

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 appliquée

Présenté par :

Mme LAYACHI Yousra

THEME

Étude *ab-initio* des propriétés structurales, magnétiques et électroniques des composés quaternaires RhCoTMZ (TM=Cr, Mn et Z=Sn, Sb)

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. HALIT Mohamed

President

Mr. FAID Fares

Examineur

Mr. MAABED Saïd

Examineur

Mr. BOUROUROU Yahia

Encadreur

Mr. BOULABDA Hichem

Co- Encadreur

Année Universitaire 2020/2021

REMERCIEMENT

Avant tout, je remercie ALLAH qui m'a aidé à réaliser ce travail.

*Je remercie mon encadreur Monsieur **BOUROUROU Yahia** M.C.B à l'université de Laghouat, et Co - encadreur Monsieur **BOULABDA HOCHAME**, doctorant l'université de Laghouat pour m'avoir proposé un sujet de mémoire, ainsi que pour leur dirigé et suivi ce travail et pour leur patience avec moi.*

*J'adresse toute ma reconnaissance à Monsieur **HALIT Mohamed**, 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 **FAD Fares**, MCB et à Monsieur **Maabed Said**, MAZ à l'Université de Laghouat d'avoir acceptés d'être examinateurs de ce travail.*

Je remercie également tous mes collègues et mes amis pour leur soutien, leur présence, et leur encouragement.

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail

A mon MARI qui reste toujours mon bras droit AHMED.

A celle qui m'a donné l'encouragement et qu'il m'a donnée le soutien pendant

toute cette période , le symbole de tendresse,

Qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma chère maman

CHERIFA qui a rêvé de ce jour .

A ma sœur ma fleur blanche ASMA ,

A mon petit chouchou Zaid zouhir ,

A tous mes amis, ma famille et ma belle famille

A tous qui m'ont aidé de près ou de loin.

Et surtout à mon père ZOUIR, mon ange que Allah bénisse son âme, qui

j'aimerais d'être à côté de moi aujourd'hui

Mme, LAYACHO Yousra

Table des matières

Chapitre I

I. Le magnétisme	9
I.1 L’historique du magnétisme	9
I.2 L’origine du magnétisme	10
I.3 Les différentes formes du magnétisme	11
I.3.1. Diamagnétisme	11
I.3.2. Paramagnétisme	12
I.3.3. Ferromagnétisme	12
I.3.4. Antiferromagnétisme	12
I.3.5. Ferrimagnétisme	13
I.4. Les domaines magnétiques	14
I.5 Généralité sur les alliages Heusler	15
I.6 Les alliages full-Heulser	16
I.7 Alliages Heusler quaternaire	17
I. 8 Origine du gap des alliages Heusler à base de cobalt	18
I.9 Matériaux Heusler demi-metalliques Ferromagnétiques	20
I.10 Intérêts et applications des alliages Heusler	20
Références	22

Chapitre II

II.1 Introduction	25
II.2 Equation de Schrödinger d’un cristal	25
II.3 Approximation de Born-Oppenheimer	26
II.4 Approximation Hartree	26
II.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	27
II.5.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	27

II.5.2 Equations de Kohn-Sham	28
II.5.3 Traitement de terme d'échange et corrélation	29
II.5.3.1 Approximation de la densité locale (LDA).....	29
II.5.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)	30
II.6 Paramètres de calcul	30
II.6.1 Echantillonnage de la zone de Brillouin et points k	30
II.6.2 L'énergie de coupure ECUT	31
II.7 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	31
II.8 Le code de calcul Wien2k	32
II.9 Conclusion.....	32
Références	34

Chapitre III

III. 1 Introduction	36
III.2 Propriétés structurales	36
III.3 Détail de calcul	38
III.4 Etude de convergence.....	38
III.5 La stabilité structurale-chimique	40
III.6 Propriétés magnétiques	43
III.6.1 Le moment magnétique	43
III.6.2 La règle de Slater-Pauling :	44
III.7 Propriétés électroniques	45
III.7.1 Structure de bande	45
III.7.2 Densité d'état (DOS)	48
Conclusion générale	53
Annexe.....	56



Liste des Figures

Chapitre I : Magnétisme et matériaux Heusler

Figure I.1 : La magnétite Fe_3O_4	9
Figure I.2 : Maquette d'une boussole chinoise indiquant le sud	9
Figure I.3 : L'origine du magnétisme dans l'atome	11
Figure I.4 : Configurations magnétiques	13
Figure I.5 : Transition de configuration (a) ferromagnétique et (b) Antiferromagnétique vers paramagnétiques en fonction de la Température	13
Figure I.6 : Image des domaines magnétiques faite par Microscopie Electronique par Transmission d'un échantillon ferromagnétique de Co_2MnSi [9].	14
Figure I.7 : Structure cristalline des alliages full-Heusler X_2YZ de la phase ordonnée $L2_1$, le site bleu est occupé par $X= \bullet$, le site rouge par $Y= \bullet$ et le site vert par Z (image issue de la Réf [16]).	16
Figure 1.8 : La structure Heusler ordonnée $L2_1$, et les structures Heusler désordonnées B2 et A2 respectivement	17
Figure I.9 : Structure cristalline de quaternaire-Heusler et de rempli-Heusler	18
Figure I.10 : Illustration de l'origine de gap et l'hybridation des états d dans les matériaux à base de cobalt	19
Figure I.11 : Illustration de la dégénérescence des orbitales d en deux niveaux	19
Figure I.12 : Magnétorésistance géante dans une structure à base de multicouches d'alliage cobalt-fer avec du cuivre.	21

Chapitre II : La théorie de la fonctionnelle de La densité (DFT)

Figure II.1 : potentiel « Muffin-Tin »	31
---	----

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III.1 : Ordre ferromagnétique dans un alliage quaternaire-full Heusler $RhCoTMZ$ ($TM=Cr, Mn$ et $Z=Sn, Sb$)	36
Figure III.2 : Convergence de l'énergie totale en fonction de R^*k_{max} du $RhCoMnSn$ avec $k-point = 3500$.	37
Figure III.3 : Convergence de l'énergie totale en fonction de $k-point$ du $RhCoMnSn$ avec $R^*k_{max} = 9$.	40
Figure III.4 Les énergies totales en fonction des volumes des trois Types (Types I, II et III) pour $RhCoMnSn$ en utilisant l'approche GGA.	41
Figure III.5 Les énergies totales en fonction des volumes des trois Types (Types I, II et III) pour $RhCoCrSn$ en utilisant l'approche GGA.	42
Figure III.6 structure de bande calculée par LDA mbj de $RhCoCrSn$.	47
Figure III.7 structure de bande calculée par LDA mbj $RhCoCrSb$.	47

Figure III.8 : structure de bande calculée par LDA mjb RhCoMnSn.	48
Figure III.9 : structure de bande calculée par LDA mjb RhCoMnSb.	
Figure III.10: la densité d'état calculée avec LDA-mjb RhCoCrSn.	50
Figure III.11 : la densité d'état calculée par l'approche LDA-mjb RhCoCrSb.	51
Figure III.12 : la densité d'état calculée par LDA-mjb RhCoMnSn.	52
Figure III.13 : la densité d'état calculée par LDA-mjb RhCoMnSb.	53

Liste des Tableaux

<i>Chapitre I : Magnétisme et matériaux Heusler</i>	
Tableau I.1 : Les principales combinaisons des alliages Heusler de formule XYZ ou X ₂ YZ	15
Tableau I.2 : Nombre, nature et distance des premiers voisins de chaque type d'atomes dans un alliage full-Heusler X ₂ YZ de structure L2 ₁ , a ₀ est le paramètre de maille de l'alliage	17
Tableau I.3 : Les sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages quaternaire- Heusler	18
<i>Chapitre III : Résultats et discussions</i>	
Tableau III.1 : Paramètre du réseau a ₀ , module de compressibilité B, sa dérivée B' et l'énergie totale E pour les matériaux étudiés.	37
Tableau III. 2 RMT des différents sites atomiques donnés en unité du rayon de Bohr	38
Tableau III. 3 : Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure (R*K _{max}) du RhCoMnSn avec k-points=3500.	39
Tableau III. 4 : Convergence de l'énergie totale en fonction de k-points du RhCoMnSn avec R*k _{max} = 9	39
Tableau III.5 : Energie de cohésion et de formation de nos composés RhCoTMZ (TM=Cr, Mn et Z=Sn, Sb) calculées par GGA.	43
Tableau III .6 : Le Moments magnétiques en (μ _B) de RhCoCrSn obtenus par GGA, GGA-mbj, LDA et LDA-mbj.	44
Tableau III .7 : Le Moments magnétiques en (μ _B) de RhCoMnSn obtenus par GGA, GGA-mbj, LDA et LDA-mbj.	45
Tableau III.8 : Le Moments magnétiques en (μ _B) de RhCoCrSb obtenus par GGA, GGA-mbj, LDA et LDA-mbj	45
Tableau III.9 : Le Moments magnétiques en (μ _B) de RhCoMnSb obtenus par GGA, GGA-mbj, LDA et LDA-mbj.	45

Introduction générale

Introduction générale

La recherche de nouveaux matériaux innovants aux propriétés physiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, et ce quels que soient les domaines d'applications considérés (matériaux émergents, micro-électronique, environnement biomatériaux, énergie etc.). Ces dernières années les chercheurs se sont orientés vers cette nouvelle discipline pour trouver des matériaux multi-comportement, et non volatiles, qui combinent les avantages des matériaux magnétiques et des semi-conducteurs. Cette classe des matériaux qui hybride entre un conducteur et un semi-conducteur ou isolant sont appelés des demi-métaux [1].

Les alliages Heusler, qui sont le sujet de notre étude, appartiennent à l'une des catégories des nouveaux matériaux magnétiques les plus intéressantes remontes à l'année 1903. Découverts par l'ingénieur minier allemand Fritz Heusler [1-3], en étudiant l'alliage Cu_2MnAl . Cette découverte est particulière du fait que les éléments simples qui constituent l'alliage ne sont pas eux même Ferromagnétique mais l'alliage des trois l'est ! En effet ce dernier présente une aimantation non nulle. 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. Ceci a été expliqué par le mécanisme de double échange entre les éléments magnétiques voisins. Ainsi les propriétés magnétiques des alliages Heusler sont fortement dépendantes de la structure cristalline car c'est l'arrangement des atomes entre eux qui donne lieu au Ferromagnétisme.

Les matériaux Ferromagnétiques demi-métalliques (HMF) sont d'un grand intérêt en raison de leurs applications potentielles dans les dispositifs spintroniques. Dans ces composés, la structure de bande des spins majoritaires présente un caractère métallique tandis que la structure de bande de spin minoritaire présente un caractère semiconducteur, conduisant à une haute polarisation de spin au niveau de Fermi [1, 4, 5]. De nombreuses applications sont à prévoir de la part des Heusler composés. L'une des caractéristiques qui mérite d'être mentionné est la capacité de certains alliages Heusler à modifier leur forme avec un champ appliqué. Sous l'effet d'un champ magnétique, la maille cristalline se déforme et lorsque le champ est enlevé, l'alliage reprend sa forme initiale. Cette caractéristique, appelée mémoire à forme magnétique [6], a été beaucoup étudiée dans l'alliage Ni_2MnGa qui peut atteindre jusqu'à 9% de déformation sous des champ relativement faibles. Cette déformation entière de l'élément conduit à un changement de la résistance électrique. En 2010, Trudel et al. [7] ont résumé un article compilant la plupart des travaux concernant les alliages Full-Heusler à base de Co. Une autre propriété impressionnante est la propriété demi-métallique où on trouve un gap d'énergie au niveau de Fermi, le caractère isolant est présenté dans une sous-bande de spin, et le caractère métallique dans l'autre, conduisant à une

polarisation de spin de 100%. Une autre caractéristique importante de ces alliages est leur température de Curie élevée, notamment dans les alliages Full-Heuslers.

Ces composés ont été largement étudiés expérimentalement et théoriquement au cours de ces dernières années. La plupart de ces travaux ont été concentrés sur les composés Heusler à base de Cobalt (Co), tandis que les composés à base des métaux de transition $4d$ sont moins étudiés. En fait, en 1976, James C. Suits [8], a étudié les propriétés structurales des Rh_2MnZ ($Z = Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb$ et Sb) par les rayons X et l'analyse magnétique et il a constaté que Rh_2MnSn cristallise dans la structure $L2_1$, il présente un comportement ferromagnétique avec une température de Curie supérieures à la température ambiante et présente un grand moment magnétique à basse température. M. Pugacheva et A. Jezierski (1995) [9] ont étudié la structure électronique et le moment magnétique de trois alliages Heusler, Rh_2MnX avec ($X = Ge, Sn$ et Pb) à l'aide de la méthode linéaire des orbitales de muffin tin (LMTO). Les résultats montrent que le moment magnétique total augmente avec l'augmentation du nombre atomique X . Dans les densités d'états (DOS), il existe un gap d'énergie entre les états s de l'atome X et les états p et d de Rh et Mn . Pour l'alliage $Rh_2(MnX)$ désordonné, le calcul montre que la distribution des atomes dans la cellule influence la structure l'électronique ainsi que les moments magnétiques.

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés structurels, électroniques et magnétiques des composés Heusler quaternaire $RhCoTMZ$ ($TM = Cr, Mn$ et $Z=Sb, Sn$), et comparer les résultats avec les composés ternaire Rh_2TMZ ($TM = Cr, Mn$ et $Z=Sb, Sn$), un atome de Rh était remplacé par Co , par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) avec les deux approches GGA et LDA.

Notre manuscrit est organisé comme suit dans :

Le premier chapitre, nous effectuons une recherche bibliographique succincte sur le magnétisme et les alliages Heusler et les applications de ces alliages.

Le deuxième chapitre, nous rappelons les principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode FP-LAPW.

Le troisième chapitre, nous présenterons les propriétés structurales, électroniques et magnétiques sur ces matériaux étudiés. Nous finirons par une conclusion générale.

References

- [1] 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.
- [2] F. Heusler, "Über Manganbronze und über die Synthese magnetisierbarer Legierungen aus unmagnetischen Metallen," *Angewandte Chemie*, vol. 17, pp. 260-264, 1904.
- [3] A. Knowlton and O. Clifford, "The Heusler alloys," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 8, pp. 195-206, 1912.
- [4] G. Felcher, J. Cable, and M. Wilkinson, "The magnetic moment distribution in Cu_2MnAl ," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 24, pp. 1663-1665, 1963.
- [5] M. Katsnelson, V. Y. Irkhin, L. Chioncel, A. Lichtenstein, and R. A. de Groot, "Half-metallic ferromagnets: From band structure to many-body effects," *Reviews of Modern Physics*, vol. 80, p. 315, 2008.
- [6] C. G. F. Blum, S. Ouardi, G. H. Fecher, B. Balke, X. Kozina, G. Stryganyuk, S. Ueda, K. Kobayashi, C. Felser, S. Wurmehl, and B. Büchner, "Exploring the details of the martensite–austenite phase transition of the shape memory Heusler compound Mn_2NiGa by hard x-ray photoelectron spectroscopy, magnetic and transport measurements," *Applied Physics Letters*, vol. 98, p. 252501, 2011.
- [7] S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, and B. Hillebrands, "Magnetic anisotropy, exchange and damping in cobalt-based full-Heusler compounds: an experimental review," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, p. 193001, 2010.
- [8] J. C. Suits, "New magnetic compounds with Heusler and Heusler-related structures," *Physical Review B*, vol. 14, p. 4131, 1976.
- [9] M. Pugacheva and A. Jezierski, "Dependence of the magnetic moment on the local atomic order in Rh_2MnX Heusler alloys," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 151, pp. 202-206, 1995.
- [10] M. Bowen, V. Cros, F. Petroff et A. Fert "Large magnetoresistance in $\text{Fe/MgO/FeCo}(001)$ epitaxial Tunnel junctions on $\text{GaAs}(001)$ ", 5 Septembre 2001, P.1655-1657

Chapitre I

Magnétisme et matériaux Heusler

I. Le magnétisme

I.1 L'histoire du magnétisme

Depuis la nuit des temps, le magnétisme existe dans la nature sous forme différents phénomènes macroscopiques et microscopiques. Dans l'antiquité, Certains écrits grecs datant entre 800 et 600 ans avant le prophète Issa (Jésus) (Que la paix soit sur lui), proposent que la première personne qui aurait pris un aimant et joué avec celui-ci serait un enfant qui aurait placé cette roche mystérieuse qui s'appelle la magnétite Fe_3O_4 (Figure I.1), au bout d'un bâton pour ainsi attirer des objets métalliques. Cette découverte faite dans la région de Magnésie en Grèce, qui a donc donné le nom de magnétisme au phénomène.



