

|                                            |    |
|--------------------------------------------|----|
| Introduction générale                      | 1  |
| Chapitre I                                 |    |
| GENERALITE                                 |    |
| I.1 Introduction                           |    |
| I.1.1 Le moment magnétique                 |    |
| I.1.2 Cycle d'hystérésis                   |    |
| I.1.3 Les différentes formes de magnétisme |    |
| I.1.3.1 Diamagnétisme                      | 15 |
| I.1.3.2 Paramagnétisme                     | 16 |
| I.1.3.3 Ferromagnétisme                    | 18 |
| I.1.3.4 Antiferromagnétisme                | 18 |
| I.1.3.5 Ferrimagnétisme                    | 23 |
|                                            | 24 |
|                                            | 25 |
|                                            | 25 |
|                                            | 26 |
|                                            | 26 |
|                                            | 30 |
|                                            | 31 |
|                                            |    |
|                                            |    |
|                                            | 32 |

## Sommaire

---

|  |    |
|--|----|
|  | 35 |
|  | 35 |
|  | 38 |
|  | 39 |
|  | 39 |
|  | 39 |
|  | 41 |
|  | 43 |
|  | 46 |
|  | 49 |
|  | 49 |
|  | 49 |
|  | 50 |
|  | 52 |
|  | 54 |
|  | 54 |
|  | 55 |
|  | 57 |
|  | 57 |
|  | 58 |
|  | 58 |
|  | 58 |
|  | 58 |
|  | 58 |
|  | 59 |
|  | 60 |
|  | 61 |
|  | 62 |



## Sommaire

---

|                     |    |
|---------------------|----|
|                     |    |
|                     |    |
| Conclusion générale | 96 |

### **INTRODUCTION**

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

Au début de l'électronique, les différentes fonctions qui permettaient la réalisation d'un ordinateur étaient assurées par des technologies extrêmement différentes, et physiquement incompatibles (mémoires à mercure, tubes à vide, ...). Or, l'intégration toujours plus poussée de toutes les fonctions dans un espace de plus en plus réduit et technologiquement unifié a depuis largement favorisé l'amélioration des performances, la diminution de l'encombrement mais aussi la baisse des coûts. À l'heure actuelle, si la plupart des fonctions sont basées sur l'utilisation de champs électriques dans le silicium et sur la fabrication par lithographie, la fonction de stockage reste toujours physiquement et technologiquement séparée, et utilise principalement les champs magnétiques.

Depuis une vingtaine d'années, on assiste à un rapprochement de ces deux technologies et de leur physique respective au sein d'une nouvelle discipline : l'électronique de spin ou spintronique. En effet, cette discipline se fixe pour but la réalisation de dispositifs dans lesquels sont utilisées à la fois les propriétés de charge et de spin des porteurs. L'impact de cette nouvelle branche de l'électronique est déjà considérable, dans la mesure où toutes les têtes de lecture des disques durs actuels sont constituées de vanes de spin, l'un des premiers dispositifs appliqués issu de la spintronique. De plus, l'attribution en 2007 du prix Nobel de physique à Albert Fert et Peter Grünberg pour la découverte de l'effet GMR, effet sur lequel sont basées les vanes de spin, montre également l'intérêt croissant porté par la communauté scientifique à l'électronique de spin.

Aujourd'hui, l'électronique de spin est à la recherche de nouveaux matériaux permettant de répondre à un certain nombre de défis technologiques qui conditionnent la réalisation de nouveaux dispositifs.

Le critère essentiel auquel doit satisfaire une théorie physique est de conduire à des prévisions vérifiables. On doit pouvoir monter des expériences dont la théorie prédise les résultats, tout au moins, de calculer les probabilités des divers résultats possible. De ce point de vue, la mécanique quantique est pleinement satisfaisante. Cette mécanique, qui constitue à l'heure actuelle la théorie fondamentale des atomes, des molécules, de l'état solide, du rayonnement électromagnétique ...etc, fournit en effet des méthodes qui permettent d'établir,

dans tous ces domaines, des prévisions vérifiées par les tests expérimentaux.

Les matériaux d'Heusler font l'objet de nombreuses études. Ce type de matériaux attire l'intérêt de chimistes et physiciens du solide à cause de leurs propriétés physiques et magnétiques remarquables fréquemment rencontrés.

Ce travail a pour but d'étudier les propriétés physiques des nouveaux matériaux innovants appelés les alliages d'Heusler  $X_2YZ$  ( $Rh_2FeGe$ ,  $Rh_2CoGe$ ).

Notre étude se focalisera sur les propriétés structurales, et électroniques, telles que : l'optimisation structurales, structure de bandes, ainsi que la densité d'états totale et partielle, pour chaque matériau. D'une façon générale, notre travail se présentera comme suit :

La première partie traite sur le formalisme et les définitions des propriétés magnétiques. Nous verrons par la suite, d'une manière plus ou moins détaillée la théorie de la fonctionnelle de densité depuis sa découverte jusqu'à sa contribution à l'étude des propriétés des différents matériaux, évidemment ceci est suivie par un aperçu concernant les méthodes de calcul à base de cette théorie. Nous présenterons également la méthode linéaire des ondes planes augmentés qui est utilisée dans ce travail avec une petite description du code Wien qui est l'implémentation de la méthode de LAPW. Nous discuterons dans la dernière partie nos résultats obtenus et leurs interprétations. Nous achèverons notre travail par une conclusion et des perspectives.

## I.1 Généralité sur le magnétisme :

Les matériaux magnétiques sont actuellement utilisés dans divers domaines tels que les aimants permanents et l'enregistrement magnétique à haute densité. Ces matériaux sont caractérisés par leurs propriétés dites intrinsèques (dépendent de la composition chimique) et extrinsèques (fonction de la microstructure).

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

### I.1 .1 matériaux magnétiques durs :

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

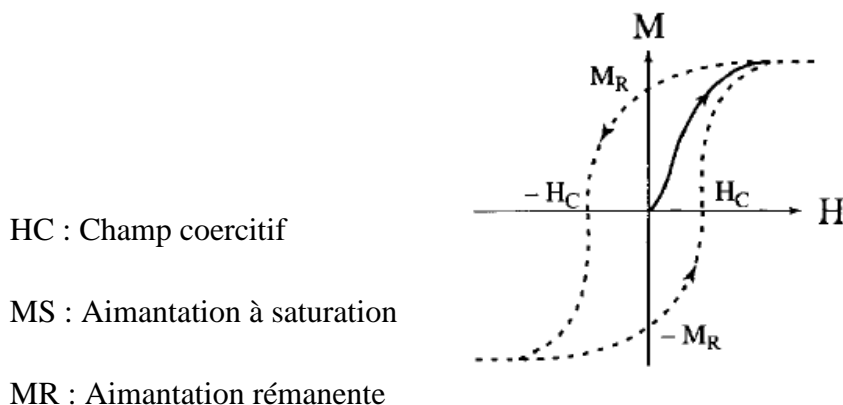


Figure I.1. Cycle d'hystérésis d'un matériau magnétique dur.

## I.1 .2 Matériaux magnétiques doux:

Les matériaux magnétiques doux sont caractérisés par la capacité d'atteindre leur aimantation jusqu'à saturation facilement avec un champ magnétique extérieur relativement faible. Cette aimantation persiste lorsqu'on cesse d'appliquer ce champ. Il s'agit donc d'une aimantation rémanente forte. Cependant cette aimantation se dissipe facilement sous l'action d'un champ magnétique inverse au coercitif. Ces matériaux sont caractérisés par un cycle d'hystérésis étroit (figure I.2) et ont une perméabilité très grande, ils peuvent être aimantés et désaimantés facilement. On cite par exemple le fer, certains acier de fer et nickel, des ferrites ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ )[2.3].

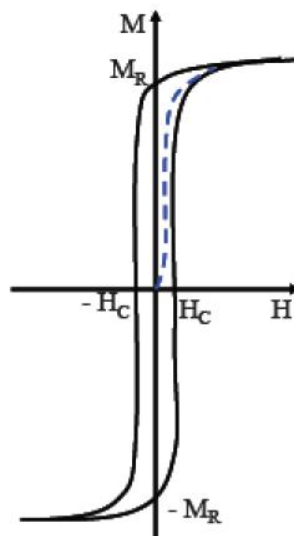


Figure I.2. Cycle d'hystérésis d'un matériau magnétique doux.

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

## I.1 .3 Matériaux magnétiques semi-durs:

Les matériaux magnétiques semi-durs sont utilisés comme supports pour l'enregistrement magnétique à haute densité. Le principe consiste à utiliser les propriétés magnétiques d'empilements de matériaux pour y inscrire des informations au format numérique (succession de 0 et de 1) comme des variations de l'orientation locale de l'aimantation. Ces matériaux doivent être des composés stables jusqu'à des températures

élevées présentant une anisotropie uni-axiale, responsable d'un champ d'anisotropie HA de l'ordre de 5T et une aimantation rémanente proche de 0,5 T. Le cycle d'hystérésis de ces matériaux doit être carré, le champ coercitif ne doit pas être trop élevé afin de faciliter l'inscription et la réinscription magnétiques[5]. On cite par exemple des alliages Sm-Fe-Ti et certains composites à base de terres rares (alliage Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>/Cu et CoPt).

