



**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'Etudes

Pour obtenir le diplôme de Master en Physique

Option : Modélisation et Caractérisation des Matériaux

Présenté par :

Mlle. BENTAIFOUR Djaouher

Sujet :

**Étude des propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage Heusler
quaternaire $\text{NiCoMnGe}_x\text{Sn}_{1-x}$.**

Soutenu le : 25/05/2017

Devant le jury composé de :

Mlle. F. Zahira MEGHOUFEL	MCB	Université de Mostaganem	Président
M. Souheil BELBACHIR	MAA	Université de Mostaganem	Examineur
M. Hamza ABBASSA	MAB	Université de Mostaganem	Encadreur

Année Universitaire: 2016/2017



**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR 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'Etudes

Pour obtenir le diplôme de Master en Physique

Option : Modélisation et Caractérisation des Matériaux

Présenté par :

Mlle. BENTAIFOUR Djaouher

Sujet :

**Étude des propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage Heusler
quaternaire $\text{NiCoMnGe}_x\text{Sn}_{1-x}$.**

Soutenu le : 25/05/2017

Devant le jury composé de :

Mlle. F. Zahira MEGHOUFEL	MCB	Université de Mostaganem	Président
M. Souheil BELBACHIR	MAA	Université de Mostaganem	Examineur
M. Hamza ABBASSA	MAB	Université de Mostaganem	Encadreur

Année Universitaire: 2016/2017

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

- ✓ A mes plus chers parents,*
- ✓ A mes chères sœurs et mes chers frères,*
- ✓ A mes chères amies,*
- ✓ Et à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.*

Remerciement

Je remercie en premier lieu Dieu le tout puissant de m'avoir donné la force, le courage et la volonté d'accomplir ce travail.

*J'exprime ma gratitude remerciement à mon encadreur Monsieur **Hamza ABBASSA** maître assistant à l'université de Mostaganem, de m'avoir encadré et pour ces conseils qui m'ont été d'une grande utilité et d'une clairvoyance inouïe dans la rédaction de ce mémoire.*

*Je remercie sincèrement Mademoiselle **F. Zahira MEGHOUFEL**, maître de conférences à l'université de Mostaganem pour d'avoir accepté de présider le jury.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur **Souheil BELBACHIR**, maître assistant à l'université de Mostaganem d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*J'adresse mes vifs remerciements à ma famille notamment mon frère **Mohamed** pour ses conseils et ses encouragements sans fins.*

J'exprime enfin mes vifs remerciements à tous mes aimées.

Nomenclature :

Abréviations les plus couramment utilisées :

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

Liste des figures :

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
I.1	Diamagnétisme.	04
I.2	Paramagnétisme.	05
I.3	Antiferromagnétisme.	06
I.4	Ferrimagnétisme.	07
I.5	Processus d'aimantation dans un matériau ferromagnétique.	08
I.6	Ferromagnétisme.	08
I.7	Tableau périodique des éléments.	09
I.8	Structure de demi-Heusler (<i>Half-Heusler</i>).	10
I.9	Les deux structures d'Heusler (<i>Full-Heusler</i>) : a) régulière ; b) inverse.	11
I.10	Les différents types de désordre.	12
I.11	Structure d'Heusler quaternaire.	13
I.12	Illustration schématique de la densité des états.	14
I.13	Les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction géante magnétique.	16
I.14	Les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction géante magnétique.	17
II	Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.	29
III.1	Les trois types des structures possibles pour les alliages NiCoMnSn et NiCoMnGe.	36
III.2	Les cinq structures des alliages NiCoMnGe _x Sn _{1-x} .	37
III.3	Les énergies totales calculées pour les alliages CoMnNiGe _x Sn _{1-x} (x=0, 0.25, 0.50, 0.75 et 1) en fonction des volumes pour les états (PM) et (FM)	38
III.4	Le paramètre de maille en fonction de la concentration x.	40
III.5	L'énergie de cohésion en fonction de la concentration x.	41
III.6.a	Les densités d'états totales et partielles de composé NiCoMnSn.	42
III.6.b	Les densités d'états totales et partielles de composé NiCoMnGe _{0.25} Sn _{0.75} .	43
III.6.c	Les densités d'états totales et partielles de composé NiCoMnGe _{0.50} Sn _{0.50} .	43
III.6.d	Les densités d'états totales et partielles de composé NiCoMnGe _{0.75} Sn _{0.25} .	44
III.6.e	Les densités d'états totales et partielles de composé NiCoMnGe.	44

III.7	La polarisation en fonctions du rapport de la concentration x .	46
III.8-a	La structure de bande de l'alliage NiCoMnSn.	47
III.8-b	La structure de bande de l'alliage NiCoMnGe _{0.25} Sn _{0.75} .	47
III.8-c	La structure de bande de l'alliage NiCoMnGe _{0.50} Sn _{0.50} .	48
III.8-d	La structure de bande de l'alliage NiCoMnGe _{0.75} Sn _{0.25} .	48
III.8-e	La structure de bande de l'alliage NiCoMnGe.	49
III.9	Le moment magnétique en fonction de : a) paramètre de maille ;b) rapport de concentration x .	50
III.10	Les propriétés thermodynamiques des composés Heusler NiCoMnGe _{x} Sn _{1-x} .	53
III.11	La variation du module de compressibilité B en fonction du rapport de concentration x .	55

Liste des tableaux :

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
I.1	Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type $C1_b$.	11
III.1	Les valeurs des R_{MT} pour les différents atomes Ni, Co, Mn, Ge et Sn.	35
III.2	Les différent types de la structures Y.	35
III.3	L'énergie totale (eV), paramètre de maille $a(\text{Å})$, module de compressibilité B (GPa), et sa dérivée B' des alliages $NiMnCoGe_xSn_{1-x}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).	40
III.4	La polarisation du spin au niveau de Fermi des composés $NiCoMnGe_xSn_{1-x}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).	45
III.5	Le moment magnétique total et local en (μ_B) des composés $NiCoMnGe_xSn_{1-x}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1)	50

Table des matières

Introduction générale	1
CHAPITRE I : Le Magnétisme et Les Alliages d'Heusler	
I-1. Introduction	3
I-2. Classification des comportements magnétiques	3
I-2-1. Le comportement diamagnétique	4
I-2-2. Le comportement paramagnétique	4
I-2-3. Le comportement antiferromagnétique	5
I-2-4. Le comportement ferrimagnétique	6
I-2-5. Le comportement ferromagnétique	7
I-3. Les alliages d'Heusler	9
I-3-1. Introduction	9
I-3-2. Les alliages demi-Heusler (<i>Half-Heusler</i>)	10
I-3-3. Les alliages Heusler (<i>Full-Heusler</i>)	11
I-4. Demi-métallicité des alliages Heusler	13
I-5. Les applications	15
I-5-1. Magnéto-résistance Géante (GMR).....	15
I-5-2. Magnéto-résistance Tunnel (TMR)	16
I-6. Conclusion	18
Références bibliographiques	19
CHAPITRE II : La Théorie de la DFT	
II-1. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).....	22
II-1-1. Introduction	22
II-1-2. L'équation de Schrödinger	22
II-1-3. L'approximation de Born-Oppenheimer	23
II-1-4. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	23

II-1-5. Les équations de Kohn et Sham	24
II-1-6. L'approximation de la densité locale (LDA)	26
II-1-7. L'approximation de la densité de spin locale (LSDA)	27
II-1-8. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	28
II-1-9. Résolution des équations de Kohn et Sham	28
II-2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	29
II-2-1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)	29
II-2-2. Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW).....	30
II-3. Le code Wien2k.....	30
Références bibliographiques	32
CHAPITRE III : Applications aux Alliages d'Heusler quaternaire	
III-3. Introduction.....	34
III-2. Détails et techniques de calculs	34
III-3. Propriétés structurales	35
III-3-1. Le type de structure de l'alliage $\text{NiCoMnGe}_x\text{Sn}_{1-x}$	35
III-3-2. La nature des alliages $\text{NiCoMnGe}_x\text{Sn}_{1-x}$	38
III-3-3. Etude des propriétés structurales	39
III-4. Propriétés électroniques	41
III-4-1. La densité d'états (DOS).....	41
III-4-2. Structure de bande	46
III-5. Propriétés magnétiques	49
III-6. Propriétés thermodynamiques.....	51
Références bibliographiques	56
Conclusion générale et perspectives	58

Introduction
Générale

Introduction générale

Grace aux caractéristiques étonnantes des matériaux magnétiques, les chercheurs ont découvert des nouvelles fonctionnalités et technologies formidables, et ont développé des dispositifs électroniques surtout après la découverte de la magnétorésistance qui ouvre la porte devant une nouvelle conception surprenant connue sous le nom de la spintronique, cette dernière est une technique qui exploite les propriétés quantiques du spin des électrons dans le but de traiter et de stocker les informations et pouvoir les retrouver facilement au besoin.

Et puisque l'homme cherche toujours de travailler avec moins d'effort, c'est la nature humaine ; il a développé des logiciels de simulation qui deviennent plus en plus très utilisables dans les études des matériaux, car la simulation est souvent moins chère que l'expérimentation et comporte beaucoup moins de risque lorsque les chercheurs font leurs études, les résultats peuvent être obtenus beaucoup plus rapidement. La simulation aussi permet d'explorer diverses propriétés dans le domaine quantique telles que, les propriétés structurales, électroniques et même dynamiques de la matière loin de toute connaissance expérimentale a priori du système étudié.

Les méthodes *ab-initio* ont actuellement la possibilité d'effectuer avec une grande précision des calculs pour différentes grandeurs, tels que l'élasticité, les spectres optiques, les fréquences de vibration du réseau etc... même pour des systèmes très larges. Parmi ces méthodes *ab-initio*, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des plus précises pour calculer la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont l'application numérique a été rendue possible par Hohenberg, Kohn et Sham dans les années 60 et 70.

Un intérêt tout à fait particulier a depuis longtemps déjà été porté aux alliages Heusler qui sont une base de nombreuses technologies notamment en électronique quantique. De ce fait leur rôle dans les futures industries ne cessera de prendre de plus en plus d'importance, et depuis la prédiction de la demi-métallicité de l'alliage NiMnSb par De Groot et *al.* en 1983, l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à avoir des intérêts à la fois théoriques et expérimentaux. Plusieurs alliages d'Heusler ont été ensuite prédits par des calculs *ab-initio* tels que les alliages qui contiennent le Cobalt (Co) et

qui sont des candidats prometteurs pour les applications de spintronique en raison de leur haute température de Curie.

Le sujet de ce mémoire s'inscrit dans ce contexte : l'étude des propriétés structurales, électriques, magnétiques et thermodynamiques des composés Heusler quaternaires de type $\text{NiCoMnGe}_x\text{Sn}_{1-x}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) et de comparer leurs propriétés afin de montrer l'effet de concentration. Ce travail que nous présentons est composé de trois chapitres, l'organisation des ces chapitres est comme suit :

✓ Dans le premier chapitre on présente quelques rappels sur le magnétisme en décrivant les différents comportements des matériaux en présence du champ magnétique, puis on s'intéresse aux alliages d'Heusler.

✓ Le chapitre II concerne le fondement théorique, il présente les méthodes qui reposent sur certain nombre d'approximations, ainsi que la formulation de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), les théorèmes de Hohenberg et Kohn, les équations de Kohn et Sham, le calcul de l'énergie d'échange-corrélation ainsi que ces différentes approximations telles que la LDA, la GGA et les principaux de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

✓ Dans le chapitre III, nous présentons et discutons les résultats de nos calculs concernant les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques respectivement de ces alliages, sans oublier l'effet de concentrations sur ces propriétés.

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale et perspective. Nous évoquerons les prolongements possibles et les développements qui pourraient être envisagés sur la base de cette étude.

CHAPITRE I :
Le Magnétisme et Les
Alliages d'Heusler

I-1. Introduction

Depuis les premières observations des faits magnétiques par les forces attractives entre la magnétite et le fer, ces phénomènes ont constamment attiré l'attention de l'homme en générale et en particulier les scientifiques surtout après les grandes avancées dans la théorie du magnétisme durant le XIX^e siècle, notamment après la découverte des phénomènes de para-, dia- et ferro- magnétisme par Curie et la détermination du moment magnétique intrinsèque de l'électron par Dirac.

Les recherches dans ce domaines ne cessent pas à développer jusqu'à ce jour où on trouve les matériaux magnétiques partout dans notre vie quotidienne, ils sont présentés presque dans toutes les machines, en partant de l'appareil le plus simple qui est la boussole vers les dispositifs les plus complexes comme les ordinateurs.

Dans ce chapitre on va donner quelques notions de base concernant le magnétisme et on va décrire les différents comportements des matériaux en présence d'un champ magnétique extérieur, puis on va définir les alliages d'Heuslers, leurs types et leurs propriétés, et on finit cette partie par les applications de ces matériaux en domaine de la spintronique.

I-2. Classification des comportements magnétiques

On sait que l'atome est constitué d'un noyau autour duquel des électrons tournent, et d'après la loi d'Ampère [1,2], ce mouvement crée un moment magnétique appelé « moment orbital ». En parallèle, l'électron fait un mouvement de rotation sur lui-même en provoquant un autre moment magnétique dit « moment de spin » [3], ces deux moments magnétiques se composent pour donner le moment magnétique atomique qui est l'origine du magnétisme [4].

Sur la base de leurs comportements en présence d'un champ magnétique d'excitation, il est possible de distinguer des différents types de matériaux selon leur susceptibilité magnétique qui est définie comme étant le coefficient de proportionnalité entre l'aimantation de la substance et le champ magnétique appliqué.

I-2-1. Le comportement diamagnétique

Le diamagnétisme correspond aux atomes non magnétiques comme le cuivre et le silicium où tous les électrons sont appariés, donc ils ne disposent pas de moments magnétiques permanents. L'origine de ce phénomène est due à la déformation des orbitales atomiques de manière que la circulation des électrons crée une très faible aimantation qui s'oppose au champ d'excitation, cette aimantation disparaît lorsque le champ n'est plus appliqué.

La susceptibilité dans ce cas est faible (généralement de l'ordre de 10^{-5}) et indépendante du champ d'excitation et de la température [5], elle est aussi proportionnellement négative au champ dans lequel les substances diamagnétiques sont placés [6].

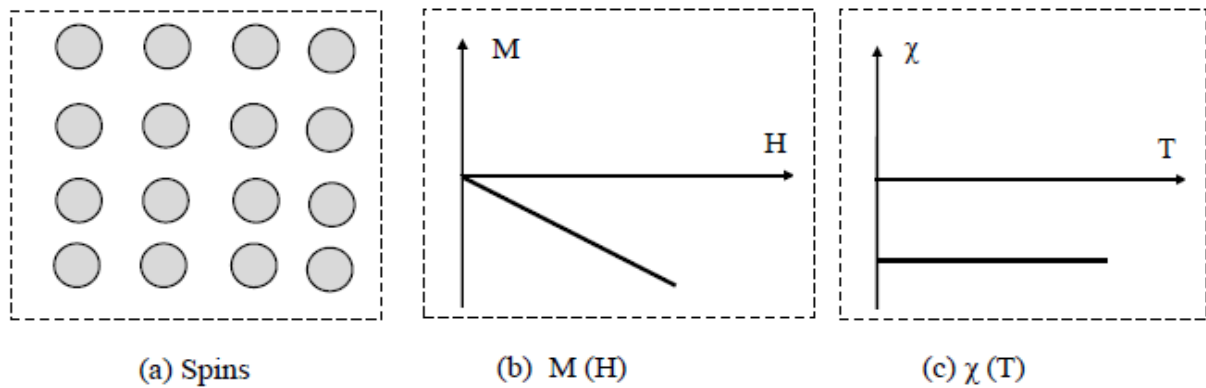


Figure I.1 : Diamagnétisme: (a) réseau de spins ; (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation $M(H)$;(c) la susceptibilité en fonction de la température $\chi(T)$ [7].

Le phénomène du diamagnétisme apparaît dans toute la matière atomique, mais il est masqué par les effets du paramagnétisme ou du ferromagnétisme lorsque ceux-ci coexistent avec lui dans le matériau [8, 9].

Les substances supraconductrices possèdent un très fort diamagnétisme, avec une susceptibilité de l'ordre de (-1).

I-2-2. Le comportement paramagnétique

Les matériaux paramagnétiques comportent des atomes magnétiques qui possèdent un moment magnétique permanent où il y a des électrons non-appariés (métaux de transition,... etc.), le moment magnétique atomique n'est pas nul mais les moments de l'ensemble des atomes est nul.

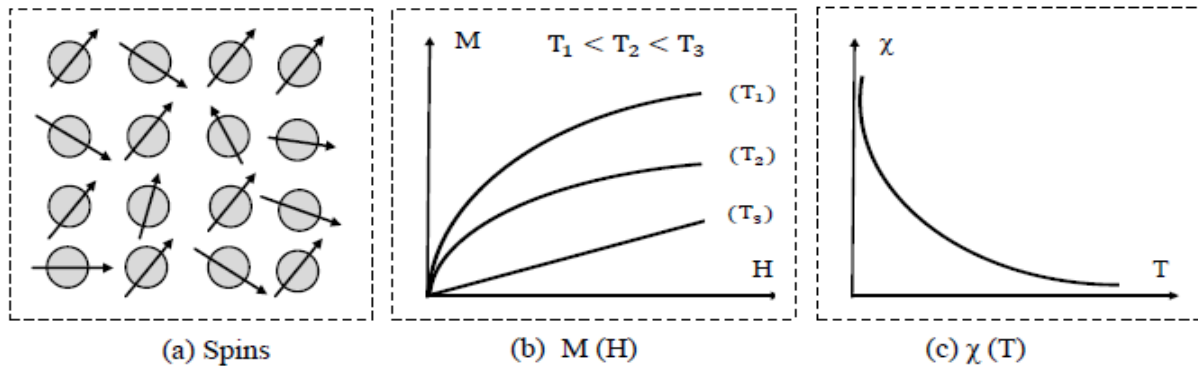


Figure I.2 : Paramagnétisme: (a) réseau de spins ; (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation $M(H)$;(c) la susceptibilité en fonction de la température $\chi(T)$ [7].

