



**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem**

**Faculté Des Sciences Exactes et de l'Informatique**

**Domaine des Sciences de la Matière**

**Département de physique**

**Projet de Fin d'Études**

**Pour obtenir le diplôme de Master en Physique**

**Option : Modélisation et Caractérisation des Matériaux**

**Présenté par :**

**Mlle BENAYED Souhila**

**Sujet :**

**Étude des propriétés structurales et mécaniques de l'alliage Heusler  
quaternaire CoFeScP.**

**Soutenu le : 25/05/2017**

Devant le jury composé de :

M Abdelkader BOUKORTT	Pr	Université de Mostaganem	Président
M Souheil BELBACHIR	MAA	Université de Mostaganem	Examineur
M Hamza ABBASSA	MAB	Université de Mostaganem	Encadreur

# DEDICACE

*Je dédie ce modeste travail*

*A mes chers parents*

*A la mémoire de ma grand-mère*

*A mon frère et mes sœurs*

*A mon oncle et ma tante*

*A toute la famille*

*A mon encadreur*

*A mes professeurs*

*A mes collègues*

*A toute personne m'ayant donné la main de près ou de loin*

## **Remerciements**

*Tout d'abord je remercie ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.*

*Ce travail a été effectué à la faculté des sciences exactes de l'université de Mostaganem dirigée par **Mr Hamza ABASSA**. Je tiens à le remercier en tout premier lieu pour avoir dirigé ce mémoire. Tout au long de cette année, il a su orienter mes recherches aux bons moments et me prodiguer ses conseils avisés qui ont permis d'aboutir à la production de ce mémoire. Pour tout cela, sa confiance et sa disponibilité, je le remercie vivement.*

*Je remercie **Mr Abdelkader BOUKORTT**, professeur à l'université de Mostaganem, pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur **Mr Souheil BELBACHIR** pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Mes sincères remerciements à **Mr Abbes LABDELLI**, pour la gentillesse et la disponibilité qu'il a manifestées à mon égard durant ce travail, pour ses nombreux et valeureux conseils, sa disponibilité à tout instant.*

*Enfin, ces remerciements ne seraient pas complets sans mentionner toute ma famille et mes amis qui, par ses encouragements et leur assistance morale, qui m'a permis de faire ce mémoire dans les bonnes conditions.*

**Merci à tous !**

## *Nomenclature*

<b>DFT</b>	Théorie de la fonctionnelle de la densité ( <i>Density functional theory</i> )
<b>GGA</b>	Approximation du gradient généralisée ( <i>Generalized gradient approximation</i> )
<b>LSDA</b>	Local Density Approximation implémentée par <i>Perdew</i> et <i>Wang</i>
<b>FALAPW</b>	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total
<b>NM</b>	Non-magnétique ( <i>Non-magnetic</i> )
<b>FM</b>	Ferrimagnétique ( <i>Ferrimagnetic</i> )
<b><math>E_f</math></b>	Niveau de Fermi ( <i>Fermi level</i> )
<b>a</b>	Paramètre de maille (Lattice parameter)
<b>M</b>	Le moment magnétique.
<b>DOS</b>	Densité d'états ( <i>Density of States</i> )
<b>P</b>	Polarisation
<b>B</b>	Module de compressibilité ( <i>Bulk modulus</i> )

## *Liste des figures*

<b>N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>I.1</b>	Les variations de l'aimantation sous l'effet du champ magnétique.	11
<b>I.2</b>	Paramagnétisme.	12
<b>I.3</b>	Le ferrimagnétisme	13
<b>I.4</b>	Antiferromagnétisme	14
<b>I.5</b>	Ferromagnétisme	15
<b>I.6</b>	Courbe d'aimantation d'un matériau non aimanté dite courbe de première aimantation (trait plein). Cycle d'hystérésis (traits discontinus).	16
<b>I.7</b>	Tableau périodique	17
<b>I.8</b>	Structure de demi-Heusler ( <i>Half-Heusler</i> )	18
<b>I.9</b>	La structure Heusler $L2_1$ ( <i>Full-Heusler</i> ).	20
<b>I.10</b>	La structure Heusler quaternaire	21
<b>I.11</b>	Les différents types de désordre	22
<b>I.12</b>	Illustration schématique de la densité	23
<b>I.13</b>	Les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction géante magnétique	24
<b>I.14</b>	Les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique	25
<b>III.1</b>	Les différents types de la structure Y	44
<b>III.2</b>	L'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume des trois types de structures obtenues par les approximations GGA et LSDA.	47
<b>III.3</b>	L'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue par les approximations LSDA et GGA du premier type.	48
<b>III.4</b>	La densité d'état totale et partielle du composé Heusler quaternaire CoFeScP	55

<b>III.5</b>	La densité d'état totale autour de niveau de Fermi du composé Heusler quaternaire CoFeScP	55
<b>III.6</b>	Les bandes de structures pour les spins majoritaires et les spins minoritaires de l'alliage CoFeScP.	57
<b>III.7</b>	L'énergie de gap en fonction du paramètre de maille $a$ et la pression $P$	58
<b>III.8</b>	Variation du sommet de BV et du bas de BC en fonction de paramètre de maille $a$ .	59
<b>III.9</b>	La polarisation en fonction de la pression et le moment magnétique en fonction du paramètre de maille	61
<b>III.10</b>	La variation du module de compressibilité (GPa) et le paramètre de maille ( $\text{\AA}$ ) en fonction de la température $T$ (K) pour l'alliage CoFeScP.	63
<b>III.11</b>	La variation de la chaleur spécifique et le paramètre de Grüneisen en fonction de la température de l'alliage CoFeScP	64
<b>III.12</b>	La variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température $T$ (K) pour l'alliage CoFeScP	65

## *Liste des tableaux*

<b>N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>I.1</b>	Différents types d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type $C1_b$	19
<b>III.1</b>	Les valeurs des $R_{MT}$ pour différents atomes.	42
<b>III.2</b>	Les différents types de la structure Y.	43
<b>III.3</b>	L'énergie totale E (eV), paramètre de maille a (Å), module de compressibilité B (GPa), et sa première dérivée B' de l'alliage CoFeScP	48
<b>III.4</b>	Les constantes élastiques $C_{ij}$ en (GPa) à pression nulle pour CoFeScP.	50
<b>III.5</b>	Le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le rapport B/G, le facteur d'anisotropie A, le coefficient de Poisson $\nu$ et le module de Young E.	52
<b>III.6</b>	Densité moléculaire ( $\rho$ ), les vitesses de propagation longitudinale et transversale ( $v_l, v_t$ ), la vitesse moyenne du son ( $v_m$ ) et la température de Debye ( $\theta_D$ )	54
<b>III.7</b>	Le moment magnétique total et local en ( $\mu_B$ ) du composé Heusler quaternaire CoFeScP	60

# *Table des matières*

## **Introduction générale**

1	Introduction	01
2	Simulation numérique	04

## **Chapitre I : Le magnétisme**

I.1	Introduction	10
I.2	Historique	10
I.3	Classification des matériaux magnétiques	11
I.4	Les alliages d'Heusler	16
I.5	Conclusion	27

## **Chapitre II : Méthodes de calcul**

II.1	Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	30
II.2	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées ( <i>FP-LAPW</i> )	37

## **Chapitre III : Application à l'alliage d'Heusler quaternaire *CoFeScP***

III.1	Introduction	41
III.2	Détails de calcul	41
III.3	Propriétés structurales	43
III.4	Propriétés élastiques	48



III.5	Propriétés mécaniques	50
III.6	Propriétés électroniques	54
III.7	Propriétés magnétiques	59
III.8	Propriétés thermodynamiques	61

### **Conclusion générale et perspectives**

Conclusion générale et perspectives	67
-------------------------------------	----

*Introduction*

*Générale*

## **1. Introduction :**

La Physique des Matériaux est une science qui s'est avérée indispensable, son but est de fournir une compréhension avisée des principales propriétés qui caractérisent les matériaux de l'échelle atomique vers l'échelle microscopique (macro vers micro). Elle joue un rôle fondamental dans le développement de notre société moderne en permettant l'avènement de nombreuses applications technologiques : l'électronique, le stockage de données, les capteurs, les communications, les semi-conducteurs, les supraconducteurs etc..... Ces derniers requièrent l'utilisation des matériaux aux propriétés spécifiques qui, à travers leur comportement particulier, vont pouvoir jouer un rôle actif au sein des dispositifs et y assurer une certaine fonction qui répond au besoin de l'industrie.

L'existence même de nombreux dispositifs ainsi que l'évolution récurrente de leurs performances (rapidité, sensibilité, diminution de taille) reposent souvent de manière cruciale sur la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés uniques ou exacerbées. Même s'ils peuvent prendre des formes diverses et présenter des propriétés extrêmement variées, les matériaux sont tous constitués d'atomes. Au début, l'étude de leurs propriétés décrivait le comportement d'un ensemble d'électrons et de noyaux en interaction et à essayer de comprendre comment l'agencement des atomes et la manière dont ils peuvent interagir confèrent à l'ensemble de ses propriétés particulières.

Au cours des deux dernières décennies, des progrès substantiels ont cependant été réalisés et combinés à l'avènement de l'informatique, permettent maintenant la fabrication des matériaux avec de nouvelles propriétés qui ne se trouvent pas dans la nature. Il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des modélisations ou « des expériences virtuelles » qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable.

Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum à redonner naissance à la science des matériaux qui s'intéresse en réalité à la matière condensée des solides qui s'avère de plus en plus prometteuse.

Les premières méthodes « quantiques » développées dans ce but, sont celles de Hartree et de Hartree-Fock. Moyennant certaines approximations, a transformé la fameuse équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement.

Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients : elles nécessitent un calcul énorme pour un solide, et surtout, elles omettent la corrélation électronique, qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons.

Ces problèmes ont pu être contournés avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de densité « DFT » qui est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964), où l'équation de Schrödinger est remplacée par une autre équivalente mais ayant pour une seule variable la densité électronique, cependant les méthodes *ab-initio* (de premier-principes) ont joué un rôle grandissant dans la compréhension des systèmes complexes des solides, la plus connue est la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) qui a souligné un intérêt immense, elle est considérée comme étant la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. Son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes.

Très récemment, les matériaux demi-Heusler ont été intensivement étudiés à cause de leurs nombreuses applications technologiques surtout dans le domaine de spintronique. L'intérêt pour ces composés réside en grande partie dans les distorsions structurales qu'ils peuvent développer à basse température, ou sous l'effet de pression et leurs caractérisations par une température de Curie très élevée.

Les matériaux demi-Heusler ont requis une place très remarquable durant cette dernière décennie, spécialement dans l'industrie de haute performance, par leurs applications technologiques qui ont envahie divers domaines : comme les mémoires des ordinateurs, les semi-conducteurs.

Afin de représenter une étude approfondie sur la nature des matériaux demi Heusler et leurs comportements, nous avons choisis le matériau CoFeScP dans un cadre théorique parfois prédictif dans ce mémoire dans lequel la partie bibliographique explique clairement ce choix avisé. Le présent travail s'agit d'une étude *ab-initio* des propriétés structurales, élastiques, mécaniques, électroniques, magnétiques, et thermodynamiques de ce matériau qui se cristallise dans la structure cubique à face centrée développée à l'aide de la méthode des

ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, et qui a fait preuve d'une efficacité extraordinaire.

Pour aboutir à une meilleure compréhension nous avons développé ce modeste travail en trois chapitres :

- Au début ont représenté l'intérêt immense de l'outil informatique ou « la simulation numérique » décrit clairement ces grands pas envers le professionnalisme.
- Le premier chapitre s'agit d'une recherche bibliographique approfondie sur les notions de magnétisme en décrivant les différents comportements des matériaux, ainsi que les différentes structures des alliages Heusler adoptées, et enfin leurs applications technologiques.
- Le deuxième chapitre est destiné à l'étude des méthodes de calculs dont la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et aux différentes approximations introduites au fur et à mesure, où on s'intéresse à l'approximation de la densité locale (LSDA), et l'approximation du gradient généralisé (GGA) sous le contexte de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).
- Le troisième chapitre représente les principaux résultats obtenus tels que les propriétés structurales, les propriétés élastiques, les propriétés mécaniques, les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états électroniques) et les propriétés thermodynamiques de matériau demi Heusler étudié et leur comparaison à d'autres travaux théoriques et expérimentaux disponibles avec discussions et commentaires sous un contexte descriptif et parfois prédictif.
- Et à la fin de ce travail une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats et les perspectives de ce travail.

## **2. Simulation numérique**

### **2.1. Introduction :**

En quelques décennies, les simulations numériques sont devenues un outil privilégié d'investigation dans les sciences et les technologies. Elles ont pour but de reproduire par le calcul effectué sur un ordinateur, le comportement d'un système décrit par un modèle très souvent constitué d'équations aux dérivées partielles. Ces équations correspondent à la traduction mathématique de lois scientifiques. L'essor des simulations numériques renforce donc la nécessité de l'étude mathématique (analyse) de ces équations et de leur résolution numérique.

Les simulations numériques sont rapidement devenues incontournables pour la modélisation des systèmes naturels en physique, chimie et biologie, mais également des systèmes humains en économie et en science sociale. Elles peuvent offrir un aperçu sur le développement d'un système trop complexe pour simuler avec de simples formules mathématiques. Il n'y a qu'un pas donc entre équations et codes de simulation : le codage, appelé « discrétisation des équations ». Cette opération traduit les équations en langage informatique, le seul que comprenne l'ordinateur.

Simuler l'état de l'objet, c'est donc déterminer les valeurs numériques des paramètres en tout point. Comme il y a un nombre infini de points, donc une infinité de valeurs à calculer, cet objectif est inaccessible. Pour des raisons de faisabilité, il est admis de ne considérer qu'un nombre fini de points, le nombre d'opérations nécessaires devenant alors abordable pour un ordinateur. Le nombre effectif de points traités dépendra de la puissance de ce dernier.

La discrétisation du domaine physique consiste précisément dans cette réduction de l'infini au fini. Il faut savoir qu'une simulation va toujours de pair avec modélisation. Cette dernière consiste à prendre en compte les principes fondamentaux du phénomène étudié, comme par exemple la conservation de la masse, de l'énergie, et à déterminer les paramètres essentiels à sa description à la fois simple et réaliste. En chaque point de l'objet considéré, plusieurs grandeurs physiques (position, vitesse, température...) décrivent son état et son évolution et permettent de caractériser entièrement son mouvement. Ces grandeurs ne sont pas indépendantes mais reliées entre elles par des équations, qui sont la traduction

mathématique des lois de la physique régissant le comportement de l'objet. Ce modèle n'est complet qu'une fois écrites les équations « environnementales » qui lient chaque objet du système aux autres objets qui l'entourent.

### **2.1.a. Les calculs *ab-initio* en physique du solide :**

L'expérience alimente la simulation. Inversement, l'exploration des nombreuses solutions rendue possible par la simulation permet d'observer ou de prévoir des comportements inattendus, ce qui parfois suggère des expériences et fait donc progresser la connaissance de la physique, ainsi, loin de supplanter l'expérimentation, la simulation donne une nouvelle prise sur le réel.

La simulation numérique est la troisième forme d'étude des phénomènes, après la théorie et l'expérience. Le modèle prédictif et la simulation qui l'accompagne permettent d'anticiper le futur d'un système ou le comportement qui serait celui de ce système dans une configuration dans laquelle il ne s'est jamais trouvé. Prédire des situations inédites est l'un des intérêts essentiels de la simulation numérique.

Les simulations quantiques permettent aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière sans connaissance expérimentale a priori des systèmes étudiés. Ce qui permet maintenant d'affronter plusieurs domaines et de calculer à l'aide des principes *ab-initio* avec des précisions croissantes et pouvoir traiter des systèmes de plus en plus larges des grandeurs (macroscopique après avoir resté stagné plusieurs années devant des calculs microscopiques assez complexes à ce moment-là) à titre d'exemple on retrouve les coefficients élastiques, le spectre d'absorption optique ou encore la caractéristique cour attention d'une diode moléculaire etc.... L'absence de paramètres empiriques permet de plus à ces approches d'explorer la matière dans des conditions extrêmes inaccessibles à l'expérience, où le caractère prédictif se présente pour proposer de nouveaux matériaux selon le besoin technologique en dépassant ainsi l'handicapé causé par l'absence expérimentale.

### **2.2.b. Applications des méthodes *ab-initio* :**

Les méthodes *ab-initio* ont ouvert une large voie devant les théoriciens afin d'explorer diverses grandeurs physiques de plusieurs matériaux mis en question, on peut citer quelques-unes qui sont vraiment intéressantes :

- La structure cristallographique ou moléculaire la plus stable.
- Les paramètres structuraux (paramètre de maille et organisation de la maille).
- Les énergies d'activation de diffusion des atomes en volume.
- Les énergies de fautes d'empilements.
- Les fréquences de vibration du réseau cristallographique (phonons).
- Les constantes élastiques et le module de compressibilité.
- La configuration atomique d'un défaut cristallographique ponctuel.
- La nature des liaisons chimiques.
- La densité des états et la structure de bande électronique.
- Les propriétés magnétiques en volume et en surface.

### **2.2.c. Les limites de la simulation lors du calcul *ab-initio* :**

Les simulations numériques comme toutes autres méthodes peuvent présenter certaines limites malgré leur efficacité qui est très remarquable. Ces limites peuvent être retrouvées dans certains phénomènes qui sont encore mal compris c.à.d. difficilement traduisibles en équations qui reste le seul moyen de dialoguer avec l'ordinateur.

Aussi, on peut les retrouver dans certains modèles qui requièrent des puissances de calcul indisponibles actuellement, mieux dire dans certains domaines avec lesquels il est possible de simuler étape par étape alors que la totalité reste d'une inatteignable complexité et on peut avoir aussi une limite d'ordre théorique comme le nombre d'opérations nécessaires à la résolution d'un modèle qui croît exponentiellement en fonction du degré de précision que l'on demande, parmi lesquels la résolution de certains modèles mathématiques ou des algorithmes par un ordinateur en un temps raisonnable demeure une tâche périlleuse.

### **2.3.a. Exploitation des propriétés physiques d'un solide entre expérience et théorie :**

De nombreux matériaux sont désormais issus de simulations numériques, où l'outil informatique intervient avec efficacité. Avant toute opération, on va modéliser la structure atomique du matériau en question et le simuler pour obtenir comme résultats ses propriétés mécaniques, optiques, électriques, électroniques, magnétiques, chimiques ou thermiques.



L'inconvénient est qu'on ne peut pas prendre en considération un grand nombre d'atomes (système de plus en plus large) en tenant compte aussi de leur rapidité. Plusieurs astuces interviennent en ce moment-là pour résoudre le problème qui se présente cette fois-ci, car on peut dilater ces paramètres dans le but d'obtenir un modèle plus grossier (les atomes identiques sont regroupés, par exemple), c'est ainsi qu'on peut avoir les résultats envisagés en peu de temps, et parfois avec des moyens moins coûteux. C'est ainsi qu'on améliore l'exploration de nombreux matériaux avec de nouvelles perspectives utilisées généralement en électronique (semi-conducteurs), en optique et récemment en spintronique, etc....