### I.2 Les différentes formes de magnétisme :

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

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \left( \frac{\delta \vec{M}}{\delta \vec{H}} \right) \quad (I.8)$$

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

A présent, les différentes catégories de matériaux magnétiques sont présentées.[2]

#### I.2.1 Diamagnétisme :

Les matériaux diamagnétiques sont des matériaux ne comportant pas de moments magnétiques en absence de champ magnétique appliqué. Lors de l'application d'un champ, ils acquièrent une polarisation magnétique de sens opposé à la direction du champ. L'origine de

ce phénomène provient d'une déformation des orbitales atomiques et cela peut se décrire par application de la loi de Lenz. Un matériau diamagnétique isotrope est donc caractérisé par une susceptibilité magnétique négative. En réalité, tout corps présente une réponse diamagnétique, cependant, cette dernière est souvent négligeable devant les autres formes de magnétisme. Le bismuth, le mercure et l'argent sont des exemples de matériaux diamagnétiques.[2]

### **I.2.2 Paramagnétisme :**

Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui possèdent un moment magnétique nul en absence de champ appliqué. A température ambiante, l'agitation thermique entraîne un arrangement désordonné des moments. Ces derniers se compensent mutuellement de telle façon que l'aimantation globale s'annule. Si un champ magnétique est appliqué, les moments magnétiques s'alignent avec la direction du champ. Ainsi, les matériaux paramagnétiques se caractérisent par une susceptibilité magnétique positive. L'aluminium, le manganèse et le tungstène sont des exemples de matériaux paramagnétiques. [2]

### **I.2.3 Ferromagnétisme :**

Dans un matériau ferromagnétique, les moments magnétiques interagissent entre eux et tendent à s'aligner parallèlement les uns par rapport aux autres. Cette interaction des moments entre eux est appelée interaction d'échange. En absence de champ appliqué, les moments s'arrangent dans des géométries complexes, appelées domaines magnétiques ((figure I.2)). Cet arrangement permet de diminuer l'énergie totale du système. Au sein d'un domaine, une multitude de moments sont alignés entre eux et la direction change rapidement dans les parois entre les domaines. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué sur un matériau ferromagnétique, les domaines magnétiques s'alignent progressivement avec la direction du champ. Si l'aimantation d'un matériau s'aligne facilement sous l'effet du champ, on dit que le matériau est doux. Ces matériaux sont caractérisés par des cycles d'hystérésis étroits, et par conséquent, par des champs coercitifs faibles. Généralement, les matériaux doux possèdent des susceptibilités élevées du fait qu'ils réagissent facilement avec le champ. Si le matériau nécessite des champs importants pour aligner son aimantation, on dit alors qu'il est dur.

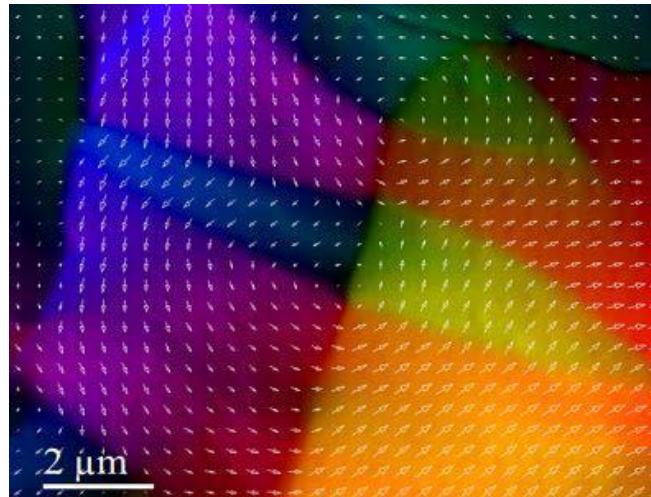
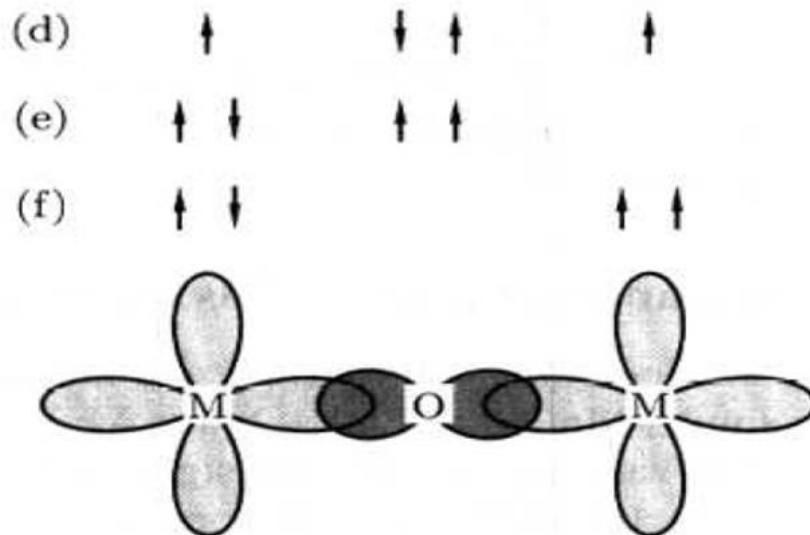


Figure I.3 – Image des domaines magnétiques faite par Microscopie Electronique par Transmission en mode Lorentz d'un échantillon ferromagnétique de  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ .



**Figure I.4 : ferromagnétisme**

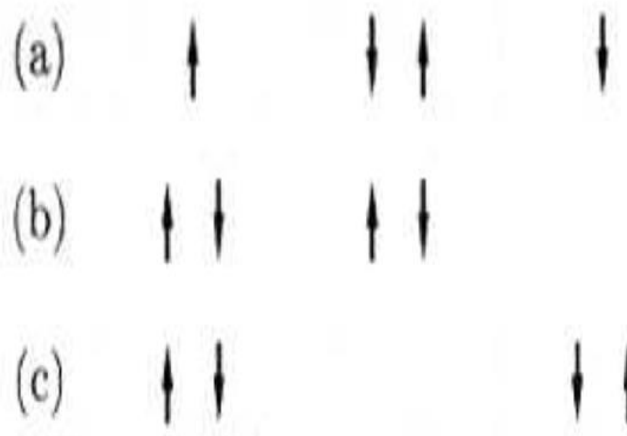
Si le matériau est isotrope, la susceptibilité magnétique est positive et elle est généralement plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des matériaux paramagnétiques. Pour donner une idée, la susceptibilité des matériaux paramagnétiques est comprise entre  $10^{-5}$  et  $10^{-3}$ , et celle des matériaux ferromagnétiques, entre quelques unités et  $10^4$ .

A l'instar des paramagnétiques, l'agitation thermique joue un rôle important dans les matériaux ferromagnétiques. Au-delà d'une température critique, appelée *température de Curie*, l'interaction d'échange n'est pas suffisante pour maintenir alignés les moments magnétiques entre eux, et le matériau se comporte alors comme un paramagnétique. Le

nickel, le cobalt et le fer, et certains de ses alliages comme le NiFe ou le CoFe, sont les matériaux ferromagnétiques les plus couramment utilisés.[2]

### I.2.4 Antiferromagnétisme :

Dans les matériaux antiferromagnétiques, l'interaction d'échange est telle que ces matériaux se décomposent en deux sous-réseaux ferromagnétiques de sens opposé. La susceptibilité magnétique de ces matériaux est positive mais généralement plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques. De manière similaire aux matériaux ferromagnétiques, pour des températures supérieures à une température critique, appelée *température de Néel*, ces matériaux se comportent comme des paramagnétiques. Les alliages FeMn et l'oxyde NiO sont des exemples de matériaux antiferromagnétiques.[2]



**Figure I.5 :** Antiferromagnétisme

### I.2.5 Ferrimagnétisme :

Les matériaux ferrimagnétiques sont également composés de deux sous-réseaux, mais à la différence des ferromagnétiques, le moment total de chaque sous-réseau est différent. Au-dessus d'une température critique (température de Curie), l'ordre magnétique est perdu et le matériau se comporte comme un paramagnétique. Les ferrites comme la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), les grenats magnétiques comme le YIG (grenat d'Yttrium et de Fer) et les hexa ferrites comme le  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  sont des exemples de matériaux ferrimagnétiques.

Heulser sont fortement dépendantes de la structure cristalline car c'est l'arrangement des atomes entre eux qui donne lieu au ferromagnétisme.[2]



centrées (deux mailles d'atomes X, une d'atomes Y et une d'atomes Z). Un schéma des mailles d'un Full-Heusler et d'un Half Heusler sont présentées sur la figure 1.6. Une nouvelle classification se fait en fonction de l'ordre des atomes au sein de la maille cristalline. Les atomes peuvent s'arranger sous trois phases cristallographiques différentes. La première phase, est la phase L21 où tous les atomes sont parfaitement arrangés. La deuxième phase, est la phase B2 où les sites correspondants aux atomes Y et Z sont occupés de façon aléatoire par ces deux atomes. Finalement, la troisième phase, est la phase A2 où tous les sites atomiques sont occupés aléatoirement par les trois types d'atomes. Les trois phases sont représentées sur la figure 1.7. L'ordre cristallographique peut modifier significativement les propriétés magnétiques des alliages Heusler comme l'aimantation à saturation ou la température de Curie.[2]

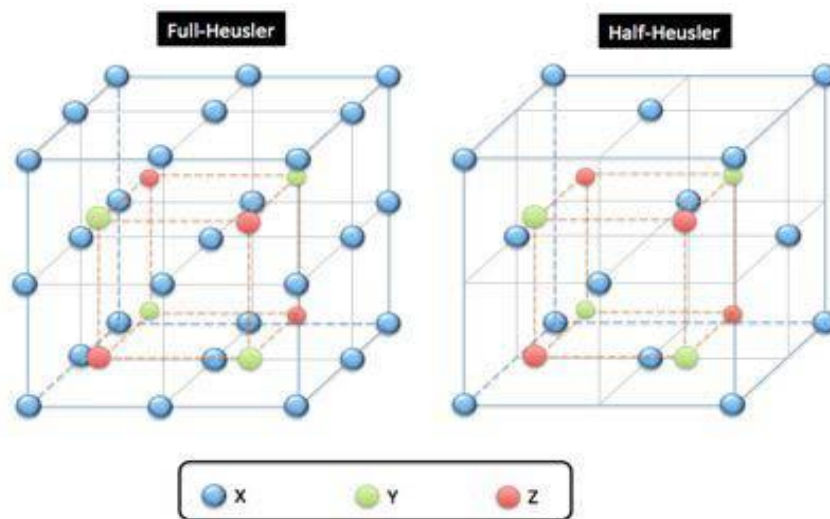


Figure 1.6 – Schémas représentatifs des mailles cubiques d'un Full-Heusler (gauche) et d'un Half-Heusler (droite).

