

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – TIARET



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Pour obtenir le diplôme de

Master II

Filière : Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Etudiante M^{elle} :

KADRI Sana

Thème :

**Contribution à l'étude théorique des propriétés
physiques des composés Semi-Heusler $XVSb$ ($X=Co, Rh$)**

Soutenu le : 28/06/2022

Devant le jury

Dr. A. AMMARI	Grade MCA	Président
Dr. D. SENOUCI	Grade MCB	Examineur
Dr. G. BENABDELLAH	Grade MCB	Encadreur

Année Universitaire 2021/2022

Remerciement

Je remercie

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui je voudrais témoigner toute ma reconnaissance.

Je tiens à remercier mes chers parents qui ont consacré leur vie pour mon bonheur, qui étaient mon support durant mes études.

Je tiens à témoigner à mon directeur de mémoire, **Dr.G. BENABDELLAH**, de toute ma gratitude et à lui exprimer mes profonds remerciements de m'avoir permis de profiter de son savoir et de ses conseils judicieux. Je le remercie infiniment pour son soutien, sa patience et son suivi permanent jusqu'à l'aboutissement de ce travail.

Un très grand merci aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux et pour avoir accepté d'être membres du jury de mémoire : monsieur **Dr. A. AMMARI**, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury, monsieur **Dr. D. SENOUCI** pour m'avoir fait l'honneur d'être examinateurs de ce jury aux fins d'évaluer et de juger mes travaux.

Enfin, je remercie toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail. Je n'oublie pas de remercier toutes mes amies pour leurs encouragements et l'aide.

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes chers parents.

A mes soeurs : Djawida et Hadil

A mon petit frère : Yusef

*A toute ma famille et surtout : Amal,
Fatima, Toulín et Sabrin*

A mes amies : Khaoula, Nour et Roufi

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

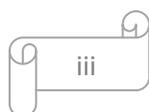
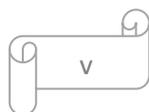


TABLE DES MATIERES

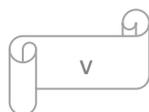
CHAPITRE I Généralités sur les alliages Heusler	7
I.1 Introduction	7
I.2 Alliages Heusler et semi-Heusler	7
I.2.1 Alliage Heusler.....	7
I.3 Les différentes formes de magnétisme	14
I.3.1 Diamagnétisme.....	15
I.3.2 Paramagnétisme	15
I.3.3 Ferromagnétisme.....	16
I.3.4 Antiferromagnétisme.....	16
I.4 Les Composés Heusler et le magnétisme	17
I.4.1 La règle de Slater Pauling	18
I.5 Matériaux magnétiques pour la spintronique	19
I.5.1 Définition de la spintronique.....	19
I.5.2 La magnétorésistance géante (GMR)	20
I.5.3 La magnétorésistance tunnel (TMR).....	21
I.6 Les applications	22
I.7 Les demi-métaux dans la spintronique	23
CHAPITRE II : Méthode de calcul	28
II.1 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	28
II.1.1 Introduction.....	28
II.1.2 L'équation de Schrödinger :	28
II.1.3 Approximation de Born-Oppenheimer :.....	29
II.1.4 Approximation de Hartree:.....	29
II.1.5 Approximation de Hartree-Fock :	30
II.1.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :.....	31
II.1.7 Les équations de Kohn- Sham :.....	33
II.1.8 La fonctionnelle d'échange-corrélation:	34
II.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	36
II.2.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW) :	36
II.2.2 Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) :.....	38
CHAPITRE III Résultats et discussions	44
III.1 Introduction :	44
III.2 Détails de calcul :	44



III.3 Propriétés structurales et élastiques.....	45
III.3.1 Structure cristalline	45
III.3.2 Paramètres structurales.....	47
III.3.3 Propriétés élastiques :.....	48
III.4 Propriétés électroniques et propriétés magnétiques.....	50
III.4.1 Structure de bandes électroniques	50
III.4.2 Densités d'états (DOS).....	52
III.4.3 Moment magnétique.....	53
Conclusion générale	57

LISTE DES FIGURES

Figure I-1: Les différentes combinaisons des éléments du tableau périodique.....	8
Figure I-2: Structure d'un alliage de Heusler.	8
Figure I-3: La maille élémentaire de la structure Heusler.....	9
Figure I-4: structures (régulière et inverse) des alliages Full-Heusler	10
Figure I-5: Tableau périodique des éléments.....	11
Figure I-6: Structure cristalline de l'alliage Half Heusler et de l'alliage full Heusler.	12
Figure I-7: (a) la structure Rocksalt, (b) la structure zinc blende	13
Figure I-8: Classification des matériaux magnétiques	14
Figure I-9: Paramagnétisme :	16
Figure I-10: Antiferromagnétisme:	17
Figure I-11: (a) Le moment magnétique des alliages Heusler	19
Figure I-12: Concept d'applications des composants spintroniques.....	20
Figure I-13: Représentation schématique des densités d'états	24
Figure I-14 : densité d'états : fonction de l'énergie	24
Figure II-1: Organigramme du cycle auto-cohérent destiné	34
Figure II-2: Répartition de la maille unitaire en sphères MT.....	36
Figure II-3: Organigramme des Programmes dans le logiciel WIEN2k.....	40
Figure III-1: la structure cristalline des semi-Heusler RhVSb	46
Figure III-2: La variation de l'énergie totale en fonction du volume	47
Figure III-3: Structure de bandes de CoVSb par la GGA+mBJ.	51
Figure III-4: Structure de bandes de RhVSb par la GGA+mBJ.	52
Figure III-5: La densité d'états totale de composés CoVSb et RhVSB.....	53
Figure III-6: La densité d'états partielle de composés CoVSb et RhVSb	53



LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1: Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure C1b	12
Tableau III-1: Les valeurs de R_{MT}^* K_{max} , K points, R_{MT} de Sb, V, Co et Rh.....	45
Tableau III-2: Positions atomiques des éléments Co(Rh), V et Sb	45
Tableau III-3: Paramètre de réseau a , le module de compression B, et sa dérivée B' e	48
Tableau III-4: Les constants élastiques (C11, C12, C44) en GPa.,	50
Tableau III-5: Valeurs des gaps énergétiques de composé XVSb	51
Tableau III-6: moment magnétique total et par atome	54

NOMENCLATURE

ρ	Résistivité des semi-conducteurs
a	Distance interatomique
N	Nombre d'atomes
k	Vecteur d'onde
H	L'opérateur de l'Hamiltonien
Ψ	La fonction d'onde
E	L'énergie de l'état fondamental
T_e	Energie cinétique des électrons
T_n	Energie cinétique des noyaux
V_{nn}	Energie potentielle d'interaction entre les noyaux
V_{ne}	Energie potentielle d'attraction noyaux-électrons
V_{ee}	Energie potentielle de répulsion entre les électrons
V_{eff}	Potentiel extérieur effectif
V_{XC}	Potentiel d'échange et corrélation
FHK	Fonctionnelle de Hohenberg et Kohn

TABLE DES ABRIVIATIONS

DRX	Diffraction des rayons X	X-ray diffractions
zb	Zinc blende	Zinc blende
E_g	Energie de gap	Gap energie
a	Paramètre de maille	Lattice parameter
m	Le moment magnétique.	Magnetic moment
P	Polarisation	polarization
E_f	Niveau de Fermi	Fermi level
B	Module de compressibilité	Bulk modulus
GMR	La Magnéto-résistance Géante	Giant Magneto Resistance
TMR	La Magnéto-résistance Tunnel	Tunnel Magneto Résistance
VB	bande de valence	Valence Band
CB	bande de conduction	Conduction Band
DFT	Théorie fonctionnelle de la densité	Functional theory of density
LDA	Approximation de densité locale	Local density approximation
GGA	Approximation de gradient généralisée	Generalized gradient approximation
mBJ	Potentiel de Becke et Johnson modifié	modified Becke Johnson Potential
E_{xc}	Energie d'échange-corrélation	Exchange-Correlation energy
LSDA	Local Density Approximation implémentée par Perdew et Wang	
FA-LAPW	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total	
APW	Ondes Planes Augmentées	Augmented Plane Waves
MT	Muffin-Tin	
DOS	Densité d'états	Density of States
TDOS/PDOS	Densité d'états totale / partielle	Total / Partial density of states

**INTRODUCTION
GENERALE**

INTRODUCTION GENERALE

L'amélioration des conditions de la vie de l'humanité est directement liée au développement de la science des matériaux qui joue un rôle très important pour fabriquer des outils à haut technologie. La science des matériaux nous permet actuellement de prédire des nouveaux matériaux avec des propriétés physiques convenables en se basant sur la combinaison de deux matériaux différents qui ne présente pas toujours une combinaison de leurs propriétés mais donne plutôt naissance à des caractéristiques nouvelles propres à l'alliage. Cet axe de recherche a donné la naissance à la science et du génie des matériaux qui sont devenus une branche aussi importante de la chimie, la physique et la métallurgie.

Un autre axe de recherche qui a été extensivement étudié depuis la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988 [1,2]: c'est l'électronique de spin ou la spintronique qui est actuellement devenue incontournable dans le domaine du stockage de l'information. Il est important de revenir sur cette découverte qui associe le contrôle du courant de spin et du courant de charge. Elle exploite la propriété quantique de spin des électrons, est la manipulation de l'orientation de l'aimantation dans des dispositifs par une excitation externe comme l'application d'un champ magnétique, cette influence d'abord suggérée par Motte en 1936 [3], ensuite, elle a été démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60. Le domaine de la spintronique a connu un développement important et soutenu où plusieurs autres effets, tels que la magnétorésistance tunnel (TMR) [4].

Aujourd'hui, l'application de la spintronique la plus utilisée industriellement est ce que l'on appelle la vanne de spin, en prenant quelques applications principales: Les disques durs, des capteurs très sensibles, MRAM (Magnetic Random Access Memory) et les composants radiofréquence. En effet, la spintronique se prête à réaliser des circuits résonnants se comportant comme une antenne. L'une des applications électroniques de spin est l'utilisation des semi-métaux. Une des principales propriétés de ces matériaux est la « semi-métallicité », c'est-à-dire, les électrons de conduction qui sont 100% polarisés en spin en raison d'un écart au niveau de Fermi. Ce phénomène a stimulé un grand intérêt dans le développement des matériaux qui possèdent cette propriété, une nouvelle classe a été prédite appelée les semi-métaux ferromagnétiques, comme les alliages de Heusler demi

métalliques qu'ils sont très utile pour de nombreuses applications dans le domaine de jonctions tunnel magnétiques, magnétorésistance, et la magnétorésistance géante.

Les alliages de Heusler sont classés dans un groupe spécial de composés intermétalliques, ils sont nommés selon le nom de chercheur Friedrich Heusler, qui en 1903 a rapporté que l'alliage Cu_2MnAl était un matériau ferromagnétique alors que ses constituants élémentaires n'étaient pas ferromagnétiques [5,6]. Ce matériau remarquable et ses parents, y compris une de plus de 1000 composés, sont maintenant connus comme composés de Heusler. Après ces interprétations de la structure cristalline de ces matériaux, de nombreuses études ont été concentrées sur les Heuslers en montrant que ces alliages sont généralement des composés ternaires qui se comportent comme des demi-métaux, des semi-conducteurs et de supraconducteurs [7].

Les alliages de Heusler peuvent être classés en deux grandes classes selon leur formule chimique: les alliages Heusler complets « Full-Heusler » avec une formule X_2YZ ou X et Y sont des métaux de transitions, et Z est un élément appartenant aux colonnes (III, IV et V) du tableau périodique se cristallisent dans des structures cubiques de type L2_1 [8, 9] et les semi-Heusler « Half-Heusler » avec une formule générale XYZ se cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique C1_b [10].

Dans ce travail de mémoire, nous avons intéressé d'étudier les propriétés structurale, mécanique, magnétique et électronique de l'alliages semi Heusler XVSb ou (X=Co, Rh) en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT par un raisonnement à travers la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) et l'approximation du gradient généralisé (GGA), pour l'objectif d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés. Nous notons que les méthodes *ab initio* via la DFT [11] sont devenues parmi les méthodes les différentes étudiés de cet alliage.

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

- Le premier (I) présente des Généralités sur les alliages Heusler et semi-Heusler avec leurs applications les plus connues.
- Dans deuxième (II) vous présentons avec détail du l'ensemble des fondements de la DFT, les théorèmes de Hohenberg et Kohn, les équations de Kohn et Sham qui donnent une nouvelle forme de l'équation de Schrödinger, le calcul de l'énergie d'échange corrélation ces différentes approximations telles que la GGA et le

principe de la méthode d'onde plane améliorée (FP-LAPW) appliquée dans le code Wien2k.

- Le troisième chapitre (III) nous étudions les propriétés structurales, électroniques, et élastiques de composés semi-Heusler $XVSb$ ($X=Co, Rh$).
- Finalement, notre travail est achevé par une conclusion.

Références:

- [1] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, Phys. Rev. Lett 61, 2472 (1988).
- [2] G. Binash, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, Phys. Rev. B 39, 4828 (1989).
- [3] K. Larbi, Thèse de doctorat de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (2011).
- [4] Y. Sakuraba, M. Hattori, M. Oogane, Y. Ando, H. Kato, A. Sakuma, T. Miyazaki, H.Kubota, Appl. Phys. Lett. 88 ,192508 (2006).
- [5] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt. Verh DPG; 5: 220-3(1903)
- [6] F. Heusler. Verh DPG; 5: 219 (1903)
- [7] H. Tuzcuoglu , « Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de Co_2FeAl », Laboratoire des sciences des procédés et des matériaux (LSPM) Université Paris Nord-Paris XIII ,Thèse (2014).
- [8] F. Heusler,W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [9] O. Heusler, Ann. Phys. 19, 155 (1934).
- [10] H. ABBASSA, « Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler », Université de Mostaganem, Thèse (2015).
- [11] p. Hohenberg and W. Kohn, phys.Rev.B, 136,864 (1964)

CHAPITRE I :
Généralités sur les
alliages Heusler

CHAPITRE I Généralités sur les alliages Heusler

I.1 Introduction

Un alliage est un matériau composé de plusieurs composantes chimiques, le changement de taux de la concentration ou bien l'arrangement spatial d'une composante offre la possibilité de changer quelques propriétés mécaniques et électroniques, donc prédire de nouveaux matériaux. Pendant la dernière décennie, les alliages Heusler ont suscité l'attention des chercheurs de la physique de matériaux à cause de leurs propriétés électroniques et magnétiques. Entendons par le terme magnétisme l'ensemble des phénomènes qui se produisent au cœur et autour de matériaux aimantés quel que soit le type d'aimantation, naturelle ou le résultat d'un champ d'induction (électrique ou magnétique). Les applications du magnétisme sont nombreuses, comme au domaine de l'informatique, à la médecine en passant par la physique des particules [1].

Par convention, le magnétisme est un phénomène quantique dont les effets s'observent à l'échelle macroscopique. C'est une propriété générale de la matière, mais elle ne se manifeste plus fort que dans certains matériaux qui s'appellent matériaux magnétiques. Les responsables de ce phénomène sont les spins des électrons et, dans une faible mesure, leurs moments magnétiques orbitaux [2].

I.2 Alliages Heusler et semi-Heusler

I.2.1 Alliage Heusler

Les alliages d'Heusler ont souvent été compris comme alliages intermétalliques, bien que la description comme un composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur caractéristique d'ordre atomique.

Les alliages Heusler sont classés en deux familles en fonction de leur composition chimique. La première famille est la famille des full-Heusler avec une stœchiométrie de type 02:01:01. Les alliages appartenant à cette famille ont une formule chimique de la forme X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition (comme Mn, Fe, Co, ..) et Z un élément léger (comme Al, Si, Ga, ..). La deuxième famille est la famille des semi-Heusler (Half-Heusler) avec une stœchiométrie de type 01:01:01. Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ. La **figure I.1** montre les combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces deux familles.

