



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique de la matière condensée

Par :

Mr BEKKAL BRIKCI Amine

Sur le thème

**Etude des propriétés structurales, électroniques,
magnétique et mécaniques des composés Heusler
quaternaires à base de métaux de transitions**

Soutenu publiquement le **17 juillet 2021** à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr RERBAL Benali	MCB à l'Université de Tlemcen	Président
Mr ZENASNI Houcine	MCB Centre Universitaire Maghnia	Encadreur
Mme SAIDI Fatiha	MCA ESGEE-Oran	Examinatrice

Remerciements

Ce travail a été élaboré au sein du laboratoire «URMER», a l'université Abou- Bekr Belakaid Tlemcen

Tous d'abord je tiens à remercier le bon dieu de m'avoir donné assez de courage pour accomplir ce modeste travail. C'est par sa bénédiction que j'ai pu aboutir à mon but

Je présente tout d'abord mes remerciements les plus sincères à Mr le Dr ZENASNI Hocine qui a suivi mon sujet de recherche

Je présente mon respect à notre honorable Dr RERBAL Benali de l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen d'avoir présidé le jury.

Je remercie aussi Mme SAIDI Fatiha Dr de l'ESGEE Oran pour m'avoir honoré en acceptant d'examiner ce travail, aussi je présente ma gratitude à Mr le Dr BENAÏSSA Mohamed qui nous a aider et suivi mon sujet de recherche

Dédicace

**Je dédie mon travail à mon père, ma mère à ma
petite famille qui m'a tout donné sans rien
attendre en retour et pour m'avoir soutenu dans
ce tournant de ma vie, ainsi sans oublier mes
très chère frères et amis : *Khemis Anes,*
Semmoud Abdellah, Beghdad Samza, Merad
*Sikmet, Cherrak Yasmina***

**Je tiens vivement à exprimer mes dédicaces à
tous membre de laboratoire «*ZIRMER*», à
l'université *Abou- Bekr Belakaid Tlemcen***

Table des matières

Introduction général	10
I. Généralité sur les alliages Heusler et full-Heusler	13
I.1. Alliages Heusler.....	13
I.1.1. Alliage full-Heusler.....	13
a) Structure cristallographique.....	14
b) Température de curie.....	15
c) Paramètre de maille.....	16
I.1.2. Alliages semi-Heusler.....	17
I.1.3. Alliages Heusler inverses.....	17
I.1.4. Alliages Heusler quaternaires.....	18
I.2. Règle de Slater-Pauling.....	18
I.3. Semi-métallicité des alliages Heusler.....	20
I.4. Spin de l'électron.....	21
I.5. Les matériaux anti ferromagnétiques semi-métalliques (HMAF).....	21
Références.....	30

II. Théorie et méthode de Calculs.....	33
II.1. La théorie de la fonction de densité (DFT).....	33
II.2. L'équation de Schrödinger.....	34
II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	34
II.4. Approximations Hartree et Hartree-Fock.....	35
II.5. Théorème de Hohenberg et Kohn.....	36
II.6. Équations de Kohn-Sham.....	37
II.7. La corrélation d'échange fonctionnelle.....	39
❖ Approximations du gradient généralisé (GGA).....	40
❖ Approximations Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).....	40
II.8. Différentes méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham.....	40
II.9. Le Vienna ab-initio Simulations Package (VASP).....	40
La méthode de (FP LAPW) Full Potential Linearized Augmented Plane Wave....	42
Méthode des pseudo-potentiels (ondes planes).....	43
Références.....	44

III. Résultats et discussion.....	45
Introduction.....	46
III.1.Propriétés structurales.....	46
III.2.Moment Magnétique.....	48
III.3.Energie de formation.....	49
III.4.Propriétés Electroniques.....	49
III.5. Alliages Heusler quaternaires.....	51
III.5.1Propriétés structurales.....	51
III.5.2Propriétés Electroniques.....	52
III.5.3 Moment Magnétique.....	54
III.5.4 Energie de formation.....	54
III.5.5 Propriété élastique.....	54
Référence.....	58
Conclusion général.....	59

Table des Figures

Figure I.1 Schématiques d'une structures cristallines full-Heusler

Figure I.2 Tableau périodique montrant les éléments X (couleur bleu), Y (couleur rose) et Z (couleur verte) typiques des composés de Heusler.

Figure I.3 Structures cristallographique d'alliages de Full-Heusler

Figure I.4 Distribution de la température de Curie Full Heusler

Figure I.5 Distribution de paramètre de maille full heusler

Figure I.6 Courbe de Slater-Pauling représentant le moment magnétique total en fonction du nombre d'électron de valence total (N_v) pour les alliages Full-Heusler

Figure I.7 densités d'états du CrO_2

Figure I.8 Diamagnétisme

Figure I.9 paramagnétisme

Figure I.10 ferromagnétisme

Figure I.11 Hystérésis

Figure I.12 ferrimagnétisme

Figure I.13 antiferromagnétisme

Figure I.14 antiferromagnétisme

Figure III.1 Illustration schématique des deux composés (Cu_2VAI) et (Rh_2VAI) obtenue par logiciel VESTA

Figure III.2 Variation de l'énergie totale en fonction du volume avec l'approximation (PPE) pour (Co_2VAI) et (Rh_2VAI) obtenu par Origin

Figure III.3 Densités d'états totales et partielles pour Rh_2VAI et Co_2VAI

Figure III.4 Structures de bandes électroniques pour (a) Co_2VAI et (b) Rh_2VAI

Figure III.5 Propriétés structurales des alliages Heusler quaternaires

Figure III.6 Densités d'états totales et partielles de composé CoRhVAI pour (a) [0.875, 0.125, 0.5, 0.5] (b) [0.75, 0.25, 0.5, 0.5] (c) [0.625, 0.375, 0.5, 0.5] et (d) [0.125, 0.875, 0.5, 0.5]

Figure III.7 Structures de bandes électroniques pour CoRhVAI [0.875, 0.125, 0.5, 0.5]

Figure III.8 Structures de bandes électroniques pour CoRhVAI [0.75, 0.25, 0.5, 0.5]

Figure III.9 Structures de bandes électroniques pour CoRhVAI [0.625, 0.375, 0.5, 0.5]

Figure III.10 Structures de bandes électroniques pour CoRhVAI [0.125, 0.875, 0.5, 0.5]

Introduction

Générale

La spintronique a été initiée par la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) par Fert et al [1] et Grünberg et al [2] indépendamment. Un dispositif GMR consiste en une structure sandwich d'une multicouche ferromagnétique (FM)/non-magnétique (NM)/FM, où un champ magnétique externe peut aligner les magnétisations FM en parallèle pour atteindre un état de faible résistance par rapport à un état de haute résistance avec des magnétisations antiparallèles sans application de champ. Les dispositifs spintroniques de première génération sont basés sur des jonctions magnéto-résistives (MR), qui ont été très largement utilisées [3,4], par exemple, une tête de lecture dans un disque dur (HDD) [5] et une cellule dans une mémoire vive magnétique (MRAM) [6]. La mesure critique d'un transport magnétique efficace dans ces dispositifs est un rapport MR

Découverte par Lord Kelvin en 1856, la magnétorésistance (MR) est le nom donné à la variation relative de la résistance électrique d'un matériau sous l'effet d'un champ magnétique appliqué. Dans les meilleurs conducteurs, comme le cuivre, la MR est un effet très faible - une fraction minuscule de 1 %. Le terme "MR important" désigne donc une valeur supérieure à une fraction de 1 %. Lorsque des effets MR beaucoup plus importants, de l'ordre de quelques pour cent, ont été observés dans des sandwichs stratifiés de deux matériaux différents ou plus, le terme "MR géant" a été introduit. Puis, au début des années 1990, on a découvert que certaines manganites présentaient une RM qui pouvait approcher les 100 %, mais généralement seulement à proximité de la température d'ordre magnétique. Le terme "MR colossal" (CMR) a été inventé pour désigner ce phénomène (et accepté par les rédacteurs de revues après un court laps de temps).

La prédiction des calculs de bande que ces manganites sont à moitié métalliques (ou presque) à basse température a conduit à l'association libre de la demi-métallicité et du CMR. Cependant, les deux phénomènes ne peuvent pas être directement liés car les manganites (ou tout autre système) ne sont à moitié métalliques qu'à des températures très inférieures à T_c . À ou près de T_c , les systèmes ont très peu d'ordre magnétique, c'est-à-dire que les sous-systèmes de spin supérieur et inférieur diffèrent très peu, bien que l'application d'un champ augmente la

différence de façon spectaculaire. En soi, la demi-métallicité n'est pas un ingrédient crucial de l'effet CMR de la manganite.

Pour les dispositifs en couches, cependant, des demi-métaux peuvent être essentiels pour obtenir des performances CMR maximales. La situation la plus simple et la plus attrayante pour les applications est le dispositif à vanne de spin, qui peut être considéré comme une extension de la MR par effet tunnel (TMR). Dans les dispositifs TMR, une barrière tunnel isolante est prise en sandwich entre des métaux magnétiques par exemple le $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$. Lorsque les couches magnétiques sont alignées, les électrons de spin majoritaire d'un côté peuvent passer par effet tunnel avec une certaine résistance dans les mêmes états de l'autre côté, tout comme les électrons minoritaires. Si les spins d'une des couches de Co sont inversés par un champ appliqué, les électrons majoritaires doivent passer par effet tunnel dans les états minoritaires de l'autre côté, qui ont maintenant la même direction de spin. En raison de ce décalage, l'effet tunnel est inhibé et la résistance du dispositif augmente.

Références

- [1] Baibich MN, Broto JM, Fert A, et al. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Phys Rev Lett*. 1988;61:2472.
- [2] Binasch G, Grunberg P, Saurenbach F, et al. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Phys Rev B*. 1989;39:4828(R)
- [3] Hirohata A, Takanashi K. Future perspectives for spintronic devices. *J Phys D Appl Phys*. 2014;47:193001.
- [4] Fullerton EE, Schuller IK. The 2007 Nobel Prize in Physics: Magnetism and Transport at the Nanoscale. *ACS Nano*. 2007;1:384.
- [5] Terris BD, Thomson T. Nanofabricated and self-assembled magnetic structures as data storage media. *J Phys D Appl Phys*. 2005;38:R199.
- [6] Bhatti S, Sbiaa R, Hirohata A, et al. Spintronics based random access memory: A review. *Mater Today*. 2017;20:530.

Chapitre I

*Généralité sur les alliages
Heusler
et full-Heusler*

I.1. Alliages Heusler

À partir de 1898, Heusler a découvert une série d'alliages ferromagnétiques, dont les plus importants étaient le cuivre, le manganèse et l'aluminium. Ils ont d'excellentes propriétés magnétiques car bien qu'ils ne soient composés que d'éléments paramagnétiques ou diamagnétiques, ils deviennent ferromagnétiques après un traitement thermique approprié. Diverses explications de cette caractéristique ont été proposées, mais on pense généralement que cela est dû à la formation d'une série de solutions solides de type $(\text{Cu Mn})_3\text{Al}$ dans lesquelles le rapport du cuivre au manganèse peut varier dans une certaine plage large. Les alliages Heusler ont été étudiés à plusieurs reprises avec des rayons X, et Young a utilisé des rayons de molybdène pour étudier des alliages de deux compositions différentes. Il a découvert que l'un est cubique à faces centrées, et l'autre est un mélange de structures cubiques à faces centrées et cubiques centrées sur le corps. Les alliages mixtes ont les plus grandes propriétés magnétiques [1].

I.1.1. Alliage full-Heusler

Les composés de Heusler constituent une classe extraordinaire de matériaux, avec plus de 1000 membres et une large gamme d'une polyvalence remarquable, notamment des ferroaimants et ferromagnétiques semi-métalliques à haute température, des multiferroïques, des alliages à mémoire de forme et des isolants topologiques. Accordable en spintronique, technologie énergétique et applications magnétocaloriques[1].

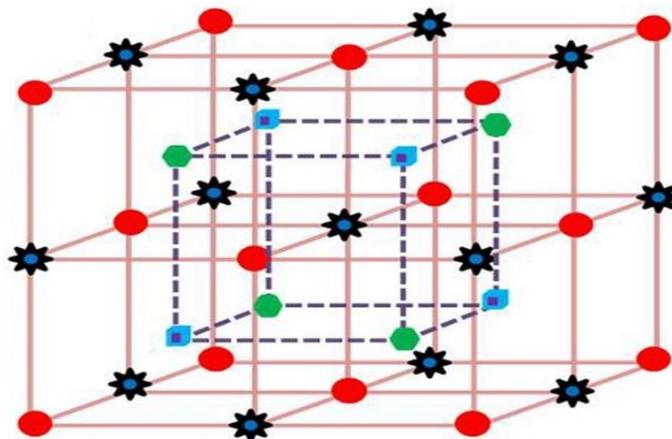


Figure 1.1: Schématisation d'une structure cristalline full-Heusler [1].

Chapitre I Généralité sur les alliages Heusler et full-Heusler

D'après la figure on mentionne plusieurs types d'alliages Heusler :

- Full-Heusler ($L2_1$) : X_2YZ
- Semi-Heusler ($C1_b$) : XYZ
- Heusler quaternaire : $(XX')YZ$
- Heusler inverse (XA) : X_2YZ

La classification périodique des éléments :

H																				He
Li	Be											B	C	N	O	F				Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl				Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	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.2 : Tableau périodique montrant les éléments X (couleur bleu), Y (couleur rose) et Z (couleur verte) typiques des composés de Heusler. [2]

a) Structure cristallographique :

Les alliages de Heusler sont classés en deux groupes distincts selon leur structure cristalline : les demi-alliages de Heusler de forme XYZ dans la structure $C1_b$ et les alliages de Heusler complets de forme X_2YZ dans la structure $L2_1$, où les atomes X et Y sont des métaux de transition, tandis que Z est soit un semi-conducteur, soit un métal non magnétique. La cellule unitaire de la structure $L2_1$ est constituée de quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées (fcc), tandis que celle de la structure $C1_b$ est formée par la suppression d'un des sites X. Dans les alliages de Heusler, la semi-métallicité est connue pour être fragile face au désordre atomique. Pour la structure $L2_1$, lorsque les atomes Y et Z remplacent leurs sites (désordre Y-

Chapitre I Généralité sur les alliages Heusler et full-Heusler

Z) et finissent par occuper leurs sites de manière absolument aléatoire, l'alliage se transforme en structure B2 . En outre, les désordres X-Y et X-Z forment finalement la structure A2[3].

