

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 ARIF ANFAL

THEME

Étude *ab-initio* des propriétés structurales, magnétiques,
dynamiques et électroniques des composés quaternaires
 $RhCoFeZ$ ($Z=Sn$ et Ge)

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. Gueddouh Ahmed	MCA	President
Mr. FARES Faïd	MCB	Examineur
Mr. MAABED Saïd	MAA	Examineur
Mr. BOUROUROU Yahia	MCA	Encadreur
Mr. BOULEBDA Hichem	Docteur en physique	Co-Encadreur

Année Universitaire 2021/2022

Remerciement

Je remercie en premier lieu Dieu le tout puissant de m'avoir donné la force, le courage et la volonté d'accomplir ce travail.

J'exprime ma gratitude remerciement à mon encadreur Monsieur BOURROUROU Yahia maître assistant à l'université de Laghouat, et Co-encadreur Monsieur BOULABDA HICHAME, doctorant l'université de Laghouat pour m'avoir proposé un sujet de mémoire, ainsi que pour leur dirigé et suivi ce travail, de m'avoir encadré dans la rédaction de ce mémoire.

J'adresse toute ma reconnaissance à Monsieur Gueddouch Ahmed, Prof. à l'université de Laghouat, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur FARES FAJED, MCB et à Monsieur Maabed Said, MAA à l'Université de Laghouat d'avoir acceptés d'être examinateurs de ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à ma famille notamment mes parents pour ses conseils et ses encouragements sans fins.

J'exprime enfin mes vifs remerciements à tous mes aimées.



Dédicace



Avant tout je remercie Dieu le tout puissant, qui ma donné la force et la volonté pour pouvoir accomplir ce travail.

je tiens ci pour exprimer mes sincères remerciements et sentiments les plus chaleureux :

ma mère la lumière de mes yeux.

mon père, ma vie

mon mari, mon dirigeant

mes chers frères seghir ,soufian ,Abd raouf ,mouatez.

mes ames(F , W ,CH ,M ,S ,A ,I)

En dernier, je offre ce mémoire à toute ma famille(Arif,Ben Ali): grand et petit.

A tous les lecteurs de ma mémoire.

Arif anfal

Fulla.



TABLE DES MATIÈRES

Liste des figures	VI
Liste des tableaux.....	VIII
Introduction Générale	01
Références	04

Chapitre I Magnétisme et alliages Heusler

I.1. Introduction	06
I.2 Le magnétisme	06
I.2.1 L’historique du magnétisme	06
I.2.2. L’origine du magnétisme	06
I.2.3 Les différentes formes du magnétisme	08
I.2.3.1 Diamagnétisme	08
I.2.3.2 Paramagnétisme	09
I.2.3.3 Antiferromagnétisme	09
I.2.3.4. Ferromagnétisme	10
I.2.3.5 Ferrimagnétisme	11
I.3 Les domaines magnétiques	12
I.4 Généralités sur les alliages Heusler ternaires	13
I.4.1. Alliages Heusler	13
I.4.2 Les alliages demi-Heusler (Half-Heusler)	13
I.4.3 Les alliages Heusler (Full-Heusler)	14
I.5 Les alliages Heusler quaternaires	15
I.6 Intérêts et applications des alliages Heusler	16
I.7. Conclusion	17
Références	18

Chapitre II La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode FP-LAPW

Introduction	22
II.2 Equation de Schrödinger	22
II.3 Approximation de Born-Oppenheimer	24
II.4 Approximation de Hartree	24
II.5 Approximation de Hartree-Foch	25
II.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	26
II.7 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	26
II.8. Les équations de Kohn et Sham	27
II.9 Fonctionnelle d'échange et de corrélation	28
II.9.1 L'Approximation de la densité locale (LDA)	28
II.9.2 L'Approximation de Gradient Généralisé (GGA)	29
II.10 Paramètres de calcul	29
II.10.1 Echantillonnage de la zone de Brillouin	29
II.10.2 L'énergie de coupure ECUT	30
II.11 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	30
II.12 Le code de calcul Wien2k	31
II.13 Conclusion	32
Références	33

Chapitre III Résultats et discussions

III. 1 Introduction	36
III.2 Détails de calcul	36
III.3 Etude de convergence	37
III.4 stabilité structurales	38
III.5 Propriétés physiques de l'état fondamentale	41

III.6 Propriétés magnétiques	42
III .7 Propriétés dynamiques	43
III.8 Propriétés électroniques	44
III .8.1 Structure de bande	44
III.8.2 Densité d'état (DOS)	46
Conclusion générale	48
Références	49

Liste des figures

Chapitre I: Magnétisme et alliages Heusler

Figure	Titre	Page
I.1	La magnétite Fe ₃ O ₄	6
I.2	L'origine du magnétisme dans l'atome	7
I.3	(a) Variations sous champ magnétique de l'aimantation. (b) variation thermique de la susceptibilité magnétique. Pour une substance diamagnétique.	8
I.4	Paramagnétisme : (a) Un réseau de spins, (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué, (c) Variation thermique de $1/\chi$.	9
I.5	Antiferromagnétisme : (a) réseau de spins - (b) M(H); (c) $1/\chi$ (T)	10
I.6	Ferromagnétisme : (a) Réseau de spins. (b) Variation sous l'effet du champ de l'aimantation $T_1 < T_C < T_2 < T_3$. (c) Variation thermique de $1/\chi$; (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.	10
I.7	Ferrimagnétisme: (a) réseau de spins ; (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation M(H) ;(c) la susceptibilité en fonction de la température χ (T). Les ferrimagnétiques sont en général des isolants. Les ferrites font parties des matériaux ferrimagnétiques, ils sont spécialement utilisés en électronique à haute fréquence en raison de leur forte résistivité	11
I.8	Image des domaines magnétiques faite par Microscopie Electronique par Transmission d'un échantillon ferromagnétique de Co ₂ MnSi	12
I.9	structure de demi-Heusler (Half-Heusler)	14
I.10	structure de Heusler (Full-Heusler)	15
I.11	structure d'Heusler quaternaire	15

Chapitre II: La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode FP-LAPW

II.1	potentiel « Muffin-Tin »	30
-------------	--------------------------	-----------

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1	Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure (R*Kmax) du composé RhCoFeSn	37
III.2	Convergence de l'énergie totale en fonction de nombres de points k du composé RhCoFeSn.	38
III.3	Les énergies totales en fonction des volumes des trois Types (Types I, II et III) pour RhCoFeSn et RhCoFeGe en utilisant l'approche GGA.	39
III.4	Ordre ferromagnétique dans un alliage quaternaire-full Heusler RhCoFeZ(Z=Sn, Ge)	40
III.5	Courbes de dispersion des phonons pour le composé RhCoFeGe	43
III.6	Courbes de dispersion des phonons pour le composé RhCoFeSn	44
III.7	structure de bande de l'alliage quaternaire RhCoFeSn calculée par LSDA-mbj.	44
III.8	structure de bande de l'alliage quaternaire RhCoFeGe calculée par LSDA-mbj.	45
III.9	La densité d'état du CoRhFeSn calculée par LDA-mbj	47
III.10	la densité d'état du CoRhFeGe calculée par LDA-mbj	48

Liste des tableaux

Chapitre I: Magnétisme et alliages Heusler

Tableau	Titre	Page
I.1	Les principales combinaisons des alliages Heusler de formule XYZ ou X ₂ YZ	13
I.2	Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b.	14
I.3	Les sites atomiques des combinaisons inéquivalentes des alliages Heusler quaternaires.	16

Chapitre II: La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode FP-LAPW

II.1	Unité atomiques utilisée en DFT et leurs équivalant dans le système international (SI).	23
-------------	---	-----------

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1	RMT des différents sites atomiques donnés en unité du rayon de Bohr	36
III.2	Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure (R^*K_{max}) du composé RhCoFeSn	37
III.3	Convergence de l'énergie totale en fonction de nombres de points k du composé RhCoFeSn.	38
III.4	Les sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages quaternaire-Heusler	39
III.5	Energie de cohésion et de formation de nos composés RhCoFeZ (Z=Sn, Ge) calculées par GGA	41
III.6	Paramètre du réseau ($a=b=c$), module de compression B, sa dérivée B' et l'énergie totale E pour les matériaux étudiés	42
III.7	Le Moments magnétiques en (μ_B) de RhCoFeSn ,RhCoFeGe obtenus par GGA,	42

Introduction générale

Introduction générale

Le sujet de notre étude consiste à étudier l'une des catégories des matériaux magnétiques les plus intéressants qui remonte à l'année 1903, lorsque Fritz Heusler [1-3] a découvert qu'un alliage de composition Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique, bien qu'aucun de ses éléments constitutifs est magnétique. Il a fallu attendre jusqu'en 1963 pour comprendre que c'est le Mn qui contribue au moment magnétique de spin dans ces alliages [4] sachant que ce dernier est lui-même de type Antiferromagnétique.

Ces dernières décennies, les alliages Heusler ont reçu un intérêt tout à fait particulier qui s'explique par différentes propriétés qui sont bien adaptées pour des applications dans des dispositifs de spintronique, ou l'électronique de spin qui est toujours un sujet d'actualité et d'innovation permanente. Son potentiel industriel est important tels que les têtes de lecture de disques durs, les mémoires magnétiques non volatiles à accès aléatoire (MRAM) et les capteurs magnétiques. L'une des propriétés qui a contribué à la multiplication des travaux sur ces alliages est le caractère demi-métallique. La première découverte de ce caractère a été prédite dans les alliages Half-Heusler par de Groot et al. en 1983 [5]. Plus tard, en 2002, Galankais et al. [6] ont prédit que les alliages Full-Heusler sont également des demi-métaux. En effet, ce caractère les place comme des candidats idéaux pour des électrodes dans des Jonctions Tunnel Magnétiques.

Les méthodes *ab-initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés physiques des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses où même irréalisables en laboratoire. Parmi ces méthodes *ab-initio*, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) qui est l'une des méthodes les plus précises actuellement pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), élaborée par Hohenberg et Kohn dans les années soixante [7, 8]. Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode FP-LAPW est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe.

L'objectif du travail est de prédire les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages Heusler, plus précisément des composés quaternaires ($RhCoFeZ$ avec $Z=Sn$ et Ge). Ce

Introduction générale

travail que nous présentons est composé de trois chapitres, l'organisation de ces chapitres est comme suite:

✓ Dans le premier chapitre on présente quelques rappels sur le magnétisme en décrivant les différents comportements des matériaux magnétiques, en présence et en absence du champ magnétique, puis on s'intéresse aux alliages d'Heusler.

✓ Le chapitre II concerne le fondement théorique. Il présente la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), qui reposent sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, et les équations de Kohn et Sham. L'énergie d'échange-corrélation ainsi que les différentes approximations telles que la LDA, la GGA. Les principaux de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) et le code Wien2k.

✓ Dans le chapitre III, nous étudions la stabilité chimique, thermodynamique et dynamique des alliages Heusler quaternaires (RhCoFeZ avec Z=Sn, Ge), et discutons les résultats de nos calculs concernant les propriétés structurales électroniques et magnétiques de ces composés.

Enfin, on termine notre travail par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats obtenus.

Références

- [1] F. Heusler, "Über Manganbronze und über die Synthese magnetisierbarer Legierungen aus unmagnetischen Metallen," *Angewandte Chemie*, vol. 17, pp. 260-264, 1904.
- [2] A. Knowlton and O. Clifford, "The Heusler alloys," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 8, pp. 195-206, 1912.
- [3] R. De Groot, F. Mueller, P. Van Engen, and K. Buschow, "New class of materials: half-metallic ferromagnets," *Physical Review Letters*, vol. 50, p. 2024, 1983.
- [4] G. Felcher, J. Cable, and M. Wilkinson, "The magnetic moment distribution in Cu₂MnAl," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 24, pp. 1663-1665, 1963.
- [5] R. De Groot and F. Mueller, "PG v. Engen, and KHJ Buschow," *Phys. Rev. Lett*, vol. 50, pp. 2024-2027, 1983.
- [6] I. Galanakis, P. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, "Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, p. 765, 2006.
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical review*, vol. 136, p. B864, 1964.
- [8] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review*, vol. 140, p. A1133, 1965.

Chapitre I

Magnétisme et alliages Heusler

I.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'introduire le contexte dans lequel le mémoire s'inscrit. Tout d'abord, les différentes formes de magnétisme sont présentées. Ensuite, les principales caractéristiques des alliages Heusler sont abrégée. Finalement, des exemples d'applications qui utilisent des matériaux Heusler ferromagnétique sont donnés.

I.2 Le magnétisme

I.2.1 L'histoire du magnétisme

Le magnétisme préoccupe les hommes depuis la nuit des temps, il existe d'ailleurs une légende des matériaux magnétiques dont leur découverte par les chinois, remonte à 2500 ans av. J.C, à cette époque on fabriquait les boussoles rudimentaires, qui guidaient les voyageurs à travers les déserts, à base de la pierre à aimant (magnétite : Fe_3O_4) [1].



Figure I.1 La magnétite Fe_3O_4

En application, le plus ancien texte portant sur l'aiguille aimantée, est chinois, datent du 11^{ème} siècle [1]. En 1962, l'ingénieur français Pierre de Maricourt écrit le premier traité détaillé sur le magnétisme, décrivant en particulier les lois de l'attraction et de la répulsion magnétique [2]. Pierre Curie en 1895, parle d'une théorie moderne du magnétisme, en distinguant les différents types des matériaux selon leurs alimentations [3].