H																	He				
Li	Be	Composés Heusler X_2YZ														B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra																				

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figure I-1: Les différentes combinaisons des éléments du tableau périodique (alliages Heusler) [3].

Généralement les métaux de transition sont X et Y, et l'élément du groupe III, IV, V dans le tableau périodique représente Z. Rarement l'élément Y est remplacé par un élément des terres rares ou par un métal alcalinoterreux [4]. Par exemple Co_2MnSi , Fe_2VAl [4,5]. Nous avons quelques exceptions où l'ordre peut être changé et dans lesquelles l'ordre est choisi par l'emplacement de l'élément le plus électropositif, par exemple $LiCu_2Sb$ et YPd_2Sb [6]. Ici, l'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature l'union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA).

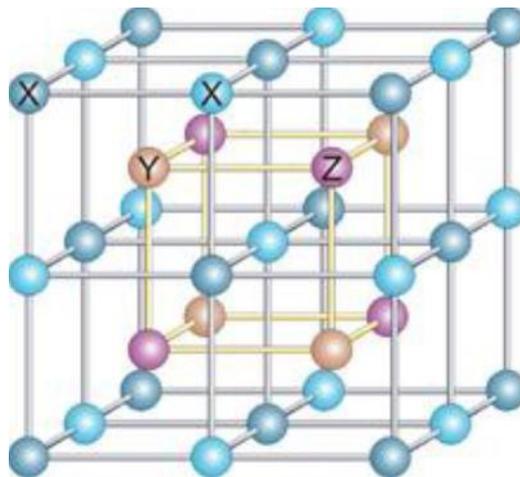


Figure I-2: Structure d'un alliage de Heusler. Dans le cas d'une formule générale X_2YZ (par exemple Co_2MnSi), tous les sites sont occupés (structure $L2_1$). Dans le cas d'un alliage dit « semi-Heusler » de formule générale XYZ , un des sous-réseaux cubiques à faces centrées est inoccupé (structure $C1_b$) [7].

I.2.1.1 Structure cristalline

Les propriétés des composés Heusler sont fortement dépendantes de l'ordre atomique. Les calculs de la structure de bande montrent que de petites quantités de désordre au sein de la distribution des atomes sur les sites du réseau provoquent des changements notables dans leur structure électronique, et donc aussi dans leurs propriétés magnétiques et de transport [8,9]. Par conséquent, une analyse minutieuse de leur structure cristalline est essentielle pour comprendre la relation structure-propriété des composés Heusler.

L'alliages Heusler ou full-Heusler de type X_2YZ qui cristallisent dans le groupe d'espace cubique $Fm\bar{3}m$ (groupe d'espace N° 225) avec Cu_2MnAl (type $L2_1$) comme prototype [10,11, 12]. Les atomes X occupent la position 8c ($1/4, 1/4, 1/4$), les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions 4a ($0, 0, 0$) et 4b ($1/2, 1/2, 1/2$), respectivement. Cette structure se compose de quatre sous-réseaux *cfc* interpénétrés, deux sont occupés par l'atome X. Une structure de type rock salt est formée par les éléments les moins et les plus électropositifs (atomes Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments ont des coordonnées octaédriques. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome X. Cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende. Un schéma des mailles d'un Full-Heusler (alliage Heusler) et d'un Half-Heusler (semi-heusler) sont montrées sur la [figure 1.3](#).

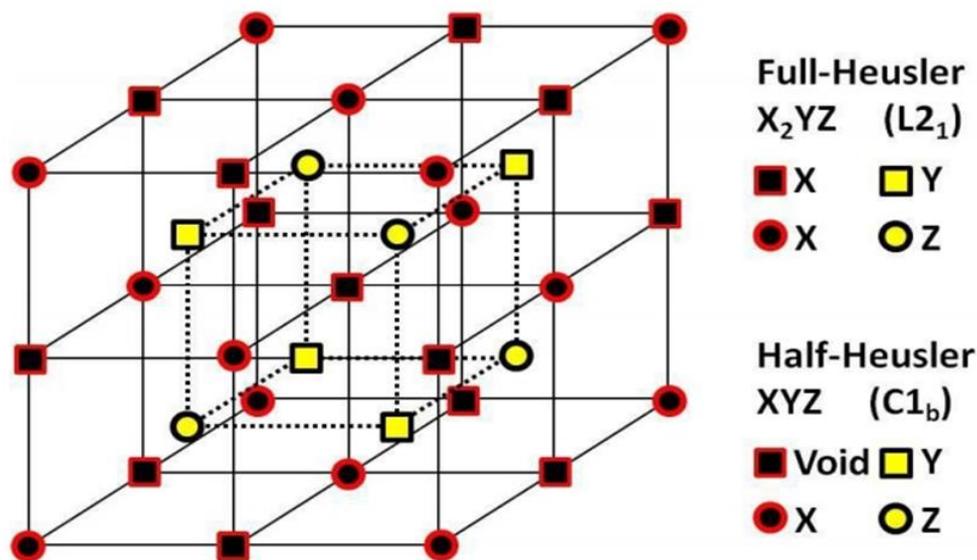


Figure I-3: La maille élémentaire de la structure Heusler

En plus de la structure décrite ci-dessus, il existe un autre type structure qu'on dénomme structure Heusler inverse, elle est observée si le numéro atomique de Y est plus élevé que celui de X de la même période ($Z(Y) > Z(X)$), mais elle peut être aussi observées dans les alliages des métaux de transition de différentes périodes [13]. De même on peut distinguer entre les alliages Heusler inverses et les alliages Heusler directs par la formule $(XY) X'Z$. Cette structure Heusler inverse est souvent observée pour les matériaux à base de Mn avec $Z(Y) > Z(Mn)$ comme illustré dans la **figure I.4**. Un exemple qui a été bien étudié est le Mn_2CoSn ou $(Mn Co) Mn Sn$ [14,15].

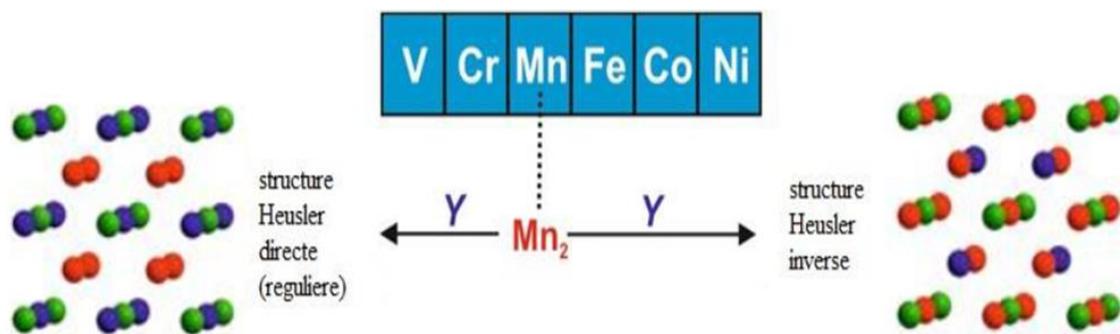


Figure I-4: structures (régulière et inverse) des alliages Full-Heusler

I.2.2. Alliage Semi-Heusler

Les semi-Heusler ont un intérêt particulier d'abord à cause de leurs propriétés magnétiques et thermoélectriques à haute température. En effet, quand elles contiennent 18 électrons de valence ce sont des semi-conducteurs souvent à faible gap, comme exemple, les matériaux : $XRuSb$: ($X=V, Nb, Ta$). ($VRuSb, NbRuSb$ et $TaRuSb$)

La composition chimique de la forme XYZ concerne les alliages semi-Heusler qui peuvent être considérés en tant que composés formés de deux parties différentes, l'une est appelée covalente et l'autre ionique. Les atomes X et Y possèdent un caractère cationique différent, par contre Z est compris comme l'équivalent anionique [16]. La nomenclature dans la littérature varie beaucoup, allant de trier les éléments par ordre alphabétique, selon leur électronégativité ou d'une façon aléatoire, et donc, toutes les trois permutations possibles peuvent être trouvées. L'élément le plus électropositif est placé au début de la formule. Il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares. L'élément le plus électronégatif se trouve à la fin et c'est un élément d'un

groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple, LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn [17-18].

Il doit être noté que le choix de position atomique pour les éléments X, Y et Z ne peut pas être directement dérivé de cette nomenclature et on doit faire attention dans ce choix parce que souvent les mauvaises positions utilisées dans les modèles théoriques mènent à des résultats faux, parmi les nombreuses propriétés de ces matériaux, la demi-métallicité est l'une des principales raisons de l'intérêt de nombreux groupes de recherches à ces matériaux.

Les composés demi-métalliques présentent une forte polarisation en spin et un faible amortissement magnétique. La demi-métallicité a été prédite par de Groot et al, en 1983 pour les Semi-Heusler [19], et en particulier pour le composé NiMnSb dans la structure $C1_b$. L'élément le plus électronégatif se trouve à la fin (figure I.5), par exemple, VRuSb ; NbRuSb ; TaRuSb [18].

XYZ Alliages Semi-Heusler

H 2,2																	He
Li 1,0	Be 1,6											B 2,0	C 2,55	N 3,05	O 3,45	F 4,0	Ne
Na 0,95	Mg 1,3											Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,15	Ar
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,35	Ti 1,55	V 1,65	Cr 1,65	Mn 1,55	Fe 1,85	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 1,9	Zn 1,65	Ga 1,8	Ge 2,0	As 2,2	Se 2,55	Br 2,95	Kr
Rb 0,8	Sr 0,95	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,3	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,9	Sb 2,0	Te 2,1	I 2,6	Xe
Cs 0,7	Ba 0,9	La 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,3	Au 2,5	Hg 2,0	Tl 1,8	Pb 2,0	Bi 2,0	Po 2,0	At 2,2	Rn
Fr 0,7	Ra 0,9	Ac 1,1															

Figure I-5: Tableau périodique des éléments. Les composés VRuSb, NbRuSb et TaRuSb sont formés par la combinaison des différents éléments selon le schéma des couleurs [20].

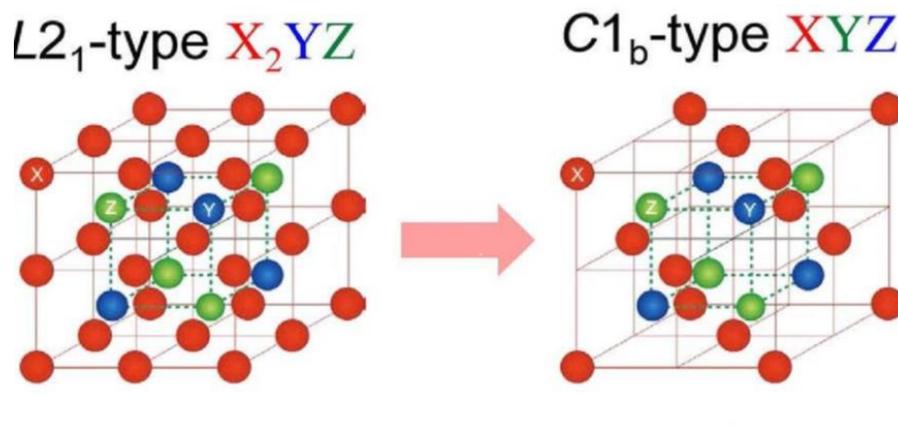


Figure I-6: Structure cristalline de l'alliage Half Heusler XYZ (a) et de l'alliage full Heusler X₂YZ (b).

I.2.1.2 Structure cristalline

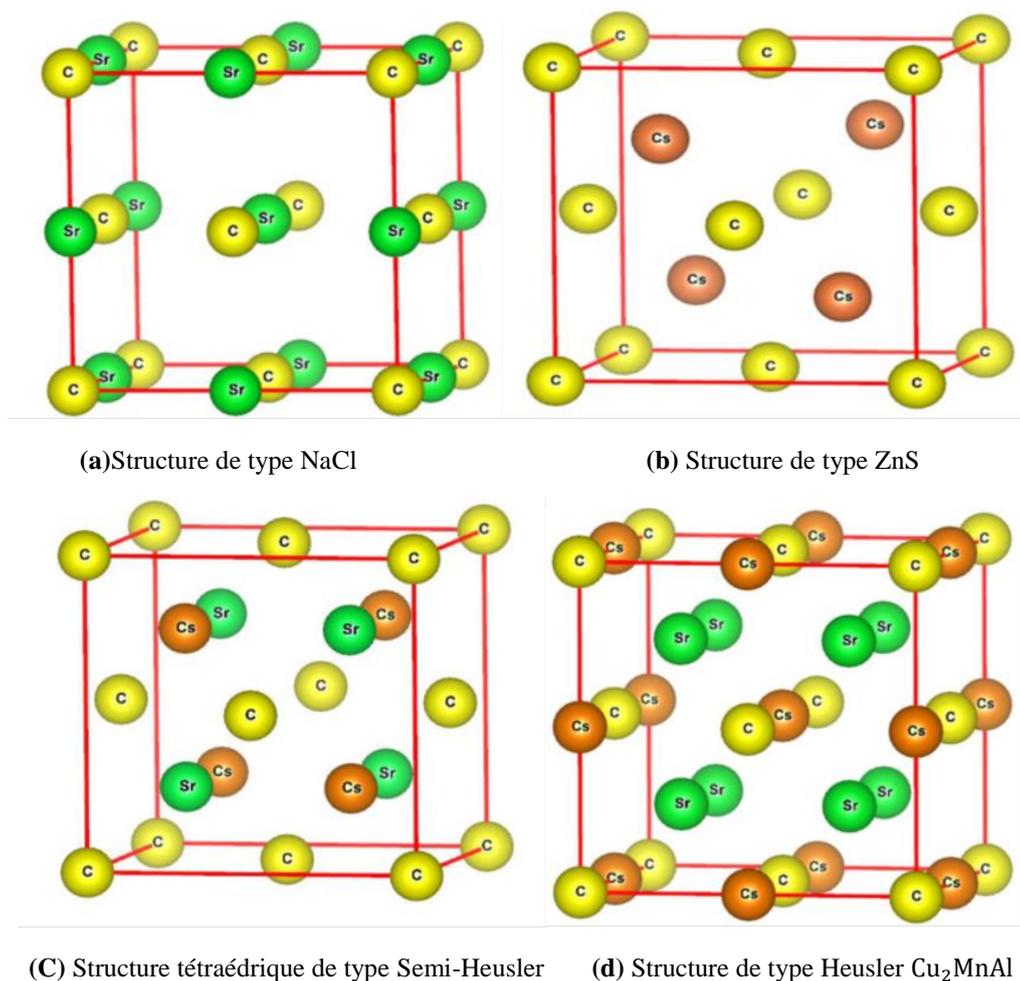
Les alliages semi-Heusler ont la formule générale XYZ et cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe spatial numéro 216, $F\bar{4}3m$, $C1_b$) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau (**figure I.6**). Ce type de structure semi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [21]. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure telle que résumés dans le **tableau I.1**.

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

Tableau I-1: Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type $C1_b$.

La structure semi-Heusler peut être considérée comme un sous-réseau ZnS (positions de Wyckoff 4a et 4c) dans lequel les sites octaédriques (4b) sont occupés. Cette description met l'accent sur l'interaction de liaison covalente entre deux des éléments contenus et qui définit les propriétés électroniques du matériau. Une autre construction du sous réseau de type NaCl est possible par les atomes des sites 4a et 4b, à savoir leur interaction a un fort caractère ionique. L'ordre spécifique des atomes dépend beaucoup de

la nature chimique des éléments. En règle générale, l'ordre atomique selon les deux types I et II (voir le [tableau I.1](#)) est fréquent. Par exemple dans le composé CCsSr , les atomes Cs et C forment un sous réseau covalent de type ZnS, tandis que Sr et C construisent une maille de type NaCl ([figure-I.7](#)). Dans le cas de composé XCsSr ($X=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) est un exemple parmi d'autre qui représente l'arrangement atomique de l'alliage Semi-Heusler [22]. Ici, le Césium avec l'élément X le plus anionique forment le sous réseau ZnS, et le Sr électropositif et X électro-négatif occupent le sous-réseau ionique de type NaCl.



