REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE MEDEA
FACULTE DES SCIENCES

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **Master**
En physique

Spécialité : Physique des matériaux

Par :
BENMOUSSA Khaoula
BOUTALEB Zineb

Thème :

Investigation du comportement électrique et magnétique d'un matériau Heusler quaternaire CoFeCrZ(Z=Al,Ga)

Soutenue publiquement le : **24/09/2020**, Devant le jury composé de :

D. SEBBAR	MCB	Université de Médéa	Président
E. MEDIA	MCB	Université de Médéa	Examinateur
H. LACHENANI	MCB	Université de Médéa	Examinateur
M. DEHBAOUI	MCA	Université de Médéa	Encadreur

Année universitaire : 2019/2020

Abstract : In this work, we present a theoretical study on the structural, electronic, magnetic properties for a new class of quaternary Heuslers alloys CoFeCrZ (Z = Al, Ga).

To predict these different properties, an ab-initio study was performed using the PP-PW plane wave pseudo-potentials method within the framework of density functional theory (DFT) implemented in CASTEP. We have used the generalized gradient approximation developed by Perdew-Burke-Ernzerhof (PBEsol-GGA) to process the exchange and correlation term. At steady state, the obtained results for band structure and total and partial densities of states, confirm that CoFeCrGa is a spin gapless semiconductor and CoFeCrAl exhibits a ferromagnetic half-metallic behavior. The magnetic moment obeys the Slater-Pauling rule with an absolute polarization of 100% at the Fermi level. The main field application of the alloys is the new promising discipline of spintronic.

Keywords :

DFT, PP-PW, PBEsol -GGA, Alloys Half -Heusler, ferromagnetic, half-metallic and gapless spin semiconductor.

Résumé : Dans ce travail, nous présentons une étude théorique sur les propriétés structurales, électroniques, et magnétiques pour une nouvelle classe d'alliages Heuslers quaternaires CoFeCrZ (Z = Al, Ga).

Pour prédire ces différents propriétés, une étude ab-initio est effectuée en utilisant la méthode de pseudo-potentiels d'onde plane PP-PW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code CASTEP en employant l'approximation du gradient généralisé développé par Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBEsol) pour traiter le terme d'échange et de corrélation. Les résultats obtenus à l'état d'équilibre pour la structure des bandes et les densités d'états totales et partielles (PDOS) confirment que CoFeCrGa est un semi-conducteur spin gapless et que CoFeCrAl présente un comportement demi-métallique ferromagnétique. Le moment magnétique des alliages obéit à la règle de Slater-Pauling avec une polarisation absolue de 100 % au niveau de Fermi. Le domaine d'application principal de ces alliages est la nouvelle discipline prometteuse de la spintronique.

Mots clés : DFT, PP-PW, GGA-PBEsol, alliages Heuslers quaternaires, ferromagnétique, demi-métallique et semi-conducteur spin gapless.

ملخص

في هذه العمل، قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية والمغناطيسية لفئة جديدة من سبائك هوسلر الرباعية CoFeCrZ (Z = Al, Ga).

للتنبؤ بهذه الخصائص المختلفة، أجرينا المحاكاة من خلال تطبيق أساليب ab-initio على أساس نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) باستخدام طريقة أشباه الكمونات للموجات المستوية PP-PW، تم تنفيذها في برنامج حساب CASTEP. قمنا باستخدام تقريب التدريج المعمم (GGA-PBEsol) الذي طوره Perdew-Burke-Ernzerhof لمعالجة معامل التبادل والارتباط، تؤكد النتائج التي تم الحصول عليها في حالة توازن للبنية الطبقية الطاقوية والكثافة الكلية و الجزئية للحالات أن CoFeCrGa عبارة عن شبه ناقل spingapless وأن CoFeCrAl يعرض سلوكًا نصف معدني مغناطيسيي حديدي. العزم المغناطيسي للسبائك يخضع لقاعدة Slater-Pauling باستقطاب مطلق بنسبة 100٪ عند مستوى Fermi. المجال الرئيسي لتطبيق هذه السبائك هو الاختصاص الواعد ل spintronics.

Dédicaces

Grâce à mon Dieu ALLAH

Je dédie ce modeste travail :

A la mémoire de ma très chère mère Fatiha Bourhomi, décédée le 12 décembre 2019

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon amour éternel, ma gratitude, mon estime et mes respects que j'ai toujours eu pour moi. Maman tu es mon trésor qui n'a pas de prix, être loin de toi me fait souffrir penser à toi me fait guérir, tu seras toujours notre rayon d'espoir .Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.

Je t'offre ce modeste travail pour te remercier pour tout le soutien et l'amour que te me portez depuis mon enfance et pour tes sacrifices que tu as consenti pour mon instruction et mon bien être.

Puisse Dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde.

A mon très cher père Ahmed

L'épaule sur laquelle on peut s'appuyer pour avancer dans la vie et le personne la plus digne de mon estime et de mon respect, tu as toujours mon exemple dans ma vie. Je voudrais te remercier pour ton amour, ta générosité, ta compréhension et ton soutien dans tout mon parcours. Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments mes respects et mes reconnaissances que je te porte.

Ce modeste travail est le fruit de tous les sacrifices que tu as déployés pour mon éducation et ma formation.

Je t'aime papa, que Dieu te préserve et te procure santé et longue vie.

A mon frère, Abdessalam

A ma sœur, Hadjer

Pour ses soutiens moraux

A tout ma famille et mes amis

Pour leurs conseils tout au long de mes études

A ma chère binôme, Khaoula Benmoussa

Pour son entente, sa sympathique, son aide et supporté dans mes moments difficiles

À tous ceux qui m'ont aidé de loin où de près à ce travail.

Zineb

Dédicaces

Avant tout j'exprime ma reconnaissance au mon dieu tout puissant (Al hamdou lilah al mouin)

J'adresse ici mes sincères dédicaces :

A Les plus chères personnes dans la vie

Ma mère (La femme idéale à mon avis, ma meilleure amie..) et mon père (mon héros) Pour leur soutien moral et matériel pour leurs encouragements et les sacrifices qu'ils ont endurés dans les moments les plus ardus.

Vous êtes mon meilleur cadeau, je vous aime fort ma seule raison d'être mon carburant.

A mes chers sœurs Fatma Zohra et Imen et mon petit frère héros Salah Eddine

A mes grands mères

Qui m'a accompagné à prier tout au long de ma carrière universitaire (Je demande à Dieu de la bénir avec santé et bien-être)

A toute ma famille

Pour ses soutiens moral et financier ainsi que leurs encouragements pleins de compréhension et d'amour.

A tout mes amis et surtout ***mon binôme Zineb*** *pour son soutien moral , sa compréhension et Surtout sa patience malgré les moments difficiles de cette année.*

J'aimais aussi saluer de façon spéciale et sincère tous ceux qui m'ont appris une lettre depuis le début de mes études. Chaque enseignant a son nom. Reconnaissant à tous.

Enfin, j'exprime ma sincère gratitude à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de mon travail et je tiens ici à les remercier.

Khaoula

Remerciements

Nous remercions en premier lieu notre Dieu de nous donner la santé le courage et la patience durant ces longues années d'étude et pour avoir terminer ce travail.

Nous souhaitons adresser nos remerciements les plus sincères aux personnes qui nous ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'à la réussite de cette année universitaire.

Nous remercions également nos professeurs pour la qualité de l'enseignement qu'ils nous ont prodigué au cours de ces 5 années passées à l'université Yahia Fares de Médéa, Nous remercions tout particulièrement notre encadreur Dr. Dehbaoui, d'avoir accepté de diriger ce mémoire, bien voulu nous encadrer et pour ses conseils précieux, sa confiance, et sa patience.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury, Dr D.SEBBAR qui nous a fait l'honneur de présider le jury de notre mémoire. Nos remerciements les plus élogieux à Dr E.MEDIA et Dr H.LACHENANI qui ont bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner notre travail.

Nous remercions vivement, Dr Houatis pour ses conseils constructifs et à sa compétence.

C'est aussi pour nous, un grand honneur et un grand plaisir de remercier le Dr S.Haireche et Dr M.RADJAI pour toute leur aide et tous leurs conseils qu'ils nous ont donné.

Nous exprimons aussi notre reconnaissance à toutes les personnes du laboratoire et particulièrement à Mme YOUS pour ses gentillesses et ses disponibilités.

Enfin, ces remerciements ne seraient pas complets sans mentionner toute notre famille et nos amis qui par ses encouragements et leurs assistance morale, qui nous a permis de faire ce mémoire dans les bonnes conditions.

A tous merci, avec toute notre gratitude.

Nomenclature

GMR : Magnétorésistance Géante (Giant Magnneto Resistance)
TMR : Magnétorésistance Tunnel (Tunnel Magneto Resistance)
DFT : Théorie de la Fonctionnelle de Densité (Density Functional Theory)
LDA : Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)
LSDA : Approximation de la densité de spin locale (Local Spin Density Approximation)
GGA : Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)
PP : Pseudo potentiel(Pseudo-potential)
PW : Onde plane (Plane Wave)
ZB : ZonedeBrillouin(Brillouinzone)
B : Module de compressibilité (Bulk modulus)
B0 : Dérivée parrapport à la pression du module de compressibilité
CASTEP : Cambridge Serial Total Energy Package
$E_{Cut-off}$: Energie de coupure(Cutoff energy)
E_{XC} : Energie d'échange-corrélation(Exchange-Correlation energy)
E_F : Energie de Fermi(Fermi energy)
E_g : Bande interdite (Energy band gap)
DOS : Densité d'états (Density of states)
TDOS/PDOS : Densité d'états totale/partielle (Total/Partial density of states)

Table des matières

i. **Introduction générale** **1**

I Cadre théorique **3**

I Généralités sur les alliages Heusler et le magnétisme **4**

I.1 Introduction . . . 4

I.2 Généralités sur les matériaux magnétiques . . . 4

I.3 Classification des matériaux magnétiques . . . 5

I.3.1 Diamagnétisme : . . . 5

I.3.2 Paramagnétisme : . . . 6

I.3.3 Antiferromagnétisme : . . . 7

I.3.4 Ferrimagnétisme : . . . 8

I.3.5 Ferromagnétisme : . . . 8

I.4 Cycle d'hystérésis : . . . 10

I.5 Les alliages d'Heusler : . . . 11

I.5.1 Nomenclature des composés Heusler : . . . 12

I.5.2 Alliages Heusler (Full-Heusler) : . . . 12

I.5.3 Les alliages demi-Heusler (Half-Heusler) : . . . 13

I.5.4 Les alliages Heusler quaternaire : . . . 14

I.6 La courbe de Slater-Pauling : . . . 14

I.7 L'origine de la bande interdite : . . . 16

I.8 Les demi-métaux : . . . 17

I.9 Les semi-conducteurs sans interruption de spin (SGS) : . . . 18

I.10 Les applications : . . . 19

I.10.1 Magnétorésistance Géante (GMR) . . . 19

I.10.2 Magnétorésistance Tunnel (TMR) . . . 20

Bibliographie . . . 22

II Théorie et méthodes de calculs **28**

II.1 Introduction . . . 28
II.2 L'équation de Schrödinger : . . . 28
II.3 L'approximation de Born-Oppenheimer : . . . 29
II.4 Approximation de Hartree (électrons libres) : . . . 30
II.5 Approximation de Hartree-Fock : . . . 31
II.6 Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) : . . . 32
II.6.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) : . . . 33
II.6.2 Les équations de Kohn et Sham : . . . 33
II.7 Fonctionnelle d'échange et de corrélation : . . . 35
II.7.1 Approximation de la densité locale (LDA) : . . . 35
II.7.2 Approximation de la densité locale Spin (LSDA) : . . . 35
II.7.3 Approximation du gradient généralisé (GGA) : . . . 36
II.7.4 Résolution des équations de kohn-sham : . . . 36
II.8 Méthode de calcul : . . . 39
II.8.1 Méthode des pseudopotentiels : . . . 39
II.8.2 Théorème de Bloch et ondes planes . . . 40
II.8.3 Intégration de la zone de Brillouin et points k . . . 41
II.9 Code de calcul : . . . 41
Bibliographie . . . 43

II Résultats et discusions 47

III Résultats et Discussions **48**

III.1 Introduction . . . 48
III.2 Détails des calculs : . . . 48
III.3 Propriété structurales : . . . 49
III.3.1 structure cristalline . . . 49
III.3.2 Etat d'équilibre et effet de pression : . . . 50
III.3.2.1 Etat d'équilibre : . . . 50
III.3.2.2 Effet de pression sur la constante du réseau : . . . 51
III.4 Propriétés électroniques : . . . 52
III.4.1 Zone de Brillouin . . . 53
III.4.2 Structure des bandes : . . . 53
III.4.3 Effet de pression sur le gap énergétique : . . . 56
III.4.4 Densités d'états (TDOS,PDOS) : . . . 60
III.5 Propriété magnétiques . . . 63

III.5.1 Moment magnétique 63
III.5.2 L'effet de pression sur le Moment magnétique 64
III.5.3 Polarisation en spin 64
Bibliographie 66

***c.* Conclusion générale** **68**

Table des figures

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 χ (T) 6

I.2 Paramagnétisme : (a) Un réseau de spins, (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué, (c) Variation thermique de $1/\chi$. 7

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 χ (T). 7

I.4 Le ferrimagnétisme : (a) Un réseau de spins ; (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (c) Variation thermique de $1/\chi$; (d) Variation thermique de 1'aimantation spontané. 8

I.5 Ferromagnétisme : (a) Réseau de spins ; (b) Variation sous l'effet du champ de 1'aimantation (T1 ¡ TC ¡ T2 ¡ T3) ; (c) Variation thermique de $1/\chi$; (d) Variation thermique de 1'aimantation spontanée. 9

I.6 Classification des éléments du tableau périodique suivant leurs comportements magnétiques à la température ambiante. 10

I.7 Cycles d'hystérésis correspondants aux différents types de matériaux magnétiques. 11

I.8 Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs 11

I.9 les deux principaux structure d'alliage Heusler 12

I.10 Représentation de diverses structures d'alliages Heusler complets. 13

I.11 Représentation schématique du sel de roche, de la structure du type Zinc-blende et demi-Heusler . . 13

I.12 Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler. À droite, nous présentons les voisins les plus proches et les plus proches d'un site A. Notez que le grand cube contient exactement quatre cellules unitaires primitives. 14

I.13 Courbe de Slater-Pauling pour les métaux de transition, et certains leurs alliages binaires et des alliages Heusler à base de Co. 15

I.14 L'hybridation possible entre les orbitales d pour les états minoritaires de CoFeCrZ : interaction Co-Fe et interaction Cr-(Co-Fe) 17

I.15 Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C). 18

I.16 (couleur en ligne). Diagrammes de bande d'énergie pour Les semi-conducteurs sans interruption de spin. . . . 19
I.17 les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction géante magnétique. . . . 20
I.18 Les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique . . . 21

II.1 Mise en œuvre de l'algorithme de l'approximation de Born-Oppenheimer. . . . 30
II.2 Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). . . . 38
II.3 Profils généraux du potentiel réel de la fonction d'onde réelle (tirés), du pseudo-potentiel et de pseudo-fonction d'onde correspondants (lignes solides). . . . 40

III.1 Les différents types de la structure CoFeCrAl dans la maille premitive : (a) type I, (b) type II, (c) type III. . . . 49
III.2 Les différents types de la structure CoFeCrGa : (a) type I, (b) type II, (c) type III. . . . 50
III.3 Evaluation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive. . . . 51
III.4 Effet de pression sur la constante du réseau de la cellule primitive. . . . 52
III.5 Zone de Brillouin des composée CoFeCrZ. . . . 53
III.6 Courbes de structures de bande pour CoFeCrAl calculées à pression nulle. . . . 55
III.7 Les structures de bandes de CoFeCrAl est présentée, de -30 -25 -20 -10 +10 +20 40 et 50 le long des directions de haute symétrie . . . 58
III.8 Les structures de bandes de CoFeCrGa est présentée, de -20, -15,-8,25,36 et45 le long des directions de haute symétrie. . . . 59
III.9 L'effet de la pression sur la bande interdite de CoFeCrAl. . . . 60
III.10Densités d'états électroniques totales et partielles (TDOS, PDOS) . . . 62
III.11L'effet de la pression sur les moments magnétiques . . . 64

Liste des tableaux

III.1 Positions de Wyckoff des trois arrangements atomiques. 49
III.2 Paramètres de mailles et valeur d'énergie à l'équilibre pour les trois type d'arrangement. 50
III.3 Paramètres de mailles et valeur d'énergie à l'équilibre pour les trois type d'arrangement. 50
III.4 valeurs des grandeurs obtenus à l'état d'équilibre. 51
III.5 Valeurs calculées du moment magnétique total et partiel en CoFeCrZ (Z= Al, Ga). 63
III.6 les polarisation des différents pression pour le CoFeCrAl 65
III.7 les polarisation des différents pression pour le CoFeCrGa 65

Introduction générale

La science des matériaux est le domaine de recherche qui s'intéresse aux matériaux et à leurs propriétés pour des applications technologiques différentes et notamment l'amélioration des fonctionnalités des appareils électroniques. La recherche dans la science des matériaux ne cesse de progresser pour toucher de nombreux domaines et phénomènes physiques, chimiques et électroniques. Une nouvelle classe de matériaux vient de voir le jour suite à ce progrès, la spintronique : c'est la branche de science des matériaux qui cherche à manipuler la charge et le spin des électrons dans un même dispositif électronique. En effet, les appareils électroniques classiques sont basés sur la manipulation de la charge des électrons alors qu'en spintronique, le degré de liberté de spin des électrons est ajouté aux dispositifs électroniques à base de charge conventionnelle pour les rendre plus efficaces.

Des études récentes ont rapporté une nouvelle classe intéressante de matériaux, faisant partie des alliages Heusler, appelée Spin Gapless Semi-conducteurs (SGS). Ces matériaux ont été proposés pour la première fois théoriquement, puis vérifiés expérimentalement dans un matériau oxyde à base de Pd dopé par Wang en 2008 [1] [2]. Les matériaux SGS présentent une bande interdite pour une canale de spin uniquement, ce qui confère à ces matériaux les propriétés simultané des demi-métaux et semi-conducteurs. Parmi les premiers matériaux étudiés dans cette classe nous avons : HgCdTe et HgCdSe etc. [3]. Les demi-métaux ferromagnétiques (half- metallic ferromagnetics HMF), dans lesquels les électrons conducteurs sont polarisés à 100% en spin, sont également de nouveaux matériaux dans la spintronique, intéressants avec un espace isolant ou semi-conducteur dans une direction de spin, tandis que dans l'autre direction, les électrons présentent un comportement métallique. Ces classes des matériaux sont très utiles dans les applications des dispositifs magnéto-électroniques, tels que l'injection de spin aux semi-conducteurs, valves de spin, magnétorésistance tunnel (TMR) et la magnétorésistance géante (GMR) [4] [5]. La demi-métallicité a d'abord été prédite par De Groot et ses collaborateurs en 1983 lors de l'étude de la structure de bande de l'alliage NiMnSb [6], le composé métallique étudié possède une structure cristalline particulière dite structure demi-Heusler. La famille des alliages Heusler fait objet de plusieurs études dans le but de concevoir de nouveaux dispositifs électronique, optoélectronique et de conversion énergétique. Depuis un grand nombre d'alliages Heusler ont été déclarés possédant des propriétés intéressantes [7] [8]. Une classe intéressante d'alliages Heuslers est les alliages Heuslers quaternaires, sous la formule chimique XX'YZ ; ils sont obtenus par l'introduction de deux atomes X et X' (éléments de transition) dans la stœchiométrie X2YZ connue pour la structure des Half-Heusler, X, X', et Y sont des métaux de transition et Z est un élément sp. Ces alliages se cristallisent sous la structure du

LiMgPbSb-type connue sous le nom de Y-type (L21) avec le groupe d'espace F-43m [9].

Notre objectif dans ce travail est l'étude caractéristique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques deux composés Heusler quaternaires de formule CoFeCrZ (avec Z= Al, Ga), dans les conditions normales (pression nulle) et sous l'effet de pression. Afin de réaliser ce travail, nous avons utilisé le code de calcul CASTEP [10] [11] qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA-PBEsol (Approximation du Gradient Généralisé) pour le traitement de l'interaction d'échange et de corrélation [13]. Le traitement de l'interaction électrons-noyau, on a utilisé la théorie de pseudo-potentiel [12] qui permet de remplacer le potentiel d'interaction par un faible potentiel nommé le pseudo potentiel. La méthode ab initio que nous avons utilisé dans ce mémoire est la méthode du pseudo-potentiel qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [12].

La DFT s'est montré une méthode appropriée à la modélisation des solides, de par la simplification remarquable qu'elle apporte aux équations de la mécanique quantique, les résultats obtenus sont très proches de ceux obtenus expérimentalement.

Le manuscrit est organisé autour de trois principaux chapitres :

-Dans le premier chapitre nous rappelons certaines notions liées aux magnétisme, aux alliages Heuslers et leurs différentes propriétés physiques. Nous présentons également certaines applications liées aux composés ferromagnétiques dans la technologie telles que la GMR et la TMR.

-Dans le deuxième chapitre est explicité le fondement de la théorie de la fonctionnelle de densité(DFT) dans lequel l'approximation de la densité local (LDA), l'approximation de la densité locale Spin (LSDA), et l'approximation du gradient généralisé (GGA) sont présentés. La méthode des du pseudo-potentiel et ondes plane (PP-PW) que nous utilisons dans ce travail avec une description succincte du code CASTEP sont aussi énumérées.

-Le troisième chapitre est consacré à l'étude des CoFeCrZ (Z= Al, Ga) avec une discussion des détails de calculs. Une étude des propriétés structurales, électroniques (structure de bande, gap, et densité d'état), et magnétiques (moment magnétique, polarisation) est détaillée. Des discussions et commentaires sous un contexte descriptif et parfois prédictif sont ajoutés.

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale résumera le travail effectué et les résultats obtenus.

Première partie

Cadre théorique

Chapitre I

Généralités sur les alliages Heusler et le magnétisme

I.1 Introduction

Dans ce premier chapitre, on va donner quelques notions de base du magnétisme et on va aborder brièvement les différents comportements des matériaux en présence d'un champ magnétique extérieur. Ensuite on va définir les alliages d'Heuslers, leurs types et leurs propriétés, et on va terminer cette partie par les applications de ces matériaux dans le domaine de la spintronique.

I.2 Généralités sur les matériaux magnétiques

La connaissance des phénomènes magnétiques remonte à plus de 2500 ans ,les premières observations des faits magnétiques par les forces attractives entre la magnétite et le fer. Ces phénomènes ont attiré 1'attention de l'homme en générale et en particulier les scientifiques surtout après les grandes avancées dans la théorie du magnétisme au XIe et XIIe siècle notamment après la découverte des phénomènes de para-, dia- et Ferro- magnétisme(la théorie moderne du magnétisme) par Pierre Curie en 1895. La structure des parois séparant des domaines magnétiques est décrite par Bloch et les notions d'antiferromagnétisme et de ferrimagnétisme sont établies par Louis NéeL, Prix Nobel de physique1970 [14]. Le terme de magnétisme désigne l'ensemble de phénomènes que présentent les matériaux attirés ou repoussés à l'action d'un champ magnétique extérieur. Le magnétisme est une propriété générale de la matière [33]. Le magnétisme est un phénomène qui provient des charges en mouvement. On sait que l'atome est constitué d'un noyau autour du quel des électrons tournent, et d'après la loi d'Ampère, 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 [16], donc il existe trois sources sont à l'origine du moment magnétique dans un atome : l'état quantique de spin des électrons, le mouvement orbital des électrons autour du noyau et l'état quantique de spin du noyau [17]. Dans un matériau magnétique, la contribution prédominante à son moment magnétique total, provient du spin et du mouvement 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) [17]. De manière générale, les électrons au sein d'un

atome obéissent au principe d'exclusion de Pauli et aux règles de Hund [18]. Les moments magnétiques peuvent s'aligner en appliquant un champ magnétique qui produit une aimantation M (la grandeur macroscopique qui décrit le caractère magnétique d'un matériau. Elle est définie comme le moment magnétique total par unité de volume) proportionnelle au champ appliqué H [19].

$$\overrightarrow{M} = \chi \overrightarrow{H}$$

Où χ désigne le coefficient de proportionnalité appelé susceptibilité magnétique qui est la réponse de ce corps à un champ magnétique extérieur.

*Si le milieu est isotrope, χ est un scalaire

*Si le milieu est anisotrope, χ est un tenseur (le tenseur susceptibilité) [20].

L'induction magnétique B, à l'intérieur du matériau, est liée à son aimantation de la façon suivante :

$$B = \mu_0(H + M) = \mu_0\mu(1 + \chi)H = \mu_0\mu_r H \tag{I.2}$$

Où μ_0 : représente la perméabilité magnétique du vide ($\mu_0 = 4\pi.10^{-7}H/m$)

μ_r :La perméabilité magnétique relative du matériau dans un milieu magnétique, B comprend des courants microscopiques et H macroscopiques) [20].

I.3 Classification des matériaux magnétiques

Du point de vue du magnétisme, les matériaux magnétiques se distinguent en deux grandes familles :

* L'une non ordonnés correspond au magnétisme non coopératif, où l'énergie d'agitation thermique l'emporte sur l'énergie d'interaction d'échange d'où dépend l'ordre magnétique (Mécanique quantique), ce qui implique, qu'ils ne présentent pas d'aimantation spontanée macroscopique, catégorie dans laquelle on trouve les diamagnétiques et les paramagnétiques [21].

