

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Hassiba Benbouali de Chlef

Faculté des Sciences Exactes et Informatique

Département de Physique



# THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

## DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Physique

Par

**NOURINE RACHIDA**

Thème :

---

### **Etude ab-initio des propriétés structurales, magnéto-électroniques des alliages d'Heusler quaternaires**

---

Soutenue le 30/06/2025, devant le jury composé de :

BOURAHLA Saida	Professeur	Université de Chlef	Président
RACHED Habib	Professeur	Université de Chlef	Rapporteur
DAHANI Ameer	Professeur	Université de Saida	Examineur
DJARMOUNI Mostefa	Professeur	Université de Sidi Bel Abbes	Examineur
BOUHANI BENZIANE Hamida	MCA	Université de Chlef	Examineur
BOUHEKKA Ahmed	Professeur	Université de Tissemsilt	Examineur

## **REMERCIEMENTS**

*Ce modeste travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique Théorique et de Physique des Matériaux (LPTPM) de l'Université Hassiba Ben Bouali de Chlef (UHBC).*

*Je voudrais d'abord remercier feu le professeur **Ali Ben Amara Abdelkader** pour son soutien durant les premières années de mes études.*

*Je tiens à remercier sincèrement mon encadreur Monsieur le professeur **Rached Habib** pour ses critiques précieuses, sa grande patience et sa disponibilité totale durant toute la période d'élaboration de ce travail.*

*Je tiens à remercier Madame **Saida Bourahla**, professeur à l'Université de Chlef pour l'honneur qu'elle m'a fait de présider le jury.*

*Je remercie également à Monsieur **Mostefa Djermouni** professeur à université de Sidi Bel abbès, Monsieur **Ameur Dahani** professeur à l'Université de Saida, ainsi Madame **Bouhani Benziane Hamida** maître conférence à l'Université de Chlef pour avoir accepté de juger mon travail.*

*Un grand merci à Mr **Abbaoui Said** maître conférences à l'Université de Bechar pour son aide précieuse, sa disponibilité et sa patience au cours des années de recherche.*

*J'adresse mes vifs remerciements à mon père et à mes deux familles pour leur soutien moral ainsi que leurs précieux conseils.*

*Mes remerciements s'adressent également à tous mes amis et collègues de travail pour leur aide et leurs conseils amicaux.*

# DÉDICACE

*A la mémoire de ma chère mère.*

*A mon cher père*

*A mon époux et à mon petit Mohammed Abd Eldjallil.*

*A mes Sœurs et frères.*

*A toute mes deux chères familles.*

## **Abstract**

In this work, the structural, electronic and magnetic properties of some quaternary Heusler alloys (QH) based on RhCo were calculated using an ab-initio method. These compounds can be generated from doping of the ternary Heusler compounds; in this case, we begin our study by following the variation of structural, electronic and magnetic properties of Cobalt-doped of Rh<sub>2</sub>MnSn.

The Co-substitution at Rh sites of Rh<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>MnSn ( $x = 0$  to  $2$ ) transforms it to half-metallic material from the concentrations more than  $x=0,75$ . The magnetic properties reveal that the Co-doping increases the total magnetic moment; it is equal to  $4.68 \mu_B$  for Rh<sub>2</sub>MnSn to reach  $5 \mu_B$  in the range of half-metallic compounds founds. This integer value is obeying the Slater Pauling behavior with a 100% spin polarization.

The exchange interaction parameters ( $j_{ij}$ ) and the Curie temperatures ( $T_c$ ) of RhCoMnZ ( $Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, Sn, Sb}$ ) are also estimated, using the LMTO method implemented in the Questaal package. The  $T_c$  is calculated with mean field approximation (MFA), it is higher than ambient temperature for all compounds studied making them promising candidates for spintronic devices.

## **Key words**

Heusler, DFT, FP-LAPW, half-metal, exchange interaction, Curie temperature, spintronic.

## Résumé

Dans ce travail, les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de certains alliages de heusler quaternaire (QH) basées sur RhCo ont été calculées à l'aide d'une méthode ab-initio. Ces composés peuvent être générés par le dopage des composés heusler ternaires; dans ce cas, nous commençons notre étude en suivant la variation des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des  $Rh_2MnSn$  dopés au cobalt.