Ces moments n'interagissent pratiquement pas entre eux, et peuvent même s'orienter librement dans n'importe quelle direction.

Sous l'effet du champ magnétique appliqué, ces moments magnétiques élémentaires d'origine spin et orbital, tendent à s'aligner en même sens que le champ extérieur [10], ce qui augmente l'intensité du champ à l'intérieur du matériau, qui possède donc une susceptibilité magnétique de valeur positive mais de faible amplitude et elle est indépendante du champ d'excitation et inversement en fonction de la température selon la loi de Curie qui établit que l'agitation thermique réoriente aléatoirement en tout le temps les moments magnétiques.

L'aimantation induite disparaît directement lorsque le champ d'excitation est coupé, il n'y a donc pas de phénomène d'hystérésis comme pour le ferromagnétisme.

Le paramagnétisme est déterminé par les propriétés des atomes individuels. L'effet diamagnétisme existe, mais il est couvert par l'effet dominant du paramagnétisme.

I-2-3. Le comportement antiferromagnétique

Ces matériaux composés d'atomes ont des moments magnétiques permanents identiques mais orientés de façon antiparallèle en deux sous-réseaux d'aimantations égales et opposées,

ce qui résulte une aimantation globale nulle en absence du champ et ceci est dû aux interactions d'échange négatives entre atomes voisins.

La susceptibilité est faiblement positive, elle augmente avec l'agitation thermique jusqu'à une valeur maximale de température dite température de Néel, au-dessus de cette température l'agitation thermique perturbe les moments magnétiques et le comportement des matériaux antiferromagnétiques devient comparable à celui des matériaux paramagnétiques [11-13].

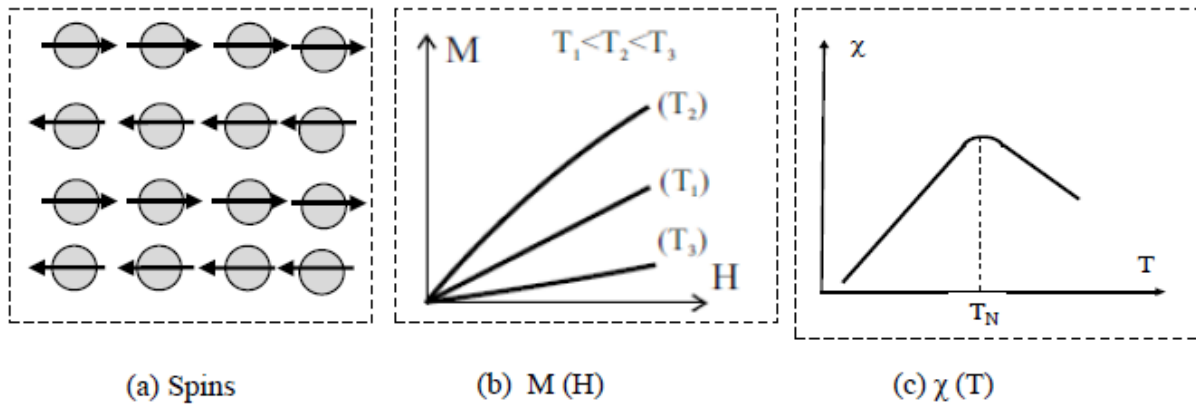


Figure I.3 : Antiferromagnétisme: (a) réseau de spins ; (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation $M(H)$;(c) la susceptibilité en fonction de la température $\chi(T)$ [7].

Un assez grand nombre d'oxydes, de chlorures et autres composés des métaux de transition sont antiferromagnétiques.

I-2-4. Le comportement ferrimagnétique

Les matériaux ferrimagnétiques sont également composés de deux sous-réseaux de nature différente où le moment total de chaque sous-réseau est différent, ce qui provoque un état déséquilibre des aimantations [9]. En dessous de la température de Curie, l'un des sous réseaux est dominant devant l'autre et il peut alors acquérir une aimantation spontanée et le comportement global est très proche du ferromagnétisme. L'augmentation de la température rend l'aimantation faible et le comportement global est très proche du paramagnétisme [6].

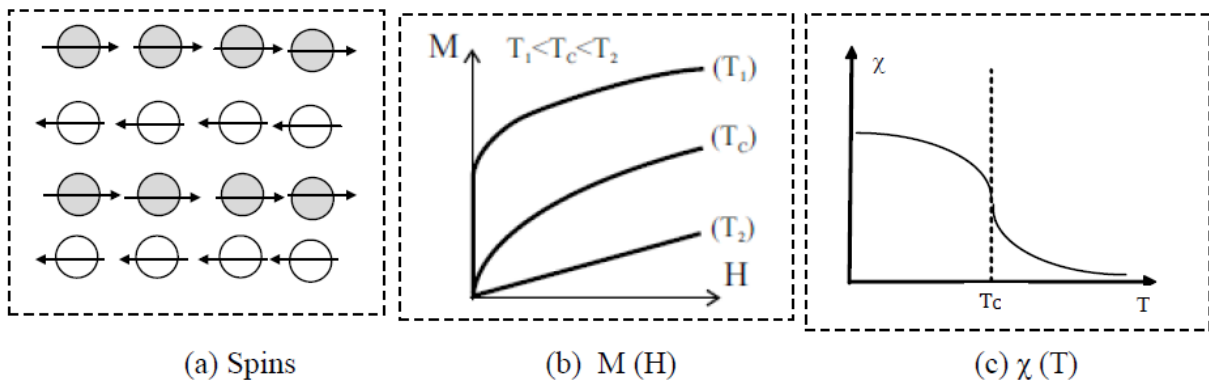


Figure I.4 : Ferrimagnétisme: (a) réseau de spins ; (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation $M(H)$;(c) la susceptibilité en fonction de la température $\chi(T)$ [7].

Les ferrimagnétiques sont en général des isolants. Les ferrites font parties des matériaux ferrimagnétiques, ils sont spécialement utilisés en électronique à haute fréquence en raison de leur forte résistivité [14].

I-2-5. Le comportement ferromagnétique

Ces matériaux sont aussi composés d'atomes ayant des moments magnétiques permanents identiques mais orientés de façon parallèle ce qui résulte une aimantation globale non nulle en absence du champ. Ceci est dû aux interactions d'échange positives entre atomes voisins. L'origine de ce comportement ne peut être interprétée de façon classique, et ne peut être décrit que dans le cadre de la théorie quantique [15].

A l'échelle macroscopique et en absence du champ magnétique extérieur, un corps ferromagnétique possède une aimantation nulle, ceci résulte du fait que le milieu se désorganise spontanément en régions connus par les domaines de Weiss dans lesquels existe l'aimantation à saturation, cet arrangement permet de diminuer l'énergie totale du système, car les aimantations des différents domaines ont des directions aléatoires, de sorte que leur résultante est statistiquement nulle. Ces domaines sont séparés par des parois, dites parois de Bloch dans lesquelles l'aimantation tourne d'un domaine à l'autre. Le procédé de l'aimantation est de convertir l'échantillon à partir d'un état multi-domaine à un seul domaine magnétisé dans la même direction que le champ appliqué [11,12].

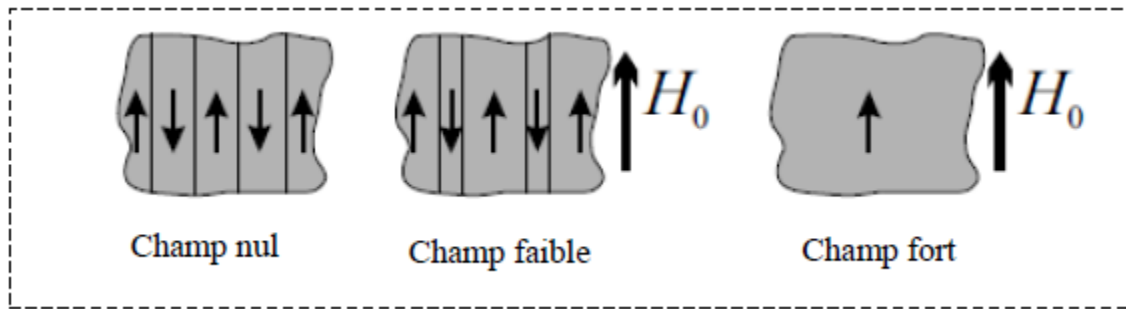


Figure I.5: Processus d'aimantation dans un matériau ferromagnétique [7].

L'augmentation de la température rend l'aimantation faible. Au de-là d'une température appelée température de Curie, l'agitation thermique induit un comportement paramagnétique. Ainsi, l'aimantation maximal à faible température devient nulle au de-là d'une température de Curie.

La susceptibilité des matériaux ferromagnétiques est très importante en dessous de la température de Curie et adopte un comportement paramagnétique au dessus de celle-ci

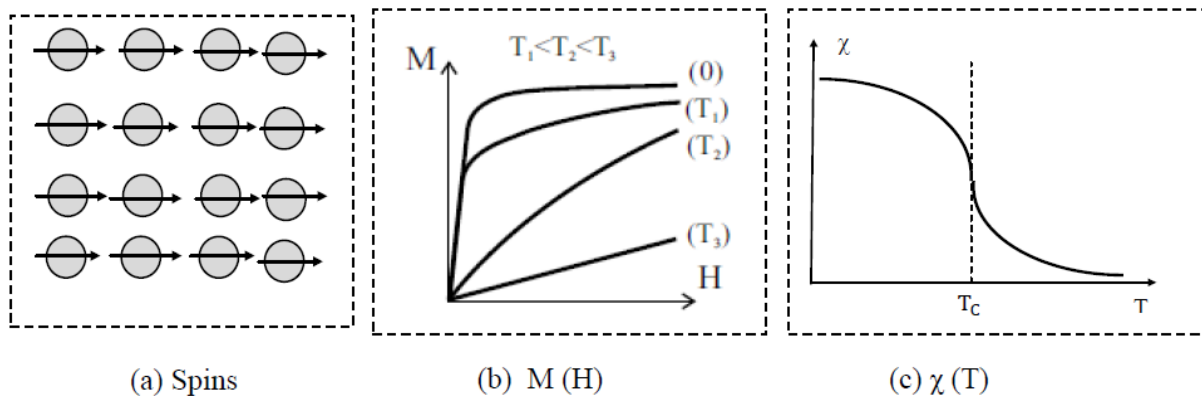


Figure I.6: Ferromagnétisme : (a) réseau de spins ; (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation $M(H)$;(c) la susceptibilité en fonction de la température $\chi(T)$ [7].

On distingue deux types de matériaux ferromagnétiques [16] :

- **Les ferromagnétiques doux** : dans cette catégorie les moments magnétiques d'un matériau s'alignent facilement sous l'effet du champ extérieur leur cycle d'hystérésis est étroit, car leur champ coercitif est faible.

- **Les ferromagnétiques durs** : dans ce type le matériau nécessite un champ d'excitation important pour aligner son aimantation, il est caractérisé par des cycles d'hystérésis larges et par des champs coercitifs élevés. Ils sont souvent utilisés pour faire des aimants permanents.

I-3. Les alliages d'Heusler

I-3-1. Introduction

Les alliages Heusler sont connus depuis plus de 100 ans [17,18], exactement en 1903 quand l'ingénieur Fritz Heusler découvre au cours de son travail sur un alliage contenant du cuivre, du manganèse et de l'aluminium avec une formule de type Cu_2MnAl , que ce matériau se comporte comme un matériau ferromagnétique malgré que ses éléments constitutifs ne sont pas des matériaux magnétiques [19-21] et cette découverte donne la naissance d'une nouvelle catégorie des matériaux les plus attirants.

Composés Heusler X_2YZ

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 2.40	Au 1.90	Hg 1.80	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.7 : Tableau périodique des éléments. Les éléments 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 [22].

Les alliages Heusler sont des composés ternaires qui peuvent avoir le comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres [23], et ils sont classés en deux grandes familles en fonction de leur composition chimique, où on distingue

les alliages Heusler complets (*Full-Heuslers*) avec une composition X_2YZ , et la famille des demi-Heusler (*Half-Heuslers*) avec une formule chimique XYZ .

I-3-2. Les alliages demi-Heusler (*Half-Heusler*)

Défini par la formule chimique XYZ avec une stœchiométrie (1 :1 :1) ; dans le cas général, ces alliages peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et l'autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, alors que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique [21, 22, 24].

Les éléments X et Y peuvent être des éléments d'un groupe principal, des métaux de transition ou des éléments des terres rares. L'élément Z est un élément d'un groupe principal qu'il est plus électronégatif comme le Ge, Sn, Sb.

Les alliages demi-Heusler se cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe spatial numéro 216, $F-43m$, $C1_b$) [21] où deux éléments forment une structure NaCl et le troisième occupe quatre sites tétraédriques du réseau (1/4,1/4,1/4).

Ce type de structure peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées, dont chacun est occupé par les atomes X, Y et Z [25].

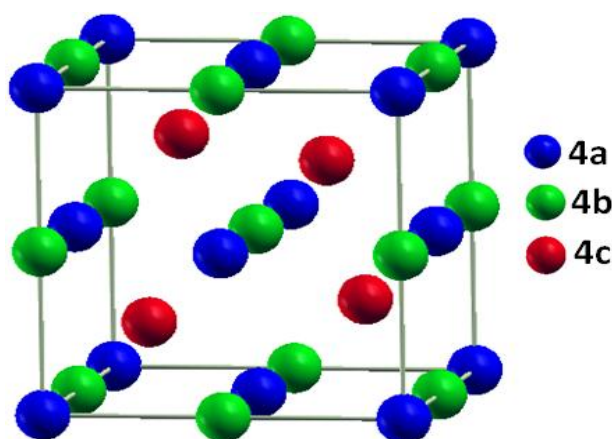


Figure I.8 : structure de demi-Heusler (*Half-Heusler*)

On trouve, trois arrangements atomiques différents et possibles dans ce type de structure comme indiquant dans le tableau suivant :

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

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

I-3-3. Les alliages Heusler (*Full-Heusler*)

Ce type est connu par sa formule générale X_2YZ avec une stœchiométrie (2 : 1 : 1), où X et Y sont souvent des métaux de transition et Z est un élément non magnétique du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Dans des cas rarissimes, l'élément Y peut être remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux.

Ces composés se cristallisent dans la structure cubique dans le groupe d'espace cubique $Fm-3m$ (groupe d'espace N° 225) [21], avec un prototype Cu_2MnAl noté souvent ($L2_1$). Dans ce prototype les atomes X occupent les sites tétraédriques ($1/4, 1/4, 1/4$), les atomes Y se trouvent au niveau des sites octaédriques ($1/2, 1/2, 1/2$) et les atomes Z sont placés au sommet ($0, 0, 0$) et au centres des faces.

Dans le cas où le numéro atomique de l'élément Y est supérieur à celui de l'élément X ($Z(Y) > Z(X)$), une structure inverse et différente est observée [26]. Souvent, cette structure inverse est désignée dans la littérature par X, avec le prototype $CuHg_2Ti$. Cette structure cristallise dans le groupe d'espace cubique $F-43m$ (groupe d'espace N° 216) [21].

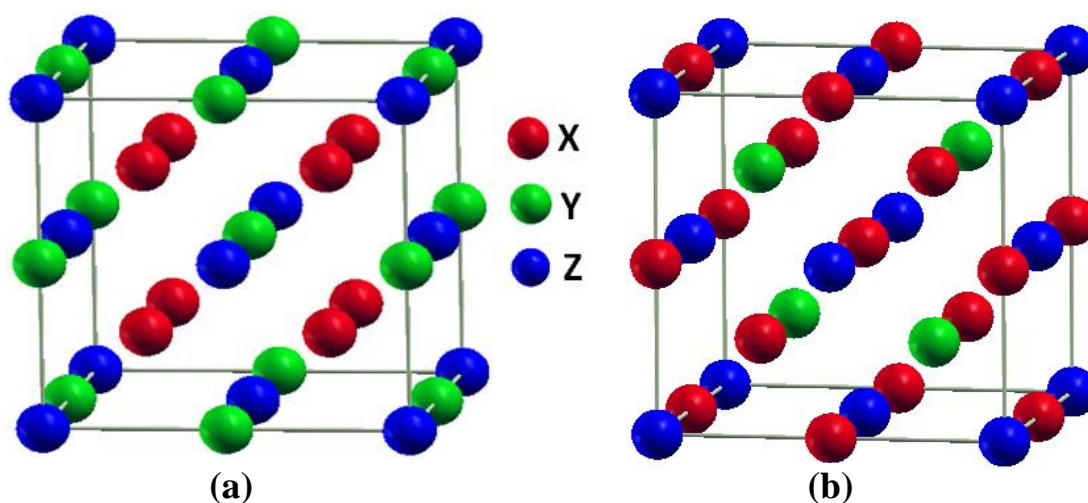


Figure I.9 : Les deux structures d'Heusler (*Full-Heusler*) : a) régulière ; b) inverse.