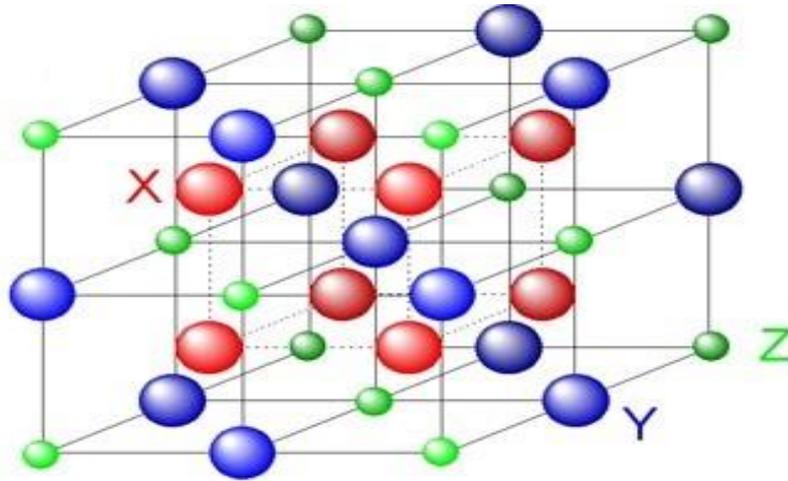


Figure I.3: Structures cristallographique d'alliages de Full-Heusler[3]

b) Température de curie

Selon les prévisions théoriques, les alliages de Heusler deviennent des demi-métaux à température ambiante (TA). Les avantages de l'utilisation de ces alliages sont une bonne correspondance de réseau avec les semi-conducteurs III-V, une température de Curie élevée au-dessus de la température ambiante et une contrôlabilité intermétallique de la densité d'états de spin au niveau de Fermi.

Les caractérisations structurales et magnétiques à l'échelle atomique sont généralement effectuées afin de prouver la semi-métallicité à la RT, L'ordonnement atomique dans les films de Heusler est directement observé par diffraction des rayons X et est également mesuré indirectement par la dépendance de la résistivité électrique à la température [4].

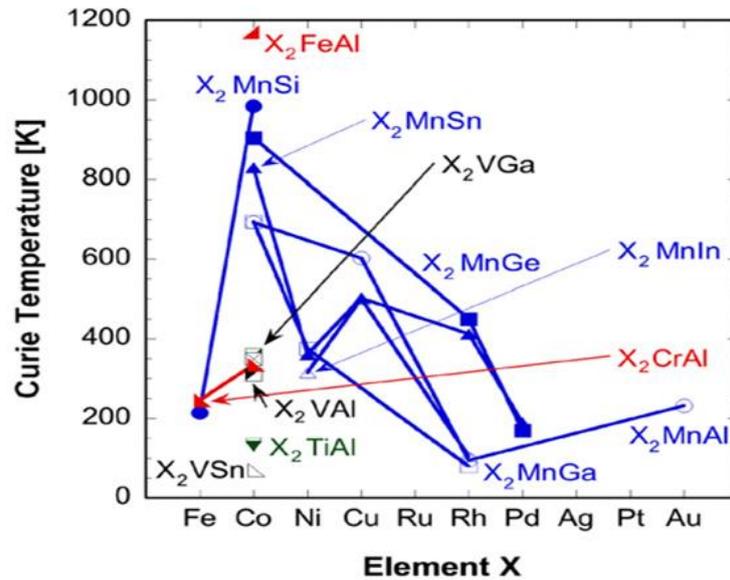


Figure I.4 : Distribution de la température de Curie Full Heusler [4]

c) Paramètre de maille

Le Paramètre de maille est un point considérable de faire croître un alliage Heusler sans déformer ses propriétés cristallines

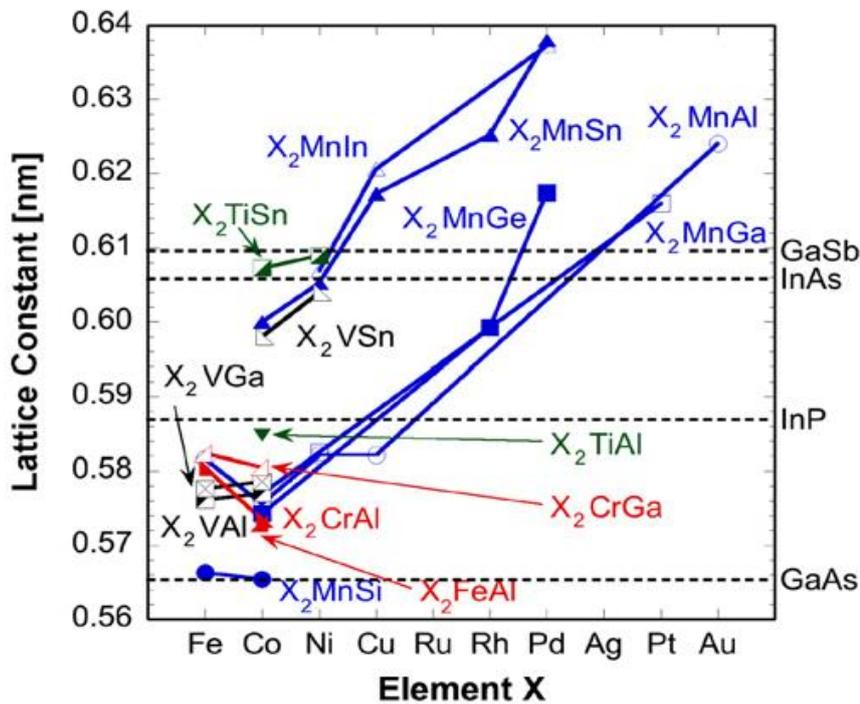


Figure I.5 : Distribution de paramètre de maille full heusler [4].

I.1.2. Alliages semi-Heusler

Les alliages semi-Heusler tels que les composés intermétalliques sont des matériaux thermoélectriques importants pour convertir la chaleur perdue en énergie électrique. La réduction de la résistivité à l'interface thermique entre le matériau semi-Heusler et le contact métallique est essentielle aux performances du dispositif ; cependant, cela n'a pas été réalisé dans la pratique. Des travaux expérimentaux récents ont montré qu'en raison de la diffusion d'atomes de métaux de transition dans les sous-réseaux vides du réseau demi-Heusler, une interface cohérente peut se former entre les composés semi-Heusler et plein-Heusler.

I.1.3. Alliages Heusler inverses

Le Full-Heusler inverse a la formule X_2YZ , où la valence de l'atome de métal est La transition X est inférieure à la transition Y. Par conséquent, le composé inverse Heusler cristallise dans la structure dite XA ou $X\alpha$, où la séquence atomique est $X-X-YZ$ Le prototype est Hg_2TiCu [5]. Dans le composé X_2YZ , si le numéro atomique de Y, $Z(Y)$ est supérieur à X, $Z(X)$, même période ($Z(Y) > Z(X)$), structure Observez le renversement de Heusler (F-43m, groupe spatial #216). Ça peut aussi Apparaît dans des composés contenant des métaux de transition à différents moments[6]. Plusieurs Heusler inverses ont été étudiés à l'aide de calculs structurels Electronique de premier principe [7-8].

Dans tous les cas, la structure XA est supérieur en énergie à la structure $L2_1$ des composés Full-Heusler.

La séquence atomique est $X-Y-X-Z$. Ce dernier a également été confirmé Expériences sur des films de Mn_2CoGa et Mn_2CoSn et des échantillons de Mn_3Ga dopés To Co [9-10], mais les expériences sur Mn_2NiSb montrent la véritable disposition des atomes La méthode de préparation affectera l'utilisation des différentes pièces [11]. Heusler depuis qu'ils sont utilisés en combinaison, l'inverse est devenu plus intéressant croissance continue sur semi-conducteurs avec une température de Curie élevée elle peut dépasser 1000 °K, comme le Cr_2CoGa [12]. Plusieurs d'entre eux Le composé a été identifié comme un aimant semi-métallique. Apparence La semi-métallicité est dans tous les cas Moment magnétique de spin total.

I.1.4. Alliages Heusler quaternaires

Les alliages de Heusler complets avec la composition stœchiométrique X_2YZ (où X et Y sont les métaux de transition et Z est un élément sp) ont la structure cubique $L2_1$ avec quatre sous-réseaux fcc interpénétrés. Lorsque chacun de ces quatre sous-réseaux fcc est occupé par des atomes différents ($XX'YZ$), on obtient une structure de Heusler quaternaire avec différentes symétries structurales (groupe spatial F-43m, #216). Récemment, ces alliages de Heusler quaternaires équi-atomiques (EQHA) avec une stœchiométrie de 1:1:1:1 ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés magnétiques et de transport supérieures[13].

I.2. Règle de Slater-Pauling

Le comportement de Slater-Pauling et les propriétés métallique des alliages full-Heusler ont été étudiés par des calculs de premiers principes . Il s'avère que le moment de spin total (M_t) et le nombre d'électrons de valence (Z_t) suivent une règle de Slater-Pauling [14] et que le moment magnétique m des éléments 3D et de leurs alliages binaires peut être apprécié sur la base du nombre moyen d'électrons de valence (NV) par atome [15,16]. Le matériau est divisé en deux zones selon m (NV). La première région de la courbe de Slater-Pauling est la région de concentration électronique de faible valence ($NV \leq 8$) et de magnétisme localisé. Ici, la principale structure pertinente trouvée est bccs. Le deuxième domaine est la concentration électronique à haute valence ($NV \geq 8$) et le domaine magnétique horizontal. Dans ce domaine, on trouve des systèmes à structures fermées (cfc et hcp).

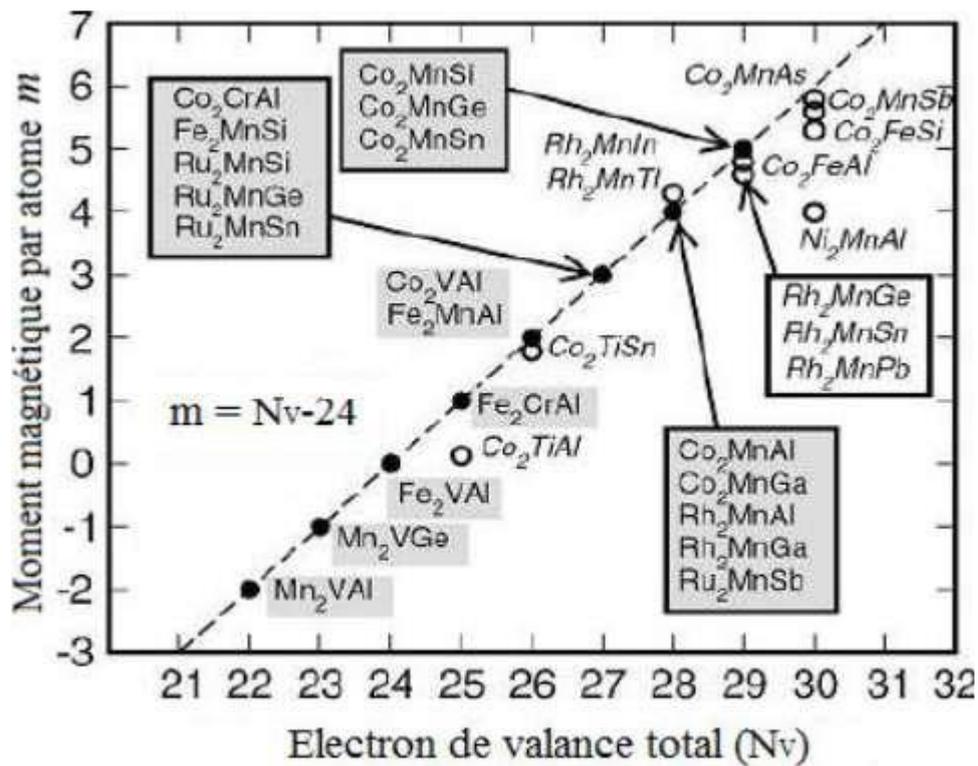


Figure I.6 : Courbe de Slater-Pauling représentant le moment magnétique total en fonction du nombre d'électron de valence total (Nv) pour les alliages Full-Heusler[17].

La figure I.6 représente les moments de spin totaux calculés pour tous les alliages de Heusler étudiés, la ligne pointillée représente le comportement de Slater-Pauling. Les cercles ouverts nous présentent les composés qui s'écartent de la courbe SP pour décider si un alliage est semi-ferromagnétique ou non.

Les moments magnétiques de spin totales des composés suivent la règle $M_t = Z_t - 24$. Une relation similaire, c'est-à-dire $M_t = Z_t - 18$, est également trouvée pour les composés de semi-Heusler [18] [19]. Tous deux n'indiquent rien de plus que le comportement bien connu de Slater-Pauling[20]. L'occupation des bandes de spin-down ne change pas et les électrons supplémentaires ou manquants sont pris en charge par les états de spin-up uniquement. Le chiffre 24 signifie qu'il y a 12 états spin-down occupés, car le moment total, qui est le nombre de spins non compensés, est donné par le nombre total d'électrons de valence Z_t moins 2 fois le nombre d'électrons minoritaires.

I.3. Semi-métallicité des alliages Heusler

Au début des années 1980, au cours d'une étude computationnelle des composés magnétiques, Rob de Groot, de l'université de Nimègue, et ses collaborateurs ont découvert un nouveau type de matériau magnétique. Surnommés "semi-métalliques" par de Groot, ces nouveaux matériaux sont inhabituels dans la mesure où une seule des deux directions de spin est métallique. En d'autres termes, les électrons responsables du comportement métallique partagent le même spin ; les électrons de spin opposé sont isolants.

Aujourd'hui, près de deux décennies plus tard, la demi-métallicité a été reconnue dans des composés réels, et non plus virtuels. Combinant des propriétés métalliques et isolantes dans un seul système et à un niveau microscopique dans chaque cellule unitaire, les demi-métaux peuvent être considérés comme un nouvel état de la matière. Les applications qui exploitent la semi-métallicité - pour les dispositifs de mémoire et les processeurs informatiques - sont déjà à l'étude, notamment dans le domaine naissant de la spintronique.

Dans les métaux élémentaires, le spectre des excitations (la densité d'états) forme une bande continue car les états d'un atome s'alignent exactement sur ceux de l'atome suivant (identique). Par conséquent, les électrons peuvent facilement sauter d'un atome à l'autre. Lorsque deux atomes ou plus occupent la cellule, les niveaux atomiques ne s'alignent pas et, bien que les niveaux s'élargissent en bandes dans le solide, des écarts d'énergie peuvent subsister. Le fractionnement magnétique déplace encore plus les énergies. Lorsque les diverses séparations d'énergie s'ajustent de manière appropriée, les remplissages de bande vers le haut et vers le bas peuvent provoquer une lacune dans un spectre de spin (disons, vers le bas) mais pas dans l'autre - ce qui est la condition pour former un semi-métal [21].

L'exemple le plus simple d'un semi-métallique est le CrO_2 , dont les densités d'états calculées (figure I.7). La semi-métallicité se produit dans le CrO_2 pour une raison simple : la différence entre les bandes montante et descendante est supérieure à la largeur de bande occupée des électrons montants, de sorte que tous les électrons de valence du Cr sont montants et aucun n'est descendant. Le CrO_2 est donc entièrement polarisé, c'est-à-dire que tous les électrons de valence concernés ont leur spin dans une direction. En général, cependant, les électrons de valence des demi-métaux ne sont pas entièrement polarisés mais contiennent seulement un déséquilibre d'électrons up et down [22].