L'absence des valeurs expérimentales handicape l'analyse du comportement de n'importe quel matériau, chercher ses valeurs ou même les prédire avec un calcul *ab-initio* n'est pas toujours évident, spécialement par un calcul complexe réalisé à l'aide d'un ordinateur avec des moyens limités. Ces méthodes ou algorithmes numériques permettent une bonne compréhension du solide à l'échelle atomique en rendant par exemple visible la répartition des électrons ou la grandeur relative des différentes énergies en jeu (énergie cinétique, échange et corrélation électronique...). La stratégie des méthodes de premier-principes dites approches *ab-initio*, est basé principalement sur l'amélioration des approximations utilisées pour traiter ces interactions avec des fonctionnelles universelles, avec lesquelles toutes les limites déjà citées n'apparaissent pas d'une façon qualitative que quantitative.

### **2.3.b. Procéder à l'aide d'une simulation :**

La simulation numérique se présente comme étant un outil très efficace qui conforte le traditionnel et prédit le nouveau (quelques soient les conditions du travail). Il est souvent question d'expérience numérique pour souligner l'analogie entre la pratique d'une simulation numérique et la conduite d'une expérience physique. Un ensemble de programmes informatiques exécutés sur des ordinateurs sont présents, où les codes ou logiciels de calcul sont la traduction de cette étape (introduction des algorithmes numériques, des formulations mathématiques des modèles physiques).

Les données initiales de la simulation sont bien choisies (selon les propriétés investies). Les résultats des calculs illustrés par des valeurs numériques des paramètres physiques, seront sauvegardés au fur et à mesure pour constituer une base de données numérique qui sera ensuite implémentée encore une fois dans le calcul de nouveaux paramètres et propriétés.

## **2.4 Intérêt technologique présenté par la simulation numérique contemporaine :**

Cette dernière décennie a souligné des progrès immenses envers la mondialisation croissante des marchés technologiques et de leurs capacités à produire de nouveaux matériaux sans paramètres expérimentaux. L'innovation joue un rôle important pour les entreprises en renforçant et améliorant leur position concurrentielle et ceci de manière durable. Car cela permet d'avantage d'augmenter la productivité, d'améliorer la qualité des produits exposés ou avec certaine efficacité dite très remarquable grâce à des procédés industriels ou commerciaux.

Elle peut aussi aider à prédire et qualifier la demande et optimiser le positionnement de l'offre bien comme il faut. Pour cela de nouvelles applications ont été rendues possibles comme la simulation électromagnétique qui a fait le sujet de différentes recherches récemment, parmi lesquelles, le thème de ce mémoire. De nouvelles méthodes et procédés voient le jour.

La conception de nouveaux matériaux n'est pas vraiment difficile aujourd'hui, il faut juste mettre les progrès en question vers la mise au point de démarches de simulation à la fois plus générales et plus systémiques.

## **2.5. Explorer la science des matériaux grâce à la simulation :**

Les simulations quantiques qui traitent la science des matériaux ont donné des résultats satisfaisants et en concordance avec l'expérience ce qui a encouragé l'usage de l'*ab-initio* dans les différents domaines de recherche. Les études faites ont prouvé que les simulations numériques se présentent beaucoup plus prometteuses de jour en jour. Elles permettent d'exploiter la matière d'une façon efficace et fiable pour mieux explorer ses propriétés avec des précisions grandissantes pour des systèmes de plus en plus larges.

Le succès des simulations numériques réside dans la pertinence des approches théoriques (quantiques) malgré l'absence des données expérimentales du système traité sous le cadre d'un calcul du premier principe ou dit *ab-initio*.

Le présent travail est développé à l'aide de ce contexte (analytique et prédictif à la fois) dans lequel nous envisageons une étude approfondie sur l'alliage Heusler quaternaire, calculés à partir du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT qui fait

appel à ce genre de simulation numérique implémentées dans le code Wien2K utilisé dans ce travail pour explorer leurs propriétés structurales, électroniques et magnétiques.

# *Chapitre I*

## *Le magnétisme*

## I.1. Introduction :

Les phénomènes magnétiques ont toujours attirés l'attention de l'homme, cela est dû à leur action à distance, l'intérêt pour l'étude du magnétisme et des matériaux magnétiques est croissant pour leurs applications dans les différents domaines. En effet, on les rencontre dans de nombreuses applications allant de l'industrie lourde aux technologies du quotidien.

Dans ce chapitre nous avons présentés une synthèse bibliographique assez générale dans laquelle nous exposons quelques notions de base sur les différentes catégories des matériaux magnétiques, définies par rapport à leur réponse au champ magnétique interne, ainsi leurs propriétés et leurs applications dans les différents domaines.

## I.2. Historique :

Le magnétisme préoccupe les hommes depuis la nuit des temps, il existe d'ailleurs une légende des matériaux magnétiques dont leur découverte par les chinois, remonte à 2500 ans av. J.C, à cette époque on fabriquait les boussoles rudimentaires, qui guidaient les voyageurs à travers les déserts, à base de la pierre à aimant (magnétite :  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [1].

Selon les témoignages historiques, les premiers effets du magnétisme datent du 6<sup>ème</sup> siècle av. J.C, c'est là où Thales de Milet constate que certains minerais de fer en provenance de magnésie (Asie Mineure) attirent le fer [1].

En application, le plus ancien texte portant sur l'aiguille aimantée, est chinois, datent du 11<sup>ème</sup> siècle, il fallait un siècle plutard pour trouver une telle mention dans un texte européen, ce qui implique que l'occident a hérité la boussole de la Chine [1].

Les théories du magnétisme deviennent abondantes. Lucrèce (1<sup>ère</sup> siècle.av.J.C) avait prévu dans de Rerum Nature, qu'il faudrait un certain temps pour comprendre les phénomènes observés sur la pierre à aimant, cette prédiction devait se révéler d'une grande pertinence. En 1962, l'ingénieur français Pierre de Maricourt écrit le premier traité détaillé sur le magnétisme, décrivant en particulier les lois de l'attraction et de la répulsion magnétique [2].

Pierre Curie en 1895, parle d'une théorie moderne du magnétisme, en distinguant les différents types des matériaux selon leurs alimentations [3].

### I.3. Classification des matériaux magnétiques :

Les matériaux magnétiques se distinguent en deux grandes familles, l'une non ordonnés et l'autre ordonnés.

Les matériaux magnétiques non ordonnés sont de magnétisme non coopératif, où l'énergie d'agitation thermique l'emporte sur l'énergie d'interaction d'échange d'où dépend l'ordre magnétique (Mécanique quantique), ce qui implique, qu'ils ne présentent pas d'aimantation spontanée macroscopique [4]. Ce sont donc les diamagnétiques et les paramagnétiques.

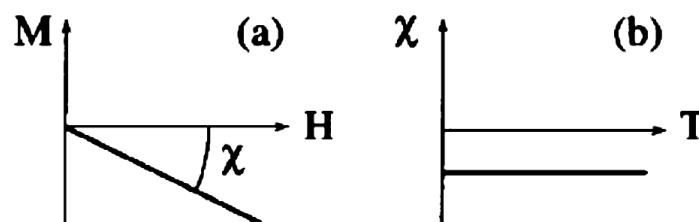
#### I.3.1. Diamagnétisme :

Le diamagnétisme définit en général des substances qui ne comportent que des atomes non magnétiques, où tous les électrons sont appariés en doublets associant deux électrons de spin opposés occupants le même niveau d'énergie, son moment magnétique global résultant est nul, alors que ces milieux ne sont pas aimantés en l'absence d'un champ magnétique appliqué.

Le changement du mouvement orbital des électrons par un champ magnétique appliqué est l'origine de ce phénomène, où la rotation des électrons autour du noyau acquiert en chaque petite région une intensité magnétique (apparition d'une faible aimantation) proportionnelle au champ externe appliqué mais de sens opposée.

Ce type de magnétisme est caractérisé par une susceptibilité magnétique négative et extrêmement de faible amplitude en valeur absolue, pratiquement indépendante de la température et de l'intensité du champ magnétique exciteur.

Le bismuth, le mercure et l'argent sont des exemples de matériaux diamagnétiques.



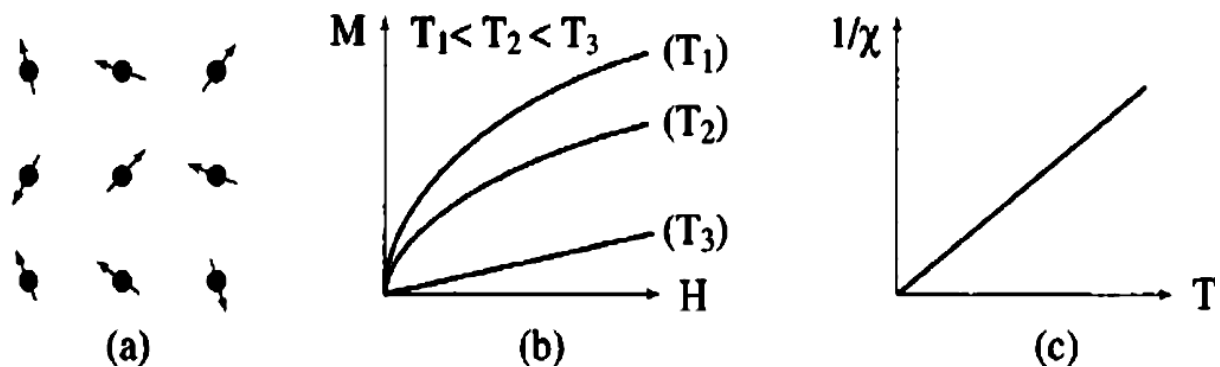
**Figure I.1 :** Les variations de l'aimantation sous l'effet du champ magnétique (a), et la variation thermique de la susceptibilité magnétique (b) pour une substance diamagnétique.

En réalité, tout corps présente une réponse diamagnétique, cependant, ce dernier est souvent négligeable devant les autres formes de magnétisme car son effet est très faible.

### I.3.2. Paramagnétisme :

Dans le paramagnétisme on rencontre les substances dont les atomes possèdent des moments magnétiques permanents qui ne sont pas interagissant entre eux, ainsi orientés librement dans n'importe quelle direction, dans ce paramagnétisme les électrons ne sont pas tous appariés en doublet.

Sous l'action d'un champ magnétique extérieur les moments élémentaires ont tendance à s'aligner selon la propre direction de ce dernier, ce qui provoque une augmentation d'aimantation à l'intérieur du matériau « aimantation induite », celle-ci disparaît directement lorsque le champ d'excitation est indisponible.



**Figure I.2 :** Paramagnétisme : (a) Un réseau de spins, (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué, (c) Variation thermique de  $1/\chi$ .

Ces matériaux magnétiques présentent une susceptibilité magnétique relativement positive et de faible amplitude comprise entre  $10^{-3}$  et  $10^{-5}$  car l'agitation thermique réoriente constamment les moments.

L'inverse de la susceptibilité est une fonction décroissante de la température absolue et évalue selon la loi de Curie.

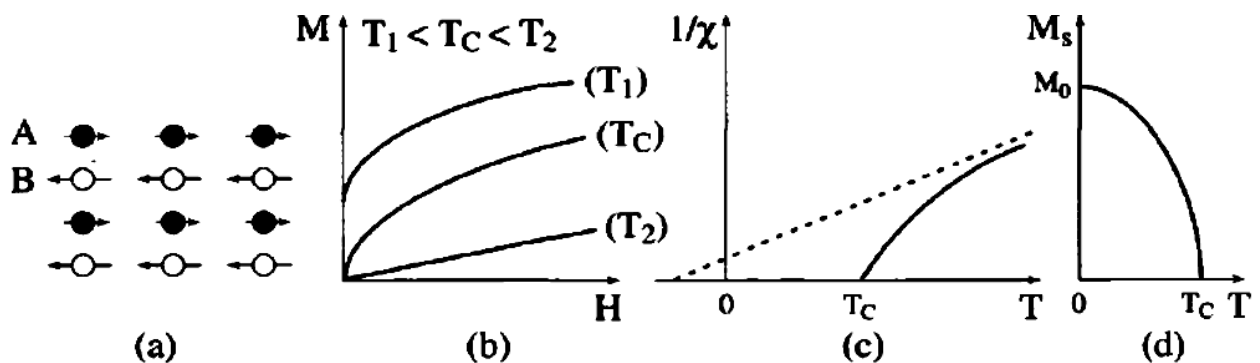
Les substances telles que l'oxygène, l'aluminium, le manganèse et le tungstène tous sont des exemples de matériaux paramagnétiques.

Les matériaux magnétiques ordonnés sont de magnétisme coopératif, dont certaines substances présentent un arrangement magnétique spontané, même en l'absence d'un champ extérieur, les moments magnétiques atomiques sont arrangés d'une façon régulière en raison de l'existence d'une interaction d'origine électrostatique et de nature quantique : c'est l'interaction d'échange [4]. Cet arrangement peut être parallèle (ferromagnétisme), antiparallèle avec compensation des moments (antiferromagnétisme) ou antiparallèle sans compensation des moments (ferrimagnétisme). Cet arrangement peut ne pas être colinéaire.

### I.3.3. Ferrimagnétisme :

Différemment du type antiferromagnétique, on constate qu'il existe un déséquilibre de la substance de ces matériaux dû aux deux sous réseaux de nature distincte. Ce déséquilibre provient à un manque de compensations exactes des aimantations.

Ces matériaux présentent une polarisation spontanée, même en l'absence d'un champ extérieur appliqué, ce dernier varie en fonction de la température. Une température spécifique, dite température de Curie.



**Figure I.3 :** Le ferrimagnétisme : (a) Un réseau de spins ; (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (c) Variation thermique de  $1/\chi$  ; (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.

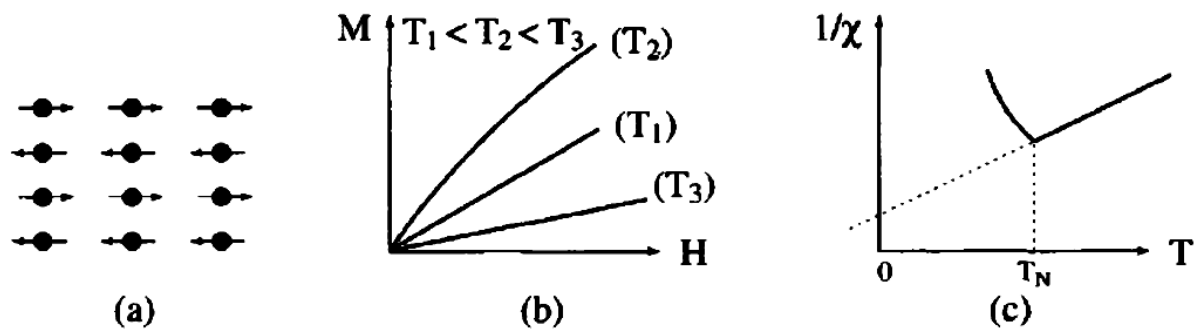
En comparaison avec la température de Curie, dans toutes les températures au-dessous de cette dernière, on a un comportement du ferromagnétique, par contre toutes celles au-dessus, les moments magnétiques sont redistribués aléatoirement, ce qui réduit l'aimantation, dans ce cas on découvre un comportement paramagnétique.



### I.3.4. Antiferromagnétisme :

Les atomes concernant ce type de matériaux possèdent des moments magnétiques atomiques, égaux, et se disposent suivant un mode antiparallèle, cette structure conduit à la séparation de la substance en deux sous réseaux d'aimantation identiques, mais orientés vers deux directions distinctes, en absence d'un champ extérieur appliqué, l'aimantation est totalement nulle. L'arrangement antiparallèle des moments individuels est le résultat de couplage antiferromagnétique, celui-ci s'oppose à l'effet du champ appliqué qui a tendance à rendre les moments parallèles.

L'antiferromagnétique se distingue par une variation de susceptibilité magnétique qui est très faible et positive en fonction de la température, les arrangements se dégradent lors d'une augmentation de température.

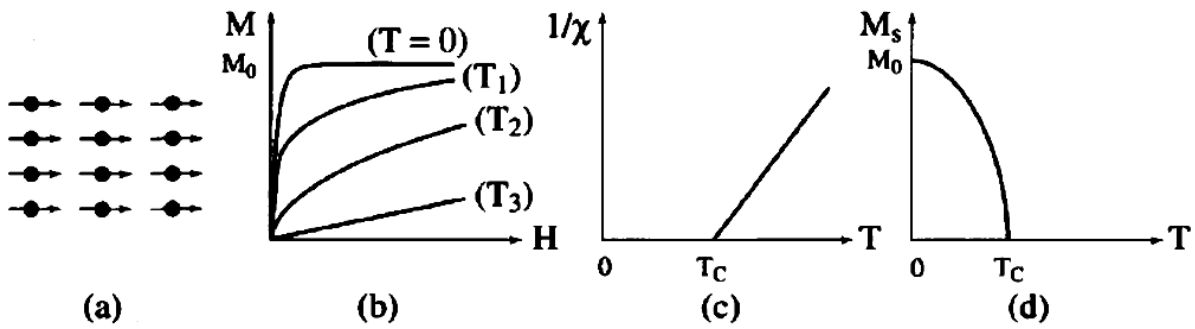


**Figure I.4 :** Antiferromagnétisme : (a) Un réseau de spins, (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (c) Variation thermique de  $1/\chi$ .

La diminution de l'effet de force d'alignement rend plus sensible à l'action d'un champ extérieur, jusqu'à une température appelée température de Néel à laquelle le couplage antiferromagnétique est perturbé.

### I.3.5. Ferromagnétisme :

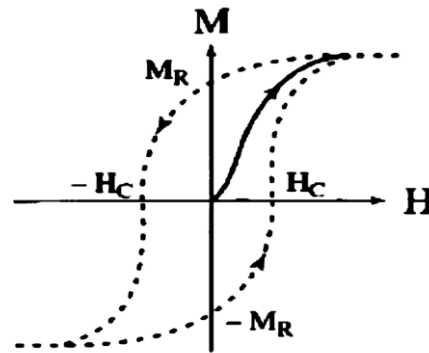
Le ferromagnétisme est le modèle de magnétisme provenant de l'alignement des moments magnétiques permanent en mode parallèle, l'alignement de ces derniers peut être considéré comme la conséquence de force de rappel entre les atomes voisins exerçant une interaction mutuelle, l'énergie associée à ce phénomène est l'énergie d'échange.



**Figure I.5 :** Ferromagnétisme : (a) Réseau de spins ; (b) Variation sous l'effet du champ de l'aimantation ( $T_1 < T_c < T_2 < T_3$ ) ; (c) Variation thermique de  $1/\chi$  ; (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.

Cette polarisation s'effectue en général sous l'action d'un champ extérieur, une subdivision d'un échantillon de taille macroscopique en plusieurs de petits volumes de différentes orientations et énergétiquement plus favorable car cela permet de maintenir le champ magnétique à l'intérieur du matériau, connue sous le nom domaine de Weiss séparés par des parois (Bloch), la magnétisation d'un matériau ferromagnétique entraîne une modification de la répartition de tous les moments magnétiques dans une même direction qui en résulte une variation de l'aimantation dite courbe de première aimantation, ceci dans le cas où l'aimantation tend à se saturer, la situation correspond à un état d'énergie élevé. En absence d'un champ magnétique les moments magnétiques s'arrangent spontanément dans différentes directions de sorte que le moment magnétique total de l'échantillon soit nul, donc un matériau ferromagnétique n'est pas toujours spontanément aimanté : son moment magnétique peut être nul, et le matériau sera donc désaimanté.