Généralement les atomes dans les alliages d'Heusler peuvent s'arranger sous plusieurs phases cristallographiques en fonction de l'ordre des atomes au sein de la maille cristalline où on distingue [21,22] :

- La phase $L21$ de type Cu_2MnAl qui a été expliqué précédemment, où tous les atomes sont parfaitement ordonnés.
- La phase $B2$ de type CsCl , où les sites correspondants aux atomes Y et Z sont occupés d'une manière aléatoire par ces deux atomes.
- La phase $C1$ de type CaF_2 , les sites correspondants aux atomes X et Z sont occupés d'une manière aléatoire par ces deux atomes.
- La phase $B32a$ de type NaTl où les atomes X qui occupent le réseau cfc , sont mélangés avec les atomes Y , alors que les atomes X sur les sites tétraédriques sont mélangés avec les atomes Z .
- La phase DO_3 de type BF_3 , les atomes X et Y ou les atomes X et Z sont distribués de façon aléatoire.
- La phase A_2 de type W (tungstène) où tous les sites atomiques sont occupés par hasard par les trois types d'atomes.

Les six phases sont représentées sur la figure suivante :

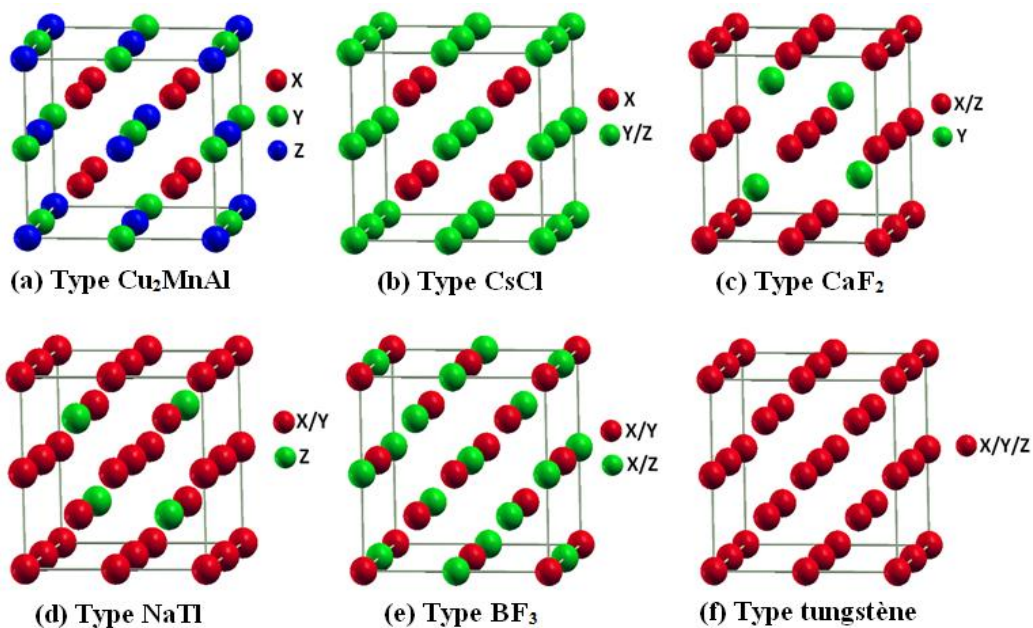


Figure I.10: Les différents types de désordre pouvant survenir dans la structure (*half/full*) Heusler: (a) désordre de type Cu_2MnAl , (b) désordre de type CsCl , (c) désordre de type CaF_2 , (d) désordre de type BF_3 , (e) désordre de type NaTl et (f) désordre de type tungstène.

Notant que le type désordre CaF_2 est observé seulement pour les demi-Heusler, tandis que le type désordre BiF_3 est observé pour les full-Heusler.

L'ordre cristallographique peut provoquer des modifications significatives sur les propriétés magnétiques des alliages Heusler comme l'aimantation à saturation et la température de Curie.

Il existe une autre famille pour les alliages d'Heusler, c'est le cas de composés Heusler quaternaires où il y a quatre atomes de nature chimique différentes, leur formule générale est $\text{XX}'\text{YZ}$, où X et X' sont situés dans les positions 4a et 4d, respectivement, l'élément Y est placé sur les positions 4b tandis que l'élément Z est placé sur les positions 4c. Cette structure présente le prototype LiMgPdSn connu par la phase Y (groupe d'espace N° 216).

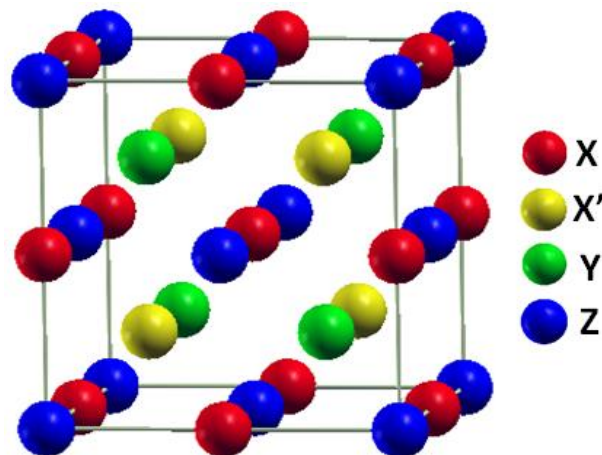


Figure I.11 : structure d'Heusler quaternaire.

I-4. Demi-métallicité des alliages Heusler

De Groot et *al.* ont découvert le concept de demi-métal ferromagnétique par la première fois en s'intéressant au calcul de la structure de bande d'alliages demi-Heusler (NiMnSb) [27]. Conventionnellement, les matériaux ferromagnétiques présentent une densité d'états électronique ($N(E_F)$) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (*up* : $N\uparrow(E_F)$) et de spin minoritaires (*down* : $N\downarrow(E_F)$). La polarisation P en spin, qui mesure l'asymétrie en spin, était alors définie par l'expression suivante [28] :

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_f) - N_{\downarrow}(E_f)}{N_{\uparrow}(E_f) + N_{\downarrow}(E_f)} \quad (I.1)$$

La fonctionnalité ferromagnétisme demi-métallique présente une asymétrie entre les états de spin up et de spin down au niveau de la structure de bandes énergétiques, ce qui résulte des propriétés de conduction totalement différentes entre les spins minoritaires et les spins majoritaires.

Plus précisément, la demi-métallicité s'agit d'un état de la matière où certains matériaux comme les composés d'Heusler montrent des propriétés métalliques pour une direction de spin, tandis qu'ils présentent des propriétés semi-conductrice ou même isolante dans l'autre orientation de spin. Ceci donne lieu à des polarisations des électrons de conduction au niveau de Fermi qui peuvent atteindre les 100%, envisageant alors de forts effets magnétorésistifs (magnétorésistance tunnel et magnétorésistance géante).

La classification citée ci-dessus donne les différents types de ferromagnétisme demi-métallique [21]

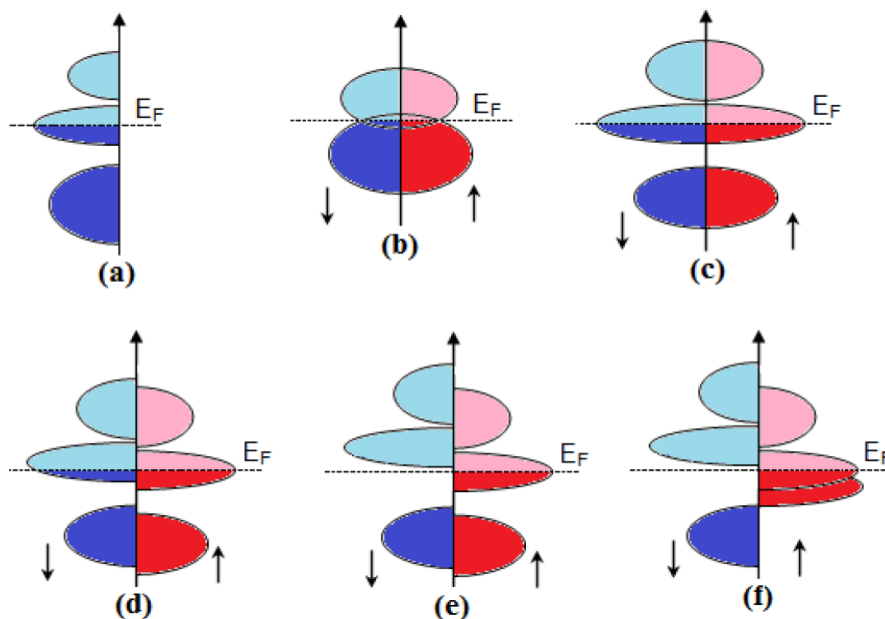


Figure I.12: Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) semi-métal, (c) un métal (spin polarisé), (d) un ferromagnétique, (e) un ferromagnétique demi-métallique, et (f) un ferrimagnétique demi-métallique [21].

Cette figure donne une représentation simplifiée de la densité d'états (DOS) de :

(a) un métal avec une densité d'états au niveau de Fermi, (b) un semi-métal avec un petit chevauchement (1%) (c) un métal (spin polarisé) où les deux états sont identiques dans les deux directions de spin *Up* et *Down* et tout sont aussi occupés, (d) la DOS d'un composé ferromagnétique, dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, conduisant à une aimantation mesurable, (e) un demi-métal ferromagnétique (HMF) qui joue un rôle d'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 [21].

I-5. Les applications

Tout d'abord commencer en 1988, année de la découverte de la magnétorésistance géante par les équipes d'Albert Fert [29] et de Peter Grunberg [30], et pour laquelle le prix Nobel de Physique 2007 leur a été attribué. Cet effet était observé dans une structure composée des multicouches ferromagnétiques et il est réellement le point de départ de la spintronique qui peut se décrire comme une électronique qui contrôle non seulement la charge, mais aussi le spin des électrons, simultanément afin de traiter et sauvegarder les informations.

Le concept général de la spintronique est de placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'utiliser l'influence du *spin* sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Cette influence, d'abord suggérée par Mott en 1936 [31], a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60 [32, 33].

Aujourd'hui la spintronique possède des applications importantes, les plus répandues étant la lecture des disques durs par la magnétorésistance géante (GMR), la magnétorésistance tunnel (TMR: Tunnel Magneto Resistance) et l'écriture des mémoires magnétiques (MRAM : Magnetoresistive Random Access Memories) dans nos ordinateurs.

I-5-1. Magnétorésistance Géante (GMR)

La magnétorésistance est un phénomène qui a été découvert en 1857 par William Thomson elle correspond à la variation de la résistance électrique en présence d'un champ magnétique à la fin des années 1980, soit après 130 ans de recherches théoriques et applications relatives à la magnétorésistance, de tels appareils de mesure, détecteurs, et capteurs ont vu le jour après cette découverte.

L'effet GMR est un effet quantique qui est observé dans un empilement de type Ferro/Métal/Ferro [34]. Ces systèmes se composent d'un empilement de deux couches minces ferromagnétiques séparées par une couche conductrice non-magnétique. Les matériaux les plus couramment utilisés pour les électrodes ferromagnétiques sont le Fer, le Cobalt et leurs alliages, tandis que le cuivre et le chrome sont utilisés pour la couche non-magnétique.



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

L'effet GMR correspond à une différence de résistance électrique suivant l'orientation relative des aimantations dans les deux électrodes où la résistance au passage des électrons d'une électrode à l'autre est plus élevée si les deux électrodes ont leur aimantation antiparallèle l'une par rapport à l'autre que si leur aimantation est parallèle.

I-5-2. Magnétorésistance Tunnel (TMR)

La magnétorésistance à effet tunnel est une propriété dérivant strictement de la mécanique quantique et elle est similaire à la magnétorésistance géante. Les premières observations de cet effet ont été faites en 1975 par Julliere [34], ce n'est qu'à partir de 1995, assiste par les travaux de Moodera et al sur des empilements $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoFe}$, que la TMR a connu un regain d'intérêt.

La TMR a une structure semblable à celle des vannes de spin mais, à la différence que la couche séparatrice est une fine couche de matériau isolant appelée barrière tunnel (par exemple en alumine d'épaisseur 1,5nm) et donc il peut être observé dans les systèmes Ferro/Isolant/Ferro. Le passage du courant se fait par effet tunnel à travers cette barrière et pour qu'il soit possible l'épaisseur de cette ne doit pas excéder 1 à 2 nanomètre



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

Des travaux récents ont montré qu'en utilisant des matériaux Heusler comme des électrodes dans des MTJ (jonctions magnétiques tunnels) [35, 36, 37], permettent d'atteindre des valeurs élevées de TMR.

La magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel, sont les premières manifestations de la spintronique. Cette découverte a entraîné un bouleversement technologique majeur dans le domaine de la microinformatique.

Cela se reflète évidemment dans le développement de nouvelles architectures de têtes de lecture de disque dur moderne basées sur ce principe qui ont permis d'accroître la densité des disques durs des ordinateurs ce qui augmente leurs capacités de manière immense pouvant atteindre le Téraoctet.

D'autres applications ont vu le jour. Ainsi la MRAM (*Magnetic Random Access Memory*) a connu un intérêt grandissant car elle offre des caractéristiques intéressantes comme la rapidité, et la non-volatilité de l'information même en l'absence de tension d'alimentation. En effet, les MRAM permet de remplacer les mémoires DRAM (*Dynamic Random Access Memory*) dans la mémoire vive des ordinateurs actuels avec des temps d'accès beaucoup plus courts. Et en contrairement aux mémoires DRAM, l'information dans les MRAM n'est plus stockée sous forme de charges électriques mais sous forme de moments magnétiques grâce à la technologie des jonctions magnétiques tunnels. Ce type de mémoire non-volatile consomme beaucoup moins d'énergie que les mémoires DRAM actuelles car il n'a pas besoin d'un rafraîchissement constant des données grâce aux propriétés des alliages Heusler qui possèdent une température de Curie élevée ce qui les rend intéressants, du côté de leur stabilité

thermique pour leur applications dans des dispositifs, donc un atout décisif pour accroître l'autonomie de toutes les applications électroniques, les ordinateurs portables par exemple.

I-6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons défini l'origine du magnétisme en rappelant que chaque atome dans la matière possède un moment magnétique atomique qui résulte des moments de spin et du moment orbital des électrons. Puis on a cité plusieurs types de magnétisme (dia-, para-, ferro-, ...etc) selon la susceptibilité de chaque matériau et leur comportement au niveau microscopique en présence d'un champ magnétique extérieur.

Parmi les matériaux magnétiques on s'intéresse dans ce travail aux alliages d'Heusler magnétiques qui représentent une catégorie importante des matériaux magnétiques et qui possèdent de nombreux avantages et qui peuvent bien s'adapter à des technologies actuelles, surtout dans le domaine de spintronique depuis la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance à effet tunnel (TMR).

Les utilisations fournies par les matériaux magnétiques prédominent tous les domaines de notre vie quotidienne notamment le terrain de l'industrie des dispositifs informatiques grâce à leurs propriétés incroyables et magiques qui sont presque la base de toutes les applications dans les dispositifs modernes. Le développement technologique s'améliore rapidement de jour en jour dans ce domaine.

Références bibliographiques

- [1] **J. Thurin**, « *Electricité générale* », 2^{ème} édition, Eyrolles, Paris, (1974).
- [2] **C. Kittel**, « *Physique de l'état solide* », Dunod, Paris, (1983).
- [3] **D. M. Pozar**, « *Microwave Engineering* », 3^{ème} édition, John Wiley et Sons Inc, USA, (2005).
- [4] **G. Goudet**, « *L'électricité et la matière* », Vol. 3 du traité d'électricité, Masson, Paris, (1975).
- [5] **H. C. Gupta**, « *Solid state physics* », Vikas Books, India, (2006).
- [6] **F. DJERFAF**, « *Caractérisation large bande diélectrique et magnétique de couche minces et substrats* », Université Ferhat Abbas, Setif, Thèse (2012)
- [7] **M. BOUDJERDA**, « *Etude d'un isolateur coplanaire en bande X pour des applications télécoms* », Université Ferhat Abbas, Setif, Mémoire magister (2012).
- [8] **E. Borody**, « *Electromagnétisme théorie et applications* », Presse de l'université du Québec.
- [9] **O. HERNANDEZ**, « *Elaboration et étude des propriétés physiques de couches minces monocristallines d'alliage de Heusler à faible amortissement magnétique pour composants hyperfréquences* », Université Toulouse, France, Thèse (2013).
- [10] **J. Thurin**, « *Electricité générale* », 2^{ème} édition, Eyrolles, Paris (1974).
- [11] **B. D. Cullity and C. D. Graham**, « *Introduction to magnetic materials* », 2^{ème} édition, John Wiley et Sons, Inc, USA, (2009).
- [12] **L. Thourel**, « *Dispositifs à ferrites pour micro-ondes* », Masson, Paris, 1969.
- [13] **B. Bayard**, « *Contribution au développement de composants passifs magnétiques pour l'électronique hyperfréquence* », Université Jean Monnet, Saint-Etienne, Thèse, (2000).
- [14] **A. MANSRI**, « *Processus d'aimantation dans les matériaux doux à base de fer Représentation des Pertes en régime dynamique* », Université Bourdj Badji Mokhtare, Thèse (2014).
- [15] **H. Gie, J. P. Sarmant** : *Electromagnétisme volume 2 Technique et documentation*, Lavoisier.
- [16] **M. Bihane**, « *Contribution à l'étude des dispositifs planaires micro-ondes à ferrites pour des applications en télécommunications* », thèse de magistère, Université Abou

- Bakr Belkaid, Tlemcen, (2006).
- [17] **A. Kellou, N. E. Fenineche, T. Grosdidier, H. Aourag, C. Coddet**, Journal of applied physics, Vol 94, N° 5, (2003).
- [18] **Xinlin Yan, A. Grytsiv, P. Rogl, V. Pomjakushin, M. Palm**, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Vol. 29, N° 6, (2008).
- [19] **F. Heusler, W. Starck, E. Haupt**, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [20] **F. Heusler**, Verh DPG 5 (1903) 219.
- [21] **H. ABBASSA**, « *Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler* », Université de Mostaganem, Thèse (2015).
- [22] **H. ZENASNI**, « *Etude théorique des propriétés magnétique électronique et structurales des alliages Heusler* », Université de Tlemcen, Thèse (2013).
- [23] **H. Tuzcuoglu** , « *Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de Co_2FeAl* », Laboratoire des sciences des procédés et des matériaux (LSPM) Université Paris Nord-Paris XIII ,Thèse (2014).
- [24] **S. Sakurada, N. Shutoh**, Appl Phys Lett **86** (2005) 082105.
- [25] **P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck**, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer; **19** (1988) 75-184.
- [26] **M. Puselj, Z. Ban**, Croat Chem Acta **41** (1969) 79.
- [27] **R. A. de Groot and F. M. Mueller**, « *New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets* » Phys. Rev. Lett, vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, Jun. (1983).
- [28] **M. Hehn, F. Montaigne, A. Schuhl**, « *Magnetoresistance geante et electronique de spin* », Techniques de l'Ingenieur l'expertise technique et scientifique de référence, 10-Nov-2002.
- [29] **M.N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne**, Phys Rev Lett **61** (1988) 2472.
- [30] **P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, H. Sowers**, Phys Rev Lett **57** (1986) 2442.
- [31] **N. F. Mott**, Prac Roy. Soc. A**153** (1936)699.
- [32] **A. fert et I. A. Campbelle**, Phys. Rev. Lett. **21** (1968) 1190, J. physique **32** (1978), C1 46, J. phys. F.6(1976)849.
- [33] **B. Loegel , F. Gautier**, J. phys. Chem. Sol.**32**(1971) 2723
- [34] **C. Felser, G. H. Fecher, B. Balke**, Angew. Chem. 2007, 119, 680; Angew. Chem.

