symétrie. Créent des états liants eg doublement dégénérés qui sont très bas en énergie et des états anti liants qui sont inoccupés au-dessus du niveau de Fermi [16]. Les orbitales $3\times t_{2g}$ de V-Re se couplent avec $d1$, $d2$, $d3$ 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 $2 \times e_u$ et $3 \times t_{1u}$ de V-Re ne peuvent pas se coupler avec aucune des orbitales d du Zr, puisque celles-ci ne se transforment pas avec les représentations u [22] [24] et elles sont orthogonales aux états e_u et t_{1u} de V-Re.

Ces états sont donc non-liants par rapport aux atomes Zr et les atomes Ge (ou 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 V-Re et les orbitales d des atomes Zr va résulter un splitting. Le gap d'énergie dans les états de spins minoritaires est attribué à cette différence $2 \times e_u - 3 \times t_{1u}$.

III.7 Propriétés magnétiques

III.7.1 Moments magnétiques

Pour les deux alliages d'Heusler quaternaires étudiés, le moment magnétique total calculé par maille élémentaire aux paramètres d'équilibre, est exactement $2.00 \mu_B$. Une valeur entière du moment magnétique traduit le caractère demi-métallique de ces composés [25] [26].

Le **tableau III.6** montre les moments magnétiques total et atomique ainsi que la contribution des régions interstitielles pour les alliages d'Heusler *VZrReSi* et *VZrReGe*. Selon ce tableau on peut noter que :

- ✓ Les atomes *V* 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 *V* (voir la **figure III.5**). Notre calcul prédit un moment magnétique de spin localisé sur le site *V*.
- ✓ Les atomes *Zr*, *Re* et *Z* (*Ge* et *Si*) portent un moment magnétique négligeable et ne contribuent pas largement au moment magnétique total. Cela est dû à la forte hybridation des états $4d$ de l'atome Zr et $5d$ de l'atome Re avec les états $3d$ l'atome *V*.
- ✓ Les alliages d'Heusler quaternaires *VZrReSi* et *VZrReGe* sont des demi-métaux ferromagnétique parce que les moments magnétiques des atomes Zr et Re, relativement sont négligeables par rapport au moment magnétique de l'atome *V* [20] [27] [28] [29].

III.7.2 Slater-Pauling des composés *VZrReZ* (Si, Ge)

Galanakis *et al* 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 18 [22] [30], qui est l'analogue 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 :

$$M_{\text{tot}} = (Z_t - 18) \mu_B \quad (\text{III.14})$$

Tableau III.6: Les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels et le moment interstitiel M_{int} en unité μ_B , pour les alliages d'Heusler quaternaires $VZrReSi$ et $VZrReGe$.

	VZrReGe	VZrReSi
M_V	1.74	1.69
M_{Zr}	0.05	0.02
M_{Re}	-0.03	-0.02
M_Z	-0.01	-0.01
M_{int}	0.33	0.34
M_{TOT}	2.00	2.00

Le moment magnétique de nos composés $VZrReSi$ et $VZrReGe$ est $2.00\mu_B$, satisfaisant 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*) et de spin minoritaire (*down*) 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 :

$$M_{\text{tot}} = (Z_{\text{maj}} - Z_{\text{min}}) \mu_B = (Z_{\text{tot}} - 2 Z_{\text{min}}) \mu_B \quad (\text{III.15})$$

Où, Z_{maj} et Z_{min} sont respectivement le nombre d'états occupés de spin majoritaires et minoritaires. Donc, la relation pour tels alliage 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 les deux alliages d'Heusler étudiés, le nombre d'états entièrement occupées par 9 bandes (une bande *s* et trois bandes *p* d l'atome *Z* (Si, Ge) plus les cinq bandes *d* hybridées ($2 \times e_g + 3 \times t_{2g}$) qui résultent de l'hybridation des métaux de transitions (V, Zr et Re) [22] [23] [31]. Ces bandes peuvent accueillir 9 électrons de spin minoritaires (**voir la figure III.3 de la structure de bande**).

