



**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 :

SOUDANI Rachida

Sujet :

Étude ab-initio des alliages d'Heusler pour les applications spintronique pour Rh_2MnGe et Rh_2NiGe

Soutenue le : 29/05/2016

Devant le jury composé de :

| | | | | |
|------------------|-------|-----|--------------------------|-----------|
| Mme Y. Bencherif | grade | MCB | Université de Mostaganem | Président |
| Mr A. Belhouari | grade | MCA | Université de Mostaganem | Examineur |
| Mr T. Belaroussi | grade | MCB | Université de Mostaganem | Encadreur |

Année Universitaire: 2015/2016

| | |
|---|----|
| Introduction Générale | 1 |
| Chapitre I : Généralité (concepts fondamentaux) | 4 |
| I.1 Généralité sur le magnétisme | 5 |
| I.1.1 matériaux magnétiques durs | 5 |
| I.1.2 Matériaux magnétiques doux | 6 |
| I.1.3 Matériaux magnétiques semi-durs | 7 |
| I.2 Les différentes formes de magnétisme | 7 |
| I.2.1 Diamagnétisme | 8 |
| I.2.2 Paramagnétisme | 8 |
| I.2.3 Ferromagnétisme | 8 |
| I.2.4 Antiferromagnétisme | 9 |
| I.2.5 Ferrimagnétisme | 10 |
| I.3 Généralité sur les alliages d'Heusler | 10 |
| I.3.1 les familles des alliages d'Heusler | 11 |
| I.3.2 Structure cristalline | 12 |
| Chapitre II : Formalisme théorique | 15 |
| II.1 La méthode DFT | 15 |
| II.1.1 Introduction | 15 |
| II.1.2 Résolution de l'équation de Schrödinger : (approche Classique) | 15 |
| II.1.3 L'approximation de Born-Oppenheimer | 16 |
| II.1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité | 16 |
| II.1.4.1/Principes de base | 17 |
| II.1.4.2/Les théorèmes de Kohn et Sham | 17 |

| | |
|--|-----------|
| II.1.4.3/Les équations de Kohn et Sham | 18 |
| II.2 méthode les plus utilisée | 18 |
| II.2.1 Pseudo-potentiels et ondes planes | 18 |
| II.2.1.1/La méthode des ondes planes augmentées (APW) | 19 |
| II.2.1.2/La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FPLAPW) | 21 |
| II.2.2 L'approximation de la densité locale | 22 |
| II.2.3 Approximation du gradient généralisé (GGA) et fonctionnelles hybrides | 23 |
| II.3 Le code WIEN2K | 23 |
| Chapitre III : Résultats Et Discussion | 27 |
| III.1 Introduction | 27 |
| III.2 Détails et techniques | 27 |
| III.3 Propriétés structurales | 29 |
| III.3.1 Energies totales et paramètres de maille | 29 |
| III.4 Propriétés électroniques | 32 |
| III.4.1 Structures de bandes | 32 |
| III.4.2 Densité d'états électroniques | 34 |
| Conclusion Générale | 39 |

Introduction

Générale :

INTRODUCTION GENERALE :

La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques et/ou chimique spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, et ce quelle que soit les domaines d'applications considérés (micro-électronique, énergie, matériaux...).

L'électronique a connu un développement immense pendant les trois dernières décennies, mais peu d'attention a été dédiée à l'incorporation de matériaux magnétiques dans les dispositifs électroniques intégrés. Toutefois, un nouveau champ en électronique, la spintronique, a largement attiré l'attention récemment. Le fondement étant la vérité de base qu'un électron a un spin en plus de sa charge. Dans le contexte de l'électronique de spin, les spins des électrons et pas uniquement leur charge électrique, sont contrôlés dans l'opération de transfert d'information dans les circuits.

Les matériaux magnétiques et les semi-conducteurs se sont développés séparément pendant longtemps avec les matériaux magnétiques principalement utilisés pour le stockage de données comme dans les disques durs et les dispositifs à base de semi-conducteurs pour le traitement de ces données comme dans les processeurs. C'est un défi de taille d'intégrer les deux classes de matériaux pour le développement de dispositifs spintroniques. Les dispositifs spintroniques combinent les avantages des matériaux magnétiques et des semi-conducteurs pour être multilatéraux, rapides, et non volatiles. Actuellement les progrès technologiques et industriels dans différents domaines dépendent fortement de l'avancement de la recherche dans le domaine des matériaux magnétiques (de nouvelles caractéristiques des matériaux doivent être prises en compte : la polarisation de spin, la bande de conduction, la symétrie des porteurs polarisés, le magnétisme des interfaces...). L'une des applications électroniques de spin est l'utilisation des semi-métaux. Une des principales propriétés de ces matériaux est la « semi-métallicité », c'est-à-dire, les électrons de conduction qui sont 100% polarisés en spin en raison d'un écart au niveau de Fermi. Ce phénomène a suscité un grand intérêt dans le développement des matériaux qui possèdent cette propriété, une nouvelle classe a été prédite appelée les semi-métaux ferromagnétiques.

Une classe prometteuse parmi ces matériaux sont les alliages Heusler et plus précisément celle des alliages Heusler ferromagnétiques à base de Rh qui a reçu une attention considérable dans les études théoriques. Cette classe est de type Rh_2YGe , où $Y = Mn, Ni$ [1,2].

Une étude qui est empruntée : l'étude par simulation Abinitio, dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), de la classe des alliages d'Heusler Rh₂XGe où nous proposons d'examiner les propriétés structurales et électroniques.

Après cette introduction générale, ce manuscrit est organisé comme suit :

Le chapitre I présente des généralités sur le magnétisme et des généralités sur les alliages d'Heusler et leurs propriétés.

Le chapitre II donne une idée générale sur l'ensemble des outils numériques, notamment les méthodes basées sur la DFT.

Le chapitre III regroupe l'essentiel du travail proprement dit. En l'occurrence, les principaux résultats des calculs.

Enfin une conclusion générale récapitule l'essentiel des points abordés et liste des résultats les plus marquants, tout en proposant des voies d'explorations futures.

Chapitre I :
Généralité (Concepts
Fondamentaux)

I.1 Généralité sur le magnétisme :

Les matériaux magnétiques sont actuellement utilisés dans divers domaines tels que les aimants permanents et l'enregistrement magnétique à haute densité, l'origine de ce magnétisme est due au spin de l'électron.

Un électron possède deux moments cinétiques différents: le moment cinétique orbital l Et le moment cinétique de spin s auxquels sont associés respectivement des moments magnétiques:

$$(i) \text{ Le moment magnétique orbital: } \vec{\mu}_l = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{l} \quad (I.1)$$

$$\text{Où :} \quad \mu_B = 9,274 \times 10^{-24} \text{ Am}^2 \quad (I.2)$$

μ_B Est le magnétron de Bohr.

Cette équation signifie que l'électron est assimilé à une boucle de Courant infinitésimale dont le moment cinétique orbital est quantifié.

(ii) Le moment magnétique de spin $\vec{\mu}_s$ est donné par l'expression :

$$\vec{\mu}_s = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{s} \quad (I.3)$$

$$\text{Où : } g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2T(T+1)} \text{ g est le facteur de Landé.}$$

Le cycle d'hystérésis représente la réponse d'un matériau à un champ appliqué. Il donne les caractéristiques magnétiques intéressantes d'un échantillon. En général d'un point de vue pratique on utilise le cycle d'hystérésis des matériaux magnétiques pour remonter à certaines grandeurs physiques telles que l'aimantation rémanente (MR) et le champ coercitif (HC). A partir de la forme du cycle d'hystérésis on distingue trois grandes catégories de matériaux : matériaux doux, durs et semi-durs [3.4].

I.1.1 matériaux magnétiques durs :

Les matériaux magnétiques durs sont ferromagnétiques ou ferrimagnétiques à température ambiante, ils nécessitent un très fort champ magnétique extérieur pour arriver jusqu'à saturation. Son aimantation peut être considérée comme rémanente et permanente. Ces matériaux ont un cycle d'hystérésis large (figure I.1), après l'élimination du champ extérieur, ces matériaux ont une faible perméabilité et sont difficiles à aimanter. L'application des propriétés de ces matériaux est la réalisation d'aimants permanents de très forte puissance. On cite par exemple des alliages AlNiCo et certains alliages à base de terres rares (alliage samarium-cobalt ou néodyme-fer-bore).

HC : Champ coercitif

MS : Aimantation à saturation

MR : Aimantation rémanente

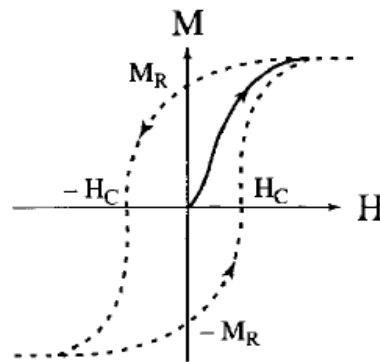


Figure I.1 : Cycle d'hystérésis d'un matériau magnétique dur.

I.1.2 Matériaux magnétiques doux:

Les matériaux magnétiques doux sont caractérisés par la capacité d'atteindre leur aimantation jusqu'à saturation facilement avec un champ magnétique extérieur relativement faible. Cette aimantation persiste lorsqu'on cesse d'appliquer ce champ. Il s'agit donc d'une aimantation rémanente forte. Cependant cette aimantation se dissipe facilement sous l'action d'un champ magnétique inverse au coercitif. Ces matériaux sont caractérisés par un cycle d'hystérésis étroit (figure I.2) et ont une perméabilité très grande, ils peuvent être aimantés et désaimantés facilement. On cite par exemple le fer, certain acier de fer et nickel, des ferrites (NiFe_2O_4) [2.3].

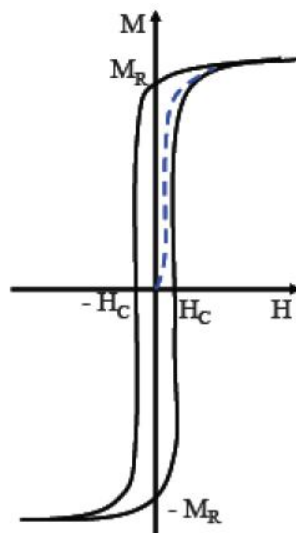


Figure I.2 : Cycle d'hystérésis d'un matériau magnétique doux.

Les matériaux magnétiques doux sont utilisés pour réaliser des électroaimants ou des circuits magnétiques fonctionnant en régime alternatif (machines électriques et transformateurs).

I.1.3 Matériaux magnétiques semi-durs:

Les matériaux magnétiques semi-durs sont utilisés comme supports pour l'enregistrement magnétique à haute densité. Le principe consiste à utiliser les propriétés magnétiques d'empilements de matériaux pour y inscrire des informations au format numérique (succession de 0 et de 1) comme des variations de l'orientation locale de l'aimantation. Ces matériaux doivent être des composés stables jusqu'à des températures élevées présentant une anisotropie uni-axiale, responsable d'un champ d'anisotropie H_A de l'ordre de 5T et une aimantation rémanente proche de 0,5 T. Le cycle d'hystérésis de ces matériaux doit être carré, le champ coercitif ne doit pas être trop élevé afin de faciliter l'inscription et la réinscription magnétiques [5]. On cite par exemple des alliages Sm-Fe-Ti et certains composites à base de terres rares (alliage Sm_2Fe_{17}/Cu et CoPt).