Int. Ed., **46** (2007), 668.

[35] **K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, N. Yezuka**, Jpn J Appl Phys **42** (2003) L419.

[36] **S. Kämmerer, A. Thomas, A. Hütten, G. Reiss**, Appl Phys Lett **85** (2004) 79.

[37] **C. Herbot, E.A. Jorge, M. Jordan**, Appl Phys Lett **94** (2009) 142504.

CHAPITRE II :
La Théorie de la DFT

II-1. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

II-1-1. Introduction

À l'échelle atomique dans le solide, les électrons et les noyaux sont des particules élémentaires et leur comportement est décrit par les lois de la mécanique quantique.

Dans un système qui possède quelques atomes avec chacun quelques électrons, il est possible de résoudre l'équation de Schrödinger, mais lorsqu'on parle d'une échelle plus grande, ce calcul devient très compliqué et a mené les scientifiques à revoir le problème quantique à N particules [1].

La théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*, DFT) est utilisée comme un outil mathématique pour la résolution de ce problème à plusieurs corps, elle fut introduite au milieu des années soixante par Hohenberg et Kohn [2], Kohn et Sham [3,4]. Selon la DFT, il est possible de décrire les propriétés de l'état fondamental d'un solide à partir de sa densité électronique [5].

La théorie de la fonctionnelle de la densité devient plus vite une des méthodes les plus largement utilisées dans les calculs *ab-initio* de la structure d'atomes, de molécules, de cristaux et de surfaces [6].

II-1-2. L'équation de Schrödinger

Du point de vue du calcul, l'étude des propriétés électroniques des matériaux nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système de N électrons dans l'état stationnaire, cette équation est donnée par la formule suivante :

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

Où H est l'hamiltonien du système et E est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction propre ψ . Généralement, l'opérateur hamiltonien s'écrit :

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

T_n est l'énergie cinétique des noyaux.

V_{n-n} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

V_{n-e} l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

V_{e-e} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et T_e l'énergie cinétique des électrons.

Sous cette forme l'équation est trop complexe pour pouvoir résoudre le problème à N corps exactement, et afin de trouver des solutions acceptables, on a besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [7].

II-1-3. L'approximation de Born-Oppenheimer

Puisque la masse du noyau est très lourde devant celles des électrons, l'approximation de Born-Oppenheimer [8] propose de considérer la position des noyaux atomiques comme fixe, ce qui résulte la négligence du mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons autrement dit, On néglige leur énergie cinétique et ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. Dans cette approximation l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante, l'hamiltonien devient alors:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (\text{II.3})$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau, ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre [7].

II-1-4. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est fondée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn qui sont relatifs à tout système d'électrons (fermions) dans un champ externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ tel que celui induit par les noyaux. Ces théorèmes sont les suivants [2,4] :

Théorème 1: « Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ 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, $E=E[\rho(r)]$, 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 des fonctions de cette densité électronique de l'état fondamental».

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.4})$$

ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (\text{II.5})$$

La fonctionnelle $F[\rho]$ est valable pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho]$ est connue, alors il est facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Mais malheureusement, les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent aucune indication concernant la forme de $F[\rho]$ [7]. Il est alors nécessaire de trouver des approximations suffisamment permettant de traiter ce problème [5].

II-1-5. Les équations de Kohn et Sham

L'approche de Kohn et Sham (publiée en 1965) [3,4] propose de remplacer un système (gaz d'électrons) en interaction qui est impossible de le résoudre par un autre équivalent fictif où les particules évoluent dans un potentiel effectif (ces particules n'interagissent pas). Ce nouveau système a la même densité $\rho(r)$ que le système réel (en interaction).

Ce concept crée le fondement de calculs *ab-initio* par la théorie de la fonctionnelle de la densité pour le système interactif qui peut être exprimée par:

$$F[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (\text{II.6})$$

Avec:

$T_0[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique du système sans interaction.

$E_H[\rho(r)]$ indique le terme de Hartree (interaction coulombienne classique entre les électrons).

$E_{xc}[\rho(r)]$ une fonctionnelle dite "*énergie d'échange et de corrélation*" décrivant l'interaction inter-électronique.

$V_{ext}[\rho(r)]$ terme qui inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

L'intérêt de la formulation induit par Kohn et Sham, est qu'on peut définir un hamiltonien mono-électronique et écrire les équations de Kohn et Sham mono-électronique qui peuvent être résolues analytiquement [9].

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = E_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.7})$$

Où V_s est le potentiel externe ressenti par les électrons.

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme [4]:

$$\hat{H}_{KS} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.8})$$

Avec $\phi_i(r)$ est la fonction d'onde à une particule et ε_i est l'énergie d'une particule.

Les particules fictives subissent un potentiel effectif $\hat{V}_{eff}(\vec{r})$ qui est défini par la sommation de trois potentiels:

$$\hat{V}_{eff}(\vec{r}) = \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{II.9})$$

Les deux termes \hat{V}_H et \hat{V}_{xc} s'expriment en fonction de la densité électronique par les relations suivantes [4, 10, 11]:

$$\begin{cases} \hat{V}_H = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' \\ \hat{V}_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \end{cases} \quad (\text{II.10})$$

La densité d'électrons est donnée par la somme de tous les états occupés [12] :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{occ} \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.11})$$

Le problème qui se pose pour les équations de Kohn et Sham, est que la résolution de ces équations reste impossible puisque la forme analytique du potentiel V_{xc} est inconnue, ce qui conduit à introduire certaines approximations [7].

II-1-6. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale est basée sur le modèle d'un gaz homogène électronique en interaction [9] et consiste à supposer que le potentiel d'échange et de corrélation est une fonctionnelle de la densité électronique locale [5]. Pour cette approximation, Kohn et Sham ont proposé que le système étudié se comporte localement comme un gaz homogène d'électrons et ils ont proposé aussi que la densité varie assez lentement à l'intérieur de ce système, elle est supposée être localement uniforme [4, 5].

En supposant que l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz réel (à priori inhomogène), $\varepsilon_{xc}(\rho)$, soit égale à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz homogène de même densité $\rho(r)$, $\varepsilon(\rho) \varepsilon_{xc}^{hom}$, alors l'énergie totale d'échange-corrélation du gaz réel vaut [4, 10, 11] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.12})$$

$\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité constante égale à sa valeur en r . Ainsi, pour un élément de volume dr centré au point

A de position r , l'énergie d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité électronique au point A.

$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est la somme des deux contributions, échange $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$ et corrélation $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.13})$$

Le terme ε_x représentant la partie échange est calculée à travers la fonctionnelle d'énergie formulée par Dirac:

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (\text{II.14})$$

La partie corrélation est complexe, et plusieurs formes sont proposées dans la littérature

II-1-7. L'approximation de la densité de spin locale (LSDA)

Pour l'étude des systèmes magnétiques, l'effet du spin doit être pris en compte, alors le potentiel d'échange et de corrélation dépend expressément des densités électroniques $n_\uparrow(r)$ et $n_\downarrow(r)$ et les équations de Kohn et Sham peuvent être réécrites de façon indépendante pour les deux orientations du spin. L'approximation qui tient en considération ces effets, est connue sous le nom LSDA (*Local Spin Density Approximation*).

Dans l'Approximation LSDA, l'énergie d'échange et corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas, décrit par la formule [4, 13]:

$$E_{xc}^{\text{LSDA}}[\rho_\uparrow(\vec{r}), \rho_\downarrow(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho_\uparrow(\vec{r}), \rho_\downarrow(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.15})$$

$\{\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho_\uparrow(\vec{r}), \rho_\downarrow(\vec{r})]\}$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

L'approximation LSDA sous-estime les valeurs de gap dans le cas des matériaux fortement corrélés.

II-1-8. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Le problème qui se pose pour un système d'électron réel, est que les densités de charge ne sont pas toujours homogènes, elles varient localement, et sachant que l'approximation de la densité locale n'était pas capable de résoudre ce problème car leurs calculs basés sur une fonctionnelle d'échange et de corrélation définie pour un gaz homogène d'électrons et transformée à des cas réels où le potentiel $V_{xc}(r)$ ne dépend qu'à la densité locale et ne prend pas en compte les variations locales de cette densité [5]. Cela nécessite l'introduction des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation afin de traiter le problème d'inhomogénéité de la densité électronique. Cette approximation est connue sous le nom GGA (Generalized Gradient Approximation) qui repose sur l'idée qui consiste à tenir en compte les variations locales de la densité, le terme E_{xc} dans ce cas s'écrit en fonction de la densité électronique et son gradient est sous la forme [4] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.16})$$

Où $f_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité.

Il existe plusieurs paramétrisations de la fonction f_{xc} en GGA [14-15], qui dépendent du choix de l'étude (propriétés structurales et électroniques, structure de bande, ...etc.). La fonctionnelle la plus utilisée par les physiciens est celle proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (notée PBE) [4, 16].

II-1-9. Résolution des équations de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham se fait d'une manière itérative et d'après le deuxième théorème de *Hohenberg et Kohn* (principe variationnel). l'énergie minimale totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental, l'équation utilisée dans ce calcul est celle définie en (II.11) avec l'injection du terme de l'itérations $(i+1)^{\text{ième}}$.

$$\rho_{\text{entrée}}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{\text{entrée}}^i + \alpha\rho_{\text{sortie}}^i \quad (\text{II.17})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage.

En utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure on commence d'abord par une superposition pour construire la densité cristalline initiale $\rho_{\text{entrée}}(r)$ qui est utilisée par la suite pour le calcul du potentiel $V(r)$ qui va être utilisé pour la résolution des équations de *Kohn et Sham*, et puis la détermination de l'énergie de Fermi. À la fin, une nouvelle densité de sortie doit être engendrée et éprouvée suivant des critères de convergence. Si cette densité obéit à ces conditions, le calcul s'arrête, sinon les densités de sortie et d'entrée sont mélangées suivant l'équation (II.17) et le processus refait toutes les étapes précédentes jusqu'à une convergence désirée [4].

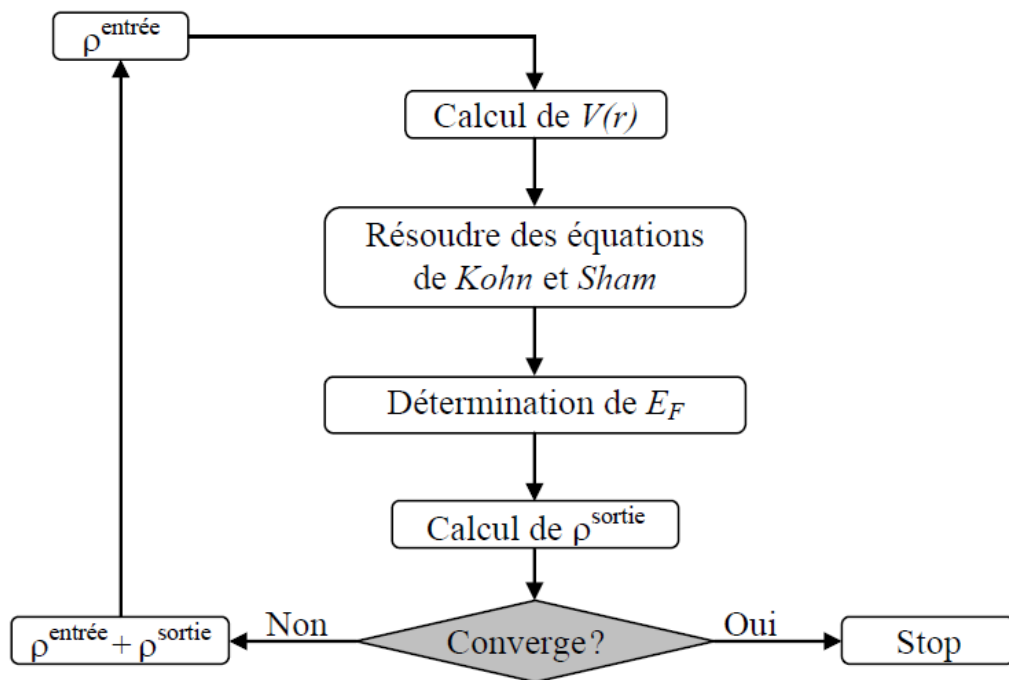


Figure II: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité [4].

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

II-2-1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937 Slater expose la méthode APW (*Augmented Plane Wave*) dans son article [17]. Il a introduit des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour

résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham.

Dans le schéma de l'APW, Slater considère que l'espace est divisé en deux régions :

- La première est la région de cœur au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «*Muffin-Tin* » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon $R\alpha$. les solutions de l'équation de Schrödinger dans cette zone sont radiales.
- Le deuxième décrit la région entre les atomes (interstitielle) avec l'expansion de base d'ondes planes. La solution est une onde plane pour un potentiel constant.

II-2-2. Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)

La méthode LAPW (*linearized augmented plane wave*), développée par Andersen [4, 18], est une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW) dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continues par adaptation à la fonction radiale et sa dérivée.

En citant quelques privilèges de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note :

- ✓ Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes au point k sont obtenues avec une seule diagonalisation ce qui réduit le temps de calcul. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- ✓ La convergence est devenue plus rapide dans LAPW en comparaison avec la méthode APW.

II-3. Le code Wien2k

Wien2k est un programme informatique de simulation constitué de plusieurs programmes indépendants. Il a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par Blaha et *al.* [19]. Le package Wien2k écrit en fortran et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX. Wien2k sert à effectuer des calculs quantiques dans le but d'étudier les différentes propriétés structurales, mécaniques,

électriques, magnétiques...etc des solides périodiques. Les calculs s'effectuent par ce code ; sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*).

Des nombreuses propriétés des matériaux peuvent être déterminées avec ce code, parmi lesquelles on cite :

- Les bandes d'énergie, la densité des états et le surface de Fermi.
- La densité d'électrons, la densité de spins, et les facteurs de structure aux rayons X.
- L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre, les optimisations de structure.
- Les gradients de champ électrique, les décalages isomériques, les champs hyperfins.
- La polarisation des spins (structures ferro, antiferromagnétique ou autres), le couplage spin-orbite.
- Les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X,
- Les propriétés optiques.

Références bibliographiques :

- [1] **K. Kaddar**, « *Etude des Propriétés physiques des matériaux $Co_{2-x}Fe_xCrSn$ par les Méthodes de premier principe* », Université Mohamed Boudiaf, Oran, Thèse Magister (2015).
- [2] **P. Hohenberg and W. Kohn**, Phys. Rev. **136**, B (1964) 864.
- [3] **W. Kohn, L. J. Sham**, Phys. Rev. **140**, A (1965) 1133.
- [4] **H. ABBASSA**, « *Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler* », Université de Mostaganem, Thèse (2015).
- [5] **R. Arras**, « *Structure électronique au voisinage des défauts de la magnétite et des interfaces $Fe_3O_4/MgO(001)$* », Université Toulouse III-Paul Sabatier, Thèse Doctorat, (2010).
- [6] **H. ZENASNI**, « *Etude théorique des propriétés magnétique électroniques et structurales des alliages Heusler* », Université de Tlemcen, Thèse (2013).
- [7] **I. ABDELLAOUI**, « *Etude du magnétisme dans les oxydes métalliques : TiO_2 et HfO_2* », Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Mémoire de Magister, 2011.
- [8] **M. Born, J. R. Oppenheimer**, Ann. Phys. **87**, (1927) 457.
- [9] **A. BOUDALI**, « *Etude des propriétés structurales élastiques électroniques et optiques des pérovskites cubiques $LaAlO_3$ et $XTiO_3$ ($X= Ca, Sr, Pb$)* », Université d'Oran, Thèse doctorat, 2011.
- [10] **M. C. Payne, M. P. Teter and D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos** 'Iterative minimisation techniques for iterative ab-initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients' Rev. Mod. Phys. **64**, (1992) 1045.
- [11] **R. M. Martin**, « *Electronic structure – Basic Theory and Practical Methods* » Cambridge University Press (2004) 624.
- [12] **D. Singh**, *Planewaves, Pseudopotentials, and LAPW Method*, Kluwer Academic (1994).
- [13] **S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair**. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a crystal analysis. Can. J. Phys, **58**(8) (1980) 1200-1211.
- [14] **J. P. Pedrew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais**. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Application of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. Phys. Rev, B,

- 46(11) (1992) 6671-6687.
- [15] **A. D. Becke**, « *Density function exchange energy approximation with correct asymptotic behavior* ». Phys. Rev. A, **38**(6), (1988) 3098-3100.
- [16] **J. P. Pedrew, K. Burke and M. Ernzerhof**. *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Phys. Rev, Lett. **77** (18), (1996) 3865-3868.
- [17] J. C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 846.
- [18] **T. Ouahrani**. « *Calcul des propriétés structurales, thermiques et optiques des composés chalcopyrites par la méthode FP-(L)APW* », Université de Tlemcen, Thèse (2011).
- [19] **D.J. Shaughnessy**, GR. Evans and M.I. Drby. J. phys. F**14**, 1671(1987).