* Et l'autre ordonnés sont de magnétisme coopératif, où l'on trouve les moments magnétiques atomiques sont arrangés d'une façon régulière en raison de l'existence d'une interaction d'origine électrostatique et de nature quantique : c'est l'interaction d'échange. Cet arrangement peut être parallèle (ferromagnétisme), antiparallèle avec compensation des moments (antiferromagnétisme) ou antiparallèle sans compensation des moments (ferrimagnétisme). Cet arrangement peut ne pas être colinéaire [21].

I.3.1 Diamagnétisme :

En 1847, lors d'une expérience de magnéto-optique, que Faraday découvre la répulsion diamagnétique qui résulte d'une faible aimantation dans le sens contraire au champ excitateur [23]. Le diamagnétisme trouve son origine dans la modification du mouvement orbital des électrons sous l'effet d'un champ appliqué, cette propriété est fondamentale (intrinsèque) de la matière, (conséquence de la loi de Lenz) mais elle est généralement très faible [24]. Les substances diamagnétiques qui ne comportent que des atomes non magnétiques, c'est-à-dire n'ont pas de moments magnétiques permanents (toutes les couches électroniques sont remplies et tous les électrons sont

appariés). Lorsque le matériau est exposé à un champ, une aimantation induite s'oppose à la direction du champ magnétique, cet effet s'annule dès que le champ magnétique extérieur est supprimé [25] [26] figure I.1. Les métaux diamagnétiques ont une susceptibilité très faible et négative aux champs magnétiques de l'ordre de -1 $\times 10^{-5}$ le cuivre, l'or et l' argent sont des exemples des matériaux diamagnétiques [27].

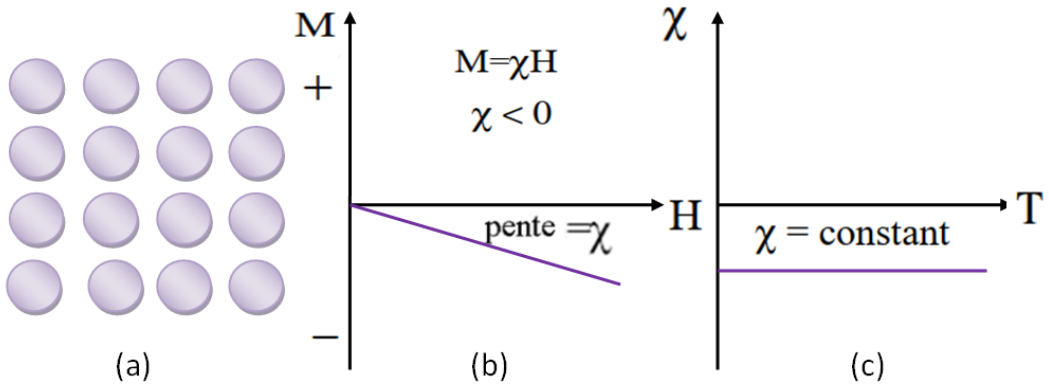


Figure I.1 – Diamagnétisme : (a) réseau de spins ; (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation M(H) ;(c) la susceptibilité en fonction de la température χ (T) [14].

I.3.2 Paramagnétisme :

Dans cette classe des matériaux, les atomes portent un moment magnétique permanent dont l'orientation est aléatoire. Les distances interatomiques sont suffisamment importantes pour que les moments n'exercent aucune interaction mutuelle en l'absence de champ extérieur, ils ne sont soumis qu'à l'agitation thermique et l'aimantation globale est nulle, sous l'effet d'un champ magnétique, l'orientation moyenne des moments change sous l'effet du couple qui les ramène suivant la direction du champ apparition d'une aimantation induite parallèle au champ, c'est à dire le champ et l'aimantation sont dans le même sens et de norme proportionnelle à l'intensité du champ [17]. Ces matériaux ont une susceptibilité positive, mais faible en comparaison aux matériaux ferrimagnétiques et qui dépend de la température connue sous le nom de loi de Curie :

$$\chi = \frac{C}{T} \tag{I.3}$$

Où C est la constante de Curie et T est la température [24], figure I.2 à température ambiante, la susceptibilité de tels matériaux varie de 10^{-3} à 10^{-5}, l'aluminium (Al) et le platine (Pt) sont des exemples des matériaux paramagnétiques [27].

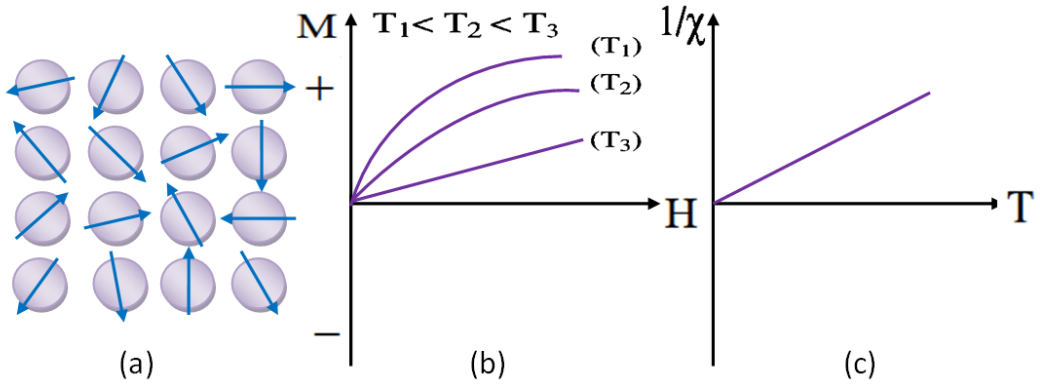


Figure I.2 – Paramagnétisme : (a) Un réseau de spins, (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué, (c) Variation thermique de $1/\chi$ [14].

I.3.3 Antiferromagnétisme :

Dans ce type de matériaux les atomes possèdent des moments magnétiques permanents identiques et s'organisent de façon antiparallèle en deux sous-réseaux dont les moments magnétiques sont exactement égaux mais de sens opposé, produisant un champ magnétique global nul [14]. Pour des températures supérieure à une température critique T_N appelé température de Néel,

Ces matériaux se comportent comme des paramagnétismes [33], la susceptibilité magnétique des composés antiferromagnétiques est faible et positive est donnée par la loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T_N + \theta} \tag{I.4}$$

Où C est la constante de Curie, T la température de Néel et θ est la température de Curie paramagnétique [24], FigureI.3

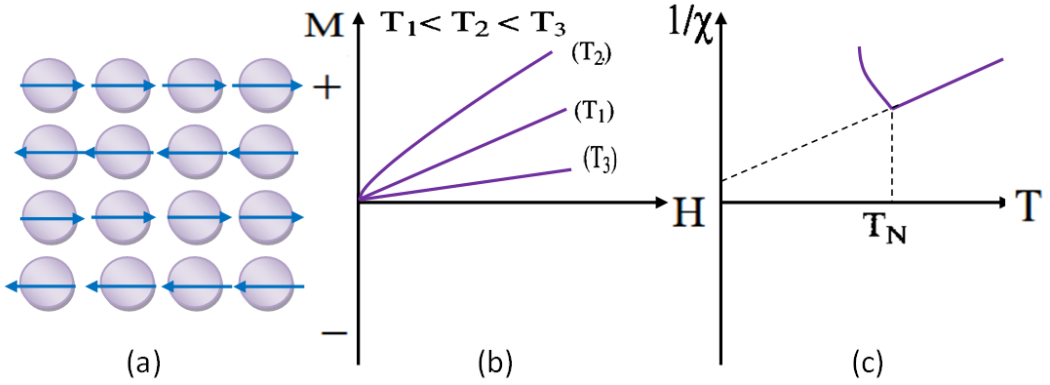


Figure I.3 – Antiferromagnétisme : (a) réseau de spins ; (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation M(H) ;(c) la susceptibilité en fonction de la température χ (T) [14].

I.3.4 Ferrimagnétisme :

Les matériaux ferrimagnétiques possède deux sous-réseaux sont qui ont des moments magnétiques antiparallèles mais d'amplitude différente [47]. Ce qu'il existe un déséquilibre de la substance de ces matériaux dû aux deux sous réseaux de nature distincte, ce déséquilibre provient à un manque de compensations exactes des aimantations [29]. Les substances ferrimagnétiques peut être considéré comme des antiferromagnétisme imparfaits ou incomplets, pour lequel le moment magnétique résultant est nul, et ils présentent une magnétisation spontanée substantielle à la température ambiante.

Comme pour les matériaux ferromagnétiques q'ils montrent le phénomène de saturation magnétique et d'hystérèse. Les matériaux ferrimagnétiques ont une aimantation spontanée en dessous de la température de Curie, et deviennent paramagnétiques au-dessus de cette température [30].

La plupart des ferrimagnétiques ont une conductivité électrique si faible que leurs moments magnétiques peuvent être considéré comme complètement localisé à des ions particuliers [30]. La susceptibilité magnétique est grande et positive environ de 3000 [27]. Les ferrites appartiennent à cette classe de matériaux, ils sont utilisables en électronique à haute fréquence à cause de leur forte résistivité [47].

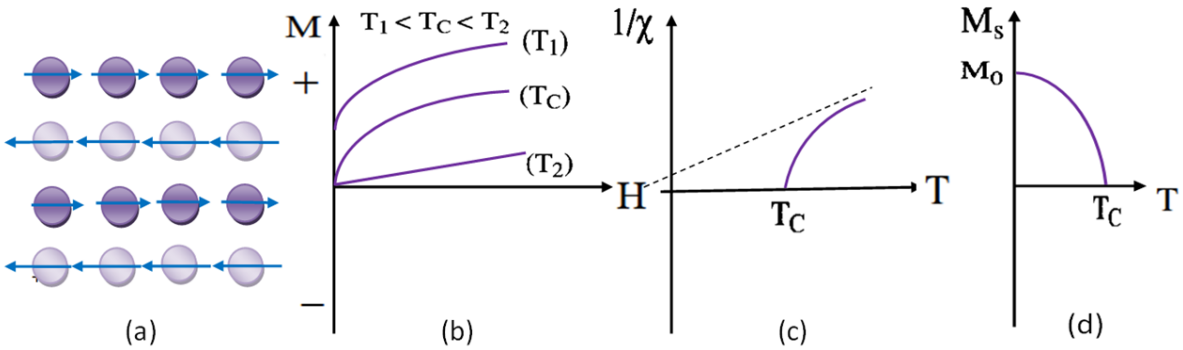


Figure I.4 – Le ferrimagnétisme : (a) Un réseau de spins ; (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (c) Variation thermique de $1/\chi$; (d) Variation thermique de 1'aimantation spontané [14].

I.3.5 Ferromagnétisme :

Dans les substances ferromagnétiques, tous les moments magnétiques tendent à s'aligner parallèlement les uns aux autres, même en l'absence de champ directeur extérieur peuvent prendre une intensité d'aimantation finie [31]. Les atomes ou molécules possèdent chacun un moment magnétique individuel et ils sont en interaction avec leurs plus proches voisins, cette interaction des moments entre eux est appelée interaction d'échange, est découverte par Heisenberg [14]. En absence de champ appliqué, les moments s'arrangent dans des domaines de l'ordre du micromètre spontanément aimantés appelées domaines de Weiss séparées par des interfaces (parois de Bloch ou parois de Néel) mais les aimantations des différents domaines ont des directions aléatoires, de sorte que leur résultante est statistiquement nulle. Cet arrangement permet de diminuer l'énergie totale du système [32]. Les matériaux ferromagnétiques présentent donc également une aimantation spontanée. Sous l'effet d'une élévation de la température, l'aimantation est faible et les moments magnétiques retournent à une distribution aléatoire à partir

d'une température dite température de Curie et le matériau ferromagnétique devient ainsi paramagnétique et sa susceptibilité suit alors la loi de Curie Weiss. Ainsi, l'aimantation, maximum à faible température, devient nulle au de-là d'une température de Curie [33] [34].

On distingue deux types de matériaux ferromagnétiques :

- Les ferromagnétiques doux : dans ce type le cycle d'hystérésis est étroit donc un faible champ coercitif, une seule réponse à un niveau d'excitation et lorsqu'on supprime cette excitation, ils perdent leur aimantation donc les moments magnétiques d'un matériau s'alignent facilement sous l'effet du champ extérieur. Le fer, le nickel et le cobalt sont les matériaux magnétiques doux les plus usuels [23].

- Les ferromagnétiques durs : dans cette catégorie 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 parmi les matériaux magnétiques durs les plus utilisés : les alliages PtCo, les ferrites dures, Samarium-Cobalt,...etc [21].

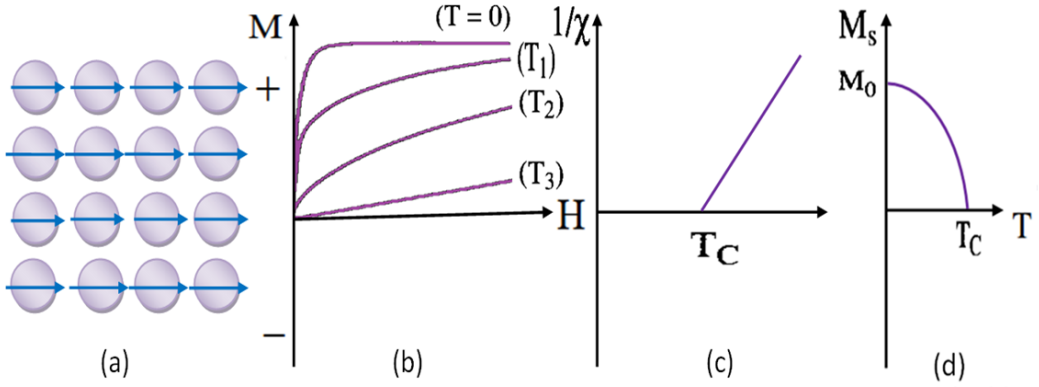


Figure I.5 – Ferromagnétisme : (a) Réseau de spins ; (b) Variation sous l'effet du champ de 1'aimantation (T1 < TC < T2 < T3) ; (c) Variation thermique de $1/\chi$; (d) Variation thermique de 1'aimantation spontanée [14].

La figure I.6 résume le comportement magnétique des éléments du tableau périodique.

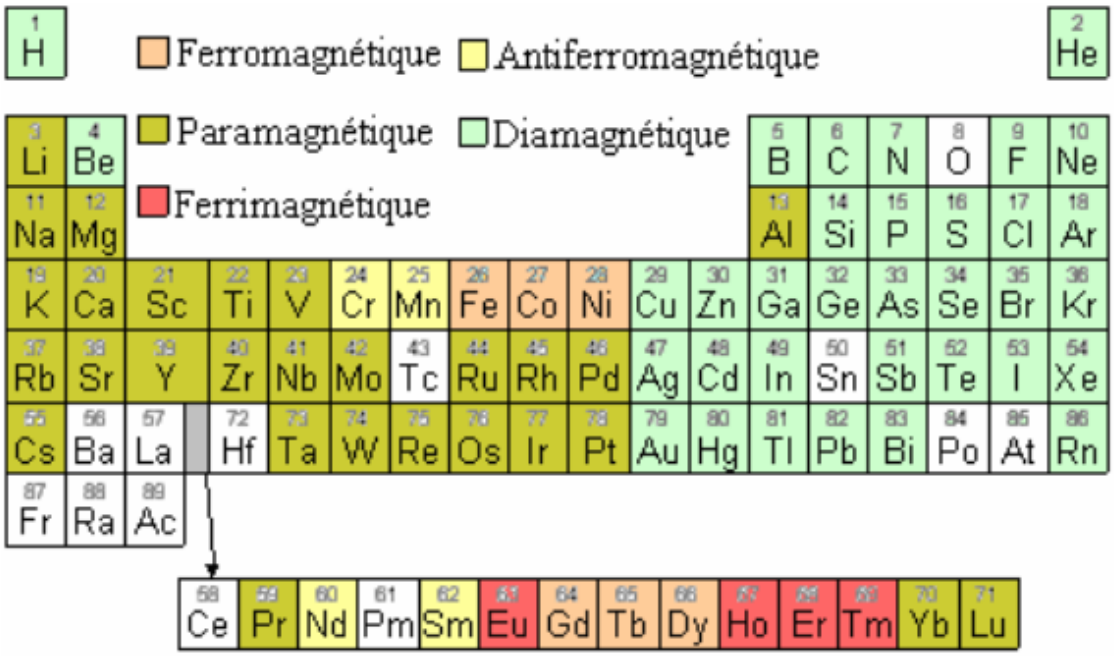


Figure I.6 – Classification des éléments du tableau périodique suivant leurs comportements magnétiques à la température ambiante [35].

I.4 Cycle d'hystérésis :

Les courbes d'aimantation M = f (H) ou d'induction magnétique B = f (H), appelé aussi cycle d'hystérésis magnétique représentant la réponse du matériau magnétique au champ appliquée H. La forme du diagramme B = f(H) dépend de la mobilité des parois de Bloch et du champ (H) appliqué [36]. Il donne les caractéristiques magnétiques intéressantes d'un échantillon. La figure I.7 montre une courbe de magnétisation pour les ferromagnétiques ou ferrimagnétiques montrant la caractéristique sur la courbe associée à la magnétisation de saturation (Ms, maximum induit magnétisation), magnétisation rémanente (Mr, magnétisation induite restant après un champ appliqué est supprimée), et la coercition (Hc, l'intensité d'un champ coercitif externe nécessaire pour forcer la magnétisation à zéro). Dans le même chiffre, contrairement à l'hystérésis observée dans le cas de matériaux ferromagnétiques (boucle noir), la réponse des matériaux superparamagnétique le champ suit également une courbe sigmoïdale mais ne montre aucune hystérésis (ligne bleu). La réponse des matériaux paramagnétiques (ligne vert) et diamagnétique (ligne rouge) sont également montrées dans le schéma. La Ms indiquée dans la figureI.7 dépend de la température et est maximale à 0 K lorsque les vibrations thermiques (et donc la randomisation des moments alignés) sont réduites [37].

L'aire du cycle d'hystérésis représente l'énergie dépensée, par unité de volume du matériau, pour réorienter les moments magnétiques des domaines et déplacer les parois de Bloch, au cours d'un cycle complet de variation de champ magnétique extérieur [38].

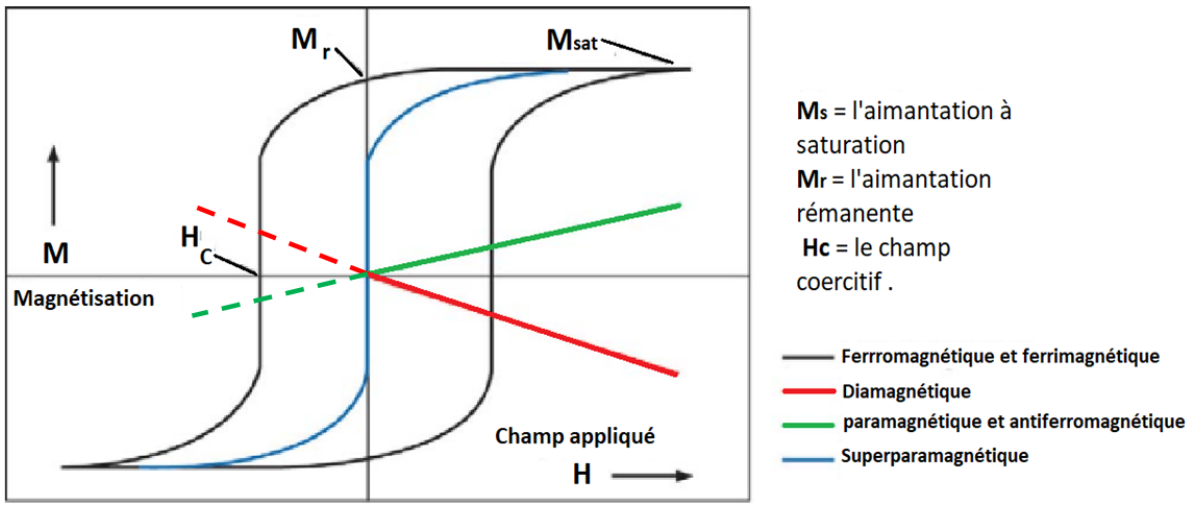


Figure I.7 – Cycles d'hystérésis correspondants aux différents types de matériaux magnétiques [39].

I.5 Les alliages d'Heusler :

Les composés Heusler ont d'abord attiré l'attention des communauté scientifique, lorsque Fritz Heusler l'ingénieur minier allemand [40], (propriétaire d'une coppermine allemande, la Isabellenh utte) a découvert cette classe de matériaux en 1903 [41], Le premier composé a été découvert c'est le Cu2MnAl, il se comporte comme un matériau ferromagnétique demi-métalliques, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques en eux-mêmes , Ces composés sont des matériaux semi-conductrices ou métalliques ternaires avec un mélange 1 :1 :1 (également connu sous le nom "Half-Heusler") ou d'un mélange 2 : 1 : 1 stœchiométrie connu sous le nom du " Full-Heusler " [42]. Le plus grande distinction dans cette catégorie de matériaux, sa grande attention est leur forte polarisation de spin et de leur éventuelle application dans le domaine de l'électronique de spin et des dispositifs magnétorésistifs [43]. La figure I.8 montre un aperçu des combinaisons possibles des éléments formant ces matériaux [42].

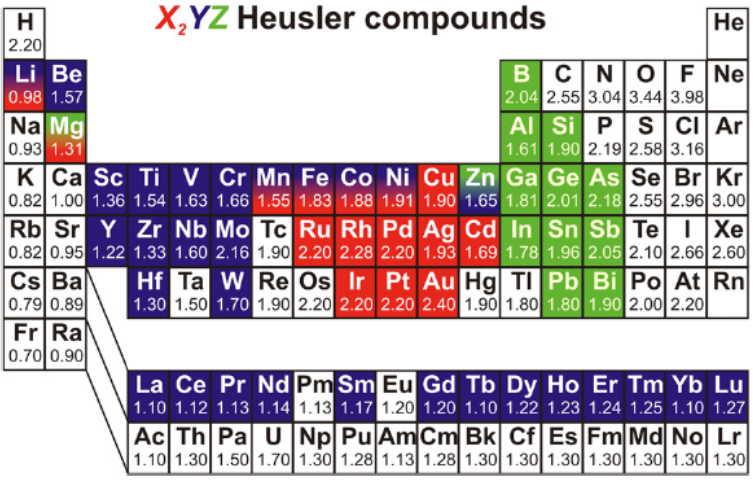


Figure I.8 – Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs [42].

I.5.1 Nomenclature des composés Heusler :

Les alliages Heusler 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. Dans les deux cas X et Y sont les métaux de transition et Z est l'élément sp [44].

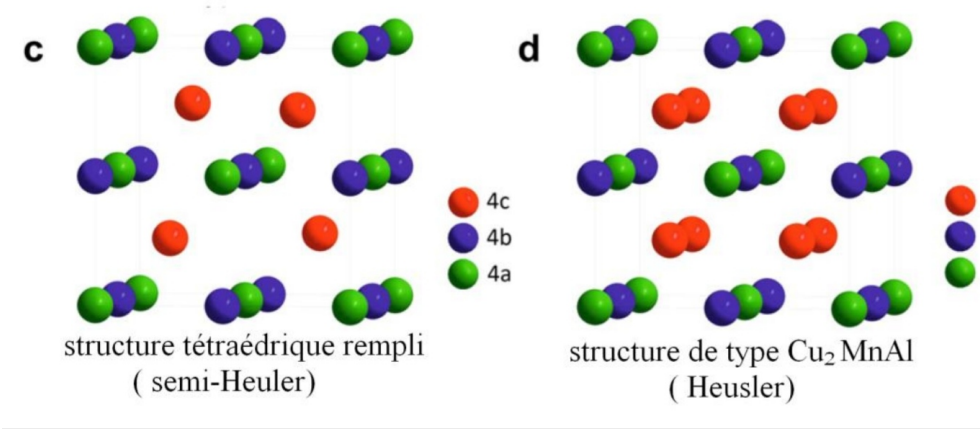


Figure I.9 – les deux principaux structure d'alliage Heusler [42].

I.5.2 Alliages Heusler (Full-Heusler) :

a) Régulière :

Les composés Heusler de composition X_2YZ cristallisent dans la structure cubique L21 (groupe d'espace n° 225 ; Fm3m) [45], où les atomes X occupent les positions de Wyckoff 8c (1/4, 1/4, 1/4), l'atome Y et Les atomes Z occupent respectivement les positions 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4a (0, 0, 0) [50]. Dans ce cas la maille cristalline est cubique, elle est formée par quatre cellules cubiques à faces centrées (deux mailles d'atomes X, une d'atomes Y et une d'atomes Z) [47]. En plus, Bradley et Rogers ont montré en 1934 par application des RX que la phase ferromagnétique à une structure parfaitement ordonnée de type L21 à température ambiante [48].

b) Inverse :

Une structure Heusler inverse, la structure Hg2CuTi (groupe d'espace n ° 216 ; F43m), peut être observée dans la famille Heusler. Dans le cas de la structure inverse de Heusler, l'atome au site 4b est échangé avec l'un des atomes au site 8c de l'alliage Heusler ordinaire. Ainsi, les atomes X des composés X2YZ occupent le Wyckoff positions 4c (3/4, 3/4, 3/4) et 4b (1/2, 1/2, 1/2) tandis que les atomes Y et Z occupent le 4c (1/4, 1/4, 1/4) et 4a (0, 0, 0) positions respectivement. Le système cristallise dans cette structure lorsque le nombre d'électrons de valence pour l'élément Y est plus petit que l'élément X [49] [50].