I.2.2 L'origine du magnétisme

Le magnétisme d'un matériau est la conséquence du mouvement des électrons gravitant autour des noyaux des atomes, en effet un électron tournant sur un orbital est une charge électrique en mouvement qui engendre un champ magnétique[4, 5], en plus l'électron tourne sur lui-même en rotation qui engendrera aussi un champ magnétique nommé le spin de l'électron (Figure I.2).Donc le mouvement orbital et de spin génère de dipôle magnétique, et ces derniers sont

caractériser par un moment magnétique et sont influencés par l'application d'un champ magnétique extérieure.

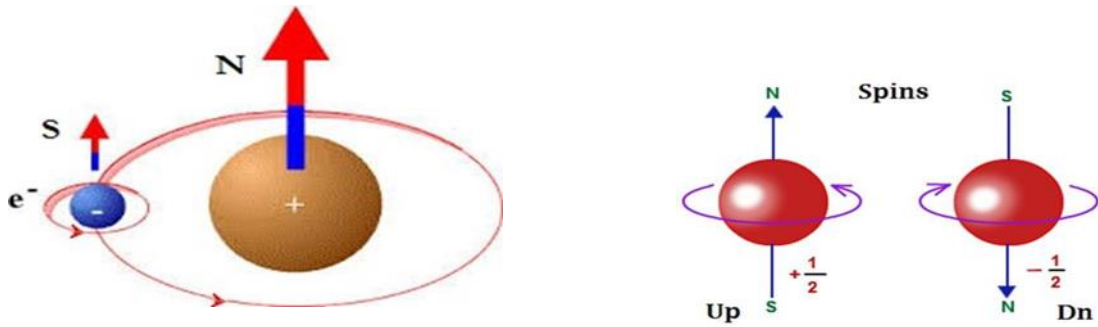


Figure I.2 L'origine du magnétisme dans l'atome

L'unité de moment magnétique des atomes est le magnéton de Bohr (μ_B). Sachant que le moment magnétique orbital :

$$\vec{m} = -\frac{1}{2} \frac{e}{m_e} \vec{l} \quad (I.1)$$

l : nombre quantique orbital $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$

n : nombre de couche $n = 1, 2, 3 \dots$ etc

m_e : masse de l'électron

Le moment magnétique de spin : $m_s = \pm 1/2 \mu_B$, donc le moment magnétique net de l'atome sera égal à la somme vectorielle des moments magnétiques orbitaux et de spins de tous les électrons gravitant autour du noyau de cet atome.

Toutefois si deux électrons de même couche ont des spins opposés, leur moment magnétique de spins est nul, donc ces deux électrons ne contribuent pas au moment magnétique totale de l'atome. Le moment magnétique résultant des électrons de toutes couches ou sous-couches électroniques complètes aussi nul. Les électrons contribuent à la configuration magnétique des atomes subissent à des interactions entre eux et les deux types les plus connus sont: l'interaction ferromagnétique où les deux moments magnétiques sont parallèles et l'interaction de l'antiferromagnétique où les deux moments sont antiparallèles. Ces configurations magnétiques peuvent être influencées par le champ magnétique extérieur \vec{H} qui donne une

explication très claire de l'induction magnétique \vec{B} qui est la quantité de flux magnétique par unité de surface des matériaux d'écrit par l'équation (2)

$$\vec{B} = \mu_0(1 + \chi_m)\vec{H} \quad (I.2)$$

χ_m : susceptibilité magnétique (sans unités).

\vec{B} : Induction magnétique (T) .

\vec{H} : Champ magnétique (A/m) .

μ_0 : Perméabilité du vide (H/m) .

I.2.3 Les différentes formes du magnétisme

Nous allons maintenant présenter très sommairement les principaux types de comportements magnétiques, ces principaux types de magnétisme sont les suivants : diamagnétisme, paramagnétisme, antiferromagnétisme, ferromagnétisme et ferrimagnétisme.

I.2.3.1 Diamagnétisme

Le diamagnétisme se manifeste dans les substances ne comportant que des atomes non magnétiques. Les matériaux diamagnétiques sont caractérisés par une susceptibilité relative négative, de très faible amplitude de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} . Leurs aimantations induites par le champ sont très faibles et opposées à ce dernier. Ils sont légèrement repoussés par un champ magnétique extérieur et leurs propriétés magnétiques ne sont pas conservées lorsque ce champ est supprimé[6].

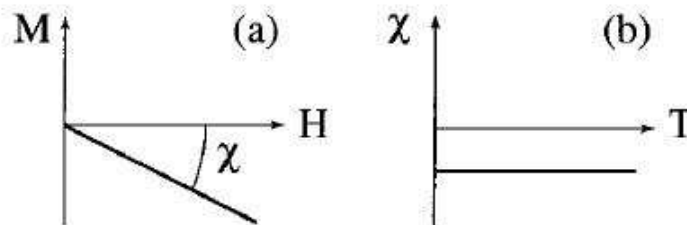


Figure I.3 (a) Variations sous champ magnétique de l'aimantation. (b) variation thermique de la susceptibilité magnétique. Pour une substance diamagnétique.

I.2.3.2 Paramagnétisme

Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui possèdent un moment magnétique nul en absence de champ appliqué. A température ambiante, l'agitation thermique entraîne un arrangement désordonné des moments. Ces derniers se compensent mutuellement de telle façon que l'aimantation globale s'annule. Si un champ magnétique est appliqué, les moments magnétiques s'alignent avec la direction du champ. Ainsi, les matériaux paramagnétiques se caractérisent par une susceptibilité magnétique positive. L'aluminium, le manganèse et le tungstène sont des exemples de matériaux paramagnétiques.

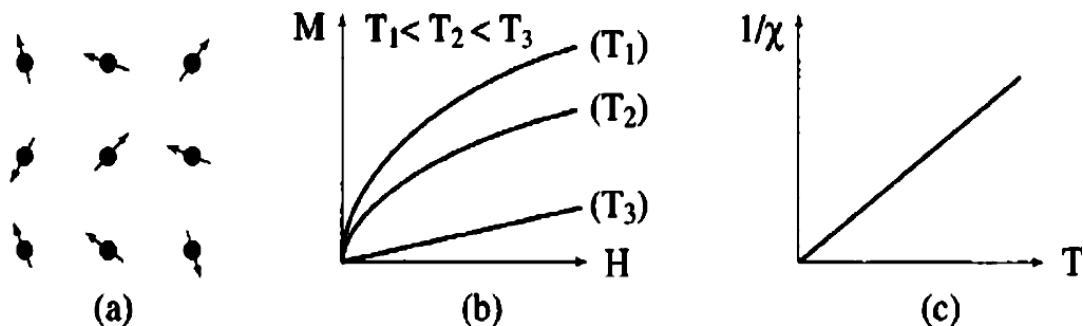


Figure I.4 : Paramagnétisme : (a) Un réseau de spins, (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué, (c) Variation thermique de $1/\chi$.

I.2.3.3 Antiferromagnétisme

L'antiferromagnétisme est un magnétisme faible similaire au paramagnétisme dans le sens où la susceptibilité est faible et positive. Cependant la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité, mesurée sur une substance poly-cristalline, présente un minimum à la température dite température de Néel T_N **Figure I.5.(c)** Ce maximum de susceptibilité a pour origine

l'apparition, en-dessous de T_N , d'un arrangement antiparallèle des moments magnétiques présents dans la substance qui se divisent, dans les cas les plus simples, en deux sous-réseaux d'aimantations égales et opposées de sorte qu'en l'absence de champ, l'aimantation totale est nulle

Figure I.5.(a). Celles-ci s'opposent à l'action du champ appliqué qui tendrait à rendre les moments parallèles. Quand la température décroît en dessous de T_N , la susceptibilité diminue car l'agitation thermique qui s'oppose à l'ordre antiferromagnétique des moments diminue. A haute température, l'agitation thermique prend le dessus et l'on retrouve une variation thermique de la susceptibilité similaire à celle d'un paramagnétique **Figure I.5 (b)et(c)**

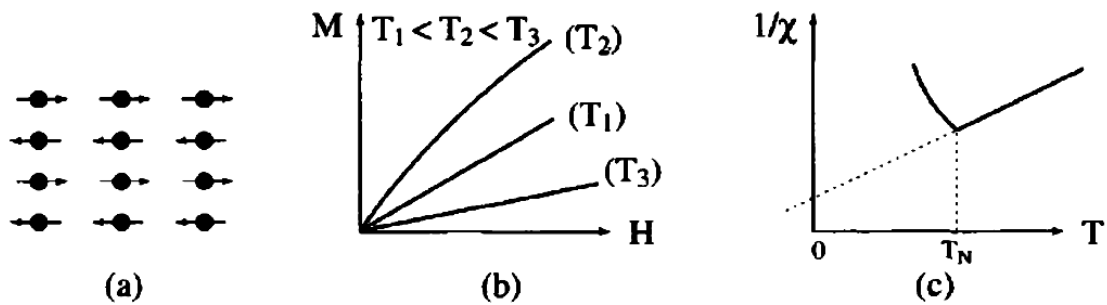


Figure I.5: Antiferromagnétisme : (a) réseau de spins - (b) $M(H)$; (c) $1/\chi(T)$

I.2.3.4 Ferromagnétisme

Dans un matériau ferromagnétique, les moments magnétiques interagissent entre eux et tendent à s'aligner parallèlement (la même direction) les uns par rapport aux autres Figure I.6 (a)-(b). Cette interaction des moments entre eux est appelée interaction d'échange (couplage ferromagnétique). Le fer, le cobalt, le nickel et un certain nombre de leurs alliages sont ferromagnétiques. Quelques terres rares, et certains alliages de manganèse avec l'aluminium et le cuivre le sont aussi. Leurs aimantations sont forte au-dessous d'une température d'ordre appelé température de Curie Figure I.6 (c)-(d). Les matériaux ferromagnétiques possèdent quelques électrons non appariés et leurs atomes ont un moment magnétique net. Ils possèdent aussi une susceptibilité grande et positive et une aimantation spontanée même en absence du champ magnétique extérieur.

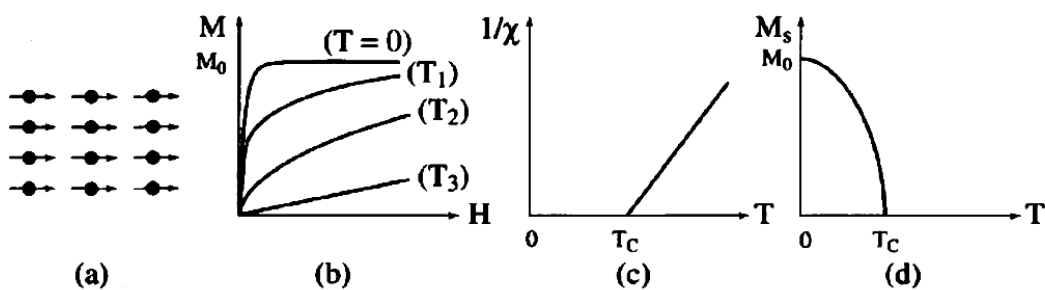


Figure I.6 : Ferromagnétisme : (a) Réseau de spins.

(b) Variation sous l'effet du champ de l'aimantation ($T_1 < T_c < T_2 < T_3$).

(c) Variation thermique de $1/\chi$;.

(d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.

En absence de champ appliqué, les moments s'arrangent dans des géométries complexes appelées domaines magnétiques. Leurs fortes propriétés magnétiques sont dues à la présence de ces domaines. Dans ces domaines, de grands nombres de moment d'atomes sont alignés parallèlement de sorte que la force magnétique dans ces domaines est élevée. Lorsqu'un matériau ferromagnétique n'est pas aimanté, les domaines sont presque aléatoirement organisés et le champ magnétique net est globalement nul. Lorsqu'une force d'aimantation est appliquée, les domaines deviennent alignés pour produire un champ magnétique puissant.

Il est intéressant de noter que certains alliages dont les éléments ne sont pas eux-mêmes ferromagnétiques peuvent devenir ferromagnétiques (exemple les alliages Cu-Mn, Cu-Mn-Sn, Cu-Mn-Al dits alliages d'Heusler) [7]

I.2.3.5 Ferrimagnétisme

Les matériaux ferrimagnétiques sont également composés de deux sous-réseaux de nature différente où le moment total de chaque sous-réseau est différent **Figure I.7**, ce qui provoque un état déséquilibre des aimantations[8]. En dessous de la température de Curie, l'un des sous réseaux est dominant devant l'autre et il peut alors acquérir une aimantation spontanée et le comportement global est très proche du ferromagnétisme. L'augmentation de la température rend l'aimantation faible et le comportement global est très proche du paramagnétisme [9].

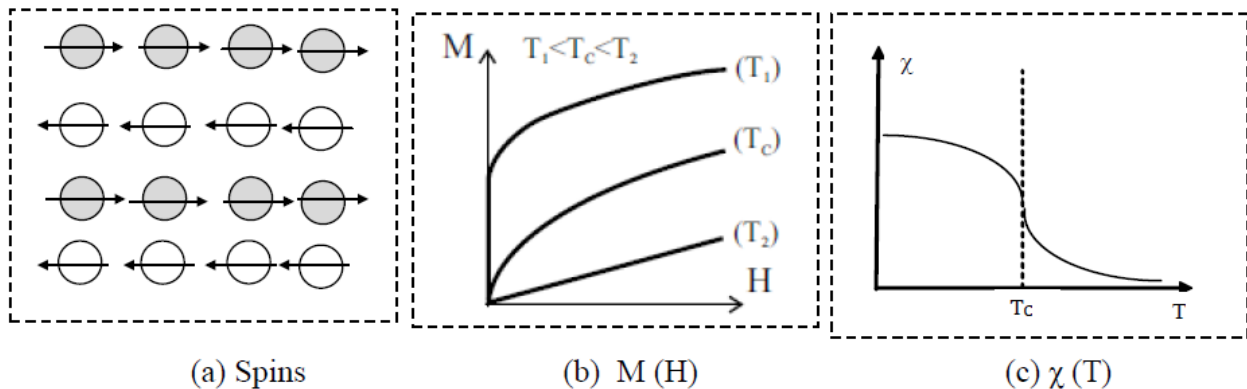


Figure I.7: Ferrimagnétisme: (a) réseau de spins ; (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation $M(H)$;(c) la susceptibilité en fonction de la température $\chi(T)$ [10]. Les ferrimagnétique sont en général des isolants. Les ferrites font parties des matériaux ferrimagnétiques, ils sont spécialement utilisés en électronique à haute fréquence en raison de leur forte résistivité[11].