CHAPITRE III :
Applications aux Alliages
d'Heusler quaternaire

III-3. Introduction

À l'égard des développements récents dans la physique de la matière condensée, beaucoup d'efforts ont été déployés afin d'obtenir des bons résultats pour une meilleure compréhension du comportement des matériaux. Et pour cela, la simulation joue un rôle très important dans les études des propriétés des matériaux, son intérêt est de minimiser les dépenses des expériences coûteuses, dangereuses ou même inaccessibles au laboratoire, et elle permet aussi de modéliser les phénomènes difficiles ou impossibles à réaliser expérimentalement [1]. Parmi ces méthodes de simulation, on a utilisé la méthode FPLAPW [2, 3, 4] implémentée dans le code *Wien2k* [5].

En rappelant que les alliages d'Heusler ont connu un grand intérêt technologique et qu'ils sont une base de nombreuses applications en spintronique. Plusieurs recherches ont été faites sur cette famille, où les alliages Heusler quaternaires forment une partie, ils sont définis par la formule $XX'YZ$.

Ce dernier chapitre contient les résultats et leurs interprétations lors des études approfondies faites sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques des alliages Heusler quaternaires $NiCoMnGe_xSn_{1-x}$ où le rapport de concentration x prend les valeurs suivantes 0, 0.25, 0.50, 0.75 et 1. Selon les moyens de nos calculs.

III-2. Détails et techniques de calculs

Dans ce travail, les calculs ont été effectués en utilisant le code *Wien2k* [4], qui est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FP-LAPW dans le cadre de la DFT [6], ainsi le potentiel d'échange et de corrélation est décrit par l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrée par Perdew, Burke, et Ernzerhof [7].

Le paramètre $R_{MT} \times K_{max}$ (R_{MT} est le plus petit rayon muffin-tin et K_{max} le module maximal de vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin) qui examine la taille des bases, est choisi égale à 9 pour les alliages $NiCoMnGe$ et $NiCoMnSn$, et égale à 8 pour leurs alliages des concentrations $x=(0.25, 0.50$ et $0.75)$.

Le processus des itérations self-consistant est répété jusqu'à l'énergie de convergence inférieure ou égale à la valeur de 10^{-4} Ry. Les critères de convergence sur la charge est de l'ordre 10^{-3} e.

Les rayons muffin-tin sont choisis comme indiquant dans le tableau :

Elément	Ni	Co	Mn	Ge	Sn
$R_{MT}(u.a.m)$	2.2	2.2	2.2	2.3	2.4

Tableau III.1 : Les valeurs des R_{MT} pour les différents atomes Ni, Co, Mn, Ge et Sn

L'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec 3000 k -points basés sur un maillage de $14 \times 14 \times 14$ pour les alliages NiCoMnGe et NiCoMnSn. Et pour les concentrations $x=(0.25, 0.50$ et $0.75)$ l'intégration est effectuée avec 500 k -points.

Les propriétés thermodynamiques ont été calculées à l'aide du modèle quasi-harmonique de Debye, implémenté dans le programme de Gibbs2 [8] qui nous a servis principalement à la détermination de tous les paramètres thermodynamiques ainsi l'obtention d'autres paramètres macroscopiques [8,9] en fonction de la température comme, le coefficient de dilatation thermique α , la capacité calorifique à volume constant $C_v \dots$

III-3. Propriétés structurales

III-3-1. Le type de structure de l'alliage $NiCoMnGe_xSn_{1-x}$

Afin d'étudier les propriétés structurales de ces composés, il est nécessaire de déterminer leur type.

	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)
Type I	Ge	Ni	Mn	Co
Type II	Ge	Mn	Ni	Co
Type III	Ni	Ge	Mn	Co

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

Les courbes au dessous représentent les résultats obtenues pour les deux alliages parents :

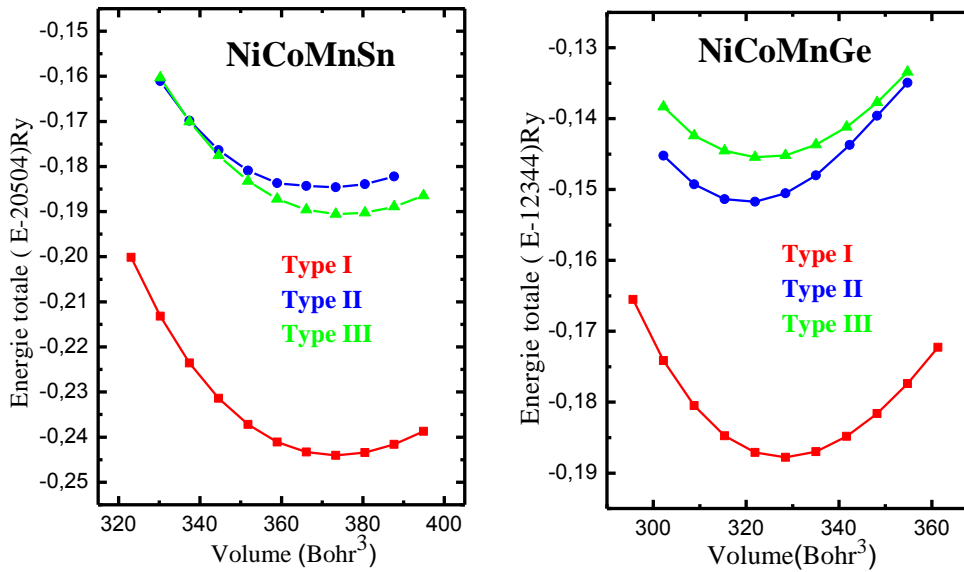


Figure III.1 : les trois types des structures possibles pour les alliages NiCoMnSn et NiCoMnGe.

Remarquant que l'énergie minimale pour les deux composés parents NiCoMnSn et NiCoMnGe, correspond au type I, donc on peut déduire que ces alliages parents sont cristallisés dans ce type I.

Les cinq structures sont représentées au dessous :

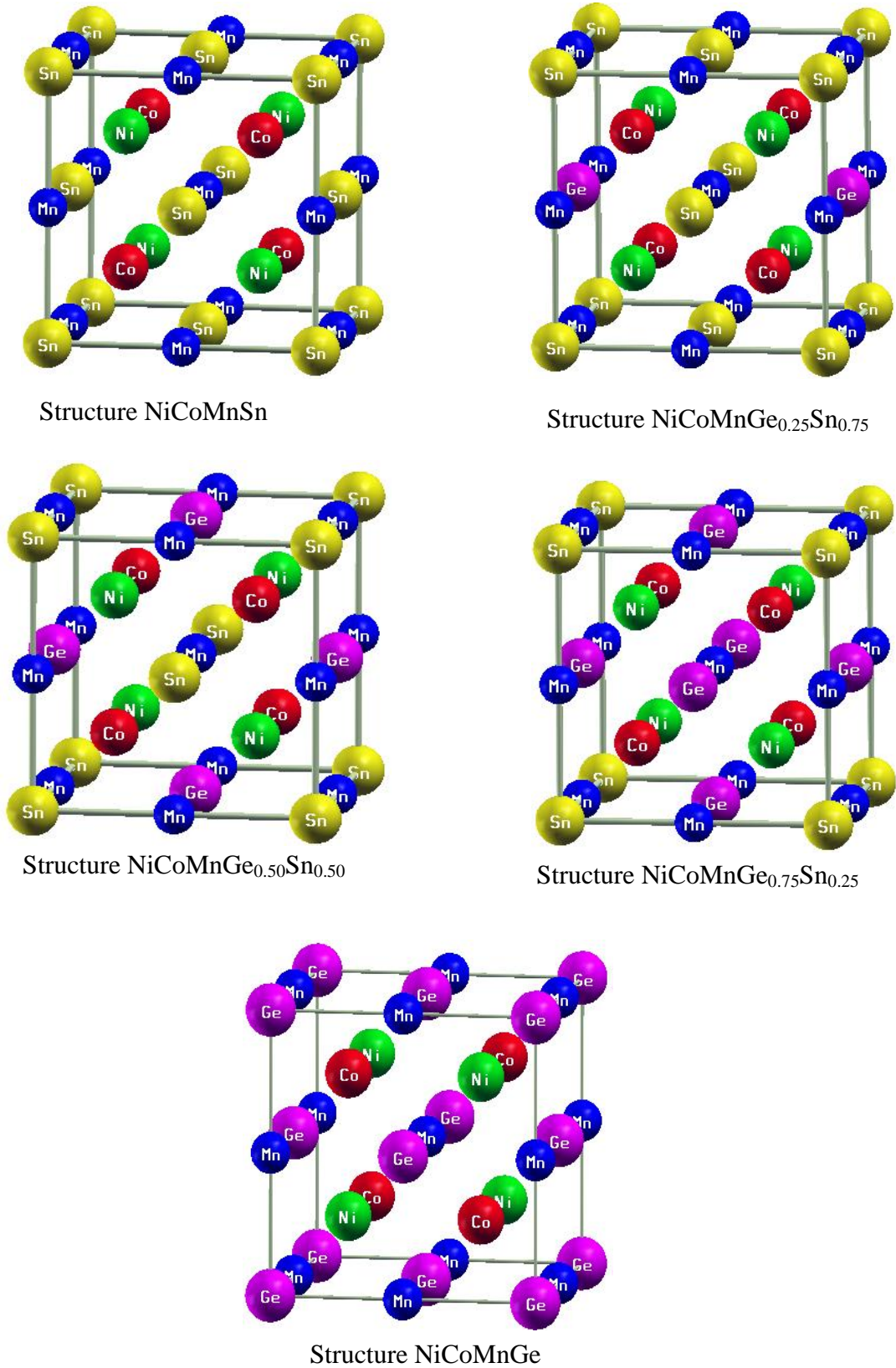


Figure III.2 : les cinq structures des alliages NiCoMnGe_xSn_{1-x}

III-3-2. La nature des alliages $\text{NiCoMnGe}_x\text{Sn}_{1-x}$

Dans le but de déterminer la nature de cet alliage, si il est magnétique ou non pour chaque concentration, on a effectué deux calculs l'un est magnétique et l'autre est non magnétique, dont le calcul qui donne l'énergie minimale correspond à l'état stable.

Les courbes au dessous représentent les résultats obtenus pour les cinq concentrations :

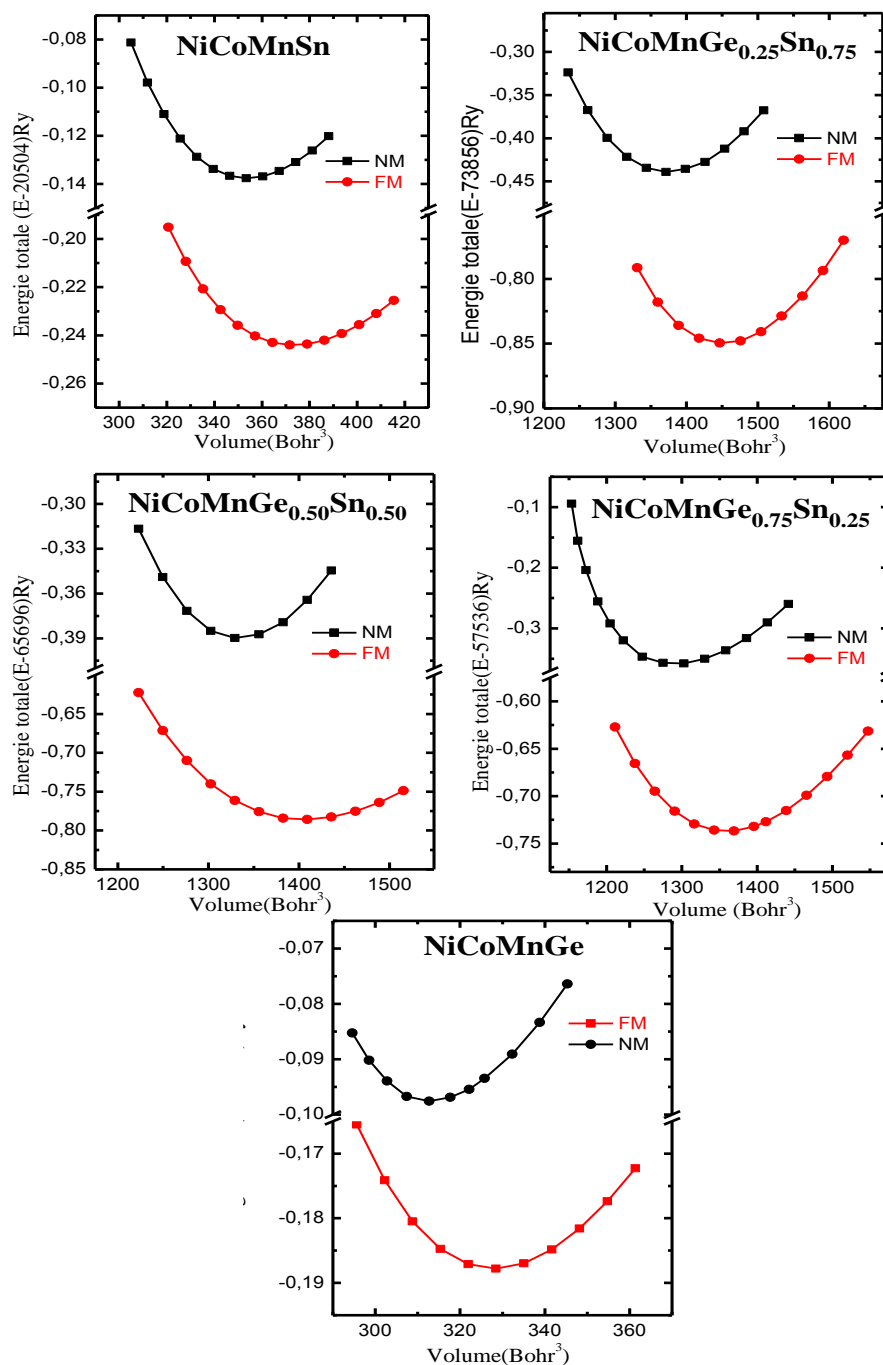


Figure III.3 : Les énergies totales calculées pour les alliages $\text{CoMnNiGe}_x\text{Sn}_{1-x}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) en fonction des volumes pour les états (NM) et (FM).

D'après les courbes présentées en dessous, on remarque que le calcul magnétique toujours donne les valeurs de l'énergie les plus basses, qui veut dire que l'alliage NiCoMnGe_xSn_{1-x} est un matériau pour les concentrations $x=(0, 0.25, 0.50, 0.75, 1)$ magnétique dans son état fondamental.

III-3-3. Etude des propriétés structurales

A fin de déterminer les propriétés de l'équilibre statique tels que le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa première dérivée, nous avons calculé l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau a , par ajustement de l'énergie totale à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [10,11].

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

Avec :

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

Le module de compressibilité B est défini par :

$$B = V \frac{d^2E}{dV^2} \quad (\text{III-3})$$

La dérivée première du module de compressibilité B' est déterminée par l'asymétrie de la courbe de l'énergie E .

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E_{tot}(a)$.

Pour la classe des alliages d'Heusler quaternaires NiCoMnGe et NiCoMnSn et leurs alliages de concentrations (0.25, 0.50 et 0.75), nous avons calculé et tracé les énergies totales en fonction du paramètre de maille.

Le tableau **III.3** : regroupe les résultats et valeurs obtenues pour l'énergie totale, le paramètre de maille à l'équilibre, le module de compressibilité ainsi que sa dérivée, et l'énergie de cohésion pour les composés parents NiCoMnGe et NiCoMnSn ainsi que leurs alliages NiCoMnGe_xSn_{1-x}, avec les diverses concentrations 0.25; 0.50 et 0.75.

NiCoMnGe _x Sn _{1-x}	E ₀ (eV)	a ₀ (Å)	B(GPa)	B'	E _{coh} (eV)
NiCoMnSn	-278972,5426	6.048	141.944	4.834	-18.6209
NiCoMnGe _{0,25} Sn _{0,75}	-1004870,000	5.990	145.404	4.269	-18.6553
NiCoMnGe _{0,50} Sn _{0,50}	-893844,1872	5.923	193.007	4.047	-18.9797
NiCoMnGe _{0,75} Sn _{0,25}	-782821,8297	5.861	164.820	4.076	-17.3989
NiCoMnGe	-167950.0814	5.793 ^a 5.796 ^b	164.032	4.707	-19.7123

^a Ce travail. ^b Expt. Ref. [12].