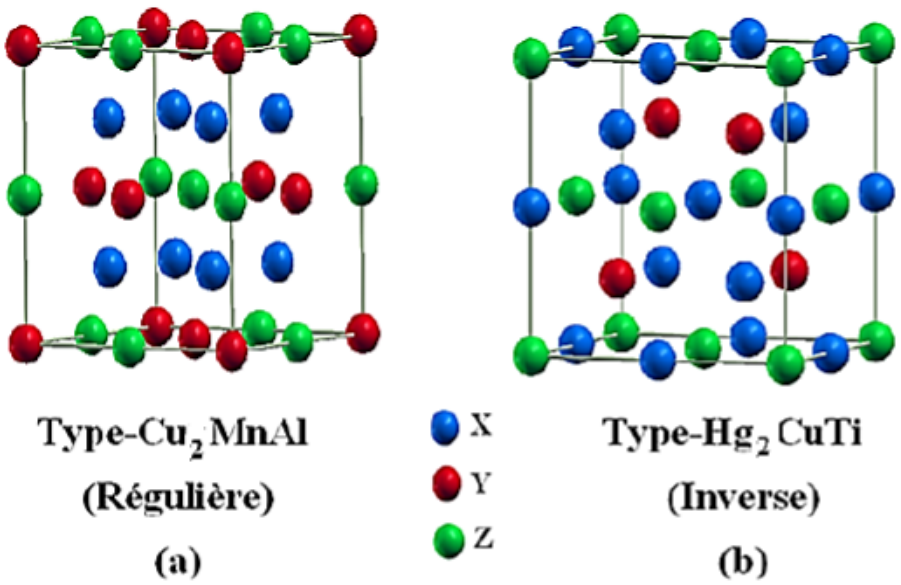


Figure I.10 – Représentation de diverses structures d'alliages Heusler complets [51].

I.5.3 Les alliages demi-Heusler (Half-Heusler) :

Il a été découvert qu'il est possible de laisser un des quatre sous-réseaux inoccupé (structure C1b) avec une formule chimique XYZ et (groupe d'espace n° 216, F43m) qui est une variante ordonnée ternaire de la structure CaF_2 et peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS en remplissant les sites du réseau octaédrique. Ces derniers composés sont souvent appelés composés Half -Heusler ou simplement Heuslers avec NiMnSb étant le plus connu [52].

Une caractéristique de ce type de structure Half-Heusler est trois sous-réseaux cfc entrants, chacun étant occupé par les atomes X, Y et Z. Les positions Wyckoff occupées correspondantes sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques inégaux sont possibles au sein de ce type de structure [42].

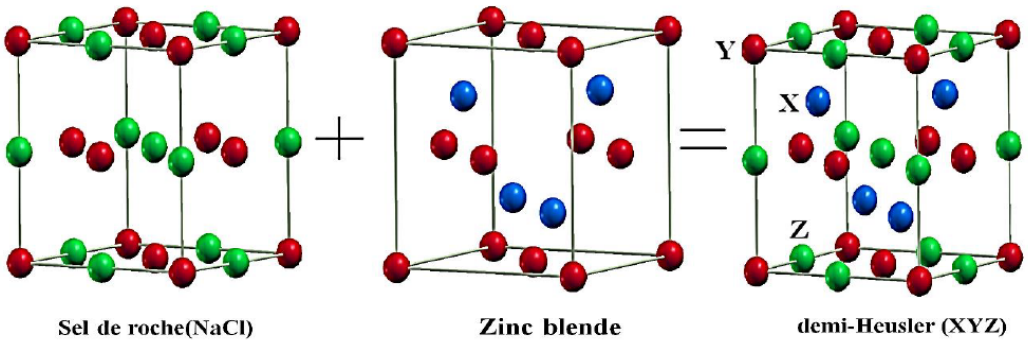
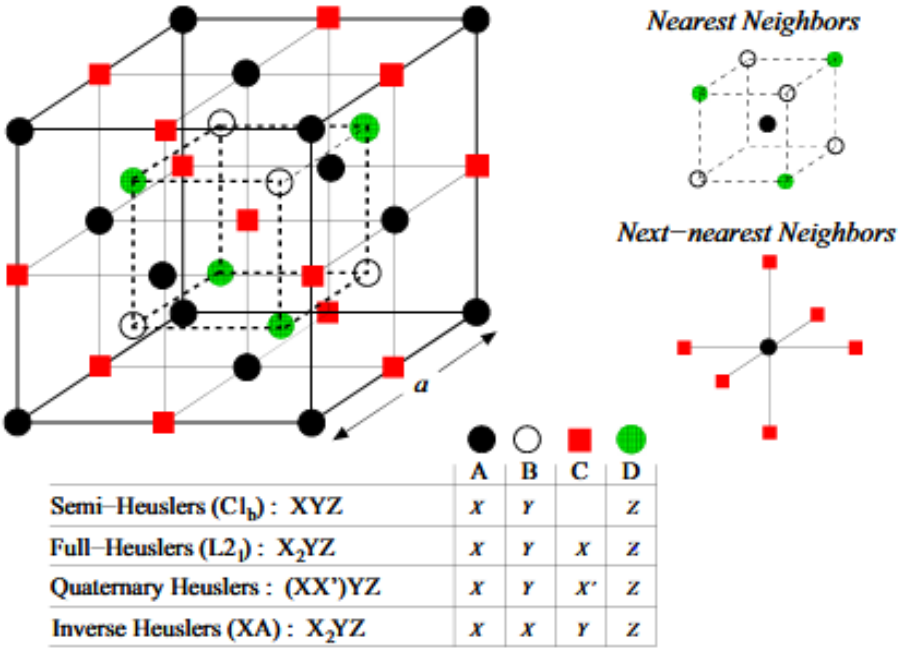


Figure I.11 – Représentation schématique du sel de roche, de la structure du type Zinc-blende et demi-Heusler [51].

I.5.4 Les alliages Heusler quaternaire :

Les composés quaternaires full-Heusler ordonnés sont généralement nommés LiMgPdSn (où appelé structure de type Y) de type full-Heuslers X_2YZ Lorsqu'un des atomes X est substitué par un autre élément de métal de transition, nous pouvons obtenir la structure d'un composé Heusler quaternaire.

Ils ont la formule chimique (XX') YZ où X, X' et Y sont des atomes de métaux de transition où la valence de X' est inférieure à la valence des atomes X et la valence de l'élément Y est inférieure à la valence des deux X et X', et Z est un élément du groupe principal et (groupe d'espace n° 216, F43m). Les atomes X X' et occupent Les sites A (0,0,0) et C (1/2, 1/2, 1/2) respectivement, les atomes Y occupent le B (1/4,1/4, 1/4), et l'élément principal du groupe Z se situe au Sites D (3/4, 3/4, 3/4) [45] [50] [53].



	A	B	C	D
Semi–Heuslers (Cl_b) : XYZ	X	Y		Z
Full–Heuslers ($L2_1$) : X_2YZ	X	Y	X	Z
Quaternary Heuslers : (XX')YZ	X	Y	X'	Z
Inverse Heuslers (XA) : X_2YZ	X	X	Y	Z

Figure I.12 – Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler. À droite, nous présentons les voisins les plus proches et les plus proches d'un site A. Notez que le grand cube contient exactement quatre cellules unitaires primitives [54].

I.6 La courbe de Slater-Pauling :

Slater et Pauling ont découvert que les moments magnétiques (m) des éléments 3d et leurs alliages binaires peuvent être décrits par le nombre moyen d'électrons de valence par atome (n_V) [55]. La courbe de Slater comprend deux parties : La première partie de la courbe correspond à des concentrations élevées d'électrons de valence ($n_V > 8$). (est la région du magnétisme itinérant). Pour la plupart des matériaux avec des structures compactes (cubique à face centrée (cfc) ou hexagonale compacte (hc)), se trouvent dans cette région. La deuxième partie de la courbe, dans laquelle principalement des matériaux avec cubique centré sur le corps (cc) ou dérivé de cc on trouve des structures, correspond à de faibles concentrations d'électrons de valence ($n_V < 8$). (est la région du magnétisme localisé). Le fer est situé à la frontière de cette région [56] [57].

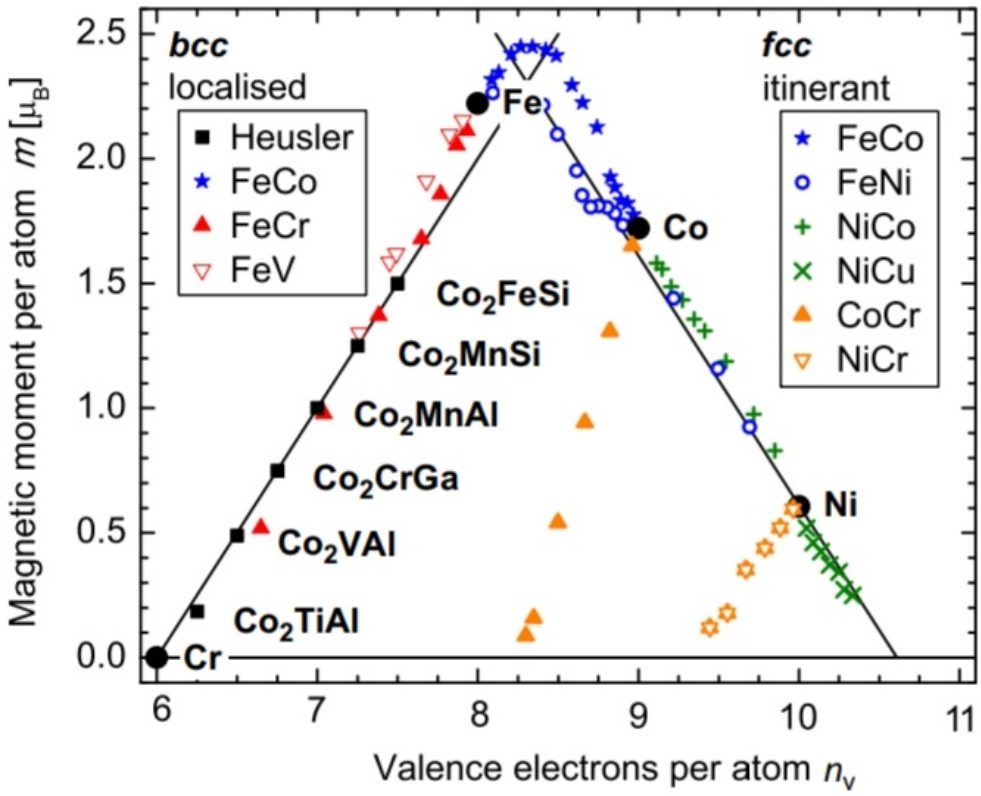


Figure I.13 – Courbe de Slater-Pauling pour les métaux de transition, et certains leurs alliages binaires et des alliages Heusler à base de Co [58].

Le moment magnétique en multiples des magnétons de Bohr μ_B donné par :

$$m = n_V - 2n_\downarrow$$

Où $2n_\downarrow$ désigne le nombre d'électrons dans les états minoritaires

Le minimum dans la densité minoritaire des États oblige le nombre d'électrons dans la bande minoritaire d à être environ trois. En négligeant les électrons et les électrons s et p, le moment magnétique dans la zone localisée de la courbe de Slater-Pauling peut être calculé par la formule suivante [58] :

$$m = n_V - 6$$

Pour les composés Half-Heusler à trois atomes par unité de formule, la règle est donné par :

$$m = n_V - 18$$

Les alliages Heusler à base de cobalt sont aussi des composés intermétalliques à base de métaux de transitions 3d et ils présentent plutôt un magnétisme localisé par rapport à un caractère itinéraire. L'explication de l'origine du magnétisme de ces alliages est très compliquée mais leurs moments magnétiques varient de façon régulière en fonction du nombre d'électrons de valence et de la structure cristalline. Ce comportement est appelé Slater-Pauling suivant la règle [59] [62]

$$m = n_V - 24$$

I.7 L'origine de la bande interdite :

Les éléments du composé CoFeCrZ (Z= Al, Ga) classent comme suit : Co, Fe et Cr sont les éléments de transition et (Al, Ga) sont des élément sp. Les états sp situés profondément dans les états énergétiques n'affectent pas beaucoup la bande interdite et la contribution principale provient donc de l'hybridation d-d des éléments de transition Co, Fe et Cr.

Tout d'abord, nous considérons l'hybridation des atomes de Co et Fe dont les orbitales d sont divisées en deux états dégénérés $2\times e_g$ et triples dégénérés $3\times t_2g$. L'hybridation de ces états forme cinq bandes d'énergie d'état de liaison ($2\times e_g$ et $3\times t_2g$) et cinq non-liaison ($2\times e_u$ et $3\times t_1u$), comme illustré schématiquement sur la figure I.14.

Les états énergétiques du Co - Fe ainsi formé s'hybrident avec les orbitales $Cr - d$ et forment cinq états à faible liaison énergétique ($2\times e_g$ et $3\times t_2g$) et cinq états anti-adhérents à haute énergie ($2\times e_g$ et $3\times t_2g$). Pour cette raison, le niveau de Fermi est déplacé vers la position appropriée et est responsable de l'origine de la bande interdite $d - d$ [61].

Les signes de **d1**, **d2**, **d3**, **d4** et **d5** sur la figure I.14 correspondent respectivement aux orbitales d_xy, d_yz, d_zx, $d_(z^2)$ et $d_(x^2 - y^2)$ et Les signes e_g, e_u, t_1u, t_2g sont utilisés comme nomenclature chimique qui décrit la forme (moment angulaire) de l'orbitale hybride.

Les orbitales **d4** et **d5** s'hybrident pour former une orbitale anti-liante e_u et une orbitale liante doublement dégénérée e_g. Les orbitales **d1**, **d2** et **d3** s'hybrident pour constituer un orbital liant triplement dégénéré t_2g et une orbitale anti-liante triplement dégénérée t_1u.

La différence entre ces orbitaux est représentée sur la figure I.14 pour deux atomes $Co - Fe$. Selon la symétrie, il faut noter que les orbitales e_g du site de Co peuvent seulement se coupler avec les orbitales e_g de Fe ou du site de Cr. Cette situation est aussi valable pour les autres types d'orbitales. Les orbitales d de Cr s'hybrident d'une manière similaire aux atomes $Co - Fe$. La figure I.14 montre que l'orbital doublement dégénérée e_g de $Co - Fe$ forme un couple doublement dégénéré d'orbitales liantes de plus basse énergie e_g et un couple doublement dégénéré d'orbitales anti-liantes au niveau de l'énergie élevée e_g. L'orbital triplement dégénéré, formée par l'hybridation des orbitales **d1**, **d2**, **d3** et t_2g, fait aussi six autres couples, dont trois qui sont liantes, sont au-dessous du niveau Fermi et les trois autres sont anti-liantes et se situent au niveau de l'énergie élevée. L'interaction avec Cr cause la libération de cinq orbitales hybridées $Co - Fe$ qui sont les trois orbitales t_1u en bas du niveau de Fermi et les deux orbitales e_u en haut du niveau de Fermi. La raison en est qu'il n'existe aucuns états de l'atome Cr qui représentent la même symétrie avec les orbitales anti-liantes $Co-Fe$. En conséquence de ces interactions, un gap au niveau de Fermi apparait dans la bande minoritaire. La largeur de ce gap est largement déterminée par l'interaction $Co - Fe$ [62].

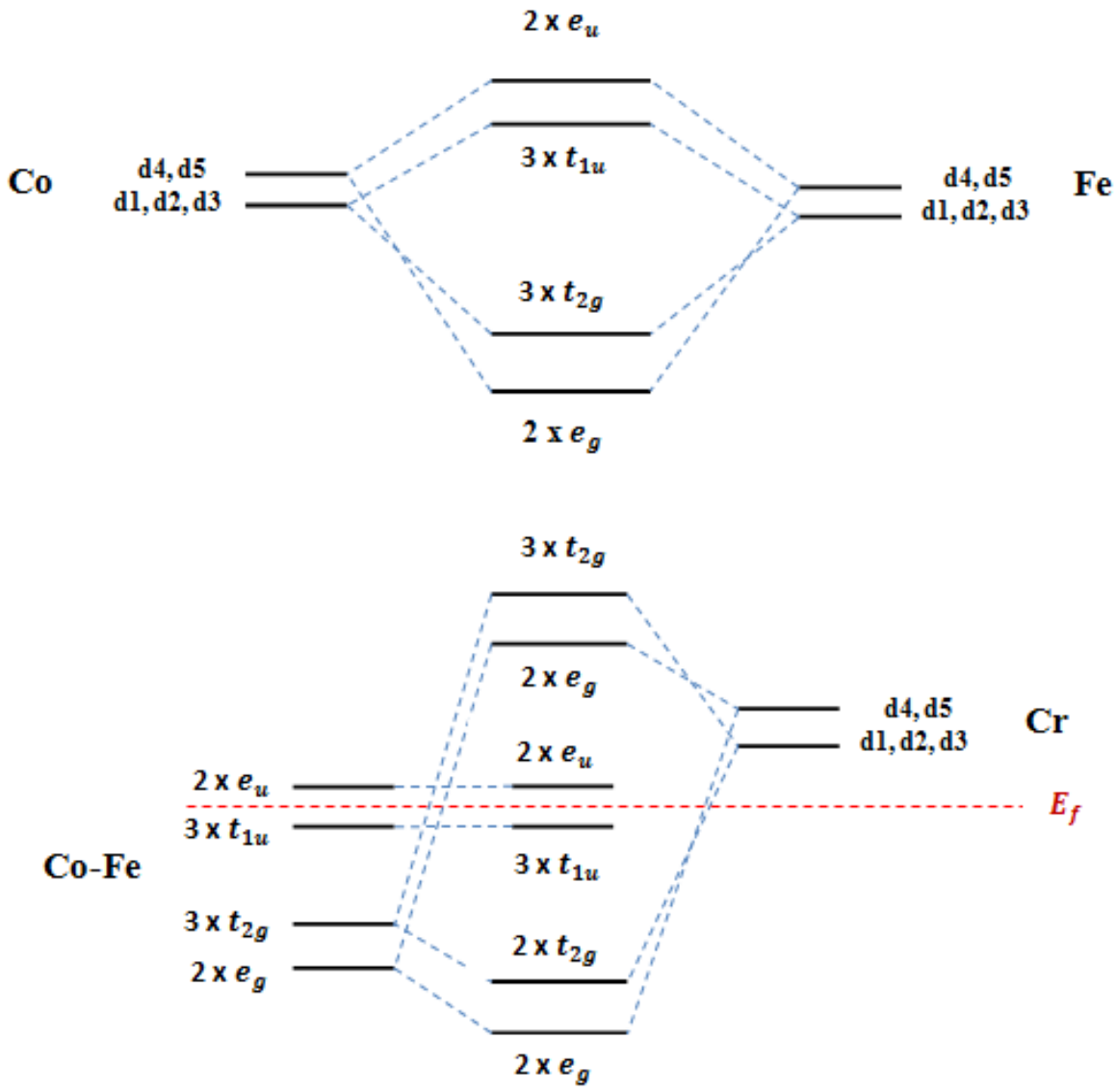


Figure I.14 – L'hybridation possible entre les orbitales d pour les états minoritaires de CoFeCrZ : interaction Co-Fe et interaction Cr-(Co-Fe)

I.8 Les demi-métaux :

La demi-métallicité une nouvelle classe de matériaux été apparu la premier fois en 1980 par Groot et al ,qui s'intéresse au calcul de la structure de bandes pour l'alliage demi- Heusler NiMnSb [70] [71]. D'après **De. Groot**, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (*up* ↑ ou *down* ↓) sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement semi-conducteur. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100% puisque la contribution des électrons autour du niveau de Fermi existe dans une seule direction de spin (up ou down) [72] [73].

Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'états électronique (N(EF)) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (up : $N\uparrow$(EF)) et de spin minoritaires (down : $N\downarrow$(EF)). Nous

pouvons alors définir la polarisation P en spin, qui mesure l'asymétrie en spin, par l'expression [74].

$$P = \frac{N\uparrow(EF) - N\downarrow(EF)}{N\uparrow(EF) + N\downarrow(EF)} \tag{I.9}$$

Les demi-métaux ne doivent pas être confondus avec les ferromagnétiques forts comme le **Co** ou le **Ni**. En effet, les bandes 3d du **Co** ou **Ni** sont bien polarisées en spin à 100 % mais les bandes 4s, qui se trouvent au niveau de Fermi, ne sont pas polarisées. Des électrons *up* ↑ ou *down* ↓ sont donc présents au niveau de Fermi. Pour obtenir un demi-métal, il faut alors une hybridation des bandes 3d et 4s pour que le niveau de Fermi ne se trouve plus dans la bande 4s. C'est pour cela qu'aucun matériau constitué d'un seul atome n'est demi- métallique [17]. De plus, les métaux demi-métalliques ne doivent pas confondu avec les semi-métaux comme le bismuth, qui ont un nombre égal de trous et d'électrons du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction [73].

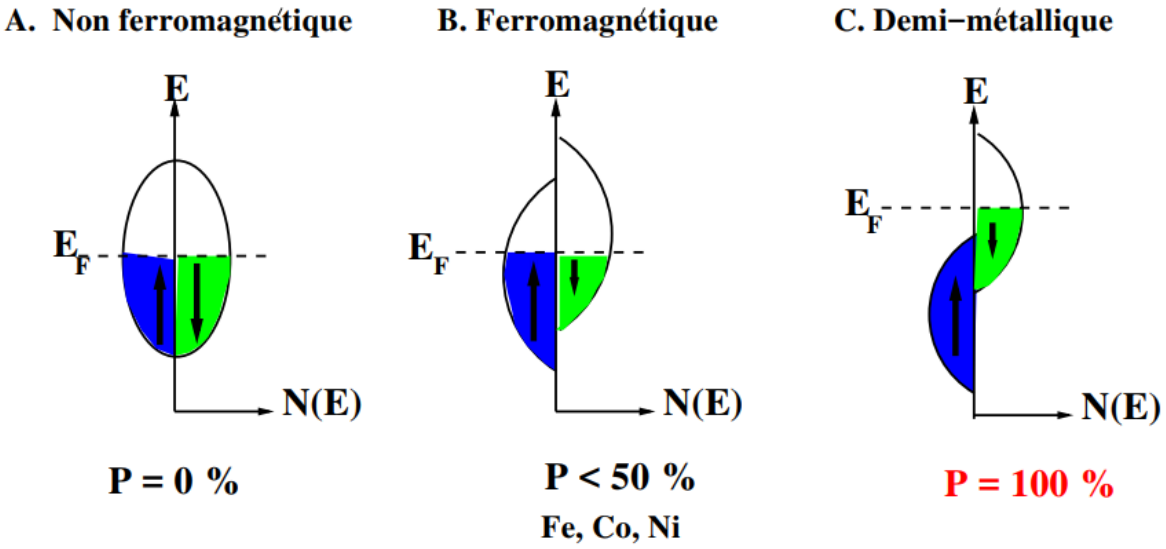


Figure I.15 – Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C) [17].

I.9 Les semi-conducteurs sans interruption de spin (SGS) :

Au cours des dix dernières années, une autre nouvelle classe de matériaux a été proposée en tant que semi-conducteur. C'est en partie comme les demi-métaux mentionnés ci-dessus en termes de structure de bande : sur la direction de spin avec la bande interdite comme semi-conducteur, similaire avec le demi-métal, et l'autre direction de spin avec une bande interdite nulle, c'est-à-dire le minimum de bande de conduction et le maximum de bande de valence touchent l'un de l'autre exactement au niveau de Fermi [76]. De sorte qu'aucune énergie de seuil n'est nécessaire pour déplacer les électrons d'états occupés (valence) vers des états vides (conduction). Cela confère aux semi-conducteurs sans interruption de spin des propriétés uniques : à savoir que leurs structures de bande sont extrêmement sensibles aux influences extérieures (par exemple, pression ou champ magnétique). Les semi-conducteurs sans interruption de spin sont considérés comme des candidats prometteurs pour la spintronique et la magnétoélectronique [77].

Il existe quatre configurations de structure de bande possibles avec spin sans interruption caractéristiques comme illustré dans la figure I.16.

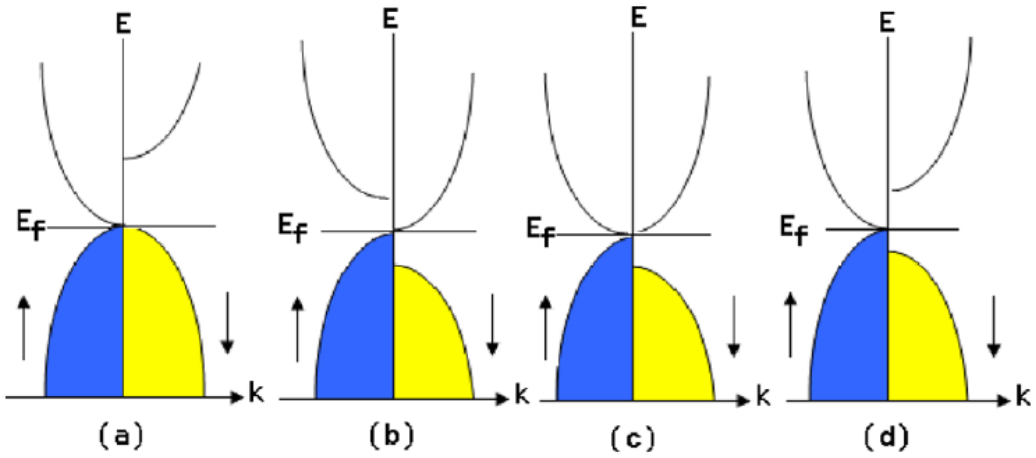


Figure I.16 – (couleur en ligne). Diagrammes de bande d'énergie pour Les semi-conducteurs sans interruption de spin

9 (a) - 9 (d), pour le premier cas figure I.16 un canal de spin est gapless, tandis que l'autre le canal de spin est semi-conducteur. Dans le second cas (b) il y a un gap entre les bandes de conduction et de valence pour les électrons majoritaires et minoritaires, alors qu'il n'y a pas de décalage entre les électrons majoritaires dans la bande de valence et les électrons minoritaires dans la bande de conduction. Dans le troisième cas (c) un canal de spin est gapless et l'autre le canal est semi-conducteur avec le haut de la bande de valence étant inférieur au niveau de Fermi. Dans le quatrième cas (d) un le canal de spin est sans intervalle tandis que le bas de la conduction la bande pour l'autre canal de spin touche le niveau de Fermi, qui est séparée de sa bande de valence correspondante par un écart [75].