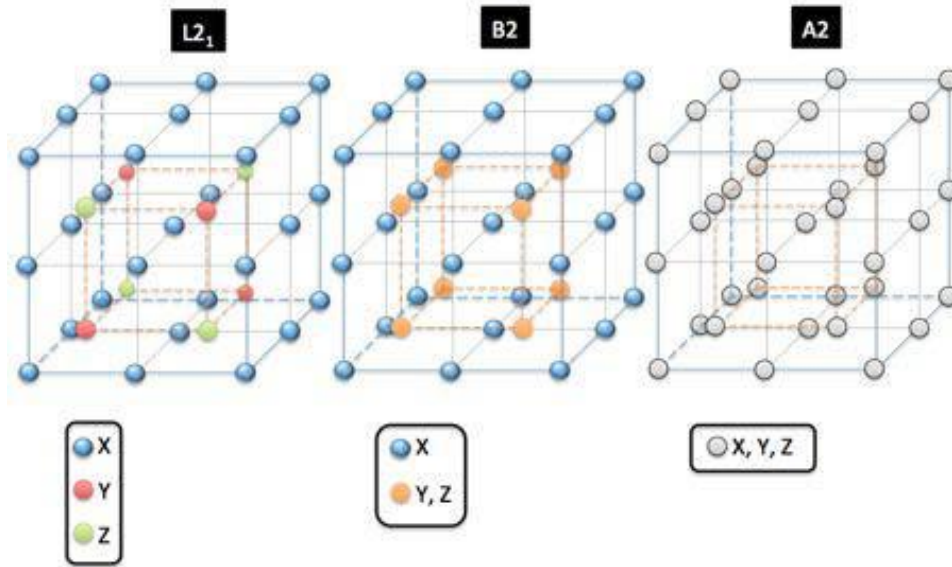


Figure 1.7 – Schéma représentant les trois différentes phases cristallographiques dans un alliage de type Full-Heusler. La phase  $L2_1$  est à droite, la phase  $B2$  est au centre et la phase  $A2$

## Chapitre II : Formalisme théorique

Les paramètres ajustés aux résultats expérimentaux ne sont pas utilisés. Les calculs sont généralement plus complexes nécessitant de gros moyens informatiques. Les calculs ab initio proviennent, soit des méthodes de Hartree Fock (et post-Hartree Fock) utilisant la fonction d'onde pour décrire le système quantique, soit de celles de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui utilise la densité électronique. Le principal avantage de la DFT est l'économie du temps de calcul.

### II.1 Résolution de l'équation de Schrödinger (approche Classique)

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

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

$$H\Psi = E\Psi \tag{II.1}$$

Soit

$$H = T_{el} + T_{noy} + V_{el-noy} + V_{noy-noy} + V_{el-el} \tag{II.2}$$

L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle. La partie cinétique est composée de termes  $T_{el}$  pour les électrons et  $T_{noy}$  pour les noyaux. La contribution à l'énergie potentielle est attractive entre électrons et noyaux ( $V_{el-noy}$ ), cette interaction est stabilisante, alors que les autres contributions ( $V_{noy-noy}$ ) et  $V_{el-el}$  sont déstabilisantes. La stabilité d'une structure découle de la combinaison de chacun de ces termes. Une modélisation simpliste est donnée sur la figure I.1a, le système étudié est un réseau carré constitué de  $M=9$  noyaux (sphères noire) et de  $N$  électrons (filaments entrelacés)[15]. L'opérateur Hamiltonien dépend de  $(N+M)$  particules en interaction. Une simplification du problème peut être faite en considérant la différence d'inertie entre les électrons et les noyaux.

### II.2 Approximation de Born-Oppenheimer :

Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, on peut donc considérer que les noyaux sont figés. Leur énergie cinétique est de ce fait nulle ( $T_{noy} = 0$ ) et l'énergie de répulsion coulombienne entre noyaux devient une constante ( $V_{noy-noy}$ ). Avec ces considérations le problème devient celui d'un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux (potentiel extérieur,  $V_{ext} \propto V_{noy}$ ). L'hamiltonien aura par conséquent des contributions de type monoélectroniques ( $T_{el}$  et  $V_{noy-el}$ ) et biélectronique ( $V_{el-el}$ ) :

$$H_{el} + V_{noy} + V_{el-el} \quad (II.3)$$

$$H_{el} + V_{noy} + V_{el-el} \quad (II.4)$$

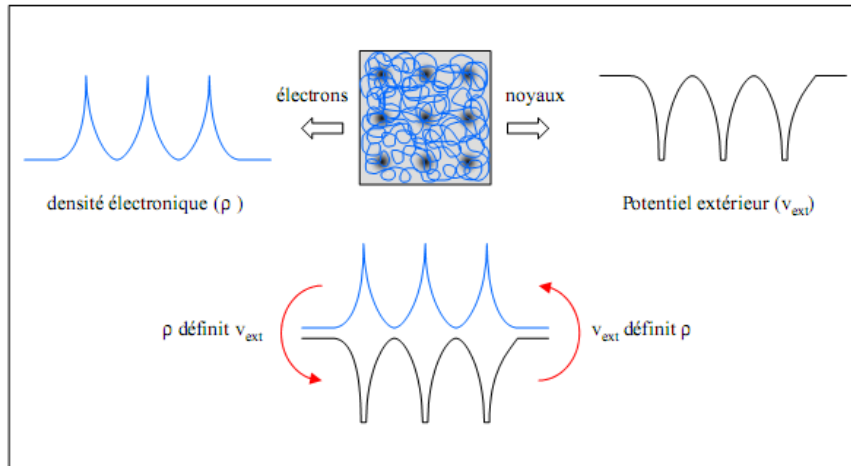
### II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité :

La Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) proposée par Hohenberg et Kohn est une méthode de calcul de structure électronique dans laquelle la densité électronique  $n(\vec{r})$  occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Elle trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920 mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de P. Hohenberg et W. Kohn d'une part et W. Kohn et L.J. Sham d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. Il s'agit d'une théorie exacte dans son principe qui permet de calculer toutes les propriétés de l'état fondamental dont l'énergie. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de  $3N$  variables, la densité est seulement fonction de trois variables, ce qui réduit considérablement les temps de calculs et permet d'étudier des systèmes de grandes tailles hors de portée des autres méthodes basées sur la fonction d'onde.

#### II.3.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Pour un système électronique décrit par un Hamiltonien électronique  $H_{el}$  l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont obtenues par la minimisation de la fonctionnelle

$E[\psi]$ . Pour un système à  $N$  électrons, le potentiel externe  $V_{ext}(r)$  fixe complètement  $H_{el}$ . La connaissance du potentiel externe et le nombre d'électrons détermine de façon unique l'Hamiltonien, ce qui permettra par la suite d'accéder à l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental [16, 17,18].



**Figure II.1 :** Premier théorème de Kohn et Hohenberg

La densité électronique et le potentiel extérieur sont étroitement liés, car ces deux quantités semblent comme le montre la figure II.1, être l'une l'image de l'autre.

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn, sert de motivation théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel extérieur  $V_{ext}(\vec{r})$  est déterminé à une constante près, par la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . Cette dernière fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  détermine également de façon unique, la fonction d'onde et toutes les autres propriétés physiques du système. Le premier théorème de Hohenberg et Kohn utilise comme variables la densité électronique, le nombre d'électrons  $N$  mais aussi les distances inter atomiques  $\vec{R}_\alpha$ .



totale est donc fonctionnelle de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ ,  $E = E[\rho(\vec{r})]$ , que nous pouvons réécrire en séparant les parties dépendantes du système  $(N, V_{ext})$  de celles qui ne sont pas :



$$E[\psi] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (II.6)$$

Avec :  $\hat{H} = T_{el} + V_{el-el} + V_{ext}$  (II.7)

La fonctionnelle  $F_{HK}$ , dite de Hohenberg-Kohn est indépendante du système, elle regroupe l'énergie cinétique des électrons  $T_{el}$  et l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons. Leurs expressions explicites ne sont pas établies. Mais le terme  $V_{el-el}$  peut être déduit de l'énergie de Hartree :

$$V_{el-el} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (II.8)$$

### II.3.2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Le second théorème de Hohenberg et Kohn est établi pour assurer que la densité électronique considérée est bien celle de l'état fondamental. L'énoncé de ce théorème peut être formulé de la façon suivante : L'énergie  $E[\rho_{test}]$ , associée à toute densité d'essai satisfaisant les conditions limites nécessaires  $\rho_{test} \geq 0$  et  $\int \rho_{test} d\mathbf{r} = N$  et associée à un potentiel extérieur  $V_{ext}$ , est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental  $E[\rho_{fond}]$ . Ce théorème est le principe variationnel exprimé pour une énergie qui est une fonctionnelle de la densité électronique  $E[\rho]$  et non une fonctionnelle de la fonction d'onde,  $E[\psi]$ , [19].

A la lecture des deux théorèmes nous pouvons dire que toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe  $V_{ext}$  peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental.

Deuxièmement, l'énergie du système  $E[\rho]$  atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique correspondante est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette recette variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental. Pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée.

### II.3.3 Les équations de Kohn-Sham :

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent donc un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale. L'énergie totale d'un système de  $N$  électrons interagissant est donc fonctionnelle de la densité et la recherche de l'énergie de l'état fondamental peut être réalisée de manière itérative en se basant sur une loi variationnelle.

Au cours de ces différents traitements de l'énergie totale du système nous avons donc introduit une nouvelle fonctionnelle, dite universelle du fait qu'elle ne dépend pas du système électronique,  $F_{HK}$ , la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. Comme nous l'avons vu précédemment, cette fonctionnelle regroupe deux termes ( $T_{el}$  et  $V_{el-el}$ ) eux-mêmes fonctionnelles de la densité. Seulement leur expression analytique pour le système de  $N$  électrons interagissant est inconnue.

Kohn et Sham ont envisagé ce problème d'une autre façon [20], de la même manière que l'expression exacte l'énergie de potentielle classique est connue (énergie de Hartree), l'énergie cinétique doit avoir une expression aussi précise que possible. Pour ce faire, ils ont introduit la notion d'un système fictif d'électrons sans interaction de même densité  $\rho(\vec{r})$  que le système en interaction.

| Système réel (interaction)                 | Système fictif (sans interaction)                                                         |
|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| Fonction d'onde ( $\psi$ ) à $N$ électrons | $N$ fonctions ( $\phi_i$ ) à un électron                                                  |
| $\int  \psi ^2 d\vec{r}$                   | $\sum_i  \phi_i ^2$                                                                       |
| $T_{el}[\rho] = ?$                         | $T_{el}[\rho] = \sum_i \int \phi_i^* \nabla^2 \phi_i$<br>$T_{el}^{dep}[\rho] = ?$         |
| $V_{ele}[\rho] = ?$                        | $V_{ele}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{ \vec{r}-\vec{r}' }$ |

|  |                           |
|--|---------------------------|
|  | $V_{ete}^{cla}[\rho] = ?$ |
|  |                           |
|  |                           |

**Tableau II.1 :** Comparaison du système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur à un système équivalent d'électrons indépendants dans un potentiel effectif.