La variation de l'aimantation n'est plus réversible lorsqu'on applique la variation du champ entre deux valeurs extrêmes  $\pm H_0$ , donc un cycle d'hystérésis est décrit, ce dernier est la base de plusieurs applications technologiques.



**Figure I.6 :** Courbe d'aimantation d'un matériau non aimanté dite courbe de première aimantation (trait plein). Cycle d'hystérésis (traits discontinus).

L'agitation thermique influe sur les matériaux ferromagnétiques pendant que l'augmentation de la température peut être perturbé l'alignement, alors que cela réduit l'aimantation, au-dessus de la température de Curie l'interaction d'échange n'est pas suffisante pour maintenir les moments magnétiques alignés entre eux, et le matériau se comporte alors comme un paramagnétique.

Dans cette catégorie essentielle pour l'électronique, la susceptibilité est élevée, positive et variable avec l'excitation magnétique.

On peut prévoir que certains alliages dont les éléments ne sont pas eux-mêmes ferromagnétiques peuvent devenir ferromagnétiques (exemple les alliages Cu-Mn, Cu-Mn-Sn, Cu-Mn-Al dits alliages d'Heusler).

## **I.4. Les alliages d'Heusler :**

### **I.4.1. Introduction :**

Tout a commencé en 1903 avec l'historique découvert de Fritz Heusler, où un alliage avec une formule de type  $Cu_2MnAl$  est trouvé comme un matériau ferromagnétique, bien qu'aucun de ces éléments constitutifs ne soit un matériau magnétique [5, 6]. C'est la naissance d'une nouvelle classe des matériaux des plus passionnants.

Cette classe de matériaux comprend actuellement une grande collection avec plus de 1000 composés, connus sous le nom de Composés ou alliages Heusler. Une première classe est constituée avec des matériaux ternaires semi-conducteurs ou métalliques avec une

stœchiométrie de type 1 :1:1 (connus sous le nom demi-Heusler "Half-Heusler"), et une autre classe de type 2:1:1 (connus sous le nom "Full-Heusler").

La figure I.7 montre les différentes combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux.

**Composés Heusler  $XX'YZ$**

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.7 :** Tableau périodique des éléments. Les éléments X et X' en rouge, Y en bleu et Z en vert. Un grand nombre d'alliages Heusler est possible d'être formé par la combinaison des différents éléments indiqués au tableau [7].

Une grande classe de composés magnétiques de type  $X_2YZ$  montre une diversité de comportement magnétique et de propriétés magnétiques multifonctionnelles, telles que les caractéristiques magnétooptiques [7], magnétocaloriques [8] et magnéto-structurales [9]. Selon l'orientation du spin, les alliages d'Heusler demi-métalliques ferromagnétiques HMF peuvent se classer en matériaux métalliques pour une telle orientation, et semi-conducteurs pour l'orientation opposée, avec une polarisation de spin à 100% pour les électrons de conduction, ce qui les rend meilleurs candidats aux applications technologiques du domaine spintronique, que leur température de Curie est élevée [10]. Parmi ces applications, on cite les jonctions tunnel magnétique (TMR) [11].

## I.4.2. Les alliages demi-Heusler :

La composition chimique de la forme XYZ concerne les alliages demi-Heusler qui peuvent être considérés en tant que composés formés de deux parties distinctes, 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 [12].

D'une façon aléatoire ou par ordre alphabétique on peut procéder à la trie des éléments selon leur électronégativité, finalement les trois permutations sont possibles à trouver. En début de formule, on trouve l'élément le plus électropositivité, provenant d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément de terres rares. Alors qu'en fin de formule se trouve l'élément le plus électronégativité, celui-ci provient également d'un groupe principal mais de la seconde moitié de la classification périodique, le LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn sont des exemples [13-15].

### I.4.2.1. Structure cristalline :

La famille de ce type se compose selon une stœchiométrie de 1 : 1 : 1 dont la formule est XYZ et cristallisent dans une structure cubique non-controsymétrique (groupe d'espace N° 216, F-43m) connue sous la structure  $C1_b$ , cette dernière, est l'équivalent d'un sous réseau ZnS avec les positions 4a et 4c, dont les sites octaédrique 4b sont occupés [16].

L'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc), dont chacun est occupé par les atomes X, Y, Z [16], ce cas de figure caractérise ce type de structure. Les positions de Wyckoff sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4)

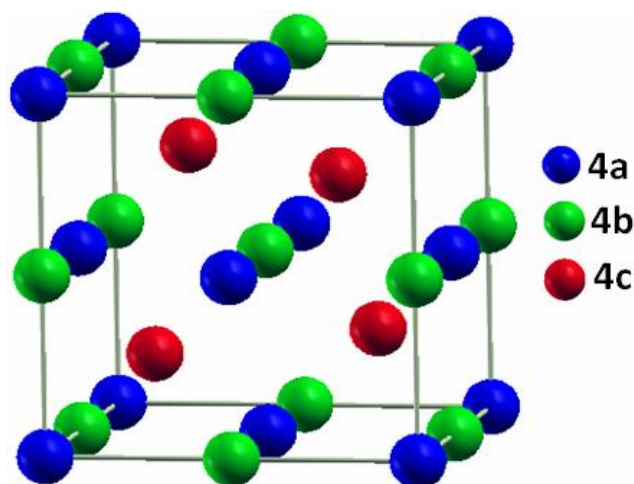


Figure I.8 : structure de demi-Heusler (*Half-Heusler*)

Trois arrangements atomiques non équivalents à ce type de structure ( $C1_b$ ) peuvent être associés, le Tableau présente ces différentes possibilités.

Les atomes	X	Y	Z
1 <sup>er</sup> arrangement	4a	4b	4c
2 <sup>ème</sup> arrangement	4b	4c	4a
3 <sup>ème</sup> arrangement	4c	4a	4b

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

Les arrangements atomiques cités précédemment, dépendent de deux facteurs, l'un est la différence de taille entre les atomes, alors que l'autre est de type des interactions interatomiques.

Souvent, la structure  $C1_b$  est détaillée par le prototype MgAgAs, mais la plupart des alliages demi-Heusler n'ont pas de coïncidence avec ce prototype, la majorité des alliages demi-Heusler contiennent deux éléments de transition, qui sont souvent cités dans la littérature par le prototype MgAgAs [17].

Il faut préciser que ce matériau MgAgAs cristallise en effet avec un ordre atomique autre que la plupart des autres composés demi-Heusler, le ce fait, une situation exceptionnelle se présente dans le prototype lui-même dont MgCuSb est l'exemple [17,18].

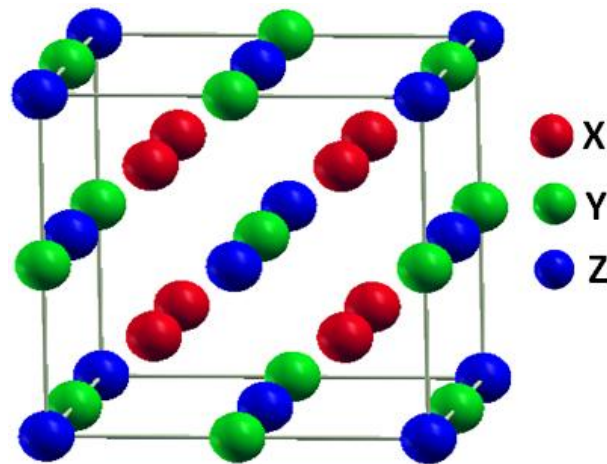
### I.4.3. Les alliages Heusler :

$X_2YZ$  est la formule générale des alliages Heusler. Souvent les métaux de transition sont X et Y, où l'élément de group III, IV, V dans le tableau périodique représente Z. Rarement, l'élément Y est remplacé par l'élément des terres rares ou par un métal alcalino-terreux [19].

L'emplacement de l'atome double X, se situe toujours en début de la formule, par contre l'atome Z des groupes III, IV, V, est placé à la fin de celle-ci par exemple  $Co_2MnSi$  [20]. Parfois, il existe des exceptions où l'ordre de classement est relatif à l'échelle de l'électronégativité par exemple  $LiCu_2Sb$  et  $YPd_2Sb$  [21].

### I.4.3.1. Structure cristalline :

Selon le groupe d'espace Fm-3m (groupe d'espace N 225) les alliages Heusler de type  $X_2YZ$  se cristallisent avec  $Cu_2MnAl$  noté souvent ( $L2_1$ ) comme prototype [5, 6, 22, 23], la position 8c ( $1/4, 1/4, 1/4$ ) est occupée par les atomes X, quant aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) sont occupées par les atomes Y et Z, la structure  $L2_1$ , se constitue de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, dont deux parmi eux sont occupés par l'atome X.



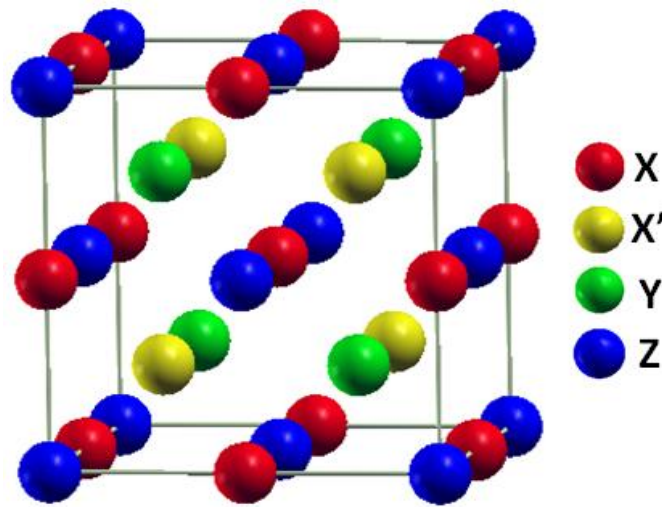
**Figure I.9 :** La structure Heusler  $L2_1$  (*Full-Heusler*).

Dans ce cas, la structure de type NaCl est formée à partir des éléments Y (moins électropositif) et Z (plus électropositif) qui occupent les sites octaédriques, quant à la structure ZnS, celle-ci est formée par les sites tétraédriques réservés aux atomes X.

En déplaçant les arêtes des cellules unitaires de l'alliage Heusler de ( $1/4, 1/4, 1/4$ ) par rapport à la cellule Fm-3m, la structure  $L2_1$ , illustrée dans la figure I.9 peut être considérée comme une superstructure CsCl, parfois, il existe des exceptions où l'ordre de classement est relatif à l'échelle de l'électronégativité, on peut considérer que la combinaison de deux alliages binaires d'une structure CsCl forme un composé Heusler [24].

Il existe une autre famille pour les alliages d'Heusler, connus sous le nom de composés Heusler quaternaires, d'où sont issus quatre atomes chimiques différents avec deux éléments différents X et X' également, l'emplacement de ces derniers est respectivement dans les positions 4a et 4d. Pour l'élément Y, celui-ci est placé sur les positions 4b, quant à l'élément

Z, lui est placé sur les positions 4c, le prototype LiMgPdSn est présenté par cette structure qui cristallise dans le groupe d'espace F-43m (groupe d'espace N° 216).

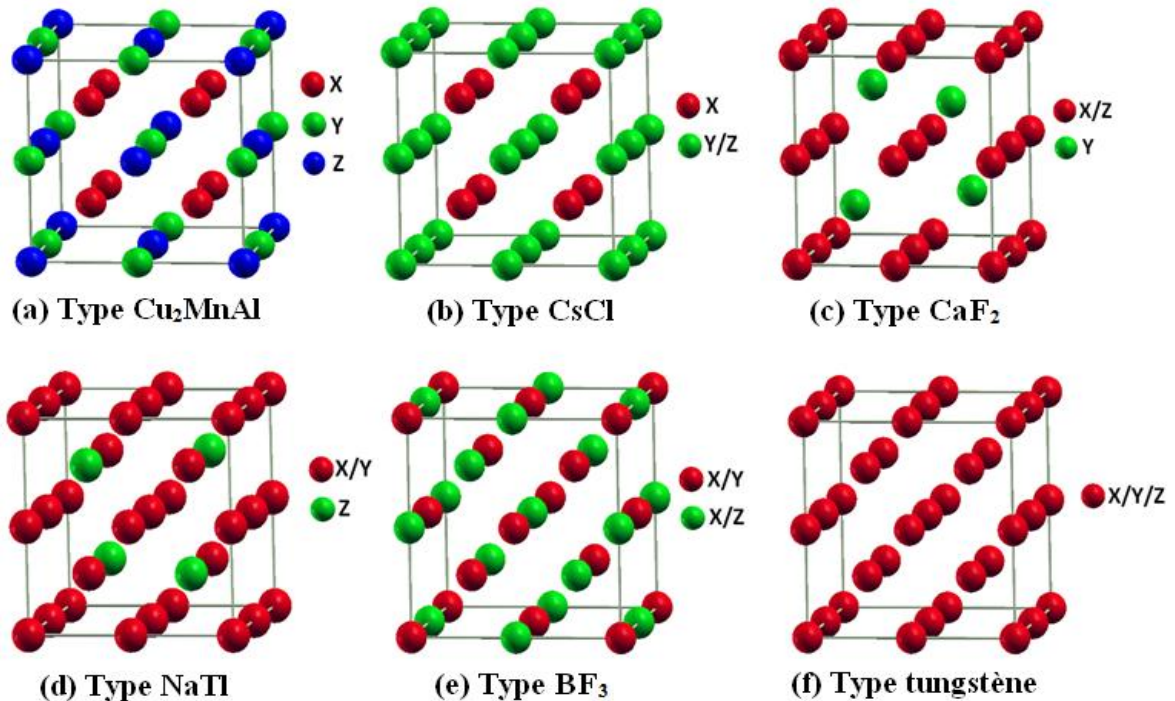


**Figure I.10 :** La structure Heusler quaternaire.

Les propriétés des alliages d'Heusler sont décrites par leurs arrangements atomiques, dont une modification partielle dans l'empilement peut conduire à une autre structure électronique. Différents types de désordre atomique peuvent être observés pour la structure des alliages d'Heusler, ces types de désordres sont illustrés avec les différents mélanges des positions Wyckoff, les différentes phases possibles sont citées ci-dessous :

- La première phase :  $C_1$  groupe d'espace Fm-3m, où des atomes de même nature occupent les positions 4a et 4b.
- La deuxième phase :  $L2_1$  groupe d'espace Fm-3m obtenue par un mélange entre les positions 4c et 4d.
- La troisième phase : B2 groupe d'espace Pm-3m obtenue par un mélange supplémentaire des atomes sur les positions 4a et 4b.
- La quatrième phase : B32a groupe d'espace Fd-3m obtenue par un mélange entre les positions 4a, 4c d'une part, et 4b, 4d d'autre part.
- La cinquième phase : W groupe d'espace Im-3m, où les atomes sont de même nature chimique occupent toutes les positions de Wyckoff (4a, 4b, 4c et 4d).





**Figure I.11:** Les différents types de désordre pouvant survenir dans la structure (half/full) Heusler: (a) désordre de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , (b) désordre de type  $\text{CsCl}$ , (c) désordre de type  $\text{CaF}_2$ , (d) désordre de type  $\text{BF}_3$ , (e) désordre de type  $\text{NaTl}$  et (f) désordre de type tungstène.

Les différents types de désordre atomique qui peuvent être observés pour :

- La structure demi-Heusler : désordre de type  $\text{CaF}_2$ , désordre de type  $\text{NaTl}$ , désordre de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , désordre de type  $\text{CsCl}$ , et désordre de type tungstène.
- La structure H'eusler sont : désordre de type  $\text{CsCl}$ , désordre de type  $\text{BiF}_3$  de type désordre de type  $\text{NaTl}$ , et désordre de type tungstène.

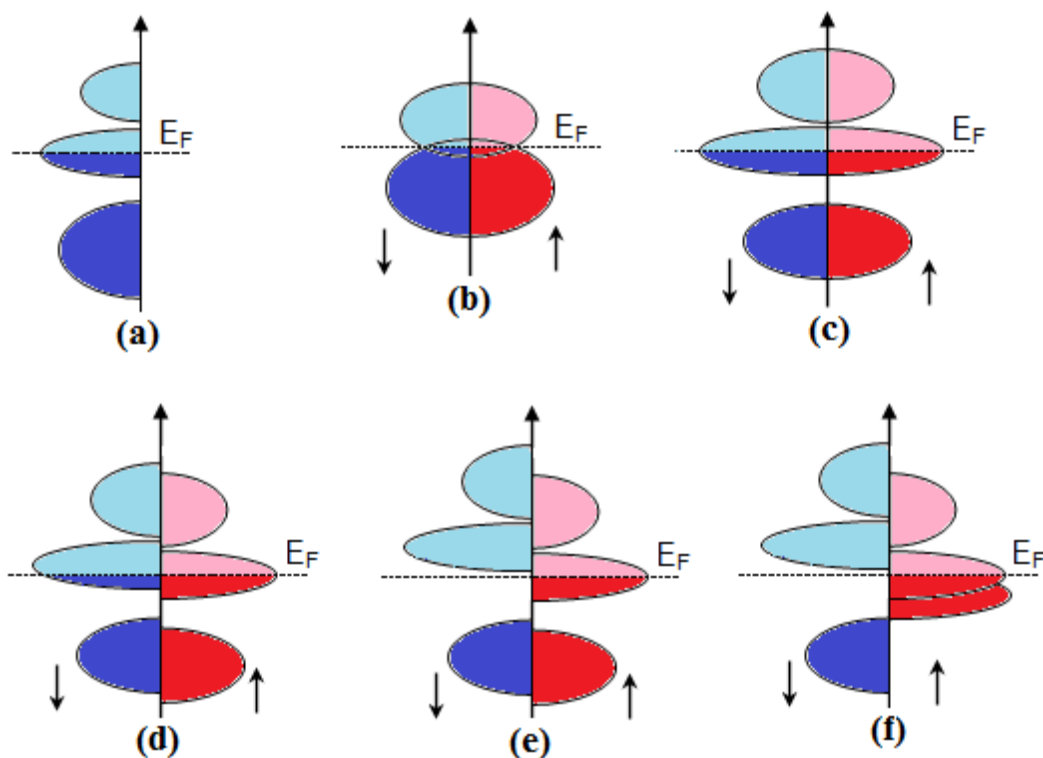
#### I.4.4. Les demi-métaux :

Le concept de demi-métal ferromagnétique est découvert par De Groot et *al* [25] ses collaborateurs, c'est un matériau, qu'au niveau de Fermi, existe une seule population de spin, dont la conduction est assurée uniquement par des spins « up » ou « down », le courant est alors 100% polarisé en spin.