(a) Structure de type NaCl

(b) Structure de type ZnS

(c) Structure tétraédrique de type Semi-Heusler

(d) Structure de type Heusler Cu_2MnAl

Figure I-7: (a) la structure Rocksalt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure Semi-Heusler (c) et avec la structure Full Heusler (d).

Souvent, la structure $C1_b$ est détaillée par le prototype MgAgAs, mais la plupart des alliages semi-Heusler n'ont pas de coïncidence avec ce prototype, la majorité des alliages semi-Heusler contiennent deux éléments de transition, qui sont souvent cités dans la littérature par le prototype MgAgAs . Il faut préciser que ce matériau MgAgAs cristallise en effet avec un ordre atomique autre que la plupart des autres composés demi-Heusler, de ce fait, une situation exceptionnelle se présente dans le prototype lui-même dont MgCuSb est l'exemple [23].

I.3 Les différentes formes de magnétisme

Le terme de magnétisme désigne l'ensemble de phénomènes que présentent les matériaux attirés ou repoussés à l'action d'un champ magnétique extérieur. Le magnétisme est une propriété générale de la matière, mais elle ne se manifeste plus fort que dans certains matériaux appelés matériaux magnétiques. Les responsables de ce phénomène sont les spins des électrons et, dans une faible mesure, leurs moments magnétiques orbitaux.

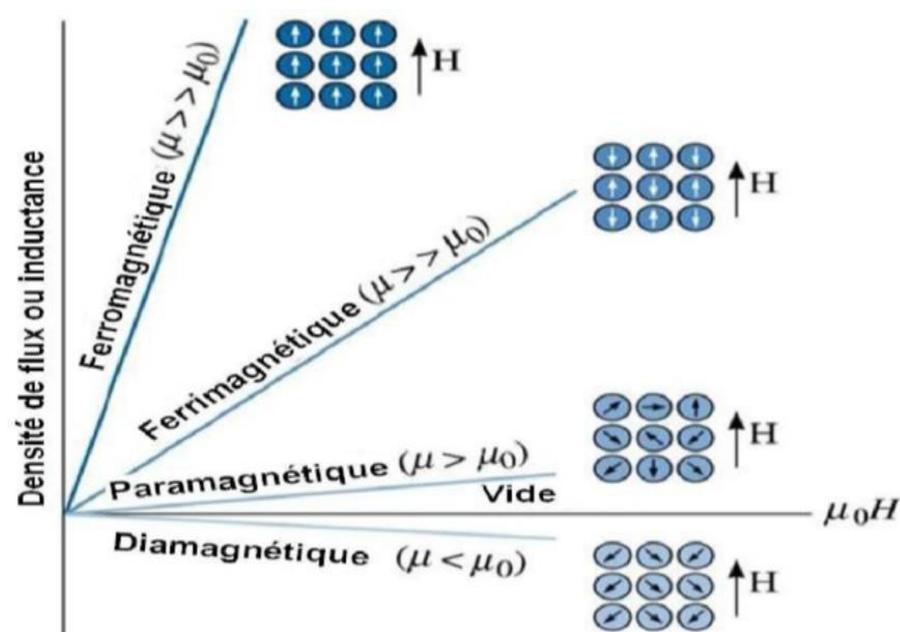


Figure I-8: Classification des matériaux magnétiques [24]

I.3.1 Diamagnétisme

Les métaux diamagnétiques ont une susceptibilité très faible et négative aux champs magnétiques. Les matériaux diamagnétiques sont légèrement repoussés par un champ magnétique et le matériau ne conserve pas les propriétés magnétiques lorsque le champ magnétique extérieur est supprimé. Les matériaux magnétiques sont des solides ayant tous leurs électrons appariés et, par conséquent, pas de moment magnétique permanent par atome.

Les propriétés magnétiques résultent du réalignement des orbites électroniques sous l'influence d'un champ magnétique extérieur. La majorité des éléments du tableau périodique, y compris : le cuivre, l'argent et l'or sont diamagnétiques. Selon la loi de Lenz les courants induits donnent naissance à un flux d'induction opposé à la variation du champ appliqué. Un très fort diamagnétisme existe dans les substances supraconductrices avec une susceptibilité égale à -1.

I.3.2 Paramagnétisme

Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui possèdent un moment magnétique nul en absence de champ appliqué. Le paramagnétisme provient de moments magnétiques permanents porté par tous ou une partie des atomes du matériau. Ces moments n'interagissent pas entre eux et peuvent s'orienter librement dans n'importe quelle direction. A température ambiante, l'agitation thermique entraine un arrangement désordonné des moments. Ces derniers se compensent mutuellement de telle façon que l'aimantation globale s'annule.

Sous l'effet d'une excitation magnétique extérieur, les moments magnétiques s'alignent avec la direction du champ. Ainsi, les matériaux paramagnétiques acquièrent une aimantation dirigée dans le même sens que le champ d'excitation. Leur aimantation cesse dès que l'excitation magnétique s'annule. Ce type de matériau possède une susceptibilité relative positive mais celle-ci sera en générale assez faible avec des valeurs typiques comprises entre 10^{-6} et 10^{-4} .

Le paramagnétisme est habituellement sensible à la température. La susceptibilité relative suit la loi de Curie, c'est-à-dire qu'elle varie en raison inverse de la température absolue.

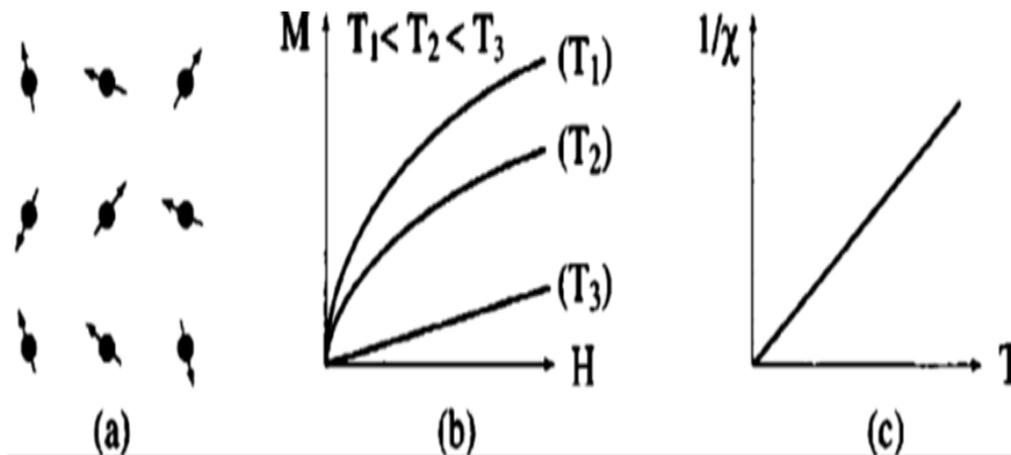


Figure I-9: Paramagnétisme : (a) Un réseau de spins, (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué, (c) Variation thermique de $1/\chi$ [25].

I.3.3 Ferromagnétisme

Le ferromagnétisme est la propriété qu'on certains corps à s'aimanter très fortement sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, et pour certains (aimants, matériaux magnétiques durs) de garder une aimantation même après la disparition du champ extérieur. Cette propriété résulte du couplage collectif des spins entre centres métalliques d'un matériau ou d'un complexe de métaux de transition, les moments de tous les spins étant orientés de la même façon au sein du même domaine de Weiss.

Un matériau ferromagnétique plongé dans champ magnétique génère un nouveau champ magnétique au sein de celui-ci. Ce phénomène est appelé aimantation. Le champ généré par l'aimantation s'ajoute au champ initial et c'est la somme de tous les deux qui est observée. Dans ce cas le terme champ magnétique désigne le champ total, et le champ initial prend le nom de champ d'excitation magnétique. Pour distinguer les différents champs, l'excitation magnétique est notée \vec{H} et le champ total \vec{B} , et sont reliés l'un à l'autre par la relation suivante :

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (\text{I-1})$$

Avec μ_0 la perméabilité magnétique du vide et \vec{M} l'aimantation du milieu.

I.3.4 Antiferromagnétisme

L'antiferromagnétisme est un magnétisme faible similaire au paramagnétisme où la susceptibilité est faible et positive. La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité, mesurée sur une substance polycristalline, présente un minimum à une

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

Cet arrangement antiparallèle est dû à des interactions entre atomes voisins appelées interactions négatives qui s'opposent à l'action d'un champ appliqué qui tendrait à rendre les moments parallèles. Entre 0 et T_N la susceptibilité augmente jusqu'à l'atteinte de son maximum à la température de Néel ; au delà de T_N on retrouve une variation thermique de la susceptibilité similaire à celle d'un paramagnétisme.

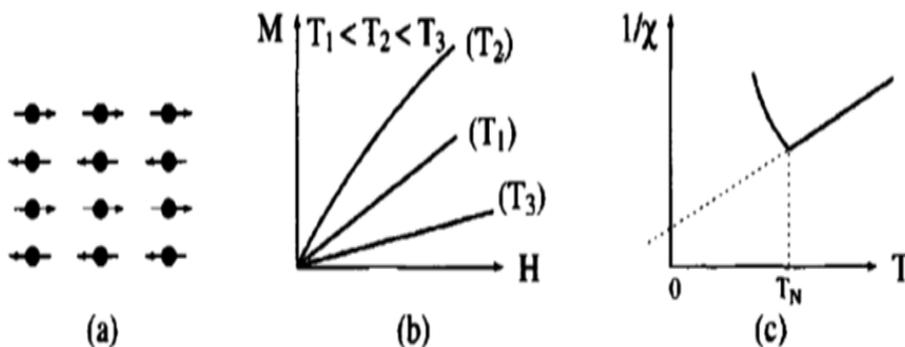


Figure I-10: Antiferromagnétisme:(a) réseau de spins - (b) $M(H)$ - (c) $\chi^{-1}(T)$

I.4 Les Composés Heusler et le magnétisme

Les alliages d'Heusler possèdent des propriétés magnétiques très intéressantes. On peut étudier dans la même famille d'alliages divers phénomènes magnétiques comme le magnétisme itinérant et localisé, l'antiferromagnétisme et le paramagnétisme de Pauli. Ce comportement magnétique diversifié reflète la nature complexe des interactions d'échange dans ces systèmes. Cependant, la majorité des alliages Heusler sont ferromagnétiques et saturent pour de faibles champs magnétiques appliqués. L'apparition du ferromagnétisme et du caractère demi-métallique dans ces alliages Heusler pose des questions subtiles et son explication est très compliquée.

Récemment, Galanakis et ses collaborateurs ont discuté ce problème dans le détail [26]. Selon le nombre d'atomes magnétiques présents dans la cellule élémentaire, plusieurs mécanismes d'échange sont susceptibles de coexister et de se mélanger les uns avec les

autres. Par exemple, dans les systèmes à base de Mn (X_2MnZ) où le moment magnétique total est confiné au Mn, le mécanisme d'échange indirect semble le plus probable en raison de la grande distance séparant les moments magnétiques de Mn.

I.4.1 La règle de Slater Pauling

Après la découverte de Slater - Pauling, le moment magnétique m des éléments $3d$ et de leurs alliages binaires peut être prédit ou estimé à travers le nombre moyen d'électrons de valence (nV) par atome [27, 28]. Slater et Pauling ont établi une courbe présentant deux zones qui sont en fonction de m (nV). La première zone de cette courbe est le domaine des faibles concentrations d'électrons de valence ($nV \leq 8$) et du magnétisme localisé, avec des structures cubiques centré (bcc). La deuxième zone est le domaine des concentrations élevées d'électrons de valence ($nV \geq 8$) et du magnétisme itinérant, avec des structures cubiques à faces centrées (cfc) et hexagonale centré (hcp). Le fer est situé à la frontière entre le magnétisme localisé et celui itinérant.

La [figure I.11](#) (b) montre la courbe de Slater-Pauling pour les métaux de transition et certains alliages. Les composés de Heusler sont situés dans la partie localisée de cette courbe. Par conséquent, nous nous concentrons sur cette zone de la courbe. Le moment magnétique en magnéton de Bohr μ_B est donné par la relation :

$$m = nV - 2n \downarrow \quad (\text{I.2})$$

$2n \downarrow$ désigne le nombre d'électrons dans les états minoritaires.

Le minimum de la densité d'états minoritaire force le nombre d'électrons dans la couche d minoritaire d'être environ trois. En négligeant les électrons de la couche s et p, le moment magnétique dans la zone localisée de la courbe Slater-Pauling peut être calculé selon ce qui suit :

$$m \approx nV - 6 \quad (\text{I.3})$$

Dans le cas des matériaux Heusler X_2YZ , il ya quatre atomes par maille menant à la formule :

$$m(X_2YZ) = nV - 24 \quad (\text{I.4})$$

Le moment magnétique en fonction du nombre d'électrons valence par unité de formule est représenté dans la [figure I.11](#). Pour les composés Half-Heusler de formule

chimique XYZ, la règle de Slater-Pauling déterminant le moment magnétique m est donnée par :

$$m(\text{XYZ}) = nV - 18 \quad (\text{I.5})$$

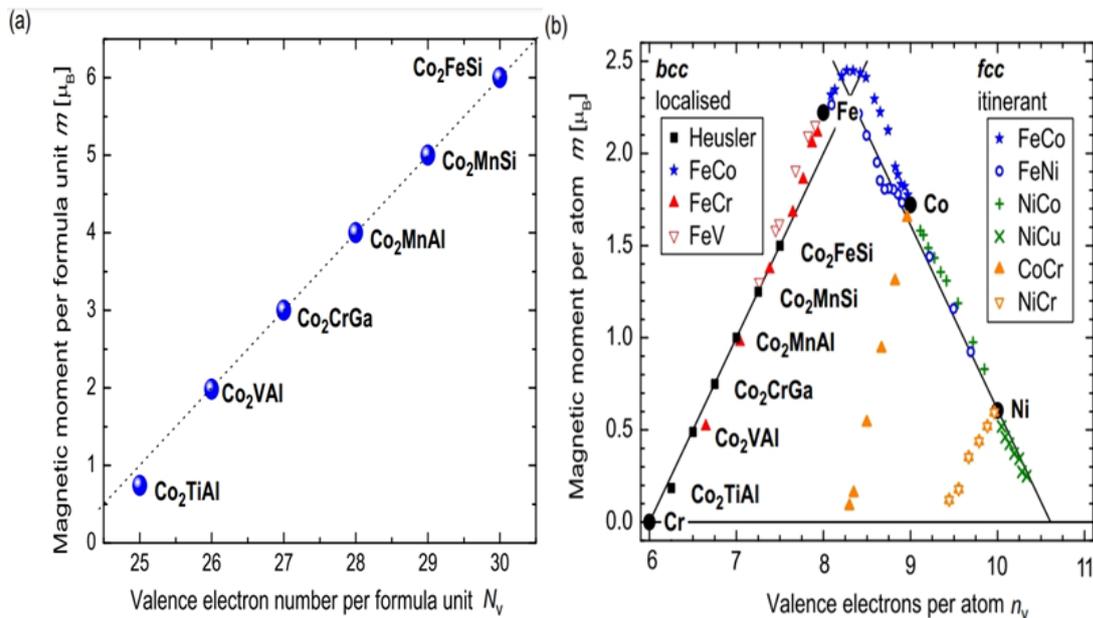


Figure I-11: (a) Le moment magnétique des alliages Heusler à base de Co. (b). Les moments magnétiques des métaux de transitions 3d et leurs alliages.