I.3 Les domaines magnétiques

Dans un matériau ferromagnétique, l'orientation des moments magnétiques atomiques peut se produire spontanément même en absence du champ appliqué à condition que la température du matériau soit inférieure à la température de Curie [12]. La région du matériau où les moments magnétiques ont-ils même orientation est appelé un « domaine magnétique » ou « domaine de Weiss ». Lorsqu'on passe au domaine magnétique à un domaine voisin les moments magnétiques changent progressivement l'orientation sur une courte distance, cette interface où se produit cette transition d'orientation est appelé « paroi de Bloch » (voir Figure I.8). Si le matériau ferromagnétique subit un champ extérieur \vec{H} , les domaines dans l'orientation magnétique voisine de celle du champ exciteur s'agrandissent et dépriment les domaines moins orientés qui disparaissent progressivement quand l'intensité du champ exciteur augmente, jusqu'à qu'il atteint une valeur supérieure qui s'appelle le champ à saturation, pour laquelle la substance sera constituer d'un seul domaine de Weiss dans l'induction magnétique aura la même orientation du champ exciteur.

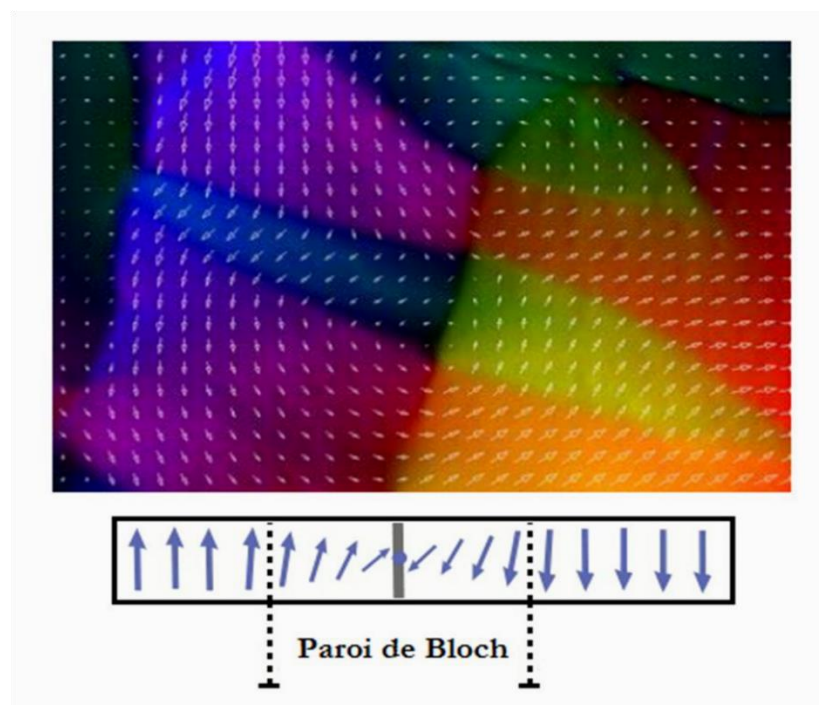


Figure I.8 : Image des domaines magnétiques faite par Microscopie Electronique par Transmission d'un échantillon ferromagnétique de Co_2MnSi [8].

I.4 Généralité sur les alliages Heusler ternaire

Le terme alliages Heusler est attribué à un groupe de composés qui contient à peu près 3000 composés identifiés. Ces composés remarquables ont été découverts la première fois par Fritz Heusler en 1903 tandis qu'il travaillait sur le ferromagnétisme de l'alliage Cu_2MnAl [13]. Grâce à un large éventail de propriétés, ces composés peuvent avoir le comportement de métaux, de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres. Les principales combinaisons des alliages Heusler sont présentées dans tableau I.1.

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89	Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.90	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn		
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

Tableau I.1 Les principales combinaisons des alliages Heusler de formule XYZ ou X_2YZ

I.4.1. Alliages Heusler

Les alliages Heusler ont la formule générale X_2YZ où X et Y sont souvent des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Dans des rares cas, l'élément Y peut être un élément des terres rares, ou un métal alcalinoterreux. Généralement, l'atome doublé X se situe au début de la formule, et l'atome Z du groupe III, IV ou V à la fin, comme par exemple le Co_2MnSi [14, 15]. On peut trouver des exceptions où l'ordre de classement suit l'échelle de l'électronégativité, soit par exemple l'élément LiCu_2Sb [16]. Les alliages Heusler sont classés en deux grandes familles complètes Heusler (*Full-Heuslers*) et demi Heusler (*Half-Heuslers*).

I.4.2 Les alliages demi-Heusler (*Half-Heusler*)

Défini par la formule chimique XYZ avec une stoechiométrie (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 [17-19]. Les alliages demi-Heusler se cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe spatial numéro 216, $F\bar{4}3m$,

C1b) [17] où deux éléments forment une structure NaCl et le troisième occupe quatre sites tétraédrique du réseau $(1/4, 1/4, 1/4)$ Figure I.9 . Ce type de structure peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées, dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [20].

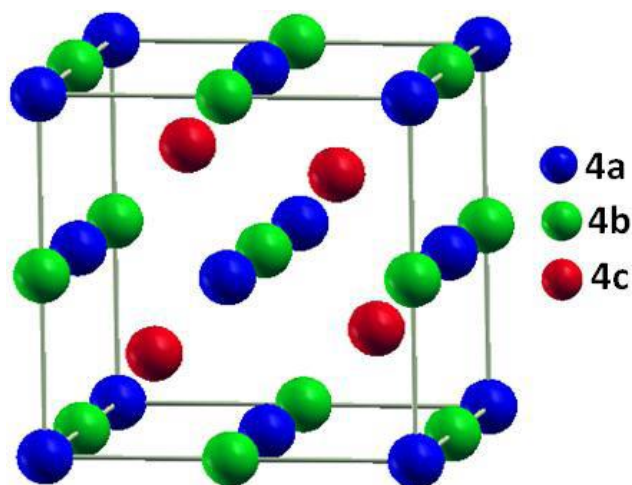


Figure I.9 : structure de demi-Heusler (*Half-Heusler*)

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

Tableau I.2 : Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b.

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

I.4.3 Les alliages Heusler (*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 rarissimes, l'élément Y peut être remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux. Ces composés se cristallisent dans la structure cubique dans le groupe d'espace cubique $Fm\bar{3}m$ (groupe d'espace N° 225)[16], avec un prototype

Cu_2MnAl noté souvent ($L2_1$). Dans ce prototype les atomes X occupent les sites tétraédriques ($1/4, 1/4, 1/4$), les atomes Y se trouvent au niveau des sites octaédriques ($1/2, 1/2, 1/2$) et les atomes Z sont placés au sommet ($0, 0, 0$) et au centres des faces (Figure I.10).

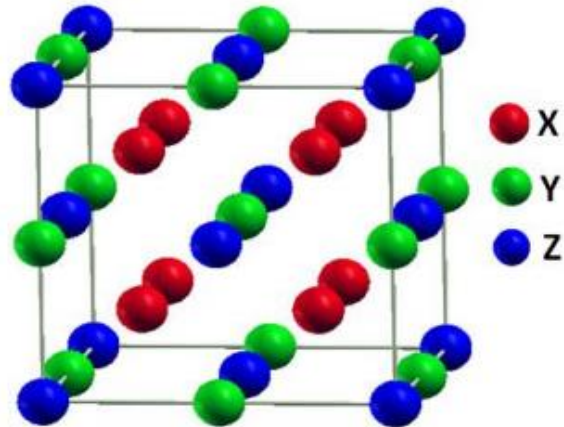


Figure I.10 structure de Heusler (Full-Heusler)

Dans le cas où le numéro atomique de l'élément Y est supérieur à celui de l'élément X ($Z(Y) > Z(X)$), une structure inverse et différente est observée [21]. Souvent, cette structure inverse est désignée dans la littérature par X, avec le prototype CuHg_2Ti . Cette structure cristallise dans le groupe d'espace cubique $F\bar{4}3m$ (groupe d'espace N° 216) [16].

I.5 Les alliages Heusler quaternaires

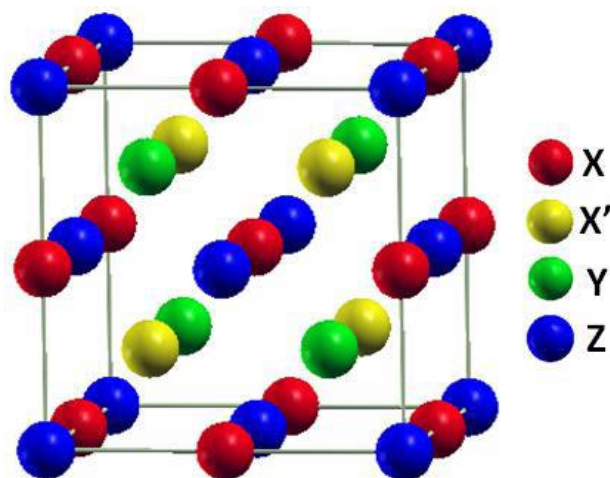


Figure I.11 : structure d'Heusler quaternaire

Lorsque les éléments X seront partiellement substitués par X', les alliages Heusler ternaires de composition 2 : 1 : 1 génèrent d'autres alliages Heusler quaternaires de formule chimique XX'YZ qui cristallisent dans la phase cubique de type LiMgPdSn avec une composition 1 : 1 : 1 : 1 (notée Y de groupe d'espace $F\bar{4}3m$, N° 216) [22]. Les éléments X, X', Y, Z occupent les positions atomiques $4c(1/4, 1/4, 1/4)$, $4d(3/4, 3/4, 3/4)$, $4b(1/2, 1/2, 1/2)$, $4a(0, 0, 0)$, respectivement [23] (Figure I.11). Le tableau I-3 résume les trois combinaisons inéquivalentes des alliages Heusler quaternaires.

Tableau I.3 Les sites atomiques des combinaisons inéquivalentes des alliages Heusler quaternaires.

Eléments	X	X'	Y	Z
Type I	4c	4d	4b	4a
Positions des atomes	$(1/4, 1/4, 1/4)$	$(3/4, 3/4, 3/4)$	$(1/2, 1/2, 1/2)$	$(0, 0, 0)$
Type II	4b	4d	4c	4a
Positions des atomes	$(1/2, 1/2, 1/2)$	$(3/4, 3/4, 3/4)$	$(1/4, 1/4, 1/4)$	$(0, 0, 0)$
Type III	4a	4d	4b	4c
Positions des atomes	$(0, 0, 0)$	$(3/4, 3/4, 3/4)$	$(1/2, 1/2, 1/2)$	$(1/4, 1/4, 1/4)$

I.6 Intérêts et applications des alliages Heusler

La classe des matériaux Heusler suscite ces dernières années un intérêt croissant [24, 25] en raison de leurs diverses propriétés pour l'optoélectronique [26, 27] la mémoire de forme [28, 29] et les applications thermoélectriques [30, 31]. De plus, certains composés Heusler sont ferromagnétiques avec une température de Curie élevée et une grande polarisation en spin, et qui semblent prometteurs pour des applications spintroniques [32, 33].

La spintronique est actuellement un domaine de recherche très important. Les dispositifs spintroniques présentent des avantages potentiels de la non-volatilité, de l'augmentation de la vitesse de traitement des données, de la diminution de la consommation d'énergie électrique et également d'une moindre dissipation thermique par rapport aux dispositifs semi-conducteurs conventionnels [34].

La découverte du phénomène de GMR et TMR était la première étape de l'établissement d'une toute nouvelle discipline de l'électronique, alors que cette révolution concernant la spintronique caractérisée par l'exploitation d'une propriété supplémentaire de l'électron, son spin, et non pas seulement sa charge électrique. La GMR considéré comme une percée technologique réside dans la sensibilité de la détection qui permet de diminuer la taille des inscriptions et d'augmenter la densité de stockage d'information sur des disques durs qui possèdent des têtes de lecture magnétiques extrêmement sensibles et fonctionnés sur le principe de la magnétorésistance géante [35]. Cette forte augmentation de la densité de stockage d'information permet aussi de fabriquer des disques aussi très petits et d'étendre ainsi l'utilisation de disques durs aux appareils de photographie numérique et à certains téléphones portables [36]

L'essor de la magnétorésistance géante a été suivi par celui de la magnétorésistance tunnel observé dans des jonctions tunnel magnétiques, et qui ont rapidement trouvé des applications dans le stockage magnétique. Les mémoires DRAM (Dynamic Random Access Memory) et SRAM (Static Random Access Memory) à base de semi-conducteurs ont un caractère « volatile » où l'information stockée meurt dès que l'on éteint l'ordinateur [38–39]. Les systèmes MRAM (Magnetic Random Access Memory) ont pour avantage d'être non volatiles et donc économes en énergie, d'être insensibles aux radiations ionisantes, la vitesse d'écriture et de lecture élevée, durée de vie quasi-illimitée et coût de production relativement faible et devrait regrouper les avantages des autres types des mémoires volatiles actuelles (SRAM, DRAM). La non-volatilité permet également de supprimer les délais, souvent longs, nécessaires à la mise en route des ordinateurs [35]. Une valeur infinie de la TMR est prédite, dont la polarisation en spin théorique au niveau de Fermi est de 100 % concernant des matériaux demi-métalliques.