Pour les alliages d'Heusler quaternaire $VZrReSi$ et $VZrReGe$ étudiés, qui ont 20 électrons de valence par maille élémentaire $Z_{tot} = 20$ (électrons 4 de l'atome Zr, 5 électrons de V, 7 de l'atome Re, 4 de l'atome Si ou Ge). Le moment magnétique est exactement $2.00 \mu_B$. Autrement dit, les bandes minoritaires contiennent 9 électrons et les bandes majoritaires contiennent 11 électrons, ce qui entraîne un moment magnétique entier $2.00 \mu_B$ par maille élémentaire pour les deux alliages étudiés. Par conséquent, ces composés sont des matériaux demi-métallique et obéit à la règle *Slater-Pauling* proposée au début de cette section (voir l'équation III.14).

III.7.3 Effet du paramètre de maille sur les propriétés magnétiques

Généralement dans l'expérimental la constante de réseau peut subir des variations considérables qui conduit à des déviations de sa valeur d'équilibre (stable). Ce petit changement de paramètre de maille peut changer l'emplacement du gap par rapport au niveau de Fermi E_F [32], ce qui affecte évidemment le caractère demi-métallique. Ceci peut conduire

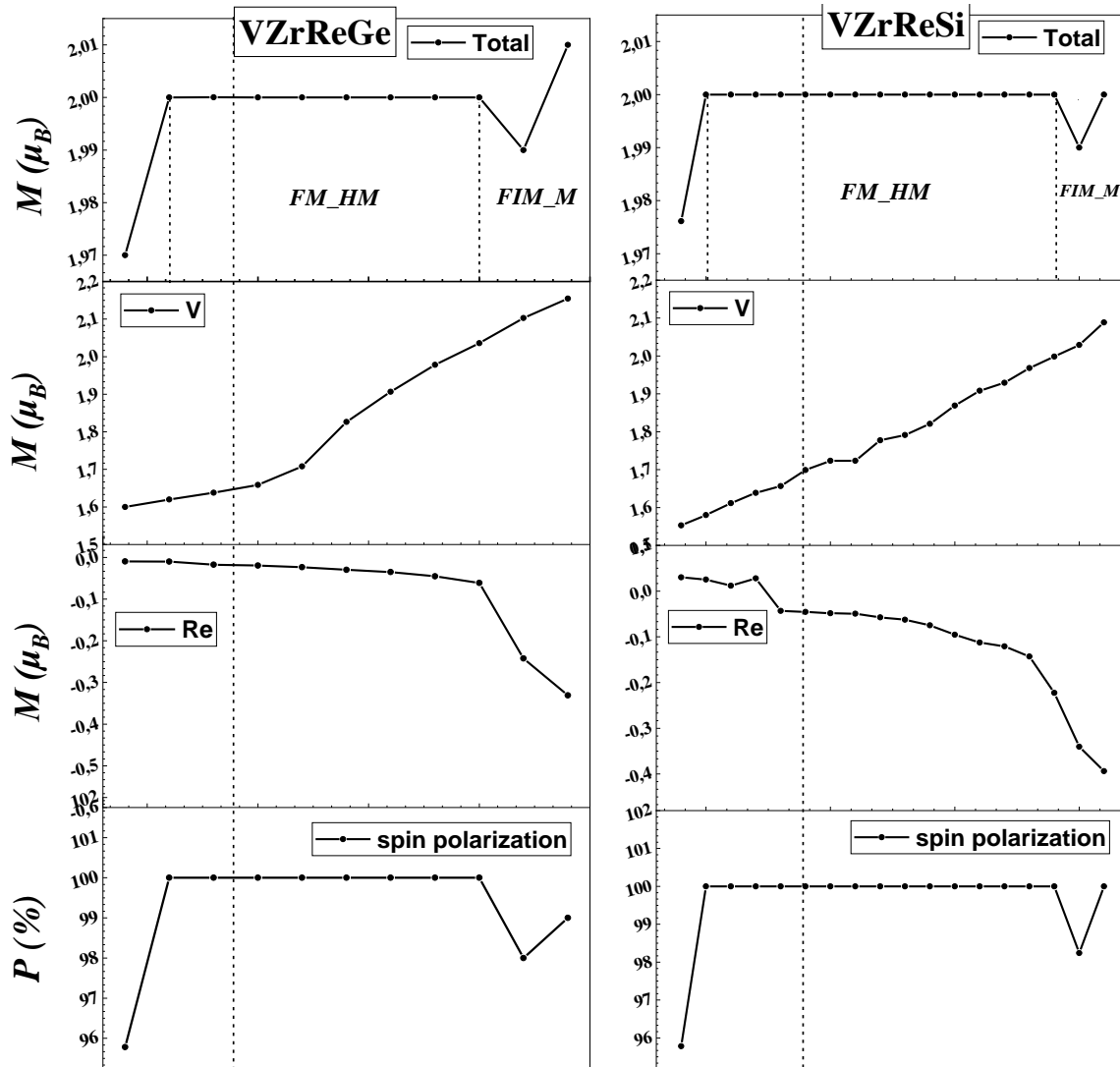


Figure III.7: Les variations du moment magnétique total, des moments magnétiques des atomes V et Re et de la polarisation de spin en fonction des paramètres de maille des composés $VZrReSi$ et $VZrReGe$.

aussi au changement de la polarisation de spin. Dans cette optique, nous allons étudier la variation de la demi-métallicité par rapport au paramètre de maille des alliages quaternaire de type Heusler *VZrReSi* et *VZrReGe*. Par conséquent, nous allons étudier l'effet de paramètre de maille sur les propriétés magnétiques et la polarisation de spin.

Le moment magnétique total calculé et les moments magnétiques partiels des atomes V et Re comme fonction du paramètre de maille sont illustrés sur la **figure III.8**. Il est important de noter que la variation du paramètre de maille a n'a pas d'effet sur les moments magnétiques des atomes Zr et Z (Si, Ge). Il est clair qu'un changement du paramètre de maille n'affecte pas significativement sur le moment magnétique total dans les composés *VZrReSi* et *VZrReGe*. Effectivement, le moment magnétique total est maintenu comme une valeur entière de $2.00 \mu_B$ sur une gamme relativement large du paramètre de maille. Une valeur supérieure à 12.90 du paramètre de maille, M_{tot} diminué ce qui conduit à une perte de la demi métallicité et une diminution de la polarisation de spin. On note que le moment magnétique de l'atome V augmente avec l'expansion de la constante de réseau a , tandis que le moment magnétique avec signe négative relativement faible de l'atome Re diminue. Ceci peut être expliqué que lorsque nous élargissons le paramètre de réseau, nous diminuons l'hybridation entre atomes voisins et nous augmentons leur type de caractère atomique ce qui va augmenter ou diminuer leurs moments magnétiques partiels de spin.