De façon plus détaillée, ils décrivent aussi un demi-métal comme un matériau magnétique métallique pour les spins majoritaires et semi-conducteur pour les spins minoritaires, cette propriété a été découverte en faisant les calculs de bande sur les composés de la famille demi-Heusler et notamment sur le NiMnSb, faisant de ce composé le premier demi-métal prédit par un calcul de structure de bande [26,27]. Cette découverte a permis de lancer une activité de recherche pour découvrir de nouveaux matériaux demi-métalliques.

Plusieurs familles cristallographiques sont représentées : demi-Heusler, manganites pérovskite à valence mixte, double pérovskite, composés de structure blende de zinc.

Un système de classification a été mis au point par De Groot et al qui distingue trois types différents de ferromagnétisme demi-métallique [25], On note qu'un semi-métal n'est un demi-métal [28].



**Figure I.12:** Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) semi-métal, (c) un métal (spin polarisé), (d) un ferromagnétique, (e) un ferromagnétique demi-métallique, et (f) un ferrimagnétique demi-métallique [21].

La figure I.12 représente la densité d'états (DOS) dans les cas : (a) un métal avec une densité d'états au niveau de Fermi, (b) un semi-métal avec un petit chevauchement (1%) des densités d'états au niveau de Fermi, (c) une représentation avec spin polarisé d'un métal dont les deux états sont identiques dans les deux directions de spin ( $\uparrow$ ) et ( $\downarrow$ ), et tout aussi occupés, (d) la DOS d'un matériau ferromagnétique, dans lequel les états ( $\uparrow$ ) et ( $\downarrow$ ) sont décalés les uns par rapport aux autres, conduisant à une aimantation mesurable, (e) le cas d'un demi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un métal pour une orientation de spin et comme un isolant pour l'autre orientation de spin, enfin (f) le cas d'un demi-métal ferrimagnétique

### I.4.5. La spintronique :

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

#### I.4.5.1. La magnétorésistance GMR :

La magnétorésistance géante a été mise en évidence expérimentalement en 1988 dans des empilements de couches de fer et de chrome [29,30]. Il se manifeste par une variation de la résistivité électrique du système en fonction des orientations des différentes aimantations de chaque couche, de multicouches métalliques. Les couches ferromagnétiques sont séparées par des couches conductrices non magnétiques comme le Fe et le Cr [31,32], l'une de ces deux couches ferromagnétiques doit être capable de s'orienter facilement avec un champ appliqué d'intensité faible, cette dernière est appelée douce, tandis que la deuxième couche ferromagnétique doit garder une aimantation indépendante de la première couche [30-32].

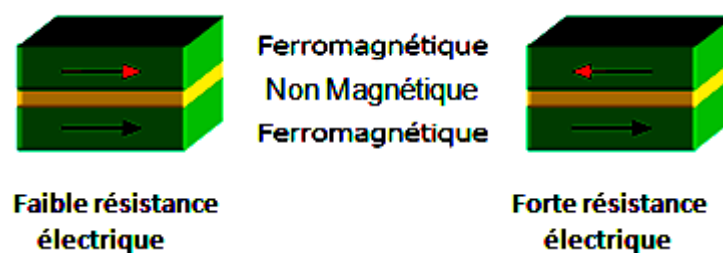


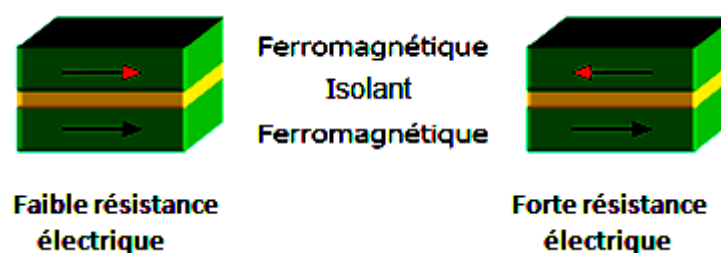
Figure I.13 : les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction géante magnétique

En effet, deux configurations possibles concernant ce type d'empilement, dans la configuration avec des couches à magnétisation parallèle où la direction de l'aimantation est identique dans les deux couches magnétiques, les électrons de spin majoritaire traversent la structure facilement sans subir d'évènement de diffusion, cela impliquant un état de basse résistance, tandis que les électrons de spin minoritaire sont plus fortement diffusés dans la configuration antiparallèle, les électrons sont tous diffusés et donc la résistance de la structure est plus élevée [32].

#### I.4.5.2. La magnétorésistance TMR :

Un autre phénomène a été décrit pour la première fois par l'observation du Jullière en 1975, dans une jonction de type métal/isolant/métal en Fe/Ge/Co [33], ce dernier observe un signal de magnétorésistance tunnel de 14 % à basse température, et pour de très faibles tensions appliquées où les deux électrodes sont de nature ferromagnétique [33,34]. Pour rendre compte de ce phénomène, Jullière a développé un modèle basé sur deux hypothèses en s'inspirant du travail de ses prédécesseurs, dans première qu'il y a une conservation du spin des électrons pendant le transport tunnel. Tandis que la deuxième, explique que la conductance dépend, pour chaque configuration magnétique, directement de la densité d'états électroniques des électrodes et le courant tunnel dans chaque canal est proportionnel au produit des densités d'état au niveau de Fermi dans les deux électrodes pour la direction de spin correspondante [35].

Une jonction tunnel magnétique est une hétérostructure formée d'une fine couche isolante de quelques nanomètres d'épaisseur, typiquement du MgO ou de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prise en sandwich entre deux couches métalliques magnétiques et considérée comme une barrière qui autorise le transport électronique par effet tunnel [35].



**Figure I.14 :** les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique

Les couches ferromagnétiques peuvent avoir leurs aimantations, soit dans une configuration parallèle où il existe une forte densité d'états dans les deux électrodes pour les électrons d'un des deux canaux alors que la résistance est faible, soit dans une configuration antiparallèle où le courant tunnel est limité par la densité d'états la plus basse donc la résistance est élevée [34,35]. Plus quantitativement, on peut écrire le courant total comme la somme des courants des deux directions de spin.

Si un matériau présentait, à l'énergie de Fermi, une densité électronique nulle pour un type de spin et non nulle pour l'autre (matériau demi métallique), 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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , le  $\text{CrO}_2$  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.

### **I.4.5.3 Les applications :**

La découverte du phénomène de GMR et TMR étaient la première étape de l'établissement d'une toute nouvelle discipline de l'électronique, alors que cette révolution concernant la spintronique caractérisée par l'exploitation d'une propriété supplémentaire de l'électron, son spin, et non pas seulement sa charge électrique.

La GMR considéré comme une percée technologique réside dans la sensibilité de la détection qui permis de diminuer la taille des inscriptions et d'augmenter la densité de stockage d'information sur des disques durs qui possèdent des têtes de lecture magnétiques extrêmement sensibles et fonctionnés sur le principe de la magnéto-résistance géante [36]. Cette forte augmentation de la densité de stockage d'information a permis aussi de fabriquer des disques aussi très petits et d'étendre ainsi l'utilisation de disques durs aux appareils de photographie numérique et à certains téléphones portables [37].

L'essor de la magnéto-résistance géante a été suivi par celui de la magnéto-résistance tunnel observé dans des jonctions tunnel magnétiques, et qui sont rapidement trouvé des applications dans le stockage magnétique. Les mémoires DRAM (Dynamic Random Access Memory) et SRAM (Static Random Access Memory) à base de semi-conducteurs ont un caractère « volatile » où l'information stockée meurt dès que l'on éteint l'ordinateur [36,37]. Les systèmes MRAM (Magnetic Random Access Memory) ont pour avantage d'être non volatiles et donc économes en énergie, d'être insensibles aux radiations ionisantes, la vitesse

d'écriture et de lecture élevées, durée de vie quasi-illimitée et coût de production relativement faible et devrait regrouper les avantages des autres types des mémoires volatiles actuelles (SRAM, DRAM). La non-volatilité permet également de supprimer les délais, souvent longs, nécessaires à la mise en route des ordinateurs [36].

Une valeur infinie de la TMR est prédite, dont la polarisation en spin théorique au niveau de Fermi est de 100 % concernant des matériaux demi-métalliques.

## **I.5. Conclusion :**

Ce chapitre, vise à rappeler les différentes notions des phénomènes magnétiques et à présenter les bases nécessaires pour la compréhension des mécanismes physiques d'aimantation des différents matériaux.

L'électronique de spin est toujours un sujet d'actualité et d'innovation permanente, et son potentiel industriel est important. Les jonctions tunnel magnétiques en sont un exemple, car elles peuvent par exemple servir de capteur magnétorésistif, d'actuateur, ou de mémoire non volatile.

Nous nous intéressons aux alliages de Heusler présentent des nombreux avantages qui pourraient bien s'adapter à des technologies actuelles, comme une forte aimantation, une température de Curie élevée et un faible amortissement magnétique.

**Bibliographies :**

- [1] Ph. Robert, « *Matériaux de l'électrotechnique* », Traité d'électricité, Presse Polytechniques Romandes, Troisième édition, (1989).
- [2] P. Brissonneau, « *Magnétisme et matériaux magnétiques pour l'Electrotechnique* », Edition Hermès, Paris, France, (1997).
- [3] E.D.F. Direction des Etudes et recherches, « *Matériaux Magnétiques pour l'Electroniques* », E.D.F, France, (1994).
- [4] N. Boukherroub, « *Effet des conditions de broyage sur les propriétés structurales et magnétiques des nanomatériaux FeAl élaborés par mécanosynthèse* », Université M'hamed Bougara- Boumerdes, Thèse (2015).
- [5] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG **5** (1903) 220.
- [6] F. Heusler, Verh DPG **5** (1903) 219.
- [7] P.G. Van Engen, K.H. J. Bushow, R. Jongebreuer, M. Erman, Appl Phys Lett **42** (1983) 202.
- [8] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, Nat Mat **4** (2005) 450.
- [9] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, Nature **439** (2006) 957.
- [10] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, Appl Phys Lett **88** (2006) 032503.
- [11] W. Wang, E. Lui, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, Phys Rev B **81** (2010) 140402.
- [12] H. ZENASNI, « *Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler* », Université de Tlemcen, Thèse (2013).
- [13] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, Z Naturforsch B **31** (1976) 1540.
- [14] H. Hohl, A.P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wolfing, E. Bucher, J Phys Condens Matter **11** (1999) 1697.
- [15] P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, Solid State Sci **8** (2006) 560.
- [16] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer; **19** (1988) 75-184.
- [17] P. Villars, L.D. Calvert. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. American Society of Metals; vol **1-3** (1991) 3258.
- [18] H. Nowotny, W. Sibert, Z. Metallkunde **33** (1941) 391.
- [19] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, Phys Rev B **68** (2003) 104330.
- [20] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, Phys Rev Lett **79** (1997) 1909.
- [21] M. Morcrettea, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstromb, J.T. Vaugheyc, M.M. Thackerayc, Electrochim Acta **52** (2007) 5339.
- [22] O. Heusler, Ann Phys **19** (1934) 155.
- [23] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, Proc Roy Soc A **144** (1934) 340.
- [24] W.H. Butler, C.K.A. Mewes, C. Liu, T. Xu, arXiv: vol **1** (2011) 3855.
- [25] C.M. Fang, G.A. de Wjjs, R.A. de Groot, J Appl Phys **91** (2002) 8340.
- [26] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, Phys Rev Lett **50** (1983) 2024.
- [27] J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, Phys Rev B **28** (1983) 1745.

- [28] J. M. D. Coey and M. Venkatesan, *J. Appl. Phys.*, Vol. **91**, (2002) No. 10, 15.
- [29] 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).
- [30] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach and W. Zinn, *Phys. Rev. B* **39**, 4828-4830 (1989).
- [31] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit and D. Mauri, *Phys. Rev. B* **43**, 1297-1300 (1991).
- [32] A. Barthélémy, A. Fert, F. Petroff, « *Giant Magnetoresistance in Magnetic Multilayers* », *Handbook of Magnetic Materials*, Vol, 12, p.1, Elsevier, (1999).
- [33] J.S. Moodera, L.R. Kinder, T.M Wong, R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3273, (1995).
- [34] J.M. De Teresa, A.Barthélémy, A.Fert, J.P. Contour, F. Montaigne, P.Seneor, *Science* **286**, 507, (1999).
- [35] M. Jullière, *Phys. Lett.* **54A**, 225-226 (1975)
- [36] A. Schuhl et D. Lacour, *C. R. Physique* **6**, 945-955 (2005)
- [37] **G. Prinz**, *Science*, **282**, 1660, 1998 ; *J. Mag. Mag. Mat.* **200**, 57, (1999).



# *Chapitre II*

## *Méthodes de calcul*

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

### II.1.1. Introduction :

La résolution des problèmes quantiques constitués par les systèmes physiques de différentes natures (atomes, molécules ou solides) et traités dans la branche de la matière condensée est réalisée sur la base d'une application des concepts de la mécanique quantique et d'un certain nombre d'approximations simplificatrices (mais rigoureuses) de manière à permettre une description microscopique des propriétés et des phénomènes de l'état fondamental des systèmes en question, à travers leurs mouvements électroniques.

En fait, le traitement exact des systèmes quantiques réels est le plus souvent confronté au problème du nombre important de variables (électroniques et nucléaires) les caractérisant et rendant leur résolution exacte une tâche quasiment impossible à réaliser. L'une des techniques adoptées pour surmonter ce type de problèmes cruciaux est le recours à des approximations des systèmes réels et complexes par des systèmes voisins de moindre complexité, des corrections sont par la suite apportées aux solutions approximatives résultantes de manière à mieux les concorder avec les données expérimentales. La seule difficulté susceptible d'être soulevée est celle liée au choix approprié des approximations à mettre en œuvre ainsi qu'à celui de la base des fonctions d'essai à appliquer des choix entièrement dépendant de la nature des problèmes à résoudre.

Au cours de ce chapitre, nous allons discuter des différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de *Schrödinger* pour un système complexe.

### II.1.2. Résolution de L'équation de Schrödinger et la fonction d'onde :

Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation des particules (les électrons, les noyaux...) à l'origine de leurs propriétés. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires.

Les propriétés d'un système en mécanique quantique peuvent se déduire des fonctions d'onde  $\Omega$  de l'équation de *Schrödinger* dépendant des positions électroniques  $r = \{r_1, \dots, r_n\}$  et nucléaires  $R = \{R_1, \dots, R_m\}$ . Ces fonctions d'onde sont des vecteurs normalisables d'un espace de *Hilbert*.

➤ L'équation de *Schrödinger* indépendante du temps s'écrit :

$$\hat{H}/\Omega(r, R) = \varepsilon/\Omega(r, R)$$

La résolution d'une équation de *Schrödinger* écrite avec un Hamiltonien qui contient à la fois les degrés de libertés « ioniques » et « électronique » :

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{noy}} + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-\text{noy}} + \hat{V}_{\text{noy}-\text{noy}}$$

Où T et T sont les opérateurs d'énergie cinétique associés aux noyaux et aux électrons qui s'expriment tout deux sous la forme de sommes de contributions individuelles.

Les opérateurs des énergies potentielles électron-noyau, noyau-noyau et électron-électron sont les sommes des interactions coulombiennes entre particules chargées.

L'une des solutions préconisée est le recours à des approximations appropriées et simplificatrices. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de *Born-Oppenheimer* [1].

### II.1.3. Approximation de Born-Oppenheimer :

Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ( $T_{\text{noy}} = 0$ ) et l'énergie coulombienne ( $V_{\text{noy}-\text{noy}}$ ) due à la répulsion entre noyaux devient une constante.

À ce stade, nous passons d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de *Schrödinger* d'un système à (N électrons + M noyaux), à la résolution de l'équation pour un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux (potentiel extérieur  $V_{\text{ext}} \propto V_{\text{noy}-\text{noy}}$ ).

L'Hamiltonien ne contient alors que des contributions de type monoélectronique ( $T_e$  et  $V_{\text{noy}-e}$ ) et biélectronique ( $V_{e-e}$ ) :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-\text{noy}} + \hat{V}_{e-e}$$

Il est à noter que les deux représentations (N électrons en interaction) + (M noyaux et N électrons en interaction) dans le potentiel extérieur (dû aux noyaux) sont équivalentes d'un point de vue formel.

### II.1.4. Approximation de Hartree (électrons libres) :

L'approximation de *Hartree* [2] consiste à chercher les fonctions propres à partir de forme approchée :

$$\psi_{\text{approchée}} = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \dots \dots \psi_N(r_N)$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres, où les particules sont considérées comme indépendantes ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin donc, la répulsion inter-électronique de l'Hamiltonien est omise. La fonction d'onde décrite de cette manière ne représente pas une asymétrie sous une permutation de deux électrons, donc les électrons sont considérés comme des fermions et donc, elle ne satisfait pas au principe de *Pauli* qui exige le changement de signe quand il y a une permutation de deux électrons, et la fonction totale doit être asymétrique, et représentée sous la forme suivante :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = -\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$$

Il est donc impossible de transformer l'équation du problème à N corps en un ensemble d'équations indépendantes en utilisant cette approximation.

### II.1.5. Approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de *Hartree-Fock* [3] a été introduite pour tenir compte du spin des électrons, et donc du principe d'exclusion de *Pauli* pour la résolution de l'équation de *Schrödinger*. Dans cette approximation *Fock* a exprimé la fonction d'onde multiélectronique  $\Psi$  comme un déterminant de *Slater* construit à partir de N fonctions d'ondes monoélectronique.

L'énergie électronique moyenne  $E_e$  est obtenue par une minimisation de l'Hamiltonien électronique en appliquant le principe vibrationnel :

$$E(\psi) = \frac{\int \psi^* \cdot H \cdot \psi}{\int \psi^* \cdot \psi} dt$$

La procédure de minimisation de l'énergie est une procédure auto-cohérente avec des contraintes d'orthonormalité pour les orbitales, et la meilleure fonction d'onde est recherchée en se basant sur cette procédure. Avec cette idée, *Hartree* et *Fock* ont développé de façon

simultanée et indépendante ce qui est maintenant bien connue comme les équations de *Hartree-Fock*, qu'ils peuvent être vus comme les équations de *Schrödinger* pour un électron qui se déplace dans un potentiel créé par les noyaux et les autres électrons. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).

### II.1.6. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) :

Alors que les méthodes *Hartree-Fock* conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde ( $\Psi$ ), les méthodes DFT considère l'énergie comme étant une fonctionnelle de la densité électronique du système ( $\rho$ ). Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de *Schrödinger* en ne faisant intervenir que l'observable  $\rho$  définie dans l'espace physique  $R^3$ , au lieu de le faire dans l'espace de configuration à  $3N$  variables, dans lequel est définie la fonction d'onde (*Hartree-Fock*). Toutefois cette possibilité de se soustraire au problème à  $N$  corps par l'usage de la densité électronique s'effondre lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité. Avant d'aborder les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, il nous paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie, la densité électronique ( $\rho$ ).

#### II.1.6.1. Premier théorème de Hohenberg-Koh :

Le premier théorème de *Hohenberg* et *Kohn* [4] a démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique ( $\mathbf{r}$ ) au lieu de sa fonction d'onde. Elle s'écrit sous la forme :

$$E = E[\rho(\mathbf{r})]$$

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'Hamiltonien  $H$  (I.8), l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle  $E[\Psi]$ . Pour un système à  $N$  électrons, le potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  fixe complètement l'Hamiltonien  $H$ . Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons  $N$  du système ainsi que le potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ , alors nous pouvons déterminer de façon unique l'Hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental.