I.10 Les applications :

La spintronique ou encore électronique de spin est un domaine des nanosciences qui a vu le jour grâce à deux effets principaux sont la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel (TMR) [63] [64].

I.10.1 Magnétorésistance Géante (GMR)

La découverte de l'effet de magnétorésistance géante (GMR) dans multicouches magnétiques en 1986 par P. Grünberg et A. Fert a révolutionné le domaine des technologies de l'information. Cette découverte considérée comme fondatrice de l'électronique de spin. Celle-ci réalise un mariage entre l'électronique et le magnétisme.

Aujourd'hui, nous sommes en contact avec la spintronique dans notre vie de tous les jours. Elle permit en effet la naissance et l'essor d'une nouvelle branche des nanosciences : l'électronique de spin, régie par une physique fondamentale très riche et purement quantique, dont les applications à travers des dispositifs dédiés sont nombreuses. L'application la plus couramment répandue est la lecture d'informations stockées dans les disques durs, qui se fait grâce à des têtes de lecture à effet GMR [65].

L'effet GMR est un effet quantique qui est observé dans un empilement de type Ferro/Métal/Ferro, Le matériaux le plus couramment utilisés pour les électrodes ferromagnétique est le Fer, tendis que le chrome est utilisés pour la couche non-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 [42].

Formellement, la valeur de la GMR est définie par l'équation suivante :

$$GMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \tag{I.10}$$

Où RAP est la résistance de la configuration antiparallèle et RP la résistance de la configuration parallèle [66]

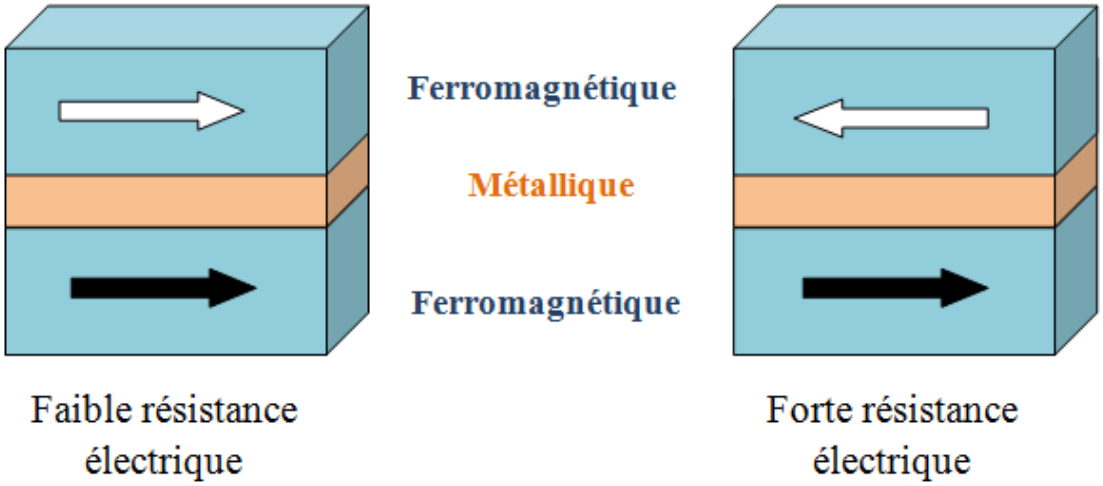


Figure I.17 – les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction géante magnétique.

I.10.2 Magnétorésistance Tunnel (TMR)

L'augmentation de la résistance électrique est limitée à cause de la présence d'une couche métallique entre les deux couches ferromagnétiques. Ce problème peut être résolu en introduisant une couche non magnétique, isolante (ou semi-conductrice) entre les deux couches ferromagnétiques. Dans ce type d'empilement, si la couche de séparation est un isolant, le passage du courant à travers cette couche se fait par effet tunnel et le dispositif est appelé magnétorésistance à effet tunnel (TMR). Celle-ci consiste en une variation de la résistance électrique de la jonction sous l'effet d'un changement de l'orientation relative des aimantations des couches ferromagnétiques (Figure I.18).

La magnétorésistance tunnel a été décrite pour la première fois par Jullière en 1975. Mais ce n'est qu'après l'obtention d'une magnétorésistance tunnel élevée à température ambiante (Moodera, Kinder et al. 1995) que la communauté scientifique s'est focalisée sur l'effet tunnel polarisé en spin [67]. La grande magnétorésistance tunnel

(TMR), qui est déterminé par la polarisation de spin de ferromagnétique électrodes, peuvent être obtenues en utilisant les électrodes de Alliages Heusler dans les MTJ [69].

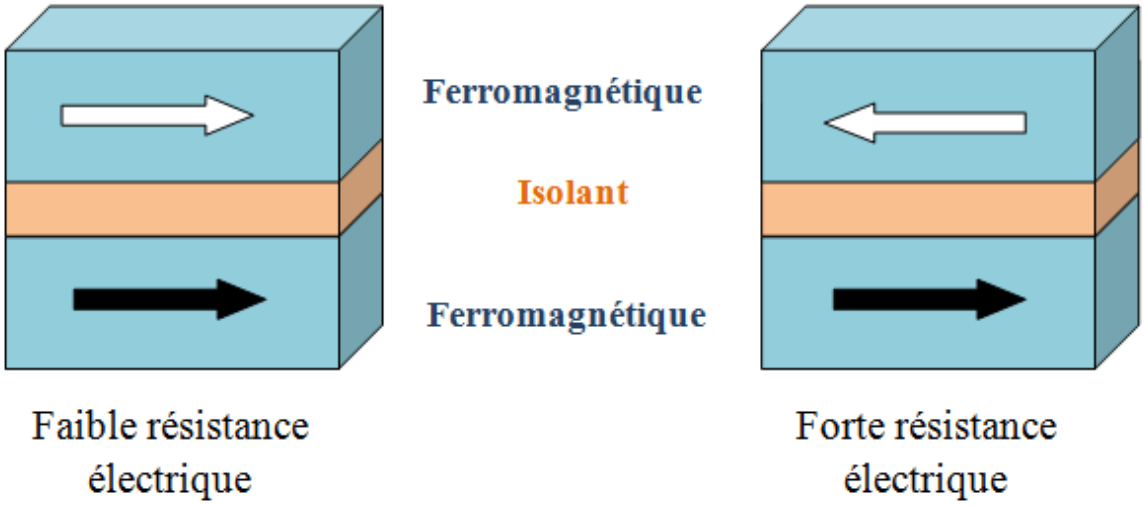


Figure I.18 – Les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique

Les deux couches ferromagnétiques peuvent avoir leurs aimantations soit parallèles, la résistance entre ces deux couches est alors faible, soit antiparallèles et la résistance est alors élevée [67].

La TMR s'exprime, de manière analogue à la GMR, comme une fonction des résistances des configurations parallèle et antiparallèle :

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \tag{I.11}$$

Considérons à présent la polarisation de spin au niveau de Fermi des électrodes, définie pour une électrode de la façon suivante :

$$P(E_F) = \frac{n\uparrow(E_F) - n\downarrow(E_F)}{n\uparrow(E_F) + n\downarrow(E_F)} \tag{I.12}$$

$n\uparrow$ et $n\downarrow$ sont les densités de la majorité et de la minorité électrons au niveau d'énergie de Fermi.

Nous pouvons alors exprimer la TMR en fonction de la polarisation en spin au niveau de Fermi des deux électrodes $P_1(E_F)$ et $P_2(E_F)$ du système [42] [68] :

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_{AP}} = \frac{2P_1(E_F)P_2(E_F)}{1 + P_1(E_F)P_2(E_F)} \tag{I.13}$$

Bibliographie

[1] Proposal for a new class of materials : spin gapless semiconductors, Wang, XL, Physical review letters, 100, 15, 156404, 2008, APS

[2] Realization of spin gapless semiconductors : The Heusler compound Mn 2 CoAl, Ouardi, Siham and Fecher, Gerhard H and Felser, Claudia and Kübler, Jürgen, Physical review letters, 110, 10, 100401, 2013, APS

[3] Electron spectrum of gapless semiconductors, Tsidilkovski, J, 116, 2012, Springer Science & Business Media

[4] Highly spin-polarized materials and devices for spintronics, Inomata, Koichiro and Ikeda, Naomichi and Tezuka, Nobuki and Goto, Ryogo and Sugimoto, Satoshi and Wojcik, Marek and Jedryka, Eva, Science and Technology of Advanced Materials, 9, 1, 014101, 2008, IOP Publishing

[5] Giant tunneling magnetoresistance in Co 2 Mn Si/ Al–O/ Co 2 Mn Si magnetic tunnel junctions, Sakuraba, Y and Hattori, a M and Oogane, M and Ando, Y and Kato, H and Sakuma, A and Miyazaki, T and Kubota, H, Applied physics letters, 88, 19, 192508, 2006, American Institute of Physics

[6] New class of materials : half-metallic ferromagnets, De Groot, RA and Mueller, FM and Van Engen, PG and Buschow, KHJ, Physical Review Letters, 50, 25, 2024, 1983, APS

[7] Band theory of Co2MnSn, Co2TiSn and Co2TiAl, Ishida, S and Akazawa, S and Kubo, Y and Ishida, J, Journal of Physics F : Metal Physics, 12, 6, 1111, 1982, IOP Publishing

[8] A half-metallic band structure and Fe2MnZ (Z= Al, Si, P), Fujii, Shinpei and Ishida, Shoji and Asano, Setsuro, Journal of the Physical Society of Japan, 64, 1, 185–191, 1995, The Physical Society of Japan

[9] Optische Untersuchungen an farbigen Intermetallischen phasen, Drews, Jürgen and Eberz, Ursula and Schuster, Hans-Uwe, Journal of the Less Common Metals, 116, 1, 271–278, 1986, Elsevier

[10] First-principles simulation : ideas, illustrations and the CASTEP code, Segall, MD and Lindan, Philip JD and Probert, MJ al and Pickard, Christopher James and Hasnip, Philip James and Clark, SJ and Payne, MC, Journal of Physics : Condensed Matter, 14, 11, 2717, 2002, IOP Publishing

[11] Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients, Payne, Mike C and Teter, Michael P and Allan, Douglas C and Arias, TA and Joannopoulos, ad JD, Reviews of modern physics, 64, 4, 1045, 1992, APS

[12] Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations, Von Barth, U and Gelatt, CD, Physical Review B, 21, 6, 2222, 1980, APS

[13] Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, Perdew, John P and Chevary, John A and Vosko, Sy H and Jackson, Koblar A and Pederson, Mark R and Singh, Dig J and Fiolhais, Carlos, Physical review B, 46, 11, 6671, 1992, APS

[14] Magnétisme : Fondements. I, Cyrot, Michel and Décorps, Michel and Dieny, Bernard and Pierre, Jacques, 2001

[15] Investigation théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages heusler Ti2VZ (Z= Ge, Sn, Pb), HAMRI, Bouabdallah and others, 2016

[16] Microwave engineering, Pozar, David M, 2009, John Wiley & Sons

[17] Recherche de nouveaux mat ériaux à propri ét és sp écifiques pour la spintronoque , FAID, FARES, 2018, Université d'Oran 1 Ahmed Benbella

[18] Physique de la matiere condensée, Diep, Hung T, 2003

[19] Etude des propriétés magnétiques des matériaux à bases des métaux de transition sous forme de poudre (AúBO¤) et monocristaux (RMX¥), Issaoui, Fatma, 2012, Grenoble

[20] Soft magnetic materials, O'Handley, Robert C, Modern Magnetic Materials, 46, 2000, John Wiley & Sons New York

[21] Effet des conditions de broyage sur les propriétés structurales et magnétiques des nanomatériaux FeAl élaborés par mécanosynthèse, Boukherroub, Nadia and Guittoum, Abderrahim, 2015

[22] L'effet de la structure sur les propriétés électroniques et magnétiques dans les alliages d'Heusler, BOUGUERRA, KHALIL, 2019, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila

[23] Lévitation diamagnétique sur micro-aimants : applications à la microfluidique digitale et à la biologie., Masse, Alain, 2013, Grenoble

[24] Matériaux compacts magnétiques doux obtenus à l'état nanocristallin à partir de poudres d'alliages Ni-Fe-X issues de mécanosynthèse, Neamţu, Bogdan Viorel, 2010

[25] Hitchhiker's guide to magnetism, Moskowitz, Bruce M, Environmental Magnetism Workshop (IRM), 279, 1, 48, 1991, Inst. for Rock Magnetism Univ. of Minn., Minneapolis, Minn

[26] Physique de l'état solide : cours et problèmes, Kittel, Charles and McEuen, Paul and Dion, Julie and McEuen, Paul, 2007, Dunod

[27] Modélisation et caractérisation des matériaux magnétiques composites doux utilisés dans les machines électriques, Cyr, Charles, 2007

[28] Elaboration et étude des propriétés physiques de couches minces monocristallines d'alliage de Heusler à faible amortissement magnétique pour composants hyperfréquences, Ortiz Hernandez, Guillermo, 2013, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier

[29] Caractérisation large bande diélectrique et magnétique de couches minces et de substrats, Djerfaf, Fatima, 2018

[30] Introduction to magnetic materials, Cullity, Bernard Dennis and Graham, Chad D, 2011, John Wiley & Sons

[31] L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique, Weiss, Pierre, 1907

[32] Magnétisme microscopique à l'échelle des domaines magnétiques dans les matériaux ferromagnétiques doux, Alves, F and Barrué, R, J3eA, 3, 006, 2004, EDP Sciences

[33] Propriétés magnétiques des corps a diverses températures, Curie, Pierre, 4, 1895, Gauthier-Villars et fils

[34] Caractérisation et modélisation du comportement des matériaux magnétiques doux sous contrainte thermique, Bui, Anh Tuan, 2011, Université Claude Bernard-Lyon I

[35] Imagerie Magnéto-optique du retournement de l'aimantation dans des couches minces de La_0, 7 Sr_0, 3 MnO_3, Saib, Mohammed, 2007

[36] Matériaux de l'électronique, Robert, Philippe, 2, 1999, PPUR Presses polytechniques

[37] Tuning the magnetic properties of nanoparticles, Kolhatkar, Arati G and Jamison, Andrew C and Litvinov, Dmitri and Willson, Richard C and Lee, T Randall, International journal of molecular sciences, 14, 8, 15977–16009, 2013, Multidisciplinary Digital Publishing Institute

[38] Des matériaux, Baïlon, Jean-Paul and Dorlot, Jean-Marie, 2000, Presses inter Polytechnique

[39] Magnetic nanoparticles for drug delivery applications, Namdeo, Mini and Saxena, Sutanjay and Tankhiwale, Rasika and Bajpai, M and Mohan, YM and Bajpai, SK, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 8, 7, 3247–3271, 2008, American Scientific Publishers Publishers

[40] High-throughput machine-learning-driven synthesis of full-Heusler compounds, Oliynyk, Anton O and Antono, Erin and Sparks, Taylor D and Ghadbeigi, Leila and Gaultois, Michael W and Meredig, Bryce and Mar, Arthur, Chemistry of Materials, 28, 20, 7324–7331, 2016, ACS Publications

[41] Cluster issue on Heusler compounds and devices, Felser, Claudia and Hillebrands, Burkard, Journal of Physics D : Applied Physics, 42, 8, 080301, 2009, IOP Publishing

[42] Simple rules for the understanding of Heusler compounds, Graf, Tanja and Felser, Claudia and Parkin, Stuart SP, Progress in solid state chemistry, 39, 1, 1–50, 2011, Elsevier

[43] Understanding the trend in the Curie temperatures of Co 2-based Heusler compounds : Ab initio calculations, Kübler, J and Fecher, GH and Felser, C, Physical Review B, 76, 2, 024414, 2007, APS

[44] Contribution à l'étude des alliages Heusler à base de Vanadium par les méthodes de premier principe, Faid Fares, 2018, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran-Mohamed Boudiaf

[45] Large half-metallic gaps in the quaternary Heusler alloys CoFeCrZ (Z= Al, Si, Ga, Ge) : A first-principles study, Gao, GY and Hu, Lei and Yao, KL and Luo, Bo and Liu, Na, Journal of alloys and compounds, 551, 539–543, 2013, Elsevier

[46] New quaternary half-metallic ferromagnets with large Curie temperatures, Kundu, Ashis and Ghosh, Srikrishna and Banerjee, Rudra and Ghosh, Subhradip and Sanyal, Biplab, Scientific reports, 7, 1, 1–15, 2017, Nature Publishing Group

[47] Elaboration et étude des propriétés physiques de couches minces monocristallines d'alliage de Heusler à faible amortissement magnétique pour composants hyperfréquences, Ortiz Hernandez, Guillermo, 2013, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier

[48] Contribution à l'étude des propriétés structurales, électronique et magnétique des alliages semi-Heusler : XMgC (X= Li, Na), Boustani, Imen, 2019

[49] Spin-filter and spin-gapless semiconductors : The case of Heusler compounds, Galanakis, I and Özdoğan, Kemal and Şaşıoğlu, E, AIP Advances, 6, 5, 055606, 2016, AIP Publishing LLC

[50] New quaternary half-metallic ferromagnets with large Curie temperatures, aKundu, Ashis and Ghosh, Srikrishna and Banerjee, Rudra and Ghosh, Subhradip and Sanyal, Biplab, Scientific reports, 7, 1, 1–15, 2017, Nature Publishing Group

[51] Étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques du composé Heusler quaternaire TiZrRhAl : FP-LAPW , Nouri Toufik , 2019 UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY DE SAIDA FACULTE DES SCIENCES

[52] Magetic Properties of Clb-Type Mn Base Compounds, Watanabe, Kiyoshi, Transactions of the Japan Institute of Metals, 17, 4, 220–226, 1976, The Japan Institute of Metals

[53] A first-principle study on the properties of a new series of quaternary Heusler alloys CoFeScZ (Z= P, As, Sb), Gao, Qiang and Li, Lei and Lei, Gang and Deng, Jian-Bo and Hu, Xian-Ru, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 379, 288–293, 2015, Elsevier

[54] Voids-driven breakdown of the local-symmetry and Slater-Pauling rule in half-metallic Heusler compounds, Galanakis, I and Şaşıoğlu, E and Blügel, S and Özdoğan, Kemal, Physical Review B, 90, 6, 064408, 2014, APS

[55] Geometric, electronic, and magnetic structure of Co 2 FeSi : Curie temperature and magnetic moment measurements and calculations, Wurmehl, Sabine and Fecher, Gerhard H and Kandpal, Hem C and Ksenofontov, Vadim and Felser, Claudia and Lin, Hong-Ji and Morais, Jonder, Physical Review B, 72, 18, 184434, 2005, APS

[56] Spintronics : a challenge for materials science and solid-state chemistry, Felser, Claudia and Fecher, Gerhard H and Balke, Benjamin, Angewandte Chemie International Edition, 46, 5, 668–699, 2007, Wiley Online Library

[57] Theoretical Investigation and Characterization of a Magnetic Heusler Alloy of Composition X2MnM with Co2MnGe as Prototype, DEBOUB Nabila, 2018 UNIVERSITY OF MEDEA FACULTY OF SCIENCE

[58] Magnetic heusler compounds, Graf, Tanja and Winterlik, Jürgen and Müchler, Lukas and Fecher, Gerhard H and Felser, Claudia and Parkin, Stuart SP, Handbook of magnetic materials, 21, 1–75, 2013, Elsevier

[59] Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys, Galanakis, I and Dederichs, PH and Papanikolaou, N, Physical Review B, 66, 17, 174429, 2002, APS

[60] Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de CoFeAl, Tuzcuoglu, Hanife, 2014

[61] Study of the electronic structure, magnetic and elastic properties and half-metallic stability on variation of lattice constants for CoFeCrZ (Z= P, As, Sb) Heusler Alloys, Jain, Rakesh and Jain, Vivek Kumar and Chandra, Aarti R and Jain, Vishal and Lakshmi, N, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 31, 8, 2399–2409, 2018, Springer

[62] Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de CoFeAl, Tuzcuoglu, Hanife, 2014

[63] Etude Théorique des propriétés structurales électroniques et magnétiques d'alliage semi-Heusler., BEL-KHOUANE, Nacéra, 10-09-2018

[64] Propriétés électroniques des alliages d'Heusler Co1. 5Fe1. 5Ge et Co2MnSi, Neggache, Amina, 2014, Université de Lorraine

[65] Co2Mn Si Heusler alloy as magnetic electrodes in magnetic tunnel junctions, Kämmerer, S and Thomas, Andy and Hütten, Andreas and Reiss, Günter, Applied Physics Letters, 85, 1, 79–81, 2004, American Institute of Physics

[66] Structure électronique et propriétés magnétiques statiques et dynamiques d'alliages d'Heusler partiellement désordonnés et d'hétérostructures tout-Heusler, Pradines, Barthélémy, 2017

[67] Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites, CHENINE, DJOHAR, 2019

[68] Inverse tunnel magnetoresistance in Co/SrTiO 3/La 0.7 Sr 0.3 MnO 3 : new ideas on spin-polarized tunneling, De Teresa, JM and Barthélémy, A and Fert, A and Contour, JP and Lyonnet, R and Montaigne, F and Seneor, P and Vaures, A, Physical Review Letters, 82, 21, 4288, 1999, APS

[69] Electronic structure, magnetism and robust half-metallicity of new quaternary Heusler alloy FeCrMnSb, Singh, Mukhtiyar and Saini, Hardev S and Thakur, Jyoti and Reshak, Ali H and Kashyap, Manish K, Journal of alloys and compounds, 580, 201–204, 2013, Elsevier

[70] Spin-polarization in half-metals, Fang, Chang Ming and De Wijs, GA and De Groot, RA, Journal of Applied Physics, 91, 10, 8340–8344, 2002, American Institute of Physics

[71] New class of materials : half-metallic ferromagnets, De Groot, RA and Mueller, FM and Van Engen, PG and Buschow, KHJ, Physical Review Letters, 50, 25, 2024, 1983, APS

[72] Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys, Kübler, J and William, AR and Sommers, CB, Physical Review B, 28, 4, 1745, 1983, APS

[73] Half-metallic ferromagnetism : Example of CrO 2, Coey, JMD and Venkatesan, M, Journal of Applied Physics, 91, 10, 8345–8350, 2002, American Institute of Physics

[74] Magnétorésistance géante et électronique de spin, HEHN, Michel and MONTAIGNE, Francois and SCHUHL, Alain, Techniques de l'ingénieur. Electronique, 3, E2135, 1–15, 2002

[75] Proposal for a new class of materials : spin gapless semiconductors, Wang, XL, Physical review letters, 100, 15, 156404, 2008, APS

[76] Spin gapless semiconducting behavior in equiatomic quaternary CoFeMnSi Heusler alloy, Bainsla, Lakhan and Mallick, AI and Raja, M Manivel and Nigam, AK and Varaprasad, BSD Ch S and Takahashi, YK and Alam, Aftab and Suresh, KG and Hono, K, Physical Review B, 91, 10, 104408, 2015, APS

[77] Strain effect for the newly discovered spin-gapless diamond-like quaternary-type semiconductor CuMn2InSe4, Yang, Tie and Cao, Jieting and Khenata, Rabah and Cheng, Zhenxiang and Kuang, Minquan and Wang, Xiaotian, Journal of Alloys and Compounds, 793, 302–313, 2019, Elsevier

Chapitre II

Théorie et méthodes de calculs

II.1 Introduction

Aujourd'hui les méthodes de premiers principes (first-principles study) ou techniques ab-initio sont devenues un outil de base pour le calcul des différentes propriétés quantiques, chimiques et physiques telles que les propriétés structurales, élastiques, thermiques, magnétiques et électroniques des systèmes les plus complexes (les systèmes contenant un grand nombre d'atomes et d'électrons). Le type le plus simple de calcul ab-initio de structure électronique est le schéma Hartree-Fock (HF) [1] [2]. Il est basé sur une fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater. Bien que les résultats de ces calculs à l'aide de système HF soient fiables, l'inconvénient majeur est qu'ils sont des calculs intensifs. Un autre schéma est la DFT, qui est basée sur la densité des électrons plutôt que sur les fonctions d'ondes. Elle est couramment utilisée pour le calcul de la structure électronique des systèmes complexes contenant plusieurs atomes tels que de grosses molécules ou des solides [3].

Au cours de ce chapitre, nous exposerons les bases sur lesquels repose la DFT, en discutant les différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans la suite, les approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation seront présentées. Enfin, les fondements et différents exemples de l'approximation des pseudo-potentiels seront décrits.

II.2 L'équation de Schrödinger :

Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime des particules (les ions, les électrons, les noyaux...) à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, les lois de la mécanique classique s'avère être insuffisante, en revanche, il faut faire appel les lois de la mécanique quantique, précisément l'équation fondamentale de cette dernière, dite l'équation de Schrödinger. Malheureusement la résolution de l'équation Schrödinger (équation 2.1) pour un tel système est extrêmement difficile, comme l'a déclaré Dirac en 1929 [49].

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

Où E est l'énergie totale du système, Ψ sa fonction d'onde Independent de temps (fonction propre), et $\widehat{H}$ son

hamiltonien.

Généralement, l'opérateur Hamiltonien total du système à plusieurs corps contient à la fois les degrés de libertés ioniques et électroniques c'est-à-dire la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules [8], s'écrit :

$$\widehat{H}_{tot} = T_n + T_e + T_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \tag{II.2}$$

Où :

$T_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2$: L'énergie cinétique des éléctrons.

$T_n = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M}\nabla_I^2$: L'énergie cinétique des noyaux.