I.2 Les différentes formes de magnétisme :

Le magnétisme est un phénomène qui provient des charges en mouvement. Trois sources sont à l'origine du moment magnétique dans un atome : l'état quantique de spin des électrons, le mouvement orbital autour du noyau des électrons et l'état quantique de spin du noyau. Dans un atome magnétique, la contribution prédominante à son moment total, provient du spin et du moment orbital des électrons. Toutefois, le spin du noyau peut être exploité, notamment via la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), qui est à la base des techniques d'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM). De manière générale, les électrons au sein d'un atome ont tendance à s'arranger suivant le principe d'exclusion de Pauli et les règles de Hund. Il s'avère que certains atomes présentent un moment magnétique total non nul comme le Fe, le Ni ou le Co, même sous forme de massif ou d'alliage. L'aimantation \vec{M} est la grandeur macroscopique qui décrit le caractère magnétique d'un matériau. Elle est définie comme le moment magnétique total par unité de volume.

Une caractéristique fondamentale des matériaux magnétiques est leur réponse face à un champ magnétique \vec{H} qui leur est appliqué. La susceptibilité magnétique χ est la grandeur qui permet de décrire cette réponse. Elle est définie comme suit :
$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \left(\frac{\delta \vec{M}}{\delta \vec{H}} \right)$$

D'une manière générale, χ est un tenseur, mais si le matériau est isotrope, la susceptibilité devient un scalaire χ .

A présent, les différentes catégories de matériaux magnétiques sont présentées.

I.2.1/Diamagnétisme :

Les matériaux diamagnétiques sont des matériaux ne comportant pas de moments magnétiques en absence de champ magnétique appliqué. Lors de l'application d'un champ, ils acquièrent une polarisation magnétique de sens opposé à la direction du champ. L'origine de ce phénomène provient d'une déformation des orbitales atomiques et cela peut se décrire par application de la loi de Lenz. Un matériau diamagnétique isotrope est donc caractérisé par une susceptibilité magnétique négative. En réalité, tout corps présente une réponse diamagnétique, cependant, ce dernier est souvent négligeable devant les autres formes de magnétisme. Le bismuth, le mercure et l'argent sont des exemples de matériaux diamagnétiques.

I.2.2/Paramagnétisme :

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

I.2.3/Ferromagnétisme :

Dans un matériau ferromagnétique, les moments magnétiques interagissent entre eux et tendent à s'aligner parallèlement les uns par rapport aux autres. Cette interaction des moments entre eux est appelée interaction d'échange. En absence de champ appliqué, les moments s'arrangent dans des géométries complexes, appelées domaines magnétiques ((figure I. 3)). Cet arrangement permet de diminuer l'énergie totale du système. Au sein d'un domaine, une multitude de moments sont alignés entre eux et la direction change rapidement dans les parois entre les domaines. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué sur un matériau ferromagnétique, les domaines magnétiques s'alignent progressivement avec la direction du champ. Si l'aimantation d'un matériau s'aligne facilement sous l'effet du champ,

on dit que le matériau est doux. Ces matériaux sont caractérisés par des cycles d'hystérésis étroits, et par conséquent, par des champs coercitifs faibles.

Généralement, les matériaux doux possèdent des susceptibilités élevées du fait qu'ils réagissent facilement avec le champ. Si le matériau nécessite des champs importants pour aligner son aimantation, on dit alors qu'il est dur.

Ces matériaux sont caractérisés par des cycles d'hystérésis larges et par des champs coercitifs élevés. Ils sont souvent utilisés pour faire des aimants permanents.

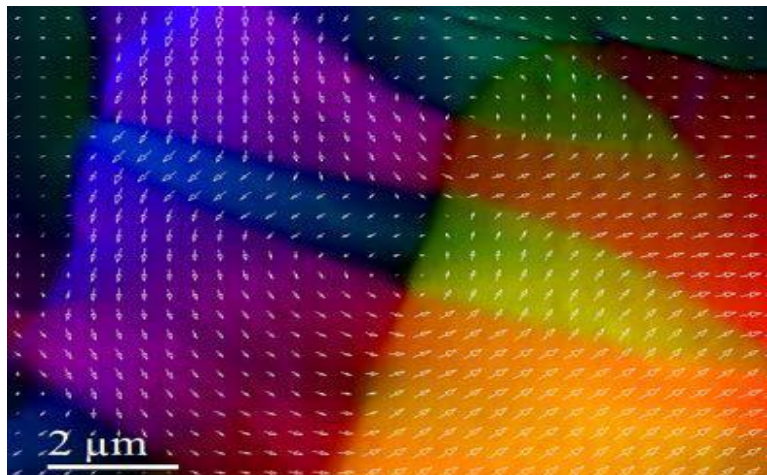


Figure I.3: Image des domaines magnétiques faite par Microscopie Electronique Par Transmission en mode Lorentz d'un échantillon ferromagnétique de Co_2MnSi .

Si le matériau est isotrope, la susceptibilité magnétique est positive et elle est généralement à plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des matériaux paramagnétiques.

Pour donner une idée, la susceptibilité des matériaux paramagnétiques est comprise entre 10^{-5} et 10^{-3} , et celle des matériaux ferromagnétiques, entre quelques unités et 10^4 . [5]

I.2.4/Antiferromagnétisme :

Dans les matériaux antiferromagnétiques, l'interaction d'échange est telle que ces matériaux se décomposent en deux sous-réseaux ferromagnétiques de sens opposé. La susceptibilité magnétique de ces matériaux est positive mais généralement plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques. De manière similaire aux matériaux ferromagnétiques, pour des températures supérieures à une température critique, appelée *température de Néel*, ces matériaux se comportent comme des paramagnétiques.

I.2.5/Ferrimagnétisme:

Les matériaux ferrimagnétiques sont également composés de deux sous-réseaux, mais à la différence des ferromagnétiques, le moment total de chaque sous-réseau est différent. Au-dessus d'une température critique (température de Curie), l'ordre magnétique est perdu et le matériau se comporte comme un paramagnétique.

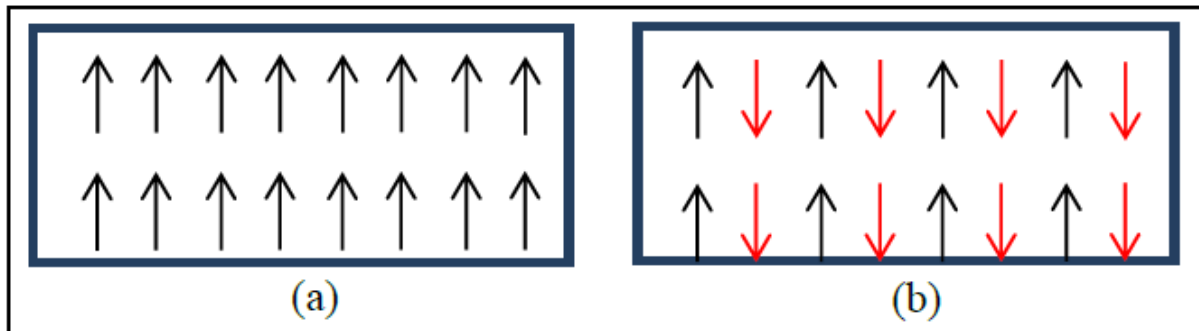


Figure I.4: Distribution des spins en absence du champ magnétique dans les matériaux (a) ferromagnétiques et (b) antiferromagnétiques

Les matériaux ferromagnétiques possèdent un moment magnétique non nul, à savoir une aimantation spontanée même en l'absence du champ magnétique (cf. Figure I.4(a)). Dans les matériaux antiferromagnétiques, il existe un motif ordonné entre les moments magnétiques même si le moment total est nul (cf. Figure I.4(b)).

I.3 Généralité sur les alliages d'Heusler :

Le terme Heusler est nommé d'après l'ingénieur minier allemand Friedrich Heusler, qui étudia un tel alliage en 1903. Cet alliage contenait du cuivre, du manganèse et de l'étain en proportion Cu_2MnSb . [6] Ses propriétés magnétiques varient considérablement avec la température ou la composition.

En 1934, Bradley et Rogers ont montré que la phase ferromagnétique à température ambiante était une structure parfaitement ordonnée de type $L2_1$ [7]. Il s'agit d'une structure cubique primitive formée par les atomes de cuivre, dont le centre est occupé alternativement par les atomes de manganèse et d'aluminium.

Un alliage de Heusler est un alliage métallique ferromagnétique basé sur une phase de Heusler, une phase intermétallique de composition particulière, de structure cristallographique cubique à faces centrées. Ils sont ferromagnétiques.

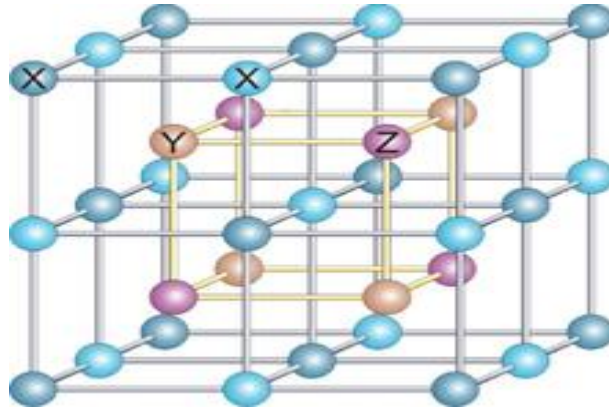


Figure I.5: Structure d'un alliage d'Heusler. Dans le cas d'une formule générale X_2YZ (par exemple Rh_2MnGe), tous les sites sont occupés (structure $L2_1$).

I.3.1 les familles des alliages d'Heusler :

Les alliages Heusler sont des composés ternaires qui se divisent en deux grandes familles : les « Half-Heusler », dont la formule générale est XYZ et les « Full-Heusler » (que nous appellerons par la suite Heusler c.à.d : un Heusler complet) dont la formule générale s'écrit X_2YZ . Ces alliages font partie d'une grande famille de part la multitude de compositions différentes possibles. Un nombre infini de composés Heusler peuvent être conçus. Le tableau périodique de la figure I.6 donne un aperçu sur les combinaisons possible d'éléments.