Figure I.1 La magnétite Fe_3O_4

Les Chinois ont été aussi les premiers à trouver une utilité au magnétisme. En effet, en plaçant une cuillère à base de magnétite sur une surface liquide, on remarquait que cette dernière pointait toujours le sud (Figure I.2). Cependant on utilisa ce nouveau objet (cuillère et bol d'eau) et on lui donna le nom de «pointeur de sud» qui aboutit à la création de la boussole et qui sera ensuite récupérée puis diffusée en occident par les arabes. On retrouve aussi des traces de légendes à propos des effets magnétiques de la magnétite chez les Égyptiens dans l'Égypte antique d'un usage thérapeutique du magnétisme pour soigner des maux légers comme les petites migraines.



Figure I.2 Maquette d'une boussole chinoise indiquant le sud

Les premières études scientifiques du magnétisme commencent avec les travaux de Pierre Le Pèlerin de Maricourt, qui en 1269 définit les pôles d'un aimant et décrit qualitativement les lois d'attraction et de répulsion entre pôles. L'Anglais William Gilbert (1540-1603) a été le premier à avoir fait une étude scientifique du magnétisme dont il exprima que la planète terrestre est un

gigantesque aimant. Puis le Français Charles Coulomb (1785) découvrit que la force d'attraction entre les aimants diminuait proportionnellement avec de la distance qui séparait les aimants et qu'il n'existe pas de masse magnétique libre. Au-delà la compréhension du magnétisme prenait forme. Après le Danois Hans Christian Oersted (1777-1851) fait une autre découverte très importante qui affirma que l'électricité et le magnétisme étaient intimement reliés. Et vers 1820, François Arago (1786-1853) découvrit le comportement magnétique d'une boucle de fil sur un morceau de fer et son collègue, André-Marie Ampère (1775-1836), suggéra que plusieurs boucles augmenteraient l'efficacité magnétique de la boucle de François Arago, et que cet électroaimant influence sur l'aiguille d'une boussole contrairement si on change le sens du courant. L'anglais, Michael Faraday (1791-1867) inventa le premier système permettant de créer un mouvement circulaire continu qui induit à la création du premier moteur électrique. En mars 1861, James Clerk Maxwell, un physicien écossais publia une série d'équations qui décrivent le comportement de l'électricité et le magnétisme. Elles sont aujourd'hui connues sous le nom « équations de Maxwell ». Dans ses travaux, Maxwell a résumé le travail fait par d'autres chercheurs en seulement quatre équations.

Par la suite, les inventions et les découvertes s'enchaînèrent spectaculairement et rapidement pour en arriver à l'utilisation que nous faisons aujourd'hui de l'électricité et du magnétisme.

I.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 [1, 2], en plus l'électron tourne sur lui-même en rotation qui engendrera aussi un champ magnétique nommé le spin de l'électron (Figure I.3). Donc le mouvement orbital et de spin génère de dipôle magnétique, et ces derniers sont caractériser par un moment magnétique et sont influencer par l'application d'un champ magnétique extérieure. L'unité de moment magnétique des atomes est le magnéton de Bohr (μ_B). Sachant que le moment magnétique orbital :

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

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 : $m_s = \pm l/2 \mu_B$. 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.

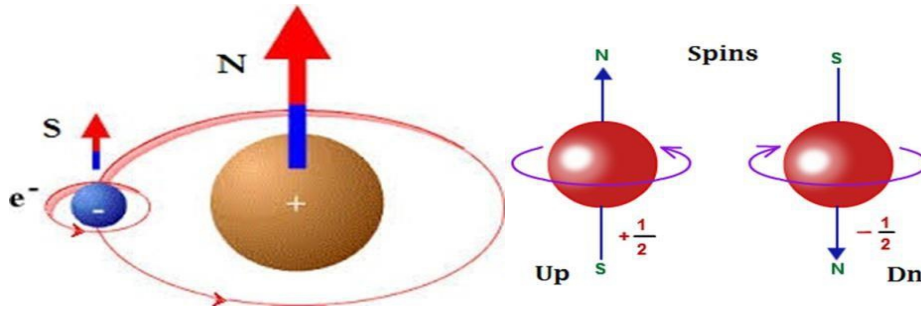


Figure I.3 L'origine du magnétisme dans l'atome

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)

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

Ou: 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.3 Les différentes formes du magnétisme

I.3.1. Diamagnétisme

Les matériaux diamagnétiques sont des matériaux ne comportant pas de moments magnétiques en absence de champ magnétique appliqué. Lors de l'application d'un Champ externe \vec{H} le phénomène diamagnétique apparaît et provoque l'induction du champ magnétique \vec{B} existant à l'intérieur de ces substances et qui lui s'oppose car ce champ exciteur entraîne une déformation des orbitales électroniques, et le champ induit provient de cette déformation qui lui-même repousse les lignes du champ exciteur. La permittivité magnétique de ce type des matériaux $\mu \leq 1$ et on trouve le caractère de diamagnétique en particulier chez les gaz rare, et certain solide comme le Bismuth, Cuivre...etc.

N.B : Les Supraconducteurs sont des matériaux diamagnétiques parfaits qui réagissent en fonction de l'intensité du champ externe \vec{H} et de la température, de même ils ont aussi une résistance électrique nulle comme le graphite pyrolytique [3], qui est un matériau fortement diamagnétique.

I.3.2. Paramagnétisme

Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui ne possèdent pas un moment magnétique spontané en absence de champ appliqué et s'entraînent un arrangement désordonné des moments magnétiques qui ne s'interagissent pas entre eux. Sous l'effet d'un champ magnétique externe \vec{H} , ils acquièrent une faible aimantation dans le même sens que le champ (Figure I.4) et possèdent une permittivité magnétique relative $\mu \geq 1$. Nous avons à titre d'exemple: Aluminium, Baryum, Sodium...etc.

I.3.3. Ferromagnétisme

Les matériaux ferromagnétiques présentent une magnétisation spontanée importante même en absence de champ magnétique exciteur car les moments magnétiques s'alignent parallèlement de la même façon au sein des domaines magnétiques (Figures I.2 et I.6). Dans ces substances la permittivité magnétique est élevée $\mu \gg 1$ et l'induction à l'intérieur dans ce type de matériaux est beaucoup plus élevée que le champ appliqué comme certain métaux: Fer, Nickel, Cobalt,...etc. Si la température augmente les substances ferromagnétiques perdent leurs propriétés magnétiques et se transforment en matériaux paramagnétiques au-dessus d'une certaine température qui s'appelle la température de Curie (Figure I.5) qui atteint 747(K) pour le Co_2CrSi [4].

I.3.4. Antiferromagnétisme

Les matériaux antiferromagnétiques (figure I.4) se décomposent en deux sous-réseaux ferromagnétiques où leurs moments magnétiques sont égaux mais de sens opposé, au-delà l'aimantation magnétique résultante est nulle. Dans une même structure cristalline on peut avoir plusieurs configurations Antiferromagnétiques comme le cas de la structure cubique qui possède trois types de configuration Antiferromagnétiques par maille élémentaire. Ces substances perdent leurs propriétés antiferromagnétiques et se transforment en matériaux paramagnétiques au-dessus d'une température critique (Figure I.5) qui s'appelle la température de Néel [5] qui atteint 350 (K)

pour le Pt_2MnGa [6]. Les alliages ErAs, Ru_2CrGe et l'oxyde NiO sont aussi des exemples des matériaux antiferromagnétiques.

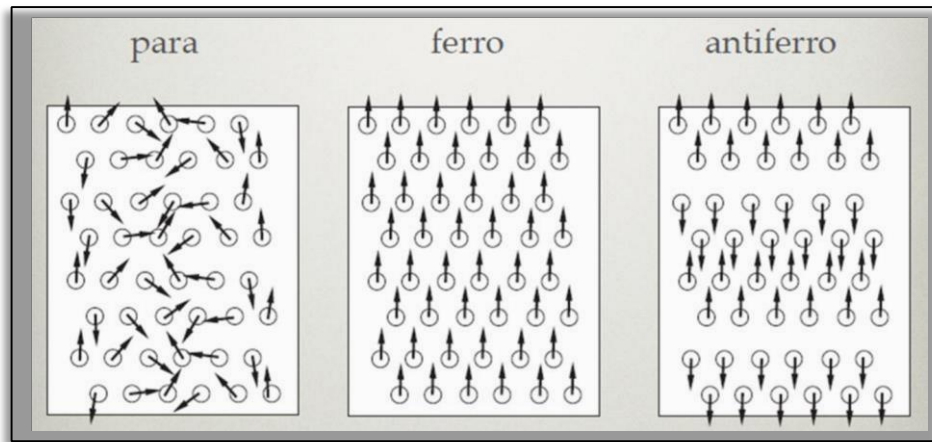


Figure 1.4 Configurations magnétiques

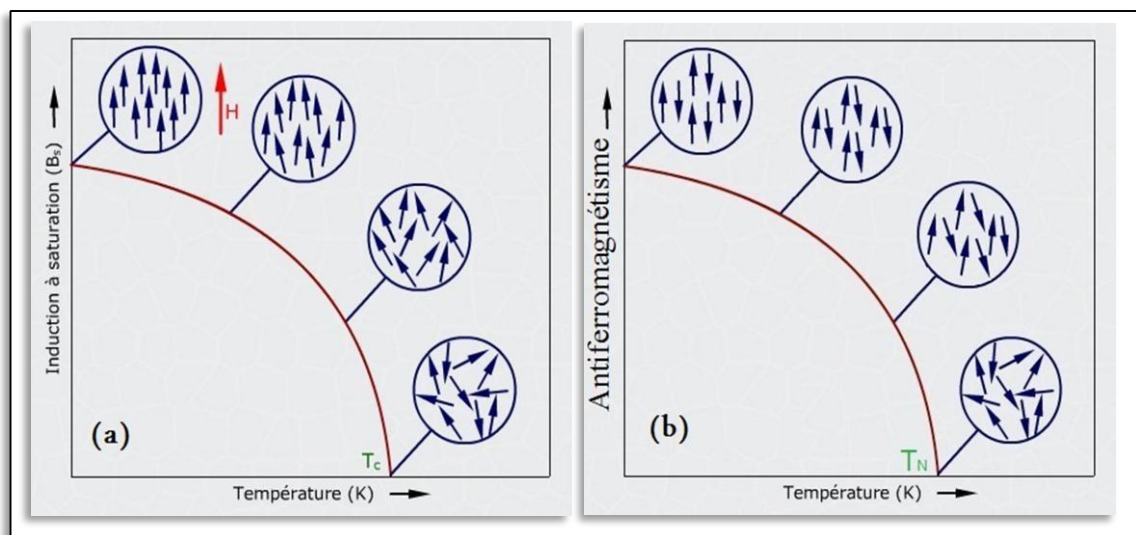


Figure 1.5 Transition de configuration (a) ferromagnétique et (b) Antiferromagnétique vers paramagnétiques en fonction de la Température

I.3.5. Ferrimagnétisme

Les matériaux Ferrimagnétiques également se décomposent en deux sous-réseaux comme les Antiferromagnétiques où leurs moments magnétiques sont antiparallèles mais d'amplitudes différents, au-delà l'aimantation magnétique résultante est non nulle. Ils possèdent une magnétisation spontanée même en absence de champ appliqué \vec{H} . Les ferrites comme la magnétite (Fe_3O_4) et $\text{NiO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ [7] sont des exemples de matériaux ferrimagnétiques.

I.4. 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 [8]. 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.6). Si le matériau ferromagnétique subit a un champ extérieur \vec{H} , les domaines dans l'orientation magnétique voisine de celle du champ excitateur s'agrandissent et dépriment les domaines moins orientés qui disparaissent progressivement quand l'intensité du champ excitateur 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 excitateur.

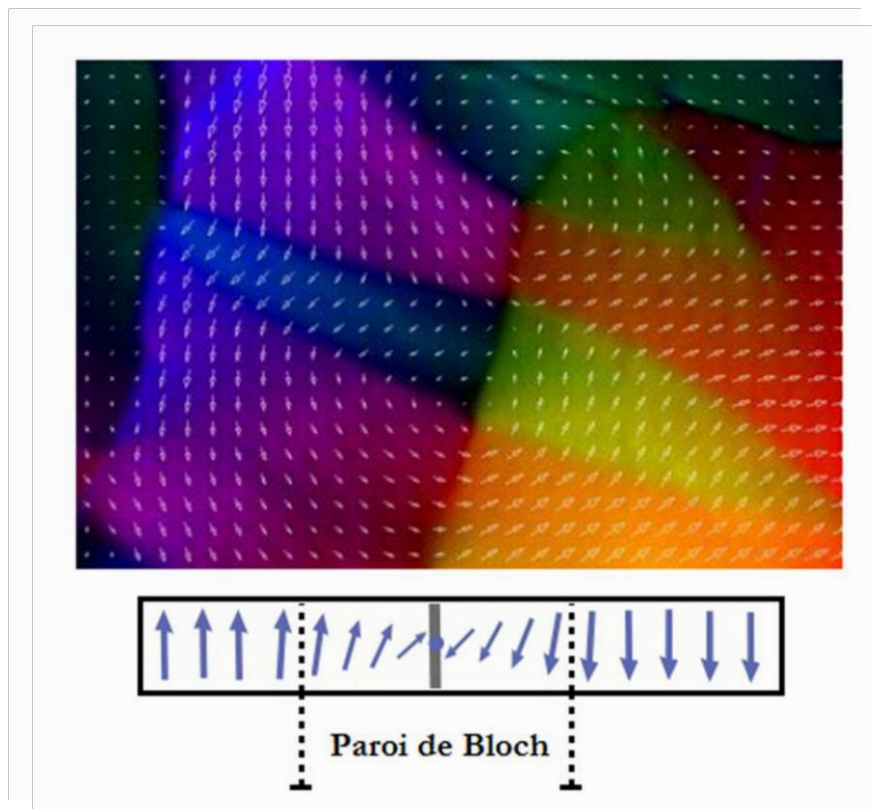


Figure I.6 : Image des domaines magnétiques faite par Microscopie Electronique par Transmission d'un échantillon ferromagnétique de Co_2MnSi [9].

I.5 Généralité sur les alliages Heusler

Les alliages d'Heusler sont des composés ternaires aux propriétés électroniques et magnétiques extrêmement variées. Actuellement étudiés pour un large spectre d'applications, allant du thermoélectrique au solaire, ils nous intéresseront dans le cadre de cette thèse du fait de leurs caractéristiques avantageuses pour l'électronique de spin. Depuis la prédiction de la demi-métalllicité de certains membres de cette famille dans les années 80, de nombreuses études théoriques et expérimentales ont contribué à prouver que ces alliages avaient toutes les caractéristiques attendues d'un matériau magnétique pour la spintronique [10]. Cette famille d'alliages a ainsi su s'illustrer avec des composés présentant en même temps une grande température de Curie (> 900 K), une forte polarisation en spin au niveau de Fermi ($> 90\%$), un grand moment magnétique ($> 4 \mu_B$ par formule unité), ainsi qu'un faible coefficient d'amortissement de Gilbert ($< 1 \times 10^{-3}$) [11]. Ces remarquables propriétés font que de nombreux alliages d'Heusler sont actuellement au centre d'une intense activité de recherche visant à les incorporer en tant qu'électrode magnétique dans des jonctions tunnel magnétiques, des vannes de spin ou encore dans des dispositifs hyperfréquences [12, 13].

Les alliages d'Heusler ont été découverts la première fois par Fritz Heusler en 1903 tandis qu'il travaillait sur le ferromagnétisme de l'alliage Cu_2MnAl [10]. Grâce à un large éventail de propriétés, ces alliages peuvent avoir le comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres. Les principales combinaisons des alliages Heusler sont présentées dans le 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 2.16	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89		Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn	
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

Tableau I.1 Les principales combinaisons des alliages Heusler de formule XYZ ou X_2YZ (image issue de la Réf [20])

I.6 Les alliages full-Heusler

Historiquement, les composés full-Heusler sont les premiers alliages d'Heusler à avoir été synthétisés [10, 14]. Ils commencent à attirer l'attention des physiciens grâce à des calculs ab initio prédisant la demi-métallicité de nombreux membres, dite sous-famille [15-18]. Nous nous concentrerons dans ce mémoire, après une présentation de leur structure cristallographique, sur alliages les full-Heusler demi-métalliques à base de Rh dopé par le Co. Les alliages d'Heusler à base de cobalt sont les plus susceptibles d'être incorporés dans des dispositifs, grâce à leur température de Curie élevée (pouvant aller jusqu'à 1100 K pour Co_2FeSi), leur forte aimantation (en général $\geq 4\mu\text{B/f.u.}$), leur largeur de bande interdite des électrons de spin minoritaire élevée ($\geq 0.4\text{ eV}$), leur faible désaccord paramétrique avec les substrats usuels et leur faculté à rester chimiquement mieux ordonnés que les alliages half-Heusler [19].

Les alliages full-Heusler sont caractérisés par la formule chimique X_2YZ et la maille conventionnelle cubique de leur phase ordonnée $L2_1$ est représentée sur la figure I.7.