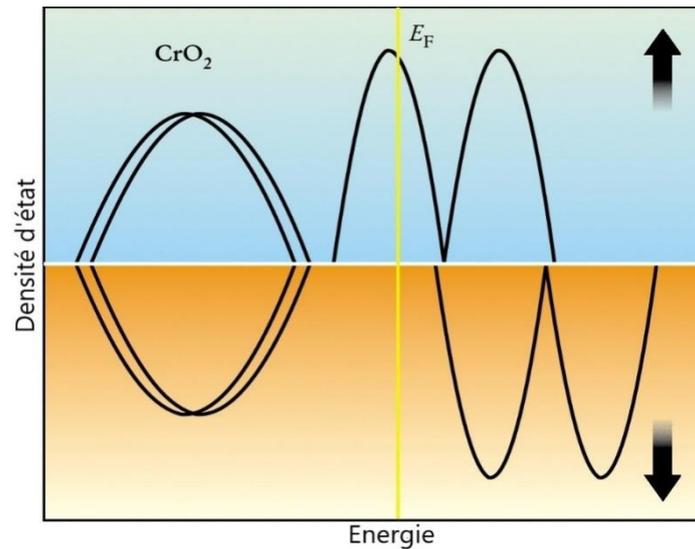


Figure I.7: densités d'états du CrO₂

I.4. Spin de l'électron

Le spin est un moment magnétique porté par les électrons à base d'ordre quantique. la présence de ce moment dans un métal ferromagnétique s'accompagne par un champ magnétique interne. Les électrons métalliques et en particulier participent à la conduction électronique , ils peuvent avoir des spins up (spin ↑) ou des spins down (spin ↓)[23]

La relation du moment magnétique par atome est :

L'asymétrie en spin est mesuré par la polarisation P et donné par l'expression :

$$P = \frac{N \uparrow (EF) - N \downarrow (EF)}{N \uparrow (EF) + N \downarrow (EF)}$$

I.5. Les matériaux anti ferromagnétiques semi-métalliques (HMAF)

Il reste encore beaucoup à faire dans le domaine des demi-métaux, à part produire des données plus convaincantes, trouver d'autres exemples de demi-métaux et faire évoluer le phénomène vers des applications. Un domaine encore inexploré est le cas où le moment du demi-métal est nul. Ces matériaux magnétiques, baptisés "anti ferromagnétiques semi-

Chapitre I Généralité sur les alliages Heusler et full-Heusler

métalliques" (HMAF) par Hendrikus van Leuken et de Groot, ne possèdent aucune magnétisation macroscopique, mais leurs porteurs sont entièrement polarisés en spin. Comme le système produisant les porteurs polarisés serait relativement insensible aux champs appliqués, les HMAF pourraient donner naissance à un nouveau sous-domaine de l'électronique de spin. Aucun HMAF n'a encore été découvert. En effet, l'identification, ou peut-être la construction, d'une HMAF est l'un des défis les plus passionnants de ce domaine, mais les efforts théoriques pour prédire des possibilités spécifiques ont commencé [22].

L'origine du magnétisme réside dans les mouvements orbitaux et de spin des électrons et dans la façon dont les électrons interagissent entre eux. La meilleure façon de présenter les différents types de magnétisme est de décrire comment les matériaux réagissent aux champs magnétiques. Cela peut paraître surprenant pour certains, mais toute matière est magnétique. C'est juste que certains matériaux sont beaucoup plus magnétiques que d'autres. La principale distinction est que dans certains matériaux, il n'y a pas d'interaction collective des moments magnétiques atomiques, alors que dans d'autres matériaux, il y a une très forte interaction entre les moments atomiques.

Le comportement magnétique des matériaux peut être classé dans les cinq grands groupes suivants :

- Diamagnétisme
- Paramagnétisme
- Ferromagnétisme
- Ferrimagnétisme
- Antiferromagnétisme

Les matériaux des deux premiers groupes sont ceux qui ne présentent aucune interaction magnétique collective et ne sont pas magnétiquement ordonnés. Les matériaux des trois derniers groupes présentent un ordre magnétique à longue portée en dessous d'une certaine température critique. Les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques sont généralement ceux que nous considérons comme étant magnétiques (c'est-à-dire se comportant comme le fer). Les trois autres sont si faiblement magnétiques qu'ils sont généralement considérés comme "non magnétiques".

Chapitre I Généralité sur les alliages Heusler et full-Heusler

- Le diamagnétisme

Le diamagnétisme est une propriété fondamentale de toute matière, bien qu'il soit généralement très faible. Il est dû au comportement non coopératif des électrons en orbite lorsqu'ils sont exposés à un champ magnétique appliqué. Les substances diamagnétiques sont composées d'atomes qui n'ont aucun moment magnétique net (c'est-à-dire que toutes les coquilles orbitales sont remplies et qu'il n'y a pas d'électrons non appariés). Cependant, lorsqu'elles sont exposées à un champ, une magnétisation négative est produite et la susceptibilité est donc négative. Si nous représentons M en fonction de H , nous voyons (figure)

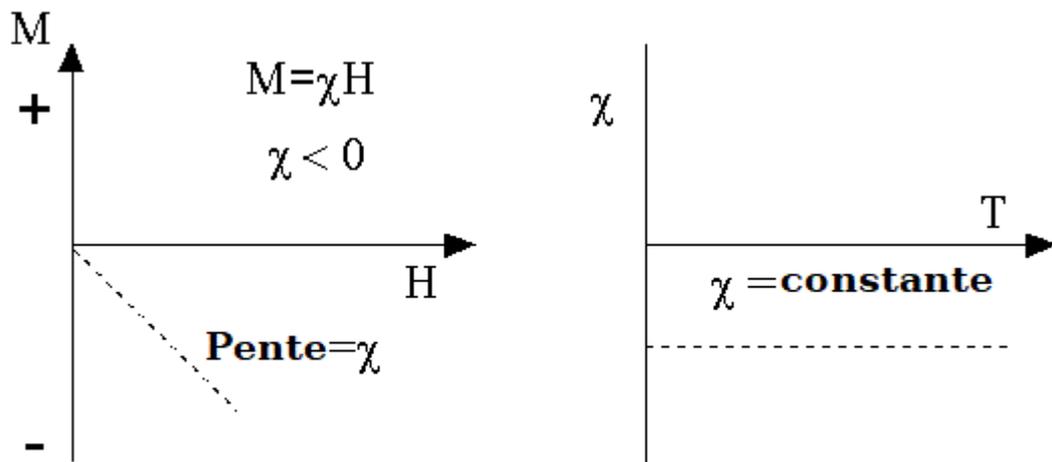


Figure I.8:Diamagnétisme

Notez que lorsque le champ est nul, la magnétisation est nulle. L'autre comportement caractéristique des matériaux diamagnétiques est que la susceptibilité est indépendante de la température. Voici quelques substances diamagnétiques bien connues, en unités de $10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$

le quartz (SiO_2) -0,62

Calcite (CaCO_3) -0,48

l'eau -0,90

- Paramagnétisme

Dans cette classe de matériaux, certains des atomes ou ions du matériau ont un moment magnétique net dû à des électrons non appariés dans des orbitales partiellement remplies. L'un des atomes les plus importants avec des électrons non appariés est le fer. Cependant, les moments magnétiques individuels n'interagissent pas magnétiquement et, comme pour le diamagnétisme, la magnétisation est nulle lorsque le champ est supprimé. En présence d'un champ, il y a maintenant un alignement partiel des moments magnétiques atomiques dans la direction du champ, ce qui entraîne une magnétisation positive nette et une susceptibilité positive.

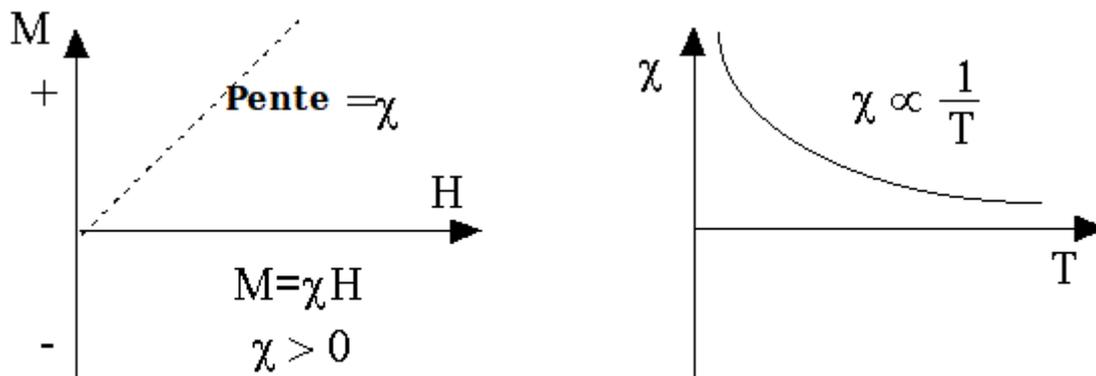


Figure I.9: Paramagnétisme

En outre, l'efficacité du champ à aligner les moments est contrariée par les effets aléatoires de la température. Il en résulte une susceptibilité dépendant de la température, connue sous le nom de loi de Curie.

À des températures normales et dans des champs modérés, la susceptibilité paramagnétique est faible (mais plus importante que la contribution diamagnétique). À moins que la température soit très basse ($\ll 100$ K) ou que le champ soit très élevé, la susceptibilité paramagnétique est indépendante du champ appliqué. Dans ces conditions, la susceptibilité paramagnétique est proportionnelle à la teneur totale en fer. De nombreux minéraux contenant

Chapitre I Généralité sur les alliages Heusler et full-Heusler

du fer sont paramagnétiques à température ambiante. En voici quelques exemples, en unités de $10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$:

Montmorillonite (argile) 13

Nontronite (argile riche en fer) 65

Biotite (silicate) 79

Sidérite (carbonate) 100

Pyrite (sulfure) 30

Le paramagnétisme des minéraux de la matrice dans les échantillons naturels peut être important si la concentration de magnétite est très faible. Dans ce cas, une correction paramagnétique peut être nécessaire.

- **Le ferromagnétisme**

Lorsque vous pensez aux matériaux magnétiques, vous pensez probablement au fer, au nickel ou à la magnétite. Contrairement aux matériaux paramagnétiques, les moments atomiques de ces matériaux présentent des interactions très fortes. Ces interactions sont produites par des forces d'échange électronique et entraînent un alignement parallèle ou antiparallèle des moments atomiques. Les forces d'échange sont très importantes, équivalentes à un champ de l'ordre de 1000 Tesla, soit environ 100 millions de fois la force du champ terrestre.

La force d'échange est un phénomène de mécanique quantique dû à l'orientation relative des spins de deux électrons.

Les matériaux ferromagnétiques présentent un alignement parallèle des moments, ce qui entraîne une magnétisation nette importante, même en l'absence de champ magnétique.

alignement parallèle

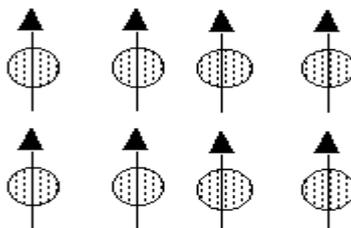


Figure I.10: Ferromagnétisme.

Chapitre I Généralité sur les alliages Heusler et full-Heusler

Les éléments Fe, Ni et Co et nombre de leurs alliages sont des matériaux ferromagnétiques typiques.

Deux caractéristiques distinctes des matériaux ferromagnétiques sont

- (1) l'aimantation spontanée
- (2) température d'ordre magnétique

Magnétisation spontanée

L'aimantation spontanée est l'aimantation nette qui existe à l'intérieur d'un volume microscopique uniformément magnétisé en l'absence de champ. L'ampleur de cette aimantation, à 0 K, dépend des moments magnétiques de spin des électrons.

Un terme connexe est l'aimantation à saturation, que nous pouvons mesurer en laboratoire. L'aimantation à saturation est le moment magnétique maximal induit que l'on peut obtenir dans un champ magnétique (H_{sat}) ; au-delà de ce champ, il n'y a plus d'augmentation de l'aimantation.

La différence entre l'aimantation spontanée et l'aimantation à saturation est liée aux domaines magnétiques (nous reviendrons plus tard sur les domaines). L'aimantation à saturation est une propriété intrinsèque, indépendante de la taille des particules mais dépendante de la température.

Il existe une grande différence entre la susceptibilité paramagnétique et la susceptibilité ferromagnétique. Par rapport aux matériaux paramagnétiques, l'aimantation des matériaux ferromagnétiques est saturée dans des champs magnétiques modérés et à des températures élevées (température ambiante) :

	H_{sat} Tesla	Gamme	$\chi \cdot 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$
Paramagnétiques	>10	$\ll 100$	~50
Ferromagnétiques	~1	~300	1000-10000

- Hystérésis

Les ferromagnétiques peuvent conserver la mémoire d'un champ appliqué une fois qu'il est supprimé. Ce comportement est appelé hystérésis et un tracé de la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique est appelé boucle d'hystérésis

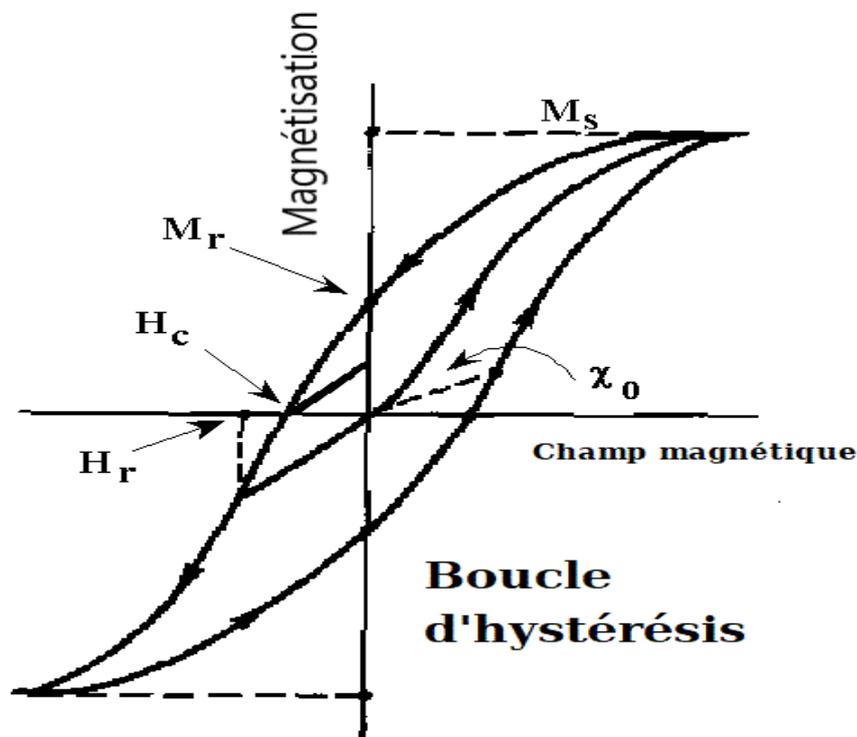


Figure I.11 : Courbe d'hystérésis.

Une autre propriété d'hystérésis est la coercivité de la rémanence (H_r). Il s'agit du champ inverse qui, lorsqu'il est appliqué puis retiré, réduit la rémanence de saturation à zéro. Elle est toujours plus grande que la force coercitive.