I.5 Matériaux magnétiques pour la spintronique

I.5.1 Définition de la spintronique

La spintronique est une nouvelle branche dans la recherche en nanotechnologie, qui est la combinaison de trois supports d'information : la charge de l'électron, le spin de l'électron et le photon (**figure.I.12**). Ces trois supports représentent trois branches différentes de la technologie d'information et communication (TIC), traitement des données avec le transport des électrons, stockage d'information avec l'assemblage des spins et enfin le transfert des données avec les connexions d'optique.

Les travaux fondateurs de la spintronique concernent la magnétorésistance tunnel (TMR), découverte par Jullière en 1975[29], l'injection de courant polarisé en spin d'un matériau ferromagnétique vers un métal non-magnétique, observé par Johnson et Silsbee

en 1985[30], et notamment, la magnétorésistance géante (GMR) découvert par Fertetal en 1988 [31], et Grünber et al. En 1989 [32].

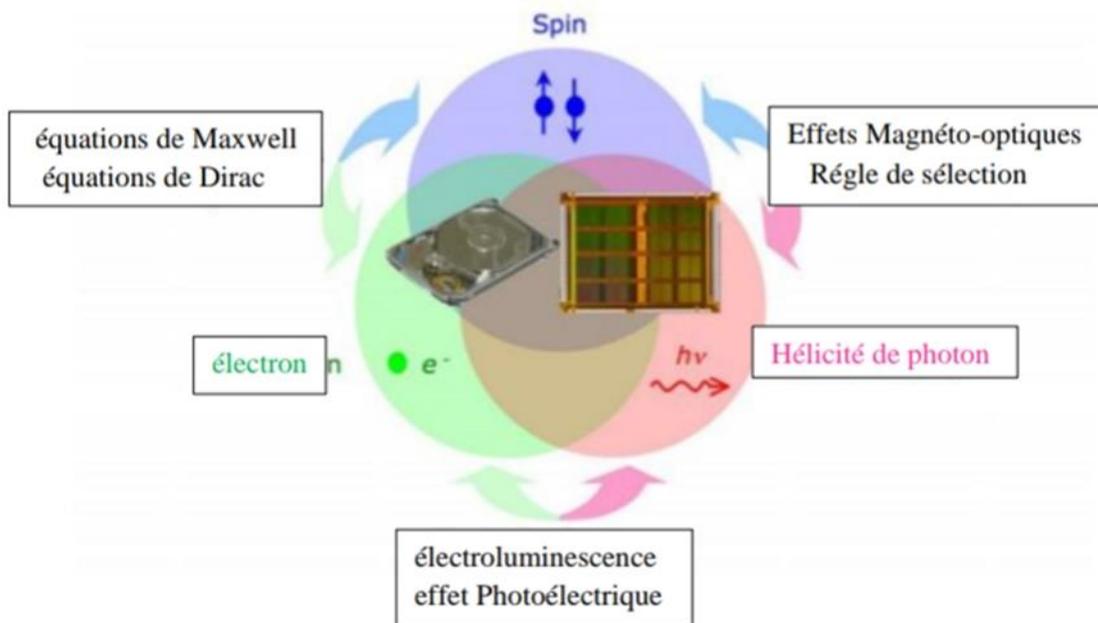


Figure I-12: Concept d'applications des composants spintroniques [33].

Aujourd'hui, la spintronique est largement utilisée dans notre vie quotidienne, elle cherche à développer de nouveaux matériaux qui permettent de répondre aux exigences de la technologique et introduire à la réalisation de nouveaux dispositifs avec de nouvelles caractéristiques. Parmi ces matériaux qui ont des propriétés magnétiques tel que le transport électronique, les alliages Heusler qui font la base de la spintronique [34] dont la grande partie de ces alliages peut être magnétiques et présente une structure électronique très différente selon le spin ainsi la bande de valence de spin majoritaire peut être métallique, alors que la bande de valence de spin minoritaire peut être isolante. Parmi ces alliages semi-métalliques, on note le Co_2MnGe qui est un bon candidat dans les applications de la spintronique en raison de leur température de Curie et moment magnétique très élevés [35].

I.5.2 La magnétorésistance géante (GMR)

La magnétorésistance géante a été découverte dans des couches monocristallines en 1988 par deux équipes indépendantes, celle d'Albert Fert, de l'Université de Paris Sud-Orsay, et celle menée par Peter Grünberg du centre de recherche de Jülich (Rhénanie-du-Nord- Westphalie, Allemagne). En 2007, Albert Fert et Peter Grünberg ont reçu

conjointement le prix Nobel de physique pour leur découverte des structures artificielles alternant un métal magnétique et un métal non magnétique, un changement de résistance important est observé lorsque, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle aligné. Les amplitudes observées sont d'une valeur de deux ordres de grandeurs supérieures aux valeurs usuelles observées dans des métaux simples.

Des structures artificielles plus complexes, appelées vanes de spin, ont ensuite été développées à IBM-Almaden pour augmenter la sensibilité de l'élément magnéto résistif, afin de pouvoir l'utiliser dans les disques durs d'ordinateurs. Dans la géométrie usuelle où le courant électrique circule parallèlement au plan des couches, la magnéto-résistance géante est directement liée au phénomène de diffusion dépendant du spin. Le rapport de magnéto-résistance MR est donné par la relation suivante :

$$MR = (R \uparrow\downarrow - R \uparrow\uparrow) / (R \uparrow\uparrow) \quad (I.6)$$

Où $R \uparrow\downarrow$ et $R \uparrow\uparrow$ sont la résistivité pour la configuration antiparallèle et la configuration parallèle respectivement.

Un dispositif qui met à profit le phénomène de GMR, et qui est grandement utilisé dans les têtes de lecture des disques durs, est la vanne de spin. Une vanne de spin est typiquement formée par un empilement Ferro/Métal/Ferro où les matériaux ferromagnétiques sont les électrodes. L'une des couches ferromagnétiques doit être capable de s'orienter facilement avec un champ appliqué d'intensité faible. Cette couche est appelée douce.

Généralement, les matériaux avec un coercitif faible sont utilisés comme par exemple, le NiFe ou le CoFeB. La deuxième couche ferromagnétique doit garder une aimantation indépendante de la couche douce et la direction de son aimantation doit rester fixe pour des champs magnétiques de faibles intensités. Cette couche est appelée "dure".

I.5.3 La magnéto-résistance tunnel (TMR)

La magnéto-résistance à effet tunnel est une propriété dérivant strictement de la mécanique quantique, elle ressemble à la magnéto-résistance géante dans ce phénomène physique, la conduction électronique dépend de la différence entre les densités d'états électroniques au voisinage du niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaire et minoritaire pour les deux électrodes magnétiques. En 1975, les premières observations de

ce phénomène ont été faites par Julliere[36], au début des 1995, Moodera et ces collaborateurs ont effectué des études sur des empilements $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoFe}$ ou la TMR a connu un regain d'intérêt.

Le dispositif le plus utilisé dans les technologies actuelles par exemple dans les mémoires MRAM, exploitant la TMR, est la Jonction Tunnel Magnétique (MTJ) qui est formée par deux électrodes ferromagnétiques séparées par un isolant comme pour une vanne de spin, les électrons passent la barrière isolante par effet tunnel (appelée barrière tunnel). Si les électrodes sont en parallèle, la résistance est plus petite que lorsque les électrodes sont antiparallèles. Elle est formée par deux électrodes ferromagnétiques, séparées par une barrière diélectrique (MgO ou Al_2O_3).

Si un matériau présentait, à l'énergie de Fermi, une densité électronique nulle pour un type de spin et non nulle pour l'autre (matériaux demi-métalliques), la TMR serait théoriquement infinie et le courant serait polarisé à 100%. Les matériaux qui ont été prédits comme étant demi-métalliques les plus connus sont le Fe_3O_4 , le CrO_2 ou les alliages Heusler. Ces derniers ont suscité un grand intérêt ces dernières années. Même si des TMR élevées ont été observées dans des MTJ avec des électrodes d'alliage Heusler (330% à température ambiante [37]), les performances restent, à l'heure actuelle, éloignées des prédictions théoriques.

I.6 Les applications

Ces dernières décennies, les alliages d'Heusler ont reçu un grand intérêt qui s'explique par différentes propriétés qui sont bien adaptées pour des applications dans des dispositifs. L'une des propriétés qui a contribué à la multiplication des travaux sur ces alliages est le caractère semi-métallique [38] et la température de Curie élevée [39]. Ils présentent un ferromagnétisme semi-métallique (Half Metallic Ferromagnetism) et un gap énergétique dans une direction de spin au niveau de Fermi alors que l'autre direction est fortement métallique. Ceci résulte en une spin-polarisation des électrons de conduction. Ainsi, les HMFs ont un courant 100% spin-polarisé et peuvent être utilisés comme injecteurs de spin pour les mémoires magnétiques MRAM (Magnetic Random Access Memories) ainsi que d'autres dispositifs dont le fonctionnement dépend du spin comme les jonctions tunnel magnétiques [40].

Une autre caractéristique 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 originelle. Cette caractéristique, appelée mémoire à forme magnétique, a beaucoup été étudiée dans l'alliage Ni_2MnGa qui peut atteindre jusqu'à 9% de déformation sous des champ relativement faibles.

En plus de ces avantages importants des alliages est leur température de Curie élevée, notamment dans les alliages Full-Heusler. Cela s'explique par un couplage interatomique robuste entre les différentes espèces formant l'alliage, d'où le fait que les Full-Heusler, dont la maille ne possède pas de site vacant, montrent des températures de Curie plus élevées que les Half-Heusler. Comme exemple, dans l'alliage Co_2MnSi , la température de Curie a été déterminée égale à 985 K et dans l'alliage Co_2FeGa , supérieure à 1100K . A différence d'autre demi-métaux comme le magnétique (Fe_3O_4), dont la température de Curie est proche de la température ambiante, la température de Curie élevée des alliages d'Heusler les rend intéressants, d'un point de vue de la stabilité thermique, pour les applications dans des dispositifs.

I.7 Les demi-métaux dans la spintronique

La première apparition du terme « demi-métal » date du début des années 1980 (de Groot et al. 1983). Dans un demi-métal, d'après de Groot, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (« up↑ » ou « down↓ ») sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque ne contribuent à la conduction que soit des électrons de spin « up » soit des électrons de spin « down » (Figure I.13).

On observe que pour un matériau demi-métallique le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour une direction de spin et par une bande d'énergie pour l'autre direction. Les demi-métaux ne doivent pas être confondus avec les ferromagnétiques forts comme le Co ou le Ni. En effet, les bandes 3d du Co ou Ni sont bien polarisées en spin à 100 % mais les bandes 4s, qui se trouvent au niveau de Fermi, ne sont pas polarisées. Des électrons « up » ou « down » sont donc présents au niveau de Fermi. Pour obtenir un demi-métal, il faut alors une hybridation des bandes 3d et 4s pour que le niveau de Fermi ne se trouve plus dans la bande 4s. C'est pour cela qu'aucun matériau constitué d'un seul atome n'est demi-métalliques. Les demi-métaux ne doivent pas non plus être confondus avec les

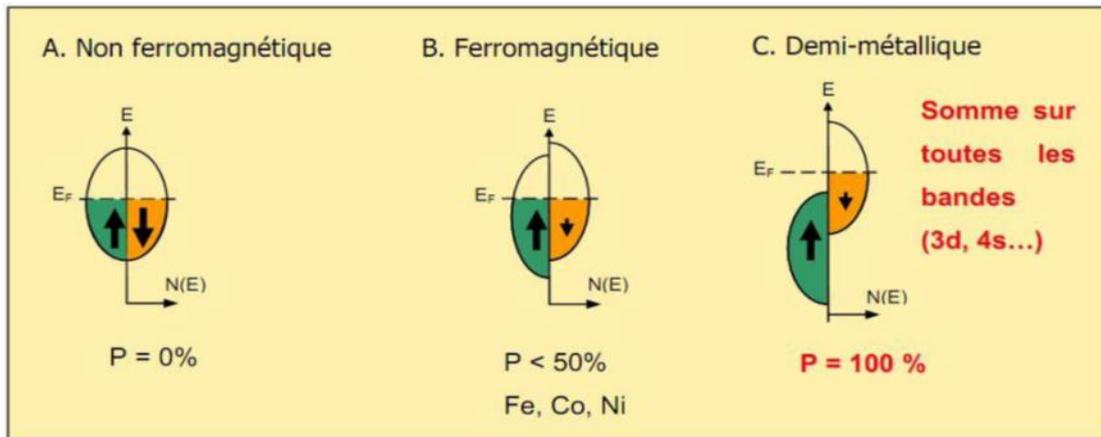


Figure I-13: Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C).

semi-métaux, comme le bismuth, qui ont un nombre égal de trous et d'électrons du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction.

Un matériau magnétique est un matériau qui présente une densité d'états électroniques (N) différente au niveau de Fermi (E_F) autant pour les électrons de spin majoritaires (up: N↑(E_F)) que les électrons de spin minoritaires (down: N↓(E_F)) (Figure I.14). Pour évaluer cette asymétrie en spin, on introduit un facteur défini comme la polarisation en spin (P) du matériau par la relation :

$$P = (N \uparrow (E_F) - N \downarrow (E_F)) / (N \uparrow (E_F) + N \downarrow (E_F)) \tag{I.7}$$

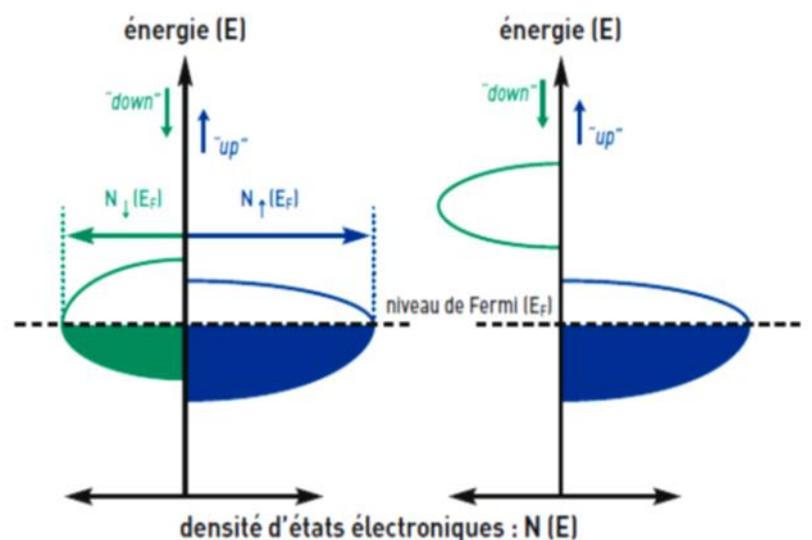


Figure I-14 : densité d'états : fonction de l'énergie

Références

- [1] P.G. Van Engen, K.H. J. Bushow, R. Jongebreur, M. Erman, Appl. Phys. Lett., 42,202 (1983).
- [2] H. Bouabdallah, « Investigation théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages heuslerTi₂VZ (Z=Ge, Sn, Pb) », Thèse (2016).
- [3] <https://www.future-sciences.com>
- [4] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, Phys Rev B 68 104330 (2003).
- [5] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, Phys Rev Lett 79 (1997) 1909.
- [6] M. Morcrette, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstrom, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, Electrochim Acta 52 (2007) 5339.
- [7] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102. 226401 (2009).
- [8] Y. Miura, K. Nagao, M. Shirai, Phys Rev B 69 (2004) 144413.
- [9] S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman, Phys Rev B 69 (2004) 094423.
- [10] S. Fujii, M. Okada, S. Ishida and S. Asano, J. Phys. Soc. Jpn 77 (2008) 74702.
- [11] H. Z. Luo, Z. Y. Zhu, G. D. Liu, S. F. Xu, G.H. Wu, H.Y. Liu, J.P. Qu and Y.X. Li, J. Magn. Mater. 320 (2008) 421,
- [12] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [13] O. Heusler, Ann Phys 19 (1934) 155.
- [14] V.V. Surikov, V.N. Zhordochkin, T.Y. Astakhova, Hyperfine Interact 59, 469 (1990).
- [15] N. Lakshmi, A. Pandey, K. Venugopalan, Bull Mater Sci 25, 309 (2002).
- [16] H. ZENASNI, « Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler », Thèse (2014).
- [17] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, Z Naturforsch B 31 (1976) 1540.
- [18] P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, Solid State Sci 8 (2006) 560.
- [19] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, Phys Rev Lett 50 (1983) 202
- [20] H. ZENASNI, « Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler », Thèse (2014).
- [21] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer; 1988. 75-184.