Références

- [1] S. Berri, D. Maouche, M. Ibrir, et F. Zerarga, « A first-principle study of half-metallic ferrimagnetism in the CoFeTiSb quaternary Heusler compound », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 354, p. 65-69, 2014.
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, et S. B. Trickey, « Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems », *Comput. Phys. Commun.*, vol. 59, n° 2, p. 399-415, 1990.
- [3] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, « Generalized gradient approximation made simple », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, n° 18, p. 3865, 1996.
- [4] H. Jia *et al.*, « First-principle calculations on the electronic structures and magnetic properties of Heusler compounds V₂ReZ (Z= B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sb) », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 343, p. 268-275, 2013.
- [5] F. D. Murnaghan, « The compressibility of media under extreme pressures », *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 30, n° 9, p. 244-247, 1944.
- [6] F. Birch, « Finite elastic strain of cubic crystals », *Phys. Rev.*, vol. 71, n° 11, p. 809, 1947.
- [7] H. Baaziz *et al.*, « Investigating the Magnetic, Mechanical, Electronic, Optical, and Anisotropic Properties of ZrCoFeX (X= Si, Ge) Quaternary Heusler Alloys via First Principles », *J. Supercond. Nov. Magn.*, p. 1-10, 2022.
- [8] A. Ahmed, « Calcul ab-initio des Propriétés Physiques des Matériaux Demi-Métalliques. », PhD Thesis, Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologi, 2016.
- [9] 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, n° 15, p. 10311, 1990.
- [10] J. Wang, S. Yip, S. R. Phillpot, et D. Wolf, « Crystal instabilities at finite strain », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 71, n° 25, p. 4182, 1993.
- [11] V. Tvergaard et J. W. Hutchinson, « Microcracking in ceramics induced by thermal expansion or elastic anisotropy », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 71, n° 3, p. 157-166, 1988.
- [12] P. E. Blöchl, O. Jepsen, et O. K. Andersen, « Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations », *Phys. Rev. B*, vol. 49, n° 23, p. 16223, 1994.
- [13] M. S. Miao et W. R. Lambrecht, « Stability and half-metallicity of transition metal pnictides in tetrahedrally bonded structures », *Phys. Rev. B*, vol. 71, n° 6, p. 064407, 2005.