Tableau III.3 : L'énergie totale (eV), paramètre de maille a(Å), module de compressibilité B (GPa), sa première dérivée B' et l'énergie de cohésion des alliages CoMnNiGe_xSn_{1-x} (x=0, 0.25, 0.50, 0.75 et 1)

La figure au dessous représente les valeurs des constantes à l'équilibre en fonction du rapport de concentration x, il montre bien que le paramètre de maille décroît en fonction du rapport de concentration x. Cette variation suit la loi de Végard.

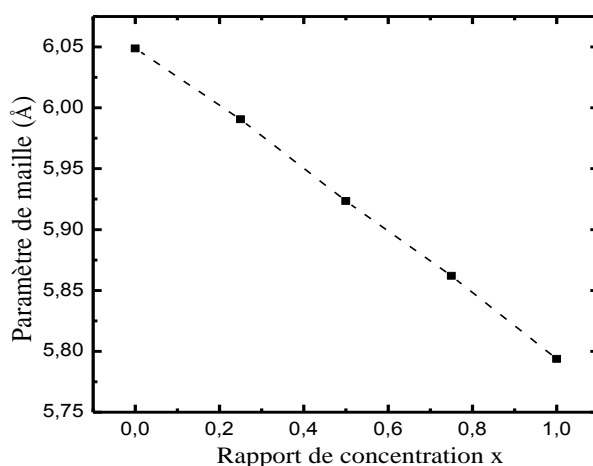


Figure III.4 : le paramètre de maille en fonction de la concentration x

La figure suivante représente la variation de l'énergie de cohésion en fonction de la concentration x .

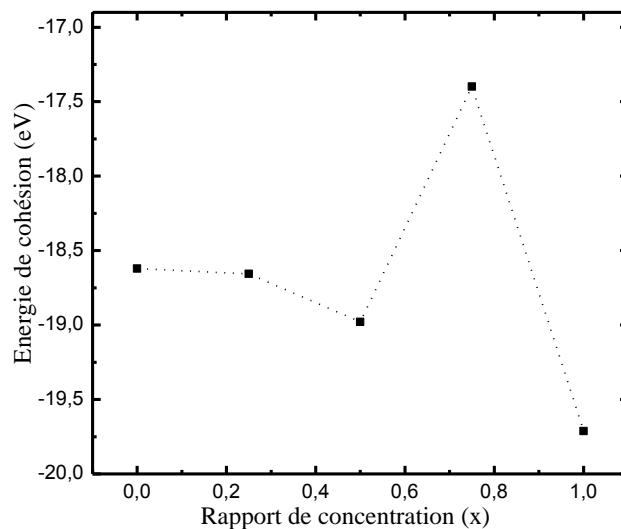


Figure III.5 : l'énergie de cohésion en fonction de la concentration x .

Nous constatons alors que la substitution d'un atome de Ge par un atome de Sn varie l'énergie de cohésion du système.

III-4. Propriétés électroniques

L'étude des propriétés électroniques d'un matériau nous permet d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau comme l'énergie de gap et la distribution de charges. Pour les systèmes magnétiques, en utilisant le concept des électrons à *spin-up* et *spin-down* séparément, on effectue les calculs à spins polarisés en procédant à l'analyse des propriétés données par la structure de bande et la densité d'états.

III-4-1. La densité d'états (DOS)

La densité d'états désigne les sites qui sont plus riches ou pauvres en électrons, elle se retrouve majoritairement sur les atomes les plus électronégatifs, la compréhension de la densité

électronique permet mieux trouver les sites électrophiles et nucléophiles dans un molécule. Et La plupart des propriétés de transport sont déterminées à partir de la connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de définir la nature des liaisons chimiques dans un matériau et par conséquent le transfert de charge entre orbitales et atomes.

Les densités d'états totales (DOS) et les densités d'états partielles (PDOS) des composés NiCoMnGe_xSn_{1-x} (x=0, 0.25, 0.50, 0.75 et 1) sont calculées et tracées dans les figures III.6 (a, b, c, d et e), en tenant compte du calcul spin-polarisé.

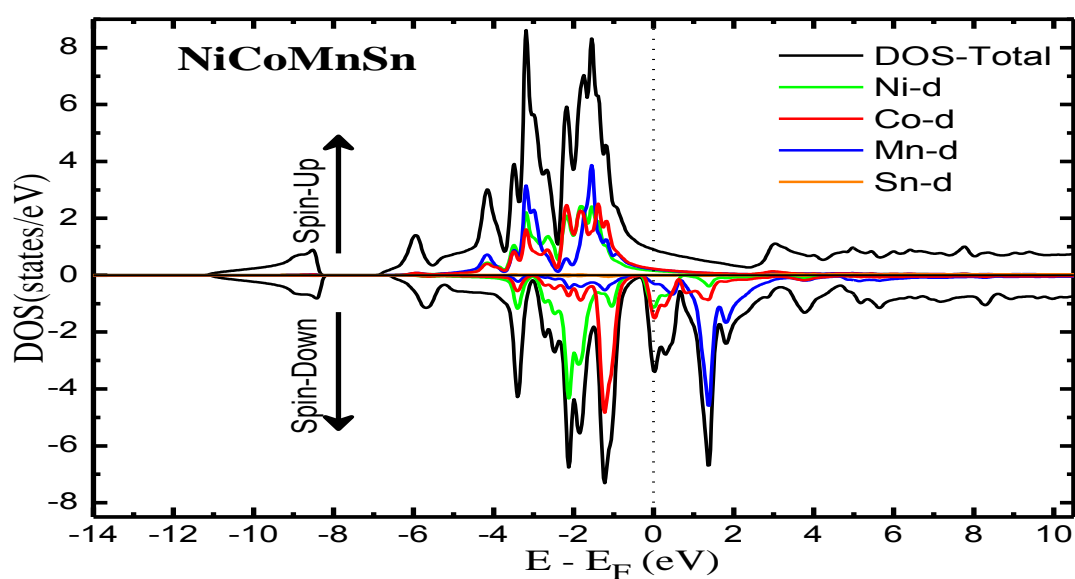


Figure III.6-a: Les densités d'états totales et partielles de composé NiCoMnSn

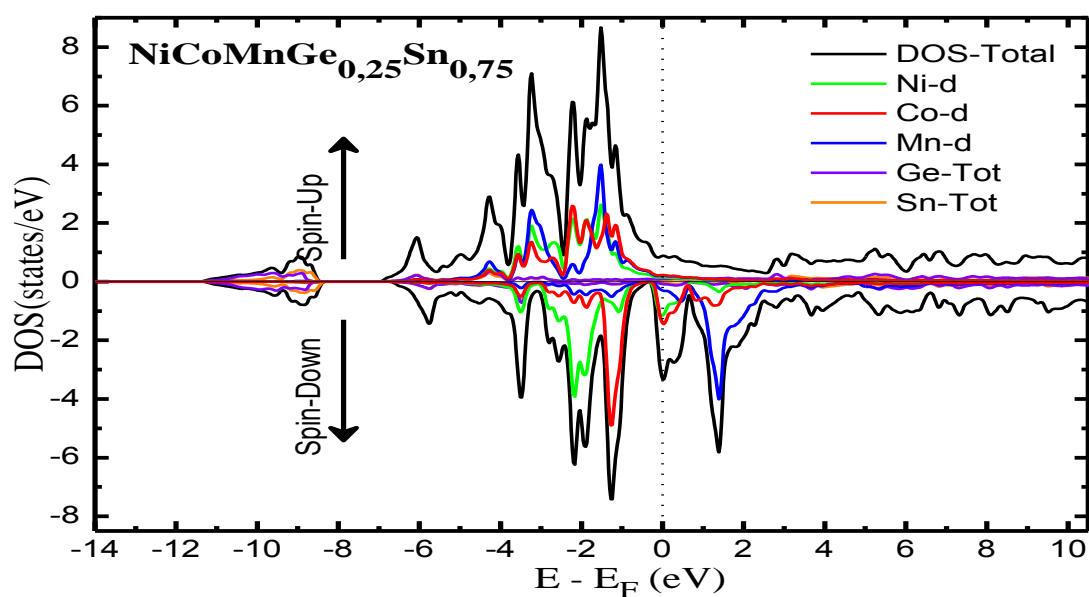


Figure III.6-b: Les densités d'états totales et partielles de composé NiCoMnGe_{0,25}Sn_{0,75}

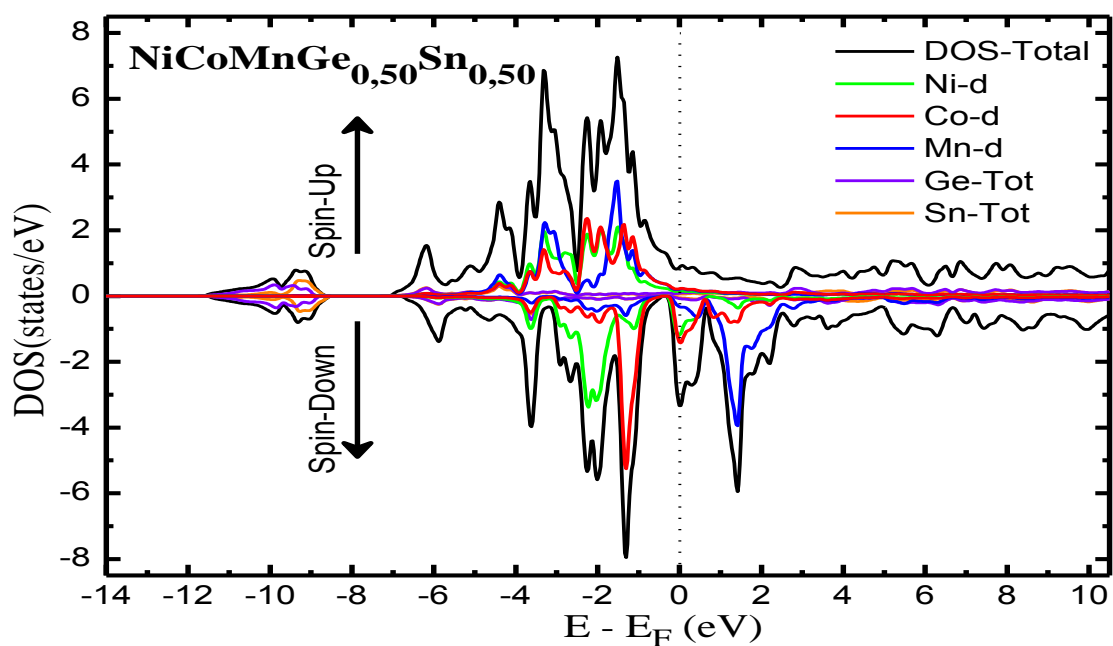


Figure III.6-c: Les densités d'états totales et partielles de composé NiCoMnGe_{0,50}Sn_{0,50}

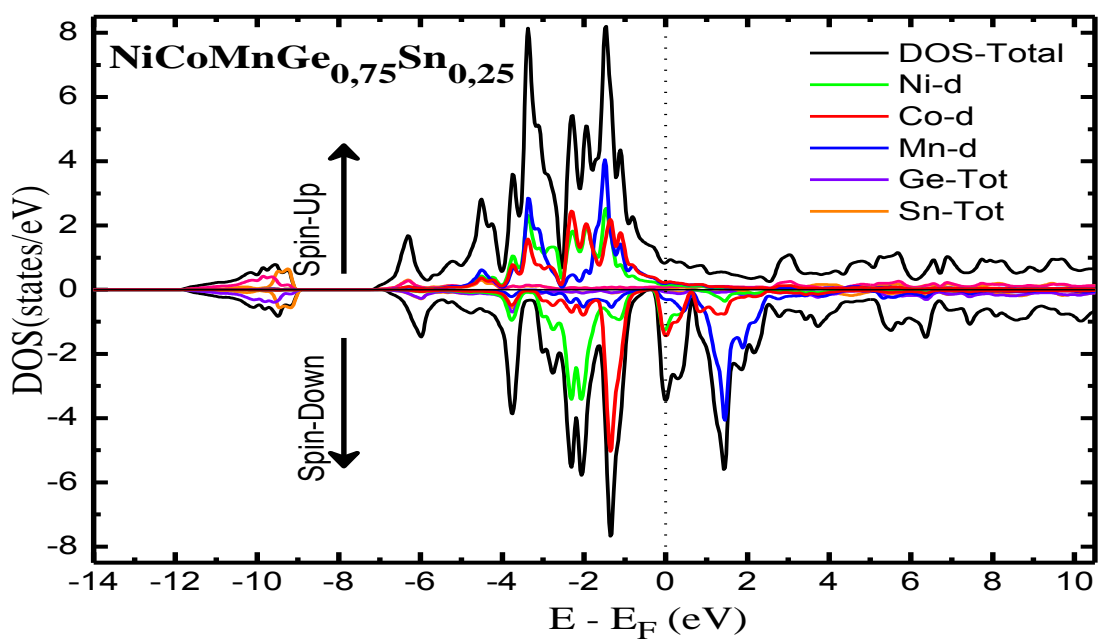


Figure III.6-d: Les densités d'états totales et partielles de composé $\text{NiCoMnGe}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}$

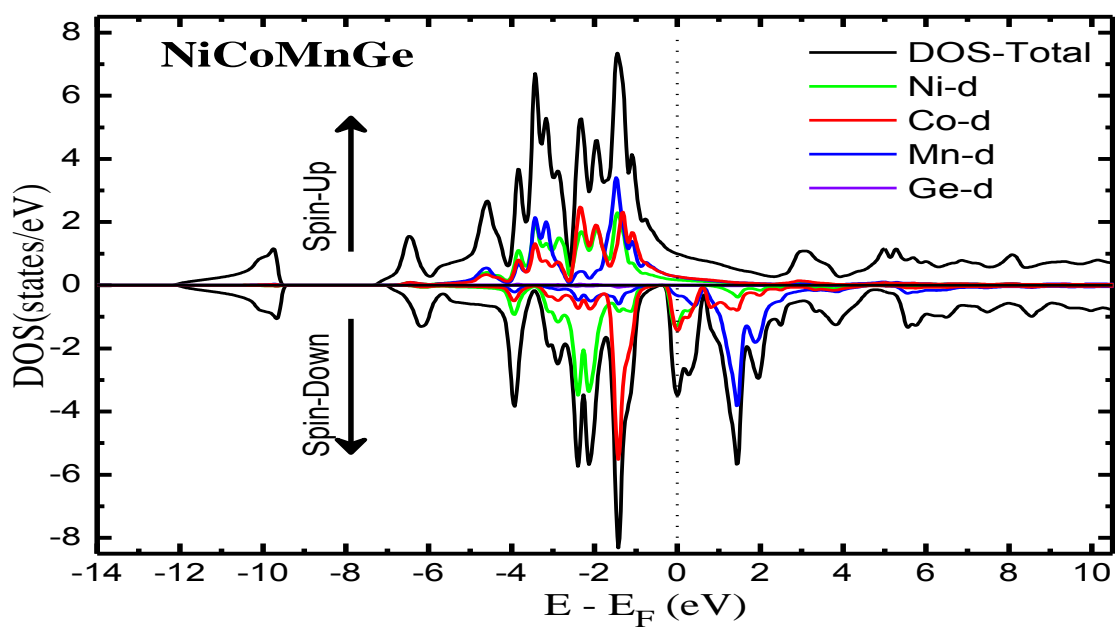


Figure III.6-e: Les densités d'états totales et partielles de composé NiCoMnGe

D'après ces figures, il est clair que les densités d'états des électrons majoritaires (*spin-up*) et minoritaires (*spin-down*) présentent des intersections métalliques au niveau de Fermi pour les cinq concentrations, ce qui indique un caractère métallique de ces composés.

La contribution des différents atomes dans les densités d'états (DOS) est comme suit:

- Pour le composé NiCoMnSn et NiCoMnGe, au-dessous du niveau de Fermi, les atomes Ni et Co ont une contribution majoritaire dans la densité d'états totales (DOS) des spins majoritaires et des spins minoritaires due aux électrons de la couche *3d*. et les atomes Mn ont une contribution dominée pour les spins majoritaires au-dessous de niveau de Fermi et pour les spins minoritaires au-dessus de ce dernier.

- Pour le composé NiCoMnGe_xSn_{1-x} (x=0.25, 0.50 et 0.75), les atomes Co ont une contribution majoritaire dans la densité d'états totales (DOS) des spins majoritaires et des spins minoritaires au-dessous du niveau de Fermi, cette contribution due aux électrons *3d-Co*, tandis que les atomes Mn ont une contribution dominée au-dessous du niveau de Fermi pour les spins majoritaires et au-dessus de lui pour les spins minoritaires dominés par la contribution des électrons *3d-Mn*.

Les valeurs de la polarisation électronique pour les cinq composés sont calculées par la relation suivante [11]:

$$P(\%) = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \times 100 \quad \text{III-4}$$

NiCoMnGe _x Sn _{1-x}	x=0	x=0.25	x=0.50	x=0.75	x=1
P(%)	58,36 ^a	58,25	58,72	60,84	55,45 ^a
	60.00 ^b	-	-	-	56.00 ^b

^a Ce travail. ^b Expt. Ref. [12].

Tableau III. 4: La polarisation du spin au niveau de Fermi des composés NiCoMnGe_xSn_{1-x} (x=0, 0.25, 0.50, 0.75 et 1).