La correspondance entre un système d'électrons en interaction et un système où les électrons sont sans interaction a en réalité, plusieurs conséquences [18] :

- 1) Passage d'une description basée sur une fonction d'onde à  $N$  électrons à  $N$  fonctions d'ondes  $\phi_i$
- 2) Détermination de la densité d'états à travers la sommation des  $|\phi_i|^2$  au lieu de considérer l'intégrale de  $|\psi|^2$
- 3) Décomposition de l'énergie cinétique  $T_{el}$  et de l'énergie potentielle  $V_{el-el}$  en deux parties classique et non classique. L'énergie cinétique classique  $T_{el}^{ind}$  est celle d'un système d'électrons dépendants, et l'énergie potentielle classique  $V_{el-el}^{cla}$  n'est autre que l'énergie de Hartree. Le reste des énergies non classiques a été regroupé dans une fonctionnelle appelée énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}$ . La fonctionnelle énergie d'échange et de corrélation contient tout ce qui n'est pas connu d'une manière exacte ;

$$E_{xc}[\rho] = E_{el-el} - V_{el-el}^{cla}[\rho] \quad [II.9]$$

Ce terme d'échange et corrélation se retrouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn  $F_{HK}$ . Nous passons d'une expression pour laquelle nous ne connaissons pas la forme mathématique des deux fonctionnelles  $T_{el}[\rho]$  et  $V_{el-el}[\rho]$  à une expression où les fonctionnelles  $T_{el}^{ind}[\rho]$  et  $V_{el-el}^{cla}[\rho]$  sont connues et où le terme  $E_{xc}$  représente ce qui n'est pas connu, c'est-à-dire, l'énergie d'échange et corrélation. Ce terme

## Chapitre II : Formalisme Théorique

---

correspond précisément à ce qui nécessitera des approximations. Kohn et Sham à travers cette approche ont donc transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit  $E_{xc}$ . De ce fait, l'erreur commise sera faite sur une petite contribution à l'énergie totale du système ;

L'énergie totale du système passe alors d'une somme de contributions indépendantes ( $F_{HK}$ ) et dépendantes du potentiel externe ( $V_{ext}$ ), à la somme de l'énergie cinétique des particules indépendantes ( $T_{el}^{ind}$ ) avec un terme dépendant d'un potentiel effectif ;

Ce potentiel effectif ( $V_{eff}$ ) contient le potentiel externe ( $V_{ext}$ ), la contribution classique à l'énergie potentiel des particules sans interaction et le potentiel d'échange et corrélation ( $V_{xc}$ ), est définie comme

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho} \quad (II.10)$$

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger "mono électroniques". Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn et Sham [21]:

La première donne la définition du potentiel effectif ressenti par les électrons

$$\rho(\vec{r}) \rightarrow V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (II.11)$$

La seconde équation utilise le potentiel ( $V_{eff}$ ) estimé dans les N équations de Schrödinger afin d'obtenir les  $\phi_i$ .

$$V_{eff} \rightarrow \left( \frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext} + V_{xc} \right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (II.12)$$

La troisième équation donne l'expression de la densité électronique en fonction des N fonctions d'onde  $\phi_i$  obtenues.

$$\rho(\vec{r}) \rightarrow \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (II.13)$$

Ces trois équations du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière auto-cohérente.

### II.4 Fonctionnelle d'échange et corrélation

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour le quel on ne connaît pas l'expression exacte de l'énergie totale. La recherche d'approximation précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité et on ne présente ici que les fonctionnelles qui ont été utilisées dans le cadre de cette thèse.

#### II.4.1 Approximation de la densité Locale (LDA) :

Afin d'obtenir une bonne approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}(n)$ , Kohn et Sham proposait dès 1965 l'approximation de la densité local (LDA). dans cette approximation, on suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système pour que l'on puisse écrire [22]:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}[n(r)] n(r) dr \quad (\text{II.14})$$

Où  $\varepsilon_{xc}$  est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz homogène d'électrons de densité  $n(r)$ . En d'autres termes, on postule qu'autour de chaque point  $r$ , on peut remplacer le système réel par un gaz homogène d'électrons de densité  $n(r)$ .

L'idée de base de la LDA est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant, sur des portions infinitésimales, les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système inhomogène. Cette approximation est raisonnable pour des systèmes faiblement inhomogènes, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une bonne description des propriétés de l'état fondamental, cette observation doit néanmoins être tempérée en plusieurs domaines. La LDA donne, par exemple une très mauvaise estimation du gap des isolants et semi-conducteur.

Il existe de nombreux travaux de paramétrisation  $\varepsilon[n(r)]$ , par exemple ceux proposée par Vosko et Wilk [23], ou encor de Perdew, Zunger [24] et de Teter et Pade [25].

#### II.4.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

La plupart des corrections apportées à la LDA sont nées de l'idée consistant à tenir compte des variations locales de la densité  $n(r)$  à travers son gradient  $\nabla n(r)$ , dans le but de

prendre en compte l'inhomogénéité du système. L'énergie d'échange-corrélation dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) est une fonctionnelle des densités de charges locales et de leurs gradients s'écrivent de la forme générale suivante [26]:

$$E_{xc}^{GGE}[n(r)] = \int \varepsilon_{xc}(n(r), \nabla n(r)) n(r) dr \quad (\text{II.15})$$

Les différentes GGA qui existent diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle  $\varepsilon(n(r), \nabla n(r))$ . Dans cette thèse, nous avons utilisé la forme de GGA proposé par Perdew Burke et Enzerhoft [27].

La fonctionnelle d'échange corrélation reste la seule approximation liée a la DFT, mais d'autre approximations sont nécessaires pour l'étude du système.

### II.5 Méthodes de calcul avancées :

#### II.5.1 Méthode des Ondes Planes :

Cette méthode constitue la base d'un ensemble de méthodes dites des ondes planes telles que la méthode des ondes planes orthogonalisées et celle des ondes planes augmentées.

Pour résoudre l'équation de Schrödinger  $H \Psi = E \Psi$ , en tenant compte de la périodicité du réseau cristallin, on choisit une forme particulière de la fonction d'onde établie par Bloch.

$$\Psi_k(r) = u_k(r) \exp(ikr) \quad (\text{II.16})$$

Pour le calcul de la relation de dispersion  $E_n(k)$  on fait appel à l'équation séculaire où la connaissance de l'expression décrivant le potentiel cristallin est nécessaire.

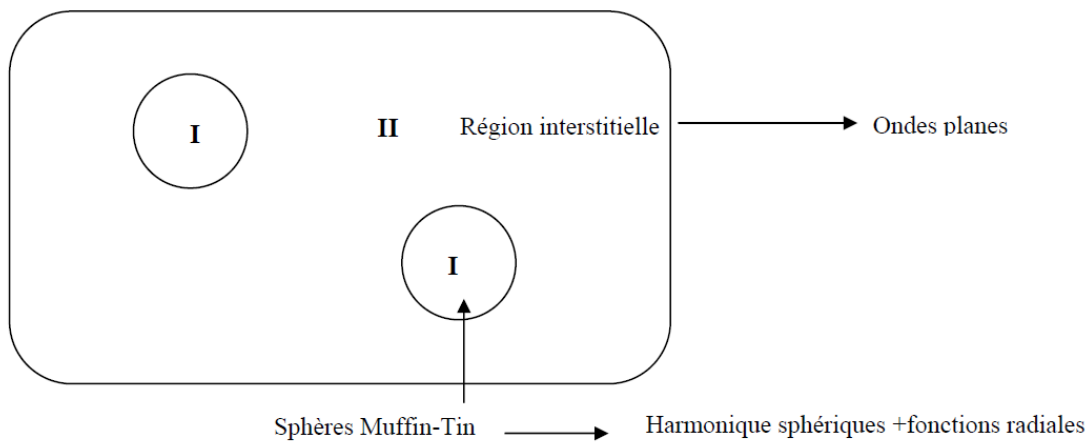
D'autre part, ce calcul exige que le nombre d'ondes planes utilisées soit suffisamment grand ce qui rend la tâche difficile, d'où on obtient une faible convergence [28].

#### II.5.2 Méthode des ondes planes Augmentées APW :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : linearised augmented plane wave), développée par Andersen, est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées la APW développée par Slater, donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

En 1937, Slater proposa comme base les fonctions d'ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT. La méthode APW est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux régions :

- Des sphères appelées « Muffin-tin » qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome  $\alpha$  de rayon  $R_\alpha$ .
- Une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères voir (Figure (II.2)), dans lesquelles deux catégories appropriées de bases sont utilisées :
  - Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin-tin » (région I).
  - Des ondes planes pour la région interstitielle (région II).



**Figure II.2** Partition de l'espace selon la méthode APW :

I : zone «Muffin-Tin» , II: zone interstitielle

Soit :

$$\begin{cases} \varphi(\vec{r}) = \sum_{lm} a_{lm}^\alpha u_{lm}^\alpha(r, E) Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \\ \varphi(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{K})\vec{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.17})$$

Tel que :

$\varphi(\vec{r})$ : La fonction d'onde.

$\Omega$ : Le volume de la cellule unitaire de simulation.

$u_{lm}^\alpha(r, E)$ : La fonction radiale.

$Y_{lm}(\vec{r})$ : L'harmonique sphérique.

$C_G, a_{lm}^\alpha$  : Les coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique.

$\vec{K}$ : Le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin (ZIB).

$\vec{G}$ : Le vecteur du réseau réciproque.

$\vec{r}$ : La position à l'intérieur des sphères  $\alpha$  et  $\beta$ .

$R_\alpha, R_\beta$  : Les rayons des sphères Muffin tin  $\alpha$  et  $\beta$ .

## Chapitre II : Formalisme Théorique

---

La fonction  $u_l^\alpha(r, E)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale dans le cas d'un atome libre  $\alpha$  qui s'écrit sous la forme suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = 0 \quad (\text{II.18})$$

Dans laquelle  $V^\alpha(r)$  représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin ».

Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quand aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_l$  est égal à une valeur propre.