X_2YZ Heusler compounds

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

Figure I.6: combinaisons majeures pour la formation des alliages Heusler [8]

I.3.2 Structure cristalline :

Les alliages d'Heusler sont classés en deux familles en fonction de leur composition chimique. La première famille est la famille des Full-Heuslers. Les alliages appartenant à cette famille ont une formule chimique de la forme X_2YZ , où X est souvent un métal de transition comme Cu, Ni ou Co, Y est souvent Mn ou Fe, et Z est souvent un semi-conducteur ou Al. La deuxième famille est la famille des Half-Heusler. Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ . La maille cristalline des alliages Heusler est cubique. Dans le cas des Full-Heusler, elle est formée par quatre mailles cubiques faces centrées (deux mailles d'atomes X, une d'atomes Y et une d'atomes Z). Un schéma des mailles d'un Full-Heusler et d'un Half Heusler sont présentées sur la figure I.7. Une nouvelle classification se fait en fonction de l'ordre des atomes au sein de la maille cristalline. Les atomes peuvent s'arranger sous trois phases cristallographiques différentes. La première phase, est la phase L21 où tous les atomes sont parfaitement arrangés. La deuxième phase, est la phase B2 où les sites correspondants aux atomes Y et Z sont occupés de façon aléatoire par ces deux atomes. Finalement, la troisième phase, est la phase A2 où tous les sites atomiques sont occupés aléatoirement par les trois types d'atomes. Les trois phases sont représentées sur la figure I.8. L'ordre cristallographique peut modifier significativement les propriétés magnétiques des alliages Heusler comme l'aimantation à saturation ou la température de Curie. [2]

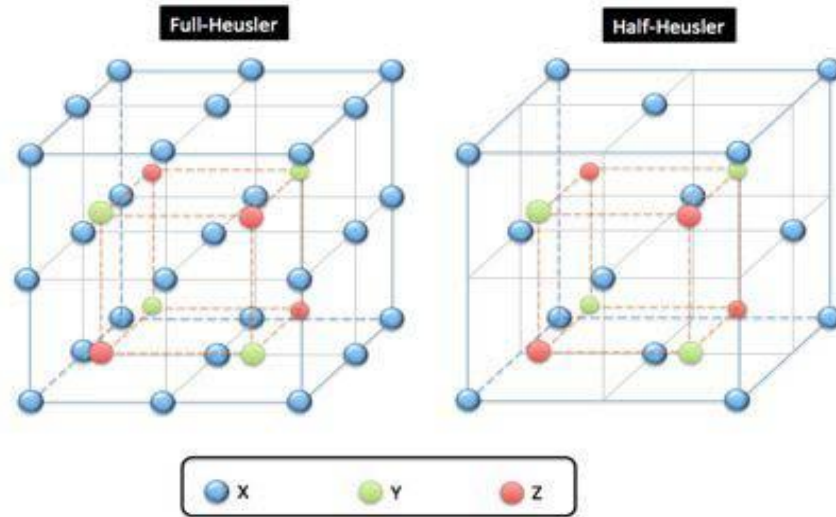


Figure 1.7 : Schémas représentatifs des mailles cubiques d'un Full-Heusler (gauche) Et d'un Half-Heusler (droite).

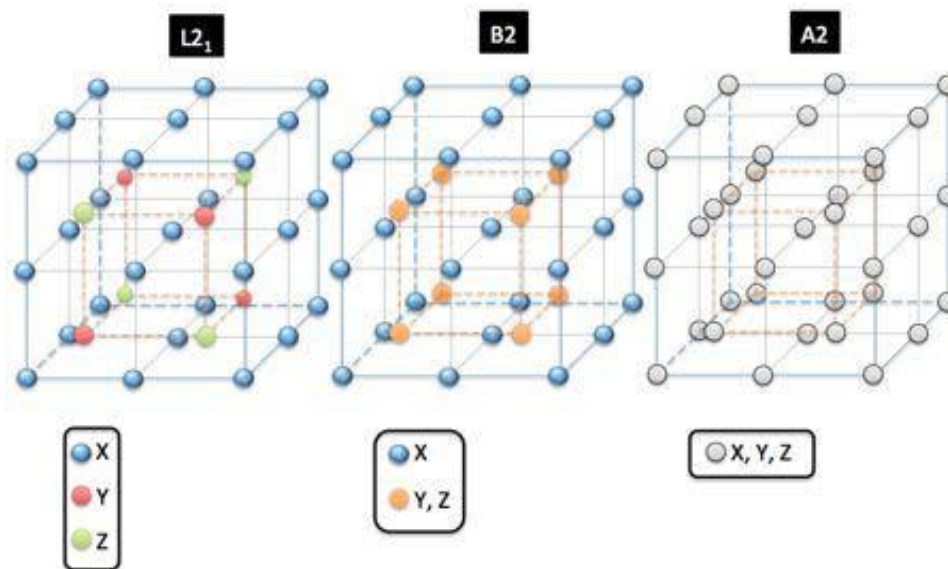


Figure 1.8: Schéma représentant les trois différentes phases cristallographiques dans Un alliage de type Full-Heusler. La phase $L2_1$ est à droite, la phase $B2$ est au centre et La phase $A2$

Chapitre II :
Formalisme
Théorique

Chapitre II : Formalisme théorique.

Dans ce chapitre, on propose de décrire la théorie sur laquelle repose le code WIEN2K utilisé tout au long de cette mémoire. On donne tout d'abord la méthode DFT et son principe de base et Résolution de l'équation de Schrödinger. Puis, on présente la méthode des ondes planes augmentés et la méthode des ondes planes augmentés linearisées. après, on présente les méthodes d'approximation Utilisées: l'approximation de la densité locale LDA et l'approximation du gradient généralisé GGA. Enfin, on présente une brève description du code WIEN2K.

II.1 La méthode DFT :

II.1.1 Introduction

Les méthodes de type *abinitio* sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation...

La résolution de l'équation de Schrödinger multi-particule étant très complexe, sa simplification en un système d'équations mono-particules est plus aisée à résoudre numériquement, notamment grâce à quelques approximations. Dans ce chapitre, les principales méthodes de résolution de ces équations seront brièvement exposées. Dans la suite, la méthode sur laquelle repose le code WIEN2K utilisé dans ce travail sera présentée.

II.1.2 Résolution de l'équation de Schrödinger : (approche Classique)

L'équation de Schrödinger d'un système donné, comporte trois termes fondamentaux propres au système : L'opérateur Hamiltonien H , l'énergie E , et la fonction d'onde ψ .

L'opérateur H représente les différentes contributions à l'énergie totale du système. Les formules sont exprimées en unités atomiques (u.a.).

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

Soit

$$H = T_{el} + T_{noy} + V_{el-noy} \quad (II.2)$$

L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle. La partie cinétique est composée de termes T_{el} pour les électrons et T_{noy} pour les noyaux. La contribution à l'énergie potentielle est attractive entre électrons et noyaux (V_{el-noy}), cette

interaction est stabilisante, alors que les autres contributions ($V_{noy-noy}$) et V_{el-el} sont déstabilisantes. La stabilité d'une structure découle de la combinaison de chacun de ces termes. Une modélisation simpliste est donnée sur la figure I.1a, le système étudié est un réseau carré constitué de $M=9$ noyaux (sphères noires) et de N électrons (filaments entrelacés) [9]. L'opérateur Hamiltonien dépend de $(N+M)$ particules en interaction. Une simplification du problème peut être faite en considérant la différence d'inertie entre les électrons et les noyaux.

II.1.3 L'approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer tient compte du fait que le mouvement des Particules légères (électrons) et lourdes (noyaux) est fort différent. 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 ($T_{noy}=0$) et l'énergie coulombienne ($V_{noy-noy}$) due à la répulsion entre noyaux Devient constante. L'équation de Schrödinger correspondante peut être écrite sous la forme [10-11]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right] \Psi_i = E_i \Psi_i(r) \quad (II.3)$$

Ce hamiltonien correspond à un système de N électrons en interaction dans le potentiel externe produit par les noyaux. Par un choix convenable de l'origine des énergies, l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient nulle. L'hamiltonien résultant peut être écrit comme:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (II.4)$$

Cependant, le problème électronique est un problème à N -corps; la fonction d'onde totale du système dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut pas être décomposée en contributions de particules isolées car ces dernières interagissent entre elles.

Le problème est impossible à résoudre, à moins de le réduire à un problème à une seule particule. Deux approximations possibles permettent de réduire le problème à N électrons sous une forme effective à un électron : l'approximation de Hartree-Fock et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory : DFT).

II.1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité :

La théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT pour '*DensityFunctionalTheory*', est l'une Des méthodes les plus largement utilisées dans les calculs *ab-initio* de la structure

d'atomes, De molécules, de cristaux et de surfaces. Une première approche a été proposée par *Thomas* et *Fermi* dans les années 1920 [12, 13]. Un pas important a été franchi dans l'étude de la structure électronique avec la formulation de cette théorie par *Hohenberg* et *Kohn* [14].

II.1.4.1/Principes de base :

Thomas et Fermi ont été les premiers à proposer un modèle basé sur l'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système. Mais ce modèle comportait quelques points faibles, car quantitativement il décrivait mal les propriétés des molécules et des solides. Environ quarante ans plus tard, d'autres pionniers comme *Slater*, *Hohenberg* et *Kohn* ont proposé une théorie exacte et plus élaborée. Ils ont formellement établi la densité électronique comme la quantité décrivant le système électronique, et ont établi la DFT comme étant la méthode qui détermine la densité de l'état fondamental. C'est une méthode qui a le double avantage de pouvoir traiter de nombreux types de problème et d'être suffisamment précise.

II.1.4.2/Les théorèmes de Kohn et Sham :

Les équations de *Kohn-Sham* publiées en 1965 [15], ont permis de faire de la DFT un outil pratique pour obtenir l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique. Leur formulation est basée sur l'idée suivante :

-Théorème 1 : Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$.

-Théorème 2 : L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique, $E=E[\rho]$, et le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho(r) = \rho_0(r)$ (principe variationnel). Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonction de cette densité électronique de l'état fondamental.

Une extension de ces propriétés à un système polarisé est faisable, à la condition que E

Devienne une fonctionnelle des deux états de spin : $E[\rho]=E[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$.

Sous cette forme, l'applicabilité et l'utilité de la DFT dépend de la forme de la fonctionnelle de densité $E[\rho]$, dont les deux théorèmes précédents ne donnent aucune indication.

Il est alors nécessaire de trouver des approximations suffisamment « exactes » permettant de traiter $E[\rho]$.

II.1.4.3/ Les équations de Kohn et Sham :

Les équations de Kohn-Sham publiées en 1965 [15], ont permis de faire de la DFT un outil pratique pour obtenir l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique. Leur formulation est basée sur l'idée suivante :

- Le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentées par des fonctions d'onde mono-particules $\Psi_i(\mathbf{r})$, telles que le gaz de particules fictives présente à l'état fondamental la même densité électronique, donc la même énergie $E[\rho]$ que le gaz électronique réel.

$$H_{KS}\Psi_i = [T_e(\mathbf{r}) + V_{eff}(\mathbf{r})]\Psi_i = \varepsilon_i\Psi_i \quad (II. 5)$$

Où : $T_e(\mathbf{r})$ est l'opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interaction et ε_i l'énergie de l'état $\Psi_i(\mathbf{r})$. Les particules fictives subissent un potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$, somme de trois potentiels :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (II. 6)$$

$V_H(\mathbf{r})$ Est le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombienne classique entre les particules de gaz électronique et $V_{XC}(\mathbf{r})$ est le potentiel d'échange-corrélation.

Ces deux termes s'expriment très simplement en fonction de la densité électronique :

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r' \quad (II. 7)$$

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (II. 8)$$

Les théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn* ainsi que le développement amenant aux équations Mono-particules de *Kohn* et *Sham* sont parfaitement rigoureux et sont obtenus sans avoir Recours à des approximations. Cependant, la fonctionnelle d'échange-corrélation $V_{XC}(\mathbf{r})$ Apparaissant dans les équations rend toute résolution exacte impossible, sa forme analytique Étant inconnue.