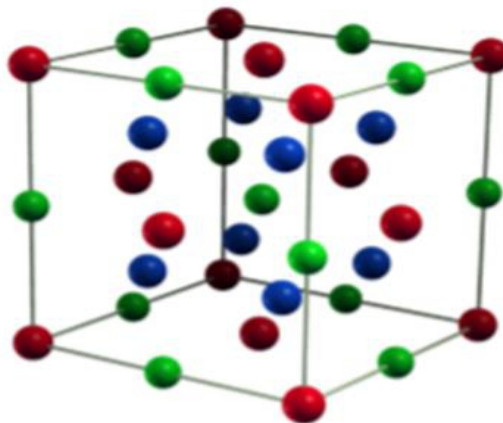


Figure 1.7 Structure cristalline des alliages full-Heusler X_2YZ de la phase ordonnés $L2_1$, le site bleu est occupé par $\text{X}=\bullet$, le site rouge par $\text{Y}=\bullet$ et le site vert par Z (image issue de la Réf [20]).

Dans cette phase cubique parfaitement ordonnée de groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (n° 225), les atomes X, Y et Z occupent respectivement les positions $8c$, $4a$ et $4b$. Chaque atome est situé dans un environnement cubique. Les atomes X sont entourés, en premiers voisins, par 4 atomes Y et 4 atomes Z, alors que les espèces chimiques Y et Z sont chacune entourées par 8 atomes X. Toutes ces informations sont présentes dans le tableau I.2.

Table I.2 Nombre, nature et distance des premiers voisins de chaque type d'atomes dans un alliage full-Heusler X_2YZ de structure $L2_1$, a_0 est le paramètre de maille de l'alliage.

Atome	1er voisins	d/a_0	2nd voisins	d/a_0	3e voisins	d/a_0
X	4Y et 4Z	0.433	6X	0.5	12X	0.707
Y	8X	0.433	6Z	0.5	12Y	0.707
Z	8X	0.433	6Y	0.5	12Z	0.707

Des investigations par diffraction de neutrons et par diffraction de rayons X ont révélé la présence récurrente de désordre chimique dans des échantillons de full-Heusler [21, 22]. Nous présentons donc, dans ce paragraphe, les principales phases cristallographiques totalement désordonnées des alliages full-Heusler (Figure I.8). Pour introduire ces phases, nous partirons d'un exemple concret : l'alliage Rh_2TMSn . La phase $L2_1$ parfaitement ordonnée est la phase décrite en amont pour présenter la famille des full-Heusler. Dans cette phase, chaque espèce chimique occupe un site atomique bien défini : les atomes de Rh sont sur les sites X, ceux de TM sur les sites Y et ceux de Sn sur les sites Z. En phase B2, les atomes de TM sont distribués équitablement et aléatoirement entre les sites Y et Z. En phase D03, ce sont les TM qui sont répartis équitablement et aléatoirement entre les sites X et Y (les atomes de Rh étant deux fois plus nombreux que ceux de TM). Enfin, en phase A2, les espèces chimiques (Rh, TM, Sn) sont toutes équitablement et aléatoirement réparties sur tous les sites atomiques X, Y et Z.

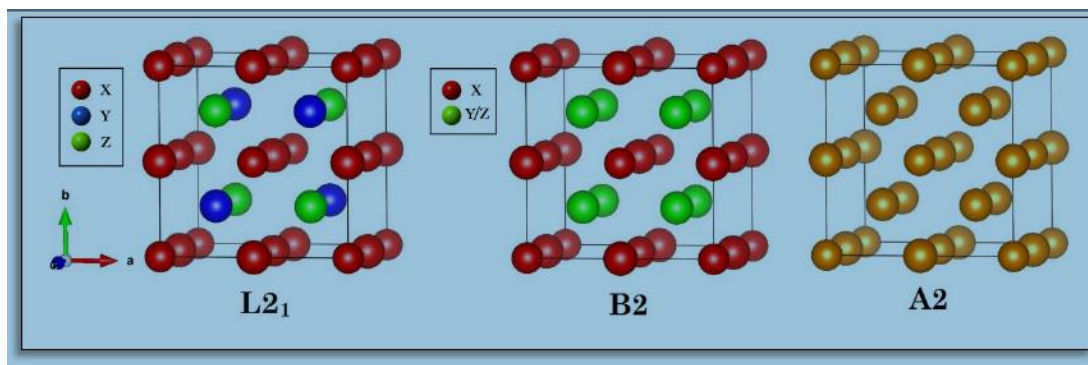


Figure I.8 La structure Heusler ordonnée $L2_1$, et les structures Heusler désordonnées B2 et A2 respectivement

I.7 Alliages Heusler quaternaire

Lorsque les alliages Heusler ternaires de composition 2 : 1 : 1 où leurs éléments X seront partiellement substitués par X' , génèrent d'autres alliages quaternaire-Heusler de formule

chimique $XX'YZ$, qui cristallisent dans la phase cubique type-LiMgPdSn avec une composition 1:1:1:1 (Y, groupe d'espace $F\bar{4}3m$, N°216) [23]. 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 [24] (voir figure 1.9).

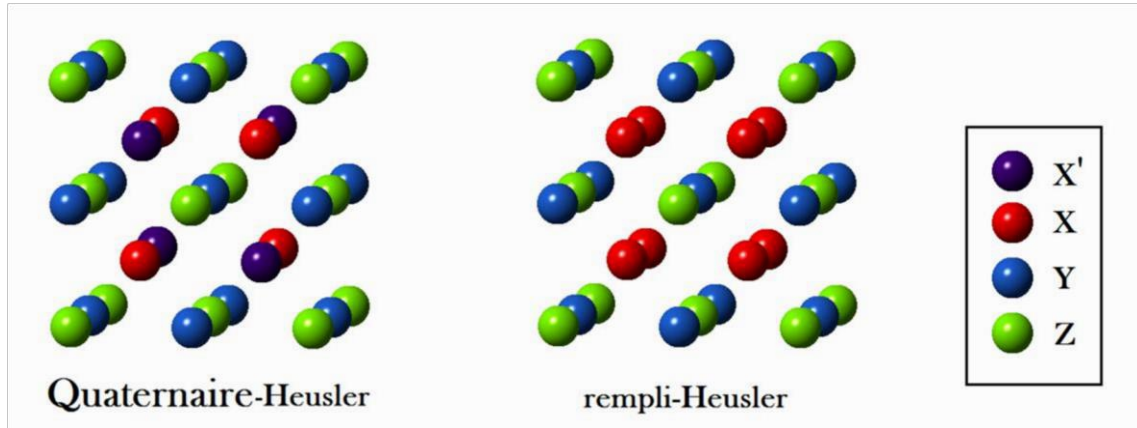


Figure 1.9 Structure cristalline de quaternaire-Heusler et de rempli-Heusler[48]

Voici le tableau qui résume les trois combinées inéquivalentes des alliages quaternaire-Heusler (voir tableau I.3).

Tableau 1.3 Les sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages quaternaire-Heusler[48]

	X	X'	Y	Z
<i>Y Type I</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)
<i>Y Type II</i>	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)
<i>Y Type III</i>	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)

I. 8 Origine du gap des alliages Heusler à base de cobalt

Les alliages Heusler sont des matériaux ferromagnétique demi-métalliques (HMF's) c'est-à-dire ont un comportement métallique pour les spins majoritaires et un comportement semiconducteurs pour les spins minoritaires avec une bande interdite qu'est le gap. Beaucoup de chercheurs ont étudié cette propriété électronique sur ce type de matériaux en prouvant l'origine de la bande interdite, qu'on a parmi eux Ishida et al. ont entamé les premiers preuves théoriques sur le Co_2MnSi [18] ensuite Galanakis et al étudiaient des alliages rempli-Heusler à base de cobalt comme (Co_2MnGa et Co_2MnSn) [25]. A la base, l'origine du gap est due au contribution des états électroniques des éléments X, Y et Z, ce dernier possède dans sa bande de valence des niveaux énergétiques faibles *s* et *p* qui ne contribuent pas d'une façon directe à la formation du gap, mais il est responsable à la localisation et le positionnement du niveau de Fermi dans la bande interdite

[26] d'après J. Kübler le remplissage des cases électroniques de ces niveaux énergétiques commence par les 8 électrons des spins minoritaires puis passant aux spins majoritaires [27] qui vont s'hybrider avec les états s et p de $X(\text{Co})$ et de l'atome Y . Les états électroniques d de l'atome $X(\text{Co})$ et Y réagissent entre eux en créant une hybridation de double et triple dégénérescences e_g ($d_{x^2-y^2}, d_z^2$) et t_{2g} (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) respectivement (voir figure 1.11), sachant que la forte hybridation des états d causé par l'interaction entre les atomes $X-X$ (Co-Co) qui génère des électrons liants et anti-liants t_{2g} (e_g), t_{1u} (e_{1u}) respectivement. Par la suite vont s'hybrider aussi avec les états d liants et anti-liants de l'élément Y en donnant l'existence du gap entre les états anti-liants t_{1u} et e_u (voir figure II.10), où les notations $d1$ jusqu'à $d5$ correspondent aux orbitales $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{x^2-y^2}, d_z^2$ respectivement) [25, 28].

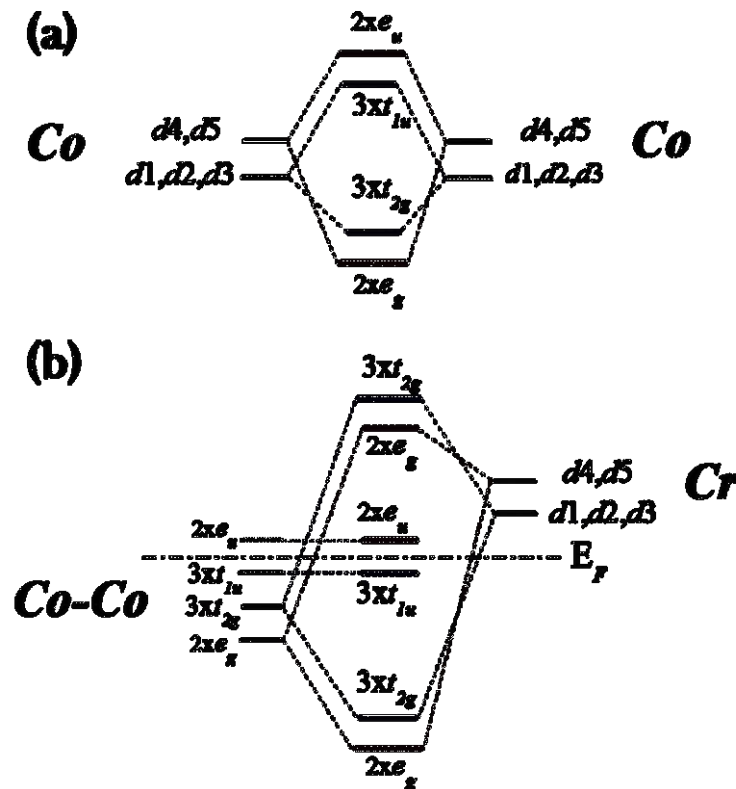


Figure I.10 Illustration de l'origine de gap et l'hybridation des états d dans les matériaux à base de cobalt [25]

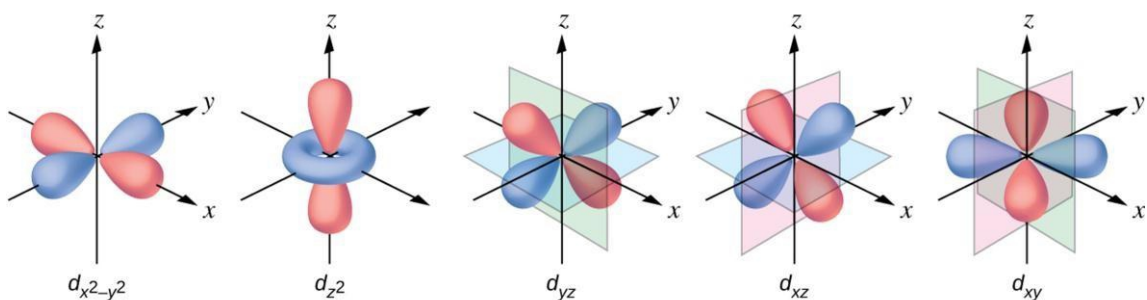


Figure I.11 Illustration de la dégénérescence des orbitales d en deux niveaux[28]

I.9 Matériaux Heusler demi-metalliques Ferromagnétiques

Les applications de la spintronique ont élargi l'horizon de ce développement mondiale qui ne cesse pas à se progresser dans tous les secteurs de nos vies quotidiennes, en basant sur la demi-métallicité ferromagnétique des matériaux. Cette nouvelle technologie a été découverte en 1983 par « Robert de Groot » sur NiMnSb et PtMnSb [29], qui a présenté une nouvelle classe de matériaux ferromagnétiques demi-métallique (HMFs), dont l'orientation de spin des électrons attribue une classification de ce type de matériaux par la structure de bandes qui montre un comportement métallique dans une direction de spin « majoritaire ou minoritaire » et un comportement semiconducteur dans l'autre direction. Cette structure de bandes particulière engendre une polarisation de spin à 100% au niveau de Fermi, qui donne une efficacité maximale de ces dispositifs magnétoélectroniques [30]. Jusqu'à présent beaucoup de matériaux (HMFs) ont été étudié expérimentalement et prédit théoriquement tels que les alliages Heusler (Co_2MnGe et NiMnSb) [28, 31, 32], les oxydes (CrO_2 , TiO_2) [33], les semiconducteurs magnétiques dilués (Mn dopé aux AlN, CdS/ZnS) [34, 35], les perovskites (LaSrMnO)[36].

I.10 Intérêts et applications des alliages Heusler

L'utilisation des matériaux magnétique faite pour la spintronique [37] et aussi pour les systèmes électromécaniques qu'ils convertissent l'énergie mécanique en énergie électrique ou vice versa. Il s'agit d'abord des moteurs électriques[38], des générateurs de courants continus et des alternateurs. Il s'agit aussi des actionneurs électroacoustiques (microphones, écouteurs, haut-parleurs) et des actionneurs électromécaniques (relais, disjoncteurs, déplacement des têtes de lectures des mémoires à disques). Et pour les applications des ondes hyperfréquences par exemple, en télécommunication (téléphones portables, l'internet sans-fil). Les satellites pour la géolocalisation, et dans la détection radar [9].

La première mise en évidence expérimentale de magnétorésistance tunnel en utilisant des électrodes des alliages d'Heusler a été rapportée par Inomata et al. En utilisant une électrode inférieure de $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ polycristallin et une électrode supérieure en CoFe, ils ont obtenu un taux de 16% à température ambiante [12]. En 2005, S. Akuraba et al. , ont montré une large polarisation en spin (82%) du Co_2MnSi à 2°K en utilisant un alliage amorphe Al-O pour la barrière tunnel et CoFe pour l'électrode supérieure [13]. L'utilisation du Co_2MnSi pour les deux électrodes de 590%. Cependant, ces dispositifs utilisant des alliages d'Heusler se caractérisent par une importante dépendance en température de la TMR.

Pour les dispositifs à base de magnétorésistance géante (GMR) les valeurs de produit changement de résistance-surface ($\Delta R.A$) obtenus avec des matériaux ferromagnétiques classiques (CoFe ou NiFe) sont seulement de 1-2 $m\Omega\mu m^2$. Cela est insuffisant pour les applications telle les têtes de lecture pour des densités d'enregistrements supérieure, Childress et al. [39]

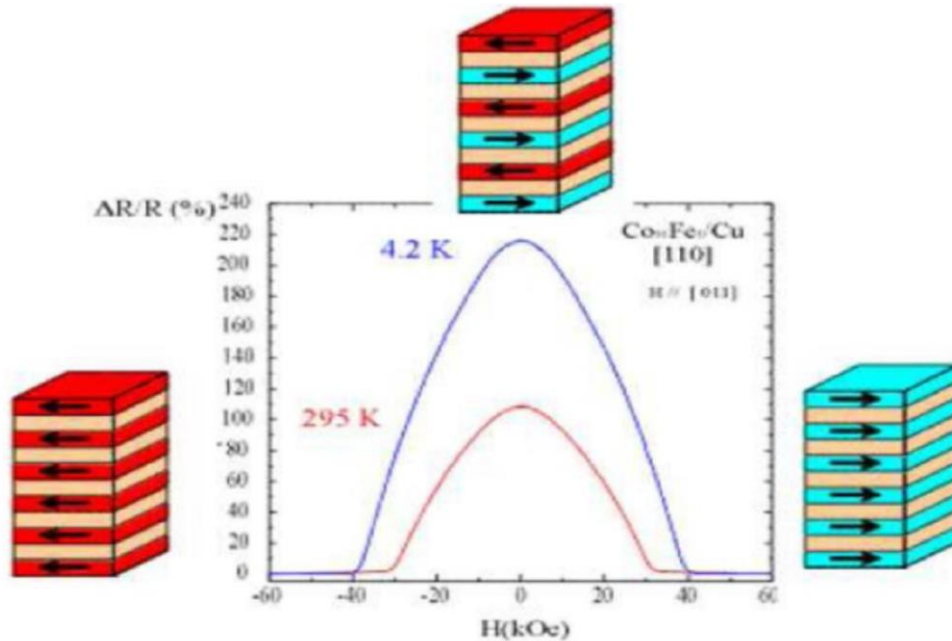


Figure I-12 Magnétorésistance géante dans une structure à base de multicouches d'alliage cobalt-fer avec du cuivre [47].