La susceptibilité initiale (χ_0) est l'aimantation observée dans des champs faibles, de l'ordre du champ terrestre (50-100 μT).

Les différents paramètres d'hystérésis ne sont pas uniquement des propriétés intrinsèques mais dépendent de la taille des grains, de l'état des domaines, des contraintes et de la température. Comme les paramètres d'hystérésis dépendent de la taille des grains, ils sont utiles pour le calibrage magnétique des échantillons naturels.

- Ferrimagnétisme

Dans les composés ioniques, tels que les oxydes, des formes plus complexes d'ordonnement magnétique peuvent se produire en raison de la structure cristalline. Un type d'ordre magnétique est appelé ferrimagnétisme. Une représentation simple des spins magnétiques dans un oxyde ferrimagnétique est illustrée ici.

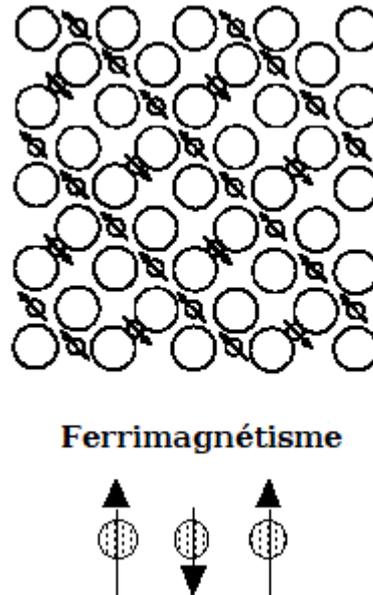


Figure I.12: Ferrimagnétisme

La structure magnétique est composée de deux sous-réseaux magnétiques (appelés A et B) séparés par des oxygènes. Dans ce cas, les interactions sont appelées interactions indirectes ou super exchange. Les interactions de super-échange les plus fortes se traduisent par un alignement antiparallèle des spins entre les sous-réseaux A et B.

Dans les ferrimagnétiques, les moments magnétiques des sous-réseaux A et B ne sont pas égaux et donnent lieu à un moment magnétique net. Le ferrimagnétisme est donc similaire au ferromagnétisme. Il présente toutes les caractéristiques du comportement ferromagnétique : magnétisation spontanée, température de Curie, hystérésis et rémanence. Cependant, les ferro- et ferrimagnétiques ont un ordonnancement magnétique très différent.

La magnétite est un matériau ferrimagnétique bien connu. En effet, la magnétite était considérée comme un ferromagnétique jusqu'à ce que Néel, dans les années 1940, fournisse le cadre théorique permettant de comprendre le ferrimagnétisme.

- **Antiferromagnétisme**

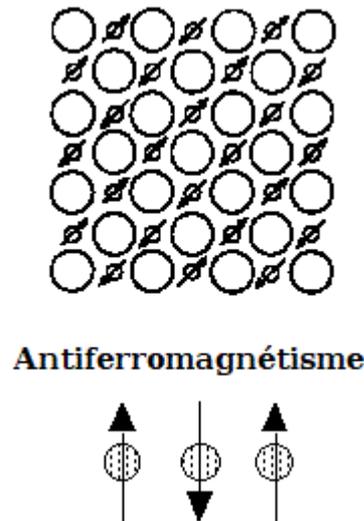


Figure I.13: Antiferromagnétisme

Si les moments des sous-réseaux A et B sont exactement égaux mais opposés, le moment net est nul. Ce type d'ordre magnétique est appelé antiferromagnétisme.

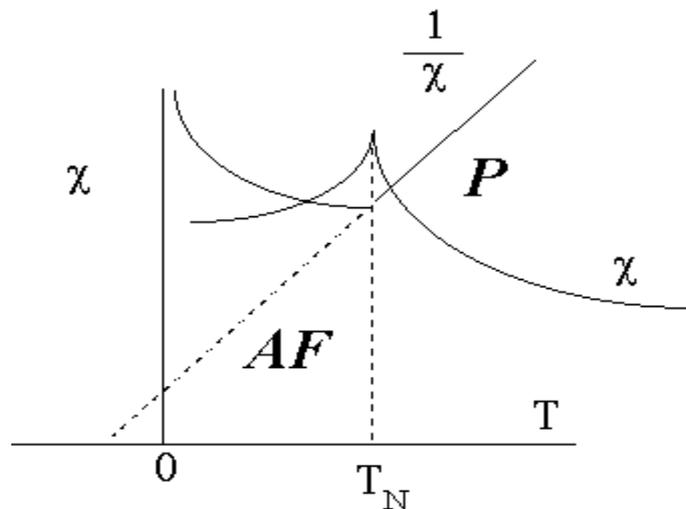


Figure I.14 : Antiferromagnétisme

L'indice de l'antiferromagnétisme est le comportement de la susceptibilité au-dessus d'une température critique, appelée température de Néel (TN). Au-dessus de la TN, la susceptibilité obéit à la loi de Curie-Weiss pour les paramagnétiques, mais avec une interception négative indiquant des interactions d'échange négatives.

Références

- [1] Mater. Res. 18 (suppl 1) • Nov 2015
- [2] Hirohata A, Kikuchi M, Tezuka N, et al. Heusleralloy/semiconductorhybrid structures. Curr Opin Solid State Mater Sci. 2006 ;10 :93.
- [3] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck, « HeuslerAlloys, » in Landolt-Börnstein New Series Group III, Vol. 19C, H. R. J. Wijn (Ed.) (Springer, Berlin, 1988) p. 75.
- [4] HeuslerAlloys/ Semiconductorhybrid structures : A. Hirohata, M.Kikuchi, N. Tezuka, K. Inomata. Current Opinion in Solid State and Material Science 10 (2006) 93-107.
- [5] Le magazine d'information de l'université Paris-Sud, janvier- février 2008 numéro 69.
- [6] M. Pusej and Z. Ban. Croat. Chem. Acta, 41 :79, 1969.
- [7] K.Zdogan, I. Galanakis, J. Magn. Magn. Mater. 321, L34 (2009)
- [8] E. Bayar, N. Kervan, S. Kervan, J. Magn. Magn. Mater. 323, 2945 (2011)
- [9] J. Winterlik, G.H. Fecher, B. Balke, T. Graf, V. Alijani, V. Ksenofontov, C.A. Jenkins, O. Meshcheriakova, C. Felser, G. Liu, S. Ueda, K. Kobayashi, T. Nakamura, M. Wójcik, Phys. Rev. B 83, 174448 (2011)
- [10] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, C. Felser, Appl. Phys. Lett. 99, 222510 (2012)
- [11] H. Luo, W. Zhu, L. Ma, G. Liu, Y. Li, X. Zhu, C. Jiang, H. Xu, G. Wu, J. Phys. D Appl. Phys. 42, 095001 (2009)
- [12] I. Galanakis, E. Saüsöglu, Appl. Phys. Lett. 99, 052509 (2011)
- [13] D. Xu, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, J. Appl. Phys. 105, 07901 (2009).
- [14] Hongzhi Luo ; Guodong Liu ; Fanbin Meng ; Lingling Wang ; Enke Liu ; Guangheng Wu ; Xiaoxi Zhu ; Chengbao Jiang Computational Materials Science, ISSN : 0927-0256, Vol : 50, Issue : 11, Page : 3119-3122 2011
- [15] J.C. Slater, Phys Rev 49 (1936)537. (Regle de Slaterpauling)
- [16] L. Pauling, Phys Rev 54 (1938) 899. (Regle de Slaterpauling)
- [17] I. Galanakis, P. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, "Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles," J. Phys. Appl. Phys., vol. 39, no. 5, pp. 765–775, Mar.(2006). (Regle de Slaterpauling figure)
- [18] I. Galanakis, P.H. Dederichs, and N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66, 134428 (2002)
- [19] D. Jung, H.-J. Koo, and M.-H. Whangbo, J. Mol. Struct. :THEOCHEM 527,113(2000).
- [20] J. Kübler, Physica B 127, 257 (1984)
- [21] R. A. de Groot et al. , Phys. Rev. Lett. 50, 2024 (1983)

Chapitre I Généralité sur les alliages Heusler et full-Heusler

[22] Warren E. Pickett, and Jagadeesh S. Moodera *Physics Today* 54, 5, 39 (2001)

[23] M. Hehn, F. Montaigne, and A. Schuhl, “Magnétorésistance géante et électronique de spin.” *Techniques de l’Ingénieur l’expertise technique et scientifique de référence*, 10-Nov-(2002).

CHAPITRE II

Théorie et méthodes de Calculs

II.1. La théorie de la fonction de densité (DFT)

La DFT est une théorie performante pour calculer la structure électronique des atomes, des molécules et des solides. L'objectif de cette théorie est la compréhension quantitative des propriétés des matériaux à partir des lois fondamentales de la mécanique quantique.

Les méthodes traditionnelles de structure électronique tentent de trouver des solutions approximatives à l'équation de Schrödinger de N électrons en interaction se déplaçant dans un potentiel électrostatique externe. Cependant, cette approche présente de sérieuses limitations : le problème est hautement non trivial, même pour de très petits nombres N et les fonctions d'onde résultantes sont des objets compliqués et l'effort de calcul croît très rapidement avec l'augmentation de N , de sorte que la description de plus grands systèmes devient prohibitive.

Une approche différente est adoptée dans la théorie de la fonction de densité où, au lieu de la fonction d'onde à plusieurs corps, la densité à un corps est utilisée comme variable fondamentale. Étant donné que la densité n'est une fonction de seulement trois coordonnées spatiales (au lieu des $3N$ coordonnées de la fonction d'onde), la théorie densité-fonctionnalité est faisable sur le plan informatique, même pour les grands systèmes.

Les fondements de la théorie de la fonction de densité sont les théorèmes de Hohenberg-Kohn et de Kohn-Sham, qui seront examinés dans la section suivante. Dans la section « Approximations de l'énergie de corrélation d'échange », les différents niveaux d'approximation de la quantité centrale de la DFT sont discutés. La section « Résultats pour certains systèmes sélectionnés » présentera quelques résultats typiques des calculs DFT pour diverses propriétés physiques qui sont normalement calculées avec les méthodes DFT. Les théorèmes originaux de Hohenberg-Kohn et Kohn-Sham peuvent facilement être étendus à partir de leur formulation originale pour couvrir une grande variété de situations physiques. Un certain nombre de ces extensions sont présentées dans la section « Extensions de la DFT », avec un accent particulier sur la DFT en fonction du temps. [1]

II.2. L'équation de Schrödinger

Lorsque les physiciens ont commencé à étudier les électrons et les photons à la fois en tant que particules et en tant qu'ondes, ils ont obtenu de nombreux résultats déroutants. L'équation de Schrödinger les a aidés à détecter où l'électron pouvait se trouver à tout moment. La conséquence était que les électrons avaient des comportements extrêmement imprévisibles, mais l'expérience du physicien Erwin Schrödinger a permis de dompter la situation. [2]

la résolution de l'équation de Schrödinger :

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

Ou :

$\Psi \equiv$ fonction d'onde

$E \equiv$ l'énergie totale du système

$H \equiv$ l'hamiltonien

Il faut faire des approximations pour trouver les états acceptables, et pour cela on a l'approximation de Born-Oppenheimer qui peut l'introduire.

II.3.L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer est l'hypothèse selon laquelle le mouvement électronique et le mouvement nucléaire dans les molécules peuvent être séparés. Elle conduit à une fonction d'onde moléculaire en termes de positions électroniques et de positions nucléaires.

Cela implique les hypothèses suivantes :

La fonction d'onde électronique dépend des positions nucléaires mais pas de leurs vitesses, c'est-à-dire que le mouvement nucléaire est tellement plus lent que le mouvement des électrons qu'on peut considérer qu'ils sont fixes.

Le mouvement nucléaire (par exemple, la rotation, la vibration) voit un potentiel étalé par les électrons rapides.

L'approximation de Born-Oppenheimer consiste à supposer que le hamiltonien est la somme de trois termes :

$$H = H_{\text{ions}} + H_e + H_{e\text{-ions}} \quad (\text{II.2})$$

Où :

H_{ions} est la partie du hamiltonien qui décrit le mouvement des ions sous l'influence du potentiel des ions et du potentiel moyen des électrons

H_e est la partie du hamiltonien associées aux électrons

$H_{e\text{-ions}}$ décrit le changement d'énergie des électrons [3]

II.4. Approximations Hartree et Hartree-Fock

La théorie de Hartree Fock est l'une des théories approximatives les plus simples pour résoudre l'hamiltonien à plusieurs corps, la fonction d'onde est donnée par un seul déterminant de Slater de N spin-orbitaux.

Hartree, Fock et Slater ont proposé une autre classe de solution qui vérifient le principe de Pauli, sous forme de déterminants de Slater :

$$\Psi^{HF}(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(r_1) & \dots & \varphi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(r_N) & \dots & \varphi_N(r_N) \end{bmatrix} \quad (\text{II.3})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une théorie puissante et formellement exacte.

Elle se distingue des méthodes de la chimie quantique en ce sens qu'il s'agit d'une théorie sans interaction et qu'elle ne produit pas de fonction d'onde corrélée à N corps. Dans la DFT la théorie de Kohn-Sham [4], est une théorie à un électron et partage de nombreuses similitudes avec Hartree-Fock.

II.5. Théorème de Hohenberg et Kohn

Le théorème de Hohenberg-Kohn[4] indique que si N électrons en interaction se déplacent dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$, la densité électronique à l'état fondamental $n_0(r)$ minimise la fonctionnelle

$$E[n] = F[n] + \int n(r) V_{ext}(r) dr \tag{II.4}$$

où F est une fonctionnelle universelle de n et la valeur minimale de la fonctionnelle E est E_0 l'énergie électronique exacte de l'état fondamental.

La preuve de l'équation (II.4) est simple. Il s'agit d'une preuve d'existence uniquement ; une théorie supplémentaire est nécessaire avant de pouvoir mettre en œuvre une méthode.

Levy [5] a donné une preuve particulièrement simple du théorème de Hohenberg-Kohn qui est la suivante :

Une fonctionnelle O est défini comme suit :

$$O [n(r)] = \min_{|\Psi\rangle \rightarrow n(r)} \langle \Psi | O | \Psi \rangle \tag{II.5}$$

Où la valeur d'espérance est trouvée en recherchant toutes les fonctions d'onde, Ψ , donnant la densité $n(r)$ et en sélectionnant la fonction d'onde qui minimise la valeur d'espérance de O.

$F[n(r)]$ est défini par :

$$F [n(r)] = \min_{|\Psi\rangle \rightarrow n(r)} \langle \Psi | F | \Psi \rangle \tag{II.6}$$

De sorte que

$$F = \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \tag{II.7}$$

Si l'on considère une fonction d'onde de l'état fondamental à N électrons Ψ_0 qui donne une densité $n(r)$ et minimise $\langle \Psi | F | \Psi \rangle$, alors d'après la définition de la fonction E

$$E[n(r)] = F[n(r)] + \int n(r)V_{ext}(r)dr = \langle \Psi | F + V_{ext} | \Psi \rangle \quad (II.8)$$

L'hamiltonien est donné par $F + V_{ext}$, et donc $E[n(r)]$ doit obéir au principe variationnel

$$E[n(r)] \geq E_0 \quad (II.9)$$

Ceci complète la première partie de la preuve, qui place une borne inférieure sur $E[n(r)]$.