- [22] H. Rozale, M. Khetir, A. Amar, A. Lakdja, A. Sayede, O. Benhelal, *Superlattices and Microstructures*, 74 (2014)146.
- [23] P. Villars, L.D Calvert. *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*. American Society of Metals; vol 1-3 (1991) 3258.
- [24] N F Mott 1935 *Proc. Phys. Soc.* 47 571.
- [25] B. Souhila, «Étude des propriétés structurales et mécaniques de l'alliage Heusler quaternaire CoFeScP», mémoire (2017).
- [26] Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, "Half-metallic graphene nano ribbons, " *Nature*, vol. 444, no. 7117, pp. 347–349, Nov. (2006).
- [27] J.C. Slater, *Phys Rev* 49, 537 (1936).
- [28] L. Pauling, *Phys Rev* 54, 899 (1938).
- [29] M. Julliere. *Physics Letters A*, 54:225 –226, (1975).
- [30] M. Johnson and R. H. Silsbee... *Phys. Rev. Lett.*, 55:1790–1793, (1985).
- [31] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. *Phys. Rev. Lett.*, 61:2472–2475, (1988).
- [32] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. *Phys. Rev. B*, 39:4828–4830, (1989).
- [33] R. J. Jr. Soulen et al *Science* 282 85 (1998).
- [34] G.E.Moore, *Proceedings of the IEEE* 86 (1998).
- [35] G.H.Fecher, H.C.Kandpal, S.Wurmehl, C.Felser, and G.Schonhense. *J.Appl.Phys.*, 99: 08J106 (2006).
- [36] M. Julliere. *Tunneling between ferromagnetic films*.*Physics Letters A*, 54, 225 (1975).
- [37] W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, S. Mitani, and K. Inomata. *Applied Physics Letters*, 95:182502, 2009.
- [38] X.L.Wang, X.S.Dou, and C.Zhang. *NPG Asia Mater*, 2(1) 31(2010).
- [39] S.Wurmehl, G.H.Fecher, H.C.Kandpal, V.Ksenofontov, C.Felser, H.J.Lin, *Appl Phys Lett* 88, 032503 (2006).
- [40] C.Felser, B.Heitkamp, F.Kronast, D.Schmitz, S.Cramm, H.A.D'urr, H.J.Elmers, G.H.Fecher, S.Wurmehl, T.Block, D.Valdaitsev, S.A.Nepijko, A.Gloskovskii, G.Jakob, G.Schonhense, and W.Eberhardt. *J. Phys.: Condens. Matter*, 15: 7019 - 7027 (2003).

CHAPITRE II :

Méthodes de calcul

CHAPITRE II : Méthode de calcul

II.1 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.

II.1.1 Introduction.

La connaissance de la structure électronique joue un rôle important pour la compréhension des propriétés physique et chimiques des matériaux. Le calcul de la structure électronique d'un cristal revient à résoudre le problème des interactions entre un grand nombre de noyaux et d'électrons, ce qui rend la résolution directe de l'équation de Schrödinger impossible. Cependant, la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) réduit le problème à plusieurs corps à un problème à un seul corps dans un champ effectif, elle fournit une base théorique simple pour le calcul de la structure de bande. La DFT donnera des résultats satisfaisant, tant pour la comparaison avec l'expérience, que dans ses aspects prédictifs d'où intérêt supplémentaire. Dans notre présent travail, à fin d'étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques, nous avons utilisé la DFT implémentée dans le code ab initio *WIEN2k* sous la base de la méthode des ondes planes augmentées dans un potentiel complet (FP-LAPW).

II.1.2 L'équation de Schrödinger :

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger indépendante du temps [1].

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

Où H est l'Hamiltonien, E est l'énergie et ψ est la fonction d'onde du système.

La résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à plusieurs corps est fort complexe et extrêmement difficile du fait que les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps interagissant fortement entre eux. Alors, un solide est une collection de particules lourdes, chargées positivement (noyaux) et de particules légères, chargées négativement (électrons). Si nous avons N noyaux, nous sommes confrontés à un problème de N particules en interaction électromagnétique. C'est un problème à plusieurs corps. L'Hamiltonien exact pour ce système est :

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

Où :

T_n : L'énergie cinétique des noyaux.

V_{n-n} : terme d'interaction noyaux- noyaux.

V_{e-n} : terme d'interaction électrons-noyaux.

V_{e-e} : terme d'interaction électron-électron.

T_e : terme d'énergie cinétique des électrons.

L'opérateur Hamiltonien du système s'écrit :

$$H_e = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \nabla_\alpha^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (\text{II.3})$$

II.1.3 Approximation de Born-Oppenheimer :

L'équation (II.3) peut être simplifiée du fait que la masse des électrons est trop faible (négligeable) devant celle des noyaux. Les électrons se déplacent ainsi beaucoup plus rapidement que les noyaux, ils sont considérés comme se déplaçant dans un potentiel créé par des noyaux fixes (l'énergie cinétique des noyaux négligeable). Par conséquent il est possible de considérer les noyaux comme ponctuels et les traiter de manière classique, c'est l'approximation adiabatique dite de Born Oppenheimer [2] où l'Hamiltonien décrit dans l'équation (II.3) peut être simplifiée en Hamiltonien électronique H_e écrit de la forme :

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

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaire pour décrire la fonction Ψ_e . En outre, tous les termes de l'Hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés, Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule de résoudre l'équation de Schrödinger, cause de la complexité des interactions électron- électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree – Fock [3].

II.1.4 Approximation de Hartree:

Le traitement d'un système, à un seul atome avec un seul électron, ce traitement reste amplement rapide et facile, tel que l'atome d'hydrogène, mais la complexité consiste dans le traitement d'un ensemble électronique, pouvant atteindre par exemple une centaine d'électrons. Pour résoudre le problème de l'atome réel et complexe, sur la base du cas

mono-électronique, Hartree [4] apporta une première tentative, où il a posé la fonction d'onde globale comme un produit de fonction mono-électronique, et elle utilise aussi le découplage du mouvement des électrons de celui des noyaux exprimé par l'approximation de Born Oppenheimer, alors la fonction d'onde électronique aboutée s'écrit :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \Psi_1(\mathbf{r}_1)\Psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \Psi_n(\mathbf{r}_n) \quad (\text{II.5})$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree s'écrivent :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi_i(\vec{r}) + V(\vec{r}) = E_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.6})$$

Donc le premier terme correspond à l'énergie cinétique et $V(\mathbf{r})$ est le potentiel que subit l'électron. Le choix de ce potentiel doit tenir compte de l'interaction électron-noyaux et de l'action des autres électrons.

Dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charges négative $\rho(\mathbf{r}')$. On peut donc dire que l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(\mathbf{r})$ (potentiel de Hartree) provenant de l'ensemble des électrons voisins. Le potentiel est exprimé par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' \quad (\text{II.7})$$

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{e-n}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \quad (\text{II.8})$$

II.1.5 Approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree comme celle qui représente le restant des interactions électroniques. Une des interactions ainsi manquantes est l'échange [4,5]. C'est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (\text{II.9})$$

Ceci parce que les électrons sont des fermions.

II.1.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La DFT consiste à décrire un système en fonction de sa densité électronique et ce n'est pas un ensemble des fonctions d'onde [6-7], elle est issue de la physique du solide pour déterminer les propriétés à l'état fondamental d'un système constitué d'un nombre fixé d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels, à travers connaissance de la densité électronique. Cette théorie a été vue en 1927 par les travaux de L. Thomas et E. Fermi [8,9]. Pendant lequel, Thomas et Fermi ont considéré le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité. Où ils ignorent interactions et ignorent les effets d'échange-corrélation qui surviennent entre les électrons. En 1930, Dirac [10] corrige ce défaut en introduisant l'approximation d'échange au modèle de Thomas-Fermi Dirac. Cependant, ce dernier à cause de ses mauvais résultats. Un autre modèle a été proposé par Slater en 1951 [11] appelée Hartree-Fock-Slater, afin de réformer le modèle de Thomas-Fermi-Dirac, le dernier modèle est basé sur l'étude d'un gaz homogènes améliorés à potentiel locale utilisée en physique du solide.

Cependant, DFT a vraiment commencé en 1964 par les deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn [12]. Il a été conçu à l'origine et appliquée aux problèmes de l'état solide puis étendu aux applications chimiques pour plusieurs raisons [13]. Plus tard, grâce à la méthode de Kohn-Sham [14] les théorèmes de Hohenberg et Kohn trouvent un cadre d'application.

II.1.6.1 Théorème de Hohenberg et Kohen :

En 1964, Hohenberg et Khon [15] ont montré l'existence d'une unique fonctionnelle énergétique $E[\rho(\mathbf{r})]$ lié au principe variationnel. Par conséquent, la théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur deux théorèmes :

➤ **Théorème 01 :**

Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ est déterminé de façon unique, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$ et toutes les propriétés du système sont déterminées en fonction $\rho(\vec{r})$. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit:

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \tag{II.10}$$

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] + V_{n-e}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.11})$$

Le potentiel externe s'écrit en fonction de la densité :

$$V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{II.12})$$

Et les termes indépendants du système sont alors regroupés dans un fonctionnelle dite de Hohenberg et Kohn F_{HK} tel que :

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.13})$$

Ou d'autre façon :

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.14})$$

Le troisième terme de l'égalité E_{xc} (l'énergie d'échange corrélation), apparaît comme la différence entre *la vraie énergie cinétique et celle d'un gaz d'électrons sans interaction d'une part et la différence entre la vraie énergie d'interaction et celle de Hartree* d'autre part, comprenant ainsi toutes les contributions multi corps.

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation donnée à cette théorie qui diffère à la méthode de Hartree-Fock dans laquelle l'énergie est une fonctionnelle de la fonction d'onde.

➤ **Théorème 2 :**

La valeur minimale de cette fonctionnelle c'est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui donne cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental et que tous les propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.15})$$

Où, ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E(\rho)$, et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité.

II.1.7 Les équations de Kohn- Sham :

Le concept de système a été introduit par W.Kohn et L. Sham[14]en 1965 que les N électrons sans interaction (électrons factifs) se déplaçant dans le potentiel effectif V_{eff} défini par la sommation de trois potentiels [15, 16]:

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.16})$$

Où $V_H(\mathbf{r})$ est le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombienne classique entre les particules de gaz électronique et $V_{xc}(\mathbf{r})$ est le potentiel d'échange-corrélation. Ces deux termes s'expriment en fonction de la densité électronique :

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (\text{II.17})$$

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.18})$$

Les N équations de Schrödinger mono-électroniques de Kohn et Sham :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.19})$$

Avec ε_i et $\phi_i(\mathbf{r})$ sont, respectivement, l'énergie d'une orbitale Kohn-Sham et la fonction d'onde propre à une particule.

Et la densité de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r})$ est devient:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (\text{II.20})$$

Les équations de Kohn et Sham doivent être résolues de manière auto-cohérente. Tous les calculs de type DFT pour déterminer l'état fondamental du système sont basés sur la résolution itérative de ces équations. Si les calculs ne concordent pas, les deux densités $\rho_0(r)$ et $\rho'(r)$ sont mélangés selon la formule suivante :

$$\rho_{0_{i+1}}(\vec{r}) = (1 + \alpha)\rho_{0_i}(\vec{r}) + \alpha \rho'_i(\vec{r}) \quad (\text{II.21})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée selon l'organigramme suivant :

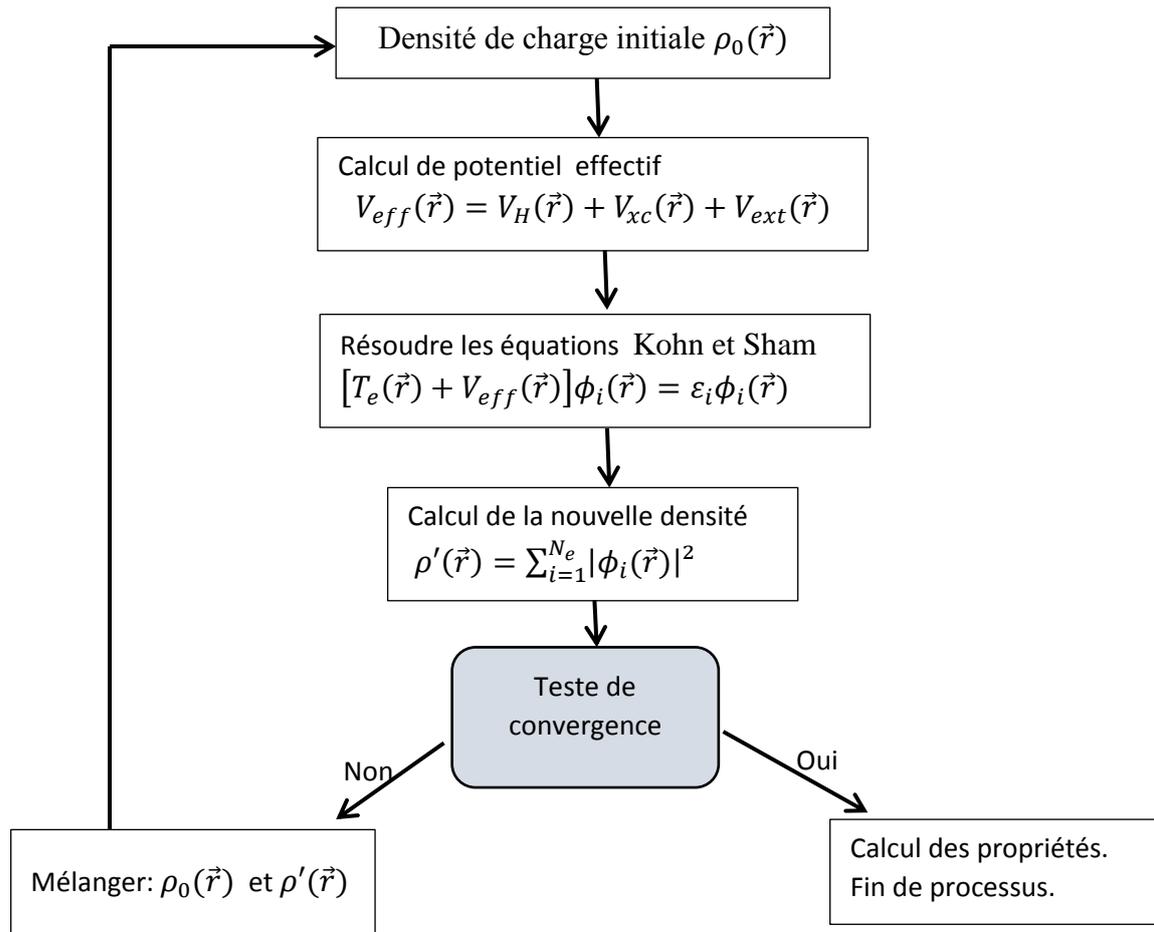


Figure II-1: Organigramme du cycle auto-cohérent destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham

II.1.8 La fonctionnelle d'échange-corrélation:

L'élaboration des équations de Kohn et Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées. Le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(\vec{r})$ peut être calculé en utilisant des approximations tel que LDA (*Local Density Approximation*), et GGA (*Generalized Gradient Approximation*)

II.1.8.1 L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale a été proposée en 1965 par Kohn et Sham [14], Elle repose sur l'hypothèse, que la densité électronique d'un système non homogène peut être considérée comme étant localement constante, définie en un point \mathbf{r} , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point \mathbf{r} [17,18]. Ainsi, en un point \mathbf{r} auquel correspond une densité $\rho(\mathbf{r})$, il sera associé un potentiel d'échange et corrélation

comparable à celui d'un gaz d'électrons de même densité $\rho(\mathbf{r})$. L'énergie d'échange et corrélation totale $E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ s'exprime alors en fonction de l'énergie d'échange et corrélation par particules ε_{xc} telle que :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] dr \quad (\text{II.22})$$

Avec :

$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$: est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons homogène avec une densité constante $\rho(r)$.