La courbe qui présente la variation de la polarisation des alliages d'Heusler $\text{NiCoMnGe}_x\text{Sn}_{1-x}$ est illustrée dans la figure suivante :

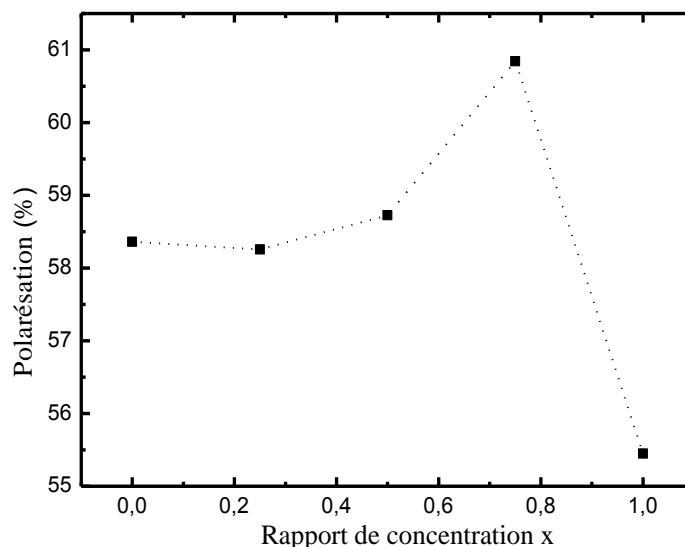


Figure III.7 : la polarisation en fonctions du rapport de la concentration x.

La commutation d'un atome de Ge par un atome de Sn varie la polarisation du système.

III-4-2. Structure de bande

La théorie des bandes est un modèle quantique en physique des solides qui détermine les valeurs possibles que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci de façon générale. Ces électrons n'ont pas la possibilité d'avoir que des valeurs énergétiques 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 des bandes.

Selon la façon dont ces bandes sont réparties, il est possible de comprendre et d'expliquer schématiquement les différents comportements entre un isolant, un semi-conducteur, un conducteur et un métal.

Les structures de bandes des alliages $\text{NiCoMnGe}_x\text{Sn}_{1-x}$ ($x=0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1) sont illustrées dans les figures III.8(a, b, c, d et e), en tenant compte du calcul spin-polarisé.

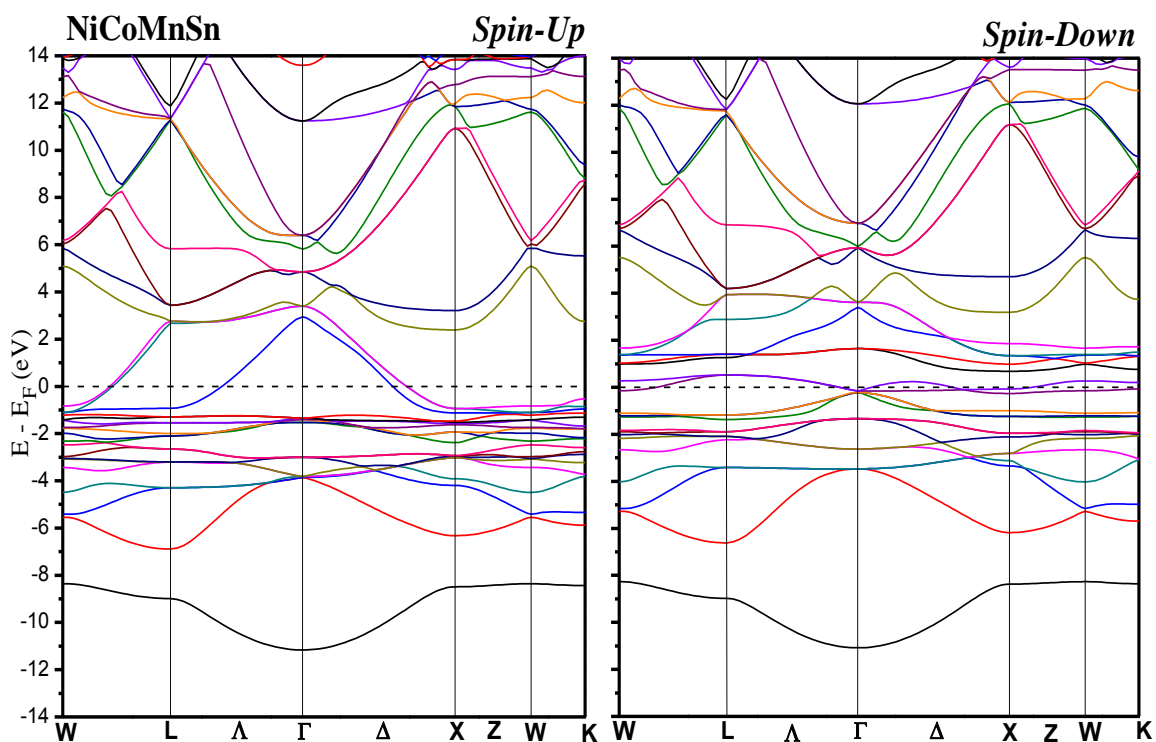


Figure III.8-a: La structure de bande de l'alliage NiCoMnSn

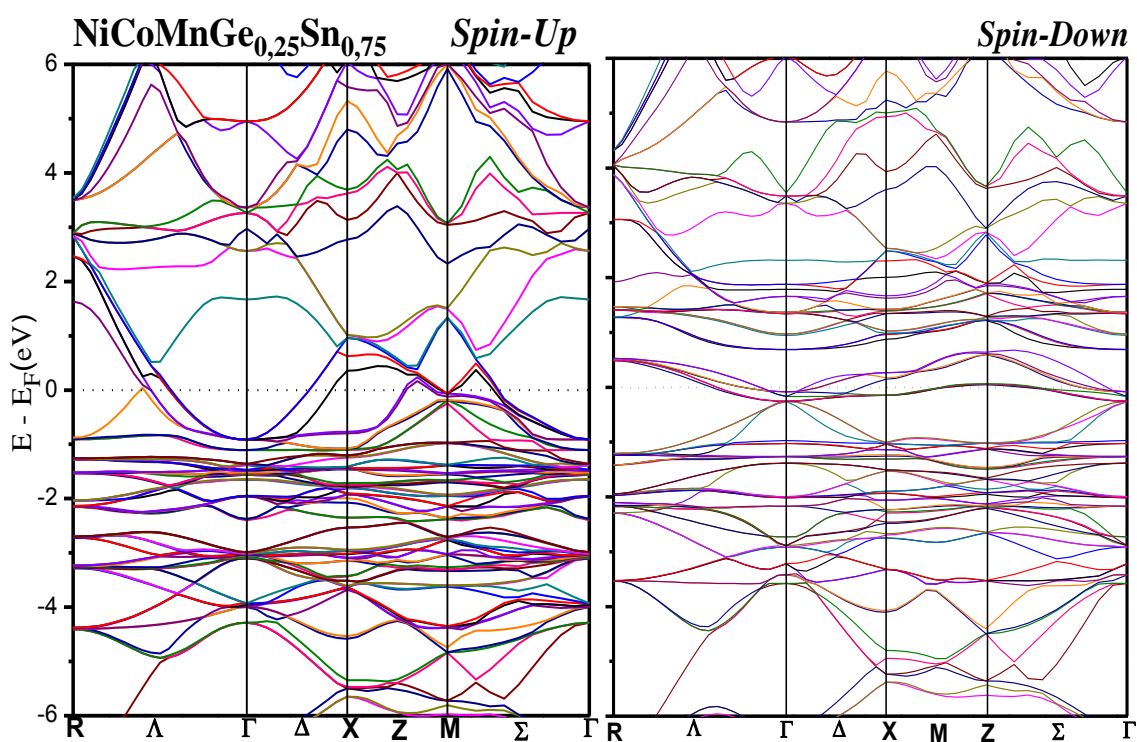


Figure III.8-b: La structure de bande de l'alliage NiCoMnGe_{0.25}Sn_{0.75}

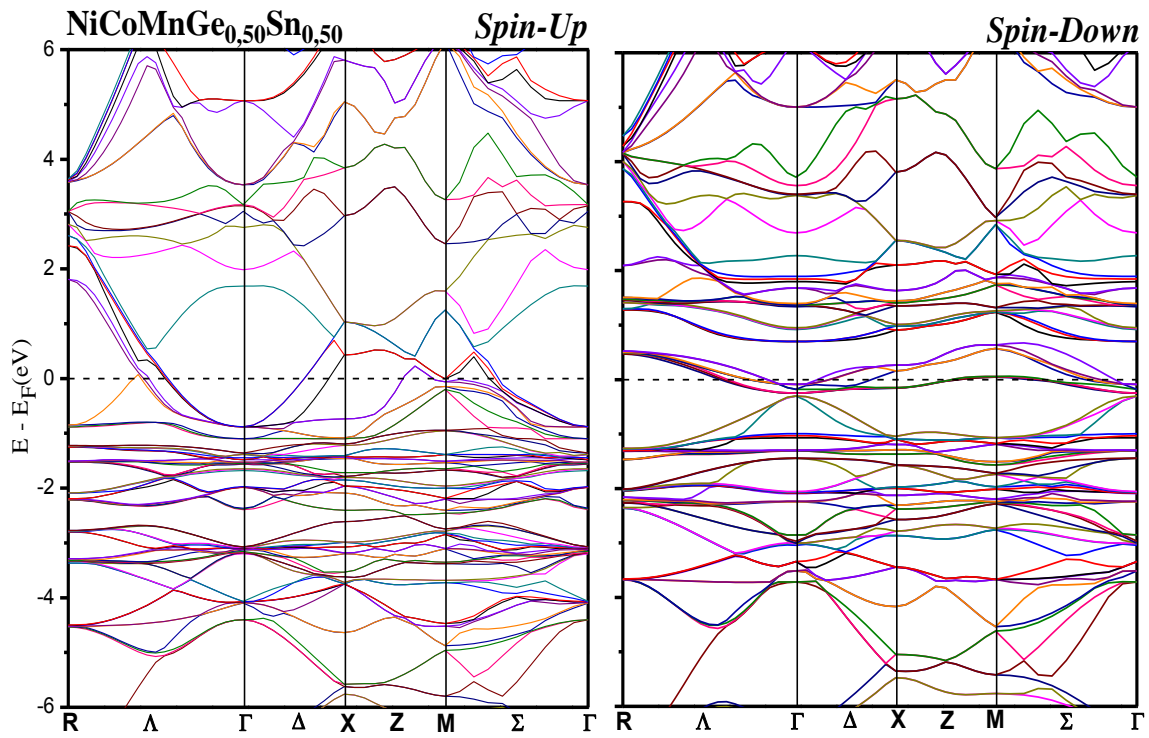


Figure III.8-c: La structure de bande de l'alliage $\text{NiCoMnGe}_{0.50}\text{Sn}_{0.50}$

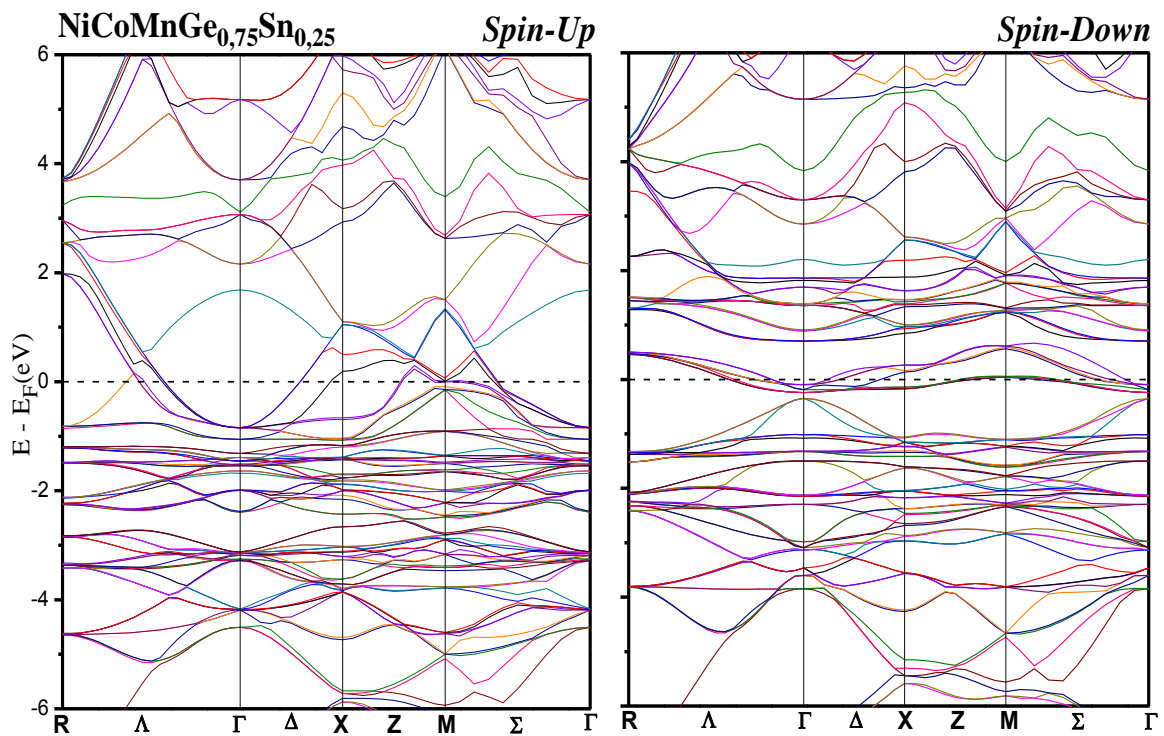


Figure III.8-d: La structure de bande de l'alliage $\text{NiCoMnGe}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}$

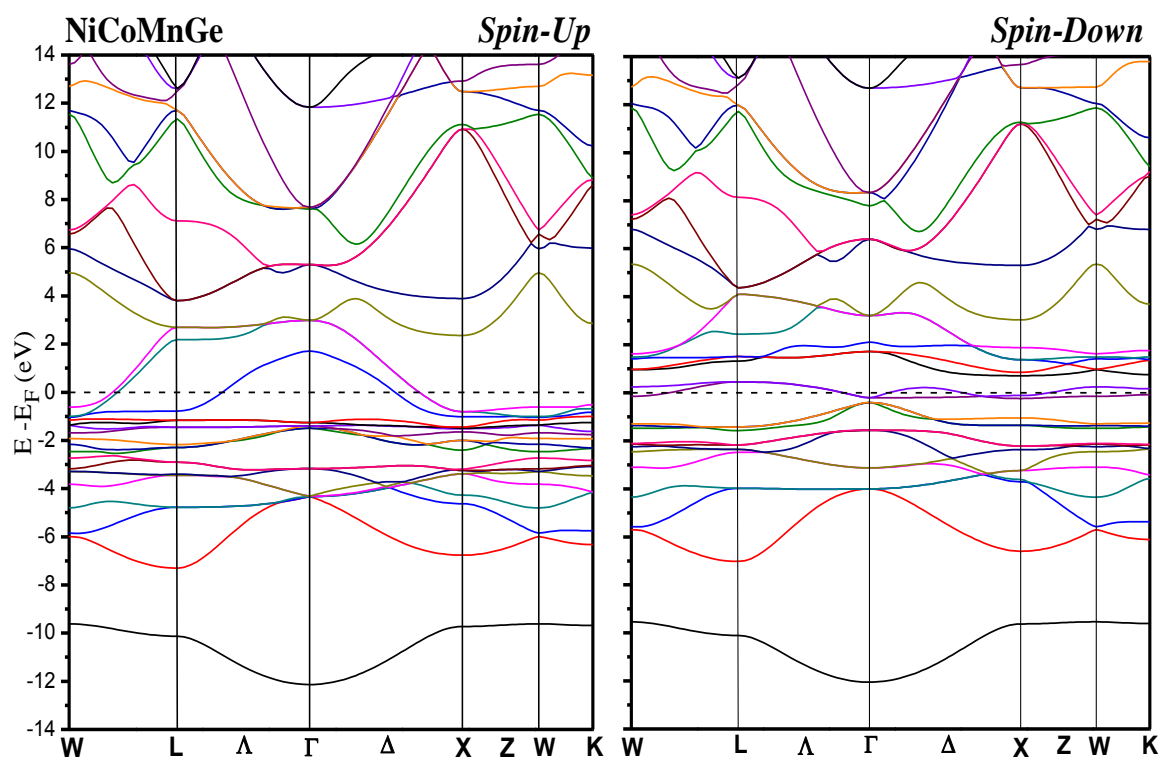


Figure III.8-e: La structure de bande de l'alliage NiCoMnGe

Nous observons que les structures de bandes de spins majoritaires (*spin-up*) et de spins minoritaires (*spin-down*) présentent des intersections métalliques au niveau de Fermi, pour les cinq composés, ce qui confirme le caractère métallique de ces composés.

III-5. Propriétés magnétiques

Le tableau III.5 suivant regroupe les résultats et valeurs obtenues pour le moment magnétique total et local en (μ_B) à l'équilibre pour les composés NiCoMnGe et NiCoMnSn et leurs alliages pour les concentrations $x = (0.25, 0.50 \text{ et } 0.75)$. En plus, nous citons aussi des résultats obtenus par d'autres travaux :

NiCoMnGe _x Sn _{1-x}	M _{Tot}	M _{Ni}	M _{Co}	M _{Mn}	M _{Ge}	M _{Sn}
NiCoMnSn	5,13 ^a 5,14 ^b	0.46 ^a 0.45 ^b	1.18 ^a 1.19 ^b	3.43 ^a 3.54 ^b	-	-0.02 ^a -0.02 ^b
NiCoMnGe _{0,25} Sn _{0,75}	5.10	0.47	1.17	3.40	-0.02	-0.03
NiCoMnGe _{0,50} Sn _{0,50}	5,08	0.48	1.16	3.37	-0.01	-0.02
NiCoMnGe _{0,75} Sn _{0,25}	5,02	0.49	1.14	3.33	-0.01	-0.03
NiCoMnGe	4.92 ^a 4.93 ^b	0.47 ^a 0.48 ^b	1.09 ^a 1.10 ^b	3.29 ^a 3.32 ^b	-0.01 ^a -0.01 ^b	-

^a Ce travail. ^b Expt. Ref. [12].