II.2 méthode les plus utilisée :

II.2.1 Pseudo-potentiels et ondes planes :

L'approche du pseudo-potentiel (PP) utilise une description quantique des interactions électroniques, dans le cadre de la DFT. Elle est basée sur un couplage d'ondes planes et de PP, via une technique de transformée de Fourier. Cette méthode est extrêmement précise, et raisonnablement rapide (faisant abstraction des électrons de coeur) pour la modélisation des matériaux. Dans les méthodes PP, les forces agissant sur les atomes au sein de la maille peuvent être calculées une fois que la description des interactions électroniques

est achevée. L'état fondamental du système est alors déterminé. Plusieurs codes ont été créés dans ce cadre, tels que CASTEP [16], SIESTA [17], ABINIT [18],...et le code VASP [19] utilisée dans ce travail.

II.2.1.1/La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

La méthode APW (Augmented Plane Wave) a été développée par Slater en 1937 [20]. Elle repose sur un principe où le potentiel est représenté sous une forme appelée «muffin-tin» Et où ce potentiel est sphériquement symétrique.

Dans cette méthode il faut prendre compte des considérations suivantes: près du noyau Atomique, le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, ils varient Fortement ; par contre entre les atomes (région interstitielle), le potentiel et la fonction d'onde Sont lisses. Dans ce cas, le cristal est considéré comme un ensemble de régions atomiques Sphériques séparées par des espaces vides et par suite différentes bases sont utilisées, une Fonction radiale, solution de l'équation radiale de Schrödinger à l'intérieur de la sphère de Rayon R_α et des ondes planes dans la région interstitielle, voir la figure I.1 :

$$\begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{g})\cdot\vec{r}} & r > R_\alpha \quad (i, e \in \mathbb{I}) \\ \sum_{l,m} A_{l,m}^\alpha U_l^\alpha(\vec{r}, E) Y_{l,m}(\vec{r}) & r < R_\alpha \quad (i, e \in \mathbb{I}) \end{cases} \quad (\text{II. 9})$$

- Ω est le volume de la cellule de base du réseau.

-les Y_{lm} sont les harmoniques sphériques.

- R_α le rayon de la sphère «Muffin-Tin».

- U_l^α est la solution de la partie radiale de l'équation de Schrödinger:

$$\left(-\frac{d}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(\vec{r}) - E_1 \right) r U_l^\alpha(\vec{r}, E) = 0 \quad (\text{II. 10})$$

$V_\alpha(r)$: représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère « Muffin-Tin» et $l E$ représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies selon cette équation sont orthogonales à tout état propre du Cœur [21]. Cette orthogonalité disparaît à la limite de la sphère comme on peut le remarquer à Partir de l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II. 11})$$

Dans laquelle U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en remarquant que :

- (i) les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.
- (ii) les fonctions radiales sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique lorsque E_l est égale à une valeur propre.

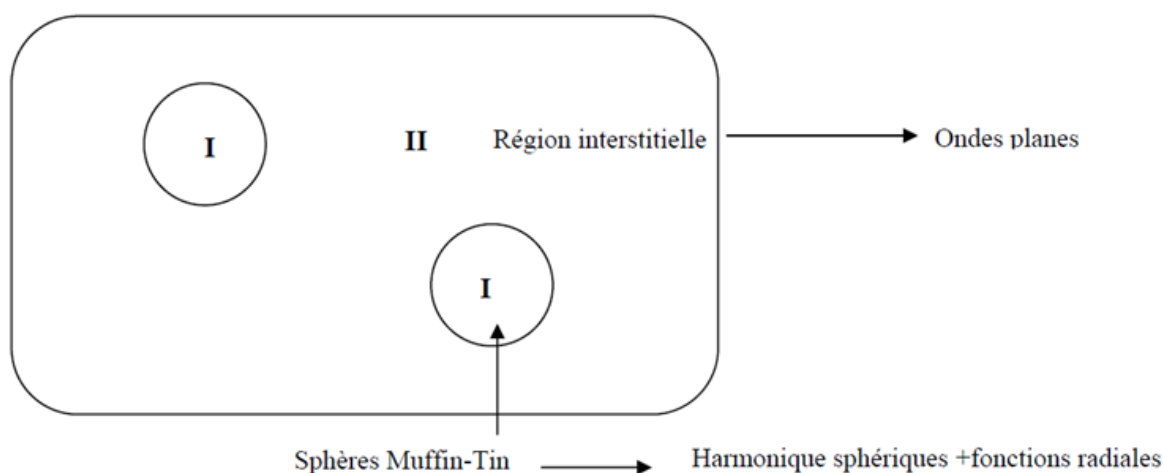


Figure II.1 : partition de l'espace selon la méthode APW (I : Zone « Muffin-Tin », II : zone interstitielle).

Il est toujours nécessaire que la fonction $\varphi(r, E)$ (I.25) soit continue sur les limites des sphères. Pour assurer cette condition, développons les ondes planes en harmoniques sphériques. Cette procédure conduit à la condition :

$$A_{lm}^\alpha = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_l^\alpha(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II. 12})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm}^α sont complètement déterminés par les coefficients C_G , les paramètres E_l qui constituent les coefficients variationnels dans cette méthode. Les fonctions individuelles, étiquetées par G , deviennent ainsi des ondes planes ajustées à des fonctions radiales dans les sphères « Muffin-Tin » et correspondent de ce fait à des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves). Ce formalisme fournit une description relativement satisfaisante pour un empilement compact de structure cubique faces centrées ou pour un hexagonal compact. Il reste raisonnable pour

Les systèmes cubiques centrés (*e.g.* structure CsCl) et les matériaux reliés à ce type structural. En revanche, ce modèle devient beaucoup moins fiable à mesure que la symétrie et la Coordination diminuent.

La méthode APW ainsi définie présente quelques difficultés:

1-La valeur de E doit être celle de la valeur propre de l'Hamiltonien associée à $\varphi(r)$. Mais la fonction $\varphi(r)$ est inconnue, il faut donc partir d'une valeur initiale supposée de E pour Obtenir la fonction d'onde et résoudre le problème par une série d'itérations.

2- $U_l(R)$ apparaît dans le dénominateur du coefficient A_{lm} , cependant, il y a des valeurs du Paramètre de l'énergie E_l pour lesquelles $U_l(r)$ s'annule aux limites de la sphère, causant Ainsi un décuplement des ondes planes et des fonctions radiales; c'est ce qu'on appelle le Problème de l'asymptote; les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes Apparaissent près de l'asymptote.

La méthode APW n'est plus utilisée actuellement car elle est remplacée par les méthodes Dérivées LAPW, LAPW+LO et APW+Lo, qui sont respectivement les méthodes:

- Ondes planes augmentées linéarisées (Linearized augmented plane waves) LAPW
- Ondes planes augmentées linéarisées plus orbite locale (Linearized augmented plane waves plus local orbitales) LAPW+LO
- Ondes planes augmentées plus orbitale local (Augmented plane waves plus local Orbitales) APW+Lo.

II.2.1.2/La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FPLAPW) :

La méthode LAPW fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de Structure de bandes des réseaux cristallins. Cette procédure reprend la partition de l'espace en Deux zones. L'amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à la méthode APW concerne le fait que les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques, $U_l(\vec{r}, E)Y_{lm}(\vec{r})$, et de leurs dérivées, $U_l(\vec{r}, E)Y_{lm}(\vec{r})$, par rapport à l'énergie.

Les fonctions $U_l(\vec{r}, E)$ sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $U_l(\vec{r}, E)Y_{lm}(\vec{r})$, doit satisfaire la condition suivante [22] :

$$\left(-\frac{d}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(\vec{r}) - E_1 \right) rU_l(\vec{r}) = rU_l(\vec{r}) \quad (\text{II. 13})$$

Dans un traitement non-relativiste, les fonctions radiales U_1 et U_2 assurent, à la surface de la

Sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées
Constituent les fonctions de base de la méthode LAPW :

$$\phi(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{g})\cdot\vec{r}} & r > R_\alpha \quad (i, e \in II) \\ \sum_{l,m} [A_{lm}^\alpha U_l(\vec{r}) + B_{lm}^\alpha \dot{U}_l(\vec{r})] Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \quad (i, e \in I) \end{cases} \quad (II.14)$$

Où : B_{lm}^α sont les coefficients correspondant à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les Coefficients A_{lm}^α . Les coefficients A_{lm}^α et B_{lm}^α sont déterminés de sorte que chaque fonction de Base et sa dérivée soient continues au niveau du passage sphères Muffin-Tin / région Interstitielle.

Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles Comme dans la méthode APW. En effet, si l E diffère un peu de l'énergie de bande E une Combinaison linéaire de U_l et \dot{U}_l reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW Constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction $U_l(r)$ peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (II.15)$$

Où : $O((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La précision dans la méthode LAPW est contrôlée par deux paramètres: R_α^{min} K_{max} et I_{max}

R_α^{min} : Représente le plus petit rayon des sphères Muffin-tin.

K_{max} : La coupure des ondes planes dans la région interstitielle.

I_{max} : La coupure du moment angulaire dans les sphères Muffin-tin.

Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces coupures, tels que $R_\alpha^{min} K_{max} = I_{max}$. En pratique I_{max} est fixé à 10 et $R_\alpha^{min} K_{max}$ est compris entre 7-10.

II.2.2 L'approximation de la densité locale :

Dans un seul cas modèle, celui du gaz uniforme d'électrons (correspondant assez bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal), on connaît les expressions exactes ou avec une excellente approximation des termes d'échange et de corrélation respectivement. Dans cette approximation LDA (*Local Density Approximation*), la densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange-corrélation est de la forme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) dv \quad (II.16)$$

Son extension aux systèmes sans contrainte de spin (*unrestricted*) prend le nom de LSD

(*Local Spin Density*). La fonctionnelle d'échange-corrélation distingue les densités α et β .
Sous la forme [23] :

$$E_{XC}^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})) dv \quad (\text{II. 17})$$

II.2.3 Approximation du gradient généralisé (GGA) et fonctionnelles hybrides :

Pour pallier les défauts des méthodes LDA et LSD, l'approximation du gradient généralisé considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient, de la forme générale :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) dv \quad (\text{II. 18})$$

La partie d'échange est en général la fonctionnelle de Becke (B), la partie de corrélation celle de Lee, Yang et Parr (LYP) ou celle de Perdew-Wang (PW) avec les variantes 86 et 91, d'où finalement les mots-clés BLYP, BPW86 et BPW91.

Enfin, il s'est avéré que dans les méthodes LDA, il y avait du bon à prendre, que d'autre part, Comme on l'a vu, la méthode HF traitait correctement l'énergie d'échange, d'où des méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique de ces énergies avec l'énergie GGA. La plus répandue est la méthode de « Becke à trois paramètres » (B3) ; ainsi, la fonctionnelle B3LYP utilise la fonctionnelle LYP pour la partie GGA. Les paramètres ont été ajustés pour reproduire les valeurs des énergies d'atomisation. La partie GGA peut être également les fonctionnelles PW91 et PW86. [23]

II.3 Le code WIEN2K :

Tous les calculs dans cette thèse sont effectués avec le code WIEN2K [24]. Le code WIEN2K consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. L'usage des différents programmes est illustré dans la figure (II.2). L'initialisation Consiste à exécuter des programmes auxiliaires qui génèrent :

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

SGROUP : détermine le groupe d'espace de la structure définie dans le fichier case.struct.