I.7. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons exposés quelques notions de base sur les différentes catégories des matériaux magnétiques. Ensuite, on a présenté les différentes classes des alliages Heusler ternaires et quaternaires. Enfin, on a parlé sur les principales applications des alliages Heusler.

Références

- [1] P. Robert, "Traité d'électricité, volume II, matériaux de l'électrotechnique", école polytechnique Fédérale de Lausanne, *Presses Polytechnique Romandes, Suisse*, 1989.
- [2] P. Brissonneau, *Magnétisme et matériaux magnétiques pour l'électrotechnique*: Hermes, 1997.
- [3] p. curie, "these de doctorat sur le magnetisme " 1895.
- [4] E. L. L. Landau. (1969.). *Electrodynamique des milieux continus*.
- [5] L.-P. Lévy, *Magnétisme et supraconductivité*: Edp Sciences, 2012.
- [6] B. HAMRI, "Investigation théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages heusler Ti_2VZ ($Z= Ge, Sn, Pb$)", thèse de doctorat, université de sidi-bel abbes, 2016.
- [7] I. Boustani, "Contribution à l'étude des propriétés structurales, électronique et magnétique des alliages semi-Heusler: $XMgC$ ($X= Li, Na$)", mémoire de master, université de guelma, 2019.
- [8] G. Ortiz Hernandez, "Elaboration et étude des propriétés physiques de couches minces monocristallines d'alliage de Heusler à faible amortissement magnétique pour composants hyperfréquences," Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2013.
- [9] D. FATIMA, "CARACTÉRISATION LARGE BANDE DIÉLECTRIQUE ET MAGNÉTIQUE DE COUCHES MINCES ET DE SUBSTRATS," Université de Sétif 1-Ferhat Abbas, 2012.
- [10] M. Boudjerda, "Etude d'un isolateur coplanaire en bande X pour des applications télécoms," Université Ferhat Abbas-Sétif 1, 2012.
- [11] A. MANSRI, "Processus d'aimantation dans les matériaux doux à base de fer- Représentation des Pertes en régime dynamique," BADJI MOKHTAR UNIVERSITY, 1945.
- [12] M. Curie, *Conference Nobel*: PA Norstedt, 1912.
- [13] E. L. Shirley, D. C. Allan, R. M. Martin, and J. Joannopoulos, "Extended norm-conserving pseudopotentials," *Physical Review B*, vol. 40, p. 3652, 1989.
- [14] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T. Chen, C. Chien, M. Zhang, J. Chen, Z. Liu, G. Wu, and X. Zhang, "Magnetic, structural, and transport properties of the Heusler alloys Co_2MnSi and $NiMnSb$," *Physical Review B*, vol. 68, p. 104430, 2003.

- [15] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, and U. Mizutani, "Semiconductorlike behavior of electrical resistivity in Heusler-type Fe_2VAl compound," *Physical review letters*, vol. 79, p. 1909, 1997.
- [16] M. Morcrette, D. Larcher, J. Tarascon, K. Edström, J. Vaughey, and M. Thackeray, "Influence of electrode microstructure on the reactivity of Cu_2Sb with lithium," *Electrochimica acta*, vol. 52, pp. 5339-5345, 2007.
- [17] H. ABBASSA, "Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler," *Université de Mostaganem, Thèse*, 2015.
- [18] H. ZENASNI, "Etude Théorique des Propriétés magnétique, électronique et structurales des alliages Heusler," *Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid*, 2013.
- [19] S. Sakurada and N. Shutoh, "Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of (Zr, Hf) NiSn half-Heusler compounds," *Applied Physics Letters*, vol. 86, p. 082105, 2005.
- [20] P. Webster and K. Ziebeck, "Heusler Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements (Landolt-Bornstein-Group III Condensed Matter. Part 2 vol. 19c), ed by HRJ Wijn," ed: Springer, Berlin, 1988.
- [21] M. Pušelj and Z. Ban, "The crystal structure of TiCuHg_2 ," *Croatica Chemica Acta*, vol. 41, pp. 79-83, 1969.
- [22] J. Drews, U. Eberz, and H.-U. Schuster, "Optische Untersuchungen an farbigen Intermetallischen Phasen," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 116, pp. 271-278, 1986.
- [23] M. Halder, M. Mukadam, K. Suresh, and S. Yusuf, "Electronic, structural, and magnetic properties of the quaternary Heusler alloy NiCoMnZ ($Z = \text{Al, Ge, and Sn}$)," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 377, pp. 220-225, 2015.
- [24] Z. Liu, Z. Tang, J. Tan, Y. Zhang, Z. Wu, X. Wang, G. Liu, and X. Ma, "Tailoring structural and magnetic properties of $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Ga}$ alloys towards multifunctional applications," *IUCrJ*, vol. 5, pp. 794-800, 2018.
- [25] Y. Zhang, Z. Liu, Z. Wu, and X. Ma, "Prediction of fully compensated ferrimagnetic spin-gapless semiconducting FeMnGa/Al/In half Heusler alloys," *IUCrJ*, vol. 6, pp. 610-618, 2019.

- [26] D. Kieven, R. Klenk, S. Naghavi, C. Felser, and T. Gruhn, "I-II-V half-Heusler compounds for optoelectronics: Ab initio calculations," *Physical Review B*, vol. 81, p. 075208, 2010.
- [27] J. He, M. Amsler, Y. Xia, S. S. Naghavi, V. I. Hegde, S. Hao, S. Goedecker, V. Ozoliņš, and C. Wolverton, "Ultralow thermal conductivity in full Heusler semiconductors," *Physical review letters*, vol. 117, p. 046602, 2016.
- [28] A. Fujita, K. Fukamichi, F. Gejima, R. Kainuma, and K. Ishida, "Magnetic properties and large magnetic-field-induced strains in off-stoichiometric Ni–Mn–Al Heusler alloys," *Applied Physics Letters*, vol. 77, pp. 3054-3056, 2000.
- [29] Z. Liu, M. Zhang, Y. Cui, Y. Zhou, W. Wang, G. Wu, X. Zhang, and G. Xiao, "Martensitic transformation and shape memory effect in ferromagnetic Heusler alloy Ni₂FeGa," *Applied Physics Letters*, vol. 82, pp. 424-426, 2003.
- [30] J. Tobała and J. Pierre, "Electronic phase diagram of the XTZ (X= Fe, Co, Ni; T= Ti, V, Zr, Nb, Mn; Z= Sn, Sb) semi-Heusler compounds," *Journal of alloys and compounds*, vol. 296, pp. 243-252, 2000.
- [31] S. Bhattacharya, A. Pope, R. Littleton IV, T. M. Tritt, V. Ponnambalam, Y. Xia, and S. Poon, "Effect of Sb doping on the thermoelectric properties of Ti-based half-Heusler compounds, TiNiSn_{1-x}Sb_x," *Applied Physics Letters*, vol. 77, pp. 2476-2478, 2000.
- [32] R. De Groot, F. Mueller, P. Van Engen, and K. Buschow, "New class of materials: half-metallic ferromagnets," *Physical review letters*, vol. 50, p. 2024, 1983.
- [33] I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, "Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys," *Physical Review B*, vol. 66, p. 174429, 2002.
- [34] R. Srinivasan, "Spintronics 2. Devices and Materials," *Resonance*, vol. 10, pp. 8-17, 2005.
- [35] A. Schuhl and D. Lacour, "Spin dependent transport: GMR & TMR," *Comptes Rendus Physique*, vol. 6, pp. 945-955, 2005.
- [36] G. A. Prinz, "Magnetoelectronics applications," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 200, pp. 57-68, 1999.

Chapitre II

**La théorie de la fonctionnelle
de la densité (DFT) et la méthode
FP-LAPW**

Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode fait partie des méthodes ab-initio qui constitue un outil puissant pour prédire les propriétés physiques et chimiques des matériaux. Elle est basée principalement sur la résolution des équations de la mécanique quantique et en particulier l'équation de Schrödinger. La résolution exacte de cette dernière équation reste très difficile et n'est guère possible que dans de très rares cas, ce qui conduit à présenter de multiples approximations de manière à rendre la résolution de cette équation maitresse plus facile.

II.2 Equation de Schrödinger

l'équation de Schrödinger (II.1) indépendante de temps d'un système moléculaire de N_e électrons de masse m_e situés en r_i et N_n noyaux de masse m_n situés en R_I , est définie comme suit [1] :

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

Où E est l'énergie du système, Ψ est la fonction d'onde de ce système et H est l'hamiltonien totale donné sous la forme suivante

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

Où :

$$T_n = \frac{-\hbar^2}{2m_n} \sum_I \Delta_I : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$T_e = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_i \Delta_i : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$V_{n-e} = \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_I|} : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.}$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_I - \vec{R}_J|} : \text{L'énergie potentielle d'interaction noyau-noyau.}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{L'énergie potentielle d'interaction électron-électron.}$$

e : la charge de l'électron.

m_e : Masse de l'électron.

m_n : Masse du noyau.

$r_i r_j$: définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement.

$R_I R_J$: définissent les positions des noyaux (I) et (J), respectivement.

$Z_I Z_J$: Sont les nombres atomiques des noyaux (I) et (J), respectivement.

Δ_i : Est le Laplacien de particule (électron ou noyau), définit de la manière suivante :

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

Dans ce qui suit, on utilisera les unités atomiques qui sont résumé dans le tableau suivant:

Tableau (II.1) : Unité atomiques utilisée en DFT et leurs équivalent dans le système international (SI).

Quantité	Symbol	Unite (SI)	Unitéatomique(u. a)
Masse	m_e	$9.1096 \times 10^{-31} \text{ kg}$	1u.a
Charge	E	-1.6022×10^{-19}	1u. a
Longueur	a_0 (Le rayon de Bohr)	$0.52918 \times 10^{-31} \text{ m}$	1u. a=1(Bohr)
Energie	E (Hartree)	$4.359743 \times 10^{-18} \text{ J}$	1u. a=1(Hartree)
Action	$\hbar = h/2\pi$	$1.0646 \times 10^{-34} \text{ J.s}$	1u.a

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$H\psi = \left[\frac{-\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k + \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \right] \psi \quad \text{II.3}$$

La résolution de l'équation de Schrödinger (II.3) est impossible car cette équation contient 3N variables. Puisqu'un cm^3 d'un solide cristallin contient 10^{22} atomes, il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée [2].

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation est dite aussi l'approximation adiabatique dans laquelle on prend en considération la grande différence de masse entre le noyau et l'électron, ou le noyau est plus lourd que l'électron, donc le mouvement de l'électron est plus rapide que celui de noyau pour cela on peut considérer le noyau comme fixe ce qui permet de négliger le terme d'énergie cinétique T_n , et le potentiel V_{n-n} devient constant.

$$\Psi[\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}] = \Psi_e[\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}] \times \varphi_n[\vec{R}_I] \quad (\text{II.4})$$

On s'intéresse à la fonction d'onde électronique $\Psi_e[\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}]$ qui doit satisfaire l'équation:

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II.5})$$

Après cette approximation, l'hamiltonien ne comporte que trois termes, deux termes de l'énergie cinétique et le potentiel des électrons, et le troisième V_{ext} qui représente l'énergie potentiel des électrons dans le potentiel des noyaux fixes [3]

$$H = T_e + V_{e-e} + V_{ext} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=1}^{N_e} v(r_i) \quad (\text{II.6})$$

Malgré que l'hamiltonien devient plus simple, la résolution du problème reste toujours difficile et elle nécessite d'autres approximations.

II.4 Approximation de Hartree

La difficulté à décrire les électrons en interaction dans l'équation (II.5), nous oblige à passer par d'autres approximations pour résoudre ce problème. En 1928, Hartree [4] fut le premier à proposer une approximation qui consiste à supposer que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux. Donc cette approximation ramène le problème à n corps en interaction à celui d'un problème d'électrons indépendants. La fonction d'onde du système électronique Ψ_e s'écrit comme un produit de fonction d'onde mono-électronique $\varphi_i(r_i)$:

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_n) = \prod_{i=1}^n \varphi_i(r_i) \quad (\text{II.7})$$

L'équation (II.8) est alors transformée en un système d'équations mono-électroniques :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{ext}(r, R) + V_{e-e}(r)\right)\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad (\text{II.8})$$

Cette équation est appelée équation de Hartree, où $V_{ext}(r, R)$ représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux, et $V_{e-e}(r) = V_H(r) = \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr'$ est le potentiel de Hartree associé à l'interaction coulombienne avec les autres électrons.

La densité d'électrons $n(r')$ dans l'expression du potentiel de Hartree est donnée par :

$$n(r') = \sum_{j \neq i}^n |\varphi_j(r')|^2 \quad (\text{II.9})$$

Où la somme est faite sur les n états mono-électroniques occupés.

Le fait d'écrire une relation telle que (II.8) va à l'encontre du principe d'exclusion de Pauli, c'est-à-dire on introduit une interaction de chaque électron avec lui-même, ce qui incorrect.