D'après la définition de $[Fn(r)]$ équation (II.6) on obtient

$$[Fn(r)] \leq \langle \Psi_0 | F | \Psi_0 \rangle \quad (II.10)$$

Puisque Ψ_0 est une fonction d'onde d'essai donnant $n_0(r)$. En combinant avec l'équation ci-dessus $\int n(r)V_{ext}dr$, on obtient

$$E[n_0(r)] \leq E_0 \quad (II.11)$$

Ce qui, en combinaison avec l'équation (II.9), donne le résultat clé

$$E[n_0(r)] = E_0 \quad (II.12)$$

Ce qui complète la preuve.

II.6.Équations de Kohn-Sham

Kohn et Sham[6] ont dérivé un ensemble couplé d'équations différentielles permettant de trouver la densité de l'état fondamental $n_0(r)$

Kohn et Sham ont séparé $F[n(r)]$ en trois parties distinctes, de sorte que la fonctionnelle E devient :

$$E[n(r)] = T_s[n(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dx dx' + E_{XC}[n(r)] + \int n(r)V_{ext}(r)dr \quad (II.13)$$

$$T_s[n(r)] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(r) \nabla^2 \varphi_i(r) dr \quad (II.14)$$

Où $T_s[n(r)]$ est défini comme l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction avec la densité $n(r)$, et non l'énergie cinétique du système réel. L'équation (II.13) définit également la fonction d'énergie d'échange-corrélation $E_{XC}[n]$. En introduisant une contrainte de normalisation sur la densité électronique, $\int n(r) dr = N$, on obtient

$$\frac{\delta}{\delta n(r)} [E[n(r)] - \mu \int n(r) dr] = 0 \Rightarrow \frac{\delta E[n(r)]}{\delta n(r)} = \mu \quad (\text{II.15})$$

L'équation (II.15) peut maintenant être réécrite en termes de potentiel effectif, $V_{eff}(r)$

$$\frac{\delta T_s[n(r)]}{\delta n(r)} + V_{eff} = \mu \quad (\text{II.16})$$

Où

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + V_{XC}(r) \quad (\text{II.17})$$

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

Il est important de noter que des électrons non interagissant se déplaçant dans un potentiel V_{eff} externe donneraient lieu à la même équation (II.16). Pour trouver l'énergie de l'état fondamental, E_0 , et la densité de l'état fondamental, n_0 , on utilise l'équation de Schrödinger à un électron

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(r) - \varepsilon_i \right) \varphi_i(r) = 0 \quad (\text{II.19})$$

Devrait être résolu de manière autonome avec

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

et les équations (II.16) et (II.17). Une solution auto-consistante est nécessaire en raison de la dépendance de $V_{eff}(r)$ sur $n(r)$.

Les équations ci-dessus fournissent une méthode théoriquement exacte pour trouver l'énergie de l'état fondamental d'un système en interaction, à condition que la forme de soit connue. Malheureusement, la forme de est en général inconnue et sa valeur exacte n'a été calculée que

pour quelques systèmes très simples. Dans les calculs de structure électronique, est le plus souvent approximé par l'approximation de la densité locale ou l'approximation du gradient généralisé [6].

II.7. La corrélation d'échange fonctionnelle

L'énergie de corrélation de l'échange n'est pas exactement connue. Plusieurs approximations à différents niveaux de la théorie existent. Elles peuvent être classées dans une hiérarchie d'approximations. John P. Perdew a nommé cette hiérarchie l'échelle de Jacob de la DFT [7]. La précision des fonctionnelles augmente en montant dans l'échelle, mais en même temps le coût de calcul augmente aussi. Par conséquent, le choix approprié de la fonction est toujours un compromis entre la précision requise et l'efficacité de calcul des différentes méthodes.

La fonctionnelle énergétique d'échange-corrélation de la théorie KS et sa dérivée (potentiel) peuvent toutes deux être exprimées comme une somme de deux termes, l'un représentant les corrélations quantiques-mécaniques de Pauli et de Coulomb et l'autre les effets cinétiques de corrélation. Ainsi, nous pouvons écrire

$$E_{XC}^{KS}[\rho] = E_{XC}[\rho] + T_c[\rho] \tag{II.21}$$

Et

$$v_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}^{KS}[\rho]}{\delta \rho(r)} = W_{XC}(r) + W_{t_0}(r) \tag{II.22}$$

L'énergie d'échange-corrélation quantique et la composante de Pauli-Coulomb $W_{XC}(r)$ du potentiel peuvent être exprimées en termes de champ $\epsilon_{XC}(r)$. Ce champ est dérivé via la loi de Coulomb à partir de la distribution de charge de trou de Fermi-Coulomb quantique-mécanique $\rho_{XC}(r, r')$ en r' pour un électron en r comme suit.

$$E_{XC}(r) = \int \frac{\rho_{xc}(r,r')(r-r')}{|r-r'|^3} dr' \tag{II.23}$$

❖ Approximations du gradient généralisé (GGA)

Comme on a plusieurs approximations dans la DFT, une amélioration peut être apportée en considérant le gradient de la densité électronique, ce qu'on appelle l'approximation du gradient généralisé (GGA). Symboliquement, cela peut s'écrire comme suit [8].

$$E_{XC} = E_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r)] \quad (\text{II.24})$$

❖ Approximations Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)

La nouvelle fonction appartient à la classe des fonctionnelles d'approximation par gradient généralisé (GGA) pour l'énergie d'échange-corrélation, appelée PBE [9].

Approximations Perdew-Burke-Ernzerhof a été conçue pour améliorer les propriétés d'équilibre des solides densément emballés et surtout pour remédier aux déficiences des fonctions GGA pour les surfaces.

La PBE est construite pour satisfaire les conditions connues de la fonction exacte autant que possible, et fait un compromis entre les solides et les molécules

II.8. Différentes méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham

L'équation de Kohn-Sham, nous pouvons déterminer la densité électronique de l'état fondamental du système physique d'origine, ainsi que d'autres quantités intéressantes.

Il existe de nombreuses méthodes numériques pour résoudre l'équation de Kohn-Sham. L'une des plus populaires consiste à utiliser une base d'ondes planes. [10].

L'ensemble de cette base est orthonormé, et la convergence des calculs augmente systématiquement. De nombreux logiciels ont vu le jour, tels que ABINIT, VASP et KSSOLV.

II.9. Le Vienna ab-initio Simulations Package (VASP)

Le Vienna ab-initio Simulations Package (VASP), qui a été développé dans notre groupe, est l'une des implémentations les plus efficaces. À l'heure actuelle, VASP est utilisé par plus de 1000 groupes de recherche dans l'industrie et les universités du monde entier. Il est également utilisé comme outil commun dans la plupart des projets de recherche de notre groupe.

Le Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) est un programme informatique destiné à la modélisation des matériaux à l'échelle atomique, par exemple les calculs de structure électronique et la dynamique moléculaire quantique, à partir des premiers principes.

VASP calcule une solution approximative de l'équation de Schrödinger à plusieurs corps, soit dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), en résolvant les équations de Kohn-Sham, soit dans le cadre de l'approximation Hartree-Fock (HF), en résolvant les équations de Roothaan. Les fonctions hybrides qui mélangent l'approche Hartree-Fock et la théorie fonctionnelle de la densité sont également mises en œuvre. En outre, les méthodes de fonctions de Green (quasi-particules GW et ACFDT-RPA) et la théorie des perturbations à plusieurs corps (Møller-Plesset d'ordre 2) sont aussi disponibles.

Dans VASP, les quantités centrales, comme les orbitales à un électron, la densité de charge électronique et le potentiel local, sont exprimées dans des ensembles de base d'ondes planes. Les interactions entre les électrons et les ions sont décrites à l'aide de pseudo potentiels conservant les normes ou ultrasouples, ou de la méthode des ondes augmentées par projecteur. Pour déterminer l'état fondamental électronique, VASP utilise des techniques efficaces de diagonalisation de matrices itératives, comme la méthode de minimisation résiduelle avec inversion directe du sous-espace itératif (RMM-DIIS) ou les algorithmes de Davidson bloqués. Ces techniques sont couplées à des schémas de mélange de densité de Broyden et de Pulay très efficaces pour accélérer le cycle d'auto-consistance [11].

<p>Fonctionnalités :</p> <ul style="list-style-type: none"> - LDA, GGAs, méta GGAs Hartree-Fock, hybrides Hartree-Fock/DFT 	<p>Dérivées premières :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Forces et tenseur de contraintes pour les fonctions DFT, Hartree-Fock et hybrides 	<p>Dynamique et relaxation :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Dynamique moléculaire Born-Oppenheimer - Relaxation par gradient conjugué, Quasi-Newton ou dynamique moléculaire amortie. - Méthodes des bandes élastiques poussées - Méthode du dimère ascendant
<p>Magnétisme :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Colinéaire et non colinéaire - Couplage spin-orbite - Approche des moments magnétiques contraints 	<p>Réponse linéaire aux champs électriques :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Propriétés diélectriques statiques - Tenseurs de charge effective de Born - Tenseurs piézoélectriques 	<p>Réponse linéaire aux déplacements ioniques :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Phonons - Constantes élastiques - Tenseurs de déformation interne
<p>Propriétés optiques :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Tenseurs diélectriques dépendant de la fréquence dans l'approximation des particules indépendantes - Tenseurs dépendant de la fréquence dans l'APR et la TD-DFT - Équation de Cassida pour TD-DFT et TD-Hartree-Fock 	<p>Phases de Berry :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Polarisation macroscopique - Champs électriques finis 	<p>Méthodes de la fonction de Green :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Quasi-particules GW - Energies totales ACFDT dans le RPA

▪ **La méthode de (FP LAPW) Full Potential Linearized Augmented Plane Wave**

La méthode FLAPW (full-potential linearized augmented plane wave) s'est imposée comme une technique de structure électronique ab initio de pointe, très robuste et précise, avec une efficacité de calcul raisonnable, pour simuler les propriétés électroniques des matériaux sur la base de la théorie de la fonction de densité (DFT). En raison de la précision élevée, il est largement admis qu'elle fournit la réponse de la fonction de densité au problème.

La forme de la densité de charge, le potentiel d'un électron et la fonction d'onde sont pris en compte avec une grande précision.

La méthode FLAPW est un algorithme de tous les électrons qui s'applique universellement à tous les atomes du tableau périodique, en particulier aux métaux de transition et aux terres rares, ainsi qu'aux systèmes multi-atomiques présentant des structures compactes ou ouvertes

En raison de la nature électronique de la méthode, le magnétisme et les quantités nucléaires sont inclus de manière rigoureuse

Aussi, les structures ouvertes telles que les surfaces, les clusters, les molécules organiques et inorganiques peuvent être traités sans problème. La possibilité de calculer les forces atomiques exercées sur les atomes ouvre la voie à l'optimisation des structures [12].

▪ **Méthode des pseudo-potentiels (ondes planes)**

La méthode du pseudo-potentiel est basée sur deux observations :

- Premièrement, dans presque n'importe quel système, on peut identifier un ensemble d'orbitales dites centrales qui changent un peu de leurs homologues atomiques.
- Deuxièmement, les orbitales dites de valence acquièrent leur comportement oscillant principalement en raison des contraintes d'exclusion de Pauli ou d'orthogonalité par rapport aux orbitales centrales. Dans l'approximation pseudo-potentielle, les atomes originaux qui constituent un système chimique donné sont modifiés en supprimant les niveaux d'énergie du noyau et en appliquant le principe d'exclusion de Pauli via un pseudo-potentiel répulsif, cela supprime les oscillations des orbitales de valence atomiques. Les pseudo-atomes résultants acquièrent en général un terme de potentiel non local.

Référence

- [1] S. Kurth, ... E.K.U. Gross, in Encyclopedia of Condensed Matter Physics, 2005
- [2] Don Lincoln, Ph.D., Fermi National Accelerator Laboratory (Fermilab)
- [3] livre de Christian et Hélène Ngo, 2ecycle . écoles d'ingénieurs , introduction a la physique des semi-conducteurs
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev. B* **76**, 6062 (1964).
- [5] M. Levy. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **76**, 6062 (1979).
- [6] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [7] Michael J. Frisch, ... James R. Cheeseman, in Theoretical and Computational Chemistry, 1996
- [8] A. St-Amant, W. D. Cornell, P. A. Kollman, and T. A. Halgren *J. Comput. Chem.* **16**, 1483 (1995)
- [9] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, accepted in *Phys. Rev. Lett.* (2008).
- [10] G. Kresse and J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Physical Review B*, 54 (1996), pp. 11169–11186.
- [11] <https://www.univie.ac.at/en/>
- [12] Institute for Solid State Research, IFF Research Centre Julich, " 52425 Julich, " Germany

Chapitre III

Résultats et discussions

Introduction

Dans ce chapitre on va étudier les propriétés électroniques, magnétiques et structurales des alliages full-Husler de type Co_2Val et Rh_2VAI , un grand nombre de composés de ces alliages peuvent être formés par la combinaison de différents éléments. Ils sont composés de métaux de transition typiques X et Y ainsi que d'un élément typique du groupe principal Z (2, 5-7), Ils ont la formule générale X_2YZ . Leur structure cristalline consiste en quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés. Ces sites sont désignés respectivement par A (0, 0, 0), B (0,25, 0,25, 0,25), C (0,5, 0,5, 0,5) et D (0,75, 0,75, 0,75)[1,2]. Quand la valence de X est plus grande que celle de Y, les alliages de full-Husler cristallisent dans la structure Cu_2MnAl de type L21 (groupe spatial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) avec la séquence atomique X-Y-X-Z. Lorsque la valence de X est inférieure à celle de Y, ils cristallisent dans la structure XA de type Hg_2CuTi (groupe spatial $\text{F}\bar{4}3\text{m}$) avec la séquence atomique X-X-Y-Z[3]. Dans notre calculs les atomes Co occupent les sites (A,C) . Les métaux de transitions (V) occupent le site B, et l'atome Al occupe le site D

Dans ce travail, Perdew Burke Ernzerh (PBE) de l'approximation généralisée du gradient (GGA) a été adapter en utilisant une fonction de correction d'échange. Cette approximation était basée sur une méthode de calcul de premiers principes, en utilisant le logiciel Vienna ab-initio Simulations Package (VASP) qui utilise une méthode de pseudo-potentiel à ondes planes .

Dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) de la polarisation de spin, le calcula été effectué via l'intégration de la grille $13 \times 13 \times 13$ (KPOINT) comprenant le modèle de l'aire de Brillouin de Monkhorst-Pack, et une énergie de coupure d'onde plane de 540 eV (ENCUT) a été utilisée pour garantir une bonne convergence.