Tableau III. 5: Le moment magnétique total et local en (μ_B) des composés NiCoMnGe_xSn_{1-x} (x=0, 0.25, 0.50, 0.75 et 1)

Pour les cinq composés, le moment magnétique est toujours différent d'un nombre entier, les valeurs obtenues ne satisfaisant pas à la règle de Slater-Pauling, ce qui confirme le caractère métallique pour ces composés.

Nos résultats montrent aussi que le moment magnétique total de ces composés est dû principalement à l'atome de manganèse Mn.

La variation du moment magnétique en fonction du paramètre de maille et en fonction du rapport de concentration x est donnée dans la figure :

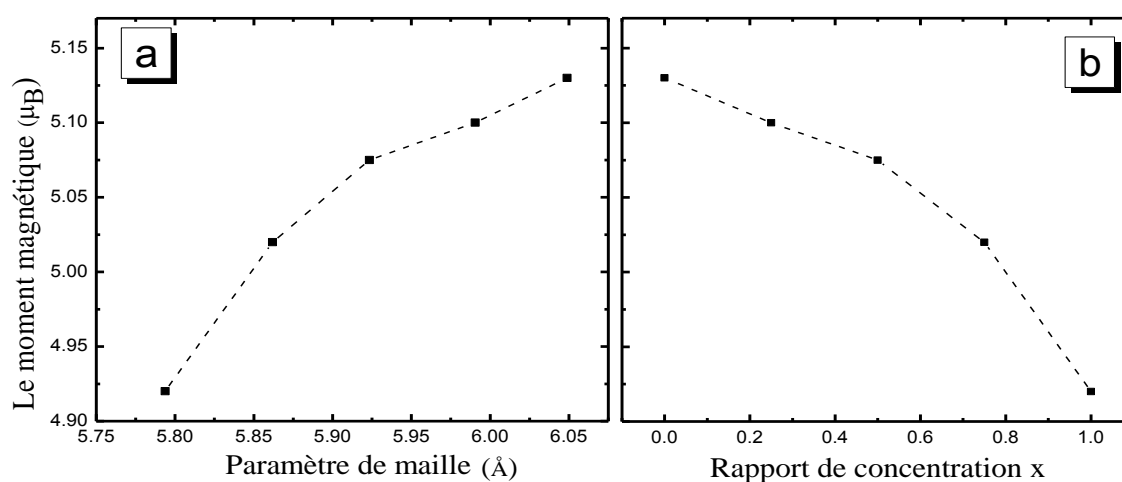


Figure III.9: Le moment magnétique en fonction de : a) paramètre de maille ;b) rapport de concentration x.

Remarquant que le moment magnétique total augmente avec l'augmentation de la valeur du paramètre de maille ; et il diminue en fonction du rapport de concentration.

III-6. Propriétés thermodynamiques

Dans un cristal les atomes sont placés de manière très ordonnée. Ils ne sont pas fixes, sous l'effet de la température ou d'une excitation électromagnétique, ils oscillent par rapport à une position d'équilibre cela provoque une propagation d'une onde de déformation dans un solide. L'étude des différents modes de propagation de ces ondes est un sujet complexe qui fait partie de la "physique de l'état solide". Certains de ces modes sont directement reliés à la propagation du son dans un solide.

D'après les lois de la dynamique, lorsqu'un réseau cristallin a une température supérieure au zéro absolu, son énergie n'est pas constante mais elle fluctue de manière aléatoire autour d'une valeur moyenne. Ces balancements d'énergie sont dus aux vibrations aléatoires du réseau, qui peuvent être vues comme un gaz de phonons (le mouvement aléatoire des atomes du réseau correspond à la chaleur), comme ces phonons sont liés à la température du réseau, ils sont parfois nommés phonons thermiques, ces derniers sont des concepts de la mécanique quantique, leurs étude prend une part importante dans la physique de la matière condensée. Ils jouent un rôle important dans un grand nombre de propriétés des solides dont : la capacité calorifique ; la conductivité thermique, ou capacité à conduire la chaleur ; la conductivité électrique, ou capacité à conduire le courant ; la capacité à propager le son

En physique statistique et en physique du solide, le comportement des phonons est également étudié par le modèle quasi-harmonique de Debye, qui est une explication, développée par Peter Debye en 1912 [13], 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. Ce modèle permet d'expliquer précisément les relevés expérimentaux, il rejoint également la loi de Dulong et Petit [14] à haute température.

Le modèle quasi-harmonique de Debye permet de calculer :

- a) le module de compressibilité B ;
- b) le coefficient de dilatation thermique α ;
- c) le paramètre de Grüneisen γ ;
- d) la chaleur spécifique C_v à volume constant ;
- e) la température de Debye θ_D qui est exprimée par :

Les alliages parents NiCoMnGe et NiCoMnSn possèdent une température de Curie qui égale à environ **583 K** [12]. Afin de décrire l'effet de la température des alliages d'Heusler $\text{CoNiMnGe}_x\text{Sn}_{1-x}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) sur le caractère métallique, nous avons utilisé le code Gibbs2 [8]. Les propriétés thermodynamiques de ces alliages sont obtenues pour une gamme de température allant de 0K à 1200K.

La figure **III.10** représente les résultats obtenus pour : la variation du module de compressibilité B (GPa), la chaleur spécifique C_v ($\text{J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$), le coefficient de dilatation thermique α ($10^{-5}.\text{K}^{-1}$) et le paramètre de Grüneisen γ en fonction de la température des composés Heusler $\text{CoNiMnGe}_x\text{Sn}_{1-x}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).

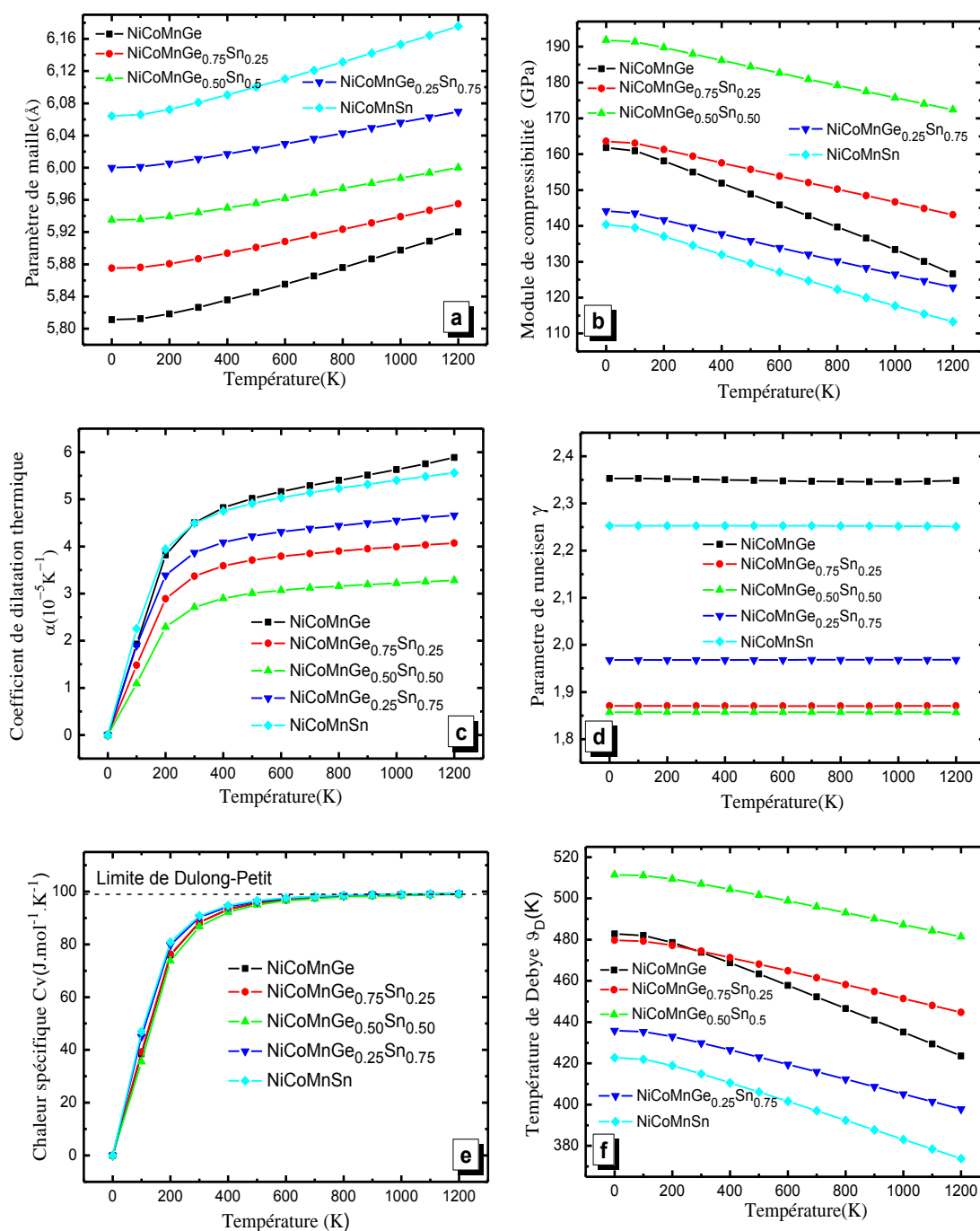


Figure III.10 : a) le paramètre de maille; b) la variation du module de compressibilité B ; c) le coefficient de dilatation thermique α ; d) le paramètre de Grüneisen γ ; e) la chaleur spécifique C_v ; et f) la température de Debye θ_D des composés Heusler $\text{NiCoMnGe}_x\text{Sn}_{1-x}$ ($x=1, 0.75, 0.50, 0.25$ et 0) en fonction de la température T .

- Les six courbes indiquent que le comportement des ces alliages sous l'effet de la température est identique.
- Nous trouvons que le module de compressibilité et la température de Debey décroissent en fonction de la température, alors que le coefficient de dilatation thermique augmente rapidement pour des basses températures puis se stabilise pour les températures supérieures.
- Pour les cinq composés, la chaleur spécifique augmente rapidement en fonction de la température dans l'intervalle allant de 0 K jusqu'au près de 300 K, au dessus de cette valeur, la chaleur spécifique tend vers une limite égale à $99 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$, dite limite de "*Dulong-Petit*" [11, 15].
- Le coefficient de Gruneisen γ est un paramètre qui décrit la relation entre une variation de fréquence d'un mode de vibration d'un réseau cristallin (phonon) et une variation de volume. Il intervient souvent dans la description des propriétés thermodynamiques des solides à hautes pressions et hautes températures. Ce paramètre est calculé par la relation :

$$\gamma = \frac{\alpha \cdot B \cdot V}{C_v}$$

Avec : α et le coefficient de dilatation thermique, B et module de compressibilité isothermique, V le volume molaire et C_v est la chaleur spécifique.

Pour les cinq composés ce coefficient est presque invariant.

- L'accroissement de la température cause une augmentation au niveau du paramètre de maille.

L'effet de la concentration sur le module de la compressibilité est illustré dans la figure suivante :

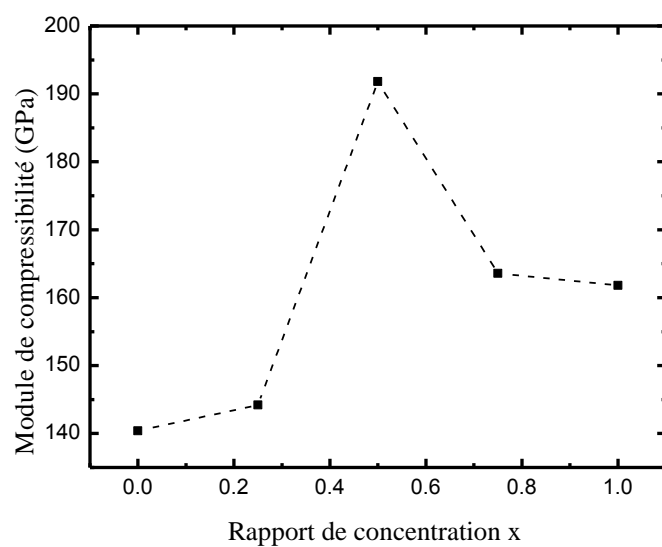


Figure III.11 : La variation du module de compressibilité B en fonction du rapport de concentration x

D'après cette figure, nous constatons que la substitution d'un atome de Ge par un atome de Sn varie le module de compressibilité du système.

Références bibliographiques :

- [1] **Z. ABOUB**, « *Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des systèmes (Sr, La)(Ti, Ni)O₃* », Université Kasdi Merbah, Ouargla, Mémoire de Magister, (2012).
- [2] **O. K. Andersen**, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [3] **K. Schwarz, P. Blaha**, Lecture notes chemistry, **67**, 139 (1996).
- [4] **S. H. Wei, H. Krakauer, and M. Weinert**, Phys. Rev. B **32**, 7792 (1985).
- [5] **P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz**, WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria), ISBN 3-9501031-1-2. (2001).
- [6] **Singh. D.** Planes waves, pseudo-potentials and the LAPW method. Boston, Dordrecht, London: Kluwer Academic Publishers, (1994).
- [7] **Perdew J. P, Burke S, Ernzerhof, M.** Phys Rev Lett **77** (1996) 3865.
- [8] **A. Otero-de-la Roza, D. Abbasi-Pérez, V. Luaña**, Computer Physics Communications **182** (2011) 2232–2248
- [9] **E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo**, Phys. Rev. B **63** (2001) 094107.
- [10] Murnaghan FD. Proc Natl Acad Sci U S A; **30** (1947) 244.
- [11] **H. ABBASSA**, « *Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler* », Université de Mostaganem, Thèse (2015).
- [12] **M. Halder, M.D. Mukadam, K.G. Suresh, S.M. Yusuf**, J. Mag. Magn. Mat. **377**, 220 (2015).
- [13] **P. Debye**, Ann. Phys. **39** (1912) 789.
- [14] **A.T. Petit, P.L. Dulong**, Ann. Chim. Phys. **10** (1819) 395.
- [15] **B. Amrani, H. Achour, S. Louhibi, A. Tebboune, N. Sekkal**, Solid State Communications **148** (2008) 59–62.

*Conclusion Générale et
Perceptives*

Conclusion générale et perspectives :

Ce modeste travail a été consacré pour étudier les propriétés physiques d'une classe d'alliages appelée les alliages d'Heusler quaternaires, définie par la famille $XX'YZ$. L'objectif de ce mémoire est de prédire les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques des matériaux $NiCoMnGe_xSn_{1-x}$ pour les concentrations $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et après avoir donné des définitions simples sur les matériaux magnétiques notamment les alliages Heusler .

Dans le cadre de la fonctionnalité de la densité (DFT), les calculs ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées avec un potentiel total (FP-LAPW), et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé l'approximation de la densité du gradient généralisée (GGA).

Les résultats obtenus à l'étude des propriétés structurales de ces alliages ont montré que le paramètre de réseau et le module de compressibilité pour les composés parents ($NiCoMnGe$ et $NiCoMnSn$) sont généralement comparables avec des valeurs trouvées par d'autres travaux. Et pour leurs alliages, il n'existe pas d'autres travaux pour faire la comparaison.

A partir des calculs effectués sur nos matériaux, nous avons trouvé pour les deux composés $NiCoMnGe$ et $NiCoMnSn$, que la structure la plus stable est la phase Y type I. Nous avons aussi déduit que tous les composés $NiCoMnGe_xSn_{1-x}$ pour les concentrations $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1 sont des matériaux magnétiques.

Les propriétés électroniques montrent que les composés $NiCoMnGe_xSn_{1-x}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) présentent un caractère métallique pour les deux directions de spin majoritaire *up* et minoritaire *down*.

L'exploitation des résultats fournis par l'étude des propriétés magnétiques établit que l'origine du magnétisme dans nos alliages d'Heusler provient principalement du métal de transition Mn.

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 α , de la capacité calorifique C_v et de la température de Debye θ_D en fonction de la température est faite dans le but d'enrichir d'autres travaux éventuels.

Au niveau des perspectives de notre étude, elles seront tributaires des méthodes de calcul choisies et dépendront aussi des orientations. À ce propos, il pourrait être intéressant de poursuivre des investigations sur les points suivants :

- Utiliser d'autres approximations comme la LDA, EVGGA, pour faire la comparaison entre certains de nos résultats.
- Étudier les propriétés élastiques et mécaniques de ces composés.

Résumé:

Les alliages d'Heusler magnétiques forment une classe de matériaux les plus demandés pour les applications des dispositifs spintroniques, grâce à leur température de Curie élevée. La méthode *ab-initio* permet d'étudier et d'exploiter une grande gamme d'information sur ce type d'alliage.

En générale la famille des ces alliages se compose en deux grands catégories: les demi-Heusler ou *Half*-Heusler et *Full*-Heusler, selon plusieurs structures cristallographiques et ordres magnétiques.

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarités à Potentiel Total (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2k en employant l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour déterminer les propriétés structurales comme le paramètre de maille, le module de compressibilité et sa première dérivée des alliages d'Heusler quaternaires $\text{NiCoMnGe}_x\text{Sn}_{1-x}$ pour les concentrations $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1 . Les propriétés électroniques, magnétiques et thermodynamiques ont été aussi étudiées dans ce mémoire afin de voir l'effet de la concentration sur les différents paramètres étudiés.