Très récemment, une nouvelle classe s'est apparue très prometteuses des alliages de Heusler quaternaires surnommée (new spin gapless semiconductors) (SGS), avec des propriétés intéressantes au niveau de Fermi, une orientation de spin possède un gap de même que les semi-métalliques (gap nul $E_g=0\text{ eV}$) alors que l'autre direction de spin possède un gap de même que les demi-métalliques. Cette famille se montre très prometteuse avec une température de curie élevée, un moment magnétique important au niveau de Fermi et ces propriétés électroniques au niveau de Fermi [40, 41] [47].

Références

- [1] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, "Electrodynamique des milieux continus," 1969.
- [2] L.-P. Lévy, *Magnétisme et supraconductivité*: Edp Sciences, 2012.
- [3] I. Morcos and E. Yeager, "Kinetic studies of the oxygen—peroxide couple on pyrolytic graphite," *Electrochimica Acta*, vol. 15, pp. 953-975, 1970.
- [4] X.-Q. Chen, R. Podloucky, and P. Rogl, "Ab initio prediction of half-metallic properties for the ferromagnetic Heusler alloys $\text{Co}_2\text{M}_2\text{Si}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$)," *Journal of applied physics*, vol. 100, p. 113901, 2006.
- [5] L. Neel, "Magnetisme et champ moleculaire local," in *Conference Nobel*, 1970, p. 57.
- [6] S. Singh, S. D'souza, J. Nayak, E. Suard, L. Chapon, A. Senyshyn, V. Petricek, Y. Skourski, M. Nicklas, and C. Felser, "Room-temperature tetragonal non-collinear Heusler antiferromagnet Pt_2MnGa ," *Nature communications*, vol. 7, pp. 1-6, 2016.
- [7] S. Blum and P. C. Li, "Kinetics of nickel ferrite formation," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 44, pp. 611-617, 1961.
- [8] M. Curie, *Conference Nobel*: PA Norstedt, 1912.
- [9] 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.
- [10] F. Heusler, "Über magnetische manganlegierungen," *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, vol. 5, p. 219, 1903.
- [11] C. Liu, C. K. Mewes, M. Chshiev, T. Mewes, and W. H. Butler, "Origin of low Gilbert damping in half metals," *Applied Physics Letters*, vol. 95, p. 022509, 2009.
- [12] K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, and N. Tezuka, "Large tunneling magnetoresistance at room temperature using a Heusler alloy with the B2 structure," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 42, p. L419, 2003.
- [13] Y. Sakuraba, J. Nakata, M. Oogane, H. Kubota, Y. Ando, A. Sakuma, and T. Miyazaki, "Huge spin-polarization of L21-ordered Co_2MnSi epitaxial Heusler alloy film," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 44, p. L1100, 2005.
- [14] P. Webster, "Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 32, pp. 1221-1231, 1971.
- [15] S. Fujii, S. Sugimura, and S. Asano, "Hyperfine fields and electronic structures of the heusler alloys Co_2MnX ($\text{X} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 2, p. 8583, 1990.
- [16] S. Ishida, S. Akazawa, Y. Kubo, and J. Ishida, "Band theory of Co_2MnSn , Co_2TiSn and Co_2TiAl ," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 12, p. 1111, 1982.
- [17] S. Fujii, S. Ishida, and S. Asano, "A half-metallic band structure and Fe_2MnZ ($\text{Z} = \text{Al}, \text{Si}, \text{P}$)," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 64, pp. 185-191, 1995.
- [18] S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi, and S. Asano, "Search for half-metallic compounds in Co_2MnZ ($\text{Z} = \text{IIIb}, \text{IVb}, \text{Vb}$ element)," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 64, pp. 2152-2157, 1995.
- [19] G. De Wijs and R. De Groot, "Towards 100% spin-polarized charge-injection: The half-metallic NiMnSb/CdS interface," *Physical Review B*, vol. 64, p. 020402, 2001.
- [20] T. Graf, C. Felser, and S. S. Parkin, "Simple rules for the understanding of Heusler compounds," *Progress in solid state chemistry*, vol. 39, pp. 1-50, 2011.
- [21] M. Raphael, B. Ravel, Q. Huang, M. Willard, S. Cheng, B. Das, R. Stroud, K. Bussmann, J. Claassen, and V. Harris, "Presence of antisite disorder and its characterization in the predicted half-metal Co_2MnSi ," *Physical Review B*, vol. 66, p. 104429, 2002.
- [22] B. Ravel, M. Raphael, V. Harris, and Q. Huang, "EXAFS and neutron diffraction study of the Heusler alloy Co_2MnSi ," *Physical Review B*, vol. 65, p. 184431, 2002.
- [23] S. Kämmerer, A. Thomas, A. Hütten, and G. Reiss, " Co_2MnSi Heusler alloy as magnetic electrodes in magnetic tunnel junctions," *Applied Physics Letters*, vol. 85, pp. 79-81, 2004.
- [24] M. Halder, M. Mukadam, K. Suresh, and S. Yusuf, "Electronic, structural, and magnetic properties of the quaternary Heusler alloy NiCoMnZ ($\text{Z} = \text{Al}, \text{Ge}, \text{and Sn}$)," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 377, pp. 220-225, 2015.

- [25] 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.
- [26] A. Kumar, T. Chandel, Diwaker, and N. Thakur, "Predicting the magnetism, structural, thermodynamic and electronic properties of new co-based Heuslers: first principle perspective," *Philosophical Magazine*, vol. 100, pp. 2721-2734, 2020.
- [27] J. Kübler, "First principle theory of metallic magnetism," *Physica B+ C*, vol. 127, pp. 257-263, 1984.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] G. H. Fecher and C. Felser, "Substituting the main group element in cobalt–iron based Heusler alloys: $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Six}$," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, p. 1582, 2007.
- [31] S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, and B. Hillebrands, "Magnetic anisotropy, exchange and damping in cobalt-based full-Heusler compounds: an experimental review," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, p. 193001, 2010.
- [32] Z. Wen, T. Kubota, T. Yamamoto, and K. Takanashi, "Fully epitaxial C 1 b-type NiMnSb half-Heusler alloy films for current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance devices with a Ag spacer," *Scientific reports*, vol. 5, pp. 1-10, 2015.
- [33] V. Pardo and W. E. Pickett, "Half-metallic semi-Dirac-point generated by quantum confinement in TiO_2/VO_2 nanostructures," *Physical review letters*, vol. 102, p. 166803, 2009.
- [34] H. Li, H. Bao, B. Song, W. Wang, X. Chen, L. He, and W. Yuan, "Ferromagnetic properties of Mn-doped AlN," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 403, pp. 4096-4099, 2008.
- [35] Y. Yang, O. Chen, A. Angerhofer, and Y. C. Cao, "Radial-position-controlled doping in CdS/ZnS core/shell nanocrystals," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, pp. 12428-12429, 2006.
- [36] W. Pickett and D. Singh, "Transport and fermiology of the ferromagnetic phase of $\text{La}_{23}\text{A}_{13}\text{MnO}_3$ (A= Ca, Sr, Ba)," *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 172, pp. 237-246, 1997.
- [37] J. Kübler, G. Fecher, and C. Felser, "Understanding the trend in the Curie temperatures of Co 2-based Heusler compounds: Ab initio calculations," *Physical Review B*, vol. 76, p. 024414, 2007.
- [38] H. B. Ahmed, B. Multon, L. Prevond, and J. Lucidarme, "Actionneur linéaire intégré pour application domotique," *La Revue 3 E. I.*, pp. pp. 48-60, 2000.
- [39] J. Childress, M. Carey, S. Maat, N. Smith, R. Fontana, D. Druist, K. Carey, J. Katine, N. Robertson, and T. Boone, "All-metal current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance sensors for narrow-track magnetic recording," *IEEE transactions on magnetics*, vol. 44, pp. 90-94, 2007.
- [40] L. Bainsla, K. Suresh, K. Prokeš, F. Yokaichiya, and P. Gubbens, "Physics and magnetism of quaternary Heusler alloys," *Handbook of Magnetic Materials*, vol. 25, pp. 1-260, 2016.
- [41] T. Tsuchiya, T. Roy, K. Elphick, J. Okabayashi, L. Bainsla, T. Ichinose, K. Z. Suzuki, M. Tsujikawa, M. Shirai, and A. Hirohata, "Magnetic tunnel junctions with a B 2-ordered CoFeCrAl equiatomic Heusler alloy," *Physical Review Materials*, vol. 3, p. 084403, 2019.

[35] G. Ortiz Hernandez, Elaboration et étude des propriétés physiques de couches minces monocristallines d'alliage de Heusler à faible amortissement magnétique pour composants hyperfréquences, in Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2013.

[37] B. MULTON, H.B. AHMED, N. BERNARD, P.-E. CAVAREC, A.d.B. de l'École, Revue 3EI juin, (2000) 1.

[38] K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, and N. Tezuka, 'Large tunneling magnetoresistance at room temperature using a Heusler alloy with the B2 structure,' *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 2, no. Part 2, No. 4B, pp. L422, Apr. 2003.

- [39] Y.Sakuraba, J .Nakata,M.Oogane, H.Kubota, Y .Ando,A. Sakuma, and T. Miyazaki,'Huge spin-polarisation of L-21 ordered CO₂MnSi epitaxial Heusler alloy film, 'Jpn,J ,Appl.phys.,vol.44.no.No,35,pp.aug 2005.
- [40] J .R .Childress. M. J. Carey ,S .Maat ,N.Smith,R.E .Fontana,D,Druist,K. Carey, J.A.katine,N. Robeston, T,D.Boone,N.Alex,J.Moore,and C.H.Tsang,'All metal current perpendicular to plane giant magnetoresistance sensors for Nero-track magnetic recording,'IEEE Trans.Magn,Vol,no.1,PP.90-94,jan2008.
- [41] L.Bainsla.KG Suresh, Handbook of Magnetic Materials 25, 1-260, (2016).
- [42] L.Bainsla.KZ Suzuki, M Tsujikawa, H Tsuchiura, M Shirai, S Mizukami, Applied Physics Lettelers, 120(5), 052403, (2018).
- [43] Lakhan, Bainsla, A .I. Mallick, M. Manivel Raja, Rev.B. 91,104408 (2015).
- [44] Lakhan, Bainsla, A .I. Mallick,M. Manivel Raja, A.A.Coelho,A. K.Nigam ,D.D .Johnson, Aftab Alam,K.G.Suresh,K .G.Phys.Rev.B.91,045201(2015).
- [45] Chunsheng Liu, Claudia K. A. Mewes, Mairbek Chshiev, Tim Mewes, and William H. Butler. Origin of low Gilbert damping in half metals. Applied Physics Letters, 95:022509, 2009.
- [46] vol. 5, p. 219, 1903. [140] G. A. de Wijs and R. A. de Groot. Towards 100% spin-polarized charge-injection: The half-metallic NiMnSb/CdS interface. Physical Review B, 64(2):020402, June 2001
- [47] A. Hirohata, H. Kurebayashi, S. Okamura, M. Kikuchi, T.Masaki, T. Nozaki, N. Tezuka, K. Inomata, J Appl phys 97 :103714(2005).
- [48] YAHIAOUI Ihab Eddine,"Etude de premier-principes de l'effet des états d et f sur les propriétés des semi-conducteurs dopés aux ion magnétique ». Thèse de Doctorat en Sciences Physique, Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès,Algérie, 2017.

Chapitre II

THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ DFT

II.1 Introduction

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger (II.1). Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la Présentation de l'équation de Schrödinger exacte ("équation à plusieurs corps") qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue.

Le traitement de ce "problème à plusieurs corps" en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile.

II.2 Equation de Schrödinger d'un cristal

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions (noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. On peut calculer toutes les propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger [1].

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

Tel que E est l'énergie totale du système, décrit par la fonction d'onde Ψ du cristal. H est l'opérateur d'hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

Ou H s'écrit :

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

Dans laquelle les termes T_e , T_N , V_{e-e} , V_{N-N} et V_{N-e} correspondent respectivement

- $\hat{T}_e = -\hbar^2 / 2m \sum_i \Delta_i$ (l'énergie cinétique des électrons).
- $\hat{T}_N = -\hbar^2 / 2M \sum_k \Delta_k$ (l'énergie cinétique des noyaux).
- $\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ (Interaction répulsive (électron - électron)).
- $\hat{V}_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{l,k} U_{lk} = \frac{1}{2} \sum_{l,k} \frac{e^2 z_l z_k}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_l - \vec{R}_k|}$ (Interaction répulsive (noyaux - noyaux)).
- $\hat{V}_{N-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,k} U_{i,k} = \frac{1}{2} \sum_{i,k} \frac{e^2 z_k}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|}$ (Interaction attractive (noyaux - électron)).

La résolution analytique de l'équation de Schrödinger (II.1) d'un système de particules en interaction est impossible. Donc pour trouver une solution de cette équation on doit faire des approximations [2], parmi elles l'approximation de Born-Oppenheimer [3].

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Suivant 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 suivante :

$$H = T_e + V_{e-e} + V_{N-e} \quad (\text{II.4})$$

II.4 Approximation Hartree-Fock

L'approximation de Hartree [4] consiste à chercher les fonctions propres de l'hamiltonien H sous la forme approchée

$$\Psi_{\text{appro}} = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \cdot \dots \cdot \Psi_N(r_N) \quad (\text{II.5})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes : La répulsion coulombienne totale du système électronique est surestimée; Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte. Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock » [5] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{II.6})$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde $\Psi_i(r)$ doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne $\langle H \rangle$, être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule

$$[-\nabla^2 + W(r) + U_i(r)] \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (\text{II.7})$$

Le premier terme potentiel $W(r)$ d'équation est issu directement du hamiltonien H . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais. Le second terme potentiel $U_i(r)$ de l'équation appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état Ψ_j :

$$U_i(r) = \frac{1}{2} \iiint \frac{q^2 \rho_i(r')}{|r - r'|} d^3r' \quad (\text{II.8})$$

Ou :

$$\rho_i(r') = \sum_{j=i} |\psi_{-j}(r')|^2 \quad (\text{II.9})$$

Pour chaque densité électronique au point r' , il existe N équations de la forme, toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(r)$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

II.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Résoudre l'équation de Schrödinger avec N électrons doit utiliser des méthodes approximatives qui permettent de reproduire le plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) offre ainsi des perspectives intéressantes puisque, en principe, elle permet d'obtenir la densité électronique ρ et l'énergie totale du système exactement.

La méthode est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi [6, 7] à la fin des années 30. Il stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique ρ définie sur l'espace usuel R^3 . La densité électronique $\rho(r)$ étant la probabilité de présence un électron dans un volume unitaire en r . Cette quantité est définie de la façon suivante [8].

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int \Psi^*(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (\text{II.10})$$

Et :

$$N = \int \vec{r} d\vec{r} \quad (\text{II.11})$$

Cette propriété, sur laquelle se base les techniques du calcul DFT, a été démontré par Pierre Hohenberg et Walter Kohn (prix Nobel de chimie en 1998).

II.5.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn (1964) [9]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes :

Théorème 1: Ce théorème montre que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. En d'autres termes, il existe d'une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$ et le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ et donc entre $\rho_{fond}(\mathbf{r})$ et la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ_{fond} .

$$E = E[\rho_{fond}] = F_{HK}[\rho_{fond}] + \int V_{e-N}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II.12})$$

Avec :

$$F_{HK}[\rho_{fond}] = T[\rho] + V[\rho] \quad (\text{II.13})$$

Où : $F_{HK}[\rho_{fond}]$ la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn; $T[\rho]$: L'énergie cinétique ; $V[\rho]$: L'interaction électron-électron.

Nous savons que la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les propriétés de cet état mais comment savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental ? Ceci est l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

Théorème2 : Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho[\mathbf{r}]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{fond}(\mathbf{r})$.

$$\rho = \rho_{fond} \quad (\text{II.14})$$

L'énergie du système $\mathbf{E}(\rho)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. En résumé, toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental.

II.5.2 Equations de Kohn-Sham

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham [10] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental $\rho_{fond}(\mathbf{r})$. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de **Kohn Sham (K.S)**.

$$[\rho(\mathbf{r})] = V_{e-N}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.15})$$

Avec $V_{Hartree}(\mathbf{r})$ le potentiel de Hartree et (V_{xc}) le potentiel d'échange et corrélation.