III.1.Propriétés structurales

Nous avons effectué des calculs d'alliages Heusler en utilisant la méthode des de pseudo-potentiel à ondes planes. Mise en œuvre dans le paquet de simulation ab Vienna initio (VASP)[4]. On a utilisé la méthodes de calculs tel que l'approximation de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)

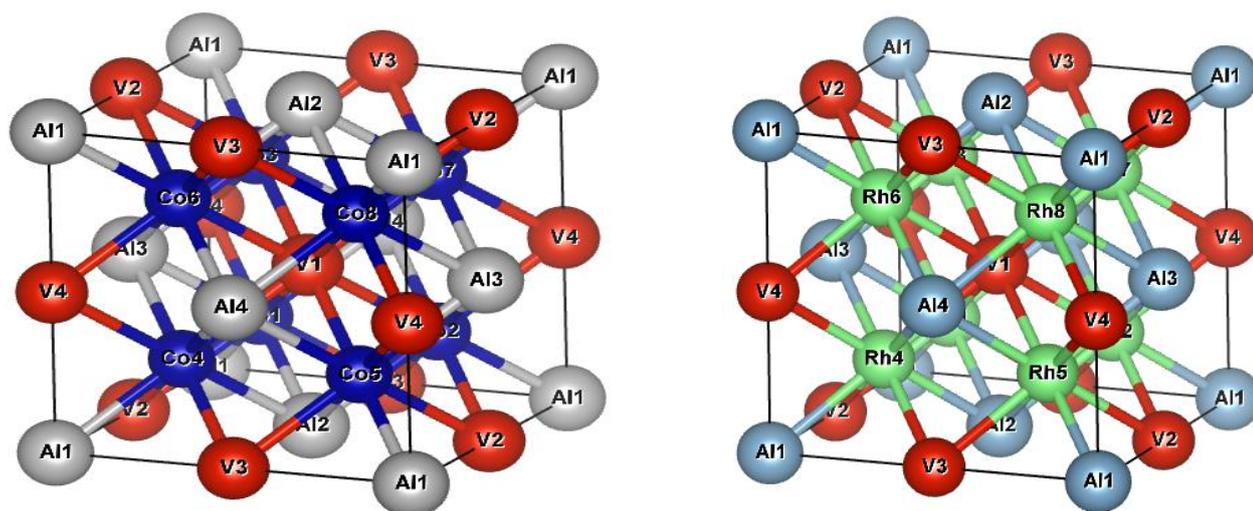


Figure III.1 Illustration schématique des deux composés (Co_2VAI) et (Rh_2VAI) obtenue par logiciel VESTA [5]

	$4a(0,0,0)$	$4b(1/2,1/2,1/2)$	$8c(1/4,1/4,1/4)$
Co_2VAI	Al	V	Co
Rh_2VAI	Al	V	Rh

Tableau III.1 Coordonnées atomiques pour les composés X_2VAI ($\text{X} = \text{Co}, \text{Rh}$) dans la structure L2_1

Afin d'obtenir l'état fondamental, nous étudions d'abord la propriété structurale en utilisant la méthode DFT pseudo-potentielle à ondes planes. En fait, notre procédure de base dans ce travail est de calculer l'énergie totale en fonction du volume.

Cette optimisation du volume a été réalisée pour obtenir les propriétés de l'état fondamental telles que le paramètre de maille a_0 , le module apparent B_0 et sa dérivée première B'

Composé	approximations	$\Delta E(eV)$	Etats	$a_0(\text{Å})$	B	B'	E
Co_2VAI	PBE	-1.61182	FM	5.74	1.22832	4.53132	-114.22
Rh_2VAI	PBE	-2.59960	FM	6.05	1.19695	4.36243	-113.37

Tableau III.2 paramètres de maille (a_0), la méthode d'approximation (PBE), le module de compression (B), la dérivée de la pression (B'), (E) et (ΔE)

Le tableau III.2 représente la méthode d'approximations (PBE) qu'on a utilisé dans les calculs, les paramètres de maille (a_0), le module de compression (B), la dérivée de la pression (B'), la différence d'énergie et aussi l'énergie total des états

D'après le tableau III.2 on remarque qu'on a une différence de paramètre de maille des deux composés, la valeur de (Co_2VAI) est 5.74 Å et 6.05 Å pour le (Rh_2VAI) ce qui indique qu'on a une augmentation au cours du dopage (tableau III.4) et que l'élément X a une relation avec le paramètre de maille (a_0), ainsi on peut dire que le composé (Co_2VAI) est plus stable que (Rh_2VAI) car il a une énergie plus petite voir figure III.2

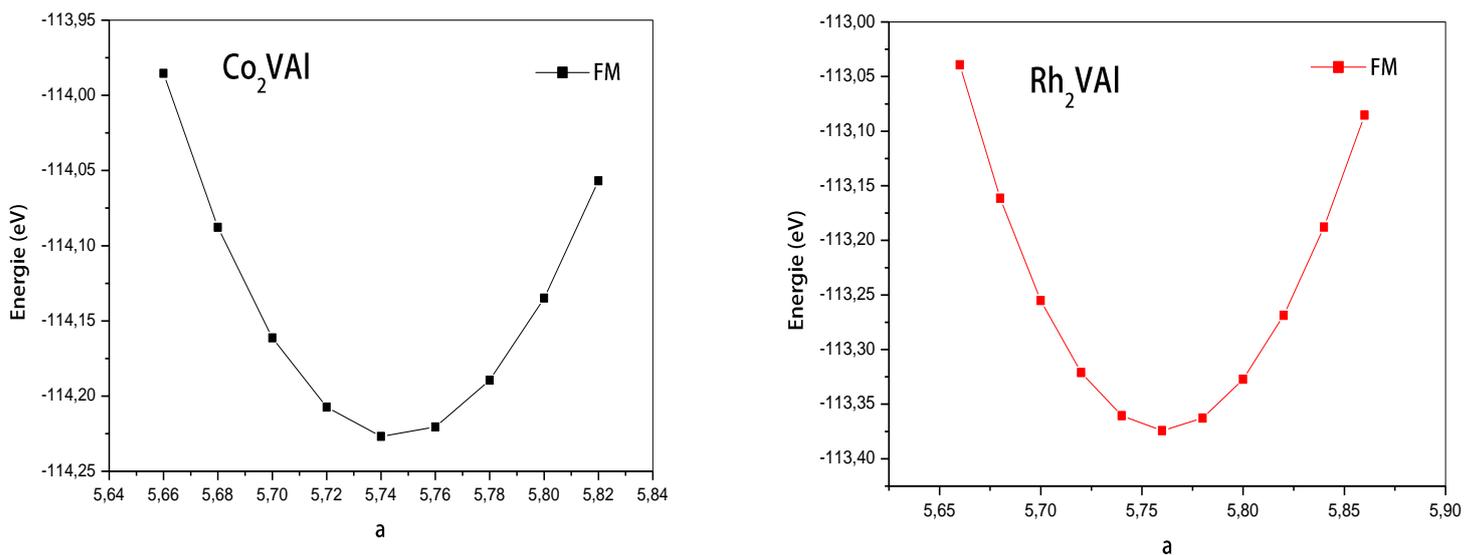


Figure III.2 Variation de l'énergie totale en fonction du volume avec l'approximation (PBE) pour (Co_2VAI) et (Rh_2VAI) obtenu par Origin

III.2. Moment Magnétique

	$M_x(\mu_B)$	$M_V(\mu_B)$	$M_{Al}(\mu_B)$	$M_{Tot}(\mu_B)$	$M_{Tot}(\mu_B/f.u)$
Co_2VAI	0.935	0.197	-0.009	8.228	2.057
Rh_2VAI	0.176	1.253	-0.009	6.384	1.596

Tableau III.3 les moments magnétiques sont données en terme de (μ_B), où M_x représente les atomes Co et Rh, ainsi que le moment magnétique total est donné par M_{Tot}

Le tableau III.3 représente les résultats trouvés des calculs des moments magnétiques totaux et partiels par unité de formule des composé (Co_2VAI) et (Rh_2VAI)

On remarque que tous les matériaux traités totaux et partiels ont des valeurs positives et différentes de zéro, donc on conclure qu'ils sont des composés ferromagnétiques (FM)

III.3. Energie de formation

L'énergie de formation indique la stabilité relative d'un système complexe et elle définit comme suit :

$$E_{form}(X_2VAL) = E_{tot}(X_2VAL) - [2E_{tot}(X) + E_{tot}(V) + E_{tot}(Al)] \quad , \quad (III.3.1)$$

Où

$E_{tot}(V, Al)$ et $E_{tot}(X)$ représente les énergies totales des métaux [6]

Les valeurs calculées de l'énergie de formation pour les composé (Co₂VAI) et (Rh₂VAI) sont négatives (-1.611822) et (-2.5996045), donc on a une stabilité thermodynamique (tableau III.2).

III.4. Propriétés Electroniques

Ces propriétés sont très importantes puisque elles nous offre des informations sur la conductivité électroniques et thermique, ainsi qu'on peut analyser la nature des liaisons entre les éléments d'un matériaux. pour notre travail on a utilisé l'approximations de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) pour résoudre ces propriétés.

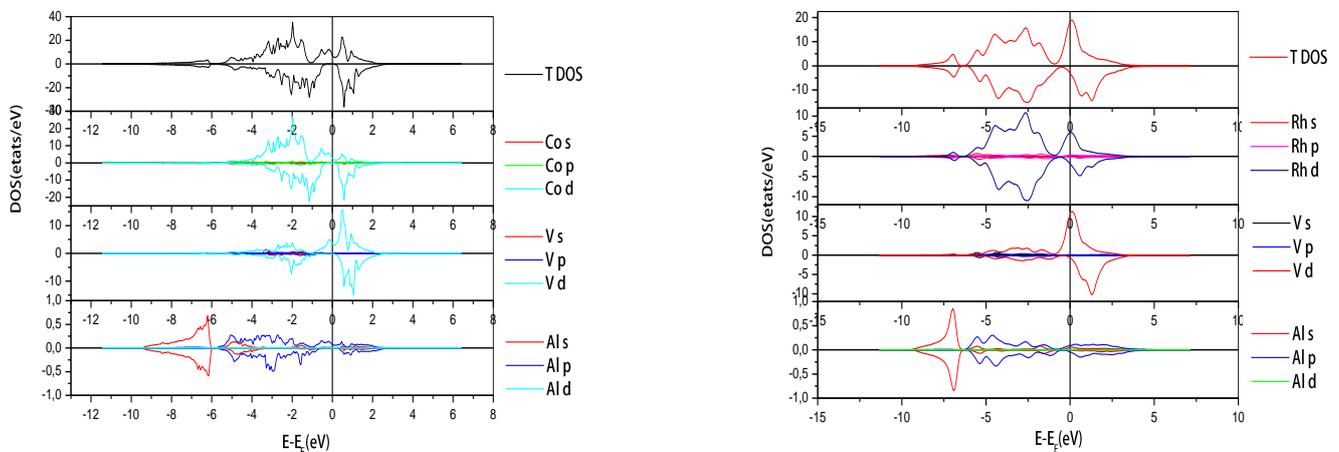


Figure III.3 Densités d'états totales et partielles pour Rh₂VAI et Co₂VAI

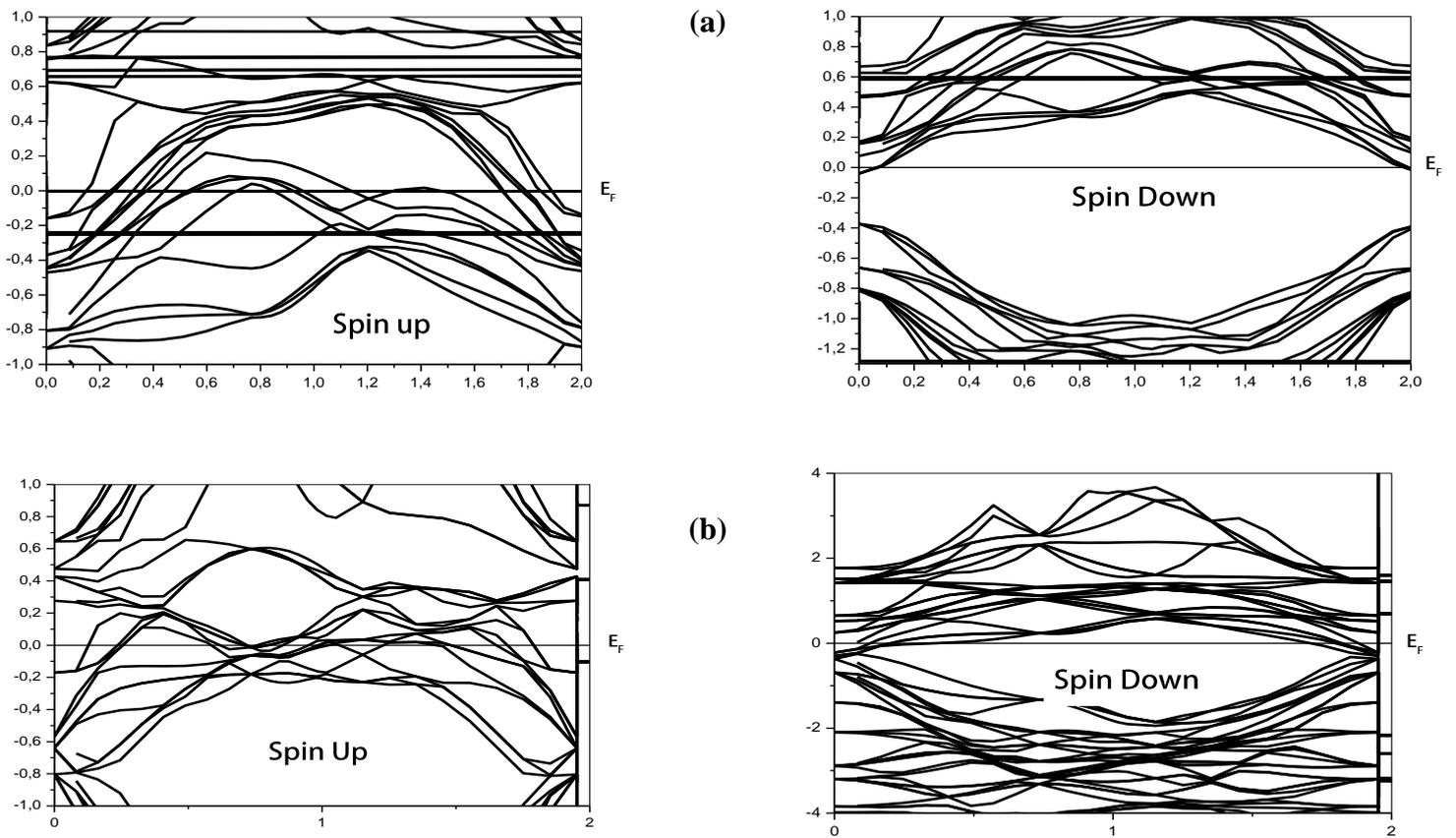


Figure III.4 Structures de bandes électroniques pour (a) Co_2VAI et (b) Rh_2VAI

Comme nous pouvons le voir dans la figure III.3, la densité d'états (DOS) du (Co_2VAI) et du (Rh_2VAI) sont calculées en détail. Dans le cas du composé (Co_2VAI) on note qu'on a un pic au niveau de Fermi de composé partiel ($X=\text{Co}$) ce qui donne le résultat total (T DOS) et aussi on peut le remarquer dans la structure de bande pour les canaux spin-up et spin-down, pour le cas de spin down on observe très clairement qu'on a une bande interdite autour du niveau de Fermi (figure III.4), contrairement on voit un croisement dans le spin-up ce qui confirme la semi-métallicité de ce matériau.