La substitution du Co aux sites Rh de  $Rh_{2-x}Co_xMnSn$  ( $x = 0$  à  $2$ ) le transforme en un matériau demi-métallique pour les concentrations supérieures à  $x = 0,75$ . Les propriétés magnétiques révèlent que le Co augmente le moment magnétique total; il est égal à  $4,68 \mu_B$  pour que  $Rh_2MnSn$  et atteint  $5 \mu_B$  pour le reste des composés demi-métalliques trouvés. Cette valeur entière obéissait au comportement Slater-Pauling avec une polarisation de spin de 100%.

Les paramètres d'interaction d'échange ( $j_{ij}$ ) et les températures Curie ( $T_C$ ) de  $RhCoMnZ$  ( $Z = Al, Si, Ga, Ge, Sn, Sb$ ) sont estimés, en utilisant la méthode LMTO implémentée dans le package Questaal. La  $T_C$  est calculé avec l'approximation du champ moyen (MFA), il est plus élevé que la température ambiante pour tous les composés étudiés, ce qui en fait des candidats prometteurs pour les dispositifs spintroniques.

## Mots clés

Heusler, DFT, FP-LAPW, demi-métal, interaction d'échange, température de Curie, spintronique.

## الملخص

في هذا العمل تم حساب الخصائص البنيوية, الإلكترونية والمغناطيسية لبعض مركبات هوسلر الرباعية (QH) القائمة على RhCo باستخدام طريقة ab-initio. يمكن الحصول على مركبات الهوسلر الرباعية من خلال تهجين المركبات الثلاثية, نبدأ دراستنا بتتبع تغير الخصائص البنيوية, الإلكترونية والمغناطيسية للمركب  $Rh_2MnSn$  المهجن بالكوبالت Co. يؤدي استبدال الكوبالت في مواقع Rh في المركب  $Rh_{2-x}Co_xMnSn$  (حيث x تتغير من 0 الى 2) تحوله إلى مادة نصف معدنية من أجل التركيزات التي تزيد عن  $x = 0,75$ . تكشف الخصائص المغناطيسية أن إضافة الكوبالت يؤدي إلى الزيادة في العزم الميغناطيسي الكلي, وهو يساوي  $4,68\mu_B$  من أجل  $Rh_2MnSn$  لتصل إلى  $5\mu_B$  في مجال المركبات النصف معدنية المحصل عليها. تخضع هذه القيمة الصحيحة لسلوك سلاتر بولينغ مع استقطاب دوراني كلي أي 100%. تم تقدير معاملات تفاعل التبادل ( $J_{ij}$ ) ودرجة حرارة كوري ( $T_c$ ) للمركبات  $RhCoMnZ$  حيث ( $Z = Al, Si, Ga, Ge, Sn, Sb$ ) باستخدام طريقة LMTO المطبقة في برنامج Questaal, و تم حساب درجة حرارة كوري ( $T_c$ ) باستخدام تقريب المجال المتوسط (AFM) وهي أعلى من درجة الحرارة المحيطة لجميع المركبات المدروسة, مما يجعلها مرشحة واعدة لأجهزة الدوران الإلكتروني (السبنترونك).

## الكلمات المفتاحية:

هوسلر, TFD, FP -WPAL, نصف معدن, تفاعل التبادل, درجة حرارة كوري, الدوران الإلكتروني.

# Table de matière

<b>Table de matière</b> .....	<b>I</b>
Liste des tableaux .....	<b>V</b>
Liste des figures .....	<b>VI</b>
Liste des abréviations.....	<b>XI</b>
<b>Introduction générale</b> .....	<b>01</b>
Références Bibliographiques .....	<b>04</b>
<b>Méthode et Concepts</b> .....	<b>06</b>
I.1. Introduction .....	<b>06</b>
I.2. L'équation de Schrödinger indépendante du temps .....	<b>06</b>
I.3. L'Hamiltonien exact d'un cristal .....	<b>07</b>
I.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	<b>08</b>
I.3.2. Approximation de Hartree .....	<b>09</b>
I.3.2. a. Principe d'exclusion de Pauli et l'échange.....	<b>10</b>
I.3.3. Approximation de Hartree-Fock .....	<b>11</b>
I.4. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	<b>12</b>
I.5. Les équations de Kohn et Sham.....	<b>13</b>
I.6. La fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	<b>15</b>
I.6.1. L'approximation de la densité locale (LDA).....	<b>15</b>
I.6.1.a. Hypothèses de la LDA.....	<b>15</b>
I.6.1.b. Limitations de la LDA.....	<b>17</b>
I.6.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	<b>18</b>
I.6.2.a. Énergie d'Échange.....	<b>19</b>
I.6.2.b. Énergie de Corrélation.....	<b>19</b>
I.6.2.c. Énergie d'échange et corrélation de GGA avec spin.....	<b>20</b>
I.6.2.d. Limitations de la GGA.....	<b>21</b>
I.7. Résolution des équations de Kohn-Sham .....	<b>22</b>
I.8. Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées.....	<b>24</b>
I.8.1. Introduction.....	<b>24</b>
I.8.2. Début de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées.....	<b>25</b>
I.8.2.a. Le potentiel muffin-tin (MT) .....	<b>25</b>