$T_{n-n} = \frac{1}{2}\sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\overrightarrow{R_I} - \overrightarrow{R_J}|}$: L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

$T_{n-e} = -\sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\overrightarrow{r_i} - \overrightarrow{R_I}|}$: L'énergie potentielle d'atraction noyaux-électrons.

$T_{e-e} = \frac{1}{2}\sum_{i<j} \frac{e^2}{|\overrightarrow{r_i} - \overrightarrow{r_j}|}$: L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

Donc l'équation de Schrödinger devient sous la forme suivante :

$$H\Psi = [-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M}\nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_I - R_I|} + \frac{1}{2}\sum_{i<j} \frac{e^2}{|r_I - r_J|} + \frac{1}{2}\sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}]\Psi = E\Psi \tag{II.3}$$

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger écrite avec un Hamiltonien total n'est possible que dans le cas des systèmes hydrogénoïdes. Dans le cas d'un système poly- électronique, il n'existe pas de solution analytique exacte de l'équation de Schrödinger à cause des interactions électroniques. Donc plusieurs questions sont apparues autour de ce problème : Comment résoudre le problème à N corps ? Autrement dit, comment obtenir l'état fondamental du système à partir de l'équation de Schrödinger ? Pour répondre à toutes ces questions des nombreuses approches ont été développé pour affranchir cette difficulté. Premièrement, on trouve l'approximation de Born-Oppenheimer [6] suivi par l'approximation de Hartee [11] et aussi l'approximation de Hartee-Fock [4] [5]. En suite la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité qui repose sur la notion de la densité comme une quantité dépendante de 3 variables seulement.

II.3 L'approximation de Born-Oppenheimer :

Cette approximation a été publiée par Born-Oppenheimer en 1927 [6] se base sur l'approximation adiabatique [5] qui base sur la grande différence de masse entre les électrons et noyaux [15] [14] et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons (environ 2000 fois) et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux Tn et l'énergie potentielle noyaux-noyaux Vn devient une constante [16] [50], l'hamiltonien devient alors :

$$\widehat{H}_t = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \tag{II.4}$$

La résolution par Born-Oppenheimer peut se traduire par l'organigramme suivant :

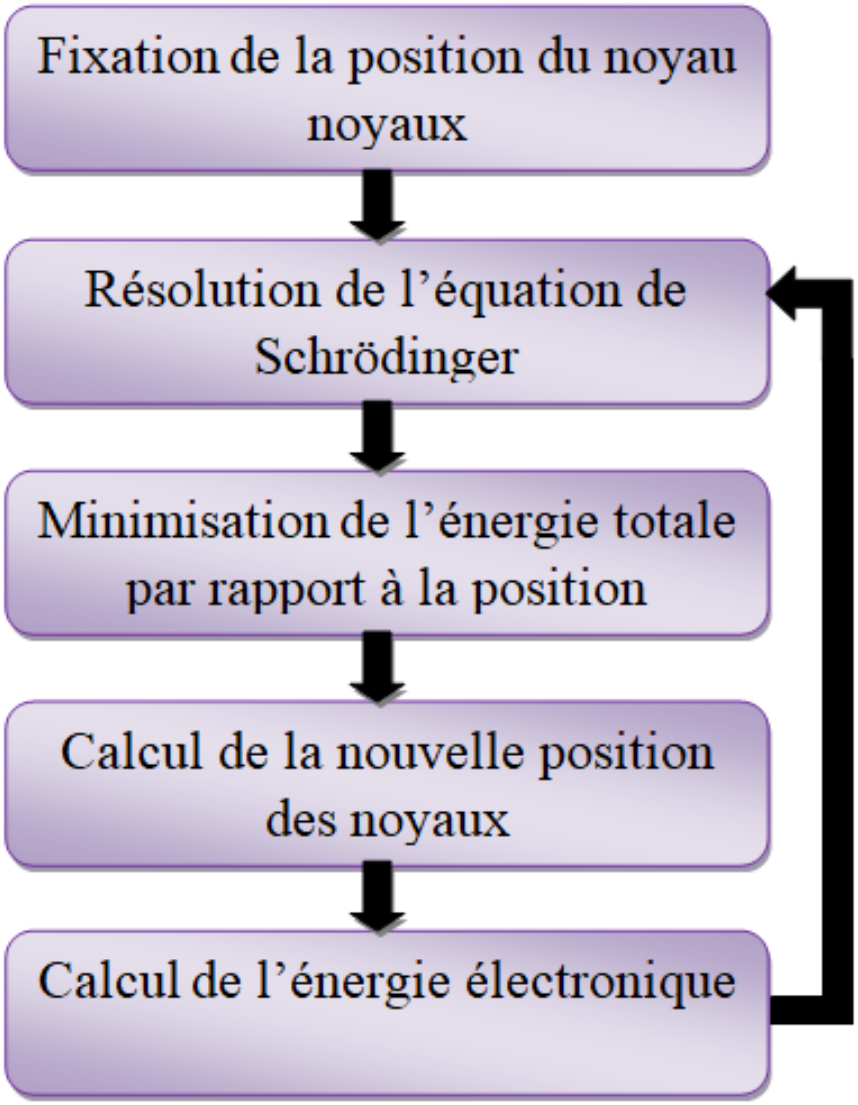


Figure II.1 – Mise en œuvre de l'algorithme de l'approximation de Born-Oppenheimer.

Le problème est totalement électronique et néglige les vibrations du réseau, ce qui donne à l'approximation le nom de adiabatique . Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à manipuler.

II.4 Approximation de Hartree (électrons libres) :

L'approximation de Douglas Hartree (1927) [11], En considérant que les électrons comme indépendants, chacun d'eux évoluant dans le champ crée par tous les autres et à chaque électron correspond une orbitale. L'Hamiltonien d'un tel système s'écrit [1] :

$$\widehat{H} = \sum_{i=1}^{N} H_i \tag{II.5}$$

Où H_i est le Hamiltonien mono-électronique. La fonction d'onde électronique qui permet de résoudre ce Hamiltonien est constituée d'un produit mono-électronique [12]. Elle est appelée produit de Hartree [1] (Hartree Product (HP)) :

$$\Psi^{HP}(x_1; x_2; ...x_N) = |\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2).....\varphi_k(x_k)| \tag{II.6}$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres, où les particules sont considérées comme indépendantes ce qui ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et des états de spin [10]. Donc, la répulsion inter-électronique de l'Hamiltonien est surestimée. La fonction d'onde décrite de cette manière ne représente pas une asymétrie sous une permutation de deux électrons, donc, elle ne satisfait pas au principe de Pauli qui exige le changement de signe quand il y a une permutation de deux électrons [9].

II.5 Approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree-Fock [4] [5] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons, et donc du principe d'exclusion de Pauli pour la résolution de l'équation de Schrödinger électronique [18]. Dans cette approximation Fock a exprimé les fonctions d'ondes poly-électroniques en termes de combinaison linéaire de déterminant de Slater construit à partir de N fonctions d'ondes mono-électronique. Il est décrit selon l'expression suivante [19] :

$$\Psi^{s}(x_1; x_2; ...x_N) = |\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2).....\varphi_k(x_k) > \tag{II.7}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_i(x_1)\varphi_j(x_1) \dots \varphi_k(x_1) \\ \varphi_I(x_2)\ \varphi_j(x_2) \dots \varphi_k(x_2) \\ \vdots \\ \varphi_i(x_N)\varphi_i(x_N) \dots \varphi_k(x_N) \end{vmatrix}$$

Avec $\frac{1}{\sqrt{N!}}$: est le facteur de normalisation.
Comme pour les spin-orbitales, ce déterminant présente la propriété d'être orthonormé :

$$\langle \psi S | \psi S \rangle = 1 \tag{II.8}$$

En appliquant le principe variationnel [22] [21], pour trouver la meilleure fonction d'onde ϕSD qui correspond à la plus petite valeur de l'énergie, il fallait varier les χ_i pour obtenir l'énergie minimale [20] [23] :

$$E_{HF} = min_{\Phi_{SD}} E[\Phi_{SD}]$$

$E_{HF} = min_{\Phi_{SD}} \langle \Phi_{SD} | \widehat{T} + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{ext} | \Phi_{SD} \rangle$(II.9)

Le premier terme de cette équation est l'énergie cinétique des orbitaux non interactifs, le dernier est l'énergie du potentiel externe.

Dans le déterminant de Slater, l'interaction coulombienne produit deux termes :

$$\langle \Phi_{SD} | V_{ee} | \Phi_{SD} \rangle = E_H[\Phi_{SD}] + E_x[\Phi_{SD}] \quad \text{(II.10)}$$

$E_H[\Phi_{SD}]$: est la contribution de Hartree.

$E_x[\Phi_{SD}]$: est l'intégrale d'échange, il est le résultat direct de la fonction d'onde antisymétrique et aussi de l'interaction coulombienne dans l'Hamiltonien [24].

Bien que le terme d'échange de cette approximation ignore la corrélation qui existe entre les électrons, ceci peut avoir une influence non négligeable sur la précision des calculs, l'inclusion de cette corrélation est faite par la théorie de la fonctionnelle de la densité [25].

II.6 Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) :

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT (en anglais Density Functional Theory) [25] [27] [14] est une reformulation du problème quantique à N corps et comme son nom l'indique, c'est une méthode qui utilise uniquement la densité électronique en tant qu'une fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme dans le cas des deux méthodes de Hartree et de Hartree-Fock, elle permet une grande simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger. Ici, les N électrons (3N coordonnées spatiales) sont remplacés par la densité électronique totale qui ne dépend que de 3 variables spatiales (R^3) [1] [26].

La densité électronique $\rho(r)$ étant la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire en r. On a :

$\rho(r) \geq 0$ avec $\rho(r \to \infty) = 0$ (II.11)

Et :

$$\int_{R^3} \rho(r) dr = N_e \quad \text{(II.12)}$$

Cette propriété, sur laquelle se base les techniques de calcul DFT, à été démontrée pour la première fois par Pierre Hohenberg et Walter Kohn en 1964 [5] (prix Nobel de chimie en 1998) [6], elle se résume en deux théorèmes.

II.6.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) :

Théorème 01 :

Pour tout système de particules en interaction soumis à un potentiel extérieur Vext, le potentiel externe est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité de particules dans l'état fondamental non dégénéré. C'est-à-dire que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées (au lieu de la fonction d'onde.) si l'on connait cette densité électronique fondamentale ρ_0(r).

Théorème 02 :

Pour tout potentiel externe il existe une fonctionnelle $E[\rho]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique ρ. La densité électronique qui minimise ce fonctionnel est la densité électronique exacte de l'état fondamentale ρ_0 :

$$E = E[\rho(r)]\,,$$

$$E(\rho 0) = minE(\rho) \tag{II.13}$$

Une extension de ces propriétés à un système polarisé est faisable, à la condition que E devienne une fonctionnelle des deux états de spin : $E[\rho] = E[\rho\downarrow, \rho\uparrow]$

Alors, ce deuxième théorème montre d'une part, qu'il est possible d'écrire l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité électronique et d'autre part, que cette énergie obéit au principe variationnel. On a donc :

$$E[\rho(r)] = F_{HX}[\rho(r)] + \int V_{ext}\rho(r)dr \tag{II.14}$$

avec :

$$F[\rho(r)] = \langle\psi|T + V_{ext}|\psi\,,$$

Dans laquelle V_{ext} $\rho(r)$ représente l'action du potentiel externe agissant sur ces particules et F_{HX} $[\rho(r)]$ représente la fonctionnelle universelle de **Hohenberg** et **Khon** Les théorèmes de Hohenberg et Kohn démontrent que la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ existe pour tout système et qu'elle est universelle. Malheureusement, il n'existe pas d'expression analytique de cette fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ [25].

II.6.2 Les équations de Kohn et Sham :

En 1965, Walter Kohn et Lu Sham propose une idée de remplacer un système N électrons interagissant à un système fictif de N électrons indépendants évoluant dans un potentiel effectif et de même densité électronique que

le système réel [15]. La théorie de la fonctionnelle de la densité pour le système interactif qui peut être exprimée par :

$$F[\rho(\overrightarrow{r})] = T_0[\rho(\overrightarrow{r})] + E_H[\rho(\overrightarrow{r})] + E_{XC}[\rho(\overrightarrow{r})] + V_{ext}[\rho(\overrightarrow{r})] \tag{II.15}$$

Avec :

$T_0[\rho(\overrightarrow{r})]$: l'énergie cinétique du système sans interaction.

$E_H[\rho(\overrightarrow{r})]$: Le terme de Hartee (interaction coulombienne classique entre les électrons).

$E_{XC}[\rho(\overrightarrow{r})]$: L'énergie d'échange-corrélation est une fonctionnelle décrivant l'interaction inter-électronique.

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

L'objectif de la formulation induit par Kohn et Sham de déterminer les fonctions d'ondes électroniques ψ_i qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de **Schrödinger** d'une manière auto-cohérente. L'équation est donnée par :

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\overrightarrow{\nabla}_i^2] + V_H[\rho(\overrightarrow{r})] + V_{XC}[\rho(\overrightarrow{r})] + V_{ext}[\rho(\overrightarrow{r})]]\psi_i(\overrightarrow{r}) = E_i\psi_i(\overrightarrow{r}) \tag{II.16}$$

i=1,...,N

$\psi_i(\overrightarrow{r})$: la fonction d'onde de l'électron i $V_H(r)$: représente le terme de **Hartree** donné par [29] :

$$V_H(\overrightarrow{r}) = \int \frac{\rho(\overrightarrow{r}_1)\rho(\overrightarrow{r}_2)}{|\overrightarrow{r}_1 - \overrightarrow{r}_2|} d\overrightarrow{r}_1 d\overrightarrow{r}_2 \text{(II.17)}$$

$V_H = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int \frac{\rho(\overrightarrow{r'})}{|(\overrightarrow{r}) - (\overrightarrow{r'})|} d^3\overrightarrow{r}$ à refaire $\int \frac{1}{|(\overrightarrow{r}_i) - (\overrightarrow{r_j})|}\rho(\overrightarrow{r_j})d\overrightarrow{r_j}$

$V_{XC}(r)$: Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange et de corrélation E_{XC} par rapport à la densité [29] :

$$V_{XC}(\overrightarrow{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\overrightarrow{r})]}{\partial\rho(\overrightarrow{r})} \tag{II.18}$$

Ainsi la densité électronique est définie par une somme de l'ensemble des orbitales occupées [28] :

$$\rho(\overrightarrow{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\psi_i(\overrightarrow{r})|^2 \tag{II.19}$$

La somme des trois termes $V_H + V_{XC} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} ; ce potentiel est donné par :

$$V_{eff} = V_{ext}(\overrightarrow{r}) + \int \frac{1}{|(\overrightarrow{r}_i) - (\overrightarrow{r_j})|}\rho(\overrightarrow{r_j})d\overrightarrow{r_j} + V_{XC}(\overrightarrow{r}) \tag{II.20}$$

Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

II.7 Fonctionnelle d'échange et de corrélation :

Le potentiel d'échange de corrélation V_xc est un centre d'attention majeur dans la recherche DFT, ce potentiel est donné par la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation E_xc :

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}(n)}{\partial(n)} \tag{II.21}$$

Pour l'expression du l'hamiltonien de Kohn-Sham ce dernier est le seul terme non défini. De nombreuses propriétés de la fonctionnelle E_xc sont maintenant connues, et servent de guide à l'élaboration de nouvelles fonctionnelles [30], ces fonctions sont représentées comme suit :

II.7.1 Approximation de la densité locale (LDA) :

La LDA est l'approximation la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$, c'est aussi la première famille de fonctionnelles qui a été proposée par Kohn et Sham, ils ont proposé aussi que le système étudié se comporte localement comme un gaz homogène d'électrons et que la densité varie assez lentement à l'intérieur de ce système, elle est supposée être localement uniforme. Le terme d'échange-corrélation est donné par :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}^{unif}(\rho(r))dr \tag{II.22}$$

Où ε_{xc}^{unif} : est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité ρ que l'on connait sa forme. La fonction $\varepsilon_{xc}(\rho)$ peut être séparée en un terme d'échange et un terme de Corrélation Le premier peut être calculé analytiquement contrairement au second :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \tag{II.23}$$

Il existe plusieurs fonctionnelles de corrélation, on peut citer pour les plus connues VWN ou PW92 [30] [31].

II.7.2 Approximation de la densité locale Spin (LSDA) :

Pour formulée l'approximation LDA d'une manière plus générale, et Pour l'étude des systèmes magnétiques, en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle ça s'exprime avec l'approximation LSDA (Local Spin Density Approximation)

La LSDA utilise le même principe que la LDA en différenciant les populations électroniques de spin. La LSDA consiste à utiliser les deux densités de spin ($\rho\uparrow$ et $\rho\downarrow$) au lieu de ρ comme variables de base, décrit par la formule :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho\downarrow,\rho\uparrow] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)\uparrow,\rho(r)\downarrow]dr^3 \tag{II.24}$$

Avec $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)\uparrow,\rho(r)\downarrow]$: est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène [32] [33].

II.7.3 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

La (LDA) a de limitations pour les énergies. Bien qu'il donne de bonnes géométries, et pour améliorer les fonctionnelles en les faisant dépendre de la mesure dans laquelle la densité change localement, c'est-à-dire du gradient de la densité.

L'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation) tient en compte de l'inhomogénéité des systèmes et donc de la variation spatiale de la densité électronique et son gradient (sa dérivée première en un point donné). Grace à ce principe (utilisation du gradient de densité comme variable supplémentaire), la GGA peut fournir des résultats améliorés. Dans cette approximation, l'expression d' E_{xc} s'écrit en fonction de la densité électronique et de son gradient selon la forme suivante [34] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\overrightarrow{r})\uparrow,\rho(\overrightarrow{r})\downarrow] = \int \rho(\overrightarrow{r})\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho\uparrow,\rho\downarrow,\overrightarrow{\nabla}\rho\uparrow(\overrightarrow{r}),\overrightarrow{\nabla}\rho\downarrow(\overrightarrow{r})]d\overrightarrow{r}^3 \tag{II.25}$$

Le GGA élargit et adoucit les liaisons, un effet qui corrige parfois et sur corrige parfois la prédiction du LSD. Typiquement, le GGA favorise l'inhomogénéité de la densité plus que le LSD ne le fait [35].

Il existe plusieurs versions de la GGA :

GGA-PBE : fonctionnelle de Perdew, Burke, et Ernzerhof

GGA- PW92 : fonctionnelle de Perdew et Wang de 1991 [36]

GGA-EV développé par Engel et Vosko [37]

Dans ce travail, nous utilisons GGA-PBEsol, fonctionnel qui coopère efficacement dans la prédiction des propriétés structurelles et mécaniques. Néanmoins, cette fonctionnalité n'est qu'une version consultée de GGA-PBE qui sous-estime largement les valeurs de bande interdite [38].

II.7.4 Résolution des équations de kohn-sham :

La résolution des équations de Kohn-Sham permet de déterminer les orbitales $\Psi_i(r)$ qui nous permettent de remonter à la densité électronique du système multi-électronique d'origine. Elle s'écrites sous la forme :

$$\Psi_i(r) = \sum C_{ij}\Phi_j(r) \tag{II.26}$$

Où les Φ_i (k, r) sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement. Pour la résoudre les équations de kohn-sham doit être déterminé les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Des méthodes doivent être utilisées basées sur la DFT pour cette résolution, ils sont classées selon les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn-Sham. Doivent être résolues numériquement suivant un processus itératif self-consistent, représenté schématiquement sur la figure II.2.

On commence par construire une densité de charge de départ ρ_{in}, partant de là on calcule un potentiel V_{eff} qui est ensuite utilisé dans les équations de Kohn-Sham :

$$(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r))\varphi_i(r) = \epsilon_i\varphi_i(r) \tag{II.27}$$

que l'on résout par une technique de diagonalisation de système d'équations aux valeurs propres. Les vecteurs propres ainsi obtenus sont les fameuses orbitales φ_i de Kohn-Sham, à partir desquelles on détermine une nouvelle densité électronique ρ_{out}, on compare ensuite ρ_{out} à ρ_{in}. Si elles Sont différentes, on détermine un nouveau ρ_{in} en mélangeant ρ_{in} et ρ_{out} et on recommence le cycle. Si certains critères de convergences sont vérifiés Le calcule va s'arrêter [39].

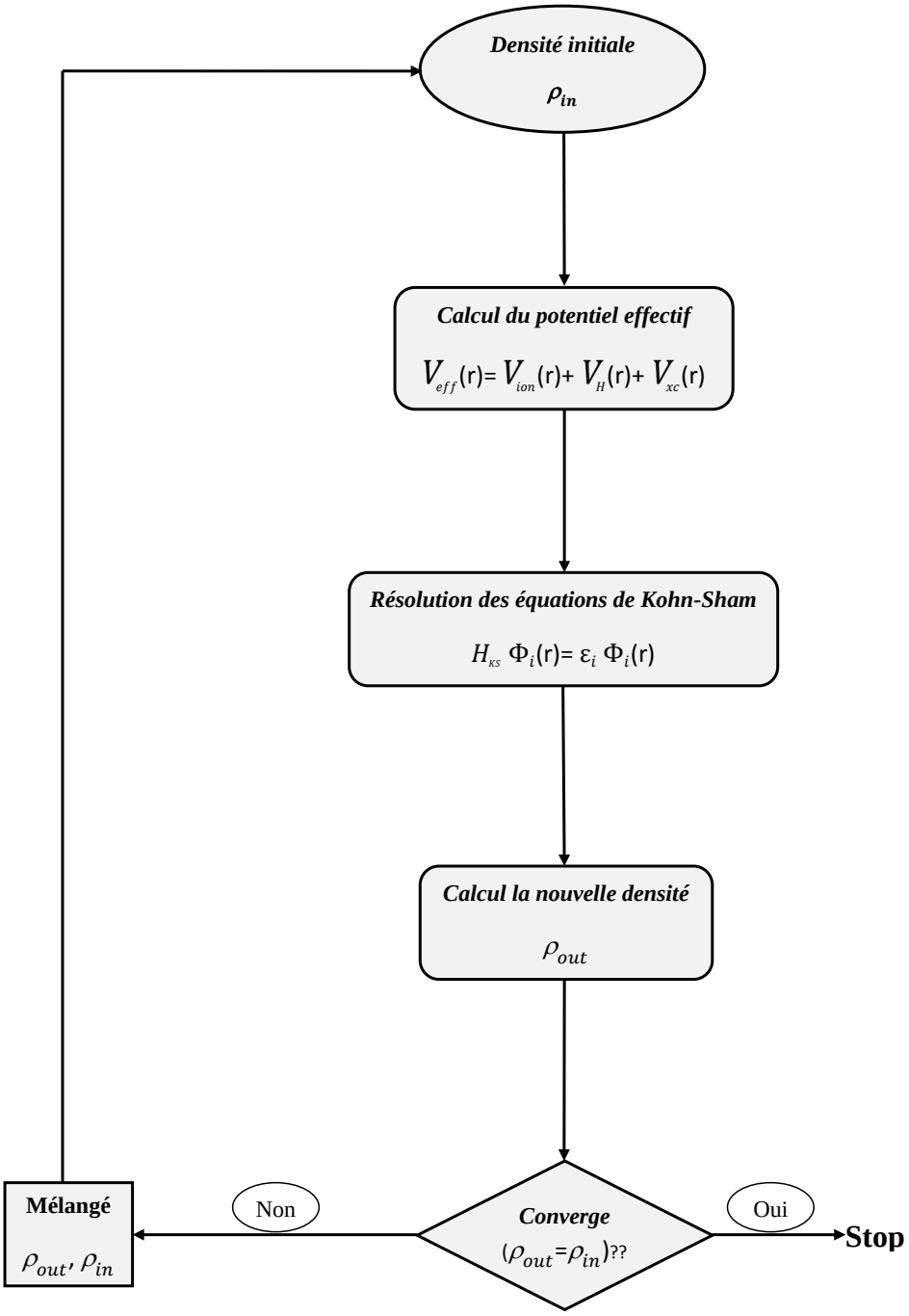


Figure II.2 – Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.8 Méthode de calcul :

II.8.1 Méthode des pseudopotentiels :

Dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité, le formalisme pseudopotentiel présente un grand intérêt dans le calcul théorique de la structure électronique de la matière telle que la relaxation globale des paramètres de la cellule ou les simulations de dynamiques moléculaires abinitio. Cette méthode a été largement utilisée pour étudier les éléments légers ou les métaux de transition mais jamais pour des éléments à électrons f [40] Cette méthode est basée sur le fait que les électrons de cœur ne sont pas affectés par l'environnement chimique de l'atome au quel ils appartiennent, on considère alors que leur contribution à l'énergie de liaison reste inchangée que l'on forme, à partir d'atomes isolés, une molécule ou un cristal. Ainsi pour le calcul de l'énergie totale d'un système, seuls les électrons de valence seront pris en compte dans la résolution des équations de Kohn-Sham [41]. Cette approximation a été introduite pour la première fois par Hans Hellmann en 1934 [42]. Donc on peut faire la distinction entre deux types d'électrons : Les électrons du cœur et les électrons de valence, les orbitales de cœur sont les plus basses en énergie, elles sont localisées prés du noyau, sont très peu sensibles à l'environnement et ne participent pas au liaison chimiques. En outre, elle sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes car elle possèdent généralement de forte oscillations autour de noyau. En revanche, les orbitales de valences sont peu localisées et s'étendent donc loin du noyau, ce sont-elles qui déterminent au premier les propriétés physico-chimiques. La méthode des pseudopotentiels, appelée encore approximation de cœurs gelés (frozen-core approximation) par ce que Les cœurs ioniques sont ainsi considérés comme étant "gelés" dans leurs configurations atomiques [40], Ce pseudopotentiel tente de reproduire l'interaction générée par le vrai potentiel sur les électrons de valence sans inclure explicitement dans le calcul des électrons de cœur. ainsi que les pseudopotentiels et pseudo-fonctions d'onde correspondants sont illustrés sur la figure II.3. Alors, sur la figure II.3, la fonction d'onde et le potentiel sont tracés, pour un système arbitraire, en fonction du rayon r (pour $r < rc$ et $r > rc$) et calculés avec une approche "tous électrons" et une approche de type pseudopotentiel. Nous pouvons clairement voir que l'utilisation d'un pseudopotentiel supprime la partie de la fonction d'onde difficile à calculer car présentant plusieurs nœuds. En pratique, les fonctions d'onde $\psi(r)$ représentant les électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde $\psi^{ps}(r)$ figure II.3. L'égalité $\psi^{ps}(r) = \psi(r)$ est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de $\psi^{ps}(r)$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde.