II.5 Approximation de Hartree-Fock

Les électrons en interaction du système étudié sont considérés comme des fermions donc la fonction d'onde est antisymétrique que c'est -à-dire que deux fermions ne peuvent pas être dans la même position au même temps et lorsqu'on a un échange de deux électrons, la fonction d'onde change de signe [5].

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad (\text{II.10})$$

Dans le cas d'un système à N électrons la fonction d'onde peut être définie par le déterminant de Slater

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{x}_1) & \dots & \Psi_N(\vec{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(\vec{x}_N) & \dots & \Psi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\Psi_1 \Psi_2 \dots \dots \Psi_N] \quad (\text{II.11})$$

Où $\psi_i(\vec{x})$ est la fonction d'orbitale de spin qui est le produit d'orbitale spatiale $\phi_k(\vec{r})$ et la fonction de spin $\sigma(s)$ [1]. D'après l'approximation de Hartree-Fock, les orbitales orthonormées ψ_i minimisent l'énergie de la fonction d'onde Ψ_{HF} et la valeur d'hamiltonien est donnée par [1]

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i + V_{ext} - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N (j_{ij} - k_{ij}) = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + V_{ext} + V_H + V_x \quad (\text{II.12})$$

Le troisième terme représente le potentiel de Hartree-Fock d'interaction coulombienne du i ème électron et l'ensemble des (N-1) électrons qui restent, où j_{ij} est l'opérateur coulombien de Hartree et k_{ij} est l'opérateur d'échange de Fock [3].

II.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

En 1965, Walter Kohn et Pierre Hohenberg [6] ont proposé une nouvelle idée qui consiste à remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique, fonction plus simple et plus maniable. Le concept de cette idée nommée DFT (Density functional theory) est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de la densité de probabilité électronique qui minimise l'énergie du système. C'est en fait une idée ancienne datant principalement aux travaux de Thomas [7, 8] et de Fermi [9] exprimant toutes les contributions d'énergie totale en termes de la densité électronique.

II.7 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

L'approche de Hohenberg et Kohn s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle se base sur deux théorèmes :

Théorème 1 :

L'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.13})$$

Théorème 2 :

La valeur minimale de ce fonctionnel est l'énergie exacte de l'état fondamental et la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Un résultat important de ce théorème est que les autres propriétés de l'état fondamental d'un tel système, sont fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.14})$$

ρ_0 la densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit

$$E[\rho(\vec{r})] = \int V_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.15})$$

Où V_{ext} représente le potentiel externe agissant sur les particules.

La fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons puisqu'elle ne dépend que de la densité des électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho(\vec{r})]$ ce qui rend impossible, la résolution du problème.

II.8. Les équations de Kohn et Sham :

Le système de Kohn-Sham [10] est simplement un fictif système des électrons sans interaction, choisis pour avoir la même densité que le système physique. Alors ses orbitales sont données par

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}_i) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.16})$$

Tel que

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}_i) = V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.17})$$

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

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \varphi_i(\vec{r})^* \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.18})$$

Les φ_i sont les états d'une seule particule

Le potentiel de Hartree des électrons est : $V_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}-\vec{r}'|}$

Le potentiel d'échange et de corrélation est : $V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$

Le potentiel de KS dépendant de la densité, les trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental. A partir de la densité on tire par la suite toutes les propriétés dérivées de l'énergie totale du système. Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de Fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de Kohn Sham ne sont que des

intermédiaires de calcul. Pour l'instant la DFT est une méthode exacte, mais il est nécessaire d'introduire une expression pour E_{xc} qui est inconnue, pour cela différentes approximations de cette énergie d'échange et de corrélation ont été proposées.

II.9 Fonctionnelle d'échange et de corrélation

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas son expression en fonction de la densité ou des orbitales. La recherche pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que les fonctionnels standards, qui ont déjà été largement utilisées [11].

II.9.1 L'Approximation de la densité locale (LDA)

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [12], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] dr^3 \quad (\text{II.19})$$

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.

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.20})$$

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 haut et bas

$$E_{xc}^{LDA}[\rho^\downarrow, \rho^\uparrow] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(\vec{r})] dr^3 \quad (\text{II.21})$$

II.9.2L'Approximation de Gradient Généralisé (GGA)

Cette approximation vient pour améliorer l'énergie d'échange et de corrélation ε_{xc} de l'approximation de densité locale LDA, dans ce cas cette énergie dépend non seulement de la

densité $\rho(\vec{r})$ mais aussi du gradient de cette densité $|\nabla\rho(\vec{r})|$, afin de tenir compte la non homogénéité de la densité du gaz d'électrons [1]. Donc l'énergie ε_{xc} s'écrit sous la forme suivante

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})|\nabla\rho(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (\text{II.22})$$

Malgré que la GGA permet d'améliorer la précision de calcul par apport au calcul de la LDA, mais elle a un inconvénient, qu'il existe plusieurs versions parce qu'il y a différentes façons pour intégrer le gradient de densité.

II.10 Paramètres de calcul

II.10.1 Echantillonnage de la zone de Brillouin

Le théorème de Bloch a permis de simplifier un système infini d'équations en un système fini mais pour un nombre infini de points k . l'énergie du système est calculée à partir d'intégration de zone de Brillouin (ZB) par un échantillonnage plus finement possible. Ceci nécessite l'utilisation d'un maillage très dense, ce qui prend un grand temps de calcul. Donc pour diminuer le nombre de points d'intégration, on peut utiliser les symétries du système. Monkhorst et Pack [13] ont proposés une méthode d'échantillonnage plus répandue qui admet d'obtenir une grille uniforme de points k de dimension choisie.

En pratique, les points k appartiennent au réseau réciproque qui a une relation de taille inverse avec le réseau direct, donc le réseau direct est de grande dimension, le réseau réciproque sera petit et le nombre de points k nécessaire pour un bon échantillonnage est donc plus faible. Par contre dans le cas où le réseau direct est petit le réseau réciproque sera grand le nombre de points k sera plus important pour intégrer la ZB correctement. De plus, le nombre de points k dans une direction de l'espace doit également être proportionnel à celui des autres directions.

II.10.2 L'énergie de coupure E_{cut}

Est une limite donnée à la base sphérique d'ondes planes [14] que l'on utilise pour développer les fonctions d'ondes de Bloch (périodicité des fonctions d'ondes du système est déterminée par la périodicité du réseau cristallin). Les fonctions d'ondes de Bloch s'écrivent naturellement, sous la forme d'une somme des ondes planes

$$\Psi_{nk} = \sqrt{\frac{1}{\Omega}} \sum_{\Omega} C_{nk}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{II.23})$$

\mathbf{G} : les vecteurs du réseau réciproque ; \mathbf{K} : les vecteurs d'onde appartenant à la première zone de Brillouin; n : l'index de bande ; Ω : le volume du système

II.11 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

En 1975, Anderson [15] a résolu les problèmes rencontrés dans la méthode LAPW en proposant une méthode de structure des bandes exactes par l'égalisation de l'énergie fixe et continue pour les fonctions de bases ainsi que leurs dérivés. La fonction de base de la méthode FP-LAPW possède des ondes planes dans la région interstitielle comme dans la méthode APW et harmoniques sphériques dans les sphères (Figure II. 2).

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [16] 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-Potential.

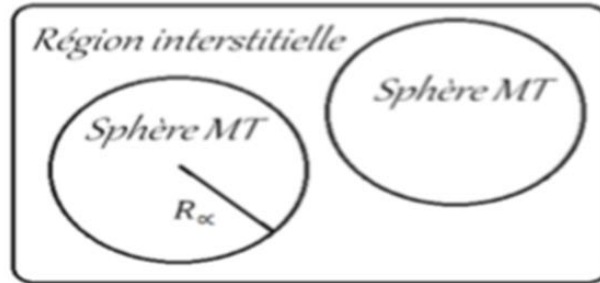


Figure II.2: potentiel « Muffin-Tin »

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} & \vec{r} > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} V_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & \vec{r} < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.24})$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{k}} \rho_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} & \vec{r} > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & \vec{r} < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.25})$$

II.12 Le code de calcul Wien2k

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k. Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par C. Shell Script [17] :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEM : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

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

LAPW2 : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie

II.13 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que la théorie de la DFT mise en place par Kohn, Hohenberg et Sham dans les années 60 permet d'approcher la densité électronique de l'état fondamental d'un gaz d'électrons sans avoir à calculer sa fonction d'onde exacte. Cette théorie très répandue en physique du solide est utile pour évaluer finement les propriétés des matériaux à l'échelle atomique. Il est important de pouvoir calculer quantiquement de tel système à moindre coût grâce à la DFT d'une part et aux méthodes physico numériques employées d'autre part.

Références

- [1] R. G. Parr, "W. Yang Density functional theory of atoms and molecules," *Oxford University Press*, vol. 1, p. 1989, 1989.
- [2] P. Kiréev, "La physique des semiconducteurs. 2e édition, édition Mir," ed: Moscou, 1975.
- [3] R. M. Martin, *Electronic structure: basic theory and practical methods*: Cambridge university press, 2020.
- [4] M. Born, "R.· Oppenheimer," *Ann. Physik*, vol. 84, p. 457, 1927.
- [5] K. Ohno, K. Esfarjani, and Y. Kawazoe, *Computational materials science: from ab initio to Monte Carlo methods*: Springer, 2018.
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical review*, vol. 136, p. B864, 1964.
- [7] L. Thomas, "LH Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542 (1927)," in *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 1927, p. 542.
- [8] M. d. M. Sciences de la Matière, KHEMLOUL Fakhereddine, Simulation par les calculs de premiers principes " ab initio" des propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques des pérovskites ATiO₃ (A=Ba, Sr, Pb).2015/2016, "MATERIAUX DIELECTRIQUES," Amar TILMATINE.
- [9] E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome," *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. 6, p. 32, 1927.
- [10] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [11] V. Trinite, "These de l'Ecole Polytechnique," ed: France, 2006.
- [12] L. J. Sham and W. Kohn, "One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas," *Physical review*, vol. 145, p. 561, 1966.
- [13] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 13, pp. 5188-5192, 1976.

- [14] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. Arias, and a. J. Joannopoulos, "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients," *Reviews of Modern Physics*, vol. 64, p. 1045, 1992.
- [15] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Physical Review B*, vol. 12, pp. 3060-3083, 1975.
- [16] D. Hamann, "Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials," *Physical Review Letters*, vol. 42, p. 662, 1979.
- [17] M. D. Segall, J. D. L. Philip, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, and M. C. Payne, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, p. 2717, 2002.

Chapitre III

Résultats et discussions

III. 1 Introduction

Nous allons présenter dans ce chapitre, en un premier lieu, 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, magnétiques et électroniques des composés Heusler complet RhCoFeZ (Z=Sn,Ge). Si on remplace un atome de Rh par un atome de Co dans les composés ternaire Rh₂FeSn et Rh₂FeGe, on obtient les composés quaternaires.

III.2 Détails de calcul

Les propriétés physico-chimiques sont calculées par une méthode *ab-initio* basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k [1]. En traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA) de de Perdew-Burke-Ernzerhof en 1996 (pbe-GGA) [2], et par l'approximation de la densité local a spin polarisé (LSDA) [3]. Le choix des rayons muffin-tin (RMT) est effectué de telle façon que la région interstitielle entre les différentes sphères soit la plus petite afin de minimiser le temps de calcul. Les valeurs choisies de RMT sont regroupées dans le Tableau III.1

Tableau III.1. RMT des différents sites atomiques donnés en unité du rayon de Bohr

	RhCoFeSn	RhCoFeGe
RMT (u a)	Rh : 2.28	Rh : 2.35
	Co :2.24	Co :2.18
	Fe : 2.23	Fe : 2.20
	Sn: 2.31	Ge: 2.25

Après le test de convergence (§III.3) le paramètre RMT*Kmax (Ecut) est choisi égale à 9. Où RMT est le plus petit rayon muffin-tin de la sphère MT et Kmax le module maximal de vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin et le paramètre k-points est choisi égale à 4000.

III.3 Etude de convergence

Pour tester la convergence de l'énergie totale par rapport à la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin, appelée K-points (§II.10.1) et par rapport à l'énergie de coupure E_{cut} (§II.10.2). D'habitude, on fixe le k-points et on commence par certaines valeurs de E_{cut} puis on refait le même calcul en augmentant E_{cut} jusqu'à ce que l'énergie totale ne varie plus. Après, on fixe le E_{cut} et on commence par certaines valeurs k-points puis on refait le même calcul en augmentant la grille d'échantillonnage jusqu'à ce que l'énergie totale ne varie plus [4]. Les résultats de ces calculs sont présentés dans les tableaux III.2-III.3 et par les figures III.1-2 pour le composé RhCoFeSn dans la structure Y type-I.

Tableau III.2 Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure ($R*K_{max}$) du composé RhCoFeSn

<i>Kpoint</i>	<i>R*Kmax</i>	<i>E(eV)</i>
10000	6	-370902.5397
	6.5	-370904.4803
	7	-370905.5227
	7.5	-370906.0299
	8	-370906.2747
	8.5	-370906.3893
	9	-370906.4420

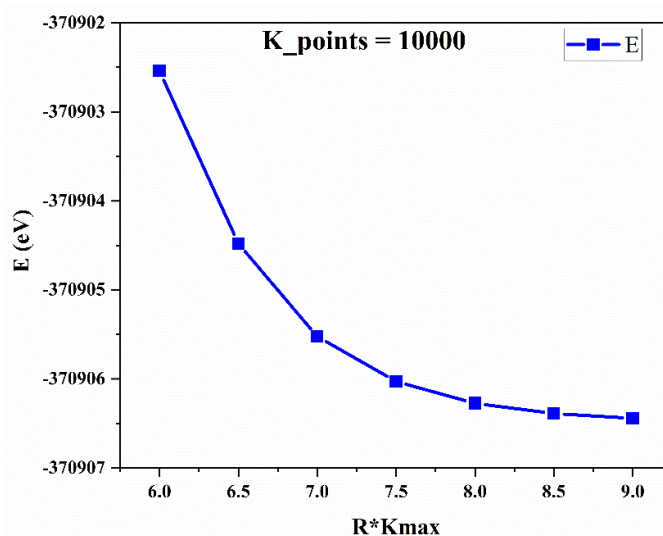


Figure III.1 Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure ($R*K_{max}$) du composé RhCoFeSn

Tableau III.3 Convergence de l'énergie totale en fonction de nombres de points k du composé RhCoFeSn.