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

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

KGEN : il génère une maille k dans la zone de Brouillin.

DSTART : il génère une densité de départ pour le cycle SCF (Self Consistent Field), par la Superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle auto cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence Soit atteint. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : génère le potentiel pour la densité.

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

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

LCORE : calcule les états du cœur et les densités.

MIXER : mélange les densités d'entrée et de sortie.

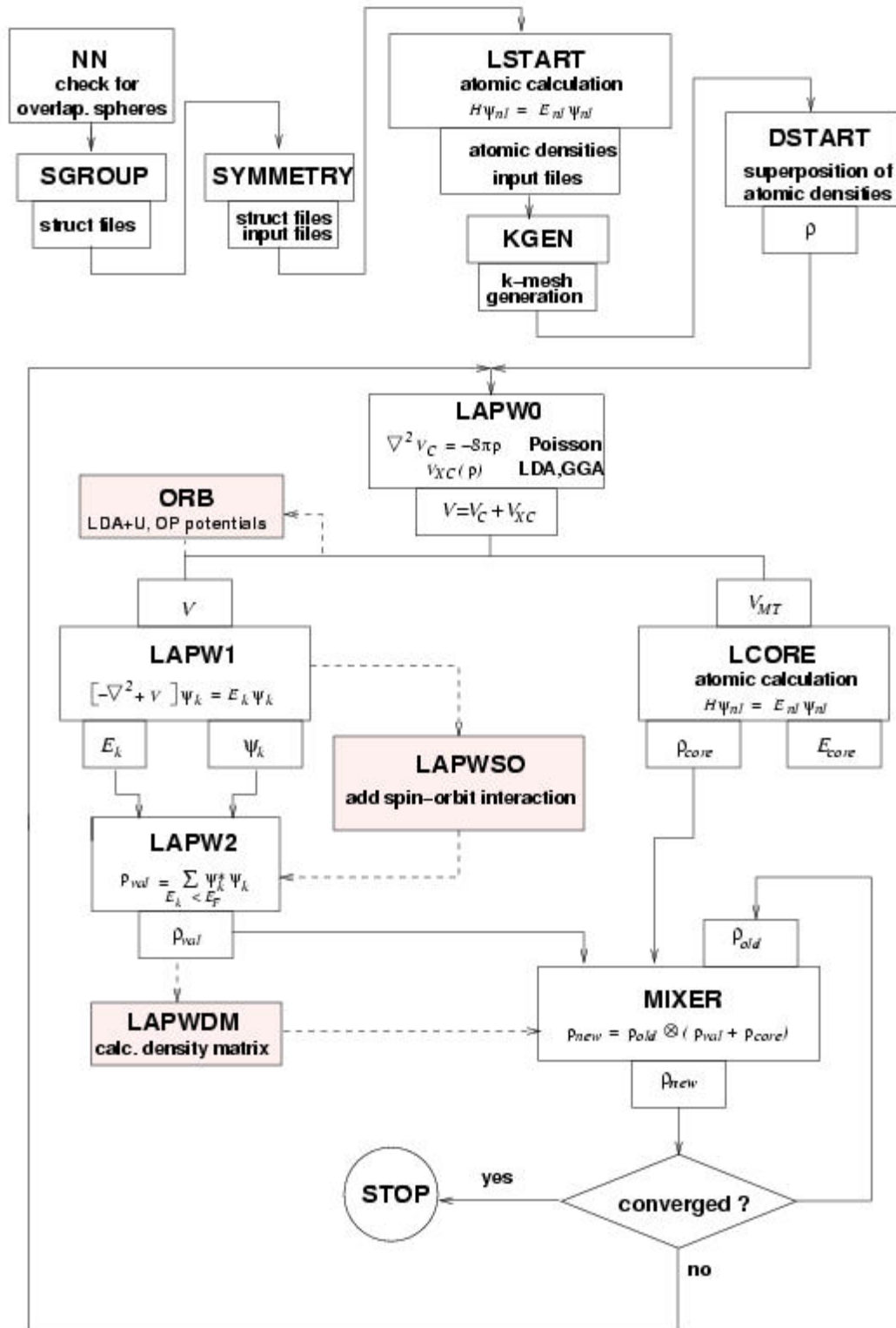


Figure II.2: Structure du programme WIEN2k

Chapitre III :
Résultats et discussion

CHAPITRE III : Résultats Et Discussion

III.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de calcul de la stabilité structurale et des propriétés électroniques des composés Rh_2XGe ($X=Mn, Ni$). Par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FPLAPW. Et l'approximation de la GGA [25] associée à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [26-27].

III.2 Détails et techniques :

Les propriétés physiques sont calculées par une méthode *ab initio* basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé de Perdew et Al[28].

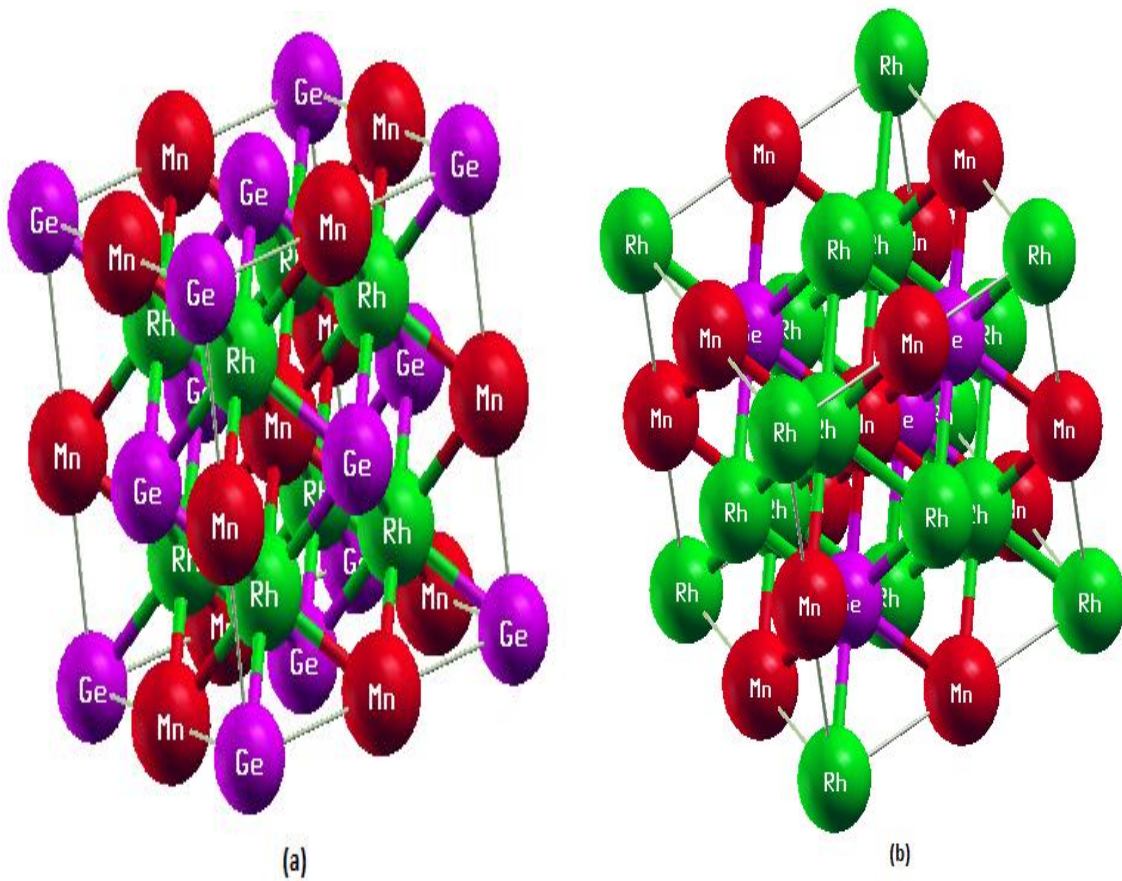
Les fonctions de base, les densités d'électrons et le potentiel sont calculés avec la géométrie du champ self consistent. Ces quantités sont développées en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire, dans les sphères atomiques avec un développement du potentiel en harmonique sphérique $l_{max}=4$, et le développement des fonction d'onde des états de valence $l_{max}=10$. Les résultats sont obtenus avec des Critères de convergence sur l'énergie de l'ordre de 0.0001 et sur la charge de l'ordre de 0.0001. Les intégrales sur la zone de Brillouin ont été effectuées en prenant jusqu'à 104 points spéciaux de maillage k à l'intérieure de la zone irréductible de Brillouin (*IZB*) et qui correspondant à une maille K ($14*14*14$) pour les deux phases cubiques ($X, L2_1$), et de 240 points speciaux pour la phase tetragonale. Les rayons muffin-tin R_{MT} choisis sont : 2.25 u.a pour les atomes Rh, Mn, Ni , Cu= 2.25 et pour Ge= 2.15 u.a dans les deux phases cubiques ($C1_v, L2_1$). Pour l'autre phase non cubique nous avons employé la valeur 2.4 u.a pour les atomes Rh, Mn, Ni, Cu et pour l'atome de Ge= 2.25 u.a.

Comme nous l'avons évoqué auparavant, les alliages d'Heusler X_2YZ peuvent se cristalliser suivant deux phases cubiques distinctes:

1/La phase $L2_1$ de type $AlCu_2Mn_2$: (groupe d'espace numéro 225, Fm-3m) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type zinc blende par un remplissage des sites octaédriques. Les positions occupées sont Rh : 8c (1/4, 1/4, 1/4), Rh : 8c (1/4, 1/4, 1/4), Mn, Ni : 4b (1/2, 1/2, 1/2) et Ge : 4a (0, 0, 0)

2/La phase X de type CuHg_2Ti : (groupe d'espace numéro 216, $F4-3m$) qui peut être dérivée de la structure rocksalt. Les positions occupées sont Rh : 4a (0, 0, 0), Rh : 4c ($1/4, 1/4, 1/4$) Mn, Ni : 4b ($1/2, 1/2, 1/2$), et Ge: 4d ($3/4, 3/4, 3/4$).