Alors, ce théorème consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond à un potentiel extérieur unique. Le potentiel  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  est en effet déterminé, à une constante près, par la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ . Puisque  $\rho$  fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système ( $N, V_{\text{ext}}$ ).

### II.1.6.2. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn :

Nous venons d'établir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, le second théorème de *Hohenberg* et *Kohn* (Figure I. 4) montre que la densité qui varie à l'état fondamental est la densité qui minimise  $F[\rho(\mathbf{r})]$ .

➤ Par conséquent, si cette fonctionnelle universelle est connue, alors il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie fondamentale et la densité électronique pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de *Hohenberg* et *Kohn* ne donne aucune indication de la forme de  $F[\rho(\mathbf{r})]$ .

➤ En résumé :

- Toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe  $V_{\text{ext}}$  peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental.
- L'énergie du système  $E[\rho]$  atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette recette variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental. Pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie.

### II.1.6.3. L'Approximation de la Densité Locale (LDA) :

Dans l'approximation de la densité locale (*Local Density Approximation LDA*), il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. Ce qui revient à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- Les effets d'échange corrélation sont dominés par la densité située au point  $\vec{r}$ .
- La densité  $\rho(\mathbf{r})$  est une fonction variant lentement vis-à-vis de  $\vec{r}$ .

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de  $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$  à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

➤ L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)] d^3r$$

Où :  $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$  représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

➤ A partir de  $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$ , le potentiel d'échange-corrélation  $V_{XC}^{LDA}(r)$  peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\delta(\rho(r) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)])}{\delta\rho(r)}$$

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et l'approximation de la densité locale doit être alors étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (*LSDA : Local Spin Density Approximation*), où l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r$$

➤ L'approximation de la densité locale suppose que la fonctionnelle est purement local. Cette énergie est divisée en deux termes : Où :  $\varepsilon_X[\rho(r)]$  est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_C[\rho(r)]$  est l'énergie de corrélation.

#### II.1.6.4. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

C'est une amélioration de l'approximation de la densité locale dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient  $|\nabla\rho(r)|$ .

Ainsi la fonctionnelle  $E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$  rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. Dans ce cas, la contribution de  $E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$  à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3r$$

Où :  $\varepsilon_{XC}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctions de type GGA [5,6] permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90. On trouve différentes paramétrisations pour la GGA dont celles de *Perdew et al* (1991) [7] et *Perdew et al* (1996) [8] et les versions les plus utilisées sont celles de *Perdew et Wang* [9] et *Perdew* [10].43

### II.1.6.5. Equations de Kohn-Sham pour une particule :

En fonction des représentations qui sont utilisées pour décrire la densité, le potentiel et les orbitales *Kohn-sham* ; on peut créer une classification des méthodes de description de la structure électronique basée sur la DFT. Ainsi, on effectue de nombreux choix dans le but de minimiser le coût en temps machine et humain, tout en maintenant un niveau de précision élevé sur les résultats obtenus.

On peut ainsi présenter le schéma comme un arbre des possibilités de traitement DFT, tous issus de la même base. Dans cette mémoire, les calculs ont été principalement effectués selon la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW), il existe d'autres méthodes comme l'onde sphérique augmentée (ASW) ou la méthode d'orbital *Muffin-Tin* linéaire (LMTO), qui ont été également employées pour l'étude de matériaux durs basés sur le carbone. Cependant, ces approches calculatoires sont habituellement fiables quand elles sont appliquées à des matériaux cristallins à haute symétrie et forte compacité.

L'utilisation explicite d'une base peut être évitée en construisant les orbitales *Kohn-Sham* en effectuant une résolution numérique sur des grilles des équations différentielle. Cependant, il est important de noter que presque toutes les approches qui ont été proposées pour les solides (y compris les méthodes pseudo-potentiels et LAPW) se basent sur une méthode d'expansion d'une base d'orbitales *Kohn-Sham* sont de la forme :

$$\psi_i(r) = \sum C_{ij} \Phi_j(r)$$

Où :  $\Phi_j(r)$  sont les fonctions de base



$C_{ij}$  sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* revient à déterminer les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Sa résolution pour les points de symétrie dans la première zone de *Brillouin* permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent.

### II.1.7. Succès de la DFT :

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-*Hartree-Fock*. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post-*Hartree-Fock* ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT est aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques, parfois en combinaison avec des méthodes classiques.

Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs de la DFT donnent de bons résultats sur les systèmes très divers (métallique, ionique, ...etc.) pour de nombreuses propriétés (les structures moléculaire, les fréquences de vibration, les potentiel d'ionisation,...etc.). Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi il semblerait que les forces de dispersion ne sont pas traitées correctement. Par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes, et il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate.

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

### II.2.1. Introduction :

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types, ce qui nécessite des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitant à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.

- Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de *Schrödinger* et basées sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [11,12], utilisables, par exemple, pour les bandes *d* des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [12,13] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère *s-p* des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [14] et la méthode de la fonction de *Green* de *Korringa, Kohn et Rostoker* (KKR) [15,16] applicables à une plus grande variété de matériaux.
- Les méthodes linéarisées mises au point par *Andersen* [17] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales *Muffin-Tin* linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

### II.2.2. Amélioration de la méthode FP-LAPW :

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [18]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies  $E_l$  au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible, et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [19,20] et les éléments des métaux de transition [21]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation : L'usage des fenêtres d'énergie multiple et l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

### II.3. Le code Wien2k :

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN qui représente un ensemble de programmes élaborés par *Blaha*,

*Schwarz* et leurs collaborateurs [22]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [23], les minéraux [24], les surfaces des métaux de

transition [25], les oxydes non ferromagnétiques [26], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [27]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont

le WIEN97 [28], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [29]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la (**Figure I.11**).

Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle.

**Bibliographies :**

- [1] M. Born and R. Oppenheimer, Ann. Phys. (Leipzig), **84**, 457 (1927).
- [2] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc, **24**, 89 (1928).
- [3] V. Fock, Z. Phys. Rev. **61**, 126 (1930).
- [4] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys, **64**, 4 (1992).
- [5] K. Burke, J. P. Perdew and M. Ernzerhof, J. Chem. Phys, **109**, 3760 (1998).
- [6] J. P. Perdew, K. Burke and Y. Wang, Phys. Rev. B **54**, 16533 (1996).
- [7] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B **43**, 6671 (1992).
- [8] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [9] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **33**, 8800 (1986).
- [10] J. P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids', Academic Verlag, Berlin, **11** (1991).
- [11] F. Bloch, Z. Phys. **52**, 555 (1928).
- [12] J. C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », **2**, 8 (1965).
- [13] C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
- [14] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [15] J. Koringa, Physica, **13**, 392 (1947).
- [16] F. S. Ham and B. Segall, Phys. Rev, **124**, 1786 (1961).
- [17] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [18] D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F **5**, 2041 (1975).
- [19] D. J. Singh, Phys. Rev. B **44**, 7451 (1991).
- [20] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B **42**, 8858 (1990).
- [21] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B **46**, 5849 (1992).
- [22] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University, Vienna, (1993).
- [23] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, Phys. Rev. B **42**, 2051 (1990).
- [24] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist, **81**, 545 (1996).
- [25] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **74**, 1387 (1995).
- [26] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlägl and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **81**, 1038 (1998).
- [27] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. **75**, 3545 (1995).
- [28] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).
- [29] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, K. Schwarz, Techn.University at Wien, Austria, **3**, 9501031 (2001).

# *Chapitre III*

*Application à l'alliage d'Heusler  
quaternaire CoFeScP*

### III.1. Introduction :

Les alliages Heusler quaternaires ont reçu une attention considérable dans les études théoriques, vu leurs applications dans plusieurs domaines, ainsi, ils ont attiré l'attention en tant que candidats potentiels pour les applications des cellules solaires et des applications thermoélectriques à la fois.

Dans ce mémoire notre choix est tombé sur le « CoFeScP » : un matériau appartenant à la famille des Heusler quaternaires, connu pour son caractère demi-métallique et qui prend de plus en plus d'ampleur dans les futures industries et en particulier leurs applications en spintronique dont les dispositifs combinent les avantages des matériaux magnétiques et des semi-conducteurs pour être multilatéraux, rapides, et non volatiles.

Notre travail est basé sur des calculs ab-initio des propriétés structurales, élastiques, mécaniques, électroniques, magnétiques et thermodynamiques. Celles-ci nous permettent une bonne compréhension de ce type de matériau.

### III.2. Détail de calcul :

Dans ce mémoire les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul de structure électronique *ab-initio* WIEN2K [1]. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [2]. Pour déterminer le potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé les deux approximations suivantes :

- L'approximation de la densité locale avec polarisation du spin (LSDA : *Local Density Approximation*) implémentée par *Perdew* et *Wang* [3].
- L'approximation du gradient généralisé (GGA-13 : *Generalized Gradient Approximation*), implémentée par *Perdew*, *Berke* et *Erenzhep* [3].

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), et en série de *Fourier* dans la région interstitielle avec un cutoff (rayon de coupure) =  $R_{mt}^{min} * K_{max}$ .

Où :  $\begin{cases} R_{mt}^{min} \text{ est le plus petit rayon de la sphère MT.} \\ K_{max} \text{ est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes.} \end{cases}$

La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants qui influent sur le temps et la précision du calcul :

- Les rayons *Muffin-tin* ( $R_{mt}$ ), donnés en unités atomiques (u.m.a).
- Les valeurs de  $R_{mt}^{min}$  utilisées pour (Co, Fe, Sc, P) représentent un bon choix pour notre calcul (voir tableau III.1).

Elément	Co	Fe	Sc	P
$R_{MT}(u.a.m)$	2.2	2.2	2.2	2.1

**Tableau III.1** : Les valeurs des  $R_{MT}$  pour différents atomes.

- Le paramètre de coupure  $R.Kmax=R_{mt}^{min}*Kmax$ .
- $R_{mt}^{min}$  est le plus petit rayon de la sphère MT.
- $Kmax$  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.
- $Gmax$  est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.
- Le nombre de points  $k$  considéré dans la zone irréductible de *Brillouin*.

L'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec 3000  $k$ -points basés sur un maillage de  $14 \times 14 \times 14$ . Le processus des itérations self-consistant est répété jusqu'à l'énergie de convergence inférieure ou égale à la valeur de  $10^{-4}$  Ry, l'énergie de séparation des états de cœur et des états de valence est basée sur -6.0 Ry.

Les propriétés thermodynamiques ont été calculées à l'aide du modèle quasi-harmonique de Debye, implémenté dans le programme de Gibbs2 [4] qui nous a servis principalement à la détermination de tous les paramètres thermodynamiques ainsi que l'obtention d'autres paramètres macroscopiques.

Nous allons détailler dans ce qui suit tous les résultats des propriétés obtenues de l'alliage CoFeScP qui cristallise dans la structure Heusler Y.

### III.3. Les propriétés structurales :

Une étape très importante dans un calcul ab-initio réside dans la détermination des propriétés structurales d'un matériau pour acquérir le plus d'informations sur leurs propriétés du point de vue microscopique, en obtenant ces informations (paramètre d'équilibre), cela nous permet de prédire la phase du matériau la plus stable à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre et comprendre d'autres propriétés physiques (électroniques, élastiques, thermodynamiques, magnétiques, optiques etc...).

Au début, notre travail consistait à étudier les propriétés structurales du matériau CoFeScP appartenant à la famille des alliages Heusler quaternaires, dont la formule est  $XX'YZ$ , en fixant le X, on va ensuite jouer sur les positions des atomes restants, cela nous permet d'obtenir une structure avec différents arrangements.

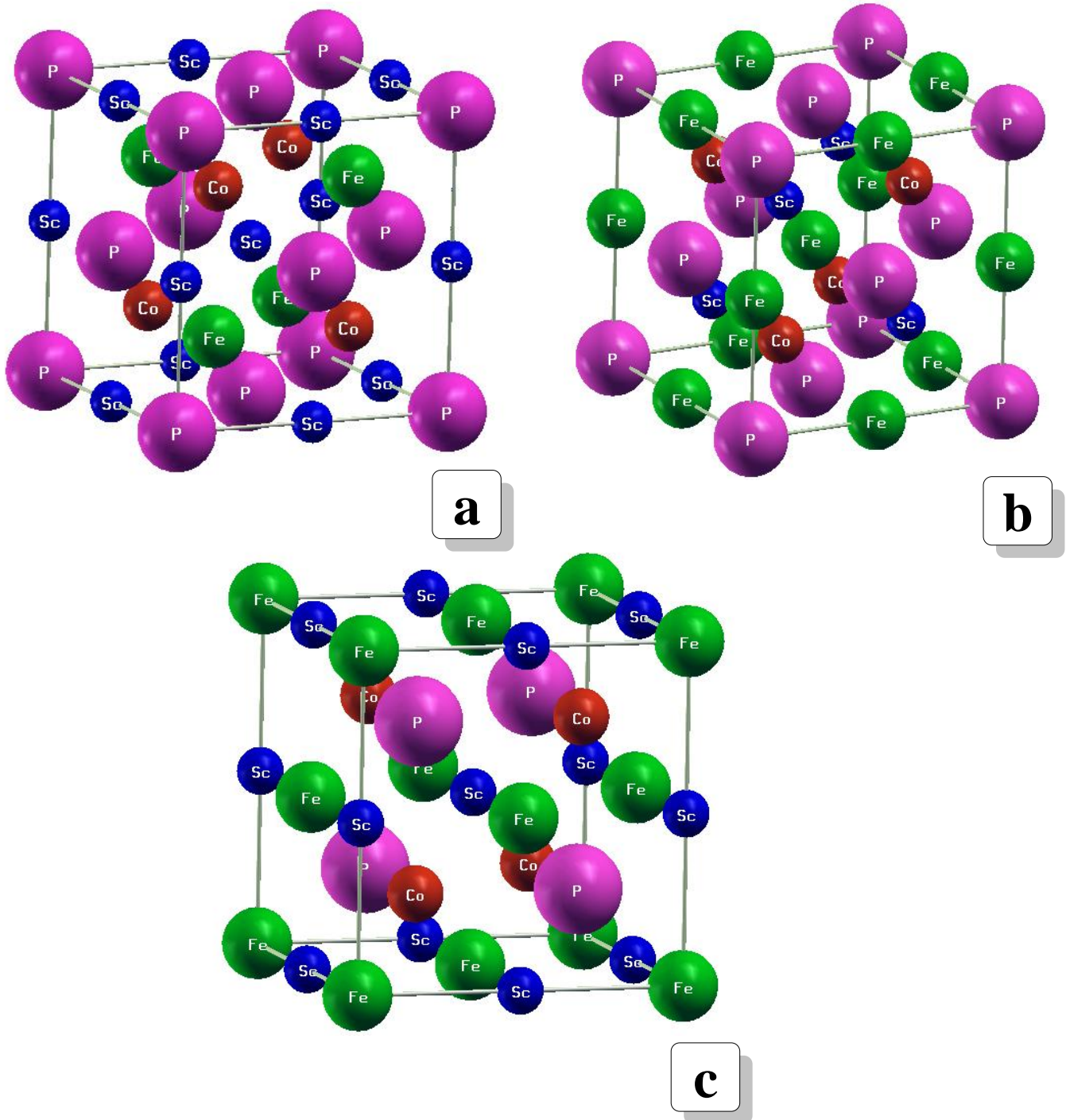
Le tableau III.2 regroupe les positions atomiques de chaque type de matériau étudié :

	4a (0,0,0)	4c (1/4,1/4,1/4)	4b (1/2,1/2,1/2)	4d (3/4,3/4,3/4)
<b>Type I</b>	P	Fe	Sc	Co
<b>Type II</b>	P	Sc	Fe	Co
<b>Type III</b>	Fe	P	Sc	Co

**Tableau III.2** : Les différents types de la structure Y.



Les différents types de la structure étudiée :



**Figure III.1** : Les différents types de la structure Y :

(a) type I, (b) type II, (c) type III.

Cette étape a été étudiée dans une configuration magnétique, Il s'agit d'une structure cubique désignée par le groupe d'espace **F4-3m**, les calculs sont effectués en utilisant la méthode **FP-LAPW** avec deux approximations différentes GGA, LSDA afin de comparer entre ces approches et d'aboutir à des paramètres d'équilibres plus proches aux paramètres théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

On utilise une procédure qui consiste sur le principe de l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume pour les différentes valeurs du paramètre du réseau  $a$ . La courbe obtenue est ensuite ajustée à l'équation d'état de Murnaghan qui est donnée par l'expression suivante [5] :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B' - 1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III.1})$$

avec :

$$V = V_0 \left( 1 + \frac{B'P}{B_0} \right)^{-1/B'} \quad (\text{III.2})$$

Où  $E_0$ ,  $B$ ,  $V_0$  et  $B'$  sont respectivement : l'énergie totale par unité de cellule, le module de compressibilité et le volume à l'équilibre statique, la première dérivée de ( $B$ ) par rapport à la pression.

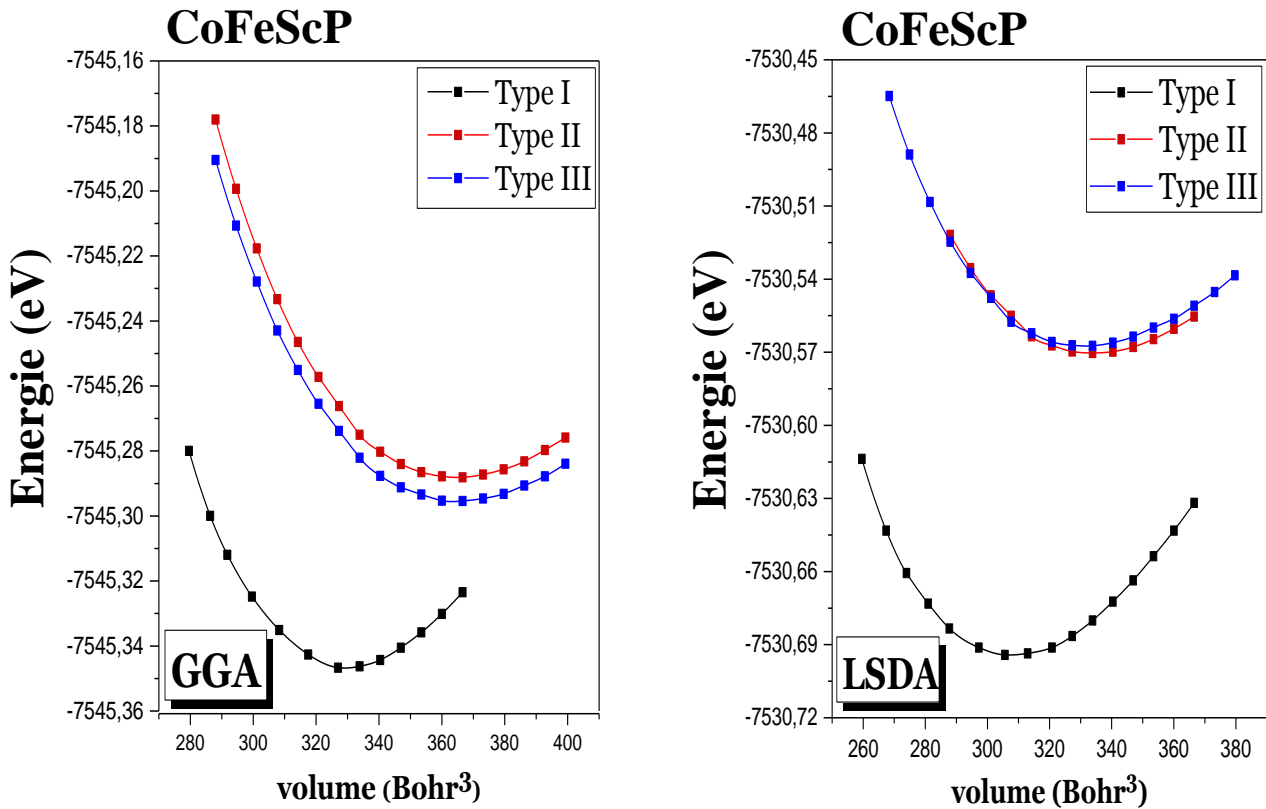
La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe  $E_{\text{tot}}(a)$  et le module d'incompressibilité  $B$  déterminé par :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.3})$$

La dérivée du module d'incompressibilité  $B'$  est déterminée par l'asymétrie de la courbe de l'énergie  $E(V)$ .