I.8.2.b. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	25
I.8.2.c. Fondement théorique de la méthode (APW).....	26
I.8.2.d. Expression variationnelle de l'énergie.....	30
I.8.2.f. Eléments de la matrice (APW).....	34
I.8.2.g. Limites de la méthode (APW).....	39
I.8.3. Les fonctions de base du (LAPW).....	40
I.8.4. Le concept de la méthode (FP-LAPW).....	43
I.8.5. Le code Wien2k.....	44
I.8.6. Conclusion.....	46
Références Bibliographiques .....	47
<b>Généralité sur les alliages Heusler</b>	
II.1. Introduction.....	49
II.2. Généralités sur le phénomène du magnétisme.....	49
II.2.1. L'origine du magnétisme.....	49
II.2.2. Classification des matériaux magnétiques.....	52
II.2.2.a. Matériaux diamagnétiques.....	52
II.2.2.b. Matériaux paramagnétiques.....	53
II.2.2.c. Matériaux ferromagnétiques.....	54
II.2.2.c.1. Domaines magnétiques de Weiss .....	55
II.2.2.c.2. Cycle d'hystérésis.....	56
II.2.2.d. Matériaux antiferromagnétiques .....	57
II.2.2.f. Matériaux ferrimagnétiques.....	58
II.3. Les interactions d'échange.....	59
II.3.a. L'interaction Super-échange.....	60
II.3.b. L'interaction Double échange.....	61
II.3.c. L'interaction RKKY.....	62

II.3.d. L'interaction Spin-orbite.....	62
II.4. Généralités sur les composés Heusler.....	62
II.4.1. Différents types des composés Heusler.....	62
II.4.1.a. Les composés Heusler (Full-Heusler).....	63
II.4.1.b. Les composés demi-Heusler (Half-Heusler).....	64
II.4.1.c. Les composés Heusler quaternaires.....	65
II.4.2. Le désordre dans les composés Heusler.....	66
II.4.3. Propriétés magnétiques des composés Heusler.....	68
II.4.3.1. Ferromagnétisme demi-métallique.....	69
II.4.3.1.a. Origine de Gap dans les demi-métaux.....	69
II.4.3.2. Théorie de Slater-Pauling dans les composés Heusler.....	71
II.4.3.3. Polarisation de spin et moment magnétique du demi-métallique.....	72
II.4.3.4. Antiferromagnétisme et ferrimagnétisme.....	73
II.4.4. Applications des composés Heusler.....	73
II.4.4.1. La magnéto-résistance géante.....	74
II.4.4.2. La Jonction tunnel magnétique.....	76
II.4.4.3. Applications des composés Heusler dans la médecine.....	78
II.5. Conclusion.....	79
Références Bibliographiques.....	80
<b>Résultats &amp; discussions</b>	
III.1. Introduction.....	82
III.2. Méthodes et détails de calcul.....	82
III.3. Propriétés structurales du composé $Rh_{2-x}Co_xMnSn$ ( $x=0$ à $2$ ).....	83
III.3.1. Propriétés structurales des composés parents.....	84
III.3.2. Propriétés structurales du composé $Rh_{2-x}Co_xMnSn$ ( $x=0.125$ à $1.875$ ).....	84
III.3.3. Loi de Vegard.....	91
III.4. Propriétés électroniques du composé $Rh_{2-x}Co_xMnSn$ ( $x=0$ à $2$ ).....	93
III.4.1. Structure de bandes du composé $Rh_{2-x}Co_xMnSn$ ( $x=0$ à $2$ ).....	93
III.4.2. Densité d'état du composé $Rh_{2-x}Co_xMnSn$ ( $x=0$ à $2$ ).....	101
• L'origine du Gap dans les composés Heusler.....	101
III.5. Propriétés magnétiques du composé $Rh_{2-x}Co_xMnSn$ ( $x=0$ à $2$ ).....	111