Et le potentiel d'échange-corrélation s'écrit par l'expression suivante :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta(\rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)])}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.23})$$

Cette méthode permet d'obtenir l'énergie d'échange-corrélation en divisant le matériau en de petits volumes ayant une densité électronique constante. De ce fait, la LDA se révèle très performante pour des systèmes dont la densité varie peu ou lentement. Mais les résultats sont moins bons pour des systèmes où la densité électronique est moins homogène [19], Dans ce cas il est nécessaire de développer d'autre approximation telles que la GGA.

II.1.8.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation de la densité locale a engendré le développement de différentes approximations du gradient généralisé (GGA), en apportant une nette amélioration de celle-ci et ainsi une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité n et de sa variation locale $|\nabla[\rho(r)]|$. Une première approche (GGA) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux d'Hermanet al. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats. La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'énergie s'écrit dans sa forme générale [20]: »

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), |\nabla \rho(r)|] d^3r \quad (\text{II.24})$$

Où $\varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. Il existe de très nombreuses formes de GEO, les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Becke, Perdew et Wang et Perdew, Burke et Ernzerhof [20].

II.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

II.2.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1937, Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [21]. Prés voisinage du noyau atomique. L'idée de cette méthode (APW) est que la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- ❖ Des sphères « Muffin-Tin » (MT) (I) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_α .
- ❖ Une région interstitielle restante (II) (l'espace vide).

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisse[5].

En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure.II.2).

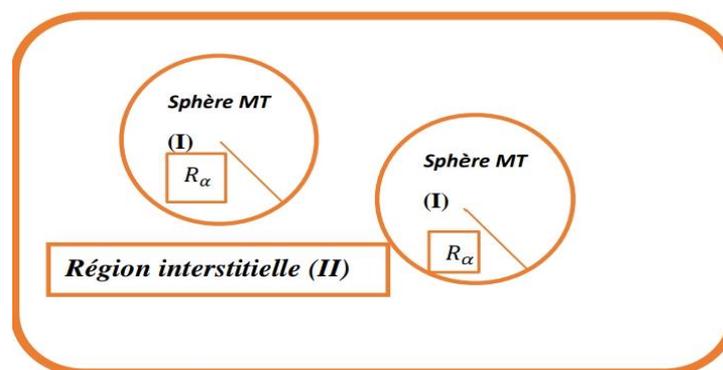


Figure II-2: Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).

Alors la fonction d'onde $\varphi(\mathbf{r})$ est de la forme :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)\cdot\mathbf{r}} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II.25})$$

$\varphi(\mathbf{r})$: est la fonction d'onde.

Ω : est le volume de la maille unité.

$Y_{lm}(\mathbf{r})$: sont des harmoniques sphériques.

C_G et A_{lm} : sont des coefficients de développement.

u_l : est la solution régulière de l'équation de Schrödinger donnée par :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = 0 \quad (\text{II.26})$$

E_l est un paramètre et $V(r)$ est le composant sphérique du potentiel dans la sphère. Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du coeur, mais cette orthogonalité disparaît à la limite de la sphère [22], comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II.27})$$

U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 respectivement.

Dans cette approche, Slater a utilisé l'approximation Muffin-Tin pour la description du potentiel cristallin. Il décrit les fonctions de base basées sur des choix spécifiques liés au potentiel Muffin-Tin en prouvant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. L'approximation est très bonne pour les matériaux dont la structure est cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Cependant, pour assurer la continuité de la frontière de la sphère dans la méthode APW, A_{lm} a été défini en termes de coefficient G_c ondes planes existantes dans la zone interstitielle. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+g) \quad (\text{II.28})$$

j_l : La fonction de Bessel

R_α : Est le rayon de la sphère, et l'origine est prise au centre de la sphère.

Donc les A_{lm} sont déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et les paramètres de l'énergie E_l , sachant que ces derniers sont variationnelle dans la méthode APW. Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice G et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées (APW).

II.2.2 Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) :

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire à la condition suivante [23] :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right)r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.29})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}U_l B_{lm}\dot{U}_l(r)]Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.30})$$

Où A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction $U_l(r)$

B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction $\dot{U}_l(r)$

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l comme suit [24]:

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E_l, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (\text{II.31})$$

Avec : $0((E - E_l)^2)$ dénote l'erreur quadratique commise.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT.

II.2.3. Le Code Wien2k :

Le code WIEN2k est un ensemble de programmes informatique écrit en langage fortran qui a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz [25] de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques, les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [26-27]. Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN2K sont liés par le *C-Shell Script*.

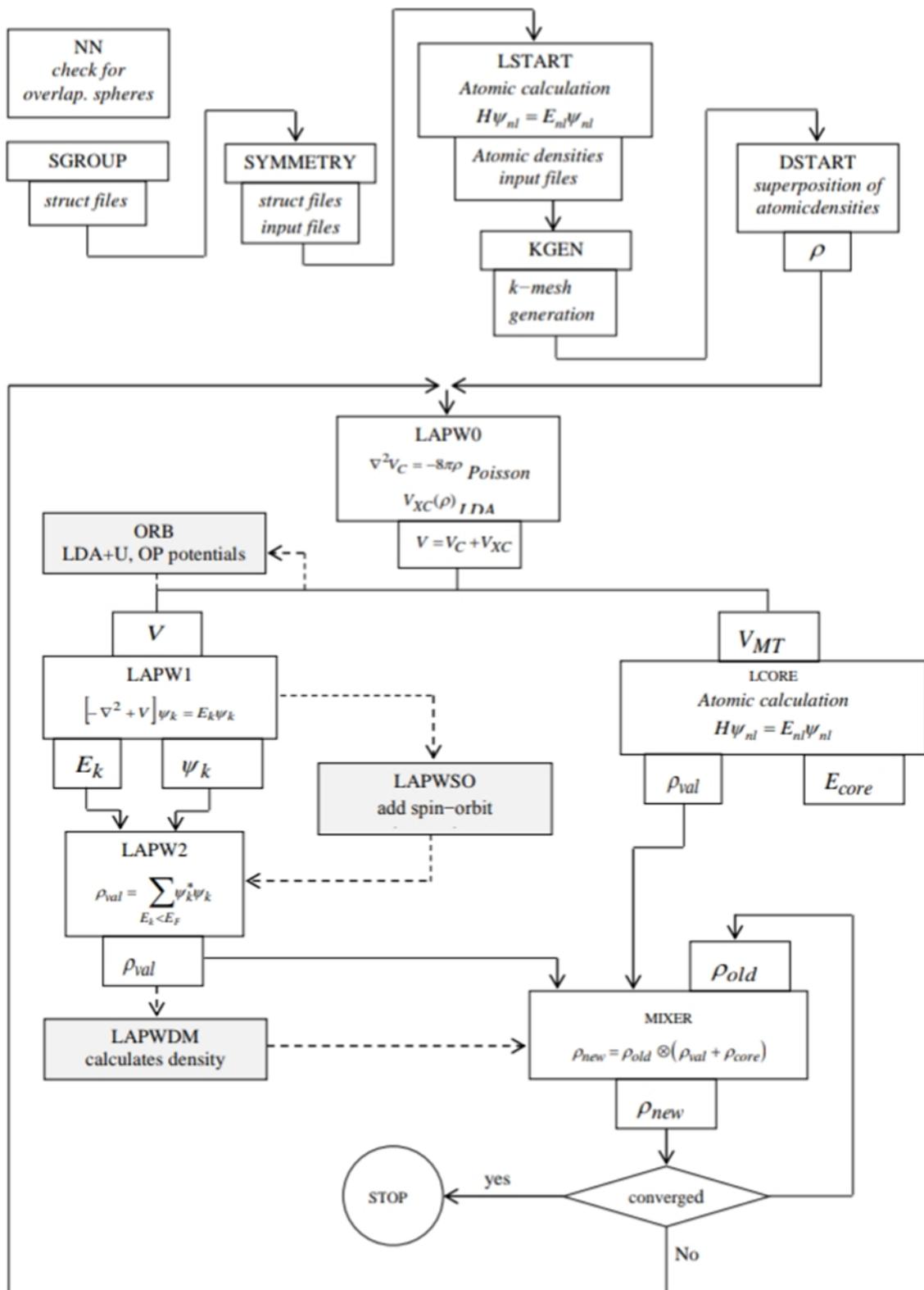


Figure II-3: Organigramme des Programmes dans le logiciel WIEN2k

Références :

- [1] E. Schrodinger. Ann. Physik.79, 361 (1926).
- [2] J. F. Hamilton, Adv. Phys. 37, 359 (1988).
- [3] B. E. Mellander, Phys. Rev. B 26, 5886 (1982).
- [4] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [5] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930) ; 62, 795 (1930).
- [6] F. Jensen, 1st edn. John Wiley and Sons, NewYork (1999).
- [7] J. N. Harvey, 112 (2004)151.
- [8] L. H. Thomas. Proc.Cambridge Phil. Roy. Soc. 23 (1927) 542.
- [9] E. Fermi. Rend.Accad.Naz.Lincei. 6 (1927) 602.
- [10] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 26 (1930) 376
- [11] J. C. Slater. Phys. Rev. 81, (1951) 385.
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev. B 136 (1994) 864
- [13] W. Koch and M. C. Holthausen, « A Chemist's Guide To Density Functional Theory ». and Ed. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2000).
- [14] W. Kohn and L. J. Sham. Phys. Rev. 140 (1965) 1133.
- [15] J.S Slater Wave function in a periodic potential, Phy. Rev .51:846-851. (1937) .
- [16] D. Brust and Liu ,phys.154,(1967).
- [17] A. D. Becke, Phys. Rev. A, 38, 3098 (1988).
- [18] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B, 46, 6671 (1992)
- [19] Ch. Sifi, «Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés PbS, PbSe, PbTe et leurs alliages Pb(1-x)CaxS, Pb(1-x)», Thèse (2010).
- [20] A. Berghout, « Etude abi initio de composés et d'alliage ternaires à base de béryllium» Thèse (2007).
- [21] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).

- [22] I. H. Calderon, «Optical properties, and electronic structure of wide band gap II-VI semi-conductors», Taylor and Francis New York, 113-170 (2002).
- [23] M. B. Kanoun, Thèse de doctorat, université de Tlemcen (2004).
- [24] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L)APW methods: a stepbystep introduction, ISBN 90 807215 (2002)
- [25] P. Blaha, K.Schwarz, P.Sorantin, and S.B. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59,399(1990)
- [26] M.I.Katsnelson, V.Yu.Irkhin, L.Chioncel, A.I.Lichtenstein, and R.A.de Groot. Halfmetallic ferromagnets: From band structure to many-body effects. Reviews of Modern Physics, 80(2): 315-378 (2008).
- [27] S.Hakamata, T. Ishikawa, T.Marukame, K.Matsuda, T. Uemura, M.Arita, and M.Yamamoto. J. Appl. Phys., 101(2) 09J513 (2007).

CHAPITRE III :

Résultats et discussions

CHAPITRE III Résultats et discussions

III.1 Introduction :

Etant donné que la simulation numérique des avantages évidents, comme la réduction des coûts en comparant avec la pratique préliminaire et la réalisation expérimentale. La simulation est nécessaire pour prédire de multiples propriétés de matériaux innovants. Au cours de ce chapitre nous exposons les résultats trouvés par le calcul *ab initio* sur les propriétés structurales et mécaniques (telles que le paramètre du réseau, le module de compressibilité, et sa dérivée et les coefficients d'élasticité.....), les propriétés électroniques (telles que la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle) et les propriétés magnétiques des alliages semi-Heusler $XVSb$ ($X=Co, Rh$).

III.2 Détails de calcul :

Notre étude théorique a été faite en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1] via la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel complet (FP-LAPW) [2], le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre l'approximation du gradient généralisé (GGA) de la version PBEsol (Perdew, Berke et Erenzehop) [3] pour les solides. Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères *Muffin-tin* avec un *cutoff* (rayon de coupure) $l_{max} = 10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un *cutoff* (rayon de coupure) $R_{MT}K_{max}$ Où R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère MT et le K_{max} est le *cutoff* du vecteur d'onde pour les ondes planes). La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, tel que:

- les rayons *Muffin-tin* (R_{MT}), données en unité atomiques (u.a). Les valeurs des R_{MT} que nous avons utilisé pour Sb, V, Co et Rh sont choisies pour notre calcul de tel sorte que les sphères *Muffin-tin* ne se chevauchent pas entre eux et intègrent la majorité des électrons de cœur.
- Nous avons pris le paramètre de coupure $R_{MT} * K_{max}=8$
- $G_{max} =12$ est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.
- les nombre de points K considérés dans la zone irréductible de Brillouin.

Les valeurs d'entrées sont résumées dans le tableau suivant :

	RKmax	K point	R_{MT} (Sb)	R_{MT} (V)	R_{MT} (Co, Rh)
CoVSb	8	1000	2.3	2.22	2.25
RhVSb	8	1000	2.3	2.22	2.3

Tableau III-1: Les valeurs de R_{MT} , K_{max} , K points, R_{MT} de Sb, V, Co et Rh.

Le calcul numérique a été effectué de façon auto-cohérente jusqu'à atteindre les critères de convergence de l'énergie totale ($< 10^{-5} Ry$), l'échantillonnage de la zone de Brillouin a été fait avec soin en utilisant la technique des points spéciaux de l'algorithme de Monkhorst et Pack [4,5], les électrons de valence des atomes constituant notre alliage sont pris comme $5s^2 4d^{10} 5p^3$ pour le Sb, $4s^2 3d^3$ pour V, $4s^2 3d^7$ pour Co et $5s^1 4d^8$ pour Rh.

III.3 Propriétés structurales et élastiques

III.3.1 Structure cristalline

Dans les conditions ambiantes, la plupart des composés semi-Heusler se cristallisent dans la structure cubique à faces centrées avec la symétrie de groupe d'espace $F\bar{3}m$ de numéro $N^\circ=216$. Un composé semi-Heusler est formé par trois atomes XYZ avec trois configurations possibles nommés **type I**, **type II** et **type III** selon les positions des atomes, le tableau suivant donne les positions des atomes de chaque type.