Nous avons calculé et tracé l'évolution de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois types de structures CoFeScP pour obtenir l'énergie la plus favorable, sachant que la structure la plus stable est celle qui possède une énergie totale la plus basse.

La figure III.2 illustrée ci-dessous, représente respectivement l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume du matériau CoFeScP dans la structure cubique à l'aide des deux approximations GGA et LSDA respectivement pour une configuration magnétique.



**Figure III.2:** L'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume des trois types de structures obtenues par les approximations GGA et LSDA.

Dans chaque courbe, l'énergie présente un minimum correspond au paramètre de maille optimisé à la température nulle, et la pression nulle.

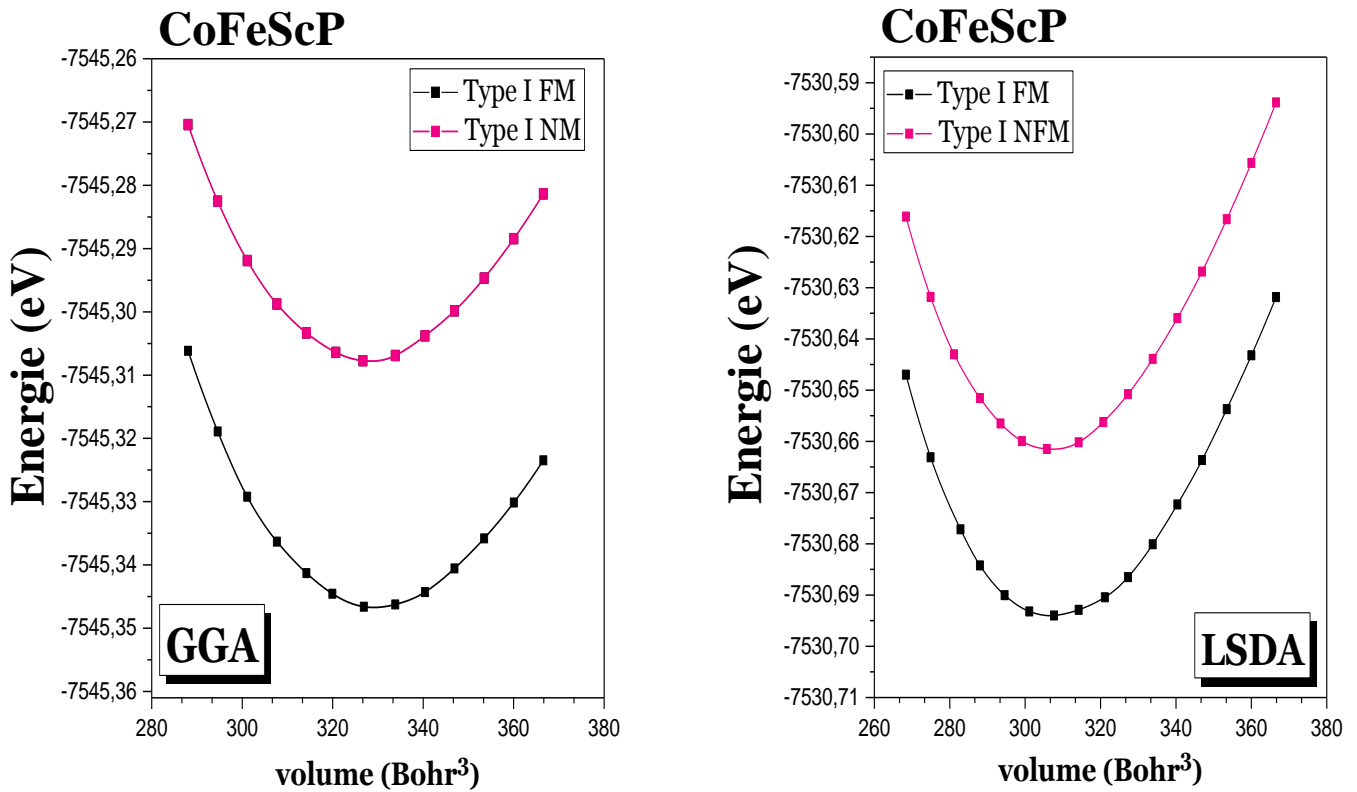
La variation de l'énergie totale en fonction du volume des trois types plotés à l'aide des deux approches LSDA et GGA démontre clairement que le type I possède l'énergie minimale parmi les trois types, ce qui implique que pour les deux approximations, la structure est la plus stable.

Une fois la structure la plus stable est déterminée, on cherche le comportement de cette dernière, et pour cela, nous avons fait deux types de calculs, pour le premier type, un calcul magnétique (spin polarisé) et un calcul non magnétique, pour voir si le composé est magnétique, nous devons faire la comparaison entre les énergies totales trouvées par les deux types de calcul.

La figure illustrée suivante représente respectivement l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume du premier type dans la structure cubique à l'aide des deux

approximations GGA et LSDA respectivement pour une configuration magnétique et non magnétique.

D'après la figure III.3 et de la comparaison les énergies minimales obtenues par l'optimisation, on peut constater que le type le plus stable (Type I) est de comportement magnétique.



**Figure III.3:** L'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue par les approximations LSDA et GGA du premier type.

Le tableau suivant regroupe les résultats obtenus pour tous les paramètres d'équilibre tels que la constante du réseau  $a_0$ , le volume  $V$ , le module de compressibilité  $B$  et sa première dérivé  $B'$ , calculés en utilisant les deux approches LSDA et GGA et qui sont comparés avec d'autres résultats expérimentaux.

La comparaison de nos résultats avec les résultats trouvés dans la littérature nous permet en premier lieu de vérifier la fiabilité de notre calcul et de chercher en second lieu la structure la plus stable.

CoFeScP	$E_0$ (eV)	$a_0$ (Å)	B(GPa)	$B'$	$E_{coh}$ (eV)
<b>GGA</b>	-102658.9609 <sup>a</sup>	5.8005 <sup>a</sup>	184.9110 <sup>a</sup>	3.4949 <sup>a</sup>	-20.8990 <sup>a</sup>
	-	5.789 <sup>b</sup>	-	-	-
<b>LSDA</b>	-102459.6184 <sup>a</sup>	5.6657 <sup>a</sup>	219.9220 <sup>a</sup>	4.78846 <sup>a</sup>	-

<sup>a</sup> Ce travail. <sup>b</sup>Expt. Ref [6].

**Le tableau III.3** : L'énergie totale (eV), paramètre de maille  $a$  (Å), module de compressibilité  $B$  (GPa), sa dérivée  $B'$  et l'énergie de formation de l'alliage CoFeScP.

D'après le tableau illustré, on peut déduire que nos résultats trouvés sont en bon accord avec les autres travaux expérimentaux obtenus par les recherches scientifiques, en comparaison avec la mesure expérimentale, on constate que la GGA surestime les paramètres de maille et sous-estime le module de compressibilité, par contre la LSDA surestime le module de compressibilité et sous-estime les paramètres de maille.

#### III.4. Propriétés élastiques :

Dans les structures idéales, le matériau est stable mais quand il est soumis à des contraintes extérieures comme la température ou la pression, il change complètement de phase. Notre rôle est de vérifier que notre structure été la plus stable.

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, selon des critères bien définis.

Le comportement élastique des matériaux est généralement décrit par les modèles basés sur une loi de comportement élastique linéaire, dite **loi de Hooke**.

Le calcul des constants élastiques pour notre alliage est élaboré récemment par la méthode de **Thomas Charpin** implémentée dans le code WIEN2k [7].

Dans le cas d'un cristal cubique, le nombre de modules d'élasticité peut être réduit à trois constantes indépendantes non nulles  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , suite à certaines considérations de symétrie, leur détermination nécessite la disposition des trois équations à résoudre, qui sont générées par l'application de trois types différents de déformation.

Le calcul des constants élastiques à partir de l'énergie totale repose sur la méthode de **M. Mehl**, qui consiste à imposer la conservation du volume de l'échantillon sous l'effet de la pression [8].

En utilisant le modèle de Mehl [8,9], nous calculons le module  $(C_{11} - C_{12})$  par le tenseur de déformation orthorhombique en volume conservé :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1 - \delta^2)} \end{bmatrix} \quad (\text{III.4})$$

Où  $\delta$  est la déformation appliquée.

L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12}) V. \delta^2 + O[\delta^4] \quad (\text{III.5})$$

Où  $E(0)$  est l'énergie du système à l'état initial sans déformation et  $V$  est le volume de la cellule élémentaire à l'état d'équilibre.

Pour obtenir les valeurs de  $C_{11}$  et  $C_{12}$ , nous avons besoin d'une deuxième équation qui est donnée par le module de compressibilité pour un cristal cubique isotrope par :

$$B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{III.6})$$

Finalement, pour déterminer la troisième constante élastique  $C_{44}$ , on exerce une déformation monoclinique à volume conservé, donné par l'expression suivant :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4 - \delta^2)} \end{bmatrix} \xrightarrow{\text{après diagonalisation}} \vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4 - \delta^2)} \end{bmatrix} \quad (\text{III.7})$$

En remplaçant l'énergie totale :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2} C_{44} V. \delta^2 + O[\delta^4] \quad (\text{III.8})$$

En combinant les équations (III.2) et (III.3), on peut déterminer facilement les deux constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{12}$ , alors que la troisième constante élastique  $C_{44}$  est déduite directement de l'équation (III.5).

Les constantes élastiques  $C_{ij}$  d'un système cubique doivent satisfaire les critères de stabilité de **Born** suivants [9] :

$$C_{11} > 0,$$

$$C_{44} > 0,$$

$$C_{11} - C_{12} > 0,$$

$$C_{11} + 2C_{12} > 0.$$

Dans ce travail, nous avons utilisé le code **runwien** [9] pour déterminer les constants élastiques de notre alliage quaternaire CoFeScP.

Les valeurs obtenues pour les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  de notre alliage sont listées dans le Tableau III.4, où elles sont comparées à d'autres données disponibles dans la littérature. En effet, ces dernières sont logiquement en concordance avec des données expérimentales.

	$C_{11}$ (Gpa)	$C_{12}$ (Gpa)	$C_{44}$ (Gpa)
<b>Nos calculs</b>	281.449 <sup>a</sup>	142.181 <sup>a</sup>	93.16 <sup>a</sup>
<b>Autres calculs</b>	237.82 <sup>b</sup>	157.83 <sup>b</sup>	91.51 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ce travail. <sup>b</sup>Expt. Ref [10].

**Tableau III.4** : Les constantes élastiques  $C_{ij}$  en (GPa)  
à pression nulle pour CoFeScP.

D'après les résultats précédents, et les critères de stabilité de Mehl, on remarque que le composé étudié est satisfaisant, est ce concernant tous les critères de la stabilité mécanique, donc il est mécaniquement stable, finalement les valeurs des constants élastiques de CoFeScP sont en bon accord avec les résultats des autres chercheurs.

### **III.5. Propriétés mécaniques :**

Le pionnier Robert Hooke (1635–1703) est le premier ayant fait des études sur le domaine des déformations élastiques où les solides ont la possibilité de revenir à leur état préalable sans dommage résiduel et restreint à des déformations dues à des contraintes

limitées, alors qu'au-delà de ce domaine s'étend le domaine des déformations plastiques qui lui, est irréversible.

La connaissance des propriétés mécaniques d'un composé permet d'estimer et d'évaluer sa stabilité mécanique et de bien cerner son utilité.

Le module de Young E est exprimé par la relation suivante :

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

B : module de compressibilité, G : le module de cisaillement.

Pour des cristaux cubiques, le module de cisaillement est lié aux constants élastiques selon l'approximation de **Voigt- Reuss- Hill** [11] par les relations suivantes :

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad \text{(III.10)}$$

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

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad \text{(III.12)}$$

où  $G_V$  est le module de cisaillement de Voigt correspondant à la limite supérieure des valeurs G et  $G_R$  est le module de cisaillement de Reuss pour les cristaux cubiques correspondants aux valeurs plus faibles.

L'anisotropie élastique d'un cristal cubique est mesurée par la variation entre les modules à travers le facteur d'anisotropie A:



$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad \text{(III.13)}$$

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad \text{(III.14)}$$

$\nu$  : le coefficient de Poisson qui permet de caractériser la traction du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.

Le comportement ductilité ou fragilité de ces matériaux peut être prédit. Selon le critère de Pugh [12,13], si le rapport B/G est inférieur à 1.75 le matériau est fragile par contre s'il est supérieur à cette valeur le matériau est ductile.

Les résultats des propriétés mécaniques de notre alliage sont obtenus en utilisant la GGA, ci-joint tableau, où sont présentés et comparés avec les résultats expérimentaux précédents :

	Nos calculs	Autres calculs
<b>B (GPa)</b>	184.805 <sup>a</sup>	184.126 <sup>b</sup>
<b>G (GPa)</b>	82.909 <sup>a</sup>	65.64 <sup>b</sup>
<b>B/G</b>	2.229 <sup>a</sup>	2.80 <sup>b</sup>
<b>A</b>	1.338 <sup>a</sup>	02.28 <sup>b</sup>
<b><math>\nu</math></b>	0.305 <sup>a</sup>	0.34 <sup>b</sup>
<b>E (GPa)</b>	216.371 <sup>a</sup>	176.03 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ce travail. <sup>b</sup>Expt. Ref. [10].

**Tableau III.5** : Le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le rapport B/G, le facteur d'anisotropie A, le coefficient de Poisson  $\nu$  et le module de Young E.

Vu le CoFeScP ayant un module d'élasticité E élevé, ce dernier subira une plus faible déformation avec module de cisaillement et un module de Young plus grand.

Du point de vu de la ductilité et la fragilité, le rapport B/G est supérieur à la valeur critique 1.75 qui sépare le comportement ductile/fragile, ce qui classifie notre matériau comme un matériau ductile.

Ce matériau possède un module de compressibilité plus élevé, ce qui implique que le matériau étudié est difficile à briser. On peut expliquer ce résultat par une faible distance interatomique qui entraîne une grande cohésion du cristal.

Pour un cristal isotopique  $A$  est égal à 1, mais quand il existe une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 ça signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope [14], concernant notre composé, nous remarquons que le coefficient d'anisotropie a dépassé l'unité, ce qui indique un caractère anisotropique.

La valeur, du coefficient de Poisson sont inférieures à 0.5 (la valeur maximale de  $\delta$ ), indiquant que le composé CoFeScP est parfaitement compressible.

Les résultats obtenus sont comparés avec d'autres études disponibles. En général, les valeurs obtenues sont proches à ces dernières.

Après avoir calculé le module de cisaillement  $G$  et le module de compressibilité  $B$ , nous pouvons facilement calculer les vitesses de l'onde sonore longitudinale et transversale du son, ils sont donnés par les équations de Navier [15] citées respectivement ci-dessous :

$$v_l = \left[ \frac{3B + 4G}{3\rho} \right]^{\frac{1}{2}} \text{ et } v_t = \left[ \frac{G}{\rho} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{(III.15)}$$

Où  $\rho$  est la densité du composé obtenue à partir des constantes du réseau ( $a_0$ ) et des masses moléculaires du cristal.

$$\rho = \frac{M}{V}, M = \frac{\Sigma M_t}{N_A} \quad \text{(III.16)}$$

La vitesse moyenne du son  $v_m$  est.

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad \text{(III.17)}$$

La température de Debye ( $\theta_D$ ) est estimée à partir de la vitesse moyenne du son ( $v_m$ ), en utilisant l'équation :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3n}{4\pi v_a} \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad \text{(III.18)}$$

Où  $h$  est la constante de Planck,  $K_B$  est la constante de Boltzmann,  $V_a$  est le volume atomique et  $n$  est le nombre d'atomes par unité de volume. Le tableau III.6 présente les résultats obtenus pour le matériau CoFeScP :

	Nos résultats
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	6.529
$v_l$ (m/s)	6725.814
$v_t$ (m/s)	3563.504
$v_m$ (m/s)	3982.817
$\theta_D$ (K)	516.012

**Tableau III.6 :** Densité moléculaire ( $\rho$ ), les vitesses de propagation longitudinale et transversale ( $v_l$ ,  $v_t$ ), la vitesse moyenne de son ( $v_m$ ) et la température de Debye ( $\theta_D$ ).

### III.6. Propriétés électroniques :

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charges. L'étude électronique nous renseigne parfaitement sur le comportement des matériaux c.à.d. sur leur système le plus complexe quand il s'agit d'une discussion approfondie sur leurs états ( $d$  ou  $f$ ), aussi sur la nature chimique qui engendre ce matériau et son influence sur son comportement.

Ces propriétés peuvent nous ouvrir de nouvelles issues pour des applications technologiques très avancées qui peuvent être très utiles pour l'industrie.

#### III.6.1. La densité d'états (D.O.S) :

Nous avons procédé au calcul des densités d'états totales et partielles pour comprendre d'une façon générale la structure électronique d'un composé en détail. En tenant compte de la polarisation en spin (les spins up et down), celle-ci nous permet aussi de

connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau et par conséquent le transfert de charge entre orbitales et atomes.