## **Table des matières**

---

III.6. Interactions d'échange et température de Curie.....	113
III.7. Conclusion.....	120
Références bibliographiques.....	121
<b>Conclusion générale</b>	
Conclusion générale.....	123

# Liste des Tableaux

## Chapitre II

### Généralités sur les alliages Heusler

---

<b>Tableau.II.1.</b>	Occupations possibles des sites dans la structure de type Y.....	<b>65</b>
<b>Tableau.II.2.</b>	Différents types des structures des composés Heusler.....	<b>68</b>

---

## Chapitre III

### Résultats et discussion

---

<b>Tableau.III.1.</b>	Paramètres structuraux des composés $Rh_2MnSn$ , $RhCoMnSn$ et $Co_2MnSn$ dans l'approximation GGA-PBE.....	<b>87</b>
<b>Tableau.III.2.</b>	Paramètres structuraux du composé $Rh_{2-x}Co_xMnSn$ ( $x=0,125$ à $1,875$ ) dans l'approximation GGA-PBE.....	<b>90</b>
<b>Tableau.III.3.</b>	Moments magnétiques totaux et partielle, l'énergie de gap et la polarisation de spin du composé $Rh_{2-x}Co_xMnSn$ ( $x=0$ à $2$ ).....	<b>113</b>
<b>Tableau.III.4.</b>	Moments magnétiques totaux et partielles et température de Curie des composés $Co_2MnSn$ , $Rh_2MnSn$ et $RhCoMnZ$ ( $Z=Al, Si, Ga, Ge, Sn, Sb$ ).....	<b>119</b>

---

# Liste des Figures

## Chapitre I

### Méthode et concepts

---

<b>Figure.I.1.</b>	Organigramme de l'approximation de Born-Oppenheimer.....	<b>09</b>
<b>Figure.I.2.</b>	Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	<b>23</b>
<b>Figure.I.3.</b>	Cellule unitaire d'un cristal bidimensionnel montrant les vecteurs de translation basiques $a_1$ , $a_2$ et le vecteur $\tau$ , qui spécifie les positions relatives des deux atomes.....	<b>27</b>
<b>Figure.I.4.</b>	Le potentiel muffin-tin correspondant à la ligne ABAB dans la Figure I. 2. Les grandeurs $\Delta V$ déterminent la profondeur relative des potentiels sphériques symétriques à l'intérieur de chaque sphère par rapport à la valeur constante $V$ à l'extérieur.....	<b>28</b>
<b>Figure.I.5.</b>	Au voisinage de la sphère, le vecteur de position $\vec{r}$ par rapport à une origine arbitraire peut être exprimé comme : $\vec{r} = \vec{r}_v + \vec{R}$ , $\vec{R}$ est centrée sur la sphère $v$ .....	<b>29</b>
<b>Figure.I.6.</b>	Les normales extérieures pour les régions à l'intérieur et à l'extérieur des sphères muffin-tin.....	<b>31</b>
<b>Figure.I.7.</b>	Les contributions à l'intégration de surface sur la limite de la cellule unitaire s'annulent, car les normales extérieures des points conjugués (ceux séparés par un vecteur fondamental de translation) sont dans des directions opposées.....	<b>34</b>
<b>Figure.I.8.</b>	La relation entre les vecteurs $\vec{k}_i$ , $\vec{k}_j$ et $\vec{k}_{ij}$ avec la notation standard pour les côtés et les angles d'un triangle.....	<b>39</b>
<b>Figure.I.9.</b>	Schéma du dérivé logarithmique $\frac{u'_l(R)}{u_l(R)}$ pour $l=0$ en fonction. Les asymptotes indiquent où les nœuds de la fonction d'onde passent par le rayon muffin-tin. Elles séparent les branches étiquetées 1s, 2s et 3s.....	<b>42</b>
<b>Figure.I.10.</b>	Diagramme de la méthode FP-LAPW (code Wien2k).....	<b>45</b>