Pour calculer la densité électronique ρ_{fond} et l'énergie E du système, ils ont ainsi remplacé le problème de départ :

$$E \left\{ \begin{array}{l} H\Psi_j = E_j\Psi_j \\ \rho_{fond}(\vec{r}) = \int d^3r_2 \dots d^3r_N |\Psi_{fond}(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{(II.16)} \\ \text{(II.17)} \end{array}$$

Par le problème plus simple

$$E \left\{ \begin{array}{l} H_{KS} \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \Leftrightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} \right) \varphi_j = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \\ \rho_{fond}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^n |\varphi_j(\vec{r})|^2 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{(II.18)} \\ \text{(II.19)} \end{array}$$

Le problème E est plus simple car : On a résoudre une équation de Schrödinger à une seule particule (mono-électronique) utilisant le potentiel V_{eff} qui permet d'obtenir la seconde équation de Kohn-Sham à N_e états φ_j . On donne l'expression de la densité électronique en fonction des N_e fonctions d'onde φ_j . C'est la troisième équation de Schrödinger.

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental. Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de ces équations. 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. Néanmoins, ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques, pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bande.

II.5.3 Traitement de terme d'échange et corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de Kohn-Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations

II.5.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité local ou LDA [11] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point r [12, 13], dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point r . Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(r)$, il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité $\rho(r)$. L'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}^{LDA}[\rho]$ s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (II.20)$$

Où : ε_{xc} représente l'énergie d'échange et corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité ρ .

II.5.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite. Ces deux erreurs ont tendance à s'annuler. Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Certains auteurs ont eu l'idée de définir une fonctionnelle de la densité qu'ils ont associée à ses dérivées propres dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. La fonctionnelle ci-dessus a été modifiée pour la forcer à respecter les principales conditions aux limites. Nous obtenons alors l'approximation du gradient généralisé (**GGA** ou **Generalized Gradient Approximation** en anglais) à l'origine du succès de la DFT :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla\rho) dr \quad (II.21)$$

En revanche, il existe plusieurs façons d'inclure le gradient de la densité [14, 15]. Dans ce travail, on a systématiquement préféré la formulation de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [16].

II.6 Paramètres de calcul

II.6.1 Echantillonnage de la zone de Brillouin et points k

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 [17] 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 petite et le nombre de point 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.6.2 L'énergie de coupure E_{CUT}

Est une limite donnée à la base sphérique d'ondes planes [18] 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:

$$\Psi_{nk} = \sqrt{\frac{1}{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{nk}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{II.22})$$

\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.7 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

En 1975, Anderson [19] a résolu les problèmes rencontrés dans la méthode APW 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. Cette méthode est appelée la méthode linéaire des ondes planes augmentées LAPW. 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. 1).

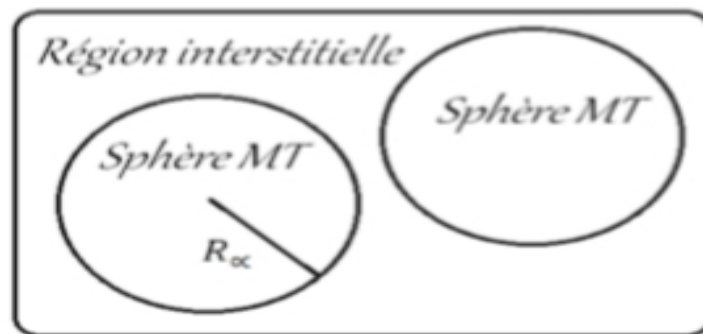


Figure II.1: potentiel « Muffin-Tin »

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 harmoniques du réseau

à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom Full-Potential. Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$v(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{Lm} Y_{Lm}(r) & r < R_\alpha \\ \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.37})$$

II.8 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 [21]

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.

KGEN : 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.9 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré les formalismes de la DFT et la méthode FPLAPW en basant sur l'équation de Schrödinger et les équations de Khon-Sham avec l'utilisation des approximations élaboré par nombreux chercheurs pour calculer la densité électronique d'un système de N corps

organiser dans un calcul auto-cohérent implémentée dans le code WIEN2k pour pouvoir explorer les différentes propriétés de la matière.

Références

- [1] E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, vol. 79, p. 489, 1926.
- [2] J. M. Thijssen, *Computational Physics*: Cambridge University press 1999
- [3] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln," *Annalen der Physik*, vol. 389, pp. 457-484, 1927.
- [4] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 24, p. 89, 1928.
- [5] V. F. a. D. R. Hartree, *Z. Phys.*, vol. 61, p. 126, 1930.
- [6] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," in *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, 1927, pp. 542-548.
- [7] E. Fermi, "Statistical method to determine some properties of atoms," *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. 6, p. 5, 1927.
- [8] R. Parr and W. Yang, "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Density Funct. Theory Atoms Mol," *Horizons of Quantum Chemistry*, pp. 5-15, 1989.
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol. 136, pp. B864-B871, 1964.
- [10] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Physical Review*, vol. 140, pp. A1133-A1138, 1965.
- [11] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1990.
- [12] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior," *Physical Review A*, vol. 38, p. 3098, 1988.
- [13] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Physical Review B*, vol. 45, pp. 13244-13249, 1992.
- [14] J. P. Perdew, "Accurate density functional for the energy: Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole," *Physical Review Letters*, vol. 55, p. 1665, 1985.
- [15] J. P. Perdew, "Generalized gradient approximations for exchange and correlation: A look backward and forward," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 172, pp. 1-6, 1991.
- [16] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Physical Review Letters*, vol. 77, pp. 3865-3868, 1996.
- [17] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 13, pp. 5188-5192, 1976.
- [18] 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.
- [19] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Physical Review B*, vol. 12, pp. 3060-3083, 1975.
- [20] D. Hamann, "Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials," *Physical Review Letters*, vol. 42, p. 662, 1979.
- [21] 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 DISCUSSION

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, électroniques et magnétiques des composés Heusler complet RhCoTMZ (TM=Cr, Mn et Z=Sn, Sb).

III.2 propriétés structurales

Nous avons effectué un calcul auto-cohérent pour déterminer les paramètres de maille pour les trois alliages RhCoTMZ (TM=Cr, Mn et Z=Sn, Sb) dans la phase ferromagnétique (FM). Dans un alliage ferromagnétique, tous les atomes possèdent des spins orientés parallèlement les uns aux autres (Figure III.1).

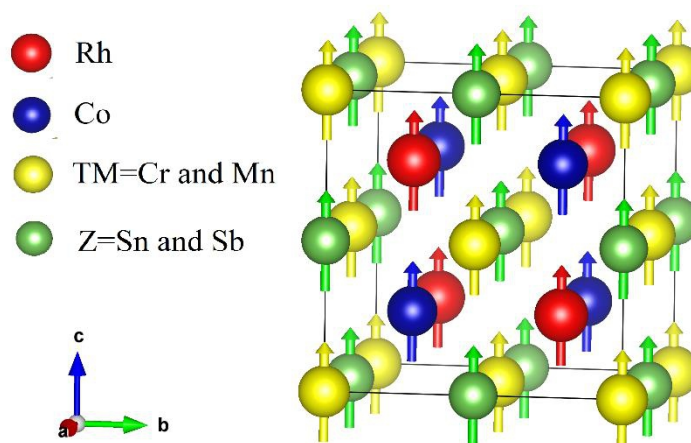


Figure III.1 Ordre ferromagnétique dans un alliage quaternaire-full Heusler RhCoTMZ(TM=Cr,Mn et Z=Sn,Sb)

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 les courbes par une équation d'état. Dans notre étude, nous avons utilisé l'équation d'état de Murnaghan [1]. L'énergie totale, le paramètre de maille à l'équilibre, le module de compressibilité ainsi que sa dérivée pour les quatre composés en utilisant la GGA et la LSDA, sont présentés dans le tableau III.1 avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

NOTE : notre multiple choix d'approximations revient aux différentes essais pour obtenir le résultat souhaité.

Tableau III.1 Paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B , sa dérivée B' et l'énergie totale E pour les matériaux étudiés.

		a (Å)	B (GPa)	B'	E (eV)
RhCoCrSn	GGA	6.16	176	5.94	-364717.6797
	LSDA	6.02	223	5.03	-364330.8598
Rh₂CrSn (étude de l'année passée)	GGA [2]	6.30	190	-	-
RhCoMnSn	GGA	6.16	170	5.98	-367649.5330
	LSDA	6.02	220	5.44	-367259.7610
	Exp. [3]	6.14	-	-	-
Rh₂MnSn (étude de l'année passée)	GGA [2]	6.30	177	-	-
RhCoCrSb	GGA	6.17	169	4.79	-372610.4642
	LSDA	6.05	204	4.64	-372610.4642
RhCoMnSb	GGA	6.21	155	4.57	-375933.0979
	LSDA	6.04	199	4.68	-375539.2789
RhCoMnSb	Exp. [3]	6.048	-	-	-

D'après les résultats obtenus, nous avons remarqué que nos résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux disponibles (pour les composés RhCoMnSn et RhCoMnSb) et ceux trouvés dans la littérature. La valeur du paramètre du réseau a_0 calculé par GGA pour le composés RhCoMnSn est plus proche à l'expérimental que la valeur calculée par LSDA et c'est l'inverse

pour le composé RhCoMnSb. Pour les deux composés ternaires Rh₂MnSn et Rh₂CrSn, on remarque que si on remplace un atome de Rh par un atome de Co, alors le paramètre de maille a_0 et le module de compressibilité B diminuent ou est due au différences entre Rh et Co.

III.3 Détail 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 [4], en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof en 1996 (pbe-GGA) [5], et l'approximation de densité locale a spin polarisé (LSDA)[6]. Les fonctions de base, les densités électroniques, ainsi que les potentiels sont développés en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans les sphères atomiques et en série de Fourier dans les régions interstitielles. Le choix des rayons muffin-tin (RMT) est effectué de telle façon que la région interstitielle entre les différents sphères soit la plus petite afin d'assurer la précision de nos calculs et minimisé le temps. Les valeurs choisies des RMT sont regroupées dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 RMT des différents sites atomiques donnés en unité du rayon de Bohr.

RMT (u a)	Les atomes	
	Rh : 2.35	Mn : 2.26
	Co : 2.29	Cr : 2.25
	Sn: 2.38	Sb : 2.38

III.4 Etude de convergence

Dans la pratique, il faut toujours tester la convergence des résultats par rapport à la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin, appelée K-points (§II.6.1) .on varier les valeurs de R^*K_{MAX} avec K-point fixée à 3500, puis l'inverse en à R^*K_{MAX} fixée à 9 , jusqu'à l'énergie totale ne varie plus [7]. Les résultats de ces calculs sont présentés dans les Tableaux III.3, III.4 et illustré dans les figures III.2-III.3

Tableau III. 3 Convergence de l'énergie totale en fonction de (R^*K_{max}) du RhCoMnSn avec k-points=3500.

R^*K_{MAX}	Energie(eV)
--------------	-------------

7	-364716.8372
7.5	-364717.2985
8	-364717.5130
8.5	-364717.6123
9	-364717.6581

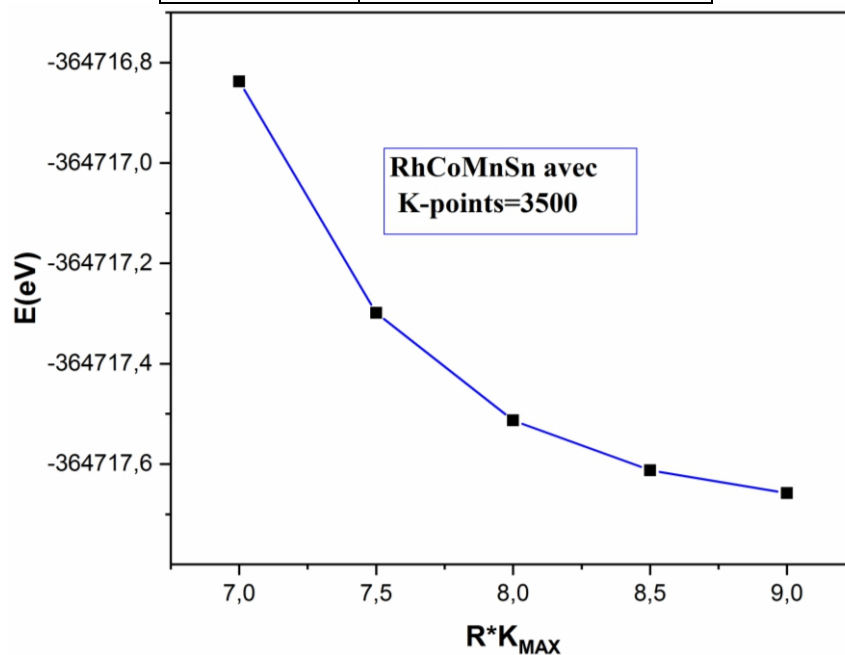


Figure III. 2 Convergence de l'énergie totale en fonction de R^*K_{MAX} du RhCoMnSn avec k-points=3500.

Tableau III.4 Convergence de l'énergie totale en fonction de k -points du RhCoMnSn avec $R^*k_{max} = 9$

K_point	Energie(eV)
500	-364717.5294
1000	-364717.5366
1500	-364717.5376
2000	-364717.5324
2500	-364717.5345
3000	-364717.5366
3500	-364717.5339
4000	-364717.5339

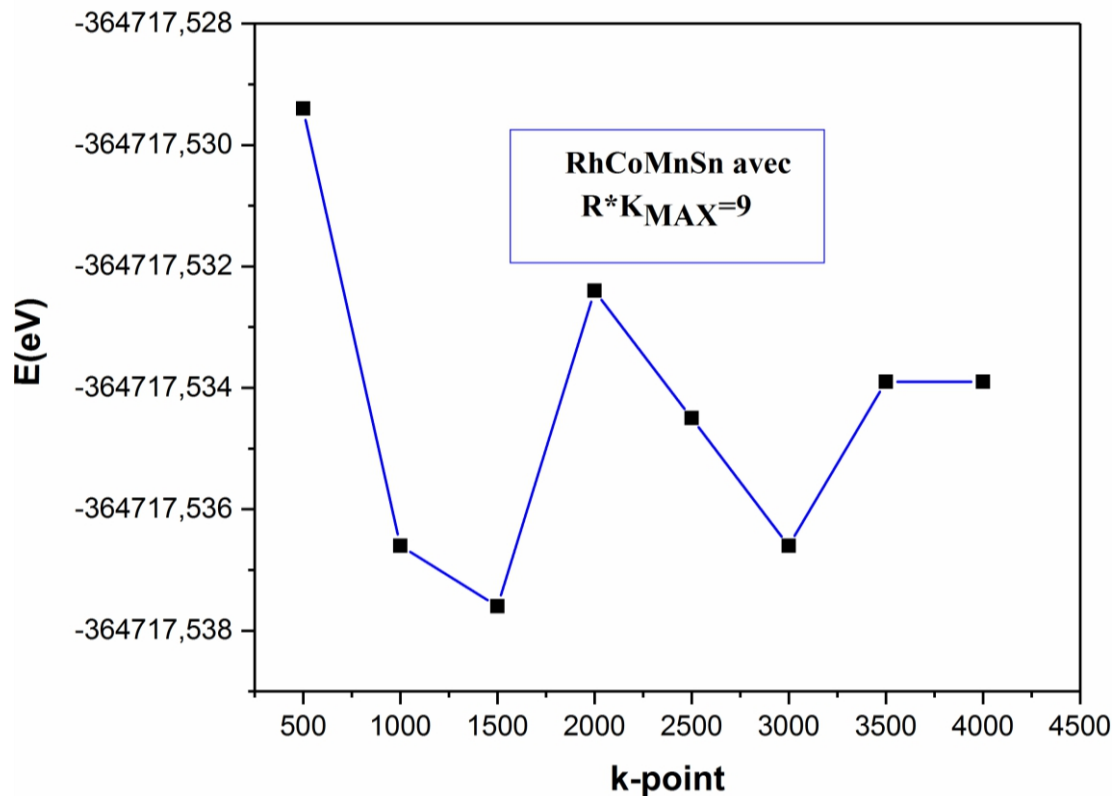


Figure III. 3 Convergence de l'énergie totale en fonction de k -point du RhCoMnSn avec $R^*k_{\max} = 9$.

D'après les résultats ci-dessus, le calcul de l'énergie totale demande une valeur de R^*k_{\max} importante. Pour assurer une bonne convergence on a choisi une valeur de $R^*k_{\max} = 9$. Pour le nombre des k -points l'énergie totale demande une densité de K -points relativement importante. Le calcul a été effectué avec un k -points=3500.

NOTE : on a pas traité tous les composants à cause du temps .