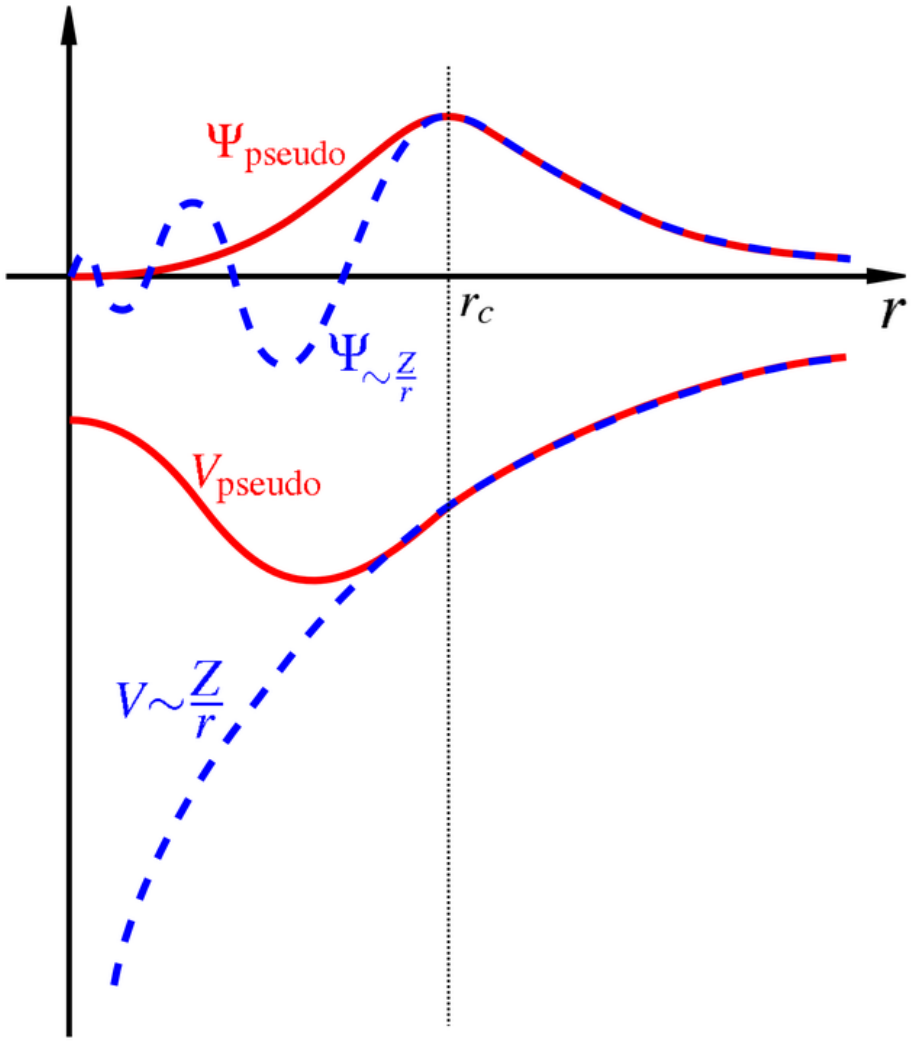


Figure II.3 – Profils généraux du potentiel réel de la fonction d'onde réelle (tirés), du pseudo-potentiel et de pseudo-fonction d'onde correspondants (lignes solides).

Il existe Différents type des pseudo-potentiels, les plus répandus et utilisés de nos jours sont ceux à norme conservée et ultrasoft. Ces derniers permettent d'avoir le meilleur compromis entre les ressources utilisées pour le calcul et les résultats obtenus.

II.8.2 Théorème de Bloch et ondes planes

Bloch a montré une théorie très importante [43] qui établit que dans un solide périodique, chaque fonction d'onde peut être écrite comme le produit d'une onde plane e^{ikr} et d'une fonction qui a la périodicité du réseau cristallin :

$$\psi_i(\overrightarrow{r}) = u_i(\overrightarrow{r})e^{(i\overrightarrow{k}\overrightarrow{r})} \tag{II.28}$$

Avec :

$$u_i(\overrightarrow{r}) = u_i(\overrightarrow{r} + \overrightarrow{R}),$$

$\overrightarrow{k}$ est le vecteur d'onde, i est l'indice de bande, $\overrightarrow{R}$ est le vecteur du réseau direct La composante périodique $u_i(\overrightarrow{r})$ peut s'écrire comme la somme des composantes de Fourier [44] [40] :

$$u_i(\overrightarrow{r}) = \sum_G C_{iG} exp^{(i\overrightarrow{G}\overrightarrow{r})} \tag{II.29}$$

En combinant les équations (1) et (2) on obtient la fonction d'onde mono-particule écrite comme une somme d'ondes planes :

$$\Psi_i(r) = \sum_G C_G(k) e^{i(kG).r} \tag{II.30}$$

G est la somme sur tous les vecteurs du réseau réciproque. Pour décrire une fonction d'onde mono-particule, nous avons besoin d'un nombre infini d'ondes planes. Néanmoins, en pratique, ce nombre est limité par une coupure d'énergie notée $E_{cut-off}$ La base d'ondes planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique "cut-off energy" E_cut :

$$\frac{\hbar^2}{2m}|k+G|^2 \leq E_{cut},$$

Pour obtenir une bonne base d'ondes planes, il suffit d'augmenter E_cut

II.8.3 Intégration de la zone de Brillouin et points k

Pour calculer l'énergie du système, il faut l'intégrer dans la zone Brillouin (ZB) et simplifier au maximum la (ZB). Ce qui nécessite une augmentation très importante du point et du calcul du temps. Donc, pour diminuer le nombre de points, nous utilisons des symétries de système. Ces points appartiennent au réseau réciproque dont la taille est inversement proportionnelle au réseau direct. Ainsi, plus il est grand, moins l'inverse est, le nombre de points k nécessaires à un bon échantillonnage est donc plus faible. De plus, le nombre de points k dans une direction d'espace doit également être proportionnel à celui des autres directions.

II.9 Code de calcul :

Il existe plusieurs codes de calculs basés sur la méthode de pseudo-potentiel et ondes planes (PP-PW), et parmi ces codes il y a le WIEN2K, VASP (Kresse Furthmüller, 1996), GAUSSIAN (Gaussian 03) etc. Dans notre étude, nous utiliserons le code de calcul CASTEP et Il fait partie d'un groupe de programmes de simulation numérique nommé Material Studio(MS) [45].

Description du code CASTEP :

Le CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [46] [29], c'est un progiciel commercial (et universitaire) qui utilise la théorie fonctionnelle de la densité avec une base d'ondes planes pour calculer les propriétés électroniques des solides cristallins, des surfaces, des molécules, des liquides et des matériaux amorphes à partir des premiers principes Le CASTEP utilisée la technique des pseudo-potentiels et d'ondes planes (PP-PW) pour la résolution de l'équation Kohn-Sham, avec l' utilisation de l'approximation de densité locale (LDA) [47], et l'approximation généralisée de gradient (GGA) [48], pour la description de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation.

Le module CASTEP vous permet d'effectuer des calculs de mécanique quantique de premier ordre afin d'explorer les propriétés des cristaux et des surfaces à l'état solide. CASTEP peut actuellement effectuer plusieurs tâches différentes :

-Calcul d'énergie en un seul point

-Optimisation de la géométrie

-Dynamique moléculaire

-Calcul des constantes élastiques

-Recherche d'état de transition

-Confirmation de l'état de transition

-Propriétés

Chacun de ces calculs peut être configuré de manière à générer des propriétés chimiques et physiques spécifiées.

Bibliographie

[1] The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods, Hartree, Douglas R, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 24, 1, 89–110, 1928, Cambridge University Press

[2] The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part II. Some results and discussion, Hartree, Douglas Rayne, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 24, 1, 111–132, 1928, Cambridge University Press

[3] Contribution a l'étude théorique des propriétés électroniques et magnétiques des matériaux demi-métalliques, Guezlane Mourad, 2017,

[4] The electronic structure of atoms ?the Hartree-Fock method and correlation, Slater, John C, Reviews of Modern Physics, 35, 3, 484, 1963, APS

[5] Density functional theory (DFT), Hohenberg, P and Kohn, W, Phys. Rev, 136, B864, 1964

[6] Zur quantentheorie der molekeln, Born, Max and Oppenheimer, Robert, Annalen der physik, 389, 20, 457–484, 1927, Wiley Online Library

[7] An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules, Schrödinger, Erwin, Physical review, 28, 6, 1049, 1926, APS

[8] SCHRÖDINGER 1926C, Schrödinger, E, Annalen der Physik, 79, 734, 1926

[9] Density functional theory calculations for spin crossover complexes, Paulsen, Hauke and Trautwein, Alfred X, Spin Crossover in Transition Metal Compounds III, 197–219, 2004, Springer

[10] Wave functions in a periodic potential, Slater, John C, Physical Review, 51, 10, 846, 1937, APS

[11] Douglas Hartree and early computations in quantum mechanics, Medwick, Paul A, Annals of the History of Computing, 10, 2, 105–111, 1988, IEEE

[12] Explicit local exchange-correlation potentials, Hedin, Lars and Lundqvist, Bengt I, Journal of Physics C : Solid state physics, 4, 14, 2064, 1971, IOP Publishing

[13] Density functional theory of atoms and molecules, Parr, Robert G, Horizons of Quantum Chemistry, 5–15, 1980, Springer

[14] Nobel Lecture : Electronic structure of matter ?wave functions and density functionals, Kohn, Walter, Reviews of Modern Physics, 71, 5, 1253, 1999, APS

[15] Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Kohn, Walter and Sham, Lu Jeu, Physical review, 140, 4A, A1133, 1965, APS

[16] Introduction to computational chemistry, Jensen, Frank, 2017, John wiley & sons

[17] Effects of electron-electron and electron-phonon interactions on the one-electron states of solids, Hedin, Lars and Lundqvist, Stig, Solid state physics, 23, 1–181, 1970, Elsevier

[18] Electronic Structure of Matter : Wave Functions and Density Funcionals, Kohn, Walter, 1999, Norstedts Tryckeri

[19] A simplification of the Hartree-Fock method, Slater, John C, Physical review, 81, 3, 385, 1951, APS

[20] Essentials of computational chemistry : theories and models, Cramer, Christopher J, 2013, John Wiley & Sons

[21] Calculs ab initio : estimation d'erreur en modèle a posteriori, Aubry, Denis and Fau, Amélie and Hamon, Ann-Lenaïg, 2009

[22] Un calcul variationnel de l'énergie d'échange d'un gaz d'électrons inhomogène et du potentiel d'échange effectif associé, Dagens, L, Journal de Physique, 32, 10, 719–728, 1971, Société Française de Physique

[23] Symmetry-adapted perturbation theory for the calculation of Hartree-Fock interaction energies, Moszynski, Robert, Molecular Physics, 88, 3, 741–758, 1996, Taylor & Francis

[24] Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, Vanderbilt, David, Physical review B, 41, 11, 7892, 1990, APS

[25] Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Parr, Robert G and Weitao, Yang, 16, 1994, Oxford University Press

[26] Selfconsistent field ?mit Austausch für Natrium, Fock, V, Zeitschrift für Physik, 62, 11-12, 795–805, 1930, Springer

[27] Density functional theory : an approach to the quantum many-body problem, Dreizler, Reiner M and Gross, Eberhard KU, 2012, Springer Science & Business Media

[28] Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method, Singh, David J and Nordstrom, Lars, 2006, Springer Science & Business Media

[29] Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients, Payne, Mike C and Teter, Michael P and Allan, Douglas C and Arias, TA and Joannopoulos, ad JD, Reviews of modern physics, 64, 4, 1045, 1992, APS

[30] un outil pour l'étude théorique de complexes, Chermette, Henry, L'Actualité chimique, 1996

[31] Décomposition de l'intéraction d'échange magnétique par l'approche à brisure de symétrie : théorie et applications, David, Gre ?goire, 2018, Aix-Marseille

[32] Une étude de premier principe des propriétés structurales, mécaniques, électroniques et magnétiques d'une nouvelle série des alliages quaternaires d'Heusler CoFeMnZ avec (Z= Si, As et Sb)., ELAHMAR, Mohamed Hichem and others, 2015

[33] Investigation théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages heusler Ti2VZ (Z= Ge, Sn, Pb), HAMRI, Bouabdallah and others, 2016

[34] Étude ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium (LiNbO3) stoechiométrique, Mamoun, Souheyla, 2013

[35] Generalized gradient approximation made simple, Perdew, John P and Burke, Kieron and Ernzerhof, Matthias, Physical review letters, 77, 18, 3865, 1996, APS

[36] Density-functional study of Fe 3 Al : LSDA versus GGA, Lechermann, F and Welsch, F and Elsässer, C and Ederer, C and Fähnle, M and Sanchez, Juan M and Meyer, B, Physical Review B, 65, 13, 132104, 2002, APS

[37] Detailed DFT studies of the band profiles and optical properties of antiperovskites SbNCa3 and BiNCa3, Bilal, M and Ahmad, Iftikhar and Aliabad, HA Rahnamaye and Asadabadi, S Jalali, Computational materials science, 85, 310–315, 2014, Elsevier

[38] Structural stability and electronic behaviors of Co1-xOsxSi and macroscopic magnetic susceptibilities of CoSi and OsSi : GGA-PBEsol, GW-approximation and QTAIM investigations, Bouafia, H and Sahli, B and Timaoui, MA and Djebour, B and Hiadsi, S and Abidri, B, Physica B : Condensed Matter, 530, 167–176, 2018, Elsevier

[39] Calcul des propriétés de transport de matériaux thermoélectriques, Chaput, Laurent, 2006

[40] Actinides and lanthanides under pressure : the pseudopotential approach ; Actinides et terres rares sous pression : approche pseudopotentiel, Richard, N, 2002

[41] Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations, Von Barth, U and Gelatt, CD, Physical Review B, 21, 6, 2222, 1980, APS

[42] A new approximation method in the problem of many electrons, Hellmann, Hans, The Journal of Chemical Physics, 3, 1, 61–61, 1935, American Institute of Physics

[43] On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal, Korringa, J, Physica, 13, 6-7, 392–400, 1947, Elsevier

[44] Density Functional Theory. An Advanced Course, Eberhard, E and Dreizler, RM, 2011, Berlin : Springer

[45] Etude Ab initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés de Zintl Ba2P7X (X= Cl ; Br ; I), Radjai, Missoum, 2020

[46] First-principles simulation : ideas, illustrations and the CASTEP code, Segall, MD and Lindan, Philip JD and Probert, MJ al and Pickard, Christopher James and Hasnip, Philip James and Clark, SJ and Payne, MC, Journal of Physics : Condensed Matter, 14, 11, 2717, 2002, IOP Publishing

[47] Morelco Rep. 13 (1966) 87 ; JC Jamieson, Class, W and Ianucci, A and Nesor, H, Phys. Earth Planet. Inter, 3, 201, 1970

[48] Excess electron states in reduced bulk anatase TiO 2 : comparison of standard GGA, GGA+ U, and hybrid DFT calculations, Finazzi, Emanuele and Di Valentin, Cristiana and Pacchioni, Gianfranco and Selloni, Annabella, The Journal of chemical physics, 129, 15, 154113, 2008, American Institute of Physics

[49] Quantum mechanics of many-electron systems, Dirac, Paul Adrien Maurice, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 123, 792, 714–733, 1929, The Royal Society London

[50] Schrödinger, E, SCHRÖDINGER 1926C, Annalen der Physik, 79, 734, 1926

Deuxième partie

Résultats et discusions

Chapitre III

Résultats et Discussions

III.1 Introduction

Dans la physique des matériaux, beaucoup d'efforts ont été déployés afin d'obtenir des bons et des meilleurs résultats pour la 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, on a utilisé la méthode des pseudo-potentiels d'onde plane PP-PW avec GGA-PBE sol [2] basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [3] [4] implémentée dans le code CASTEP [5] pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation. Dans ce contexte, on exposons des investigations sur les différentes propriétés structurales, électroniques et magnétiques sur le composé Heusler CoFeCrZ (Z=Al, Ga).

III.2 Détails des calculs :

Dans cette partie, on s'intéresse à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé Heusler CoFeCrZ (Z=Al, Ga), les calculs ont été effectués en utilisant le code CASTEP [5], qui est une implémentation de la méthode des ondes planes à pseudo- potentiel PP-PW dans le cadre de la DFT [6], ainsi le potentiel d'échange et de corrélation est décrit par l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE tenant compte les deux état de spin up ,down pour le traitement de l'interaction électron-noyau. Nous avons choisi un pseudo-potentiel ultradoux (ou ultasoft) de vaderbilt [2] [7].

La configuration électronique des éléments composants les deux alliages étudiés est :

Co : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$; Fe : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$,

Cr : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$; Al : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

Ga : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^1$

Dans cette prédiction, nous avons choisi une énergie de coupure de 320 eV, l'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec un maillage de $10 \times 10 \times 10$.points-k, on utilise la même énergie de coupure et nombre de points-k pour les deux composés traités. Attendrissant les propriétés électroniques les structures de bandes ont été calculées suivant le chemin W-L-Γ-X-W-K et les densités d'états totale et partielle (TDOS, PDOS) avec une densité de

maillage de $20 \times 20 \times 20$ points-k ce qui concerne les propriétés électroniques. On fixe les critères de convergences aux valeurs suivantes : une force maximale de 0.03 eV/$\mathring{A}$, une énergie de $1.10^{(-5)}$ eV/atome, une contrainte maximale de 0.05 GPa, et un maximum de déplacement 0.001$\mathring{A}$.

III.3 Propriété structurales :

III.3.1 structure cristalline

Les alliages Heusler quaternaires XX'YZ ont la symétrie F-43m (groupe spatial n° 216) [8]. avec X,X',Y sont les métaux de transition et Z l'élément de group principal [9], où les atomes X X' avec le plus d'électrons de valence (dans notre étude X=Co et X'=Fe) et les atomes Y avec moins d'électron de valence (dans notre étude Y=Cr) [10]. Le prototype de cette structure est la structure LiMgPdSn appelé type-Y [11]. Ainsi, dans le prototype LiMgPdSn, le composé CoFeCrZ (Z= Al, Ga) adopte trois arrangements possibles (avec différentes positions de Wyckoff) qui sont présentées dans le TableauIII.1 notées type1, type2 et type3 [12].

	4a (0, 0, 0)	4b (1/2,1/2,1/2)	4c (1/4,1/4,1/4)	4d (3/4,3/4,3/4)
Type 1	Z	Y	X'	X
Type 2	Z	X'	Y	X
Type 3	X'	Y	Z	X

Table III.1 – Positions de Wyckoff des trois arrangements atomiques.

Afin de déterminer les structures d'équilibre du composé Hausler CoFeCrZ (Z= Al, Ga) étudié ; nous préformons d'abord l'optimisation géométrique, nous avons calculé l'énergie totale pour chacune de ces trois configurations.

En fixant le X, on va ensuit jouer sur les positions des atomes restants, cela nous permet d'obtenir les différentes type de structure, les paramètres de maille et les énergies minimales Les résultats sont représentés dans **la figure1**III.1 et **le tableauIII.2** pour CoFeCrAl et **la figure2**III.2 et **le tableauIII.3** pour CoFeCrGa.

Pour CoFeCrAl :

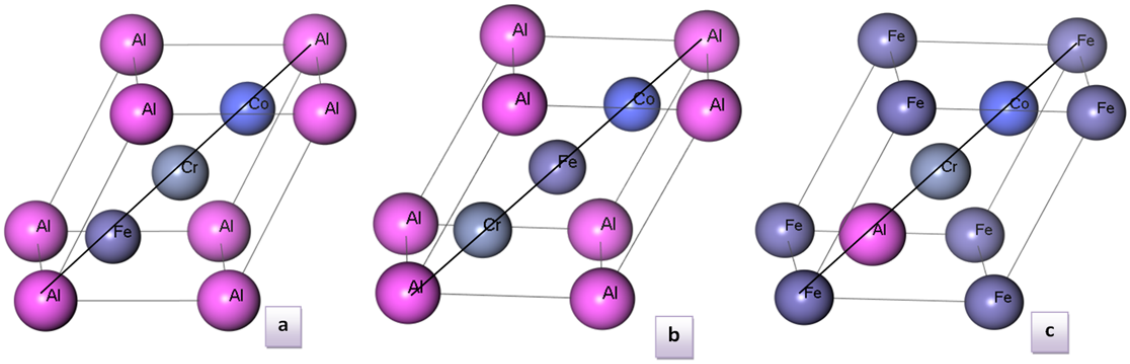


Figure III.1 – Les différents types de la structure CoFeCrAl dans la maille premitive : (a) type I, (b) type II, (c) type III.

	4a	4b	4c	4d	a_{Theo}(Å)	a_{calcul}(Å)	V ($Å^3$)	Emin (eV)
Type 1	Al	Cr	Fe	Co	5.71 [13]	5.659966	181.3182284	-4421.828562665
Type 2	Al	Fe	Cr	Co	5.77 [13]	5.73152	188.2822747	-4421.428719935
Type 3	Fe	Cr	Al	Co	5.86 [13]	5.702516	185.4383428	-4420.638109043

Table III.2 – Paramètres de mailles et valeur d'énergie à l'équilibre pour les trois type d'arrangement.

Pour CoFeCrGa :

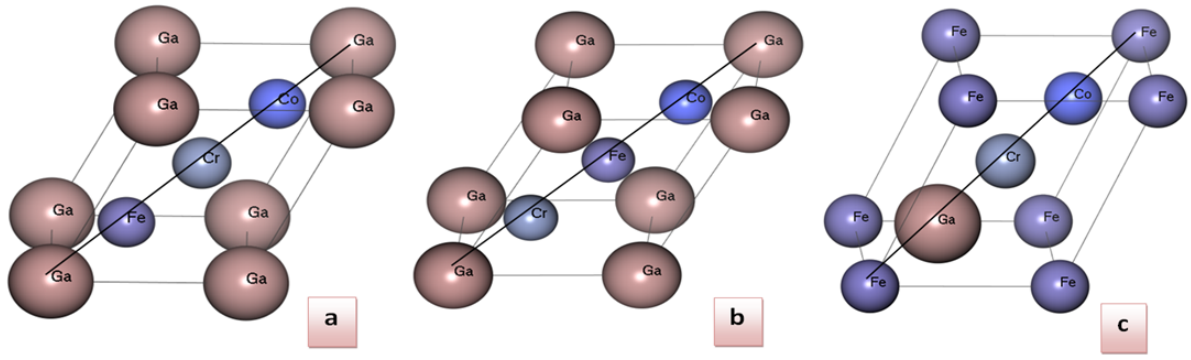


Figure III.2 – Les différents types de la structure CoFeCrGa : (a) type I, (b) type II, (c) type III.

	4a	4b	4c	4d	a_{Theo}(Å)	a_{calcul}(Å)	V ($Å^3$)	Emin (eV)
Type 1	Ga	Cr	Fe	Co	5.73 [13]	5.670118	182.29564394	-6414.472866643
Type 2	Ga	Fe	Cr	Co	5.79 [13]	5.746499	189.76233095	-6414.248561126
Type 3	Fe	Cr	Ga	Co	5.88 [13]	5.775693	192.66920361	-6413.74034398

Table III.3 – Paramètres de mailles et valeur d'énergie à l'équilibre pour les trois type d'arrangement.

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

III.3.2 Etat d'équilibre et effet de pression :

Cette étape consiste à déterminer les paramètres structuraux d'équilibre (P= 0GPa, T= 0K), tels que a_0 : La constante du réseau, E_0 : énergie de l'état fondamental, B : module de compression, B :dérivée première du module de compression, et v_0 : volume initial de la maille, et d'après les résultats obtenues dans les tableaux III.2 et III.3, l'énergie minimale pour les deux composés CoFeCrAl et CoFeCrGa, correspond au type I. Ensuite nous allons étudier l'effet de pression hydrostatique (-5 GPa jusqu'à 25 GPa) sur le paramètre du réseau.

III.3.2.1 Etat d'équilibre :

A fin de déterminer les propriétés d'équilibre statique, nous avons effectué des optimisations structurales sur ces composés d'Heusler, et étudié la façon dont l'énergie totale varie par rapport au volume de la maille primitive par

l'approximation GGA-PBE sol. La dépendance totale d'énergie sur le volume cellulaire est tracée par ajustement à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan qui est donnée par l'expression suivante [14] :

$$E = \frac{Bv}{B'}[\frac{1}{B'-1}(\frac{v_0}{v})^{B'} + 1] + E_0 \tag{III.1}$$

Le module de compressibilité B et sa dérivée B' sont donné par les formules suivante :

$$B = V\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \tag{III.2}$$

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \tag{III.3}$$

La courbe obtenue est affichée dans la figureIII.3, la ligne continue (en rouge) représente l'ajustement théorique par l'équation d'état de Murnaghan.