XVSb	La position du X	La position du V	La position du Sb
Type I	(1/2, 1/2, 1/2)	(1/4, 1/4, 1/4)	(0, 0, 0)
Type II	(1/4, 1/4, 1/4)	(0, 0, 0)	(1/2, 1/2, 1/2)
Type III	(0, 0, 0)	(1/2, 1/2, 1/2)	(1/4, 1/4, 1/4)

Tableau III-2: Positions atomiques des éléments Co(Rh), V et Sb pour les trois types I, II et III de l'alliage Semi-Heusler XVSb (X=Co, Rh)

Les structures cristallines des CoVSb et RhVSb pour les trois types est présentée sur la **figure III.1**

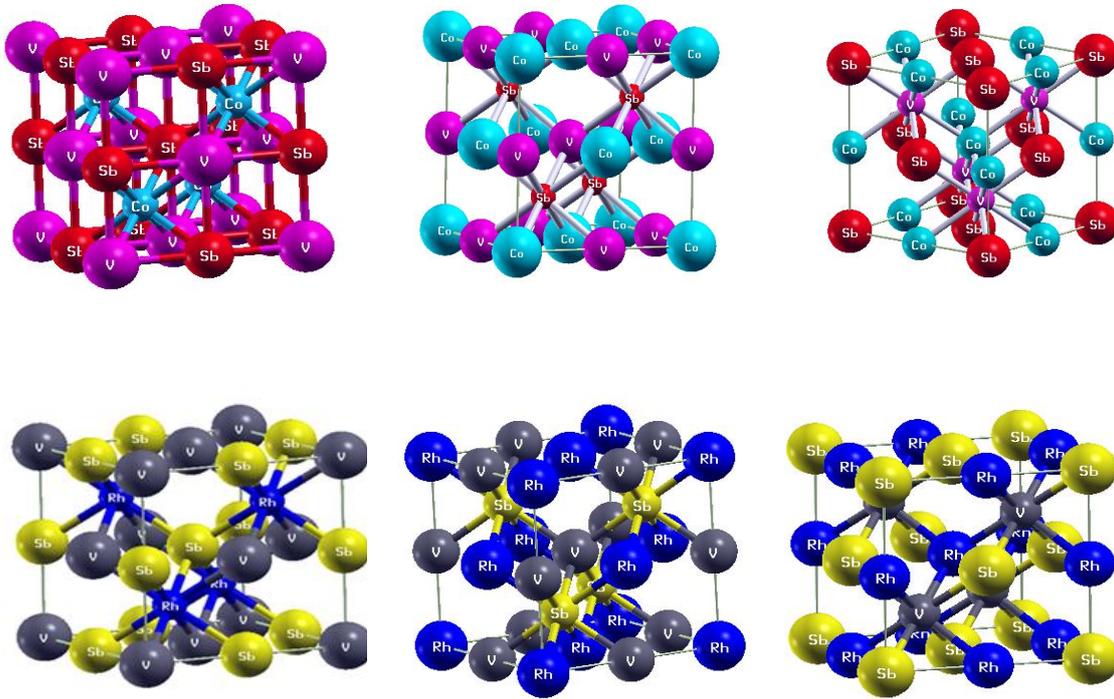


Figure III-1: les structures cristallines des semi-Heusler CoVSb et RhVSb
(type I, type II et type III)

Pour déterminer la phase structurale la plus stable parmi les trois types de configuration, nous avons utilisé la méthode de minimisation de l'énergie totale en fonction de volume de la cellule élémentaire, en effectuant un calcul auto-cohérent, l'énergie de l'état fondamentale correspond à l'énergie minimale.

Nous avons fait le calcul avec spin polarisé (état ferromagnétique) et sans spin polarisé (état non magnétique), nous avons pu constater que l'état fondamental était toujours ferromagnétique pour les trois configuration et pour les deux composés CoVSb et RhVSb. Cependant, tous les résultats sont obtenus en considérant l'état ferromagnétique (spin polarisé).

Les résultats trouvés de l'énergie totale en fonction de volume des composés XVSb ($X = \text{Co}, \text{Rh}$) sont présentés dans la **figure III.2** pour les trois types, il est claire d'après ces courbes que la phase structurale de **types I** possède l'énergie la plus faible en comparant avec l'énergie minimale des autres composés type II et III, ce qui signifie physiquement que la préférence d'occupation de site est celle de composé de **type I**.

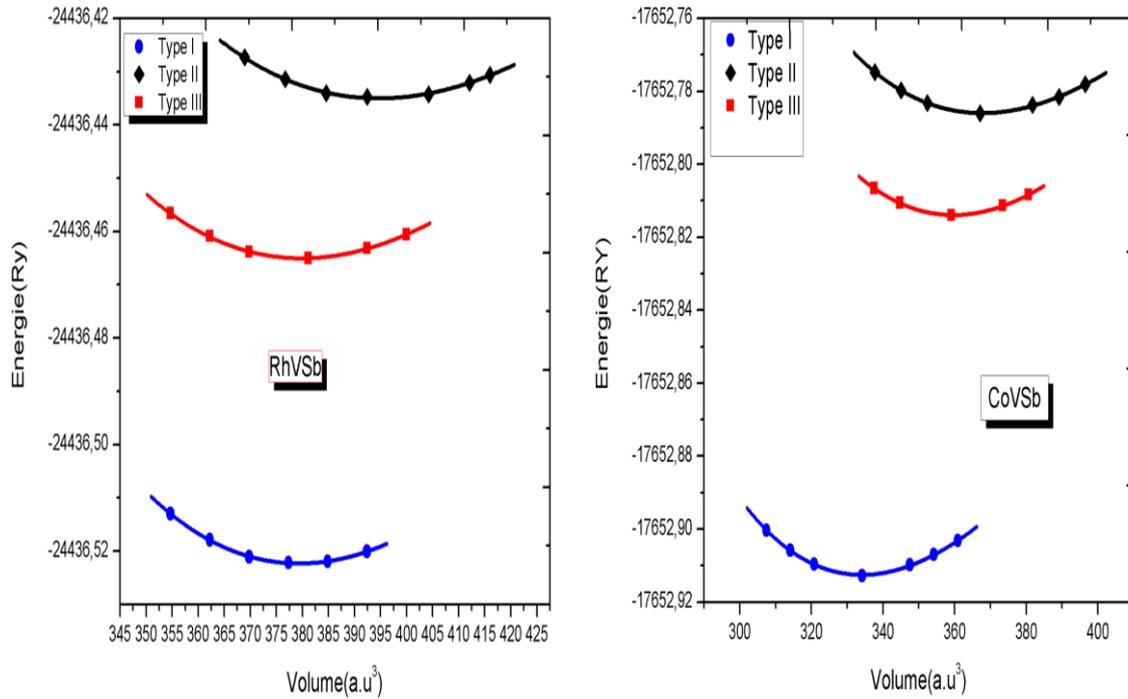


Figure III-2: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de XVSb (X=Co, Rh) pour les trois types (type I, II, et type III) (spin polarisé)

Dans les sections suivantes, Nous s'intéressons uniquement par la structure la plus stable de **type I** pour déterminer leurs propriétés physiques.

III.3.2 Paramètres structuraux

Pour déterminer le paramètre de réseau cristallin a et le module de compressibilité B et sa dérivé B' par rapport à la pression, nous avons ajusté les courbes obtenues de l'énergie totale en fonction de volume élémentaire par l'équation d'état de Murnaghan [6] de l'expression suivante :

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

E_0 est l'énergie de l'état fondamental, et V_0 est le volume de l'état fondamental. B est le module de compressibilité déterminé par l'équation suivante :

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

B' : la dérivée du module de compressibilité :

$$B' = \frac{\partial P}{\partial V} \quad (\text{III.3})$$

Les résultats obtenus de a , B et B' sont résumés dans le **tableau III.3** avec quelques résultats trouvés dans la littérature, en remarque que le paramètre de réseau et le module de compressibilité augmentent légèrement avec l'augmentation de numéro atomique de cation X ($X=_{27}\text{Co},_{45}\text{Rh}$), et en générale nos résultats sont en bon accord avec les résultats trouvés dans la littérature [7-11].

		a (Å)	B (GPa)	B'	E (R _y)
CoVSb (Type I)	Notre travail	5.828	146.967	4.175	-17652.912493
	Autres travaux	5.829 ^a	137.919 ^a	5.615 ^a	-17652.871 ^a
		5.81 ^b 5.796 ^c	- -	- -	- -
RhVSb (Type I)	Notre travail	6.081	155.301	3.241	-24436.522305
	Autres travaux	5.80 ^d	160.00 ^d	5.00 ^d	-
		5.78 ^e 6.06 ^b	- -	- -	- -

^aRef.[7], ^bRef.[8], ^cRef.[9], ^dRef.[10], ^eRef.[11]

Tableau III-3: Paramètre de réseau a , le module de compression B , et sa dérivée B' et l'énergie total de chaque composé semi-Heusler.

III.3.3 Propriétés élastiques :

L'étude des propriétés élastiques des solides est l'outil indispensable pour fournir des informations précieuses sur la stabilité structurale et les propriétés mécaniques des matériaux. Le comportement élastique des matériaux est généralement décrit par les modèles basés sur une loi de comportement linéaire, dite loi de Hooke qui a donné une relation linéaire entre la contrainte et la déformation, elle est définie par la formule suivante [12]:

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{III.4})$$

Où σ_{ij} est le tenseur des contraintes, C_{ijkl} sont les constantes élastiques et ε_{kl} est le tenseur des déformations.

Le calcul des constantes élastiques nous permet de déterminer les constants mécaniques tel que :

- Le module de cisaillement G qui mesurent la résistance au mouvement du glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ces derniers [13,14].

$$G = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{5} (C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) + \frac{5C_{44}(C_{11}-C_{12})}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} \right] \quad (\text{III.5})$$

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

$$E = \frac{9.G.B}{G+3.B} \quad (\text{III.6})$$

- Le coefficient de Poisson ν qui permet de caractériser la traction du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué [15].

$$\nu = \frac{1}{2} \left[\frac{B - \left(\frac{2}{3}\right)G}{B + \left(\frac{1}{3}\right)G} \right] \quad (\text{III.7})$$

Nous avons utilisé le package *IRelast* [16] pour calculer les constants d'élasticité C_{ij} et les autre constant mécaniques : Le module de Young (E), les modules de cisaillement G , le coefficient de poisson (ν) et le rapport (B/G), les valeurs obtenues sont regroupés dans le **tableau III.4**, nous remarquons que les valeurs de C_{ij} sont en accord raisonnable avec les résultats théorique [22,10]. D'après ces données numérique, nous constatons que les constantes élastiques sont positives et vérifient les critères de stabilité mécanique des cristaux cubiques [17] ($C_{11} - C_{12}) > 0$; $(C_{11} + 2C_{12}) > 0$ et $C_{11} > 0$; $C_{44} > 0$. Par conséquent nos composés sont stables de point de vue mécanique.

Farntsevich et al. [18] ont relié la ductilité et la fragilité des matériaux au coefficient de Poisson ν : pour ν inférieur à la valeur critique de 0.33 , le matériau est considéré comme matériau fragile, si non, le matériau se comporte comme un matériau ductile. Haines et al. [19] ont utilisé la valeur de ν pour distinguer entre les matériaux ioniques et covalents, pour les matériaux covalents, la valeur du coefficient de Poisson est d'environ 0.1 tandis que pour les matériaux ioniques, la valeur typique de ν est proche de 0.25. Un autre paramètre lié à la ductilité est le rapport de Pugh B/G , le matériau a un comportement fragile pour B/G inférieur à la valeur critique 1.75 sinon il devrait être ductile [20].

Pour nos composées, le coefficient de Poisson et le rapport de Pugh sont respectivement égal à 0.248 et 1.65 pour CoVSb, 0.244 et 1.62 pour RhVSb. Selon Haines et al.[21], les composés CoVSb et RhVSb sont des matériaux fragiles de caractère ioniques.

Les alliages		C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	G	E	ν	B/G
CoVSb	Notre travail	229.53	88.97	91.41	82.27	205.36	0.248	1.65
	Autres travaux	241.0 ^a	91.0 ^a	57 ^a	-	165 ^a	0.304 ^a	-
RhVSb	Notre travail	241.72	100.37	107.84	91.04	226.51	0.244	1.62
	Autres travaux	279.00 ^b	91.40 ^b	127.60 ^b	-	-	0.20 ^b	-

^aRef.[22], ^bRef[10]

Tableau III-4: Les constants élastiques (C₁₁, C₁₂, C₄₄) en GPa, le module, le module de Young (E), les modules de cisaillement (G), le coefficient de poisson (ν) et le rapport (B/G) pour : CoVSb et RhVSb en utilisant Le GGA.

III.4 Propriétés électroniques et propriétés magnétiques

L'étude des propriétés électroniques d'un matériau est généralement déduite à partir du calcul de la structure de bande et la densité d'états, elle permet de bien connaître le caractère isolant, conducteur ou semi-conducteur du matériau et ainsi que la nature des liaisons chimique entre les atomes qu'il les constitue. Pour les systèmes magnétiques, les calculs à spins polarisés sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin-*up* et spin-*down* séparément.

III.4.1 Structure de bandes électroniques

Nous avons calculé la structure de bandes électroniques du CoVSb et RhVSb selon les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin en utilisant l'approximation GGA-PBEsol et GGA combiné avec le mBJ. Les résultats sont illustrés sur la **figure.III.3 et III.4**, il est claire d'après ces figures que les composés CoVSb et RhVSb présentent un caractère ferromagnétique demi-métalliques (Half-metal) en raison que dans le cas des spins majoritaires (spin *up*) ils présentent un caractère métallique car ou le niveau de fermi se trouve dans la bande permise, tandis que dans le cas des spins minoritaires (spin-*down*), ces composés exhibent un caractère d'un semiconducteur avec un faible gap énergétique

indirect selon la direction ΓX , Les valeurs du gap sont résumés dans le **tableau .III.5** avec les données trouvées dans la littérature [7-10].

		E_g (ev)	
		GGA	mBJ
CoVSb	Notre travail	0.935	0.8805
	Autres travaux	0.80 ^a	0.92 ^a
		0.90 ^b	-
		0.87 ^c	-
RhVSb	Notre travail	0.908	1.051
	Autres travaux	0.80 ^a	-
		0.89 ^c	-

^aRef.[7], ^bRef.[8], ^cRef.[10]

Tableau III-5: Valeurs des gaps énergétiques de composé XVSb (X=Co, Rh) calculées par les deux approximations GGA et GGA-mBJ

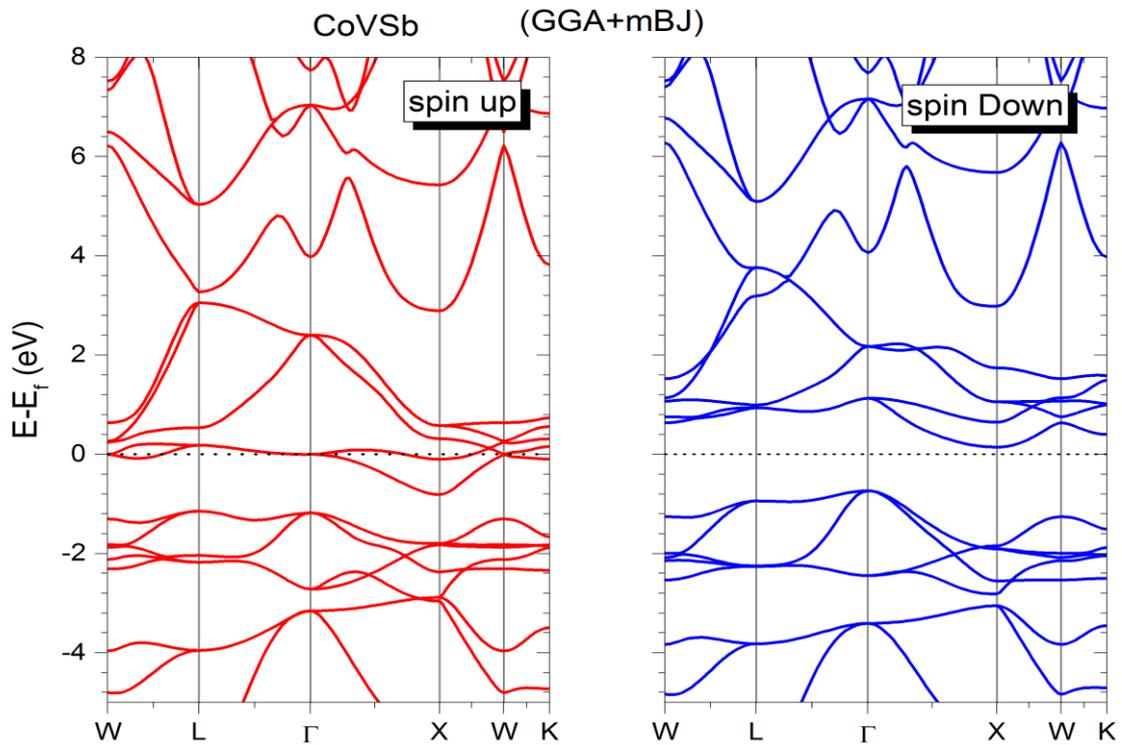


Figure III-3: Structure de bandes de CoVSb par la GGA+mBJ.