- [14] S. Pugh, « XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals », *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 45, n° 367, p. 823-843, 1954.
- [15] J. Haines, « Leger, and G. Bocquillon », *Annu Rev Mater Res*, vol. 31, n° 1, p. 1-23, 2001.
- [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, n° 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, n° 5387, p. 290-293, 1998.
- [20] 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.
- [21] S. Bahramian et F. Ahmadian, « Half-metallicity and magnetism of quaternary Heusler compounds CoRuTiZ (Z= Si, Ge, and Sn) », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 424, p. 122-129, 2017.
- [22] P. Galanakis, « Dederichs, and N. Papanikolaou », *Phys Rev B*, vol. 66, n° 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, n° 5, p. 765, 2006.
- [24] 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.
- [25] W. E. Pickett et J. S. Moodera, « Half metallic magnets », *Phys. Today*, vol. 54, n° 5, p. 39-45, 2001.
- [26] R. A. De Groot, F. M. Mueller, P. G. Van Engen, et K. H. J. Buschow, « New class of materials: half-metallic ferromagnets », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, n° 25, p. 2024, 1983.

- [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, n° 10, p. 3027-3035, 2015.
- [30] 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, n° 19, p. 193903, 2013.
- [31] 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, n° 17, p. 174429, 2002.
- [32] Q.-L. Fang, J.-M. Zhang, K.-W. Xu, et V. Ji, « Electronic structure and magnetism of Ti₂FeSi: A first-principles study », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 345, p. 171-175, 2013.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'étude des alliages d'Heusler est un domaine de recherche très vaste et a fait l'objet de nombreuses investigations théoriques et expérimentales aux cours de ces dernières années. Ce travail a été consacré à l'étude théorique (*ab-initio*) des alliages quaternaire de type Heusler **VZrReSi** et **VZrReGe**. A cet effet, nous avons utilisé une méthode de premier principe, dit des 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 **VZrReSi** et **VZrReGe** dans trois structures : **Y1**, **Y2** et **Y3** dans deux configurations magnétiques : magnétique avec spin et non magnétique son spin. Les résultats obtenus montrent que ces alliages sont stables dans la structure **Y1** dans la phase ferromagnétique, où tous les paramètres structuraux à l'équilibre sont déterminés dans cette phase. Les valeurs négatives des énergies de cohésion et de formation pour les composés étudiés **VZrReSi** et **VZrReGe** assurent l'existence et la stabilité physique, chimiques et la possibilité de synthétisées ces alliages expérimentalement. En plus, le calcul des constantes élastiques aussi, nous a permis de confirmé la stabilité de nos matériaux.

L'étude des propriétés électroniques nous permet de prévoir que **VZrReSi** et **VZrReGe** sont des demi-métaux ferromagnétiques avec des gaps indirects 0.83 et 0.77 eV, respectivement, dans la direction de spin minoritaires, tandis que la bande de spin majoritaire à un comportement métallique. Ces gaps sont dus aux fortes hybridations des atomes de transition ce qui traduit par un splitting $t_{1u} - t_{2g}$.

Nous avons trouvé aussi que le moment magnétique total calculé de **VZrReSi** et **VZrReGe** est $2.00 \mu_B$ par unité de formule, ce qui est en parfait accord avec la règle de Slater-Pauling $M_{tot} = (Z_{tot} - 18) \mu_B$ pour les alliages Heusler quaternaires. Les valeurs des moments magnétiques calculés confirment les résultats électroniques. De plus nos calculs affirment que les alliages étudiés ont un moment magnétique localisé sur le site de vanadium **V** et les moments magnétiques des atomes **Zr**, **Re** et **Z** (Si, Ge) sont négligeables.