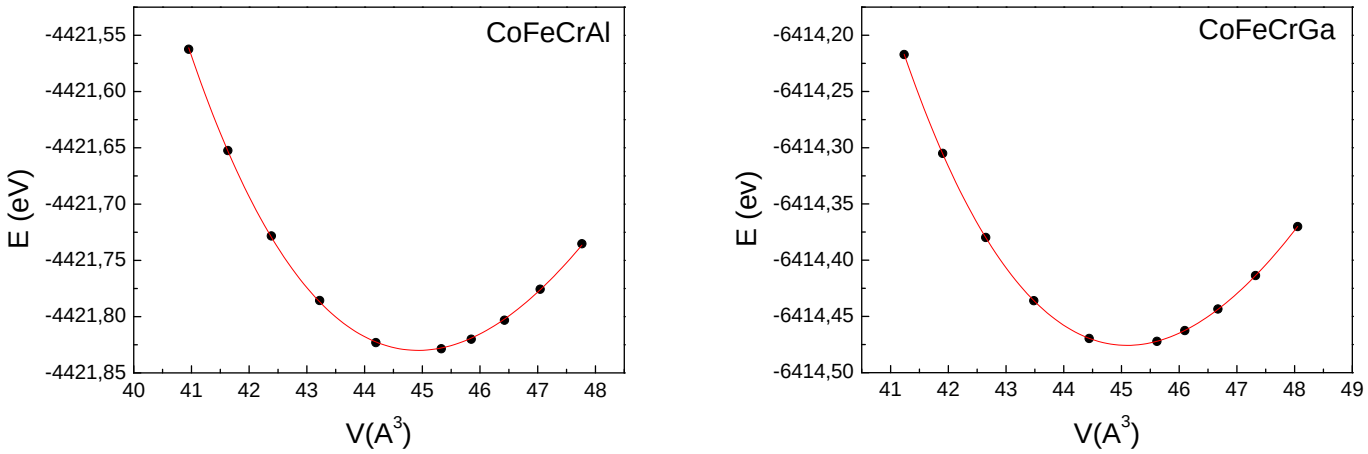


Figure III.3 – Evaluation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive.

Le tableauIII.4 donne les valeurs de E, V, a, B et B' à l'état d'équilibre par apport à la maille primitive :

	$E_0(eV)$	$V_0(Å^3)$	B(GPa)	B'	$a_0(Å)$
CoFeCrAl	60299.637 ±12.19369	44.92713 ±0.01343	193.62624 ±2.04918	6.36927 ±0.01279	3.55497 ±0.23769
CoFeCrGa	87428.317 ±3.16835	45,09786 ±0, 00301	202.23634 ±0.41977	6,00009 ±0, 09516	3.55946 ±0.14438

Table III.4 – valeurs des grandeurs obtenus à l'état d'équilibre.

III.3.2.2 Effet de pression sur la constante du réseau :

Il est nécessaire d'étudier le comportement des matériaux sous l'effet d'une contrainte externe puisque sont destinés à des applications technologiques. Pour cette raison, nous avons utilisé la pression hydrostatique comme

contrainte externe et qu'il est parmi les variables d'état les plus importantes. Pour nos deux composés nous avons remarqué que : sous une pression hydrostatique les atomes seront rapprochées ce qui diminue le paramètre de réseau avec l'augmentation de pression (cas de compression, en cas de dilatation c'est l'effet inverse voir figureIII.4). Les résultats obtenus de la variation de cette grandeur en fonction de la pression hydrostatique appliquée de - 8 à 25 GPa et pour chaque pression une optimisation complète des paramètres structuraux est réalisée sont illustrés par la figureIII.4. Noter que les pressions négatives reflètent un effet de dilatation et les pressions positives reflètent un effet de compression.

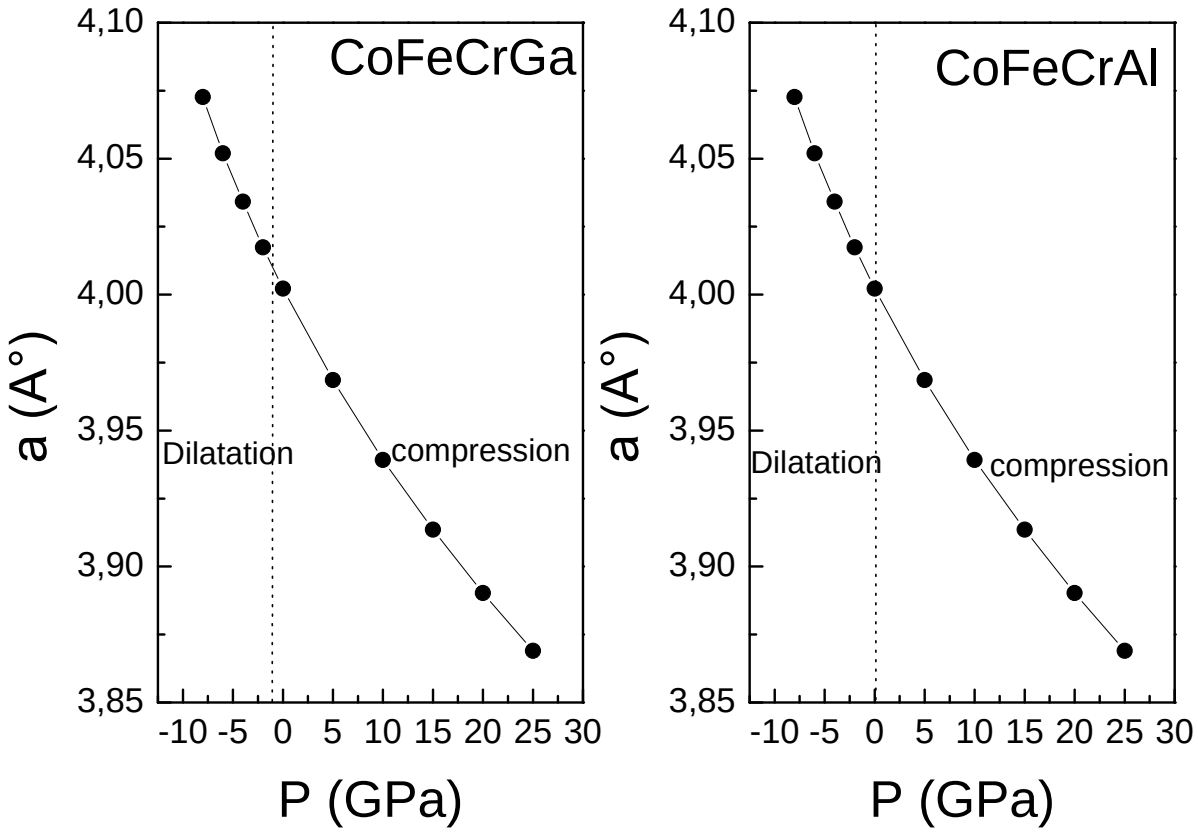


Figure III.4 – Effet de pression sur la constante du réseau de la cellule primitive.

III.4 Propriétés électroniques :

Dans cette partie, nous discutons principalement les propriétés électroniques des composés CoFeCrZ (Z = Al, Ga) et uniquement pour le type de structure la plus stable (I). L'étude de la structure électronique nécessite la détermination de la structure de bande électronique et les densités d'état totale TDOS et partielle PDOS qui fournissent des informations importantes sur le comportement électroniques de ces deux matériaux.

III.4.1 Zone de Brillouin

La physique de solide définie la zone de Brillouin comme la maille primitive dans l'espace réciproque. Elle est définie par la même méthode que la maille Wigner-Seitz dans le réseau de Bravais, et s'identifie à celle-ci dans l'espace réciproque. La structure de bandes a été calculer suivant des lignes spéciales reliant les points de haute symétrie :W(0.5,0.25 ,0.75) L(0.5,0.5,0.5) Γ(0,0,0) X(0.5,0,0.5) W(0.5,0.25 ,0.75) K(0.375,0.375,0.75) (le point est le centre de la ZB noté comme le point G dans la figureIII.5).

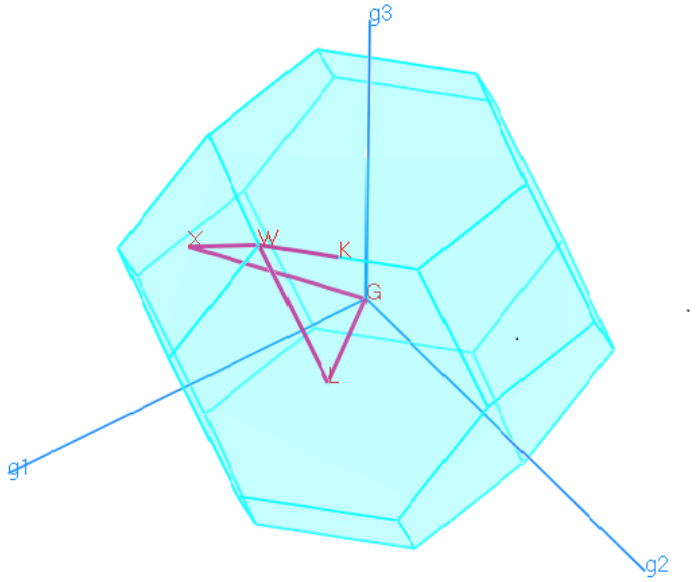


Figure III.5 – Zone de Brillouin des composée CoFeCrZ.

III.4.2 Structure des bandes :

La théorie des bandes, en physique du solide, est un modèle théorique décrivant les états des électrons dans les matériaux solides. Donc, il est possible de spécifier la nature du matériau et d'expliquer schématiquement les différents comportements tels qu'un isolant, semi-conducteur, semi-métal et métal des diagrammes des bandes d'énergie. Pour déterminer les propriétés électroniques, les structures des bandes ainsi que les directions de haute symétrie dans la zone Brillouin sont calculées pour les populations de spin majoritaires et minoritaires dans l'alliage CoFeCrZ (Z=Al,Ga). Les calculs ont été effectués en utilisant le paramètre du réseau calculé dans la section précédente et en se basant sur l'approximation GGA-PBE sol imbriquée dans le code de calcul.

La figuresIII.6 visualisent les spectres de la structure de bandes de nos composés CoFeCrZ (Z= Al, Ga) à 0 (GPa) de pression (pour les deux orientations de spin up et down) en fonction du vecteur d'onde (k) On définit le gap(la bande interdite) d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

Tout d'abord, les structures de bandes électroniques calculées pour CoFeCrAl à 0 (GPa) de pression sont données dans la figureIII.6. Les deux populations de spin sont également représentées. La structure de la bande de population majoritaire en rotation (à droite), d'un côté, présente un comportement semi-conducteur, une bande

interdite d'énergie indirecte d'environ 0.31 eV le long des points Γ- W est enregistrée. De l'autre côté, la structure de la bande minoritaire spin down montre une bande de croisement de niveaux de Fermi, c'est une indication de caractéristiques métalliques, Ces comportements électroniques suggèrent qu'il est de nature demi-métallique (half-metallic), ce qui est confirmé par nos résultats. La demi-métallicité avec une bande interdite de 0.31 eV obtenue à partir de nos calculs de structure électronique est en accord avec celle calculée par Gao et al [13] qui stipule que Le CoFeCrAl présente un excellent ferromagnétisme demi-métallique (HMF) avec les grands espaces demi- métalliques de 0,16 eV. De plus, notre résultat est identique à d'autres résultats téoriques [11] qui est de 0.31 eV.

Deuxièmement, nous constatons d'après la FigureIII.6 que l'alliage CoFeCrGa possède un gap énergétique de 0.032 eV ce qui une valeur négligeable. En effet le maximum de la bande de valence situé à -0.032 eV dans la bande à spin minoritaire. tandis que le minimum de la bande de conduction touche le niveau de fermi à 0 eV coïncidant le long des points L- W, ce qui signifie que le matériau CoFeCrGa a un gap indirect dans la direction de spin minoritaire.

D'autre part, un chevauchement est observé au niveau de Fermi (EF) pour les spins majoritaires (spin-up courbe de droite de la figureIII.6) qui présentent un comportement métallique ((c-a-dire pas de gap énergétique)

Alors, cette discussion révèle que l'alliage Heusler quaternaire CoFeCrGa présente un caractère semi-conducteur spin gapless (SGS type c) [15], avec un gap énergétique de 0.034 eV suivant une seule population de symétrie de spin. Nos calculs de structure électronique est en accord avec celle calculée par Xu, GZ et al [10] [16]. Qui stipule que le CoFeCrGa présente un excellent ferromagnétisme spin gapless.

Finalement, les principaux caractères de nos résultats sont presque en accord avec les différentes recherches scientifiques et ils sont similaires à plusieurs autres calculs de structure de bande électronique pour les alliages Heusler quaternaire CoFeCrZ (Z = Al, Ga) [17] [13].

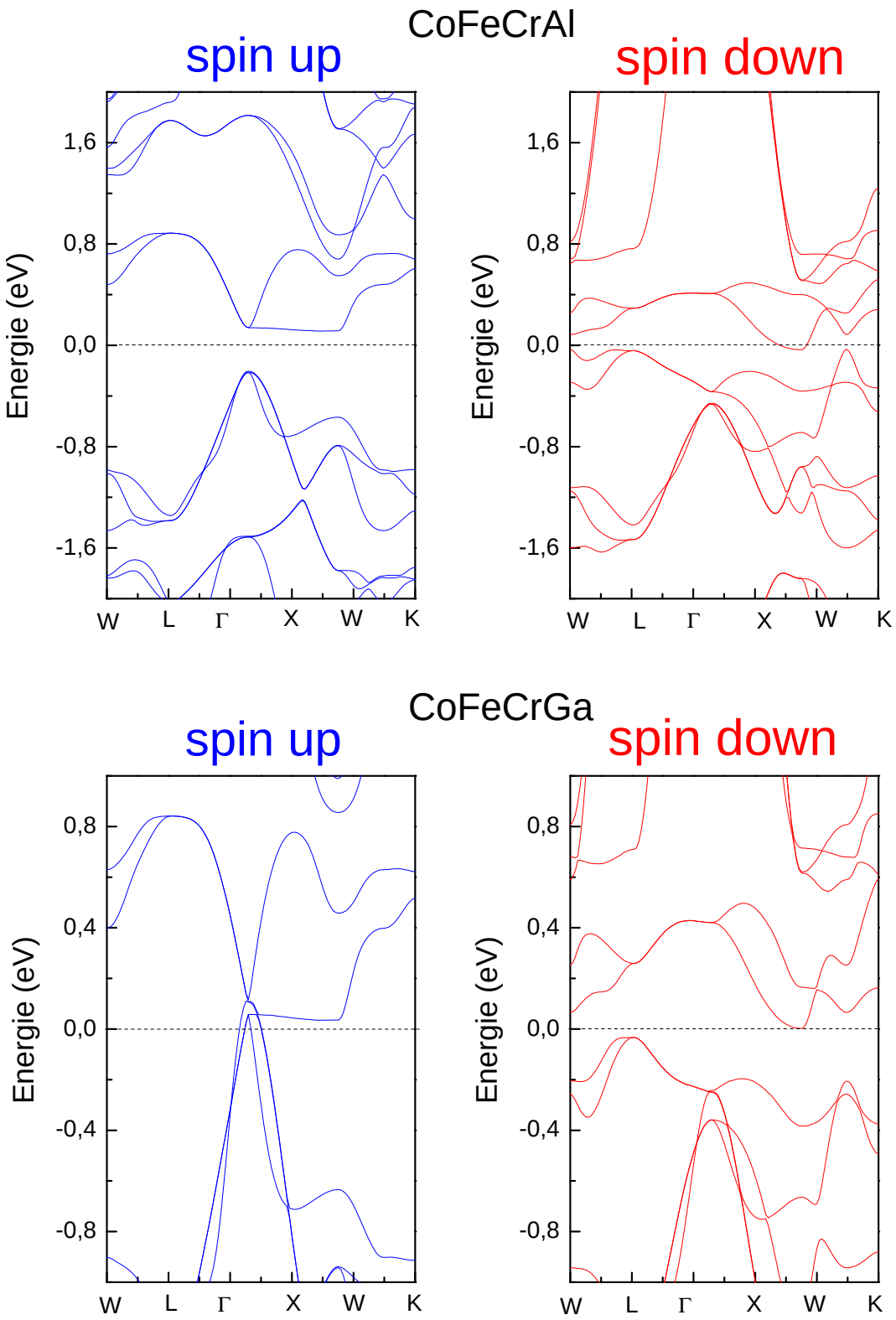


Figure III.6 – Courbes de structures de bande pour CoFeCrAl et CoFeCrGa calculées à pression nulle.

III.4.3 Effet de pression sur le gap énergétique :

Pour étudier l'effet de pression sur les propriétés électroniques, il est nécessaire d'analyser la structure des bandes d'énergie.

Les diagrammes de la structure des bandes d'énergie montrent comment les énergies électroniques dépendent le vecteur d'onde k, le long d'une direction de symétrie élevée dans la première zone de Brillouin.

La figureIII.7, représente les diagrammes de la structure des bandes d'énergie du composé CoFeCrAl pour différentes pressions de -30 Gap à 50GPa, où l'on remarque que les spectres obtenus pour des valeurs positives de 10 à 50GPa possèdent presque la même topologie que celle des spectres obtenus à 0 GPa et avec une augmentation de la largeur de la bande interdite pour les états de spin majoritaires. On remarque aussi, pour les valeurs négatives de pression allant de -10 à -20, un déplacement du haut de la bande de valence vers les énergies supérieures et le bas de la bande de conduction vers les énergies inférieures. Ceci a conduit à une diminution de la largeur de la bande interdite pour les états de spin minoritaires (spin down). Le haut de la bande de valence continue d'augmenter jusqu'à toucher le niveau de Fermi pour une valeur située entre P= -20Gpa,-25Gpa, cette valeur indique un cas d'un semi-conducteur spin gapless (SGS type a) [15].

A la valeur -25GPa de pression, le haut de la bande de valence dépasse le niveau de Fermi, ce qui signifie la disparition du comportement demi-métallique. A partir Nous obtenons un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction, comme le montre la figureIII.7 aux pressions -25, -30 GPa Cela explique l'état d'un métal.

La figureIII.8, représente les diagrammes des bandes d'énergie pour le composé CoFeCrGa à différentes pressions allant de -20 GPa à 45GPa,à la pression -8 et -15 GPa, la structure de bande est presque semblable à celle de la pression nulle, sauf qu'il y a un déplacement du haut de la bande de valence vers les énergies supérieures et le bas de la bande de conduction vers les énergies inférieures, ce qui signifie que le gap énergétique est diminué pour les états de spin minoritaires. Et on remarque que pour une valeur de pression de -8 GPa le minimum de la bande de conduction des spins minoritaires on été déplacés de 0.049eV au-dessous du EF tandis que le haut de la bande de valence ont été déplacés de -0.012 eV au-dessus du EF le long des points L- W, ce qui donne une amélioration du gap de 0.061 eV ;donc le composé CoFeCrGa dans ce cas présente un caractère ferromagnétique demi-métallique (HMF), Le maximum de la bande de valence (spin up) continue l'augmentation jusqu'à toucher le niveau de Fermi pour une valeur de pression de -15 GPa, cette valeur montre un caractère semi-conducteur spin gapless (SGS type a) [17], dont le quel le haut de la bande valence touche et après dépasse le niveau de Fermi (EF) à la valeur de pression de -20GPa, ce qui indique la disparition du comportement spin gapless et ce qui confirme le caractère métallique de ce composé.

On observe que pour les valeurs P=25, 36 ou 45GPa les spins majoritaires (spin-up) et les spins minoritaires (spin-down) sont chevauchés entre eux au niveau de Fermi, et avec un déplacement du haut de la bande de valence du spin up vers les énergies inferieures, ce qui indique un caractère métallique (le matériau est un métal), dans ce cas la peut être considérer que le composé CoFeCrGa a une nature proche du demi-métal parce que une seule bande d'énergie qui passe au-dessus du niveau de Fermi pour le cas des spins majoritaires, donc ce composés est

un quasi demi-métal, c'est-à-dire il est proche être un composé demi-métallique ferromagnétiques (HMF).

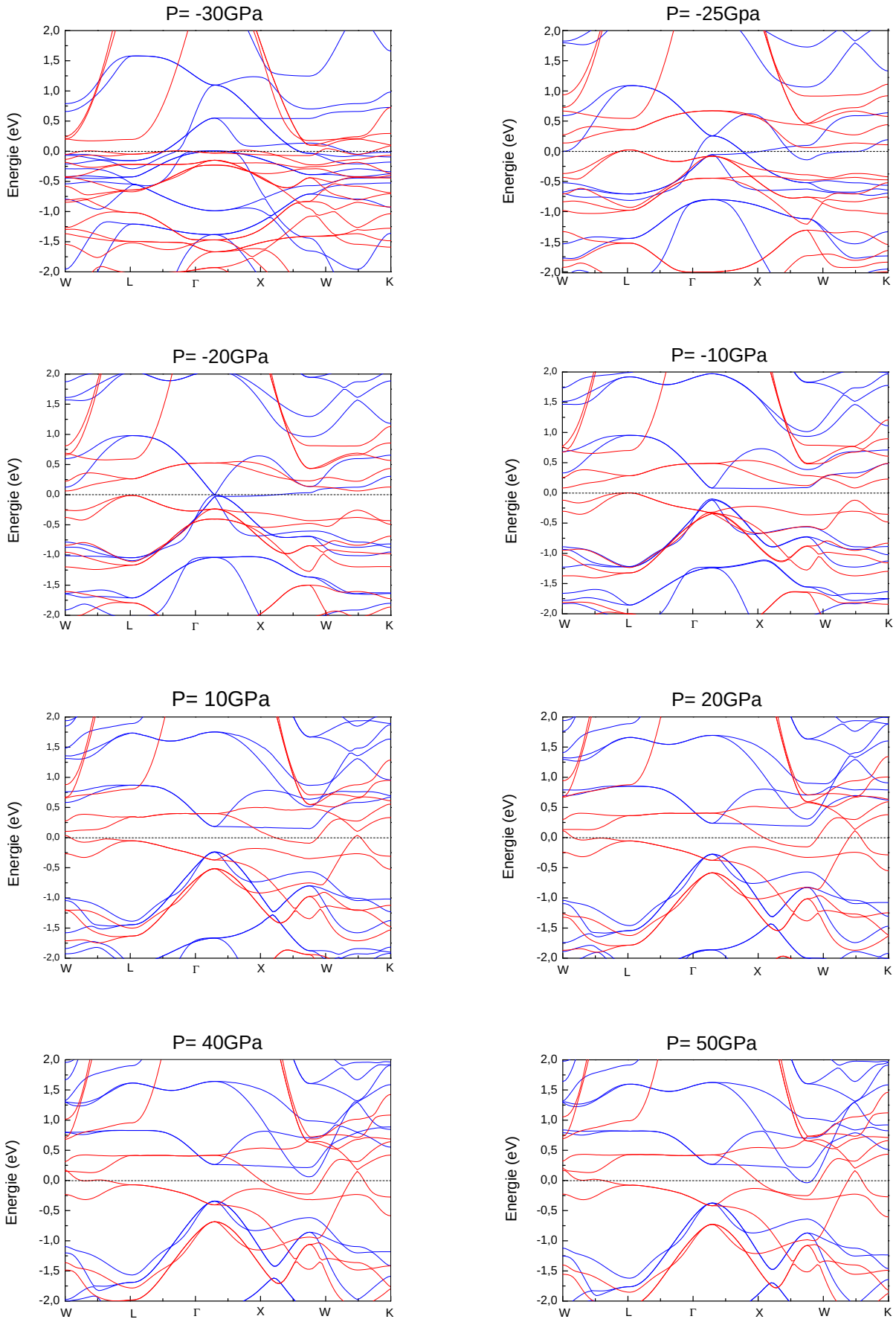


Figure III.7 – Les structures de bandes de CoFeCrAl est présentée, de -30 -25 -20 -10 +10 +20 +40 et +50 le long des directions de haute symétrie

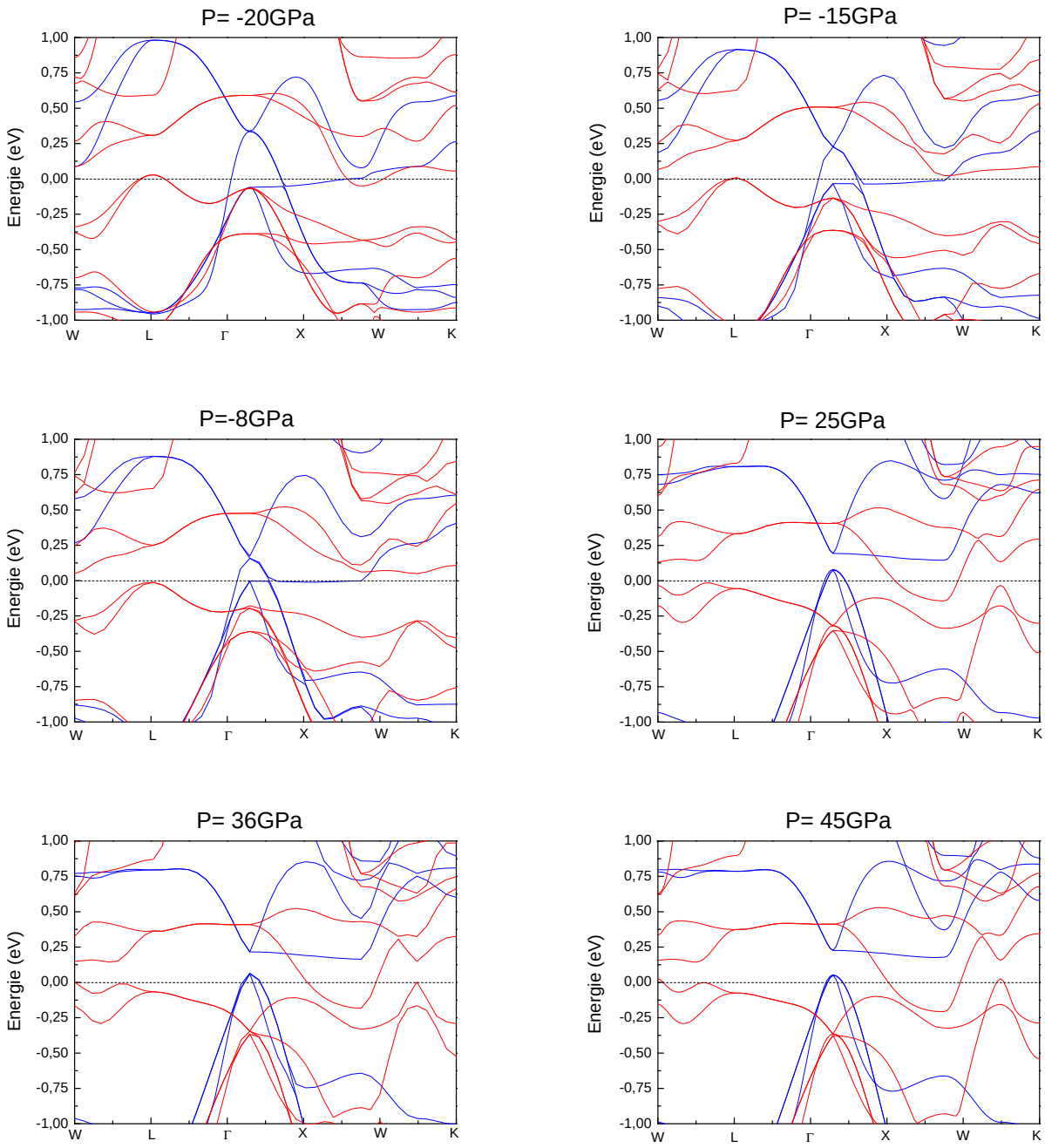


Figure III.8 – Les structures de bandes de CoFeCrGa est présentée, de -8,-15,-20,25,36 et45 le long des directions de haute symétrie.