<i>Kmax</i>	<i>Kpoint</i>	<i>E(eV)</i>
9	500	-370906.44397
	1000	370906.44222
	1500	-370906.44293
	2000	-370906.43147
	2500	-370906.44258
	3000	-370906.44253
	3500	-370906.44251
	4000	-370906.44251

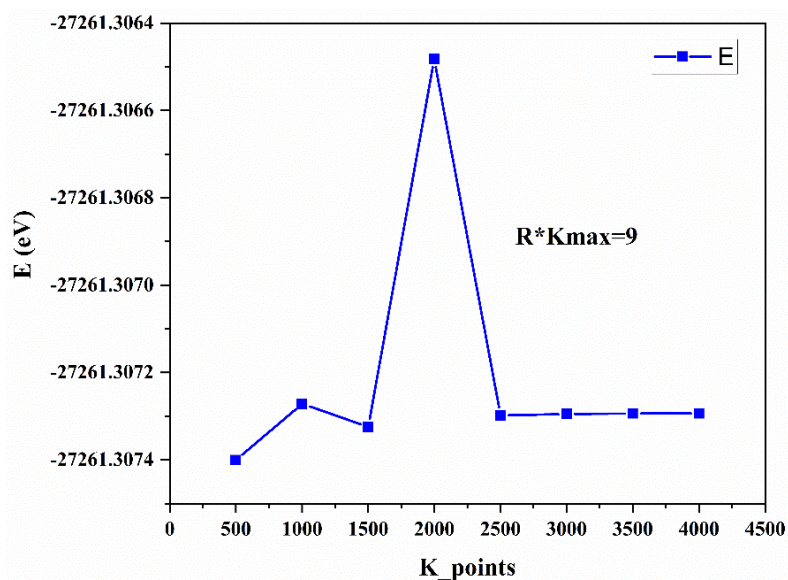


Figure III.2 Convergence de l'énergie totale en fonction de nombres de points k du composé RhCoFeSn.

D'après les résultats ci-dessus, l'énergie de coupure est choisie égale à 9 et la grille d'échantillonnage dans la première zone de Brillouin est choisi égale à 4000.

III.4 Stabilités structurales

Nos composés RhCoFeZ (Z=Sn et Ge) sont supposé stable dans la structure cubique de type-LiMgPdSn avec le groupe d'espace $F4\bar{3}m$ (N° 216). La maille conventionnelle de nos composées compte seize atomes par maille : 4 atomes de Rh, 4 atomes de Co, 4 atomes de Fe et 4 atomes de Z. Les atomes Rh, Co, Fe et Z

occupent plusieurs sites atomiques (Y Type-I, Y Type-II et Y Type-III), ou ils sont bien présentés dans le Tableau III.4.

Tableau III.4 Les sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages quaternaire-Heusler

	Rh	Co	Fe	Z
Type I	4c (1/4, 1/4, 1/4)	4d (3/4, 3/4, 3/4)	4b (1/2, 1/2, 1/2)	4a (0, 0, 0)
Type II	4b (1/2, 1/2, 1/2)	4d (3/4, 3/4, 3/4)	4c (1/4, 1/4, 1/4)	4a (0, 0, 0)
Type III	4a (0, 0, 0)	4d (3/4, 3/4, 3/4)	4b (1/2, 1/2, 1/2)	4c (1/4, 1/4, 1/4)

Afin de voir le type le plus stable, nous avons varié l'énergie totale en fonction du volume de la maille dans chacune des trois types les plus probables : Y Type I, Y Type II et Y Type III dans la phase ferromagnétique en utilisant l'approche GGA (figures III.3). Dans un alliage ferromagnétique, tous les atomes possèdent des spins orientés parallèlement les uns aux autres (Figure III.4).

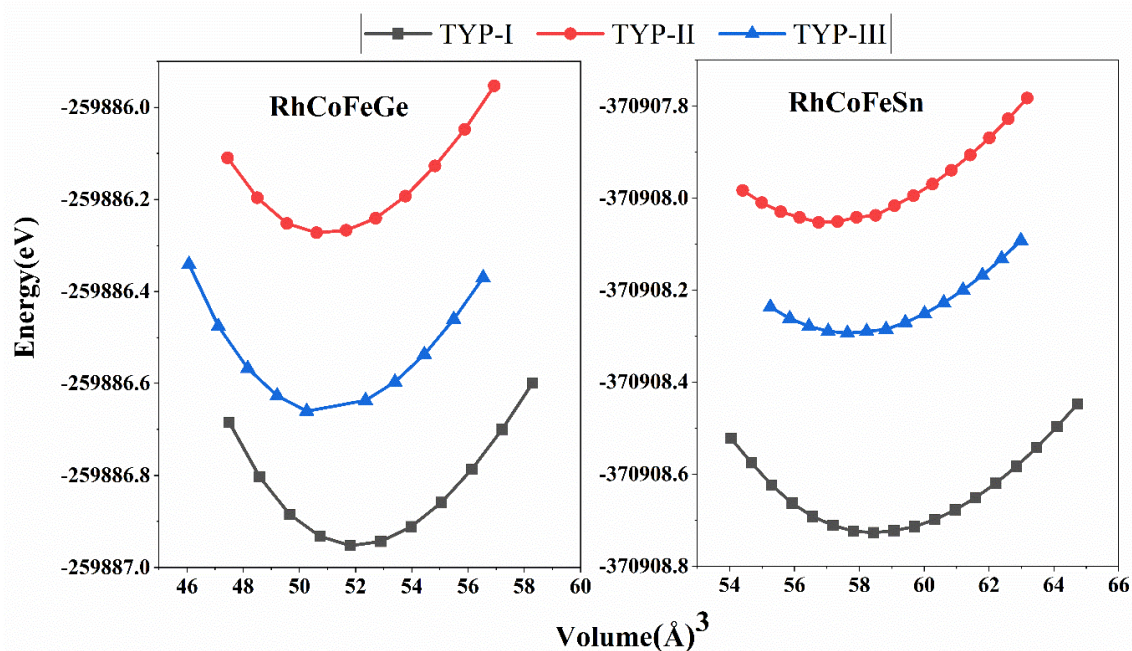


Figure III. 3 Les énergies totales en fonction des volumes des trois Types (Types I, II et III) pour RhCoFeSn et RhCoFeGe en utilisant l'approche GGA.

Dans les résultats obtenus, on remarque que pour les deux composés RhCoFeSn et RhCoFeGe, le type le plus stable c'est bien le Y Type-I.

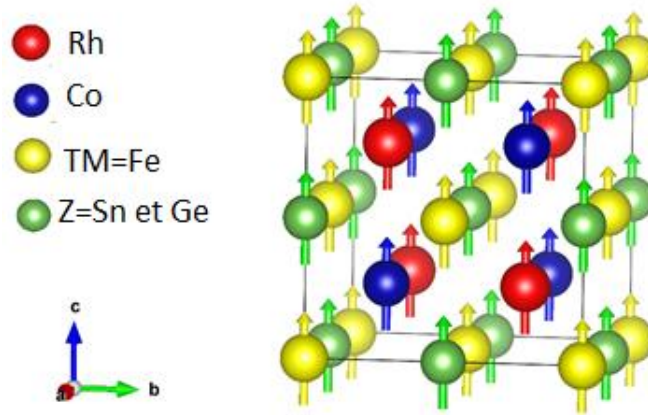


Figure III.4 Ordre ferromagnétique dans un alliage quaternaire-full Heusler RhCoFeZ(Z=Sn et Ge)

Dès que les composés RhCoFeZ (Z=Sn, Ge) sont pas déjà synthétisé, on doit vérifier la stabilité chimique et thermodynamique de ces composés à partir de l'énergie de cohésion et de l'enthalpie de formation. L'énergie de cohésion d'un solide est l'énergie qu'il faut fournir pour le séparer en ses constituants à l'état libre. L'énergie de cohésion et donner par :

$$E_{coh} = E_{total}^{RhCoFeZ} - E_{atom}^{Rh} - E_{atom}^{Co} - E_{atom}^{Fe} - E_{atom}^Z \quad (III.1)$$

Où $E_{total}^{RhCoFeZ}$ se réfère à l'énergie totale du composé à l'équilibre et E_{atom}^{Rh} , E_{atom}^{Co} , E_{atom}^{Fe} , E_{atom}^Z sont les énergies totales des atomes libres. L'enthalpie de formation ΔH est une potentielle thermodynamique correspond à l'énergie interne nécessaire pour créer le système physique et assurer sa formation, par laquelle le travail dans cette substance doit exercer contre la pression extérieure pour occuper son volume. L'enthalpie de formation ou l'énergie de formation est une grandeur mesurable son unité est le joule, on l'utilise pour estimer la possibilité de synthétiser ces matériaux expérimentalement si elle est négative. L'enthalpie de formation et donner par :

$$\Delta H = E_{coh}^{RhCoFeZ} - E_{coh}^{Rh} - E_{coh}^{Co} - E_{coh}^{Fe} - E_{coh}^Z \quad (III.2)$$

Les valeurs de l'énergie de cohésion et de l'enthalpie de formation calculées sont données dans le tableau III.5. D'après le tableau III.5, on remarque que les valeurs de l'énergie de cohésion et l'enthalpie de formation sont négatives, ce qui implique que ces matériaux sont chimiquement et thermodynamiquement stable dans la structure cubique, type-LiMgPdSn avec une occupation des sites atomiques Y type-I. Plus le composé est stable plus ΔH est petite, donc c'est bien le RhCoFeSn

est le composé le plus stable. On conclue aussi que nos résultats prédire que les deux alliages RhCoFeSn, RhCoFeGe peut être synthétiser expérimentalement.

Tableau III.5 Energie de cohésion et de formation de nos composés RhCoFeZ (Z=Sn, Ge) calculées par GGA.

	E_{sys} (eV)	E_{iso} (eV)	E_{coh} (eV/mail)	E_{for} (eV/mail)
RhCoFeSn	-370906.4412	-	-17.8594	-1.8624
RhCoFeGe	-259885.3466	-	-20.0396	-0.8460
Rh	-130213.8677	-130208.2759	-5.5918	-
Co	-37918.4842	-37912.4049	-6.0793	-
Fe	-34634.8135	-34629.7716	-5.0418	-
Sn	-672564.5526	-168132.1294	-3.0087	-
Ge	-57119.0271	-75114.8545	-4.1725	-

III.5 propriétés physiques de l'état fondamentale

Nous avons effectué un calcul auto-cohérent pour déterminer les paramètres de maille pour les deux alliages RhCoFeZ (Z=Sn, Ge) dans la phase ferromagnétique (FM). Afin de calculer les différentes propriétés de nos composés à l'état fondamental, nous avons réalisé une optimisation de paramètre de réseau. Cette optimisation consiste à ajuster la courbe par une équation d'état. Dans ce mémoire, nous avons utilisé l'équation d'état de Murnaghan [5]. L'énergie totale, le paramètre de maille, le module de compression ainsi que sa dérivée pour les deux composés en utilisant les deux approximations GGA et LSDA, sont présentés dans le tableau III.6 avec les résultats théoriques disponibles.

D'après le tableau III .6, on remarque que nos résultats pour les composés quaternaires sont de même grandeur que les résultats pour les composés ternaires calculés par Djouhar et all. pour le composé Rh₂FeSn[6], et par nous-même pour le composé Rh₂FeGe. Si on remplace un atome de Rh par un atome de Co dans les composés ternaire Rh₂FeSn et Rh₂FeGe, on obtient les composés quaternaires, alors le paramètre de maille a et le module de compression B diminuent ou est due au différences entre Rh et Co. Le paramètre de maille diminue par ce que le rayon atomique de Co est plus petit que celle du Rh. Le module de compression aussi il diminue par ce que l'atome de Co possède un moments magnétique considérable.

Tableau III.6 Paramètre du réseau ($a=b=c$), module de compression B , sa dérivée B' et l'énergie totale E pour les matériaux étudiés.

Composés	Approximations	$a=b=c$ (Å)	B (GPa)	B'	E (eV)
RhCoFeSn	<i>GGA</i>	6.15	166	4.77	-370906.4412
	<i>LSDA</i>	5.99	209	5.01	-370513.6992
Rh ₂ FeSn	<i>GGA</i> [6]	6.26	180	3.91	-
	<i>Exp.</i>	-	-	-	-
RhCoFeGe	<i>GGA</i>	5.92	185	4.79	-259885.34661
	<i>LSDA</i>	5.76	224	6.59	-259558.20812
Rh ₂ FeGe	<i>GGA</i>	6.04	198	4.42	-
	<i>Exp.</i>	-	-	-	-

III.5 Propriétés magnétiques

Tableau III.7: Le Moments magnétiques en (μ_B) de RhCoFeSn ,RhCoFeGe obtenus par GGA, GGA-mbj, LDA et LDA-mbj.