Les coefficients  $a_{lm}$  sont déterminés d'une manière à assurer la continuité de la fonction d'onde à la limite de la sphère « Muffin-tin ». Pour y faire, on va développer l'onde plane en fonction des fonctions sphériques de Bessel, ensuite on l'égalisera avec les fonctions à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin ». On obtiendra :

$$a_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 u_l^\alpha(R_\alpha)} \sum_G C_G J_L(|\vec{k} + \vec{G}| R_\alpha) Y_{lm}(\vec{K} + \vec{G}) \quad (\text{II.19})$$

Tel que :  $R_\alpha$  est rayon de la sphère.

A partir de l'équation (II.19) les  $a_{lm}$  sont déterminés par les coefficients des ondes planes et les paramètres de l'énergie  $E_l$ .

Les fonctions d'ondes qui sont représentées par l'indice  $G$  et qui possèdent les deux formes, une onde plane dans la région interstitielle et une fonction radiale dans la région sphérique, sont appelées les ondes planes augmentées (APWs).

La méthode APW ainsi construite représente quelques difficultés de calcul, dont celles liées au problème de l'asymptote, car les coefficients  $a_{lm}^\alpha$  donnés par l'équation (II.19) contiennent le terme  $u_l^\alpha(R_\alpha)$  au dénominateur. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquels  $u_l^\alpha(R_\alpha)$  s'annule à la limite de la sphère. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote.

Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Andersen.

### II.5.3 Méthode des ondes planes Augmentées linéairement LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : Linearized augmented plane wave), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin » sont une combinaison linéaire des fonctions radiales  $u_{lm}^\alpha y_{lm}^\alpha$  leurs dérivées par rapport à l'énergie  $u_{lm}^{-\alpha} y_{lm}^\alpha$ . Les fonctions de bases sont données par:

$$\begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\vec{\mathbf{G}}+\vec{\mathbf{K}})\vec{\mathbf{r}}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} [a_{lm}^\alpha u_{lm}^\alpha(r) + b_{lm}^\alpha u_{lm}^{-\alpha}(r)] y_{lm}(r) & r > R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.20})$$

Où  $b_{lm}^\alpha$  sont les coefficients correspondant à la fonction  $u_l$  et sont de même nature que les coefficients  $a_{lm}^\alpha$ . Dans la méthode LAPW on utilise les ondes planes dans la région interstitielle. Alors que dans la région des sphères « Muffin-tin » on utilise les ondes planes augmentées linéarisées.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code WIEN2k est utilisée pour étudier structurellement et électroniquement les composé le Rh<sub>2</sub>FeGe et le Rh<sub>2</sub>CoGe. A l'état fondamental (état statique), nous avons optimisé le paramètre de maille. Les propriétés déterminées par ce code sont la structure de bande, la densité d'états et la densité électronique. Ces propriétés montrent le caractère métallique de Rh<sub>2</sub>FeGe et de Rh<sub>2</sub>CoGe.

### II.6 Le code WIEN2K :

Le code de simulation Wien a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par Blaha P et al. [29].

Dans les années qui suivirent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code Wien original ont été développées (appelées, selon L'année de leur parution, Wien93, Wien95 et Wien97). Nous avons utilisé la version Wien2k (année 2000) qui a subi une amélioration notable, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité (multiplateformes), et de convivialité (interface utilisateur) [30].

Le package Wien2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX (LINUX dans notre cas, qui est la version d'UNIX disponible sur les Ordinateurs personnels PC à microprocesseurs Intel). Il est constitué de plusieurs programmes Indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se Basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Plusieurs propriétés des matériaux Peuvent être calculées avec ce code, parmi lesquelles :

- ✓ 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.

### II.6.1 Initialisation de calcul :

Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du Wien2k sont illustrés dans le diagramme suivant (Figure II-1). La première étape de calcul est l'initialisation qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux. On commence dans un sous-répertoire correspondant à notre *cas* (de matériau étudié) et on définit la structure dans *cas.struct*. On peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne *init\_lapw*, qui exécute la suite de sous-programmes suivants :

#### II.6.1.1 NN :

Le NN est un sous-programme qui énumère les distances entre plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance  $f$ , d'habitude pris égal à 2) et qui donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique. En outre, il Permet un contrôle additionnel très utile du fichier de structure *cas.struct* (équivalence des atomes). Le fichier de sortie de ce sous-programme est appelé *cas.outputnn*.

#### II.6.1.2 SGROUP :

Le SGROUP détermine le groupe spatial (spacegroup) de la structure qui est définie Dans le fichier *cas.struct*, et rend en sortie le fichier *cas.struct-sgroup*.

#### II.7.1.3 SYMMETRY :

Le SYMMETRY est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupespatial de notre structure à partir des informations contenues dans le fichier *cas.struct* (type de réseau, positions atomiques, etc.), et détermine le groupe ponctuel des Différents emplacements atomiques, et les matrices des opérations de rotation Correspondantes.

#### II.6.1.4 LSTART :

Le LSTAR produit des densités électroniques des atomes libres et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande (c'est-à-dire on

choisit la méthode 5 (LSDA, Perdew et Wang 92), [29, 30] (deux GGAs Perdew et al 96, et Perdew et al 92, respectivement)). De plus ce sous-programme demande L'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du coeur de ceux de valence, habituellement prise égale  $-6,0$  Ry [30].

### **II.6.1.5 KGEN :**

Le KGEN génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B.). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1ère Z.B.

### **II.6.1.6 DSTART :**

Le DSTART produit une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou 'self-consistent') par une superposition de densités atomiques produites dans le sous-programme LSTART. L'initialisation du calcul ayant ainsi créé toutes les entrées pour le cycle SCF, le processus est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Ce cycle, qui peut être invoqué par la commande de ligne *run\_lapw*, est constitué de cinq sous-programmes.

### **II.6.1.7 Calcul auto-cohérent (SCF) :**

La deuxième étape est le calcul SCF. Cette étape est constituée des sous programmes sous forme cyclique (Figure II.1).

### **II.6.1.8 LAPW0 (POTENTIELS) :**

LAPW0 est un sous-programme qui calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb VC et du potentiel d'échange et corrélation Vxc ; il utilise la densité d'électrons totale comme input. LAPW0 divise l'espace en une sphère MT (muffin-tin) et une région interstitielle, et calcule le potentiel d'échange et corrélation numériquement sur une grille (grid) [31].

### **II.6.1.9 LAPW1 (BANDES) :**

LAPW1 (BANDES) est un sous-programme qui trouve l'Hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres (ces sorties sont enregistrées dans le fichier *cas.vector*) par une méthode de diagonalisation ; cette dernière consomme la plus grande partie du temps de calcul.

### **II.6.1.10 LAPW2 (RHO) :**

LAPW2 (RHO) utilise le fichier *cas.vector* ; il calcule l'énergie de Fermi, les expansion des densités d'électron de valence constituées des densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).

## II.6.1.11 LCORE :

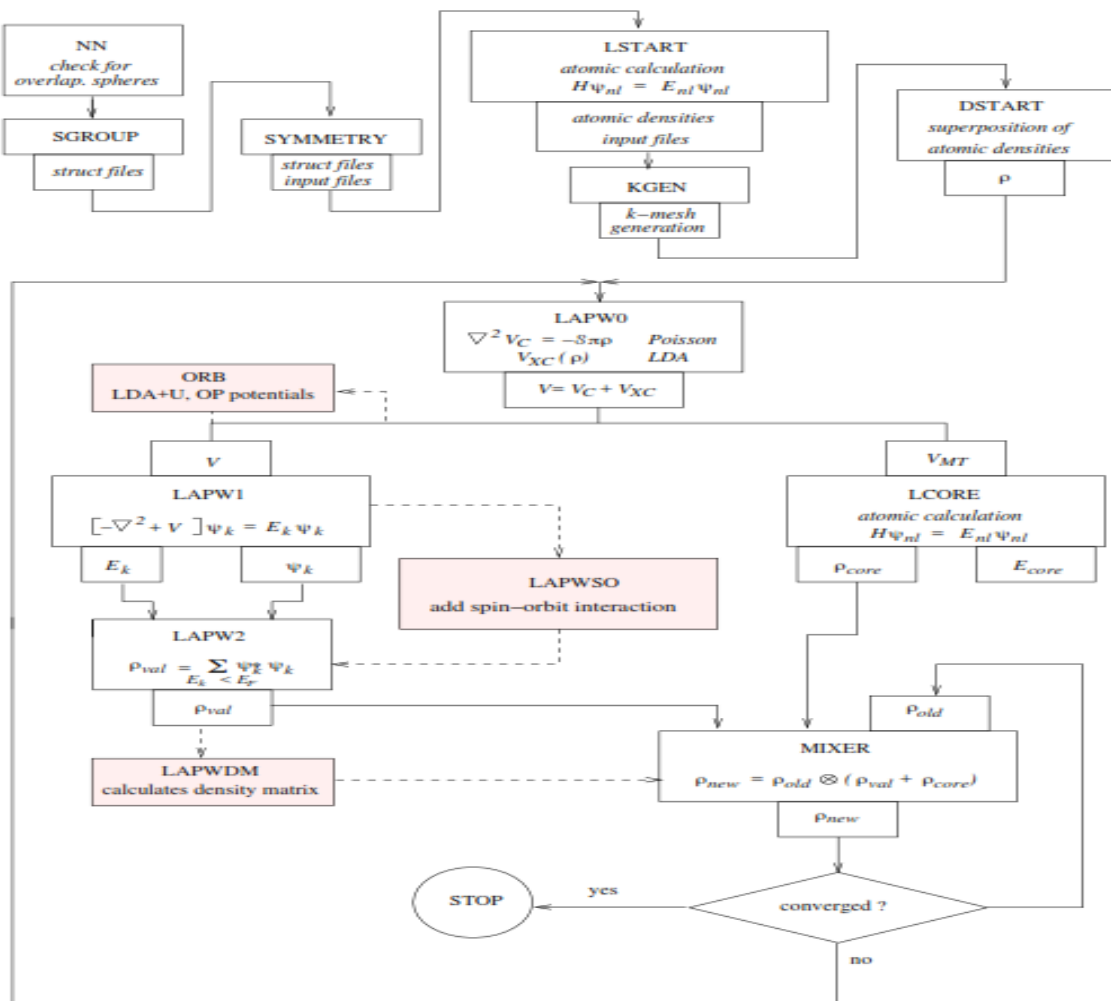
LCORE calcule les états du coeur de la partie sphérique du potentiel [30].