Pour le composé (Rh_2VAI) et d'après la figure III.3 et figure III.4 on conclut qu'on a presque les mêmes résultats sauf que ce matériau a une semi-métallicité non idéale à cause des perturbations observées au niveau de Fermi dans le spin down et aussi on voit une translation de pic dans la figure de densité d'état (DOS).

III.5. Alliages Heusler quaternaires

III.5.1 Propriétés structurales

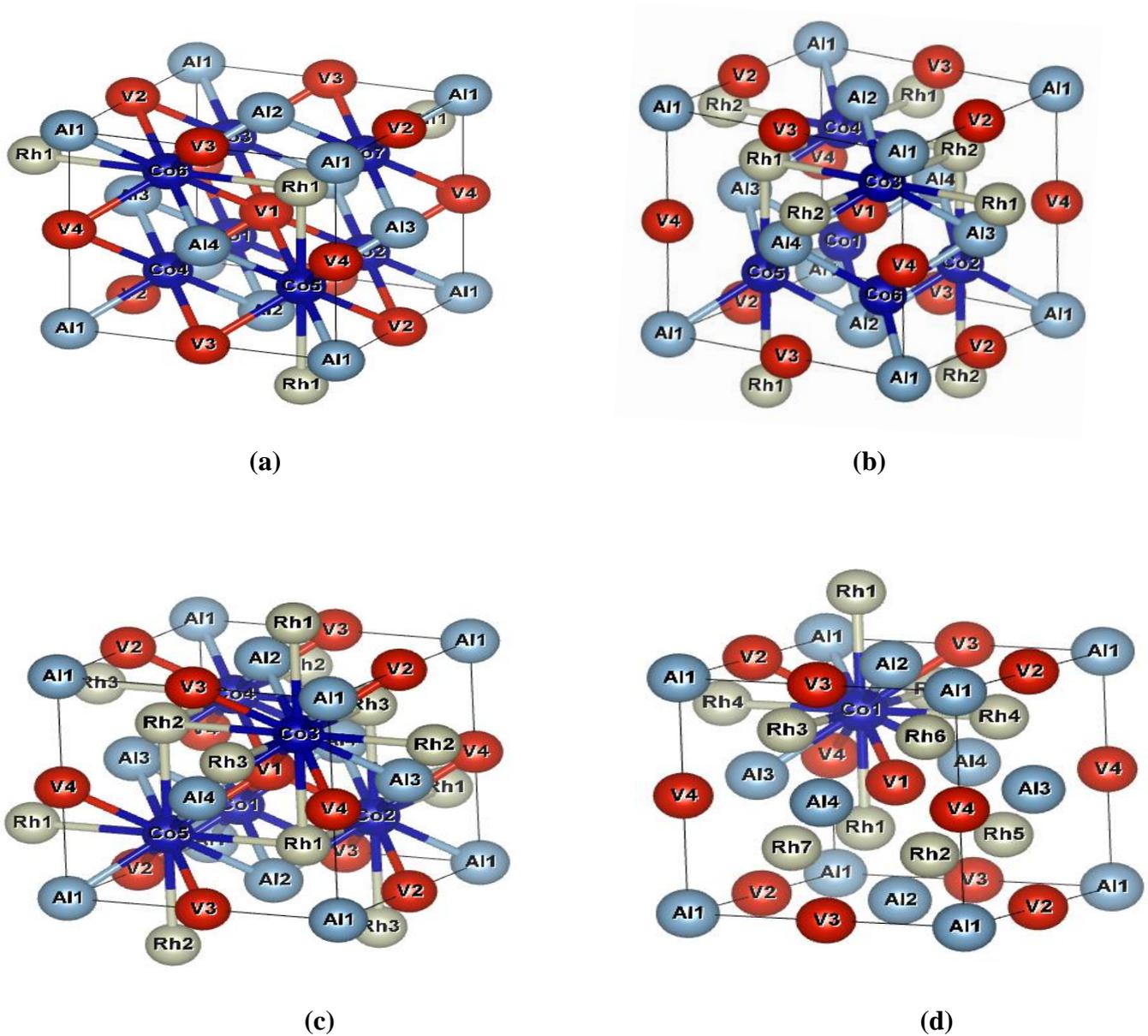


Figure III.5 Propriétés structurales des alliages Heusler quaternaires

La figure III.4 nous montre les différentes structures des alliages Heusler quaternaires de CoRhVAI avec des différentes concentrations, (a) pour $[0.875, 0.125, 0.5, 0.5]$, (b) pour $[0.75, 0.25, 0.5, 0.5]$, (c) pour $[0.625, 0.375, 0.5, 0.5]$ et (d) pour $[0.125, 0.875, 0.5, 0.5]$

Composé	approximations	ΔE (eV)	Etats	a_0 (Å°)
$\text{Co}_{0.875}\text{Rh}_{0.125}\text{V}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$	PBE	-5.4411	FM	5.79
$\text{Co}_{0.75}\text{Rh}_{0.25}\text{V}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$	PBE	-3.6436	FM	5.83
$\text{Co}_{0.625}\text{Rh}_{0.375}\text{V}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$	PBE	-1.8462	FM	5.86
$\text{Co}_{0.125}\text{Rh}_{0.875}\text{V}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$	PBE	5.3438	FM	5.89

Tableau III.4 paramètres de maille (a_0), la méthode d'approximation (PBE), le module de compression (B), la dérivée de la pression (B'), et (ΔE)

Comme nous avons calculés les énergies de formations (ΔE), le tableau III.4 nous montre qu'on a une stabilité thermodynamique car les composés traités portent le signe (-) sauf le dernier matériau ($\text{Co}_{0.125}\text{Rh}_{0.875}\text{V}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$) qui a une valeur positive

III.5.2 Propriétés Electroniques

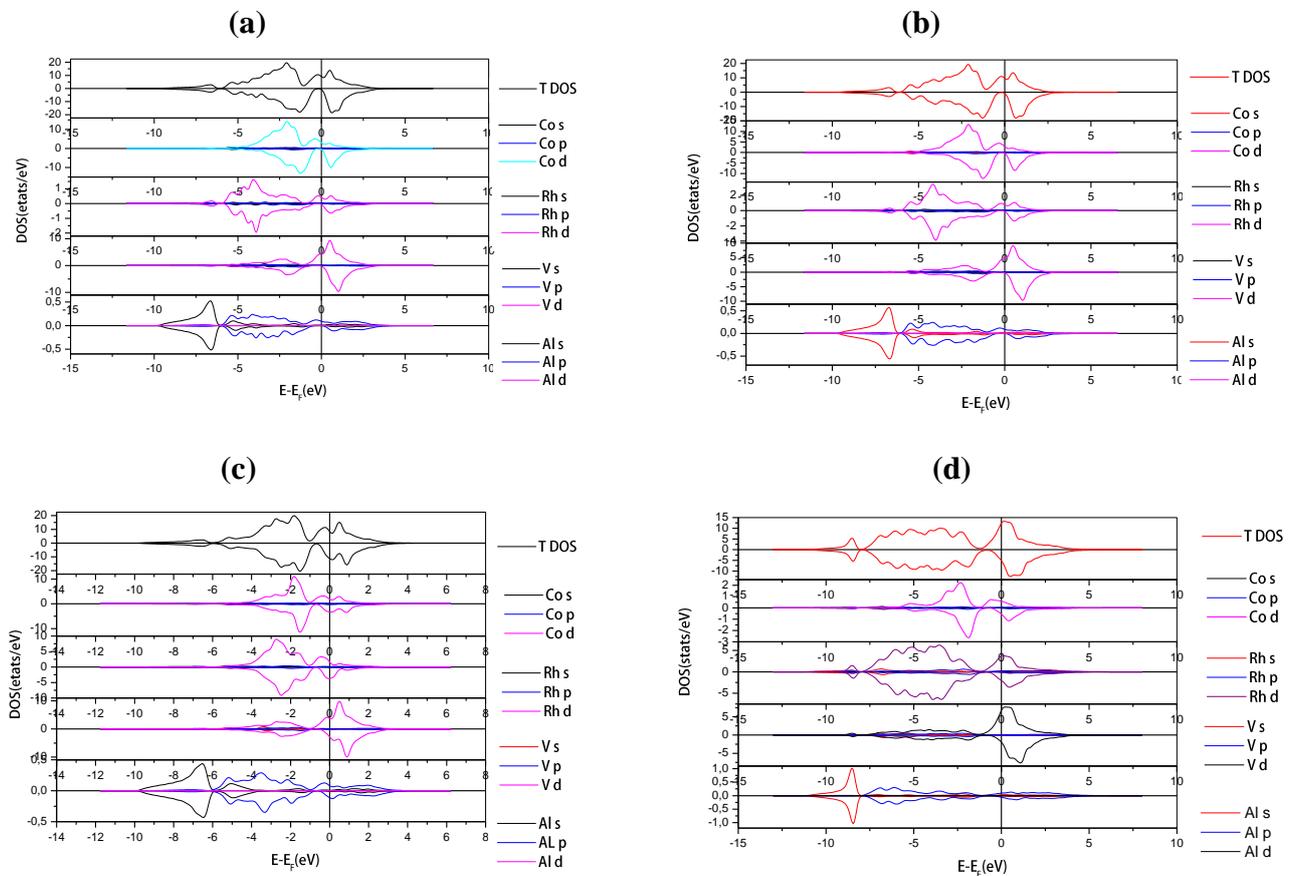


Figure III.6 Densités d'états totales et partielles de composé CoRhVAl pour (a) [0.875, 0.125, 0.5, 0.5] (b) [0.75, 0.25, 0.5, 0.5] (c) [0.625, 0.375, 0.5, 0.5] et (d) [0.125, 0.875, 0.5, 0.5]

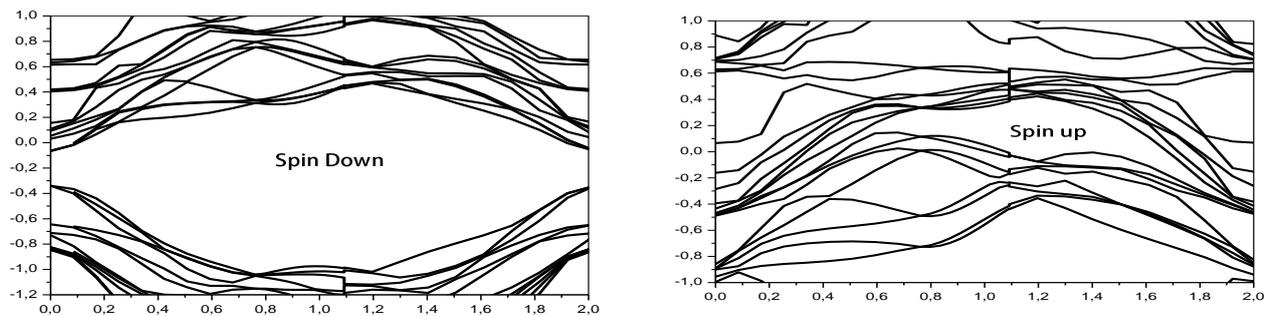


Figure III.7 Structures de bandes électroniques pour CoRhVAI [0.875, 0.125, 0.5, 0.5]

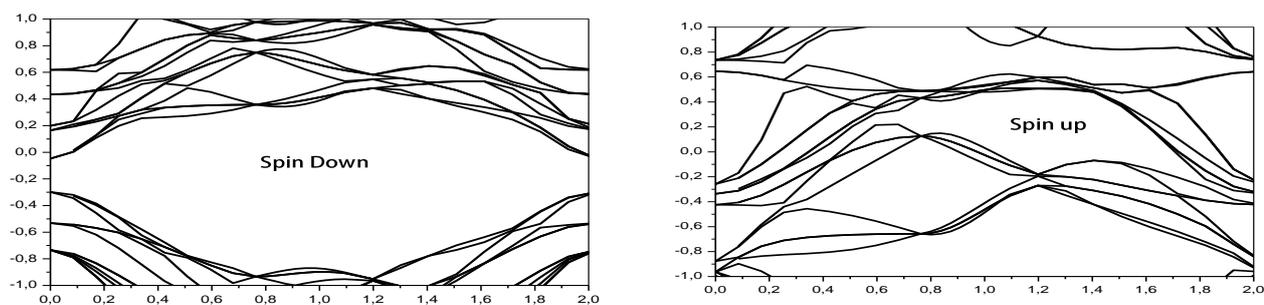


Figure III.8 Structures de bandes électroniques pour CoRhVAI [0.75, 0.25, 0.5, 0.5]

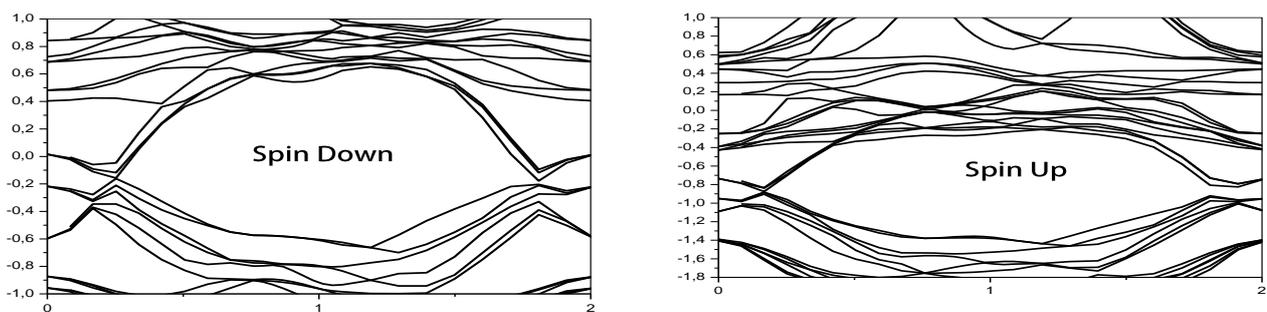


Figure III.9 Structures de bandes électroniques pour CoRhVAI [0.625, 0.375, 0.5, 0.5]