III.5 la stabilité structurale-chimique

Nos calculs pour les différentes propriétés de RhCoTMZ (TM=Cr, Mn et Z=Sn, Sb) sont effectués dans la structure cubique de type-LiMgPdSn avec le groupe d'espace $F4\bar{3}m$ (N° 216). La maille conventionnelle de notre composées compte seize atomes par maille : 4 atomes de Rh, 4 atomes de Co, 4 atomes de TM et 4 atomes de Z, les atomes Rh,Co,TM et Z occupent plusieurs sites atomiques (Y Type-I, Y Type-II et Y Type-III), ou ils sont bien présenté dans (§I.7). Expérimentalement, Vajihah Alijani et autres [3] ont trouvés que RhCoMnSb est un ferromagnétiques avec une structure de type Y. Nous avons varié l'énergie totale en fonction du volume de la maille dans chacun 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.4 et III.5).

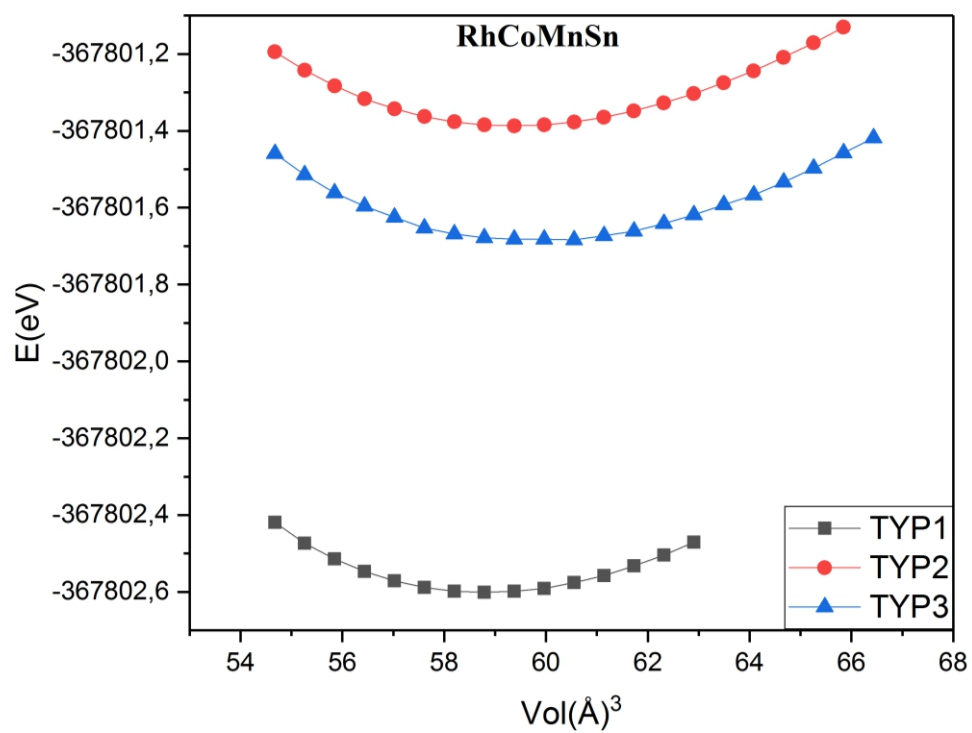


Figure III.4 Les énergies totales en fonction des volumes des trois Types (Types I, II et III) pour RhCoMnSn en utilisant l'approche GGA.

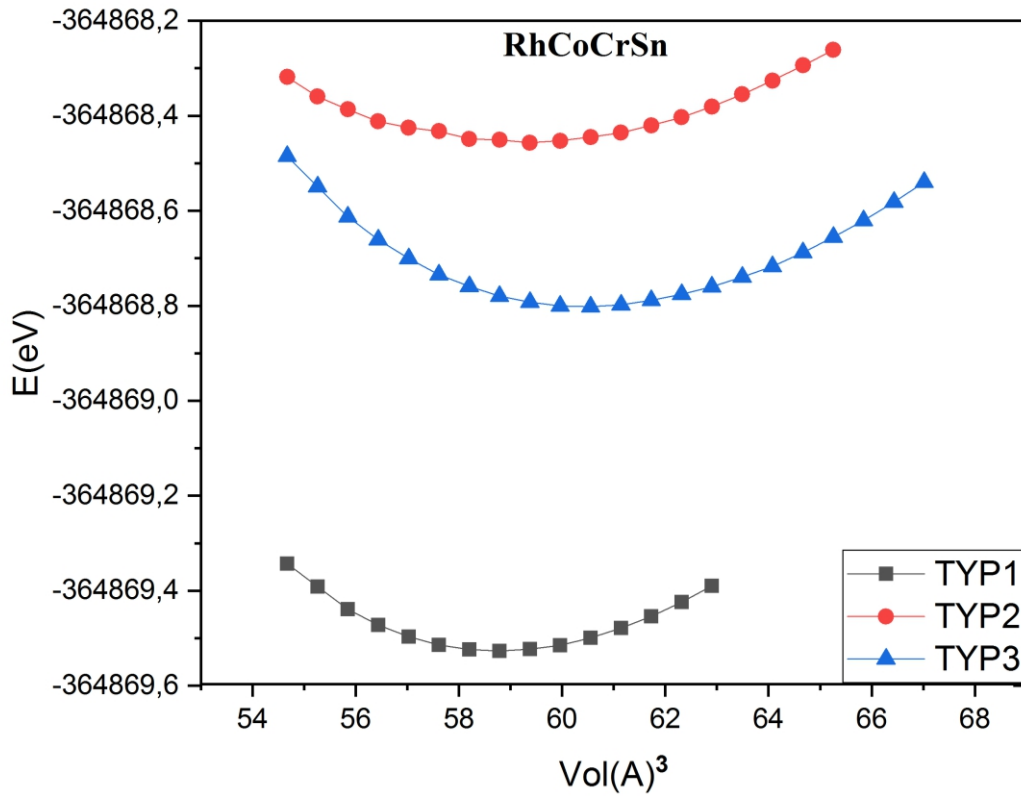


Figure III.5 Les énergies totales en fonction des volumes des trois Types (Types I, II et III) pour RhCoCrSn en utilisant l’approche GGA.

NOTE : revoir l’Annexe

Dans les résultats obtenus on remarque que dans les deux composés RhCoCrSn et RhCoMnSn, le type le plus stable c’est bien le Y Type I, calculer avec l’approche GGA. On peut vérifier la stabilité de ces composés RhCoTMZ (TM=Cr, Mn et Z=Sn ,Sb) dans la structure Y type-I à partir de l’énergie de cohésion et l’enthalpie de formation. L’énergie de cohésion d’un solide est l’énergie qu’il faut fournir pour le séparer en ses constituants a l’état libre. L’énergie de cohésion et donner par :

$$E_{coh} = E_{total}^{XX'YZ} - E_{atom}^X - E_{atom}^{X'} - E_{atom}^Y - E_{atom}^Z \tag{III.1}$$

Ou $E_{total}^{XX'YZ}$ se réfère à l’énergie totale du composé à l’équilibre et $E_{atom}^X, E_{atom}^{X'}, E_{atom}^Y, E_{atom}^Z$ 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. 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 et c’est bien notre cas dans tous les quatre composants (Tableau III.5).

L’enthalpie de formation et donner par :

$$\Delta H = E_{coh}^{XX'YZ} - E_{coh}^X - E_{coh}^{X'} - E_{coh}^Y - E_{coh}^Z \quad (III.2)$$

Les valeurs de l'énergie de cohésion et de l'enthalpie de formation calculées sont données dans le tableau III .5.

Tableau III.5 Energie de cohésion et de formation de nos composés RhCoTMZ (TM=Cr, Mn et Z=Sn, Sb) calculées par GGA.

	E_{coh} (ev)	ΔH (eV/mailles)
RhCoCrSb	-22.93	-0.43
RhCoCrSn	-22.47	-0.78
RhCoMnSb	-20.40	-1.16
RhCoMnSn	-20.13	-1.70

Nos résultats confirment la stabilité de ces composés dans la structure cubique, type-LiMgPdSn avec une occupation des sites atomiques Y type-I. On conclue aussi nos résultats pour les alliages RhCoTMZ, peuvent être synthétiser expérimentalement.

III.6 Propriétés magnétiques

III.6.1 Le moment magnétique

Dans ce qui suit, nous allons étudier le comportement magnétique pour les différents composés avec des différentes concentrations des électrons de valence. Le Tableau III.6 regroupe les résultats et les valeurs obtenues pour le moment magnétique total et local en (μ_B) à l'équilibre pour les alliages Rh CoCrSn, RhCoMnSn, RhCoMnSb et RhCoCrSb en utilisant les approches GGA, GGA-mbj, LSDA et LSDA-mbj. En plus, nous citons aussi des résultats obtenus par d'autres travaux. (**NOTE : on a utilisé le mode mbj pour les approches GGA et LSDA pour bien voir le gap**)

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 au atomes Co et TM 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 calculés par LSDA-mbj ou par GGA-mbj pour tous les composée est entier.

III.6.2 La règle de Slater-Pauling :

Généralement le moment magnétique dans les matériaux Ferromagnétiques Provient des éléments 3d. Selon les travaux de Slater et Pauling on constate une explication de ce phénomène sous forme une règle décrivant que le moment magnétique de ces éléments peut être estimé en fonction de leurs électrons de valence [10]. En plus l'hybridation des états d des éléments X et Y crée une dégénérescence des électrons liants t_{2g} (e_g) et anti-liants t_{1u} (e_{1u}) qui forme le gap dans la direction des spins minoritaires avec des états remplis dans la valence audessous de niveau de fermi avec le nombre total des électrons de valence Z_{tot} par maille primitive est la somme des électrons de valence de chaque atome contribuent dans les deux directions

$$z_{tot} = N_{\uparrow} + N_{\downarrow} \quad (III.2)$$

$$M_{tot} = N_{\uparrow} - N_{\downarrow} \equiv M_{tot} = Z_{tot} - 2N_{\downarrow} \quad (III.3)$$

Pour les alliages demi-Heusler, nous avons 9 électrons des états remplis des spins minoritaires, donc le moment magnétique total par maille primitive suit la règle :

$$M_{tot} = Z_{tot} - 18 (\mu_B) \quad (III.4)$$

Et pour les alliages rempli-Heusler, nous avons 12 électrons des états remplis des spins minoritaires, donc le moment magnétique total par maille primitive suit la règle :

$$M_{tot} = Z_{tot} - 24 (\mu_B) \quad (III.5)$$

Selon la règle de Slater-Pauling [8, 9] pour les composés Heusler demi-métallique, le moment magnétique pour RhCoCrSn doit être $4 \mu_B$, pour RhCoCrSb $5 \mu_B$, pour RhCoMnSn $5 \mu_B$; et pour RhCoMnSb $6 \mu_B$. les moments magnétiques calculés pour nos alliage dans la structures Y ordonnées sont en bon accord avec ces valeurs. Le moment magnétique déterminé expérimentalement pour CoRhMnSn s'écart de la valeur de Slater-Pauling. Le petit écart de 0.17 peut être attribué à inhomogénéités de l'échantillon.

Tableau III.6: Le Moments magnétiques en (μ_B) de RhCoCrSn obtenus par GGA, GGA-mbj, LSDA et LSDA-mbj.

		μ_{tot}	μ_{Rh}	μ_{Co}	μ_{TM}	μ_Z	$\mu_{interstitial}$
RhCoCrSn	GGA	4.02	0.27	1.07	2.62	-0.04	0.09
	GGA_mbj	4.00	0.19	1.54	2.43	-0.05	-0.10
	LSDA	3.99	0.34	1.04	2.49	-0.02	0.13
	LSDA_mbj	3.99	0.24	1.47	2.41	-0.05	-0.08
Rh ₂ CrSn	GGA	3.94	0.34	-	3.00	-0.01	-

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

		μ_{tot}	μ_{Rh}	μ_{Co}	μ_{TM}	μ_Z	$\mu_{interstitial}$
RhCoMnSn	GGA	5.02	0.36	1.2	3.49	-0.03	0.00
	GGA_mbj	5.08	0.24	1.56	3.58	-0.07	-0.23
	LSDA	5.08	0.25	1.54	3.59	-0.07	-0.23
	LSDA_mbj	5.04	0.27	1.49	3.54	-0.07	-0.20
	Exp.	4.83	-	-	-	-	-
Rh ₂ MnSn	GGA	4.79	0.43	-	3.78	-0.01	-

Tableau III.8: Le Moments magnétiques en (μ_B) de RhCoCrSb obtenus par GGA, GGA-mbj, LSDA et LSDA-mbj.

		μ_{tot}	μ_{Rh}	μ_{Co}	μ_{TM}	μ_Z	$\mu_{interstitial}$
RhCoCrSb	GGA	4.97	0.43	1.33	2.99	-0.00	0.21
	GGA_mbj	5.00	0.28	1.67	3.01	0.37	0.04
	LSDA	4.55	0.41	1.09	2.79	-0.02	0.24
	LSDA_mbj	5.00	0.37	1.58	2.99	0.01	0.06
	Exp.	-	-	-	-	-	-

Tableau III.9: Le Moments magnétiques en (μ_B) de RhCoMnSb obtenus par GGA, GGA-mbj, LSDA et LSDA-mbj.

		μ_{tot}	μ_{Rh}	μ_{Co}	μ_{TM}	μ_Z	$\mu_{interstitial}$
RhCoMnSb	GGA	5.97	0.60	1.49	3.69	0.03	0.14
	GGA_mbj	5.99	0.52	1.72	3.79	0.01	-0.05
	LSDA	5.20	0.45	1.13	3.44	0.01	0.14
	LSDA_mbj	5.99	0.57	1.71	3.72	0.02	-0.04
	Exp.	-	-	-	-	-	-

III.7 Propriétés électroniques

III.7.1 Structure de bande

Dans cette partie nous avons étudié la structure de bande électronique de nos matériaux présentés précédemment, en utilisant les paramètres des réseaux calculés (voir tableau III.5). Les figures

[III.6–III.9] représentent les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin pour les spins majoritaires et minoritaires avec l'approximation LSDA-mbj, afin de connaître la valeur et la nature du gap et savoir classifiés nos matériaux selon leurs comportements électroniques. On remarque que les caractéristiques générales des structures de bandes pour les quatre composés étudiés sont qualitativement semblables 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 les trois composés étudiés (RhCoCrSn, RhCoCrSb et RhCoMnSb) les structures de bandes pour spins majoritaires (up) ont révélé des comportements métallique sa cause de présence des interactions des états au niveau de Fermi E_F , alors que (down) présentent un comportement demi-métallique avec un gap de 0.719 eV, 0.690 eV et 0.855 eV autour de niveau de Fermi E_F , pour RhCoCrSn et RhCoCrSb et RhCoMnSb respectivement. L'alliage RhCoMnSn présente un comportement presque demi- métallique.

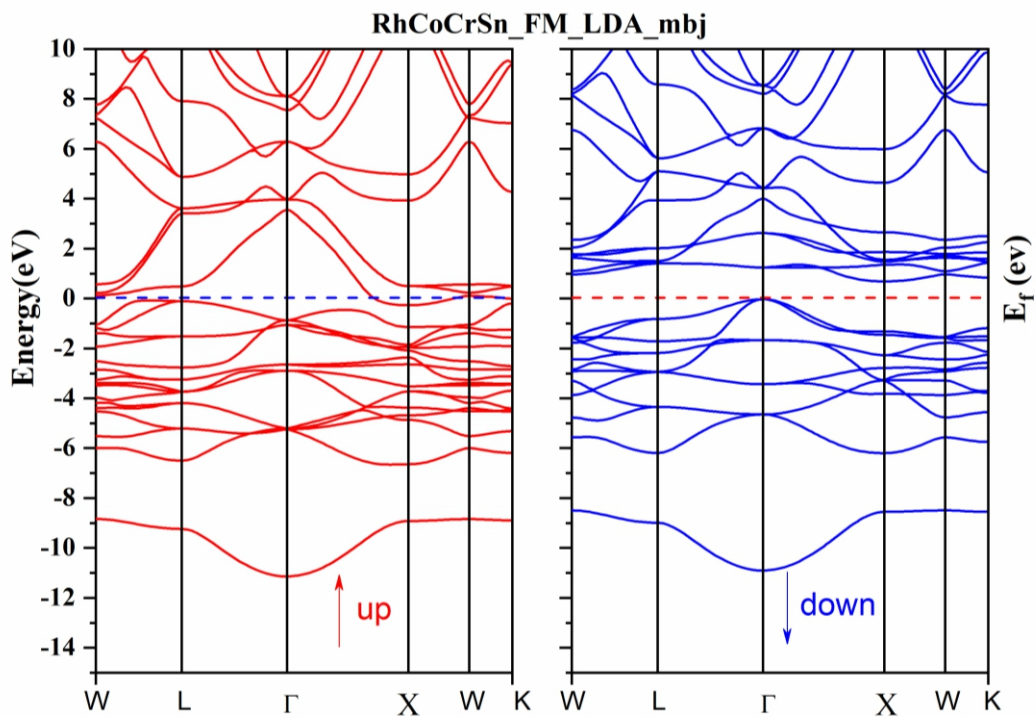


Figure III.6 : structure de bande de l'alliage quaternaire RhCoCrSn calculée par LDA-mbj.