## II.6.1.12 MIXER :

MIXER est un sous-programme dans lequel les densités d'électron du cœur, des états de semi-cœur (l'essentiel de leur charge est confiné à l'intérieur de la sphère atomique mais quelques pourcents sont en dehors de cette sphère), et des états de valence sont ajoutées pour produire la nouvelle densité totale [30] qui sera utilisée à l'itération suivante.

Habituellement, le processeur dépense une petite partie seulement de son temps dans l'exécution des sous-programmes LAPW0, LCORE et MIXER ; la majorité du temps d'exécution est passé dans les sous-programmes LAPW1 et LAPW2.

Le fichier cas.scf est produit après la convergence du cycle SCF et contient l'énergie totale calculée (à la fin du fichier).



**Figure II.3:** Organisation des modules du logiciel Wien2k

## Partie pratique

### III.1 Détails et techniques :

Les propriétés physiques étaient calculées par une méthode *ab initio* basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k [32], en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé de Perdew et al. (GGA96) [33].

Les fonctions de base, les densités d'électrons et le potentiel sont calculés avec la géométrie du champ self consistant. Ces quantités sont développées en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire, dans les sphères atomiques avec un développement du potentiel en harmonique sphérique  $l_{max}=4$ , et le développement des fonction d'onde des états de valence  $l_{max}=10$ . Les résultats sont obtenus avec des Critères de convergence sur l'énergie de l'ordre de 0.0001 et sur la charge de l'ordre de 0.0001. Les intégrales sur la zone de Brillouin ont été effectuées en prenant jusqu'à 104 points spéciaux de maillage  $k$  à l'intérieure de la zone irréductible de Brillouin (IZB) et qui correspondant à une maille K (  $14*14*14$ ) pour les deux phases cubiques (X, L2<sub>1</sub>), et de 240 points speciaux pour la phase tetragonale. Les rayons muffin-tin  $R_{MT}$  choisis sont : 2.25 u.a pour les atomes Rh, Fe, Co= 2.25 et 2.15 u.a pour Ge dans les deux phases cubiques (C1<sub>v</sub>, L2<sub>1</sub>). Pour l'autre phase non cubique nous avons employé la valeur 2.4 u.a pour les atomes Rh, Fe, Co et 2.25 u.a pour l'atome de Ge.

Le calcul de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du volume de la maille élémentaire a pour but de déterminer les propriétés structurales de ces matériaux. La courbe représentative de son évolution est ajustée à l'aide de l'équation de Murnaghan (1944) [34] qui est donnée par l'expression suivante:

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

Où  $B$  désigne le module d'incompressibilité.

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



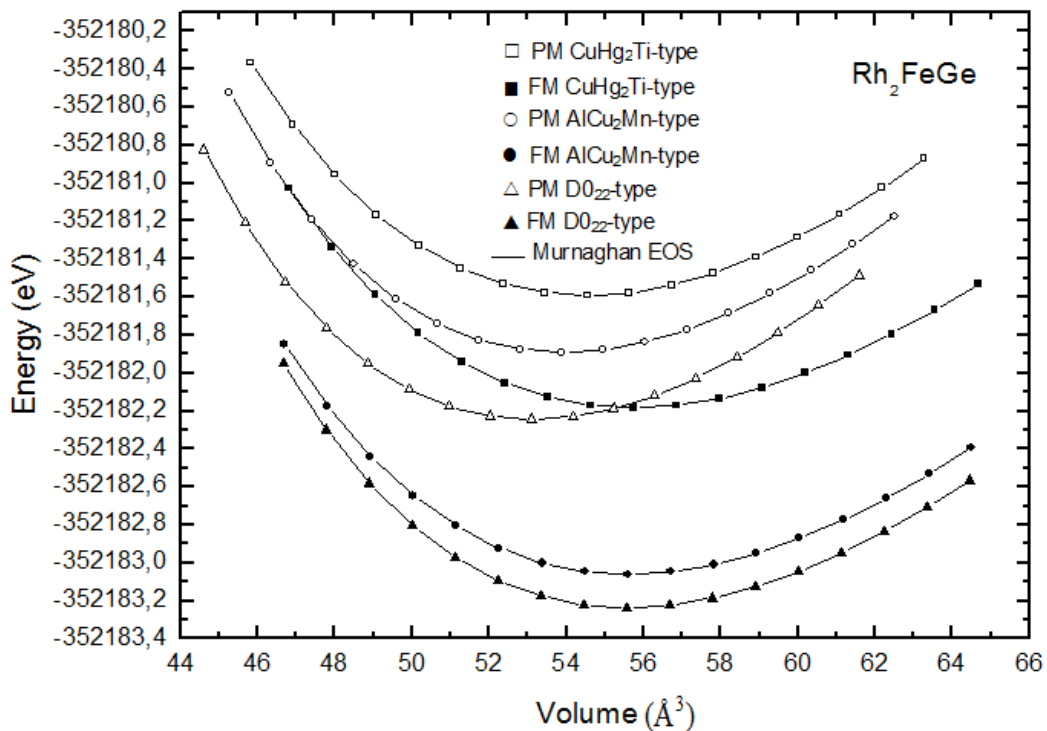
Comme nous l'avons évoqué auparavant, les alliages d'heusler  $X_2YZ$  peuvent se cristalliser suivant deux phases cubiques distinctes:

La phase  $L2_1$  de type  $AlCu_2Mn$  (groupe d'espace numéro 225,  $Fm-3m$ ) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type zinc blende par un remplissage des sites octaédriques. Les positions occupées sont Ge :4a (0, 0, 0), Fe,Co :4b (1/2, 1/2, 1/2), et Rh :8c (1/4, 1/4, 1/4).

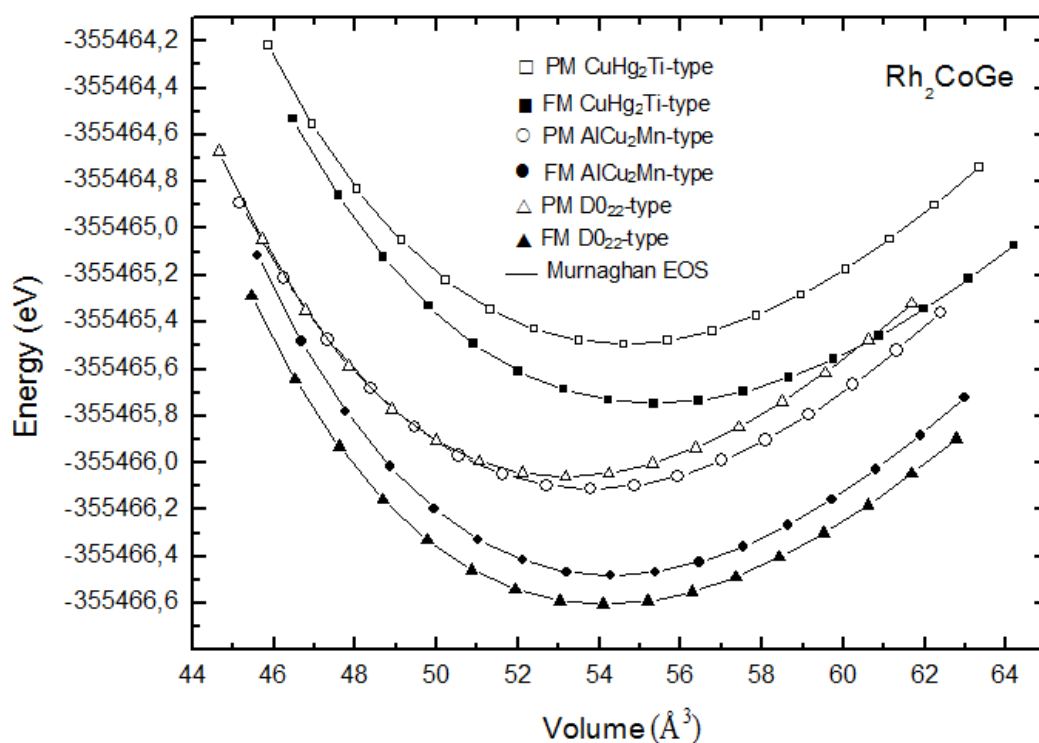
La phase X de type  $CuHg_2Ti$  (groupe d'espace numéro 216,  $F4-3m$ ) qui peut être dérivée de la structure rocksalt. Les positions occupées sont Rh :4a (0, 0, 0), Fe,Co :4b (1/2, 1/2, 1/2), et Rh :4c (1/4, 1/4, 1/4) Ge: 4d (3/4, 3/4, 3/4).

Dans ce travail, nous avons proposé la phase tétragonale  $D0_{22}$  (groupe d'espace numéro 139,  $I4/mmm$ ). Les positions atomiques de Wyckoff sont Ge :2a (0, 0, 0), Fe,Co :2b (0, 0, 1/2), et Rh :4d (0, 1/2, 1/4).

### III.2 Optimisation :



**Figure III.2:** Variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume du composé  $Rh_2FeGe$



**Figure III.3:** Variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume du composé  $\text{Rh}_2\text{CoGe}$

Dans les figures III.2 et III.3 nous représentons la variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume, obtenue à température nulle pour nos deux matériaux  $\text{Rh}_2\text{FeGe}$ ,  $\text{Rh}_2\text{CoGe}$  dans les deux états magnétique et non magnétique et dans les différentes phases. Pour l'état magnétique, les calculs à spin polarisé sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin-up et spin-down séparément.

D'après les figures III.2 et III.3 il est clair que la structure la plus stable est la phase  $D_022$  pour les composés  $\text{Rh}_2\text{FeGe}$ ,  $\text{Rh}_2\text{CoGe}$ , vu que l'énergie correspondante est la plus stable. Contrairement ce qui attendu les deux alliages d'Heusler optimisé par ma collègue [35]  $\text{Rh}_2\text{MnGe}$  et  $\text{Rh}_2\text{NiGe}$  favorisent la structure  $L2_1$ .