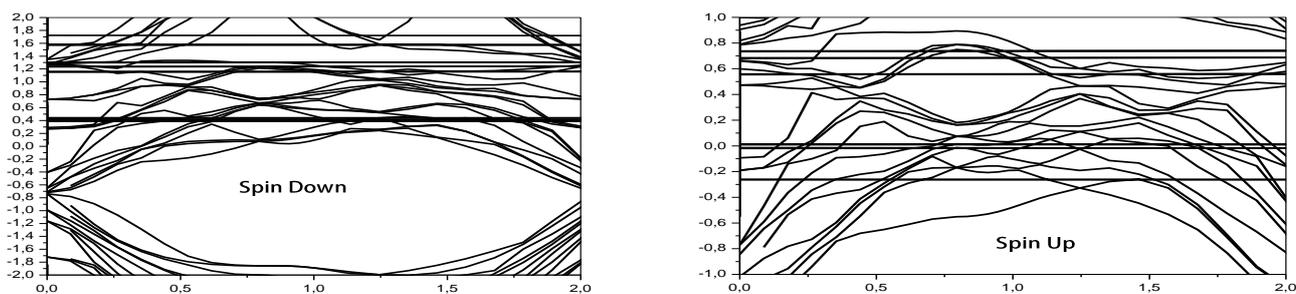


Figure III.10 Structures de bandes électroniques pour CoRhVAI [0.125, 0.875, 0.5, 0.5]

Dans la partie dopage, les composés ($\text{Co}_{0.875}\text{Rh}_{0.125}\text{V}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$), ($\text{Co}_{0.75}\text{Rh}_{0.25}\text{V}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$) et ($\text{Co}_{0.625}\text{Rh}_{0.375}\text{V}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$) ont un caractère semi métallique, ainsi pour le ($\text{Co}_{0.125}\text{Rh}_{0.875}\text{V}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$) on voit une semi métallicité non idéal observé dans les structures de bandes et aussi dans les densités d'états (DOS)

III.5.3 Moment Magnétique

	$M_{\text{Co}}(\mu_B)$	$M_{\text{Rh}}(\mu_B)$	$M_{\text{V}}(\mu_B)$	$M_{\text{Al}}(\mu_B)$	$M_{\text{Tot}}(\mu_B)$	$M_{\text{Tot}}(\mu_B/\text{f.u})$
$\text{Co}_{7/8}\text{Rh}_{1/8}\text{V}_{4/8}\text{Al}_{4/8}$	0.966	0.191	0.331	-0.009	7.988	1.997
$\text{Co}_{6/8}\text{Rh}_{2/8}\text{V}_{4/8}\text{Al}_{4/8}$	1.009	0.192	0.449	-0.010	7.974	1.993
$\text{Co}_{5/8}\text{Rh}_{3/8}\text{V}_{4/8}\text{Al}_{4/8}$	0.907	0.185	0.518	-0.012	8.123	2.030
$\text{Co}_{1/8}\text{Rh}_{7/8}\text{V}_{4/8}\text{Al}_{4/8}$	0.811	0.100	0.709	-0.004	4.436	1.109

Tableau III.5 les moments magnétiques sont données en terme de (μ_B) des composés quaternaires partiels, ainsi que le moment magnétique total est donné par M_{Tot}

Le tableau III.5 représente les résultats trouvés des calculs des moments magnétiques totaux et partiels par unité de formule des composé dopés. On remarque que tous les matériaux traités totaux et partiels ont des valeurs positives et différentes de zéro, donc on conclure qu'ils sont des composés ferromagnétiques (FM)

III.5.4 Energie de formation

Pour les composés quaternaires l'énergie de formation est définie comme suit

$$E_F = E_{\text{Tot}(\text{CoRhVAl})} - E_{\text{Tot}(\text{Co2VAl})} - (-E_{\text{Tot}(\text{Co})} + E_{\text{Tot}(\text{Rh})}) , \quad (\text{III.2})$$

Si les résultats trouvés portent des valeurs négatives, la stabilité thermodynamique est confirmée

III.5.5 Propriété élastique

Les propriétés élastiques et la stabilité mécanique d'un matériau sont envisagées à partir des informations des constantes élastiques. A partir de celles-ci, les propriétés mécaniques telles que la déformation sous charge, la liaison interatomique, la ténacité, la fracture, la déformation interne, le coefficient de Poisson, la température de fusion et la vitesse du son d'un cristal sont dérivées.

Les constantes élastiques calculées et leurs dérivées pour Co₂VAI, CoRhVAI et Rh₂VAI sont listées dans le tableau III.6. Il est évident à partir des données calculées que C₁₁ > C₄₄ pour les alliages traités, ce qui indique leur faible résistance à la compression unidirectionnelle et à la déformation par cisaillement . De plus, les constantes de réseau calculées suivent strictement les critères généralisés de Born, C₁₂< B < C₁₁, (C₁₁-C₁₂) > 0, (C₁₁+2C₁₂) > 0 et C₄₄> 0. mécaniquement stables [6]. La méthode de Voigt-Reuss-Hill est utilisée pour obtenir le module de cisaillement, le module apparent et d'autres paramètres en utilisant les équations suivantes autres paramètres en utilisant les équations suivants[7,8]

$$G_V = \frac{(C_{11}-C_{12}+C_{44})}{5} , \quad G_R = \frac{5(C_{11}-C_{12})C_{44}}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} , \quad G = \frac{G_V+G_R}{2} , \quad (III.3)$$

Pour le module d'élasticité, l'équation couramment utilisée est la suivante

$$B_V = B_G = B = \frac{(C_{11}+2C_{12})}{3} , \quad (III.4)$$

Le module d'Young, le coefficient de Poisson et le facteur d'anisotropie sont calculés comme suit

$$Y = \frac{9GB}{3B+G} , \quad \nu = \frac{3B-Y}{6B} , \quad A = \frac{2C_{44}}{(C_{11}-C_{12})} , \quad (III.5)$$

La résistance à la déformation réversible sous contrainte de cisaillement (G) et le module apparent (B) peuvent éventuellement fournir une évaluation de la dureté d'un matériau. Indéniablement, la dureté peut être définie comme étant la résistance à la contrainte appliquée au niveau de la déformation critique que le système peut supporter avant de céder une fracture[9]. De façon remarquable, Pugh a déclaré que B/G est étroitement lié à la nature fragile et ductile des matériaux, et ainsi mis en évidence une relation significative entre les propriétés élastiques et plastiques des matériaux polycristallins purs. Si B/G > 1,75, alors le matériau est ductile tandis que les matériaux fragiles sont caractérisés par B/G < 1,75 [10]

Les valeurs calculées de B/G déterminent explicitement la tendance à la diminution de leur caractère ductile. Ce phénomène est également soutenu par la valeur positive de la pression de Cauchy (C'' = C₁₂-C₄₄), qui confirme la ductilité de ces alliages; sinon, la valeur négative reflète le caractère fragile d'un matériau. Sur la base du coefficient de Poisson, on détermine la plasticité du matériau, et sa valeur critique est : 0 < ν < 0.5

Une valeur plus petite de ν signifie que la performance plastique d'un matériau est plus élevée et vice versa [11].

Par conséquent, les valeurs calculées de ν nous permettent d'approcher la nature élastique de ces matériaux.

composés	C_{11}	C_{12}	C_{44}	G	ν	A	B	E	B/G
Co₂VAl	200.592	186.944	96.308	37.968	0.407	14.113	191.49	106.84	5.0436
Co_{0.875}Rh_{0.125}V_{0.5}Al_{0.5}	206.133	173.192	89.353	46.229	0.3842	5.425	184.17	127.98	3.9839
Rh₂VAl	251.836	112.655	66.548	67.749	0.3135	0.956	159.05	177.98	2.3476

Tableau III.6 représentation des valeurs des constantes élastiques C_{ij} (GPa), des modules élastiques (module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), le coefficient de poisson ν , le coefficient d'anisotrope A , le module de compressibilité B et le rapport B/G

Pour les propriétés mécaniques, tout d'abord, il est clair que les conditions satisfont la stabilité élastique, où le module de compressibilité B et les trois constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) sont tous positifs.

Les conditions de stabilité mécanique traditionnelles dans les cristaux cubiques à l'équilibre sont exprimées en termes de constantes élastiques comme suit:

- ✓ $C_{11} - C_{12} > 0$
- ✓ $C_{44} > 0$
- ✓ $C_{11} + 2C_{12} > 0$
- ✓ $C_{12} < B < C_{11}$

Donc ces matériaux dans cette structure sont mécaniquement stables.

Du point de vue de la ductilité et de la fragilité d'un matériau, il est nécessaire de présenter l'indice de ductilité de Pugh B/G , où la valeur critique qui sépare le comportement ductile et fragile est égale à 1.75 (fragile $< 1.75 <$ ductile). Les données du tableau (III.6) indiquent que le rapport B/G est supérieur à 1.75 pour tous les matériaux étudiés, ce qui nous permet de dire que ces alliages Heusler sont ductiles.

Comme suggéré par Frantsevich et al. , la ductilité / fragilité des matériaux peut être distinguée en termes de coefficient de Poisson ν . En règle générale, le matériau fragile a un coefficient de Poisson inférieur à 0,26 et ductile a un coefficient de Poisson supérieur à 0,26.

Le coefficient de Poisson ν est supérieur à 0.30 pour les composées, donc ce résultat confirme encore la ductilité de ces matériaux.

Le module de Young E est la constante qui relie la contrainte de traction (ou décompression) et la déformation pour un matériau quand la loi de Hooke est valide. Le module de Young d'un matériau est la propriété habituelle utilisée pour caractériser la rigidité. Plus la valeur de E est élevée, plus le matériau est rigide

Références

- [1] Y. Chen, B. Wu, H. Yuan, Y. Feng, H. Chen, *J. Solid State Chem.* 221 (2015) 311.
- [2] L. Wollmann, S. Chadov, J. Kübler, C. Felser, *Physical Review B* 90 (2014) 214420.
- [3] F. Ahmaian, A. Salary, Half-metallicity in the inverse Heusler compounds Sc_2MnZ ($Z = \text{C, Si, Ge, and Sn}$), *Intermetallics* 46 (2014) 243–249.
- [4] Institute for Solid State Research, IFF Research Centre Julich, " 52425 Julich, " Germany
- [5] eduterre.ens-lyon.fr/thematiques/mineraux-et-ressources-minerales/vesta
- [6] X.P. Wei, Y.L. Zhang, Y.D. Chu, X.W. Sun, T. Sun, P. Guo, J.B. Deng, *J. Phys ChemSolids* 82 (2015) 28.
- [7] W. Voigt *Ann. Phys.* 38 (1889) 573.
- [8] R. Hill *Proc. Phys. Soc., London, Sect.A* 65 (1952) 349.
- [9] S.A. Khandy, D.C. Gupta, *Elec. Mater.*, 46 (2017) 5531
- [10] S.A. Khandy, D.C. Gupta, *Mater. Chem. Phys.* 198 (2017) 380.
- [11] A. Shankar, D. P. Rai, S. Chettri, R. Khenata, R. K. Thapa, *J. Solid State Chem* 240 (2016) 126.

Conclusion générale

Les calculs à la méthode du pseudo-potentiel sont utilisés pour étudier les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et mécaniques des composés Co_2VAI et Rh_2VAI Heusler. La phase ferromagnétique stable (FM) possible est déterminée par des optimisations du volume d'énergie et des calculs de l'énergie totale. La procédure de Birch Murnaghan est employée pour atteindre les paramètres de réseau de ces matériaux. La méthode d'approximation PBE prédit clairement la semi-métallicité de ces matériaux.

Le moment magnétique total des deux composés Co_2VAI et Rh_2VAI sont égaux à $2.057\mu_B$ et $1.596\mu_B$ par unité de formule, et les valeurs sont conformes à la règle $M_t = Z_t - 24$.

En outre, les moments magnétiques atomiques suggèrent que Co_2VAI et C_2RhAl et les composés dopés sont des semi-métalliques ferromagnétiques (FM).

Les structures de bande calculées correspondantes révèlent le comportement des semi-métaux dans le canal spin-down. De plus, pour trouver les valeurs des constantes élastique son calcule le volume, le cisaillement, les modules de Young, le rapport de Poisson, le facteur d'anisotropie, le rapport B/G, la pression de Cauchy et la température de fusion. Dans notre cas et d'après les calculs on a trouvé que nos critères de nos composés traités sont vérifié a 100% alors on conclure que ces structure est mécaniquement stable.

Résumé

La spintronique, également appelée électronique de spin, est un domaine de la physique appliquée qui étudie l'utilisation des spins des électrons, au lieu de leur charge, pour transporter des informations dans des dispositifs à l'état solide, avec une réduction de la consommation d'énergie et des améliorations de la mémoire et des capacités de traitement.

Notre étude se base sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et mécaniques des composés Heusler quaternaires à base de métaux de transitions de type X_2YAl ($X = Co, Rh$). Nous avons utilisé dans ce travail, la méthode des ondes planes augmentées à pseudo-potentiels (ondes planes), appliquée dans le code Vienna ab-initio Simulations Package (VASP), en utilisant l'approximation de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). La méthode de la DFT est la base de l'algorithme du code. Nos résultats révèlent un comportement semi-métallique pour les alliages Full-Heusler X_2YAl (Co, Rh). En effet, la structure de la densité d'état illustre un caractère semi-métallique pour l'orientation up et down.

Mots clés: Semi-métaux ferromagnétiques, Les alliages Full-Heusler, métaux de transitions, DFT, X_2YAl , (VASP)

Abstract

Spintronics, also called spin electronics, is a field of applied physics that studies the use of electron spins, instead of their charge, to carry information in solid state devices, with reduced power consumption and improvements in memory and processing capabilities.

Our study is based on the structural, electronic, magnetic and mechanical properties of quaternary Heusler compounds based on X_2YAl transition metals ($X = Co, Rh$). In this work, we have used the method of plane waves augmented with pseudo-potentials (plane waves), applied in the Vienna ab-initio Simulations Package (VASP) code, using the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) approximation. The DFT method is the basis of the code's algorithm. Our results reveal a semi-metallic behavior for the Full-Heusler X_2YAl (Co, Rh) alloys. Indeed, the structure of the density of state illustrates a semi-metallic character for the up and down orientation.

Keywords: Ferromagnetic semi-metals, Full-Heusler alloys, transition metals, DFT, X_2YAl , (VASP)

ملخص:

سبينترونيك وتسمى أيضا سبين الالكترونيات، هو مجال الفيزياء التطبيقية التي تدرس استخدام سبين الإلكترونات بدلا من شحنتها، لنقل المعلومات في أجهزة الحالة الصلبة، مع انخفاض استهلاك الطاقة والتحسينات في الذاكرة وقدرات المعالجة. تستند دراستنا إلى الخصائص البنيوية والإلكترونية والمغناطيسية والميكانيكية لمركبات هوسلر

الرباعية بقاعدة من المعادن الانتقالية من نوع X_2YAl ($X = Co, Rh$)

لقد استخدمنا في هذا العمل طريقة موجات مستوية متصاعدة بإمكانيات زائفة تم تطبيقه في حزمة محاكاة Vienna ab-initio (VASP) باستخدام تقريب Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).

الطريقة DFT هي أساس خوارزمية الشفرة، النتائج التي توصلنا إليها تكشف عن سلوك شبه معدني في سبائك هوسلر الكاملة X_2YAl (Co, Rh). في الواقع، فإنه يكل كثافة الدولة يوضح طابع شبه معدني للتوجه صعودا وهبوطا

الكلمات المفتاحية: المعادن شبه المغناطيسية، سبائك هوسلر، معادن انتقالية (VASP), X_2YAl , DFT