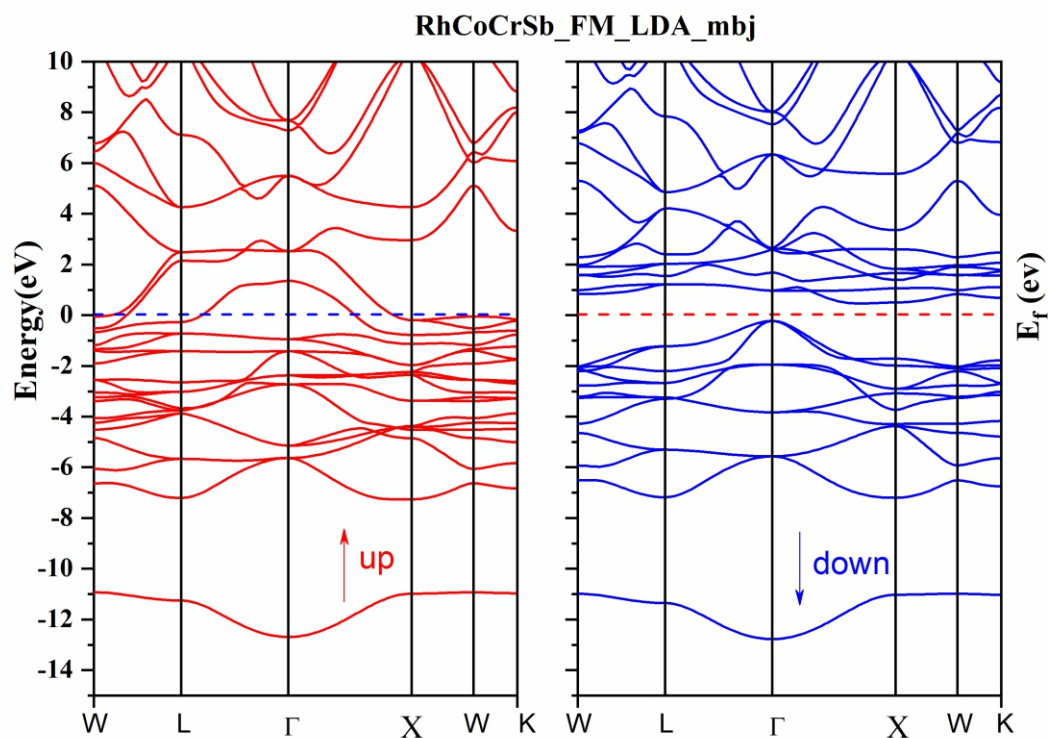


Figure III.7 : structure de bande de l'alliage quaternaire RhCoCrSb calculée par LDA-mbj.

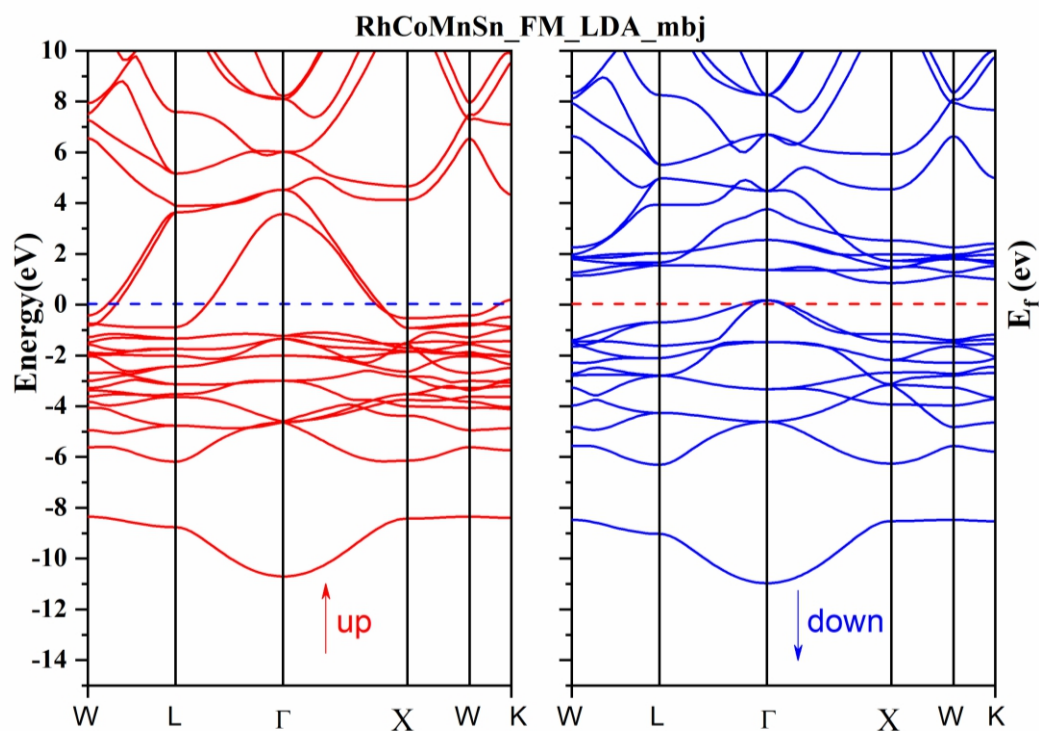


Figure III.8 Structure de bande de l'alliage quaternaire RhCoMnSn calculée par LDA-mbj.

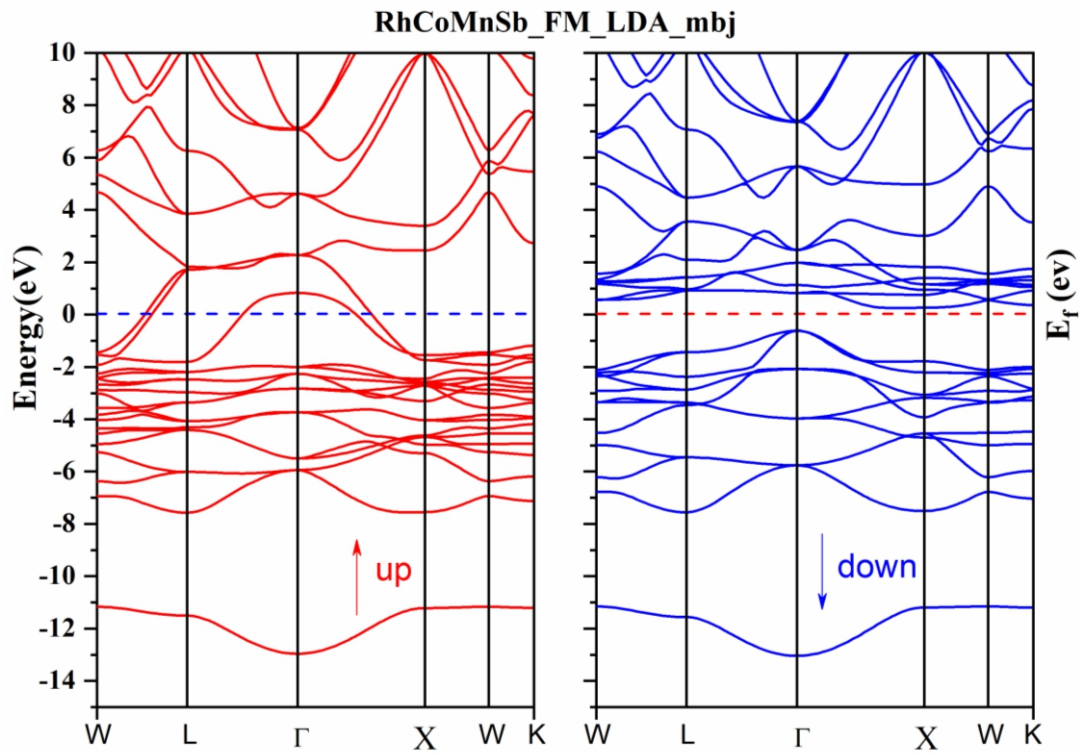


Figure III.9 Structure de bande de l'alliage quaternaire RhCoMnSb calculée par LDA-mbj.

III.7.2 Densité d'état (DOS)

Les densités d'états totales et partielles des spins majoritaires et des spins minoritaires de nos composés ferromagnétiques sont données respectivement dans les figures III.10-III.13. D'après ces figures, pour les atomes magnétiques Co, Mn et Cr 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 densité d'états autour de niveau de Fermi est dûe de l' états d de Rh, Cr et Mn. Une hybridation entre les états d des atomes Rh, Co et TM dans un intervalle d'énergie important pour les deux directions des spins. Tous les alliages présentent un gap d'énergie au niveau de Fermi sauf l'alliage RhCoMnSn qui présente un petite densité d'états au niveau de Fermi dans la direction des spins (dn).