La variation des énergies de gap (Eg) en fonction de la pression (-20→50 GPa) du composé CoFeCrAl est illustrée dans la figureIII.9. On observe clairement que le gap augmente avec l'augmentation de la pression jusqu'à la valeur (30GPa), et à partir de la valeur (30 GPa) on enregistre une diminution lorsque la pression est augmentée.

Pour le composé CoFeCrGa le comportement métallique est observé pour les valeurs de pression 25, 36, et 45GPa sauf P= -15et -20GPa où l'enregistre que le matériau ce comporte un semi-conducteur spin gapless. Dans ce cas où P=-8GPa le composé CoFeCrGa présente un caractère ferromagnétique demi-métallique (HMF).

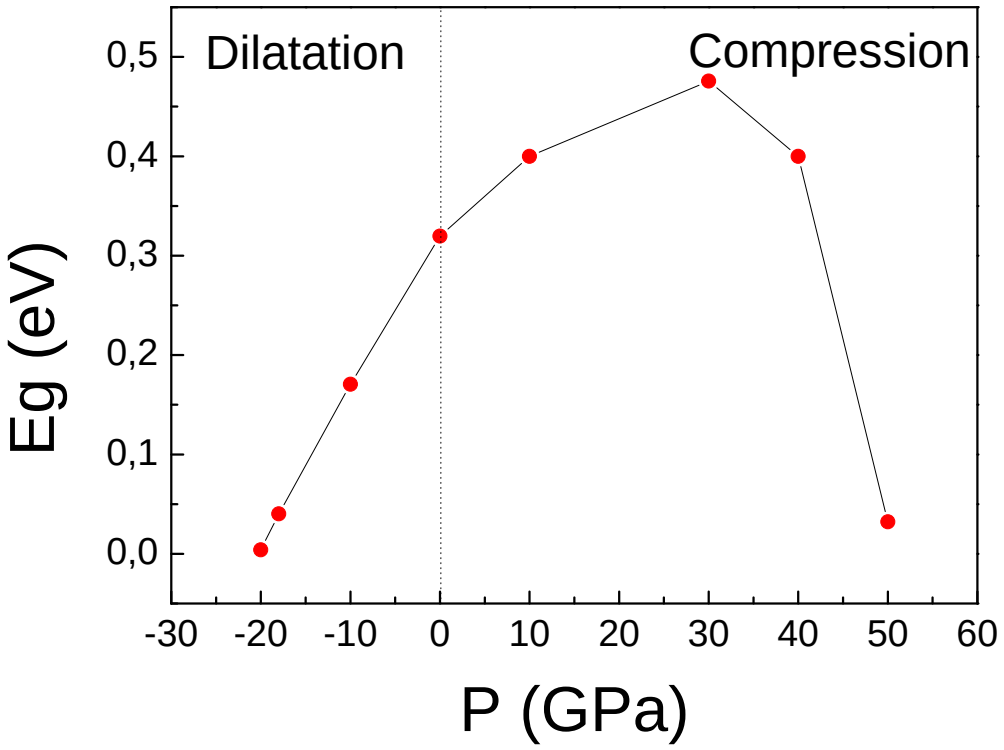


Figure III.9 – L'effet de la pression sur la bande interdite de CoFeCrAl.

III.4.4 Densités d'états (TDOS,PDOS) :

La densité d'états électroniques, (Density Of States ou DOS), quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Le calcul de DOS électronique permet de mieux comprendre la structure de bande est son origine et aussi permet de connaitre et d'analyser : la nature des liaisons chimiques, le type d'hybridation et les états responsables de la liaison et par conséquent le transfert de charge entre les orbitales et les atomes.

Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) des alliages Heuslers quaternaires CoFeCrZ (Z=Al, Ga) sont calculées en (0 GPa) et sont affichés dans les figuresIII.10, en tenant compte la polarisation en spin(Les spins up et down), sachant qu'ils sont calculer avec la fonctionnelle GGA-PBEsol. Les bandes interdites de CoFeCrZ (Z=Al, Ga) ont été déterminées principalement par les états liants et anti-liants crées à partir des hybridations des états d entre le couple Co-Fe et les atomes Cr, cette analyse illustre l'influence de mixage des états de l'hybridation.

Pour les composés CoFeCrZ (Z =Al, Ga), nous avons observé une forte hybridation entre les états 3d-Co, 3d-Fe, et 3d-Cr avec une contribution négligeable des états s et p de l'atome Z, donc nous pouvons diviser la structure de la densité d'états énergétique pour notre composés en trois régions : la première région situe entre (-15, -5) eV, est dominé principalement par les états s de l'élément Al/Ga-s, la deuxième région de -5 jusqu'a 4eV, montre une forte hybridation de la Co-3d, Fe-3d et états Cr-3d, un grand mixage des états d de ces matériaux est enregistré, avec une faible contribution de l'état p d'aluminium (Al/Ga-p), la région supérieure de 4 eV résulte essentiellement du mixage des états p et s d'Al et de Ga avec une faible contribution des états d des éléments Co, Fe, Cr.

Les états p de l'atome Z (Al, Ga) jouent un rôle important dans ces alliages. Bien que les états s ne contribuent pas directement à la formation de la bande interdite en raison de leurs valeurs négligeables autour du niveau de fermi, l'hybridation entre les états p des atomes d'Aluminium ou de Gallium et les états d des éléments de transition déterminent le degré d'occupation des orbitales p-d. en fait l'hybridation p-d affecte la formation et la largeur de la bande interdite.

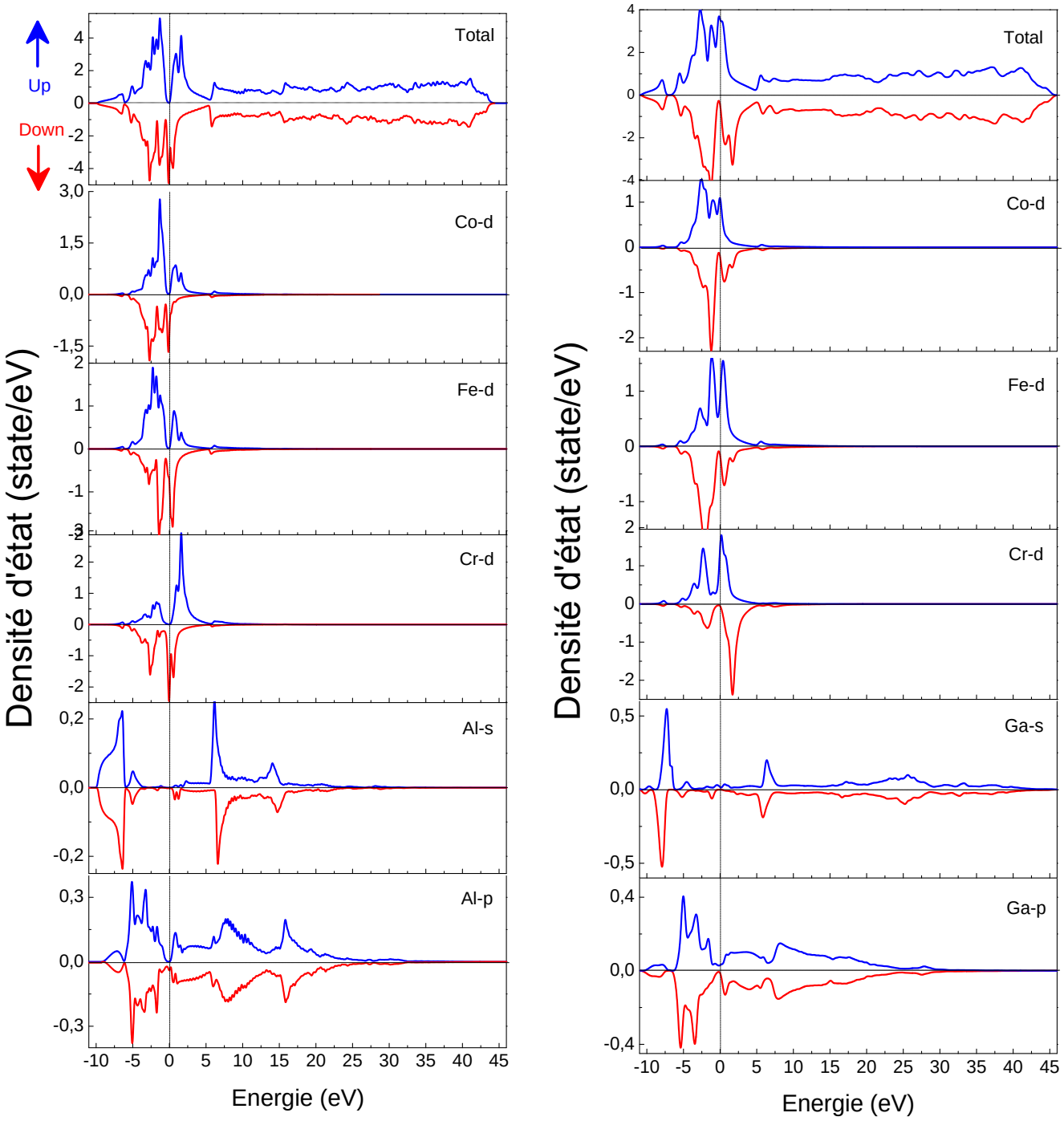


Figure III.10 – Densités d'états électroniques totales et partielles (TDOS, PDOS)

III.5 Propriété magnétiques

III.5.1 Moment magnétique

Les propriétés magnétiques nous renseignent spécialement sur le moment magnétique qui est un indicateur très important sur le taux du champ magnétique dans un matériau par rapport à un autre, ou bien sur le taux du moment magnétique qui diffère d'un élément à un autre dans le même matériau. Nous avons calculé le moment magnétique total pour les alliages CoFeCrZ (Z= Al, Ga) ainsi que ceux des atomes Co, Fe, Cr et Z (Z= Al, Ga) en 0 (GPa). Ces matériaux possèdent quelques propriétés magnétiques intéressantes. Le tableauIII.5 présente le moment magnétique total et les moments magnétiques atomiques. Alors que, à travers les résultats représentés dans le tableauIII.5, on remarque que, la majeure contribution dans le moment magnétique total provient des atomes de Cr. Alors que les atomes de Co et Fe ont des valeurs moments magnétiques inférieure tandis que les atomes d'Al et Ga ont une contribution négligeable. Le moment magnétique total calculé de CFCA et CFCG est de 1,99 μ_B, ce qui est en accord avec la règle de Slater-Pauling. On peut noter que pour un demi-métal.

$$M_t = Z_t - 24 \tag{III.4}$$

Où Z_t est le nombre total d'électrons de valence par unité de formule (qui est de 26 pour CFCA et pour CFCG).

	$M_{Tot}(\mu_B)$	$M_{Co}(\mu_B)$	$M_{Fe}(\mu_B)$	$M_{Cr}(\mu_B)$	$M_Z(\mu_B)$	$M_{Tot}(\mu_B)[gao]$
CoFeCrZ (Z=Al)	1.99	0.72	-0.99	2.36	-0.10	2
CoFeCrZ (Z=Ga)	1.99	0.70	-1.12	2.53	-0.12	2

Table III.5 – Valeurs calculées du moment magnétique total et partiel en CoFeCrZ (Z= Al, Ga).

Les configurations d'électrons de valence pour les éléments de transition sont :

Co : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$;

Fe : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$,

Cr : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$;

Et pour les atomes Z :

Al : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

Ga : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1 04p^1$

Pour nos deux échantillons le nombre totale d'électrons de valence est égale à 26, donc le moment total est :

$$M_t = 26 - 24 = 2\mu_B \tag{III.5}$$

Il y a donc 26 électrons de valence dans CoFeCrZ (Z = Al, Ga). Comme le montre le tableauIII.5, le moment magnétique total est en effet égal à 1.99 μB et obéit à la règle de Slater-Pauling pour des ferromagnets HM à structure Heusler complète.

Les calculs des moments magnétiques totaux du CFCA et CFCG montres le bon accord avec les résultats de Gao, et al [13] qui sont représentantes dans le tableauIII.5.

III.5.2 L'effet de pression sur le Moment magnétique

L'évolution des propriétés magnétiques du CoFeCrZ (Z = Al, Ga) en fonction de la pression est indiquée sur la figureIII.11 est à noter la stabilité de moment magnétique total pour les deux composés CFCA et CFCG tout en variant la pression ce qui signifier que l'effet de la pression est négligeable, et même pour le Al et Ga la variation du moment magnétique est négligeable par rapport aux moments magnétiques des atomes Cr et Fe, et pour le moment magnétique partiel de Co reste presque inchangé avec l'augmentation de la pression. En même temps, on remarque que le moment magnétique partiel de Cr diminue avec l'augmentation de la pression afin de compenser l'augmentation des moments magnétiques partiels pour Fe. Enfin, nous déduisons un comportement bien connu dans la plupart des alliages Heusler, C'est la réduction de la déformation de l'expansion du réseau par hybridation entre atomes voisins et l'augmentation du type de son caractère atomique, qui conduit à une augmentation de ses moments magnétiques.

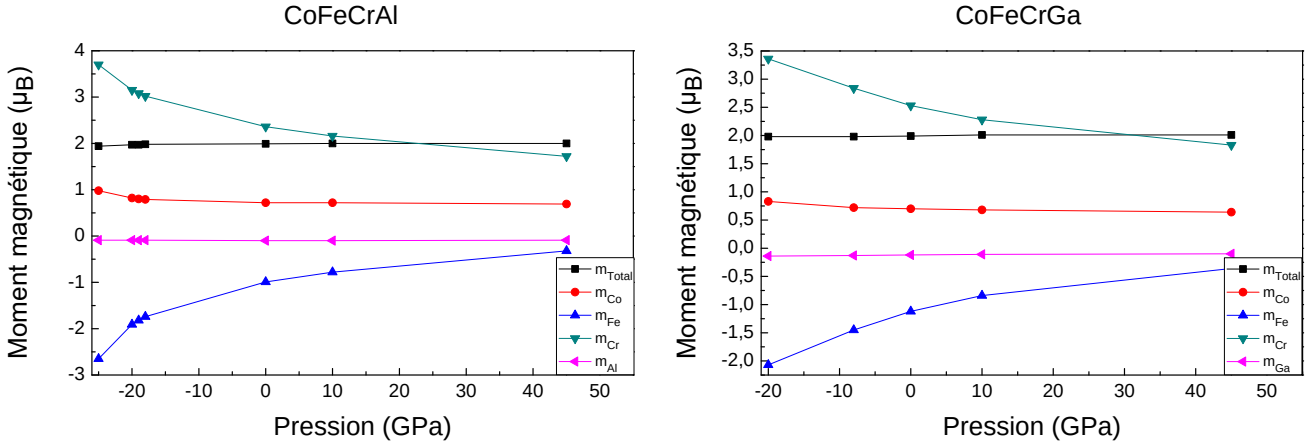


Figure III.11 – L'effet de la pression sur les moments magnétiques

III.5.3 Polarisation en spin

La polarisation en spin (P), est la mesure de l'asymétrie en spin, elle est donnée par la relation suivante :

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \times 100 \tag{III.6}$$

Où $N_{\uparrow}(E_F)$ et $N_{\downarrow}(E_F)$ sont les densités d'états majoritaires (up) et minoritaires (down) dépendant du spin au niveau de Fermi E_F.

On remarque à partir des résultats listés dans le TableauIII.6 et III.7 que la polarisation de spin de composé CoFeCrAl égale à environ 100 % (99.89%) Ce résultat ainsi que celui du moment magnétique total, confirment le caractère demi-métalique de ce composé en 0GPa et Sous l'influence de la pression, le composé devient de type spin gapless. Et la polarisation de spin de composé CoFeCrGa P<100 qui confirment le caractère spin gapless en 0 GPa et sous l'effet de pression il devient un demi métal.

Pression (GPa)	-20	-18	0	10	45
Polarisation (%)	66.90	74.31	99.89	92.51	85.84

Table III.6 – les polarisation des différents pression pour le CoFeCrAl

Pression (GPa)	-20	-8	0	10	45
Polarisation (%)	28.54	90.98	76.13	80.35	13.62

Table III.7 – les polarisation des différents pression pour le CoFeCrGa

Bibliographie

[1] Étude des propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage Heusler quaternaire NiCoMnGe$_x Sn_{1-x}$, $BENTAIFOURDjaouher$, 2017,

[2] Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, Perdew, John P and Chevary, John A and Vosko, Sy H and Jackson, Koblar A and Pederson, Mark R and Singh, Dig J and Fiolhais, Carlos, Physical review B, 46, 11, 6671, 1992, APS

[3] , Inhomogeneous electron gas, Hohenberg, Pierre and Kohn, Walter, Physical review, 136, 3B, B864, 1964, APS

[4] Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Kohn, Walter and Sham, Lu Jeu, Physical review, 140, 4A, A1133, 1965, APS

[5] First-principles simulation : ideas, illustrations and the CASTEP code, Segall, MD and Lindan, Philip JD and Probert, MJ al and Pickard, Christopher James and Hasnip, Philip James and Clark, SJ and Payne, MC, Journal of physics : condensed matter, 14, 11, 2717, 2002, IOP Publishing

[6] Pseudopotentials and the LAPW Method, Singh, DJ and others, 1994, Kluwer, Boston

[7] Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, Vanderbilt, David, Physical review B, 41, 11, 7892, 1990, APS

[8] Magnetism, electron transport and effect of disorder in CoFeCrAl, Kharel, P and Zhang, W and Skomski, R and Valloppilly, S and Huh, Y and Fuglsby, R and Gilbert, S and Sellmyer, DJ, Journal of Physics D : Applied Physics, 48, 24, 245002, 2015, IOP Publishing

[9] Search for half-metallic magnets with large half-metallic gaps in the quaternary Heusler alloys CoFeTiZ and CoFeVZ (Z= Al, Ga, Si, Ge, As, Sb), Xiong, Lun and Yi, Lin and Gao, GY, Journal of magnetism and magnetic materials, 360, 98–103, 2014, Elsevier

[10] A new spin gapless semiconductors family : Quaternary Heusler compounds, Xu, GZ and Liu, EK and Du, Y and Li, GJ and Liu, GD and Wang, WH and Wu, GH, EPL (Europhysics Letters), 102, 1, 17007, 2013, IOP Publishing

[11] High spin polarization and spin splitting in equiatomic quaternary CoFeCrAl Heusler alloy, Bainsla, Lakhan and Mallick, AI and Coelho, AA and Nigam, AK and Varaprasad, BSD Ch S and Takahashi, YK and Alam, Aftab and Suresh, KG and Hono, K, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 394, 82–86, 2015, Elsevier

[12] Half-metallic ferromagnets behavior of a new quaternary Heusler alloys CoFeCrZ (Z= P, As and Sb) : Ab-initio study, Bahnes, A and Boukortt, A and Abbassa, H and Aimouch, DE and Hayn, R and Zaoui, A, Journal of Alloys and Compounds, 731, 1208–1213, 2018, Elsevier

[13] Large half-metallic gaps in the quaternary Heusler alloys CoFeCrZ (Z= Al, Si, Ga, Ge) : A first-principles study, Gao, GY and Hu, Lei and Yao, KL and Luo, Bo and Liu, Na, Journal of alloys and compounds, 551, 539–543, 2013, Elsevier

[14] Electronic structures and magnetic properties of CoN, NiN and CuN, Hong-Bo, Wang and De-Sheng, Xue, Chinese Physics Letters, 21, 8, 1612, 2004, IOP Publishing

[15] Proposal for a new class of materials : spin gapless semiconductors, Wang, XL, Physical review letters, 100, 15, 156404, 2008, APS

[16] A new spin gapless semiconductor : quaternary Heusler CoFeCrGa alloy, Bainsla, Lakhan and Mallick, AI and Raja, M Manivel and Coelho, AA and Nigam, AK and Johnson, DD and Alam, Aftab and Suresh, KG, arXiv preprint arXiv :1411.5772, 2014

[17] First-principles study of structural, electronic and magnetic properties of Co-based quaternary Heusler compounds : CoFeCrAl, CoFeTiAs, CoFeCrGa and CoMnVAs, Pandey, Bikram and Ray, Ram Babu and Kaphle, Gopi Chandra, Bibechana, 15, 50–59, 2018

Conclusion C.

Conclusion générale

Le travail s'inscrit dans le cadre de la préparation du diplôme de master en Physique des matériaux. Il s'agit d'un travail de calcul théorique pour l'identification et la caractérisation de matériaux faisant partie de la classe des Alliages Heusler. L'étude est faite dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), en utilisant un code de calcul CASTEP bien pratique et efficace pour ce genre de travail d'initiation aux études ab-initio.

Dans cette étude, nous avons réalisé une investigation des propriétés structurales, électroniques, et magnétiques des composés CoFeCrAl et CoFeCrGa, des matériaux de type Heusler. Présentant des caractéristiques qui les distinguent des autres composés, ils ont suscité l'intérêt de grand travaux de recherche, nous avons alors consacré, dans un premier temps, une partie du mémoire à une introduction à ce type de composés et à l'étendue de son importance et de ses utilisations.

Un composé Heusler peut se comporte comme un matériau magnétique même si ses éléments constitutifs ne sont pas des matériaux magnétiques en soi. C'est l'une des caractéristiques qui distinguent ces matériaux. Nous avons présenté quelques concepts de base du magnétisme et brièvement discuté des différents comportements des matériaux en présence d'un champ magnétique externe, et nous avons également abordé les types et propriétés des alliages Heuslers. Pour cette étude, nous avons utilisé un calcul ab-initio.

Dans un deuxième chapitre la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) est présenté pour expliquer l'approche adoptée pour la résolution des problèmes numérique de calcul. Dans ce cadre nous avons mené notre travail en utilisant la méthode pseudo-potentielle. Quant aux effets d'échange-corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisée .

Et dans le troisième chapitre nous avons cité les différnts résultats obtenus par le calcul et nous avons étudié les propriétés structurales (la stabilité des phases, le paramètre de maille, le module de compression et l'énergie totale d'équilibre), les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états totale et partielle) et les propriétés magnétiques (moment magnétique) des composés quaternaire CoFeCrAl, CoFeCrGa.

Une optimisation structurale est réalisée pour déterminer la configuration la plus stable pour chaque composé CoFeCrZ : les résultats obtenues montrent que ces matériaux sont stables dans le type Y- (I), où tous les paramètres structuraux à l'équilibre sont déterminés dans cette phase (le paramètre du réseau (a_0), le module de compressibilité (B_0) et sa première dérivée par rapport à la pression (B').

Pour la stabilité structurale des alliages étudiés, l'énergie minimale est calculée, et se trouve négatif pour

les deux composés, indiquant ainsi une stabilité énergétique et la possibilité d'une synthèse et d'une réalisation expérimentale des deux alliages CoFeCrAl et CoFeCrGa.

La deuxième étape de l'étude a porté sur l'étude des propriétés électroniques et magnétiques de nos alliages. Les calculs polarisés en spin effectués de la structure électronique, à travers les diagrammes des bandes énergétique, les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS), ont montré qu'à pression nulle le CoFeCrAl a un comportement demi-métallique ferromagnétique, et le CoFeCrGa un caractère spin gapless. Alors que sous l'effet de pression le CoFeCrAl devient un spin gapless et le CoFeCrGa devient un demi-métal.

Le moment magnétique total obtenu est égale à 2 pour les deux composés, en accord avec la comportement des alliages Heusler à la règle de Slater-Pauling. La polarisation des matériaux étudiés est bien démontrée dans ce travail.

Le travail réalisé est une initiation aux grand travaux de calcul et d'optimisation des matériaux, il sert comme un guide pour la recherche dans ce domaine nouveau qu'est la spintronique. Il propose d'élargir la thématique vers d'autres calculs poussés avec l'utilisation de puissantes machines et de nouvelles méthodes d'optimisations pour arriver à mieux cerner le comportement de ce genre de matériaux.