La densité d'état totale (DOS) et partielle (PDOS) a été calculée et tracée en utilisant l'approche GGA pour le composé CoFeScP dans la figure III.4 :

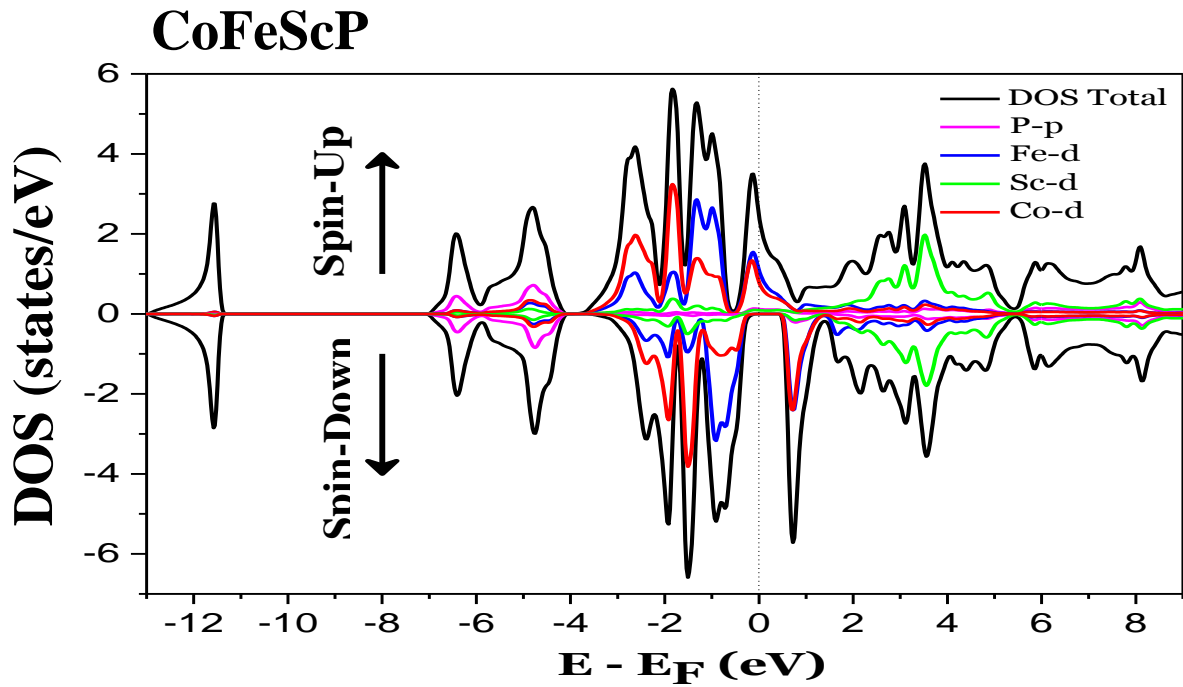


Figure III.4 : La densité d'état totale et partielle du composé Heusler quaternaire CoFeScP.

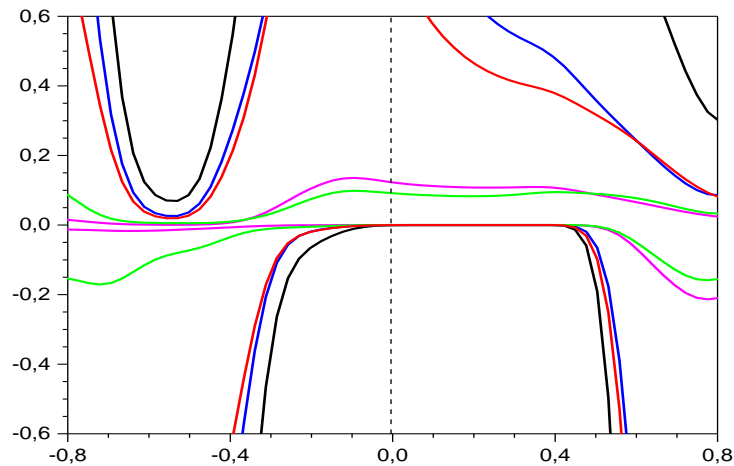


Figure III.5 : La densité d'état partielle autour de niveau de fermier du composé Heusler quaternaire CoFeScP.

D'après la figure III.4, il est clair que les électrons majoritaires (spin-up) ont un caractère métallique, tandis que l'apparition d'un gap au niveau de Fermi dans le cas des spins minoritaires, confirme la propriété de demi-métallicité.

Ce gap d'énergie dans le cas des électrons minoritaires indique une polarisation de spin à 100% au niveau de Fermi.

La contribution des états électroniques diffère d'un atome à un autre, donc on peut tirer quelques remarques :

**Au-dessous de niveau de Fermi :**

- Une contribution moyenne de l'élément P dans une gamme d'énergies située entre -7 eV et -4 eV est due à la contribution des états  $3p$ -p, tandis que la contribution des éléments Co, Fe, Sc est très faible.
- La contribution des éléments Co et Fe est beaucoup plus dominante que les autres éléments, dans une gamme d'énergies située entre -4 eV et 0 eV, cette contribution est due essentiellement à la contribution des états  $3d$ -Co et  $3d$ -Fe, accompagnée d'une contribution moyenne des éléments Sc et P.

**Au-dessus de niveau de fermier :**

- L'intervalle d'énergies situées entre 0 eV et 1.4 eV est dominé essentiellement par les états  $3d$  des atomes Co et Fe, par contre une très faible contribution des atomes Sc et P.
- La dernière gamme est située entre 1.4 eV et 9 eV où les bandes d'énergies sont dus à la présence des électrons  $3d$  de l'atome Sc, avec une très faible contribution des atomes restants.

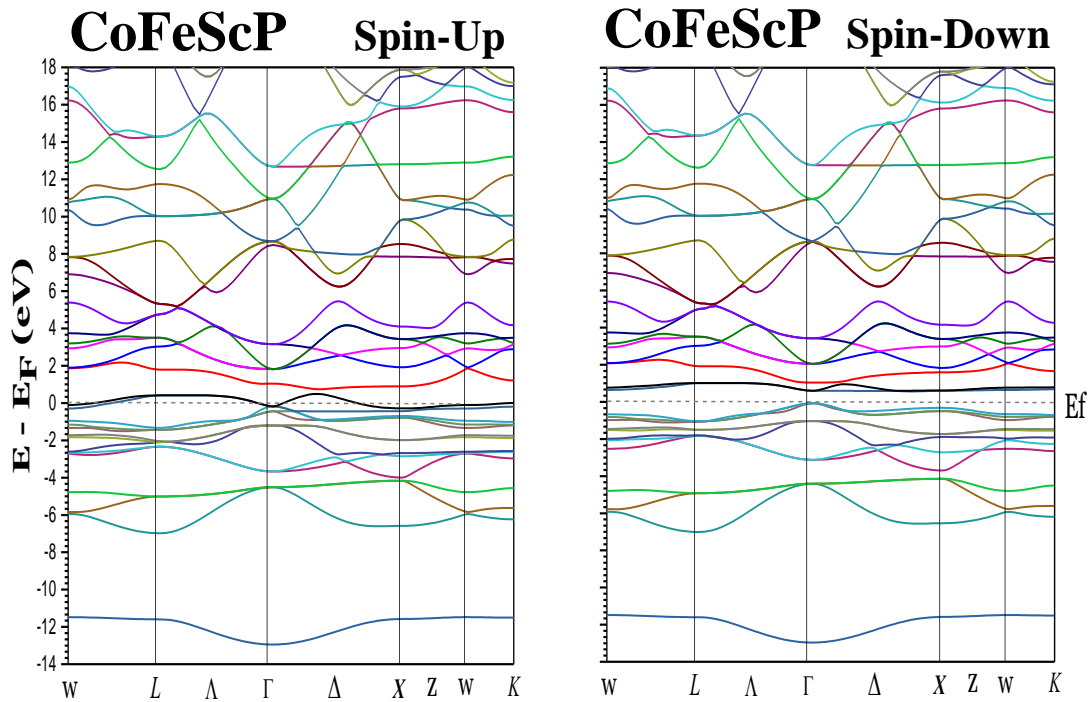
**III.6.2. Structure de bandes :**

La théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes.

La structure de bande est l'un des concepts les plus importants en physique à l'état solide, il fournit les niveaux électroniques dans les structures idéales, cette dernière est une gamme continue d'énergies appelée bande d'énergie qui a été utiliser avec succès pour

expliquer plusieurs propriétés physiques, électroniques, optiques et certaines magnétiques des cristaux

En utilisant l'approche GGA, Les structures des bandes de notre composé sont relatives pour les deux cas de spin-up et de spin-down, Afin d'améliorer les valeurs de gap dans la figure III.6 la représentation ci jointe dessous permet de comprendre le comportement du matériau étudié.



**Figure III.6:** Les structures de bandes pour les spins majoritaires et les spins minoritaires de l'alliage CoFeScP.

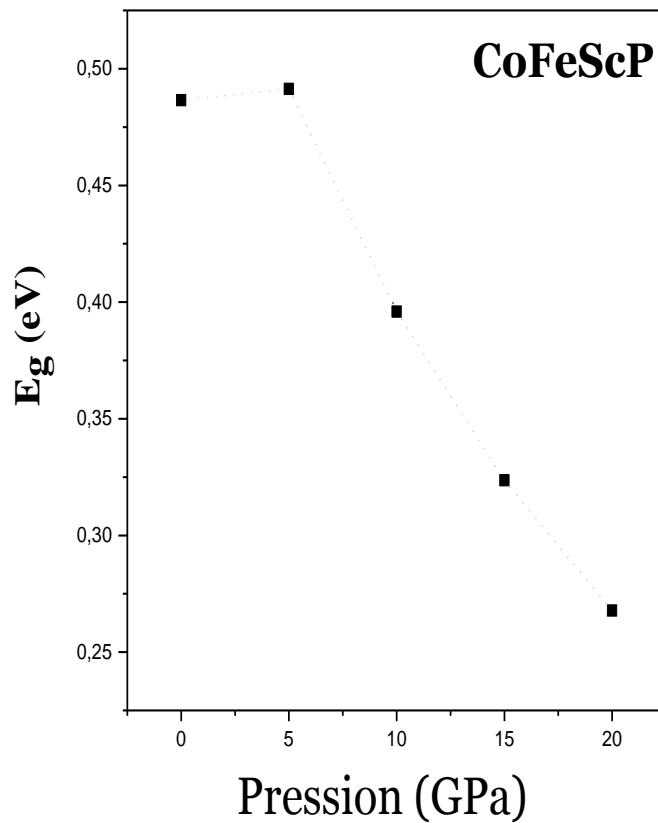
En toute évidence, les structures de bandes de spins majoritaires (spin-up) ont des intersections métalliques au niveau de Fermi, cela est expliqué par l'absence de la bande interdite autour de celui-ci, et qui provient du chevauchement entre les bandes d'énergie, ce qui indique un caractère métallique, pour ce qui est des spins minoritaires (spin-down), l'apparition de la bande interdite au sein du niveau de Fermi confirme la propriété de demi-métallicité avec une polarisation en spin de 100%, le gap demi-métallique est estimé par le calcul GGA à 0,4865 eV au niveau de Fermi, ce qui indique un caractère semi-conducteur.

Le résultat de l'alliage CoFeScP est prometteur et nous permet d'utiliser ce matériau vigoureusement dans divers domaines d'application électronique.

Le gap est la bande interdite qui sépare la bande de valence et la bande de conduction ; c'est la différence entre le maximum de la plus haute bande de valence et le minimum de la plus basse bande de conduction, ce gap a été retrouvé dans notre travail au point de symétrie ( $\Gamma$ ), est un gap direct.

Les figures données par la GGA montrent que le comportement demi-métallique est dominant, cela veut dire que le composé est demi-métallique ce qui lui permet d'être un très bon conducteur électrique.

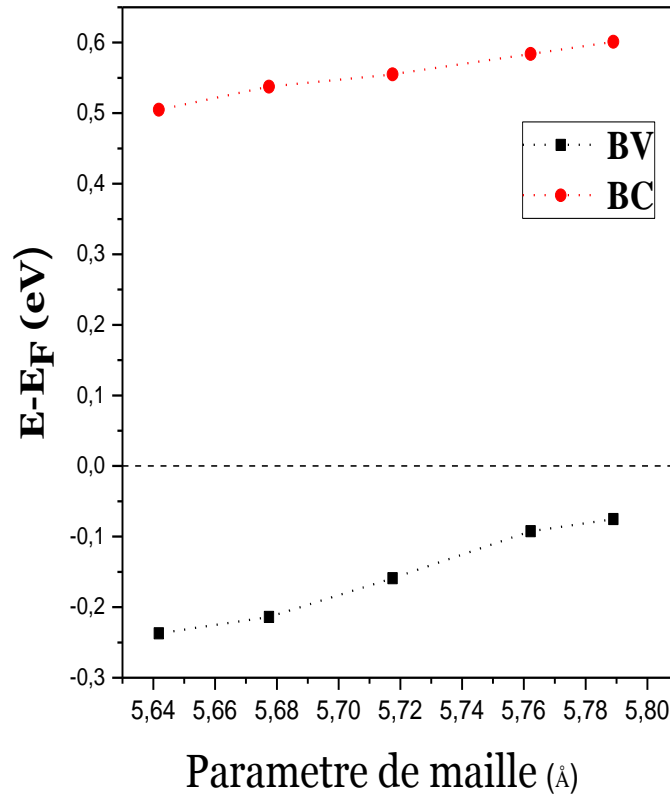
Le caractère demi-métallique est un facteur commun de notre composé étudié dans différentes publications scientifiques, alors que ce résultat est en bon accord avec les différentes recherches scientifiques faites sur ce matériau théorique et expérimental.



**Figure III.7:** L'énergie de gap en fonction de la pression  $P$  (GPa).

A partir du graphe illustré, on constate que l'énergie de gap décroît avec l'augmentation de la pression.

Afin de tester la stabilité du comportement demi-métalliques, nous avons tracé l'évolution du sommet de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction en fonction du paramètre de réseau, c-à-dire en fonction de la pression pour notre matériau.



**Figure III.8:** Variation du sommet de BV et du bas de BC en fonction de paramètre de maille  $a$ .

Le graphe illustré dans la figure III.9 montre bien que le matériau CoFeScP garde son caractère demi-métallique à haute pression, cela permet d'être un très candidat pour les différentes applications de spintronique.

### III.7. Les propriétés magnétiques :

Les propriétés magnétiques nous renseignent spécialement sur le moment magnétique qui est un indicateur très important sur le taux du champ magnétique dans un matériau par rapport à un autre, ou bien sur le taux du moment magnétique qui diffère d'un élément à un autre dans le même matériau.



Le **tableau III.7** rassemble les résultats de moment magnétique total et local en ( $\mu_B$ ) à l'équilibre pour notre composé, en plus des résultats expérimentaux.

	M <sub>Tot</sub>	M <sub>Co</sub>	M <sub>Fe</sub>	M <sub>Sc</sub>	M <sub>P</sub>
<b>CoFeScP</b>	1.00 <sup>a</sup>	0.55 <sup>a</sup>	0.65 <sup>a</sup>	-0.09 <sup>a</sup>	0.002 <sup>a</sup>
	1.00 <sup>b</sup>	0.52 <sup>b</sup>	0.67 <sup>b</sup>	-0.18 <sup>b</sup>	-0.01 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Ce travail. <sup>b</sup>Expt. Ref. [6]

**Tableau III. 7 :** Le moment magnétique total et local en ( $\mu_B$ ) du composé Heusler quaternaire CoFeScP.

C'est évident que le moment magnétique de notre composé est un nombre entier, satisfaisant la règle de **Slater-Pauling** [16]:

$$m = N_V - 24$$

$$m = 25 - 24$$

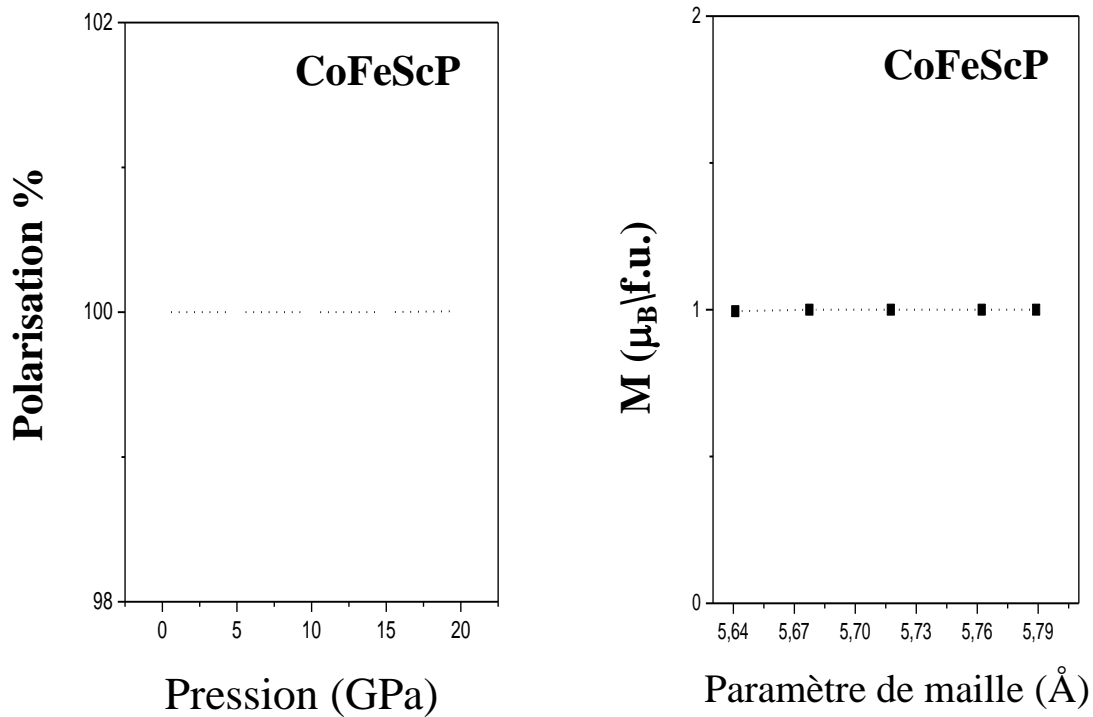
$$m = 1$$

$N_V = 26$  pour le composé CoFeScP (Co:  $3d^7 4s^2$  ; Fe:  $3d^6 4s^2$  ; Sc:  $3d^1 4s^2$ ; P:  $3s^2 3p^3$ )

La contribution de chaque atome nous donne le phénomène magnétique, on doit noter que celle-ci diffère clairement.

Concernant notre matériau CoFeScP, la contribution des éléments P et Sc est très faible et presque négligeable, par contre les éléments Fe et Co sont très présents, leurs moments magnétiques sont très proches est beaucoup plus grands par rapport aux moments magnétiques d'autres éléments P et Sc, il a été constaté aussi, qu'à partir des valeurs obtenues, le moment magnétique total dans ce composé est dû principalement aux atomes de cobalt Co et fer Fe.

Un autre résultat a été obtenu à partir de l'étude du moment magnétique total, ce qui confirme le caractère demi-métallique de ce composé.



**Figure III.9:** La polarisation en fonction de la pression et le moment magnétique en fonction du paramètre de maille.

La polarisation et le moment magnétique restent constants pour la variation de pression et du paramètre de maille respectivement.

### III.8. Propriétés thermodynamiques :

Dans ce mémoire, le calcul effectué a été réalisé par un procédé basé sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité où la pression et la température sont nulles, cette méthode nous permet d'avoir les propriétés à l'état fondamental. Alors que, de nombreuses applications impliquent de hautes températures, ce qui nous a poussés à étudier les propriétés thermodynamiques de l'alliage considéré.