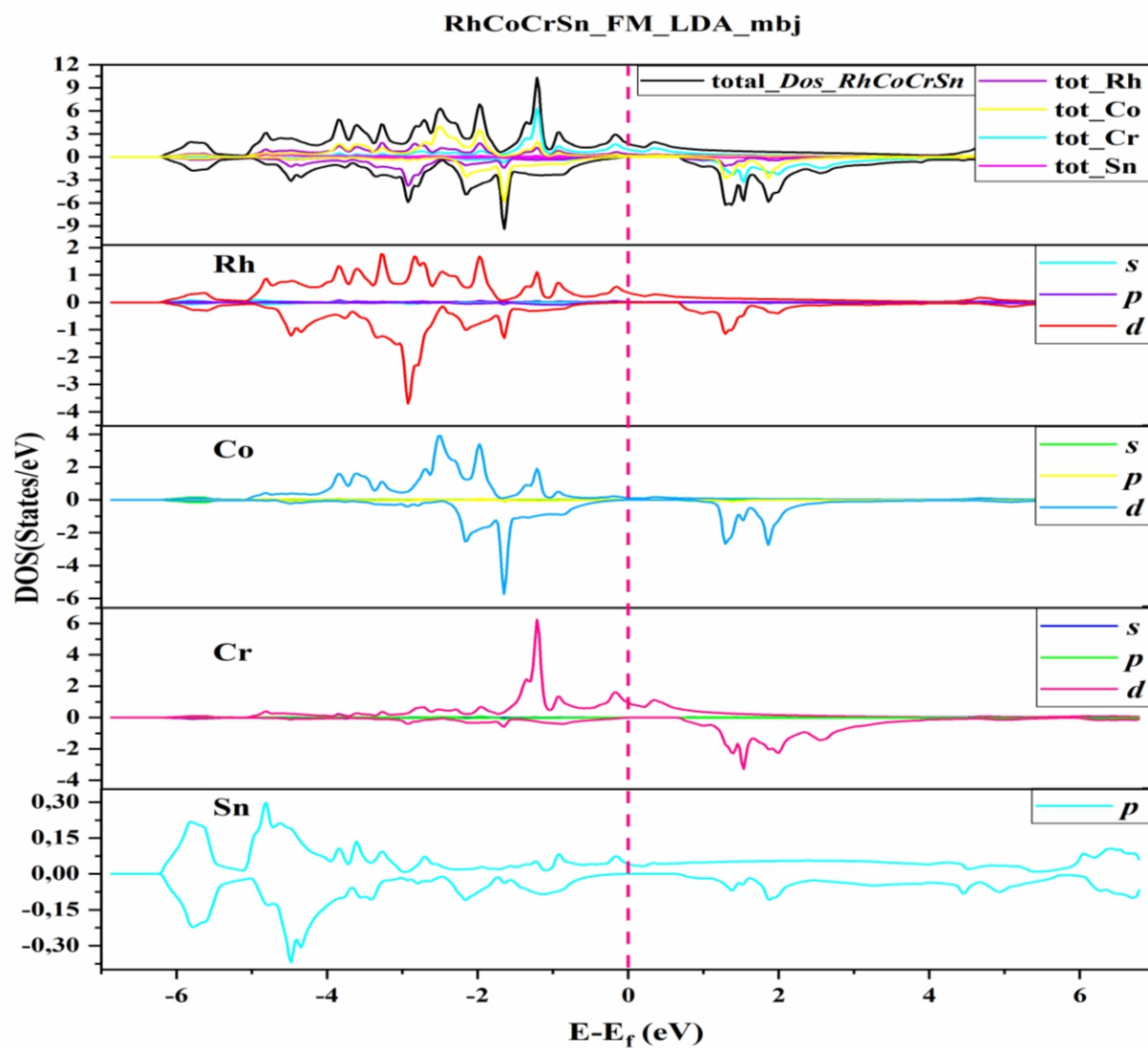


Figure III.10: la densité d'état du CoRhCrSn calculée par LDA-mbj

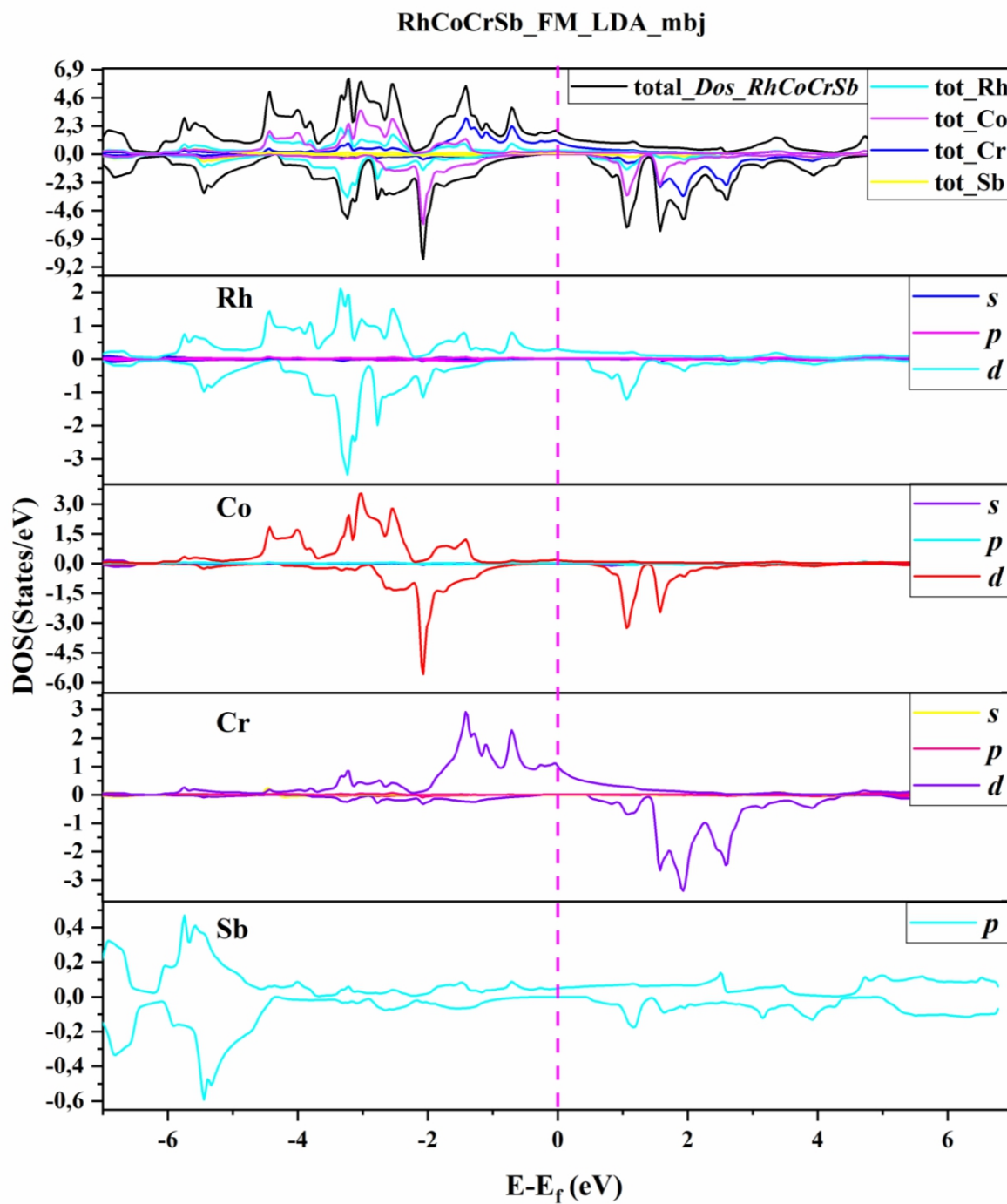


Figure III.11 la densité d'état du CoRhCrSb calculée par LDA-mbj

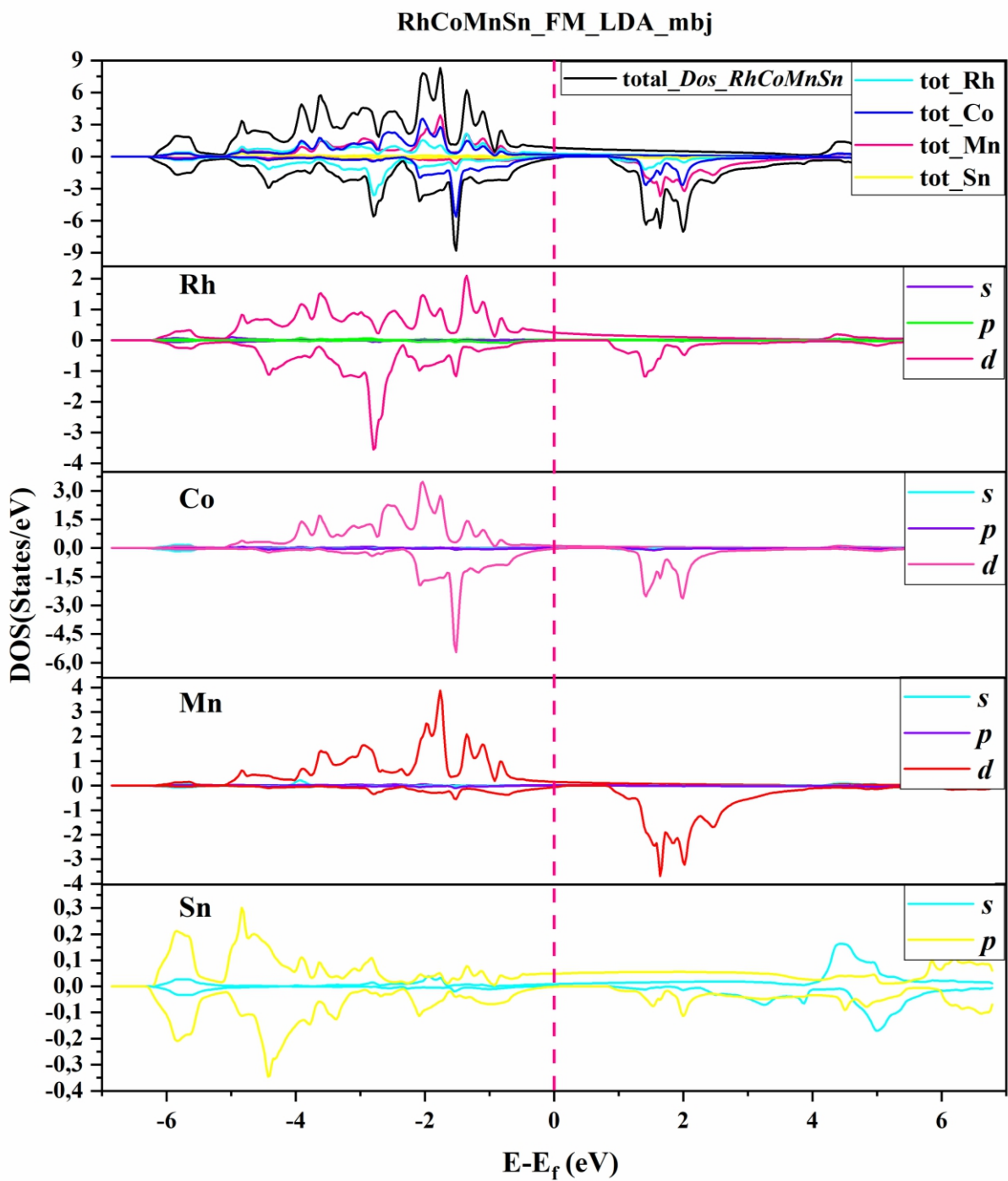


Figure III.12 la densité d'état du CoRhMnSn calculée par LDA-mbj

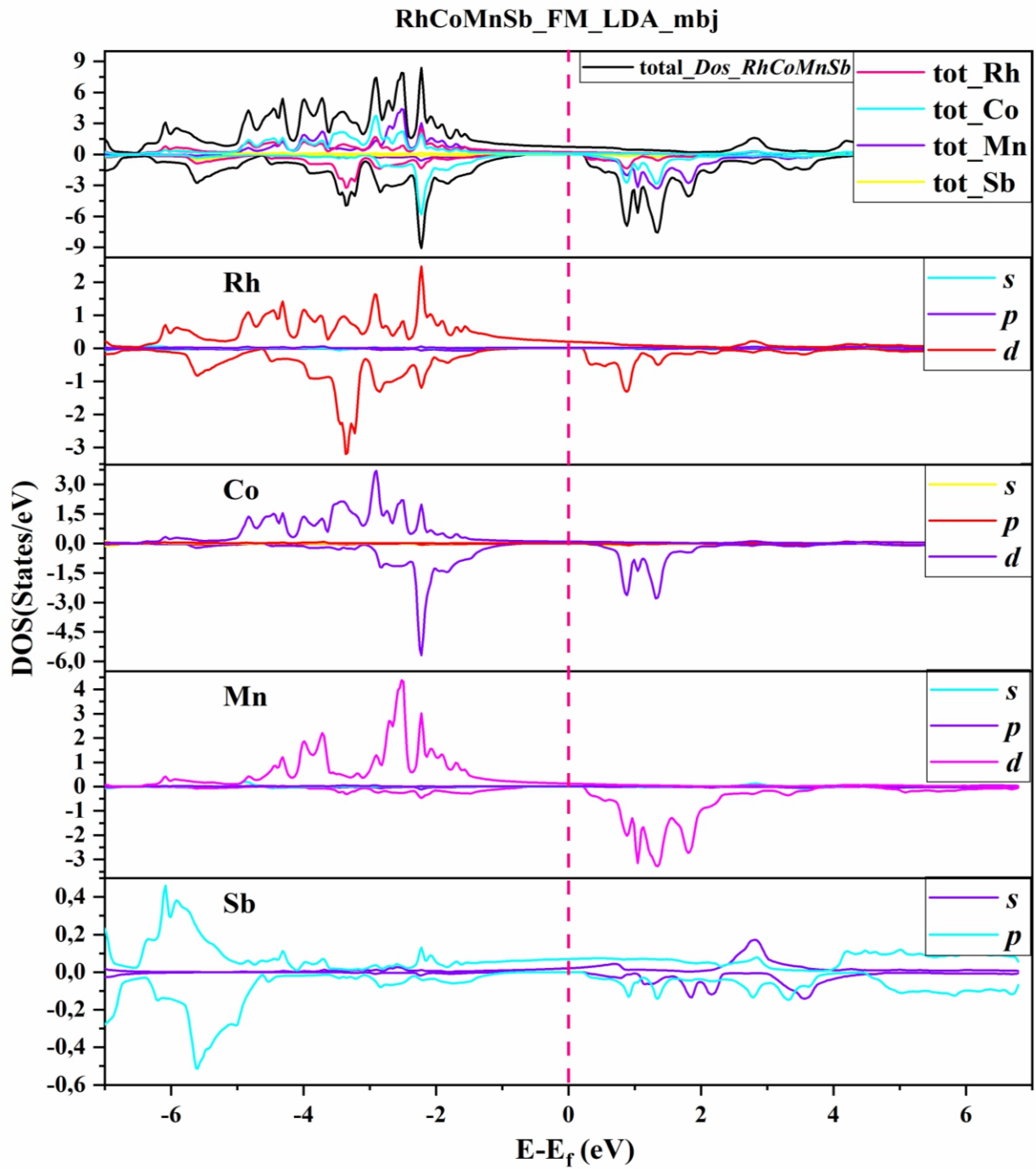


Figure III.13 la densité d'état du CoRhMnSb calculée par LDA-mbj

En utilisant LDA-mbj, la polarisation de spin P au niveau de Fermi E_F est 100%, pour les trois alliages RhCoCrSn, RhCoCrSb et RhCoMnSb. Pour RhCoMnSn la polarisation est 67%. On rappelle que la polarisation de spin d'un matériau est définie comme

$$P = \frac{N(up) - N(dn)}{N(up) + N(dn)} \quad (\text{III.5})$$

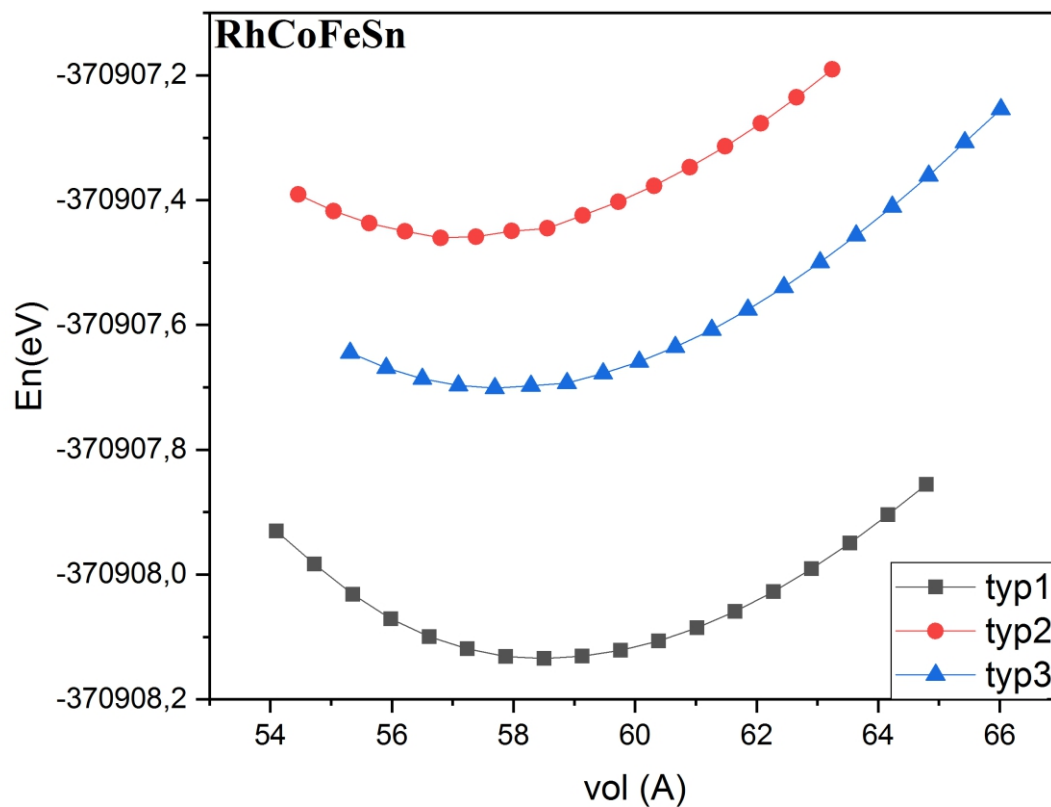
Ou $N(up)$, $N(dn)$ sont respectivement, les densités d'états des spins majoritaires et minoritaires au niveau de Fermi.

Conclusion générale

Dans ce travail, utilisant la méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2k, nous avons étudié les propriétés structurales, magnétiques et électroniques des alliages quaternaires RhCoTMZ (TM=Mn, Cr et Z= Sn, Sb). La structure Y type-I est la structure la plus stable pour les matériaux étudiés. Après l'étude de la stabilité chimique, les résultats montrent que tous nos matériaux sont stables, alors RhCoCrSn, RhCoCrSb et RhCoMnSb peuvent être synthétisé expérimentalement dans la structure Y type-I. Les propriétés structurales ont été calculées pour déterminer les paramètres structuraux de l'équilibre. Pour cette étude, nous avons utilisé les approximations LSDA, GGA, LSDA-mbj et GGA-mbj, ainsi de comparer nos résultats avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux. Les résultats ont montré un bon accord avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux. La valeur de moment magnétique total calculés par LSDA-mbj ou par GGA-mbj pour tous les composé est entier. En utilisant LDA-mbg, la polarisation de spin P au niveau de Fermi E_F est 100%, pour les trois alliages RhCoCrSn, RhCoCrSb et RhCoMnSb et 67% pour RhCoMnSn. La structure de bande électronique des alliages RhCoTMZ (TM=Mn,Cr et Z= Sn ,Sb) a aussi été étudié. L'approximation LSDA-mbj a été utilisée pour ces alliages un comportement métallique pour les spins majoritaire et un gap indirect pour les spins minoritaires, qui signifie la présence de la demi-métallicité . La valeur du gap est 0.719 eV, 0.690 eV et 0.855 eV pour RhCoCrSn, RhCoCrSb et RhCoMnSb respectivement. L'alliage RhCoMnSn présente un comportement métallique dans les deux directions de spin. Nous avons aussi calculé la densité d'état totale et partielle (DOS) pour tous les composés en utilisant LDA-mbj.

Annexe

Pour la stabilité de la structure de composé RhCoFeSn , le résultat sont comme suit :



c'est la même chose pour le type le plus stable, et l'expérimentale Vajihah Alijani et autres [3], aussi dit que le Type le plus stable dans le composant RhCoMnSb et bien le Type I.

Référance

- [1] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 30 p. 5390, 1944.
- [2] " HAFSI DJAOUHARE Etude Ab-initio des propriétés magnétiques des composés Heusler Rh_2TMSn (TM=Cr,Mn et Fe) " 2019.
- [3] V. Alijani, J. Winterlik, G. H. Fecher, S. S. Naghavi, S. Chadov, T. Gruhn, and C. Felser, "Quaternary Heusler compounds Co_2-xRh_xMnZ (Z= Ga, Sn, Sb): crystal structure, electronic structure, and magnetic properties," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 24, p. 046001, 2012.
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Vienna University of Technology, Austria, 2012.
- [5] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Physical Review Letters*, vol. 77, pp. 3865-3868, 1996.
- [6] S. Blügel and G. Bihlmayer, "Computational Nanoscience: Do It Yourself," *Forschungszentrum Jülich GmbH*, pp. 85-129, 2006.
- [7] 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.
- [8] J. C. Slater, "The ferromagnetism of nickel," *Physical Review*, vol. 49, p. 537, 1936.
- [9] L. Pauling, "The nature of the interatomic forces in metals," *Physical Review*, vol. 54, p. 899, 1938.
- [10] T. Graf, C. Felser, S.S. Parkin, *Progress in solid state chemistry*, 39 (2011) 1-50.

ملخص

في هذا العمل، قمنا بدراسة نظرية للخصائص البنيوية والمغناطيسية و الالكترونية للمركبات (Rh CoTMZ (TM=Cr , Mn et Z=Sn, Sb). 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 الكيميائي للمركبات الاربعة في التركيب البلوري التكعيبي للأنواع الثلاثة (Y Type I , Y Type II et Y Type III). قيم الشبكة، ومعاملات الضغط والعزوم المغناطيسية للنوع الأكثر استقراراً تم حسابها من خلال تقريب GGA وLDA. باستخدام مقرب LDA_mbj تم دراسة كثافة الحالة. من اجل معرفة قيمة وطبيعة الفجوة .

الكلمات المفتاحية: (Rh CoTMZ (TM=Cr , Mn et Z=Sn, Sb)، نظرية الكثافة الوظيفية، تقريب التدرج المعمم، تقريب الكثافة المحلية الارتباط الإلكتروني، طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطياً، Wien2k، الخواص المغناطيسية.

Résumé

Dans ce travail, nous avons présentés une étude théorique des propriétés structurales, magnétiques et électroniques des composés RhCoTMZ (TM=Cr, Mn et Z=Sb, Sn). 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 l'approximation du gradient généralisée (GGA), (GGA_mbj), (LDA) et (LDA_mbj). Nous avons commencé par étudier la stabilité chimique des quatre composés dans la phase cubique de type Y (Type I, Type II et Type III). Les paramètres de maille optimisés, les modules de compressibilité et les moments magnétiques pour le Type le plus stable, sont calculé par les deux approches GGA et LDA. Nous avons aussi calculé la structure de bande et la densité d'état, afin de connaître la valeur et la nature du gap et savoir les classifiés selon leurs comportements électroniques, utilisons l'approche LDA_mbj.

Mots clés : RhCoTMZ (TM=Cr, Mn et Z=Sb, Sn), DFT, GGA, LDA, FP-LAPW, Wien2k, propriétés magnétiques, propriétés électroniques.

Abstract

In this work, we have presented a theoretical study of structural and magnetic properties of Rh CoTMZ (TM = Cr, Mn and Z=Sn , Sb) 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 the generalized gradient approximation (GGA), (LDA), (GGA_mbj) and (LDA_mbj). First, we have studied the chemical stability of the four compounds in the cubic structure for the three types (I, II and III). The optimized lattice parameters, bulk moduli and magnetic moments for the most stable Type, are calculated by the two approaches GGA and LDA. We have also studied the band structure and the state density, in order to know the value and the nature of the gap and to know how to classify them according to their electronic behavior, using the LDA_mbj approach .

Key Words : Rh CoTMZ (TM = Cr, Mn and Z=Sn , Sb), DFT, GGA, LDA, FP-LAPW, Wien2k, magnetic properties.