Dans ce travail, nous avons proposé la phase tétragonale D022 (groupe d'espace numéro 139, $I4/mmm$). Les positions atomiques de Wyckoff sont Ge : 2a (0, 0, 0), Mn, Ni : 2b (0, 0, $1/2$), et Rh : 4d (0, $1/2, 1/4$)



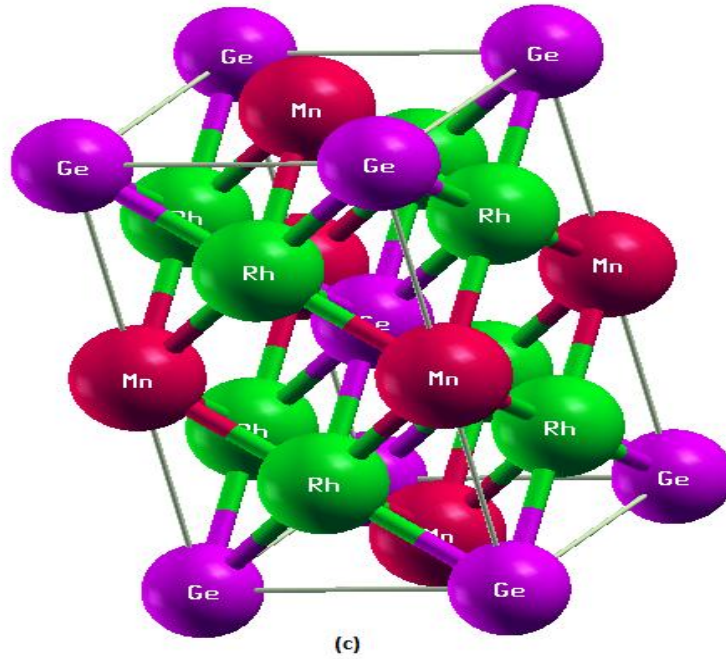


Figure III.1: La maille conventionnelle du Rh_2MnGe : (a) la phase cubique $L2_1$ de type AlCu_2Mn , (b) la phase cubique X de type CuHg_2Ti , (b) la phase tétragonale $D0_{22}$.

III.3 Propriétés structurales :

Notre but initial dans cette partie est de trouver la structure et la phase magnétique la plus stable, moyennant le calcul de l'énergie totale et de confirmé les propriétés magnétique pour chaque composé de type Heusler.

III.3.1 Energies totales et paramètres de maille:

Pour déterminer le paramètre de maille d'équilibre et trouver comment l'énergie totale varie en fonction de ce paramètre, nous avons effectué des optimisations structurales sur les alliages Rh_2MnGe et Rh_2NiGe pour deux états à la fois, l'état non magnétique (NM) et l'état magnétique (FM).

L'optimisation structurale s'effectue en minimisant l'énergie totale en fonction du volume V . Le cycle d'optimisation est reproduit jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Le module de compression à l'équilibre est évalué en ajustant la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue en fin de cycle à l'équation de Murnaghan [39] donnée :

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

Où : B désigne le module d'incompressibilité.

$$B = B_0 = \left(V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V_0} \quad (\text{III.2})$$

$$B' \text{ désigne la dérivée du module d'incompressibilité. } B' = \frac{\partial B}{\partial p} \quad (\text{III.3})$$

V_0 est le volume de l'état fondamental correspondant au paramètre de maille

E_0 Représente l'énergie correspondant au volume V_0 .

Le but de cette optimisation : est la recherche du paramètre de maille à l'état d'équilibre (à 0 K). On fait un calcul SCF en prenant le Rmt.Kmax et le nombre de points k. Ensuite, on optimise le volume d'équilibre par la courbe qui donne l'énergie total en fonction de volume. Selon l'équation de Murnaghan. Ce paramètre de maille (correspondront à l'état d'équilibre) est utilisé dans le calcul SCF pour déterminer les propriétés électroniques.

Pour chaque alliage nous avons fait une optimisation de l'état d'équilibre, sachant que les structures les plus stables sont celles qui possèdent une énergie totale la plus basse. Les courbes d'optimisation sont reportées sur la figure III.2 et III.3 :

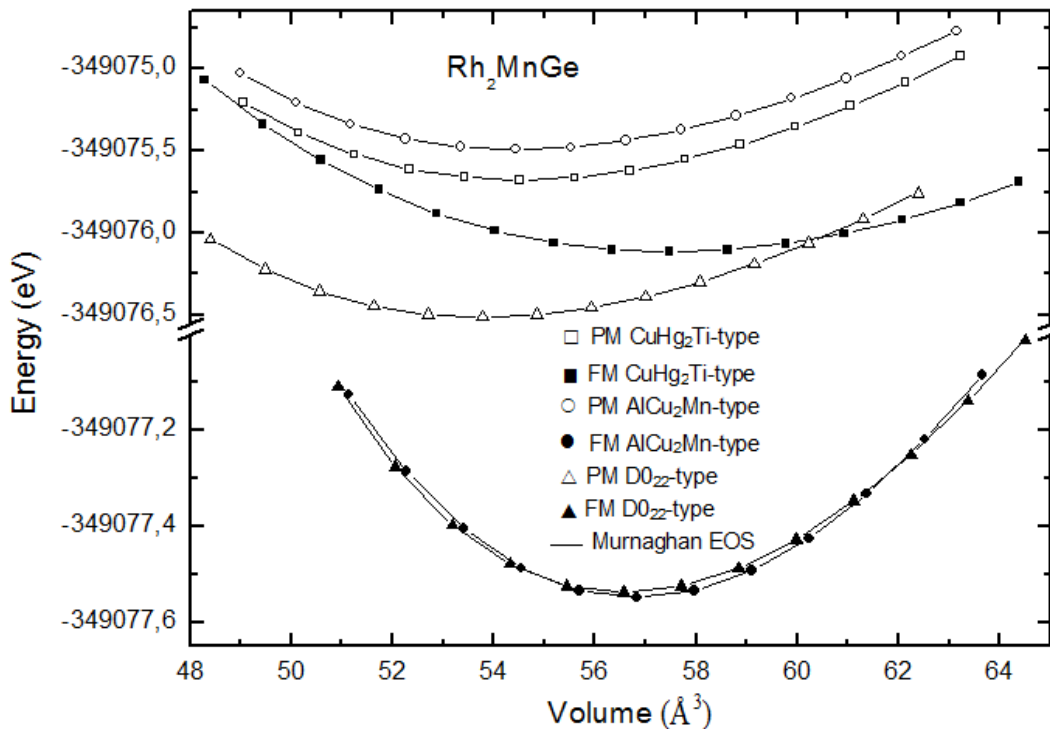


Figure III.2 : Variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume de composé Rh₂MnGe

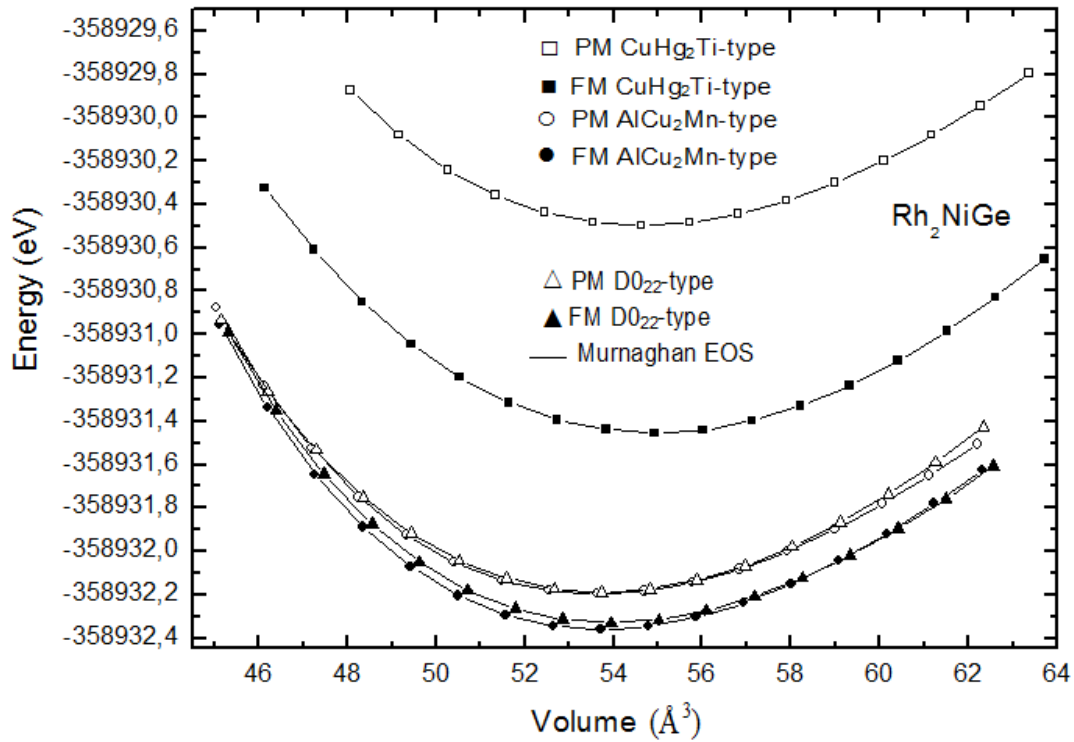


Figure III.3 : Variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume de composé Rh_2NiGe .

Pour chaque courbe nous remarquons que l'énergie présente un minimum pour un paramètre de maille donné ce dernier correspond au paramètre de maille optimisé à la température $T=0K$. Alors d'après les figures III.2 et III.3, on observe que le Rh_2MnGe et le Rh_2NiGe sont des matériaux ferromagnétiques qui se cristallise dans la phase $L2_1$. Les figures III.2 et III.3 montre que l'énergie totale de la structure $L2_1$ de l'alliage (Rh_2MnGe, Rh_2NiGe) dans son état magnétique est toujours inférieure à celle de l'état non magnétique, ce qui montre que les deux alliages sont magnétiques.

Les valeurs de paramètre de maille à l'équilibre, le module d'incompressibilité (B), sa dérivée et l'énergie de cohésion pour les deux matériaux (Rh_2MnGe et Rh_2NiGe) sont regroupés dans le tableau suivant :

| Rh ₂ XGe | a (Å) | B ₀ (GPa) | B' | E _{Cohes} (eV/cell) |
|----------------------|-------|----------------------|------|------------------------------|
| Rh ₂ MnGe | 6.102 | 208.89 | 2.71 | -19.87 |
| Rh ₂ NiGe | 5.989 | 227.86 | 4.97 | -21.34 |

Tableau III.1 : paramètre de maille a(Å), module d'incompressibilité B(GPa), et sa dérivée B' ainsi que l'énergie de cohésion (eV /Cell) des Heuslers Rh₂MnGe, Rh₂NiGe.

III.4 Propriétés électroniques :

L'importance de cette partie réside dans le fait qu'elle nous permet d'analyser et de comprendre la nature de l'énergie de liaison, énergie de gap, distribution de charges....etc.

III.4.1 Structures de bandes :

La description la plus significative des surfaces d'énergie offertes aux électrons s'effectue dans l'espace réciproque ou espace des vecteurs d'onde k . On simplifie généralement cette description en considérant les variations de l'énergie E en fonction de k selon les directions de plus haute symétrie de cet espace. Dans ces directions, et en se limitant à la première zone de Brillouin.

Les bandes de conduction et de valence sont multiples, mais les propriétés de transport électronique dépendent principalement de la structure de la bande de conduction la plus basse (BC) et de celle de la bande de valence la plus élevée (BV).

En utilisant la méthode FP-LAPW, on a calculé les structures des bandes électroniques de nos deux composés (Rh₂MnGe et Rh₂NiGe) suivant les directions de haute symétrie. Les résultats sont présentés sur les figures III.4 :

D'après les figures III.4, On remarque que La topologie des structures de bandes différent pour les deux composés par rapport au spin Up et spin Down, ce qui montre leurs caractères magnétiques.