Le modèle quasi-harmonique de Debye 1912 [17] est une explication du comportement de la capacité thermique des solides en fonction de la température. Il consiste à étudier les vibrations du réseau d'atomes formant le solide, autrement dit, les phonons. Ce modèle permet d'expliquer précisément les relevés expérimentaux, alors que le modèle d'Einstein, basé sur la

notion d'oscillateur harmonique quantique, présentait une légère différence. Le modèle de Debye rejoint également la loi de Dulong et Petit à haute température.

Dans le cadre de cette étape de calcul, nous avons tenté de prédire le comportement thermodynamique de ce composé en fonction de la température en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye implémenté dans le code de Gibbs 2 [18].

Le modèle quasi harmonique permet [19] :

- D'obtention de la fonction de Gibbs hors équilibre  $G^*(V, T, P)$ .
- Le calcul de la température de debye  $\theta_D(V)$ .
- La minimisation de la fonction de Gibbs  $G^*$  permet d'obtenir l'équation d'état thermique (V, P, T) et le potentiel chimique de la phase.

Une fois l'état d'équilibre pour une pression et température ( $P, T$ ) données a été obtenu, d'autres propriétés thermodynamiques peuvent être également évaluées en utilisant le volume d'équilibre correspondant dans des expressions thermiques appropriées. Par exemple, la capacité calorifique à volume constant  $C_V$ , l'entropie et le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  sont calculées dans le modèle quasi-harmonique suivant les équations [20,21]:

$$C_V = 3nk_B \left[ 4D \left( \frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad \text{(III.19)}$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad \text{(III.20)}$$

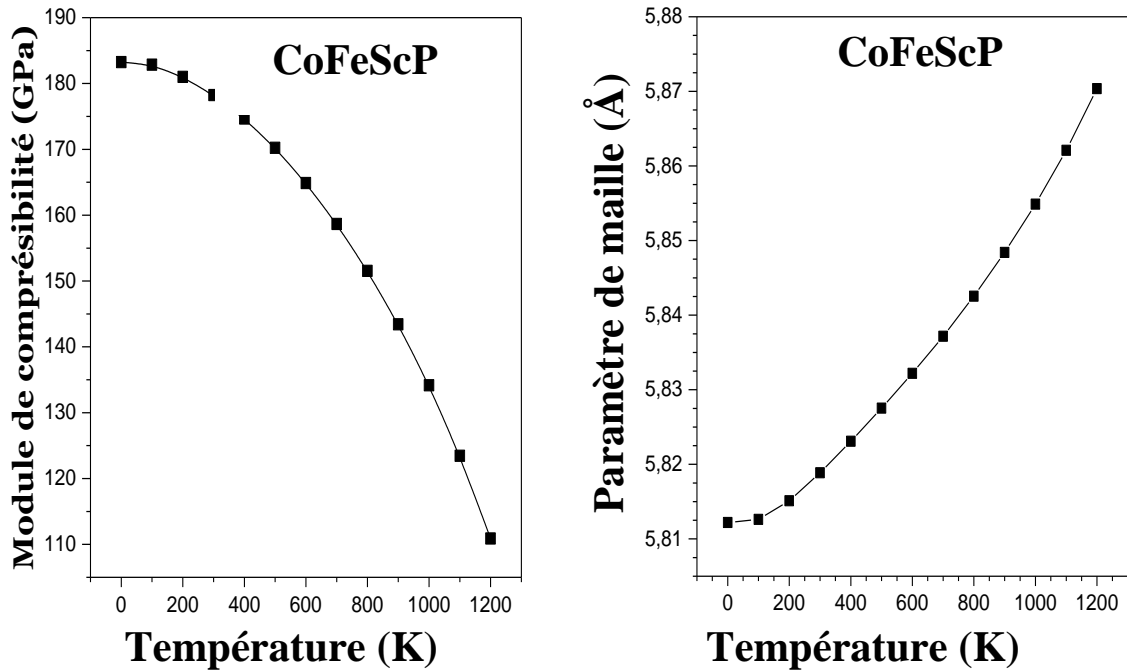
Le paramètre de Grüneisen est défini suivant la relation :

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad \text{(III.21)}$$

En utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye, nous avons pu calculer les propriétés thermodynamiques pour différentes températures pour notre alliage à partir des données à l'équilibre E-V calculées pour une température et pression nulles, dans le cadre de l'approximation GGA en utilisant le code Wien2k.

En utilisant le code Gibbs2 [22] pour consulter l'effet de la température des alliages d'Heusler CoFeScP sur le caractère demi-métallique, dans une gamme de température allant de 0K à 1200K on peut déterminer les propriétés thermodynamiques, relatives à notre alliage.

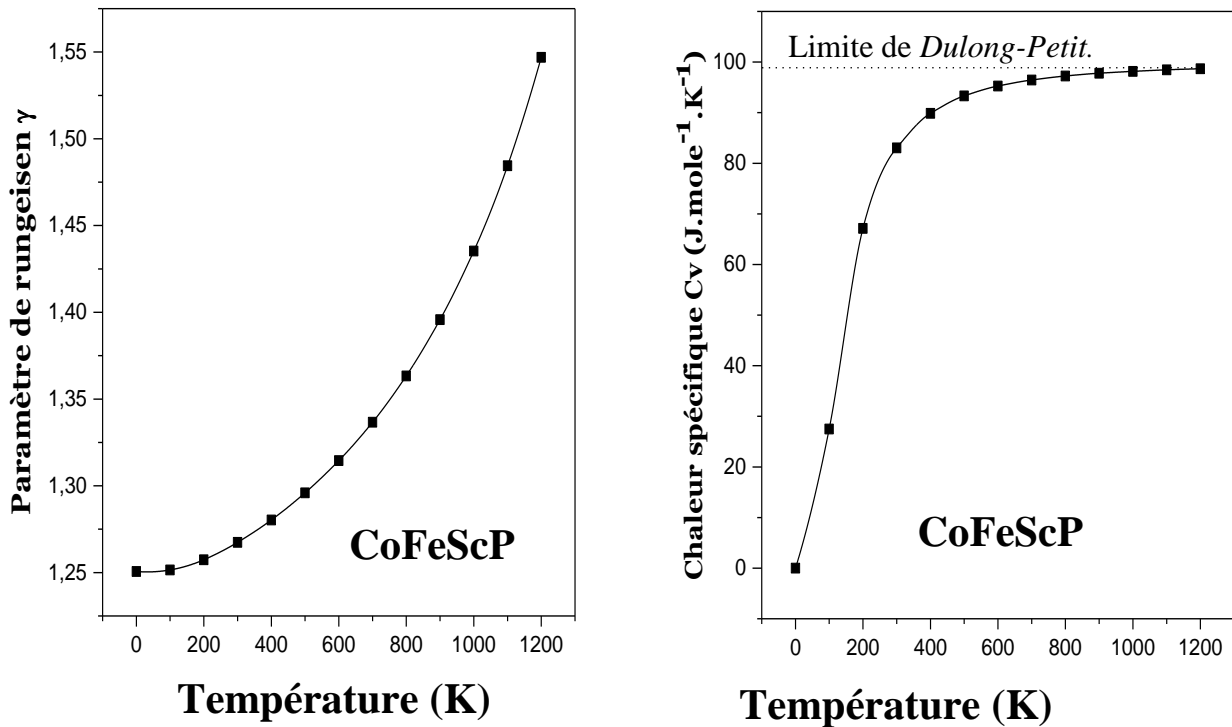
Les figures III.10 montre la variation du module de compressibilité  $B$  (GPa), la chaleur spécifique  $C_v$  ( $J.mole^{-1}.K^{-1}$ ), le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  ( $10^{-5}.K^{-1}$ ) et le paramètre de Grüneisen  $\gamma$  en fonction de la température.



**Figure III.10 :** La variation de module de compressibilité (GPa) et le paramètre de maille (Å) en fonction de la température T (K) pour l'alliage CoFeScP.

La figure III.11 représente la variation du paramètre de maille de CoFeScP en fonction de la température jusqu'à 1200 K. Cette dernière montre que le paramètre de maille augmente graduellement avec l'augmentation de la température. On doit noter que pour des températures inférieures à 100 K, le paramètre de maille est presque constant. La dilatation du réseau n'apparaît qu'au-delà de cette température.

Concernant le module de compressibilité, on constate que ce dernier décroît en fonction de la température.



**Figure III.11 :** La variation de la chaleur spécifique et le paramètre de Grüneisen en fonction de la température de l'alliage CoFeScP.

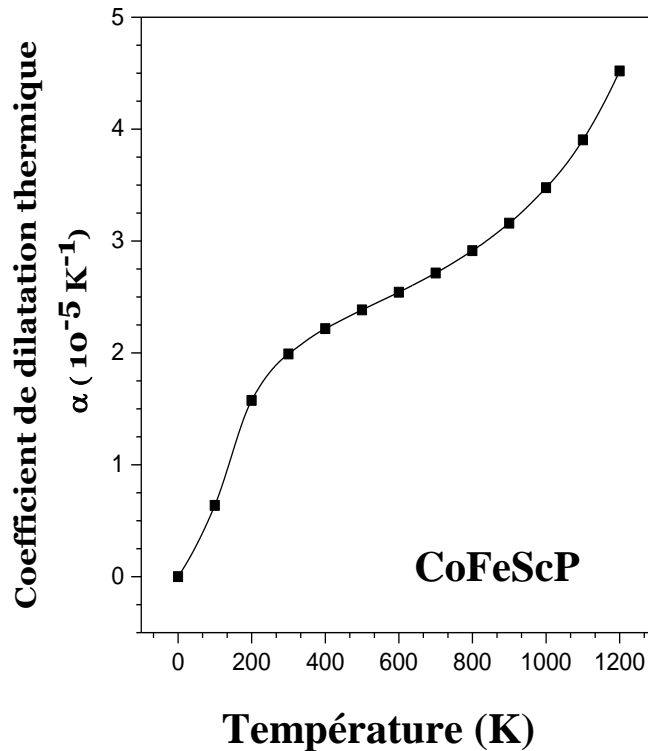
La chaleur spécifique exprime l'énergie où le nombre de phonons est nécessaire pour augmenter la température d'un matériau d'un degré de Kelvin, la figure III.8.2 schématise l'évolution de la chaleur spécifique  $C_v$  à volume constant en fonction de la température. On remarque que pour des températures qui s'approche de zéro, la chaleur spécifique tend vers zéro, alors qu'à basse température, cette dernière augmente plus rapidement avec l'augmentation de la température jusqu'à une limite classique égale à  $99 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , dite limite de "*Dulong-Petit*"[22], généralement un comportement qui dépend de  $(T^3)$  dans la région des basses températures [23].

A haute température, la chaleur spécifique n'est pas vraiment constante, ça revient à la présence de termes anharmoniques dans le potentiel  $U$ , qui deviennent d'autant plus importants que la température augmente.

Le paramètre de Grüneisen présente une augmentation très faible pour les basses températures, alors qu'à partir des températures environ de 400 K, l'augmentation devient très importante est presque linéaire.

Sous l'effet de la température, le changement de dimensions d'un matériau par unité de longueur est donné par le coefficient de dilatation thermique linéaire.

La variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température est représentée dans la figure suivante :



**Figure III.12 :** La variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température  $T$  (K) pour l'alliage CoFeScP.

Dans le modèle de Debye, le coefficient de dilatation thermique évolue de la même manière que la chaleur spécifique [24]. Pour les faibles températures, il augmente brusquement en puissance cube de la température pour enfin tendre vers une valeur de saturation, nous avons remarqué que le coefficient de dilatation thermique croît fortement dans un intervalle de température compris entre 10 et 200 K. Lorsque la température est supérieure à 200 K,  $\alpha$  augmente de façon linéaire avec cette dernière et le taux de croissance devient modéré.

**Bibliographies :**

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. K. vasnicka and J. Luitz, WIEN2K, **3**, 1 (2001).  
P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- [2]
- [3] J. P. Perdew and Y. Wang, phys Rev. B. **45**, 13244 (1992).
- [4] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 158 (2004) 57.
- [5] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.
- [6] Q. Gao et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **379** (2015)288–293
- [7] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.K. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59 (1990) 339.
- [8] J.F. Nye, Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices, Oxford University Press, Oxford, 1985.
- [9] H. ABBASSA, « Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler », Université de Mostaganen, Thèse (2015).
- [10] A. BAHNES, Electronic, structural, magnetic, elastic and thermal properties of new quaternary Heusler alloys CoFeScP, 20èmes Journées Scientifiques et Pédagogiques (JSP'20), USTHB (2016).
- [11] G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B. **59**, 1758 (1999).
- [12] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B. **50**, 17953 (1994).
- [13] X. Wu, D. Vanderbilt, and D. R. Hamann, Phys. Rev. B. **72**, 035105(2005).
- [14] E. Schreiber and O. L. Anderson, N. Soga, Elastic Constants and Their Measurements, (1973) 82-125.
- [15] O. L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids **24** (1963) 909.
- [16] P. Debye, Ann. Phys. 39 (1912) 789.
- [17] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 158 (2004) 57.
- [18] M.A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, J. Mol. Struct. Theochem. 368 (1996) 245.
- [19] Francisco, E.Recio, J. M., Blanco, M. A., Martín Pendás, A. 1998, J. Phys. Chem. 102 (1998) 1595.
- [20] Francisco, E., Blanco, M.A. and Sanjurjo, G., Phys. Rev. B. 63, (2001) 094107.
- [21] Poirier, J. P. Introduction to the Physics of the Earth's Interior, Oxford: Cambridge University Press, (2000) 39.
- [22] Debye, P. Ann. Phys., 39, (1912) 789.
- [23] Petit, A. T., Dulong, P. L. Ann. Chim.Phys. 10, (1819) 395.
- [24] A. K. H. Bashir, M. B. T. Tchokonté, J. L. Snyman, B. M. Sondezi and A. M. Strydom, J. Appl. Phys. **115** (2014) 17E134.

*Conclusion générale  
et perspectives*



## **Conclusion générale :**

Ce mémoire nous a permis de mieux appréhender les aspects structuraux, élastiques, électroniques, magnétiques et thermodynamiques du matériau CoFeScP appartenant à la famille des alliages Heusler quaternaire.

Ce mémoire contribue à expliquer le statut actuel des calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité et cela par la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2K. Les simulations de type ab-initio pouvaient venir compléter, voire même se substituer aux données expérimentales. Les calculs théoriques sont en mesure d'apporter un appui à l'expérience en confirmant des hypothèses ou en apportant une interprétation fondamentale à un phénomène concret.

L'optimisation de l'énergie totale de notre composé CoFeScP en fonction du volume dans une configuration ferromagnétique à l'aide des deux approximations (LSDA, GGA-13) des trois types démontre que le type I est le plus stable, ainsi que l'optimisation de l'énergie totale de ce dernier en fonction du volume dans les deux configurations non-ferromagnétique (NF) et ferromagnétique (FM) nous a permis d'affirmer que la structure à l'état ferromagnétique (FM) est plus stable par rapport à celle de l'état non-ferromagnétique (NF).

Les propriétés structurales telles que les paramètres de maille ( $a$ ) et le module de compressibilité ( $B$ ) sont en bon accord par rapport aux valeurs expérimentales.

Entre ces approches nous avons constaté que les valeurs des paramètres de maille évoluent d'une manière croissante dans l'ordre suivant : LSDA, GGA-13.

Nos valeurs des constants élastiques tirés du modèle de Mehl satisfaisant les critères de stabilité du matériau CoFeScP, ce qui démontre que notre alliage est stable. Nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par d'autres.

En considérant le critère de Pugh sur le rapport  $G/B$ , nous constatons que le matériau étudié est ductile, le facteur de Zener est trouvé supérieur à **1** ce qui indique que le composé CoFeScP est élastiquement un matériau anisotropique.

Nous avons étudié aussi l'effet de la pression sur le comportement demi-métallique, les résultats obtenus démontrent que cet alliage garde son caractère demi-métallique à haute pression, cela permet à ce matériau d'être un bon candidat pour les applications spintronique.

Les propriétés électroniques ont été restreintes à l'analyse des structures de bande, l'analyse de la densité d'états donne une explication détaillée de la contribution des caractères atomiques des différentes orbitales dans les bandes d'énergies.

L'origine du magnétisme dans notre alliage d'Heusler provient principalement des éléments Co et Fe.

Le résultat du moment magnétique de notre matériau a révélé que le moment magnétique est  $1 \mu_B/\text{f.u.}$ , ce qui est en parfait accord avec la règle de Slater Pauling. La polarisation de spin au niveau de Fermi est élevée, pouvant atteindre jusqu'à 100%. Ceci permet de les proposer comme candidats à l'utilisation dans les jonctions tunnels magnétiques.

L'examen des résultats de l'effet d'une pression hydrostatique sur le moment magnétique et la polarisation, ne montre aucun changement provoqué par l'effet de l'augmentation de la pression.

L'existence d'un gap au niveau de Fermi dans une direction de spin ainsi qu'un caractère fortement métallique dans l'autre direction de spin dans les structures de bandes données par la GGA a montré que le comportement demi-métallique est dominant, cela veut dire que notre alliage est demi-métallique avec un gap direct au point de haute symétrie  $\Gamma$ , ce résultat est en bon accord avec d'autres expérimentales, faites sur ce matériau.

Le modèle quasi harmonique de Debye nous a permis d'étudier l'évolution des paramètres structuraux de l'alliage CoFeScP en fonction de la température.

Les propriétés thermodynamiques ont été étudiées en se basant sur le modèle quasi-harmonique de Debye, implémenté dans le programme Gibbs2, l'analyse du coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ), et la capacité calorifique ( $C_V$ ) en fonction de la température est faite dans le but d'enrichir d'autres travaux éventuels.

### **Perspectives :**

Notre travail a le mérite de pouvoir être un point de départ pour des études plus complexes et plus poussées des systèmes de plus en plus compliqués. À ce propos, il pourrait être intéressant de poursuivre des investigations sur les points suivants :

- Utiliser d'autres méthodes comme la PPPW, afin de confirmer certains de nos résultats.
- Effectuer un calcul des phonons afin de confirmer la stabilité de notre matériau.
- Prédire l'évolution des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques en fonction de la température.
- Réaliser des travaux expérimentaux sur l'élaboration et la caractérisation de ce matériau.

## ***Résumé***

Les matériaux Heusler ont requis des études théoriques très intensive qui prévues d'être des demi-métaux à la température ambiante avec une polarisation de 100% au niveau de Fermi. Cette classe de matériaux reçue une attention remarquable, spécialement dans le domaine de spintronique où une température de Curie relativement élevée est nécessaire dans ce domaine d'application.

Généralement les alliages intermétalliques Heusler sont classés en deux catégories : les demi-Heusler et les full-Heusler, selon plusieurs structures cristallographiques et ordres magnétiques.

Ce mémoire nous a permis de mieux appréhender les aspects structuraux, élastiques, mécaniques, électroniques, magnétiques et thermodynamiques de l'alliage demi-Heusler quaternaires CoFeScP. Ce qui a permis d'expliquer le statut actuel des calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, le potentiel d'échange et de corrélation est introduit par l'utilisation des deux approches LSDA et GGA.

Les résultats obtenus s'accordent très bien avec d'autres travaux expérimentaux.

**Mots clés:** alliage Heusler, DFT, spintronique, polarisation.