La figure III.2 et III.3 montre que l'énergie totale de la structure  $D_022$  des alliages  $\text{Rh}_2\text{FeGe}$  et le  $\text{Rh}_2\text{CoGe}$  dans son état magnétique est toujours inférieur à celle de l'état non magnétique, ce qui montre que les deux alliages sont magnétiques.

## Chapitre 3 : Résultat et discussion

Le tableau (III.1) regroupe les résultats des valeurs obtenues du paramètre de maille à l'équilibre, du module d'incompressibilité ainsi que sa dérivée, l'énergie de cohésion pour nos deux matériaux Rh<sub>2</sub>FeGe, Rh<sub>2</sub>CoGe.

| Rh <sub>2</sub> XGe  | a (Å) | c (Å) | c/a   | B <sub>0</sub> (GPa) | B'   | E <sub>Cohes</sub> (eV/cell) |
|----------------------|-------|-------|-------|----------------------|------|------------------------------|
| Rh <sub>2</sub> FeGe | 4.021 | 6.876 | 1.710 | 201.68               | 4.98 | -22.16                       |
| Rh <sub>2</sub> CoGe | 3.962 | 6.894 | 1.740 | 215.21               | 4.75 | -21.12                       |

**Tableau III.1** : paramètre de maille a(Å) et c(Å), rapport c/a, module d'incompressibilité B (GPa), et sa dérivée B' ainsi que l'énergie de cohésion (eV /Cell) des Heuslers Rh<sub>2</sub>FeGe, Rh<sub>2</sub>CoGe

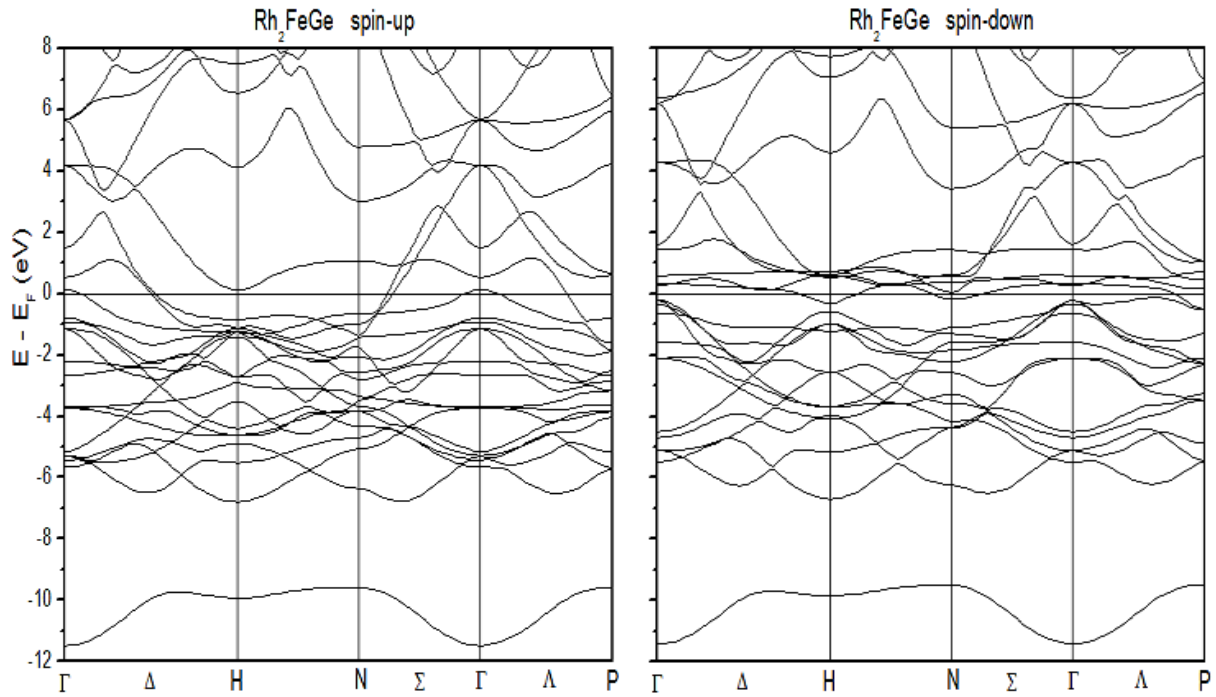
### III.3 Propriétés électroniques :

#### III.3.1 Structure de bande :

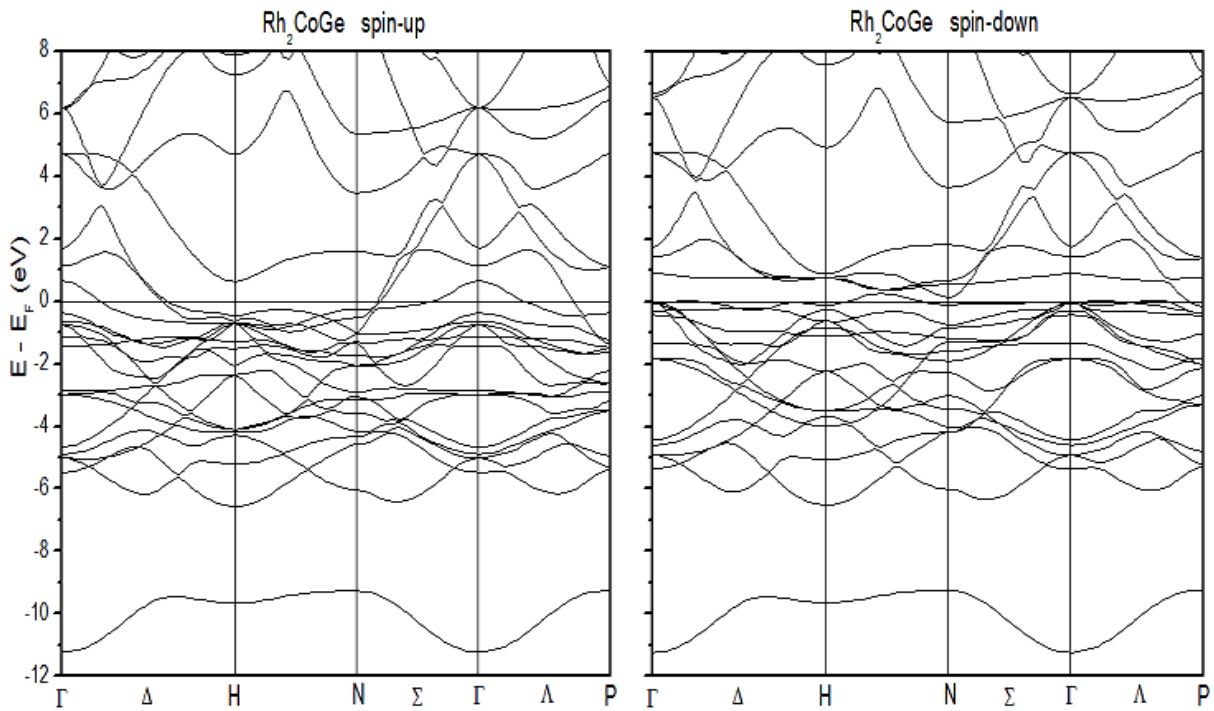
La description la plus significative des surfaces d'énergie offertes aux électrons s'effectue dans l'espace réciproque ou espace des vecteurs d'onde  $k$ . On simplifie généralement cette description en considérant les variations de l'énergie  $E$  en fonction de  $k$  selon les directions de plus haute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

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

La structure de bandes permet de mieux comprendre certains mécanismes que nous allons maintenant décrire.



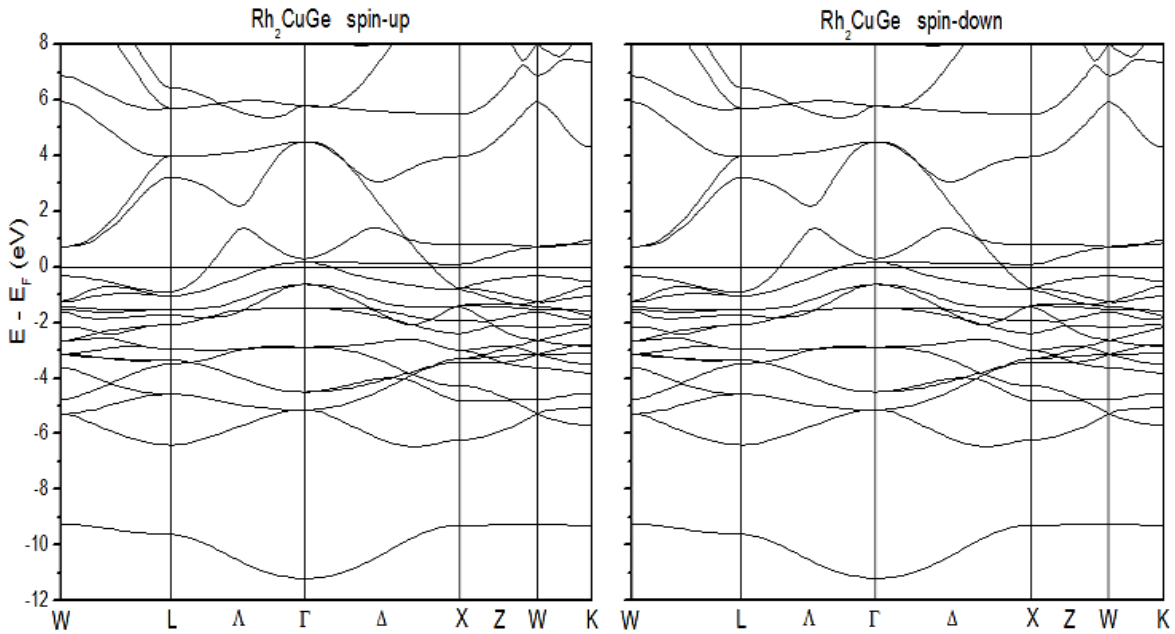
**Figure III.4:** Structure de bandes pour  $\text{Rh}_2\text{FeGe}$  pour le Spin Up et le Spin Down



**Figure III.5:** Structure de bandes pour  $\text{Rh}_2\text{CoGe}$  pour le Spin Up et le Spin Down.

En utilisant la méthode FP-LAPW, on a calculé les structures des bandes électroniques ainsi que la densité d'état de nos deux composés suivant les directions de haute symétrie. Les résultats sont présentés sur les figures III.4 et III.5. La topologie des structures de bandes diffèrent pour les deux composés ce qui conforte leurs propriétés magnétiques.