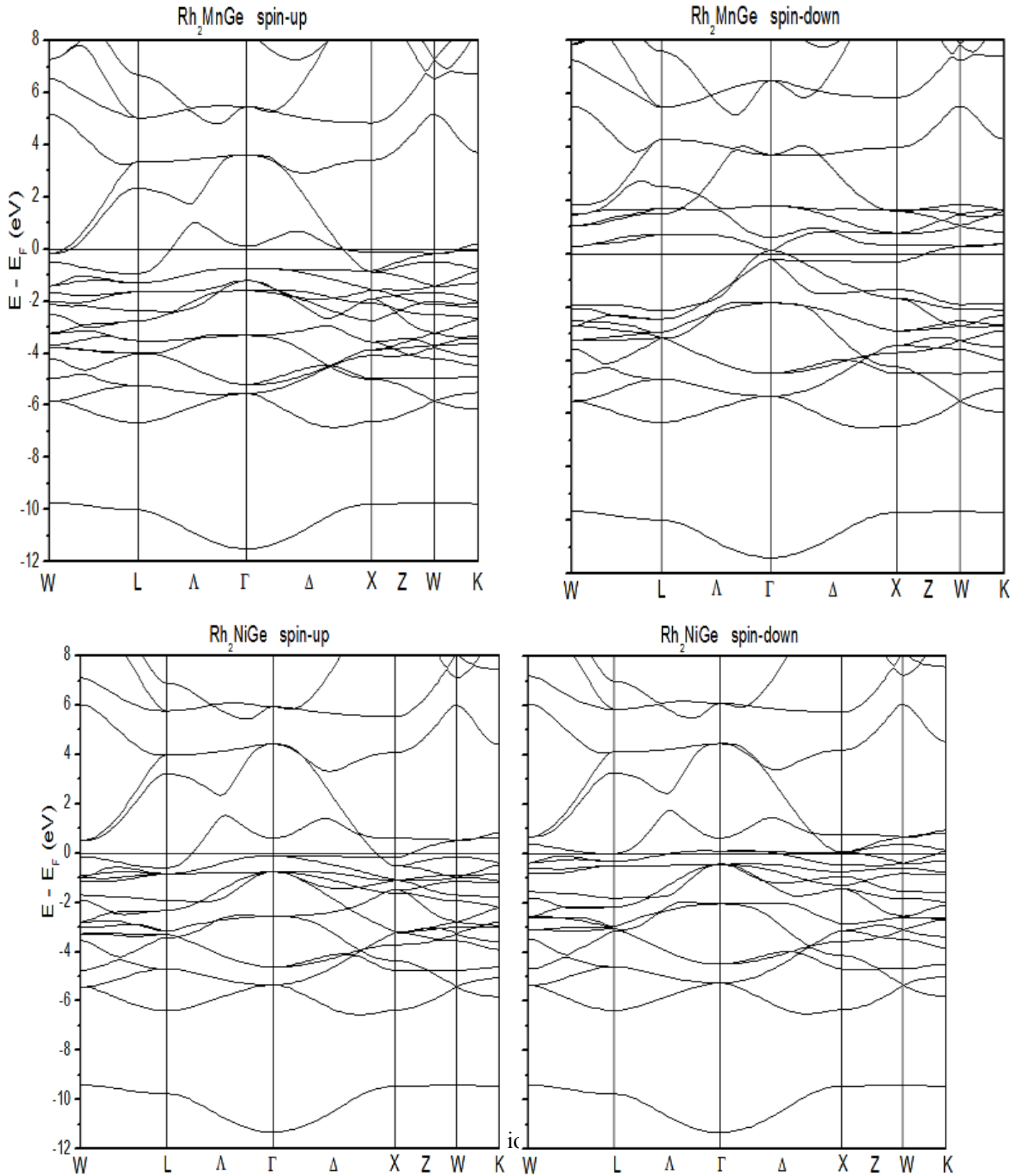


Figure III.4 : Variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume des composés

Rh_2MnGe et Rh_2NiGe .

Les deux composés se caractérisent par un chevauchement des bandes de valence et de conduction. La remarque la plus importante est la présence d'états électroniques au niveau de Fermi dans la structure de bandes des électrons à spin-up et celle des électrons à spin-down. Ce qui signifie que les matériaux sont à caractères métalliques pour les deux orientations de spin.

Juste pour comparaison nous avons pris une structure de bande d'un matériau paramagnétique en utilisant le Rh_2CuGe cet alliage d'heusler possède une topologie de structure de bande similaire pour le comportement de spin (Up et Down) (figure III.5).

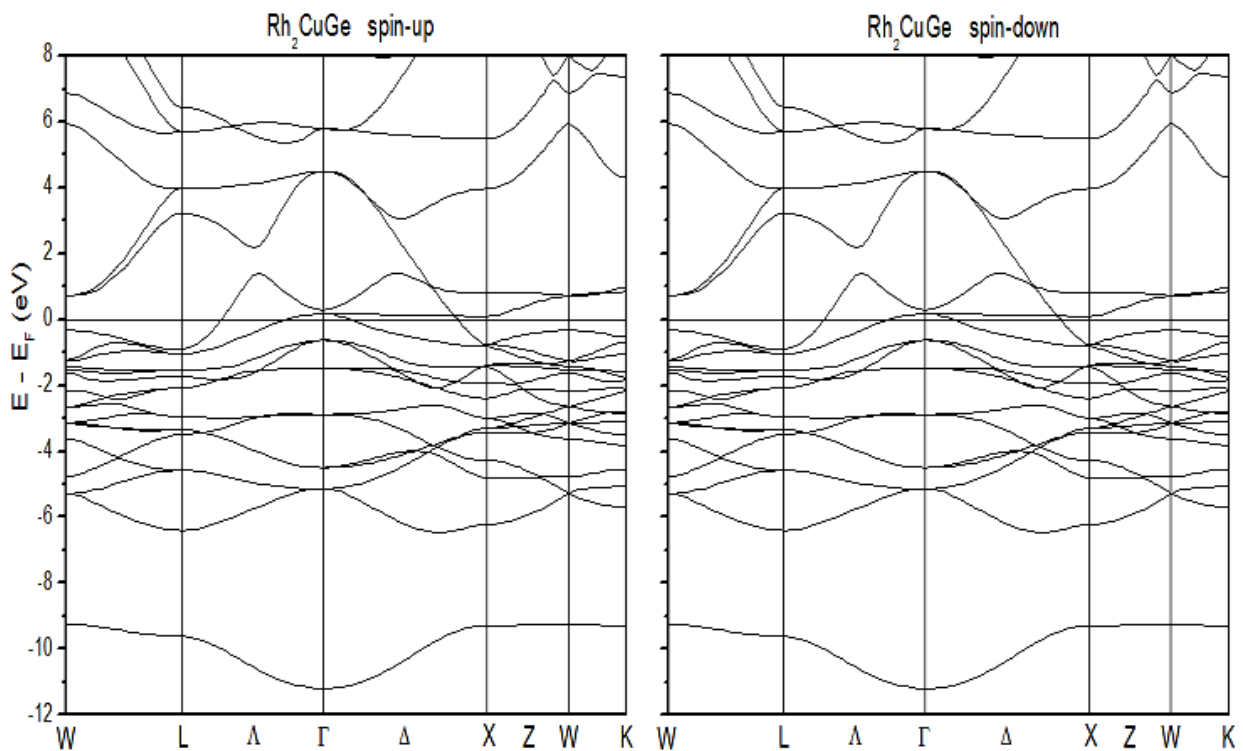


Figure III.5 : Structure de bandes pour Rh_2CuGe pour le Spin Up et le Spin Down

III.4.2 Densité d'états électroniques :

En physique du solide, la densité d'états électroniques, en anglais Density of States ou DOS, quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré.

Cette quantité est d'une grande utilité en physique expérimentale puisque directement mesurable, contrairement à la fonction d'onde qui elle n'est pas mesurable ou calculable pour des structures de grosse taille.

Pour connaître la nature de la structure de bandes électroniques, nous avons également calculé les densités d'états totales et partielles. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau et par conséquent le transfert de charge entre les orbitales et les atomes. Les résultats des calculs sont présentés dans la figure III.6 et la figure III.7:

On remarque qu'il ressort clairement que la densité d'état partielle et totale reflète le type de conduction pour les deux composés métallique.

D'après les figures III.6 et III.7, il est clair aussi que Rh_2MnGe et Rh_2NiGe ont un caractère magnétique très prononcé ; ceci est visible grâce à l'antisymétrie des états de spins majoritaires et minoritaires.

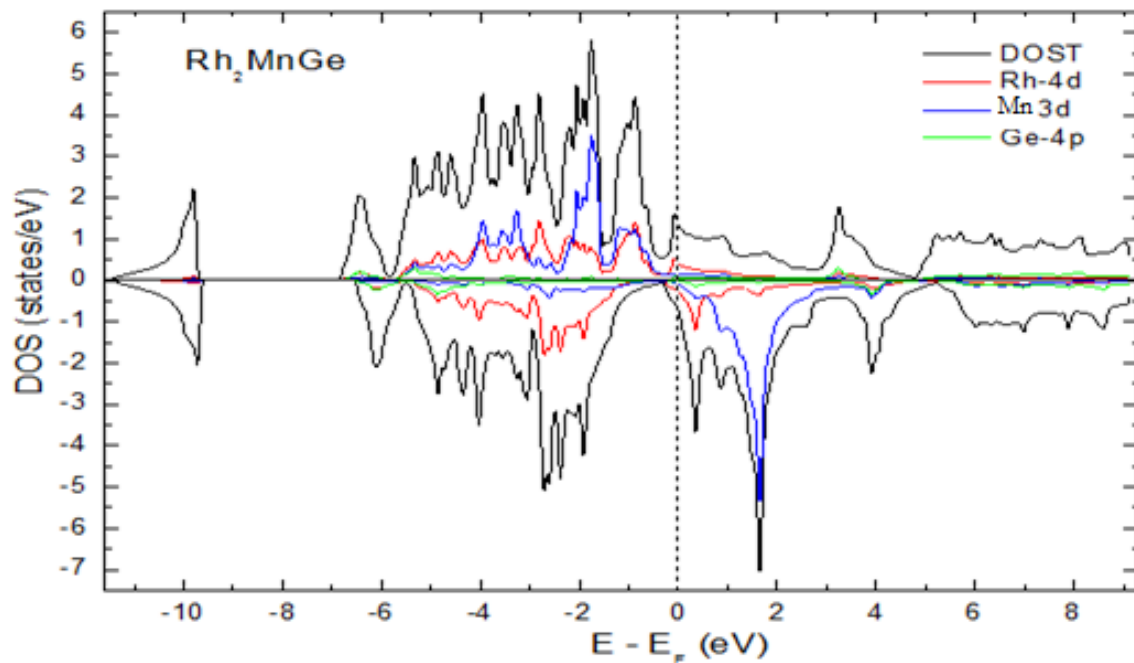


Figure III.6: Densité d'états totale et partielle des composés Rh_2MnGe pour les Spins majoritaires et minoritaires