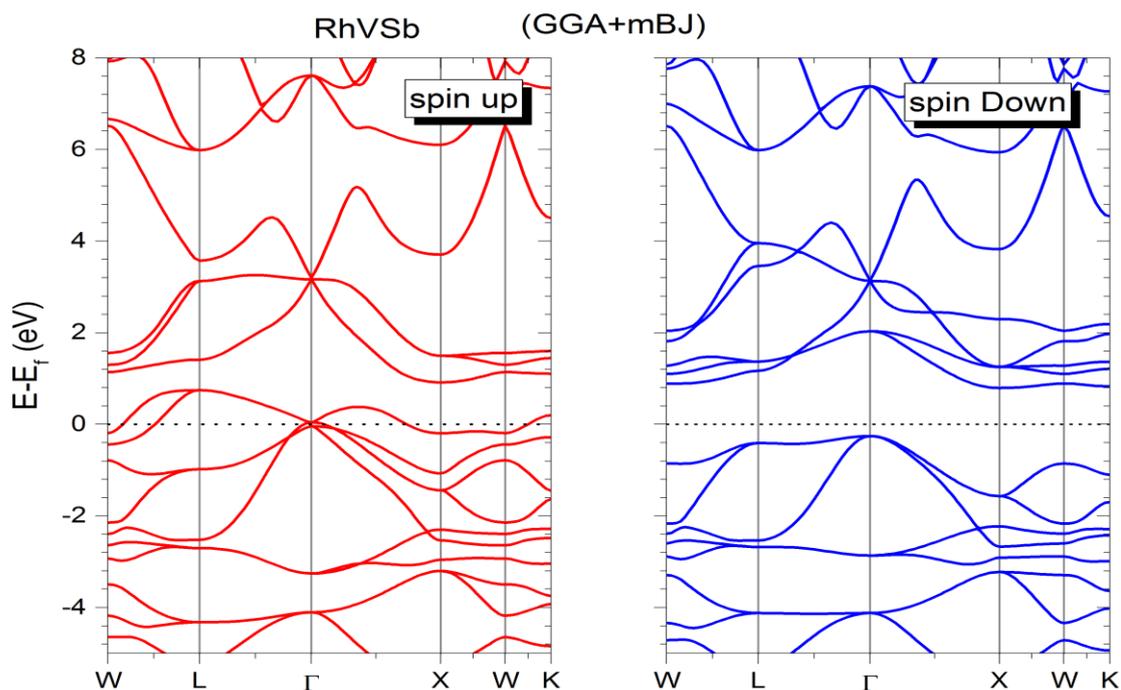


Figure III-4: Structure de bandes de RhVSb par la GGA+mBJ.

III.4.2 Densités d'états (DOS)

La densité d'états électroniques est une grandeur physique importante pour comprendre la nature de la structure de bandes électroniques d'un composé en détail. En tenant compte de la polarisation en spin, il est intéressant de déterminer les spectres de densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) afin d'analyser et de connaître le type d'hybridation et les états responsables à la formation des liaisons.

TDOS et PDOS des composés XVSb (X=Co, Rh) dans la phase ferromagnétique sont calculées en utilisant l'approximation (GGA+mBJ), les courbes trouvées sont illustrées sur les **figures III.5** et **III.6**. Nous avons remarqué que les courbes de TDOS, pour les deux composés (**figure III.5**), présentent une antisymétrie autour du niveau de Fermi qui confirme que nos composés sont des matériaux ferromagnétiques. Au-dessous de niveau de Fermi, la TDOS est principalement dominée par la contribution de cation X(X=Co,Rh) avec une faible contribution de l'atome de vanadium V. Pour voir mieux ce détail, nous avons analysé les spectres de PDOS.

Au-dessous de niveau de Fermi dans l'intervalle -3.5 a -1 eV, la PDOS montre que la liaison est due à la contribution des états 3d-Co, 4d-Rh et 3d-V, tandis que la

contribution Sb est très faible. Au-dessus de niveau de fermi, la densité d'états est dominée essentiellement par les états 3d-V, 3d-Co et 4d-Rh avec une faible contribution de l'atome Sb. Ce résultat confirme la nature ionique de la liaison entre les atomes Sb et les autres atomes V et Co/Rh.

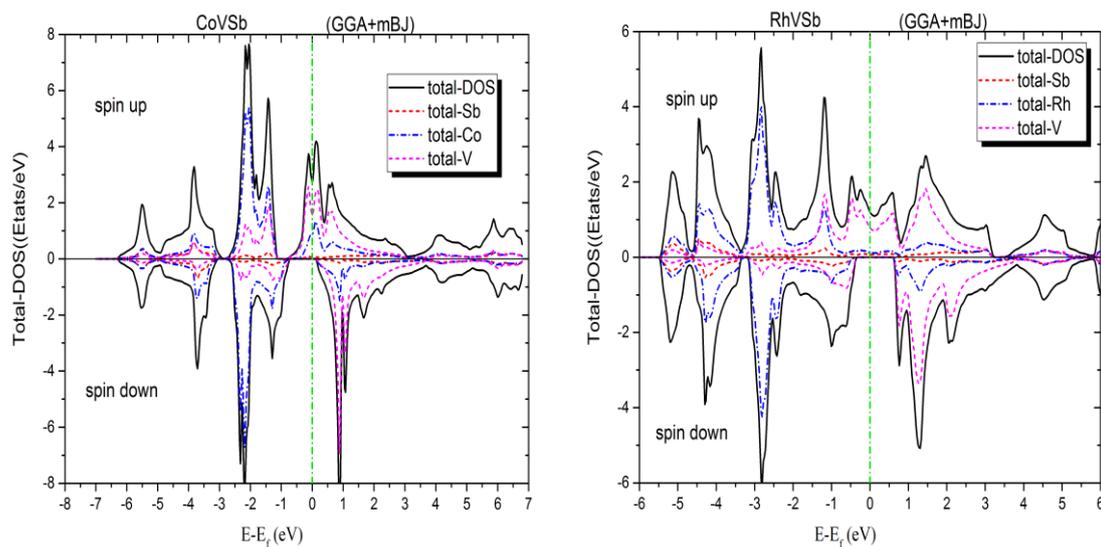


Figure III-5: La densité d'états totale de composés CoVSb et RhVSb

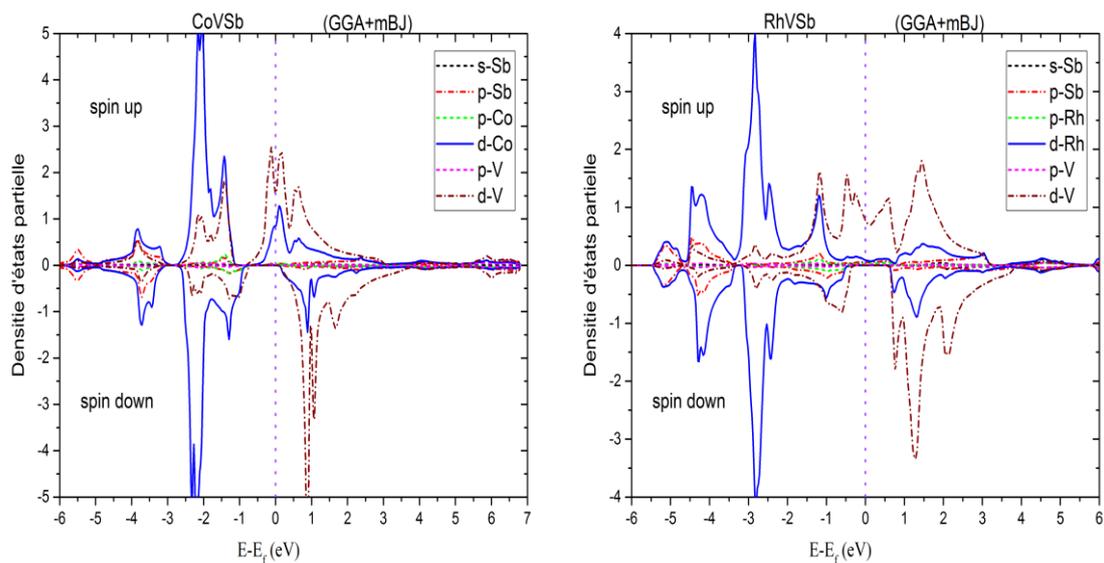


Figure III-6: La densité d'états partielle de composés CoVSb et RhVSb

III.4.3 Moment magnétique

Pour confirmer l'état ferromagnétique de nos composés, nous avons analysé les valeurs du moment magnétique total et partiel obtenues par le calcul *ab initio*. Nos résultats des moments magnétiques des composés CoVSb et RhVSb sont résumés avec

autres travaux théoriques dans le **tableau III.6**. Le moment magnétique total, qui inclut la contribution de la région interstitielle, est principalement dû au moment magnétique de l'élément vanadium (V) avec une petite contribution antiparallèle de l'atome de Co (de composés CoVSb) et parallèle de l'atome de Rh (de composés RhVSb), nous notons que le moment local de l'élément Sb est négligeable par rapport aux moments magnétiques de l'atome de transition occupant les sites Y dans le cristal, cet effet est expliqué généralement, par l'hybridation des métaux de transition [23]

		$M_{Tot}(\mu_B)$	$M_{Co,Rh}(\mu_B)$	$M_V(\mu_B)$	$M_{Sb}(\mu_B)$	$M_{int}(\mu_B)$
CoVSb	Notre travail	0.998	-0.226	1.118	-0.030	0.135
	Autres travaux	1 ^a	-0.246 ^a	1.217 ^a	-0.041 ^a	-
		0.985 ^b	-0.077 ^b	1.065 ^b	-0.021 ^b	-
		0.965 ^c	-0.126 ^c	1.074 ^c	-0.021 ^c	-
RhVSb	Notre travail	1.000	0.13405	0.934	-0.047	-0.02
	Autres travaux	1 ^a	-0.062 ^a	1.189 ^a	-0.166 ^a	-
		1 ^d	-0.12 ^d	1.15 ^d	-0.04 ^d	-

^aRef.[8], ^bRef.[25], ^cRef.[26], ^dRef.[10]

Tableau III-6: moment magnétique total et par atome

Nos résultats obtenus de moments magnétiques sont en bon accord avec la règle de Slater-Pauling dans le cas des alliages semi Heusler proposée par Galanakis et al. [24] ou le moment magnétique total suit une relation bien définie : $M_t = N_v - 18$, où N_v est le nombre total des électrons de valence (notre cas égal 19).

Références:

- [1] F. Jensen, 1st edn. John Wiley and Sons, New York (1999).
- [2] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [3] J. P. Perdew and Y. Wang, phys Rev. B. 45, 13244 (1992).
- [4] J. D. Pack et H. J. Monkhorst ; Phys. Rev. B 16 1748 (1977)
- [5] H. J. Monkhorst et J. D. Pack ; Phys. Rev. B 13 5188 (1976)
- [6] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30. 5390 (1944).
- [7] Toboła J., Pierre J., J. Alloys Compd., 2000, 296, 243, doi:10.1016/S0925-8388(99)00549-6.
- [8] Jianhua Ma, Vinay I. Hegde, Kamaram Munira, Yunkun Xie, Sahar Keshavarz, David T. Mildebrath, C. Wolverton, Avik W. Ghosh, and W. H. Butler, Phys.Rev. B 95, 024411 (2017).
- [9] L. Heyne, T. Igarashi, T. Kanomata, K-U. Neumann, B. Ouladdiaf and K.R.A Ziebeck Phys.:Condens. Matter 17 (2005) 4991-4999.
- [10] R. Ahmad, N. Mehmood, J Supercond Nov Magn (2017).
- [11] J. Tobola, J. Pierre, J. Alloys. Comp. 296, 243 (2000).
- [12] Otto T. Bruhns, Advanced Mechanics of Solids. Université de Bochum (2003).
- [13] A. Reuss, Z. Angew. Math. Mech, 9; 49. (1929).
- [14] B. Ghebouli, M.A. Ghebouli, M. Fatmi, A. Bouhemadou, Solid State Commun. 150; 1896–1901. (2010).
- [15] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, édité par Taubner, Leipzig (1929).
- [16] M. Jamal, M. Bilal, I. Ahmad, S. Jalali-Asadabadi, « IRelast package », J. of Al. and Comp. 735 (2018) 569–579. doi:10.1016/j.jallcom.2017.10.139.
- [17] M. Born et K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [18] I. N. Frantsevich, F. F. Voronov, S. A. Bokuta, Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook, in: I.N. Frantsevich (Ed.), Naukuva Dumka, Kiev, 1983, pp. 60-180.
- [19] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, Annu. Rev. Mater. Res. 31 (2001) 1.
- [20] S. F. Pugh, Philos. Mag. 45(1954)823.
- [21] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, Annu. Rev. Mater. Res. 31 (2001) 1.
- [22] Kong, B., Xiang, R., Cang-Ling, C.O.C., Yu, J.-X.: J. Alloys Compd. 509, 2611 (2011)

- [23] Kandpal, H.C., Fecher, G.H., Felser, C.: J. Phys.D. 40, 1507 (2007)
- [24] Galanakis, I., Dederichs, P.H., Papanikolaou, N.: Phys. Rev. B. 66,134428 (2002)
- [25] Nanda B R K and Dasgupta I 2003 J. Phys.: Condens. Matter 15 7307
- [26] Galanakis I, Dederichs P H and Papanikolaou N 2002 Phys. Rev. B 66 134428

Conclusion générale

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurale, mécanique électronique et magnétique des alliages semi-Heuser $XVSb(X=Co,Rh)$ en utilisant méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de théorie de la fonctionnelle de densité.

Notre étude de propriétés structurale et mécanique montre que $XVSb(X=Co,Rh)$ sont stables dans la phase ferromagnétique avec un module de compressibilité autour de 146.96 et 155.30 GPa. De point de vue mécanique, les composés $XVSb(X=Co,Rh)$ sont mécaniquement stable. L'analyse de coefficient de Poisson et le rapport de Pugh montre que ces composés sont des matériaux fragiles de caractère ioniques.

Nos calcul de la structure de bandes montre que ces matériaux présentent un caractère de demi-métal ferromagnétique tel que pour les spins majoritaire (spin up), Nous avons trouvé un comportement métalliques dû à la position de de Fermi dans la bande permise, confirme la nature métallique, quant aux spins minoritaire (spin down), nous avons trouvé un gap énergétique indirecte(ΓX) autour de 0.9eV révélant une nature semi-conductrice.

Nos résultats obtenus de moment magnétique montre que le moment magnétique total vérifie la règle de Slater-Pauling dans le cas des alliages semi Heusler, et il est principalement dû au moment magnétique de l'élément vanadium (V) avec une petite contribution de l'atome de Co et Rh.