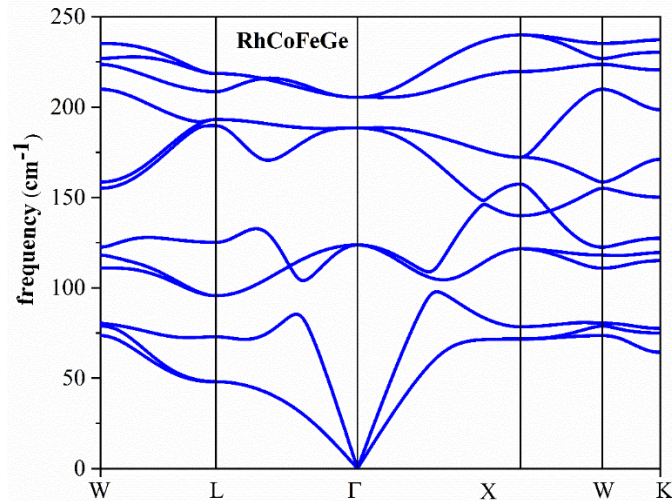
Composés	Approximations	μ_{Rh}	μ_{Co}	μ_{Fe}	μ_Z	μ_{Total}	Interstitial
RhCoFeSn	<i>GGA</i>	0.55	1.57	3.06	0.00	5.15	-0.03
	<i>GGA_mBj</i>	0.52	1.79	3.17	-0.01	5.30	-0.17
	<i>LSDA</i>	0.44	1.25	2.84	-0.00	4.53	0.00
	<i>LDA_mBj</i>	0.51	1.73	3.09	-0.01	5.16	-0.15
Rh ₂ FeSn	<i>GGA</i>	0.20	-	3.13	-0.00	3.55	0.01
	<i>Exp.</i>						
RhCoFeGe	<i>GGA</i>	0.57	1.52	2.97	0.01	5.06	-0.01
	<i>GGA_mBj</i>	0.57	1.77	3.12	0.00	5.33	-0.13
	<i>LSDA</i>	0.49	1.29	2.67	0.00	4.49	0.03
	<i>LDA_mBj</i>	0.05	1.70	3.02	0.00	5.18	-0.11
Rh ₂ FeGe	<i>GGA</i>	0.22	-	3.003	0.00	3.54	0.04
	<i>Exp.</i>						

Dans ce qui suit, nous allons étudier le comportement magnétique pour nos composés. Le Tableau III.7 regroupe les résultats et les valeurs obtenues pour le moment magnétique total et local en (μ_B) à l'équilibre pour les alliages RhCoFeSn et RhCoFeGe en utilisant les approches GGA, GGA-mbj, LDA et LDA-mbj. En plus, nous citons aussi des résultats obtenus par d'autres travaux.

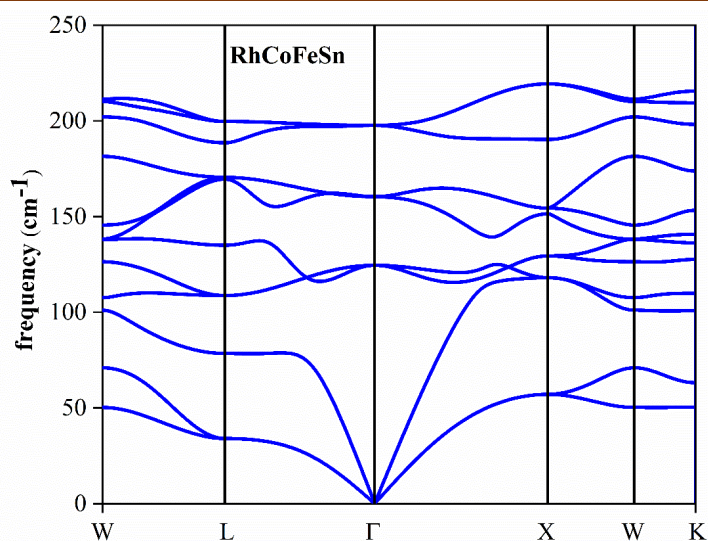
Le moment magnétique total dans les matériaux résulte de la somme des moments partiels des différents éléments et du moment de la zone interstitielle. Le magnétisme dans ces composés est dû en premier lieu aux atomes Co et Fe car c'est les principaux contributeurs au moment total. Ainsi l'atome Rh présente une petite contribution au moment magnétique total. La valeur de moment magnétique total est 5.30 et 5.33 μ_B pour RhCoFeSn et RhCoFeGe respectivement calculé par GGA-mbj. La valeur de moment magnétique total pour les deux composés n'est pas entier, alors les composés correspondants ne possèdent pas un comportement demi-métallique.

III. Propriétés dynamique

Nous avons calculés les fréquences des phonons des deux composés RhCoFeSn et RhCoFeGe. Les courbes de dispersion des phonons qui représentent la variation des fréquences (cm^{-1}) en fonction de plusieurs points de haute symétrie dans la zone de Brillouin. [Γ , X, W, K, L] sont représentées dans les figures III.5 et III.6. Nous remarquons que toutes les fréquences sont positives, ce qui confirme la stabilité dynamique de ces composés RhCoFeSn et RhCoFeGe dans la phase Y-type I.



Figures III.5 Courbes de dispersion des phonons pour le composé RhCoFeGe



Figures III.6 Courbes de dispersion des phonons pour le composé RhCoFeSn

III.7 Propriétés électroniques

III.7.1 Structure de bande

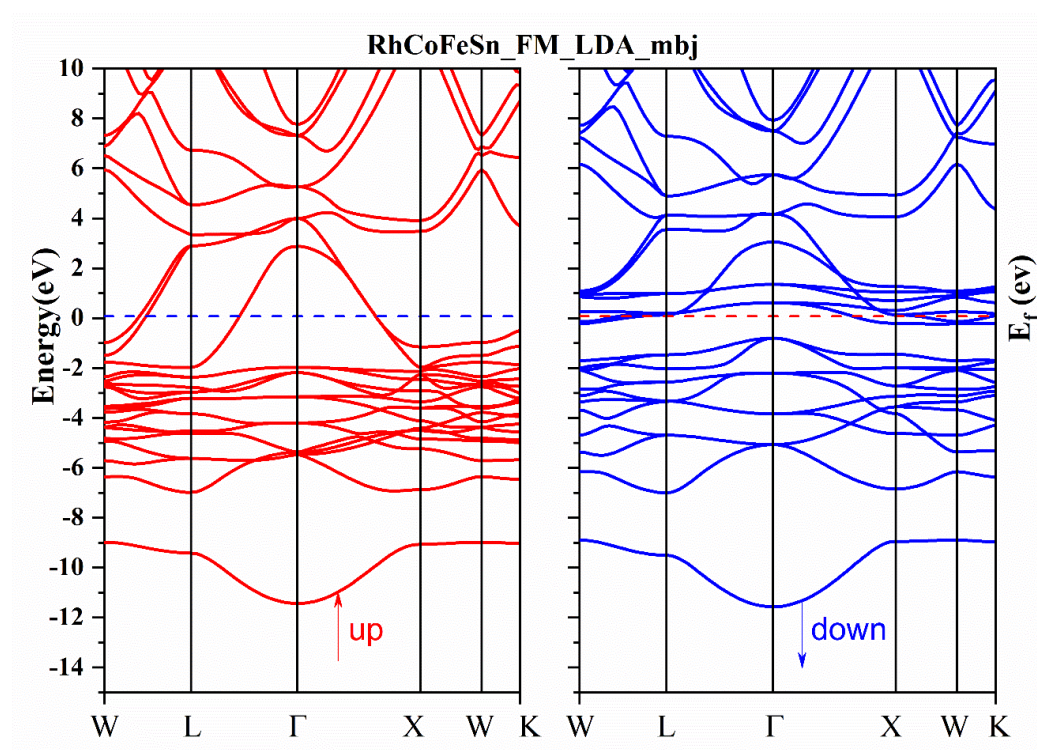


Figure III.7 : structure de bande de l'alliage quaternaire RhCoFeSn calculée par LSDA-mbj

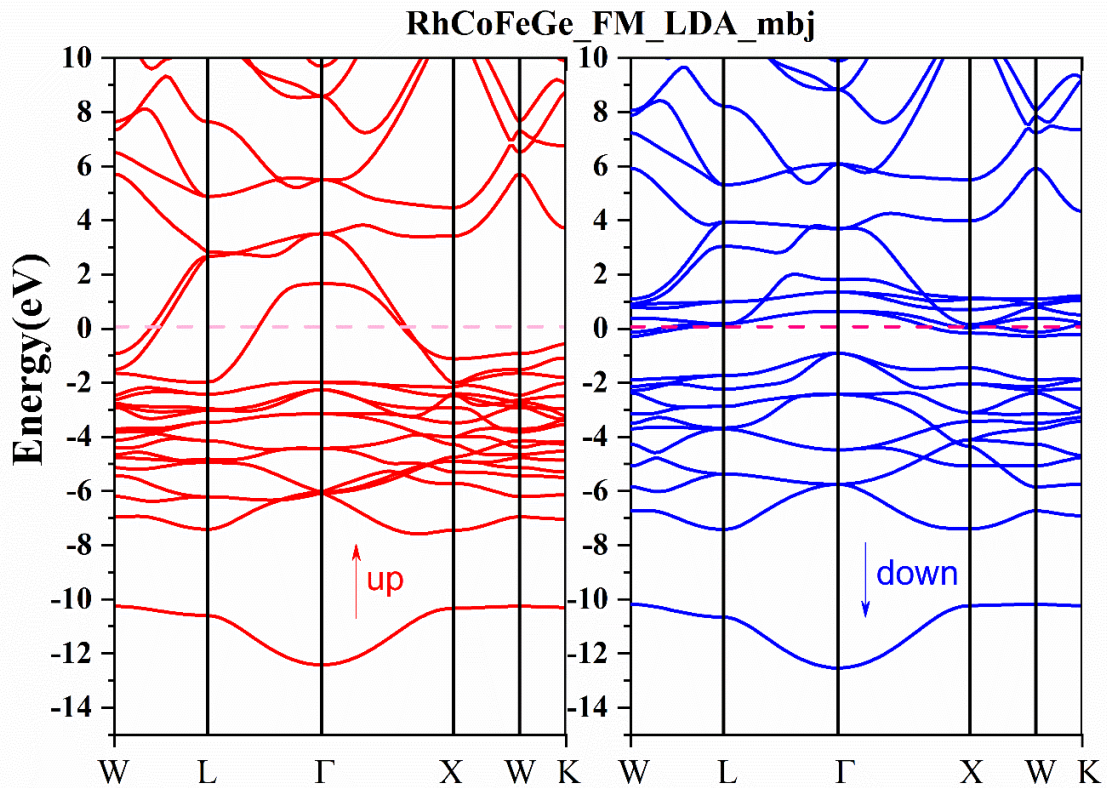


Figure III.8: structure de bande de l'alliage quaternaire RhCoFeGe calculée par LSDA-mbj.

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. En utilisant la méthode FP-LAPW avec l'approximation LSDA-mbj, on a calculé les structures des bandes électroniques de nos composés suivant les directions de haute symétrie. Les résultats sont présentés sur les figures III.7-8. On remarque que les caractéristiques générales des structures de bandes pour les deux composés étudiés sont qualitativement semblables en raison de la similarité de leur structure cristalline et leur environnement chimique. Pour les deux composés étudiés, le spin-majoritaire et le spin minoritaire présente un comportement métallique due à l'intersections des états au niveau de Fermi E_F . Les deux alliages RhCoFeSn, RhCoFeGe présentent un gap dans la bande spin-minoritaire (down), mais ne sont pas demi métalliques, car E_F est légèrement au-dessus du gap. Les demi métaux exhibent une polarisation de spin à 100% au niveau de Fermi, ce qui est très recherché, ces composés devraient avoir un courant totalement spin-polarisé pour être des injecteurs idéaux de spin dans un semiconducteur, en maximisant l'efficacité des dispositifs spintroniques[7]. En utilisant LSDA-mbj,

la polarisation de spin P au niveau de Fermi E_F est 52 % ,49% pour RhCoFeSn, RhCoFeGe respectivement. On rappelle que la polarisation de spin d'un matériau est définie comme :

$$P = \frac{N(up) - N(dn)}{N(up) + N(dn)}$$

Où $N(up), N(dn)$ sont respectivement, les densités d'états des spins majoritaires et minoritaires au niveau de Fermi.

III.7.1 Densité d'état (DOS)

Pour interpréter les caractères des structures de bandes de nos matériaux, nous avons calculé la densité d'état totale et partielle (DOS) des alliages RhCoFeSn, RhCoFeGe en utilisant LSDA-mbj. Les résultats sont présentés dans les figures III.9-10. D'après ces figures, pour les atomes magnétiques Fe et Co, on note un écart d'énergie important entre le Dos de spin-up et celle de spin-dn et l'écart presque nul pour les atomes non magnétiques Rh et Sn. La densités d'états autour de niveau de Fermi est d'origine des états d de Rh, Fe et Co, avec une petite contribution des états p de Sn. Une hybridation entre les états d des atomes Rh, Co et Fe dans un intervalle d'énergie important pour les deux directions des spins. Les deux alliages présentent une grande densités d'états autour de niveau de Fermi pour la direction des spin minoritaires (dn), et présentent un petite densité d'états au niveau de Fermi dans la direction des spins majoritaire (up).