Actuellement, il n'existe pas de résultat expérimental sur les propriétés physiques de nos matériaux. Nous espérons que ce travail préliminaire pourrait servir de référence à des études expérimentales ultérieures afin de promouvoir davantage les applications spintronique de ces composés étudiés **VZrReSi** et **VZrReGe**.

Conclusion générale

Le travail de ce mémoire étant achevé, nous proposons l'étude des phonons et comme étape supplémentaire pour confirmer la stabilité de nos alliages d'Heusler. Une autre perspective à envisager est d'étudier les interactions d'échange et d'effectuer des calculs de type Monte-Carlo pour accéder à la valeur de la température de Curie.

ملخص

في هذا العمل , قمنا بدراسة نظرية للخصائص البنيوية والمرئية والالكترونية للمركب الرباعي من النوع هسلر .اجريت هذه الدراسة بواسطة طريقة FP-LAPW , في اطار نظرية دالية الكثافة الوظيفية DFT , والتي هي مدرجة ضمن برنامج Wien2k. بالنسبة لكمون التبادل والإرتباط إستخدمنا تقريب التدرج المعمم GGA-PBE . أولا قمنا بدراسة الإستقرار الفيزيائي والكيميائي للمركبين في التركيب البلوري المكعبي للأنواع الثلاثة Y1 Y2 Y3 ثم قمنا بحساب قيم الشبكة ,ومعاملات الضغط والعزوم المغناطيسية للنوع الأكثر إستقرارا Y1. العزم المغناطيسي يتمثل في $2.00 \mu_B$ لهذين المركبين في توافق مع قاعدة سلاتر بولينغ .عصابات الطاقة و كثافة الحالة الإجمالية والجزئية للمركبين VZrReSi و VZrReGe هي نصف معدنية الفيرومغناطيسية مع فجوة الطاقة غير مباشرة في اتجاه عزم سفلي مع عزم الاستقطاب 100% على مستوى فارمي , هذا تسمح هذه الخصائص للمركبات بأن تكون مرشحة لتطبيقات spintronics.

Résumé

Dans ce travail, nous avons présenté une étude de premier principe des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des composés quaternaires de type Heusler VZrReZ (Z=Si, Ge). Cette étude est basée sur la méthode des ondes planes linéairement augmentées 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. Pour le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de gradient généralisée (GGA-PBE). Nous avons commencé par étudier la stabilité physique et chimique des deux composés de type Y1, Y2 et Y3. D'après nous avons calculé les paramètres de maille optimisés, les modules de compression et le moment magnétique pour le plus stable Y1. Le moment magnétique obtenu est $2.00 \mu_B$ pour les deux composés qui est en bon accord avec la règle de Slater-Pauling. La structure de bande électroniques et la densité d'état totale et partielles montrent que VZrReSi et VZrReGe sont des demi-métaux ferromagnétiques avec un gap indirect dans la direction de spin down et une polarisation de spin 100 % au niveau de Fermi. Ces caractéristiques permettent les composés d'être de bons candidats pour les applications spintroniques.

Abstract

In this work, we have used the first principal calculation to study the structural, elastic, magnetic and electronic properties of quaternary Heusler compounds VZrReZ (Z=Si, Ge). Full potential linearized Augmented Planes waves (FP-LAPW) method was used in the frame work of the density functional theory DFT which is implemented in the Wien2k calculation code. For the exchange and correlation potential, we have used GGA-PBE. First, we have studied the physical and chemical stability of both compounds for the Y1, Y2 and Y3 structure type. Secondary, we have calculated the optimized lattice parameters, bulk moduli and magnetic moment for the most stable Y1 structure. The obtained magnetic moment is $2.00 \mu_B$ for both compounds which agree well with Slater Pauling rule. Electronic band structure, total and partial density of states show that VZrReSi and VZrReGe are ferromagnetic semi-metals with an indirect gap the spin down with a spin polarization of 100% at Fermi level. These characteristics indicate that our compounds are good candidates for spintronics applications.