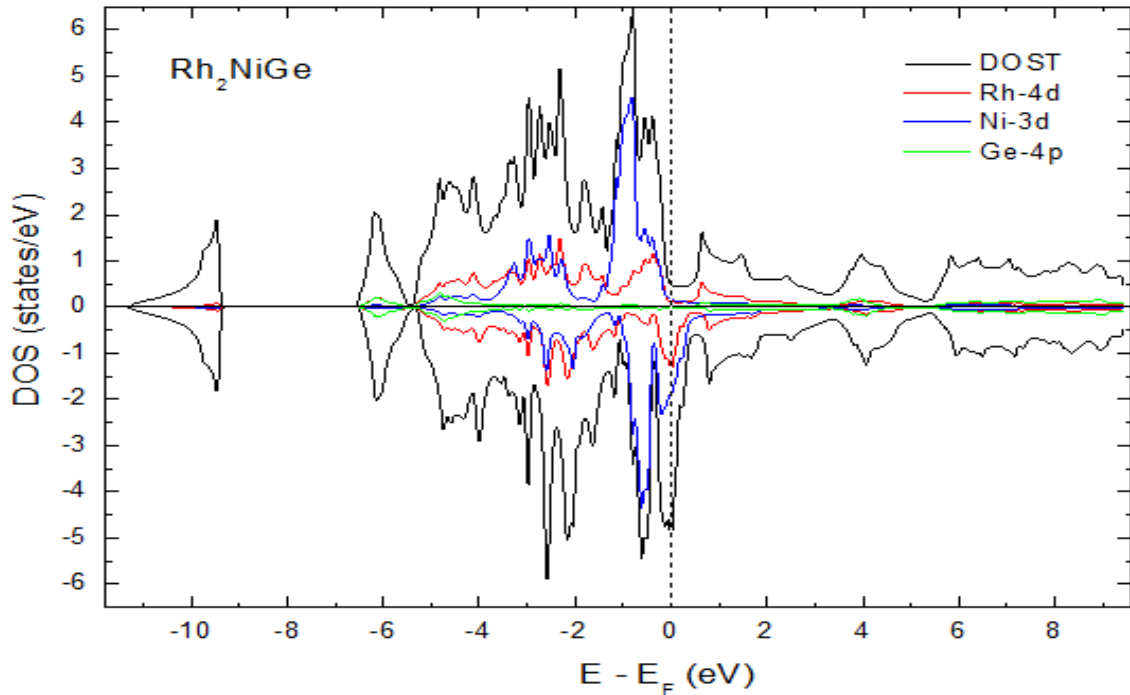


Figure III.7: Densité d'états totale et partielle des composés Rh_2NiGe pour les Spins majoritaires et minoritaires.

Les courbes de la figure III.6 et la figure III.7, donnent la densité d'état pour les alliages d'Heusler Rh_2MnGe et Rh_2NiGe . En remarque que la répartition des bandes se fait sur trois groupes pour les deux composés, deux étant occupés et le troisième inoccupé.

pour le Rh_2MnGe : il existe une bande étalée entre (-11.5 et -9.6eV) due à l'état 4d du rhodium, une bande étalée entre (-07.2 et 0eV) due majoritairement à la contribution de l'orbitale 3d de l'atome Mn avec une faible contribution de l'état 4d du rhodium et très faible contribution de l'état 4p du germanium, une bande étalée entre (0 et 5eV) due à la contribution de l'orbitale 3d de l'atome Mn au spin minoritaire avec une faible contribution de l'état 4d du rhodium.

Pour le Rh_2NiGe : premier bande étalée entre (-11.5 et -9.6eV) due toujours à l'état 4d du rhodium, et le deuxième bande étalée entre (-07.2 et 0eV) due majoritairement à la contribution de l'orbitale 3d de l'atome Ni avec une faible contribution de l'état 4d du rhodium et 4p du germanium, et pour le dernier bande étalée entre (0 et 5eV) due à l'état 4p du germanium.

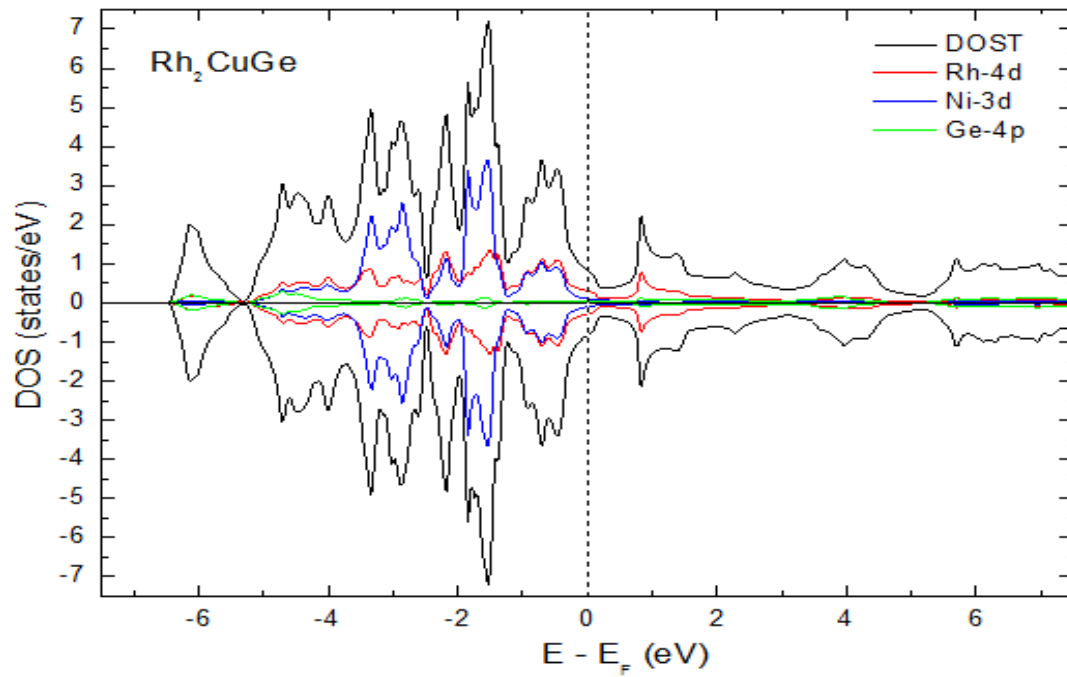


Figure III.8: Densité d'états totale et partielle du composé Rh_2CuGe pour le Spin Up et le Spin Down.

Toujours à titre de comparaison avec le Rh_2CuGe , nous remarquons une parfaite symétrie pour les états de spin.

Conclusion Générale :

Ce travail a été conçu dans le but de d'étudier les propriétés physiques des nouveaux matériaux innovants appelés les alliages d'Heusler X_2YZ (Rh_2MnGe , Rh_2NiGe).

A cet effet, nous avons utilisé une méthode ab-initio dite des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité. La FP-LAPW, est l'une des méthodes les plus puissantes, elle est exacte, autant qu'elle utilise un potentiel total et des fonctions d'onde réelles, rapide, et prometteuse. Notre étude a permis de fournir une description détaillée des propriétés structurales et électroniques, telles que : l'optimisation structurales, la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle.

Les principaux résultats sont résumés comme suit :

- (i) Nous avons déduit que tous les composés sont magnétiques
- (ii) La structure de bandes de nos matériaux, prédit que les deux matériaux sont à caractères métalliques pour les deux orientations de spin.
- (iii) L'analyse de la densité d'états donne une explication détaillée de la contribution des caractères atomiques des différentes orbitales dans les bandes d'énergie.
- (iv) L'origine du magnétisme dans nos alliages d'Heusler provient principalement des métaux de transition Mn et Ni.

Au niveau des perspectives de notre étude, il pourrait être intéressant de poursuivre des investigations sur les points suivants :

- Utiliser d'autres méthodes comme la LMTO, PPPW, afin de confirmer certains de nos résultats tels que la stabilité de la phase L_{21} .
- Prédire l'évolution des propriétés structurales et électroniques en fonction de la température
- Réaliser des travaux expérimentaux sur l'élaboration et la caractérisation de ces matériaux.

Référence:

- [1] S. Fuji, M. Okada, S. Ishida and S. Asano, J. Phys. Soc. Jpn 77 (2008) 74702.Magn. Mater. 320 (2008) 421.
- [2] H. Z. Luo, H. W. Zhang, Z. Y. Zhu, L. Ma, S. F. Xu, G. H. Wu, X. X. Zhu, C. B. Jiang and H. B. Xu, J. Appl. Phys. 103 (2008) 083908.
- [3] W. E. Pickett and J. S. Moodera, Physics Today 54 (2001) 39.
- [4] Hanife TUZCUOGLU, Docteur de l'université PARIS NORD-PARIS X III, 26 novembre 2014.
- [5] D.C. Jiles. Introduction to magnetism and magnetic materials. Chapman and Hall, 1998.
- [6] K. Endo, T. Ohoyama, and R. Kimura. On the magnetic moment of Mn in aluminum Heusler alloy. Journal of the Physical Society of Japan, 19:1494–1495,1964.
- [7] Bradley A.J. et Rogers J.W., « The Crystal Structure of the Heusler Alloys », Proc. Roy. Soc., vol. A144,n° 852,1934,p. 340–359(DOI [10.1098/rspa.1934.0053](https://doi.org/10.1098/rspa.1934.0053),
Bibcode [1934RSPSA.144..340B](https://ui.adsabs.org/abs/1934RSPSA.144..340B))
- [8] T. Graf, C. Falser, and S. S. P. Parkin, Prog. Solid State Chem. 39, 1 (2011).
- [9] - P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (London), 123, 714 (1929)
- [10] P. KIREEV La physique des semi-conducteurs Edition MIR MOSCOU 1975.
- [11] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (LAPW-methods: a step-by-step introduction (Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium), 2002, ISBN 90-807215-1-4 (to be found at http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks).
- [12] L. H. Thomas, The calculation of atomic field,Proc. Camb. Phil. Soc. 23 (1927) 542.
- [13] E. Fermi, Z. Physic 48 (1928) 73.
- [14] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogenous Electron Gas, Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- [15] W. Kohn, L.J. Sham, Self -Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [16] [Http: //www.castep.org](http://www.castep.org)
- [17] [Http: //www.icmab.es/siesta/](http://www.icmab.es/siesta/)
- [18] [Http: //www.abinit.org](http://www.abinit.org)
- [19] [Http: //cms.mpi.univie.ac.at/vasp/](http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/)

- G. Kresse, J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169.
- G. Kresse, J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. 6 (1996) 15.
- G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. B 59 (1999) 1758
- [20] J.C.Slater, Phys. Rev 51, 846 (1937)
- [21] O.K.Anderson, Phys. Rev. B 12, 3060(1975).
- [22] D. Singh, L. NORDSTRÖM Planewaves, pseudopotentials and the LAPW-method, Springer (2006), ISBN 0-387-29684-0. 2eme Edition.
- [23] P. Chaquin (LCT-UPMC) Pratique de la Chimie Théorique
- [24] P.Blaho, K.Schwarz, G.K.H.Madsen, D.Kvasnicka, and J.Luitz, Wien2k, an Augmented Plane Wave Program for calculating Crystal Properties (Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001).
- [25] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. Buschow, Phys. Rev. Lett. 50, 2024 _1983_.
- [26] H. Akinaga, T. Manago, and M. Shirai, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 39, L1118 _2000_.
- [27] J. H. Zhao, F. Matsukura, K. Takamura, E. Abe, D. Chiba, and H. Ohno, Appl. Phys. Lett. 79, 2776 _2001_.
- [28] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B45, 13244 (1996).