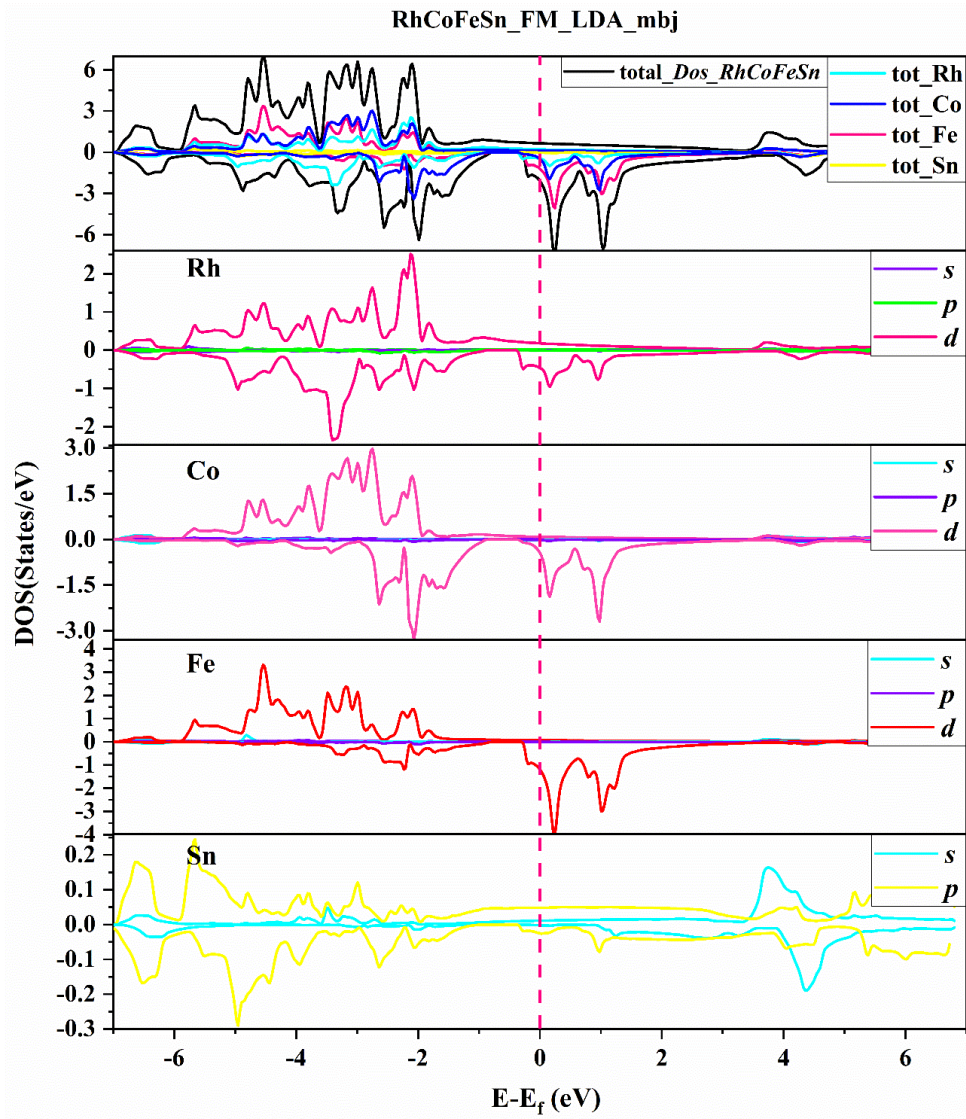


Figure III.9 La densité d'état du CoRhFeSn calculée par LDA-mbj

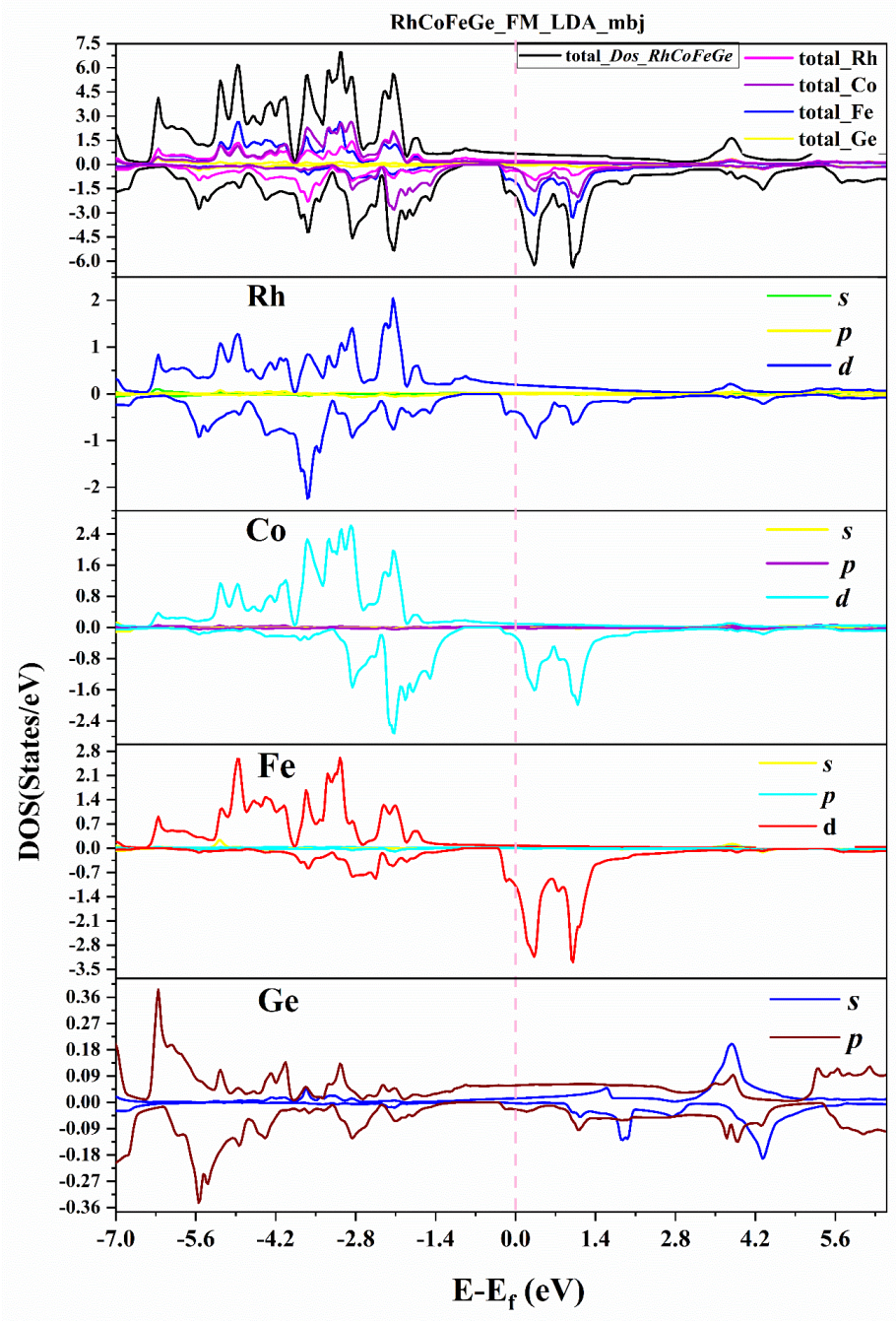


Figure III.10 la densité d'état du CoRhFeGe calculée par LDA-mbj

Conclusion générale

Dans ce mémoire, nous avons étudié les propriétés structurales, magnétiques et électroniques des alliages Heusler quaternaires RhCoFeZ (Z=Sn et Ge) dans structure : Y type-I avec spin polarisé en utilisant la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Planes waves) basé sur la DFT implémentée dans le code de calcul Wien2k. Les résultats obtenus montrent que ces alliages sont plus stables dans la structure Y type-I dans la phase ferromagnétique. Pour confirmer la stabilité de nos alliages et la possibilité de les synthétiser expérimentalement, nous avons calculé l'énergie de cohésion et l'enthalpie de formation de chaque composé. Pour les deux composés, la valeur de l'énergie de cohésion calculée est négative ; cela signifie la stabilité chimique de ces alliages dans la structure Y type-I, l'énergie négative de l'enthalpie de formation confirme la possibilité de les synthétiser expérimentalement. Les propriétés physiques de l'état fondamentale ont été calculées pour déterminer les paramètres structuraux et le module de compression. Pour cette étude, nous avons utilisé les approximations LSDA et GGA, ainsi de comparer nos résultats avec d'autres travaux théoriques. Les résultats ont montré un bon accord avec d'autres travaux théoriques. Nous avons utilisé les approches GGA, GGA-mbj, LDA et LDA-mbj pour calculer les moments magnétiques total et local en (μ_B) pour les alliages RhCoFeSn et RhCoFeGe. Le magnétisme dans ces composés est dû en premier lieu aux atomes Co et Fe car ce sont les principaux contributeurs au moment total. Le moment magnétique total obtenu pour ces alliages n'est pas entier, cela peut être traduit par l'absence du gap électronique. La dispersion des phonons qui représentent la variation des fréquences (cm^{-1}) en fonction de plusieurs points de hautes symétries dans la zone de Brillouin sont calculés, et toutes les fréquences sont positives, ce qui confirme la stabilité dynamique de nos alliages dans la phase Y-type I. La structure de bande électronique des alliages RhCoFeZ (Z= Sn, Ge) a aussi été étudiée. Pour les deux composés étudiés, le spin-majoritaire et le spin minoritaire présente un comportement métallique due à l'intersections des états au niveau de Fermi E_F . En utilisant LDA-mbg, la polarisation de spin P au niveau de Fermi E_F est 52 %, 49% pour RhCoFeSn, RhCoFeGe respectivement. Nous avons aussi calculé la densité d'état totale et partielle (DOS) pour tous les composés en utilisant LDA-mbj.

Références

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Vienna University of Technology, Austria, 2012.
- [2] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical review letters*, vol. 77, p. 3865, 1996.
- [3] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Physical Review B*, vol. 45, p. 13244, 1992.
- [4] D. Vanderbilt and R. King-Smith, "Electric polarization as a bulk quantity and its relation to surface charge," *Physical Review B*, vol. 48, p. 4442, 1993.
- [5] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 30 p. 5390, 1944.
- [6] H. DJAOUHARE, "Etude Ab-initio des propriétés magnétiques des Composés Heusler Rh₂TMSn (TM=Cr, Mn et Fe)," 2020.
- [7] S. Wolf, D. Awschalom, R. Buhrman, J. Daughton, v. S. von Molnár, M. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. Treger, "Spintronics: a spin-based electronics vision for the future," *science*, vol. 294, pp. 1488-1495, 2001.

Résumé

Dans ce travail, nous avons présentés une étude théorique des propriétés structurales, magnétiques et électroniques des composés RhCoFeZ (Z=Sn, Ge). Cette étude est réalisée par la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Planes waves), 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 GGA, GGA_mbj, LDA et LDA_mbj. Nous avons commencé par étudier la stabilité physique des deux composés dans la phase cubique de type Y Type I. Les paramètres de maille optimisés, les modules de compressions et les moments magnétiques pour le type le plus stable sont calculés. Nous avons étudié la stabilité dynamique à partir des courbes des dispersions du phonon. Enfin, La structure de bande et la densité d'état sont calculé afin de connaître la nature de nos composés et les classifiés selon leurs comportements électroniques, en utilisons l'approche LDA_mbj.

Mots clés : RhCoFeZ (Z=Sn, Ge), DFT, GGA, LDA, FP-LAPW, Wien2k, propriétés magnétiques, propriétés électroniques.

ملخص

في هذا العمل، قمنا بدراسة نظرية للخصائص البنوية والمغناطيسية و الإلكترونية للمركبين Rh CoFeZ (Z=Sn, Ge). أجريت هذه الدراسة بواسطة طريقة FP-LAPW، في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، والتي هي مدرجة ضمن برنامج الحساب Wien2k. بالنسبة لكمون التبادل والارتباط، استخدمنا تقريب التدرج المعمم (GGA) و (GGA_mbj) وتقريب الكثافة المحلي (LDA)، (LDA_mbj). أولاً، قمنا بدراسة الاستقرار الفيزيائي للمركبين في التركيب البلوري التكعيبي نوع (Y Type I). قيم الشبكة، ومعاملات الضغط والعزوم المغناطيسية للنوع الأكثر استقراراً تم حسابها من خلال تقريب GGA و LDA. باستخدام تقريب LDA_mbj تم دراسة الإستقرار الديناميكي من منحنيات تشتت الفونونات. وفي الأخير، تم دراسة عصابات الطاقة و كثافة الحالة لمعرفة الطبيعة الإلكترونية للمركبين باستعمال تقريب LDA_mbj.

الكلمات المفتاحية: Rh CoFeZ (Z=Sn, Ge)، نظرية الكثافة الوظيفية، تقريب التدرج المعمم، تقريب الكثافة المحلية، طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطياً، Wien2k، الخواص المغناطيسية، الخواص الإلكترونية.

Abstract

In this work, we have presented a theoretical study of structural, electronic and magnetic properties of RhCoFeZ (Z=Sn, Ge) compounds. This study is conducted by FP-LAPW (Full Potential linearized Augmented Planes waves) method, 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, LDA, GGA_mbj and LDA_mbj. First, we have studied the physical stability of the tow compounds in the cubic structure for the Y type I phase. The optimized lattice parameters, bulk moduli and magnetic moments for the most stable type was calculated by the two approaches GGA and LDA. Using the phonon dispersions curves we have studied the dynamical stability of the compounds. The band structure and the density of state was calculated in order to know the nature of the compounds and classify them according to their electronic behavior using LDA_mbj approach.

Key Words: Rh CoFeZ (Z=Sn, Ge), DFT, GGA, LDA, FP-LAPW, Wien2k, magnetic properties, electronic properties.