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

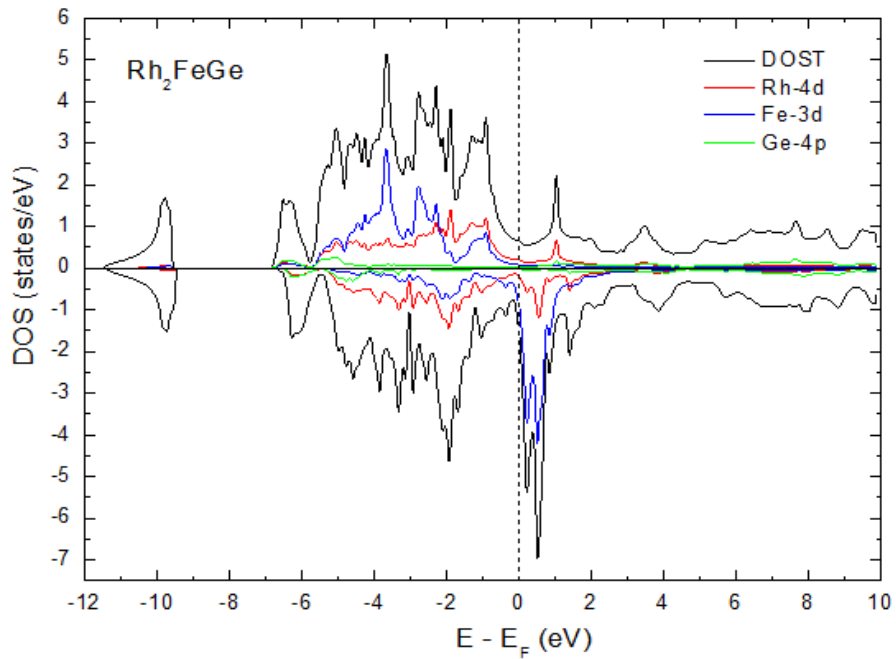


**Figure III.6:** Structure de bandes pour  $\text{Rh}_2\text{CuGe}$  pour le Spin Up et le Spin Down.[36]

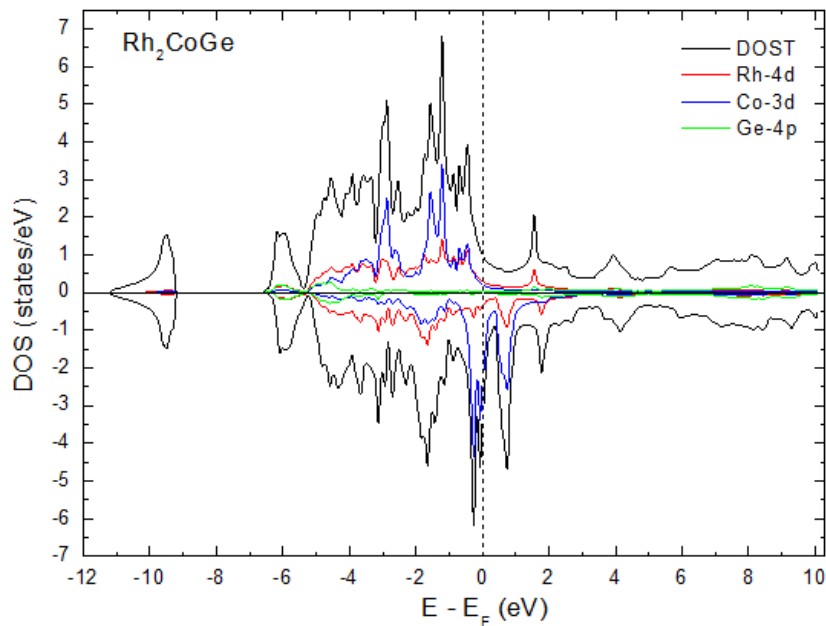
A titre de comparaison nous avons pris celle du  $\text{Rh}_2\text{CuGe}$  (III.6) où la topologie est la même pour cet alliage d'heusler par rapport au spin up et spin down .

### III.3.2 Densité d'états électroniques :

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



**Figure III.7:** Densité d'états totale et partielle des composés  $\text{Rh}_2\text{FeGe}$  pour le Spin Up et le Spin Down



**Figure III.8:** Densité d'états totale et partielle des composés  $\text{Rh}_2\text{CoGe}$  pour le Spin Up et le Spin Down

Pour tenter d'élucider la nature de la structure de bandes électroniques, nous avons également calculé les densités d'états totales et partielles, comme la montre les figures Figure III.7 et III.8 La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de la

## Chapitre 3 : Résultat et discussion

---

connaissance de la densité d'états. Elles permettent aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau et par conséquent le transfert de charge entre les orbitales et les atomes.

À partir des figures III.7 et III.8 il ressort clairement que la densité d'état partielle et totale reflète le type de conduction de nos composés métalliques.

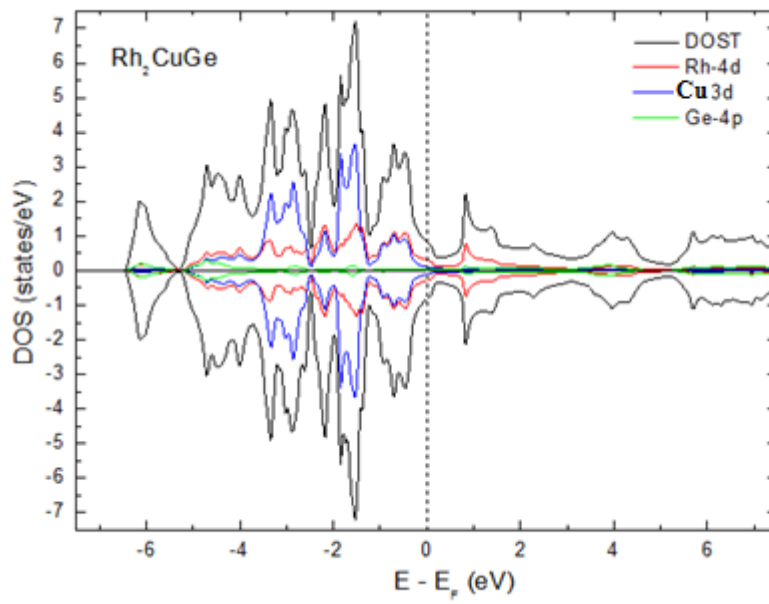
Il est clair aussi à partir de ces figures que les deux composés  $\text{Rh}_2\text{FeGe}$  et  $\text{Rh}_2\text{CoGe}$  ont un caractère magnétique très prononcé ; ceci est visible grâce à l'antisymétrie des états de spins majoritaires et minoritaires.

Les courbes III.7 et III.8 présentent la densité d'état des différents matériaux. Pour nos deux alliages, la répartition des bandes se fait sur trois groupes : deux étant occupés et un dernier inoccupé. Pour plus de détails, on distingue

Pour l'alliage  $\text{Rh}_2\text{FeGe}$ , il existe une bande étalée entre (-11.5 et -09.6 eV) due à l'état  $4d$  du rhodium, une bande étalée entre (-07.2 et 0 eV) due majoritairement à la contribution de l'orbitale  $3d$  de l'atome Fe et de l'orbitale  $4d$  de l'atome Rh avec une faible contribution de l'état  $4p$  du germanium, une bande étalée entre (0 et 5 eV) due majoritairement à l'état  $3d$  du Fe avec une faible contribution de l'état  $4d$  du Rh et de l'état  $4p$  du germanium.

Pour l'alliage  $\text{Rh}_2\text{CoGe}$ , il existe une bande étalée entre (-11.5 et -09.6 eV) due à l'état  $4d$  du rhodium, une bande étalée entre (-07.2 et 0 eV) due majoritairement à la contribution de l'orbitale  $3d$  de l'atome Co et de l'orbitale  $4d$  de l'atome Rh avec une faible contribution de l'état  $4p$  du germanium, une bande étalée entre (0 et 5 eV) due majoritairement à l'état  $3d$  du Co avec une faible contribution de l'état  $4d$  du Rh et l'état  $4p$  du Ge.

nos composé ont un caractère magnétique très prononcé et visible grâce a l'antisymétrie des état de spin.



**Figure III.9:** *Densité d'états totale et partielle du composé  $\text{Rh}_2\text{CuGe}$  pour le Spin Up et le Spin Down*

toujours a titre de comparaison avec le  $\text{Rh}_2\text{CuGe}$ , nous remarquons une parfaite symétrie pour les états de spin

Ce travail a été conçu dans le but de d'étudier les propriétés physiques des nouveaux matériaux innovants appelés les alliages d'heusler  $X_2YZ$  ( $Rh_2FeGe$ ,  $Rh_2CoGe$ ).

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

Les principaux résultats sont résumés comme suit :

- (i) Nous avons trouvé à partir des calculs effectués sur nos matériaux que la structure la plus stable est la phase tétragonale  $DO_{22}$  pour les deux composés  $Rh_2FeGe$ ,  $Rh_2CoGe$ .
- (ii) Nous avons déduit que tous les composés sont magnétiques à part le  $Rh_2CuGe$ . La seule explication plausible est que le  $Rh_2CuGe$  contient le cuivre qui n'est pas un métal de transition.
- (iii) La structure de bandes de nos matériaux, prédit que tous nos matériaux sont à caractères métalliques pour les deux orientations de spin.
- (iv) L'analyse de la densité d'états donne une explication détaillée de la contribution des caractères atomiques des différentes orbitales dans les bandes d'énergie.
- (v) L'origine du magnétisme dans nos alliages d'heusler provient principalement des métaux de transition Fe, Co.

Espérons voir dans un proche avenir d'autres travaux caractérisant les différentes propriétés de ces alliages d'heusler dans la structure tétragonale, notre étude et nos calculs du premier principe restent une partie des grands efforts théoriques pour explorer les différentes propriétés et sera certainement très utilisable pour l'interprétation des futures données expérimentales.

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

## *Conclusion générale*

---

- ➡ Utiliser d'autres méthodes comme la LMTO, PPPW, afin de confirmer certains de nos résultats tels que la stabilité de la phase D022.
- ➡ Prédire l'évolution des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques en fonction de la température.
- ➡ Réaliser des travaux expérimentaux sur l'élaboration et la caractérisation de ces matériaux.