## Chapitre II

### Généralités sur les alliages Heusler

---

<b>Figure.II.1.</b>	Moment cinétique orbital $\vec{L}$ associé à l'électron sur son orbite.....	<b>50</b>
<b>Figure.II.2.</b>	Comportement d'un matériau diamagnétique. (a) : Variation de l'induction magnétique en fonction du champ magnétique extérieur, (b) : Variation thermique de la susceptibilité magnétique.....	<b>53</b>
<b>Figure.II.3.</b>	Evolution pour un matériau paramagnétique (a) : Variation de l'induction magnétique en fonction du champ magnétique appliqué. (b) : Variation thermique de la susceptibilité magnétique. ....	<b>54</b>
<b>Figure.II.4.</b>	(a) : Arrangement des moments magnétiques dans un matériau ferromagnétique, (b) : L'induction en fonction du champ magnétique appliqué.....	<b>55</b>
<b>Figure.II.5.</b>	Domaines magnétiques de Weiss et les parois de Bloch.....	<b>56</b>
<b>Figure.II.6.</b>	Cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique.....	<b>57</b>
<b>Figure.II.7.</b>	Evolution pour un matériau antiferromagnétique (a) : Arrangement des moments magnétiques atomiques.(b) : L'induction en fonction du champ magnétique appliqué.(c) : La susceptibilité magnétique en fonction de la température. ....	<b>58</b>
<b>Figure.II.8.</b>	Arrangement des moments magnétiques atomiques d'un matériau ferrimagnétique.....	<b>58</b>
<b>Figure.II.9.</b>	Echange Ferromagnétique ( $J > 0$ ) et l'échange antiferromagnétique ( $J < 0$ ).....	<b>59</b>
<b>Figure.II.10.</b>	L'interaction super échange dans le MnO.....	<b>61</b>
<b>Figure.II.11.</b>	L'interaction double échange dans l'alliage $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ .....	<b>61</b>
<b>Figure.II.12.</b>	Tableau périodique montrant les éléments typiques pour X (bleu), Y (rouge) et Z (vert) dans les composés half-Heusler XYZ et full-Heusler $X_2YZ$ .....	<b>63</b>
<b>Figure.II.13.</b>	Structure générale des composés Heusler : (a) Structure $L2_1$ (alliage Heusler), (b) sous-réseaux cubiques faces centrées décalés de $\frac{1}{4}$ .....	<b>64</b>

<b>Figure.II.14.</b>	Structure générale des composés semi Heusler XYZ.....	<b>64</b>
<b>Figure.II.15.</b>	Structure générale des composés quaternaires type Y .....	<b>66</b>
<b>Figure.II.16.</b>	Représentation schématique de: (a) structure ordonnée de Heusler de type $L2_1$ , (b) structure désordonné de type $B_2$ , (c) structure désordonné de type $DO_3$ et (d) structure désordonné de type $A_2$ .....	<b>67</b>
<b>Figure.II.17.</b>	Schéma de la densité d'état d'un demi-métal.....	<b>69</b>
<b>Figure.II.18.</b>	a) Ligand octaédrique Co-Co, b) Hybridation entre orbitales $d$ des atomes Co et c) entre orbitales $d$ des atomes de Co et orbitales $d$ des atomes de Mn .....	<b>71</b>
<b>Figure.II.19.</b>	Moments de spin total des demi-Heusler (à gauche), full-Heusler (à droite). La ligne pointillée représente le comportement Slater Pauling.....	<b>72</b>
<b>Figure.II.20.</b>	a) Schéma analogie de GMR avec un circuit électrique, b) Schéma de diffusion du spin aux interfaces entre couches ferromagnétiques et non magnétiques avec aimantation parallèle ( P) et aimantation antiparallèle (AP), c) densité d'état dans les deux cas d'aimantation P et AP.....	<b>75</b>
<b>Figure.II.21.</b>	Densité d'états des électrodes d'une MTJ, dans les configurations parallèle et antiparallèle.....	<b>78</b>

### Chapitre III

#### Résultats et discussion

<b>Figure.III.1.</b>	Structure cristalline $L2_1$ de la super cellule du composé $Co_2MnSn$ .....	<b>84</b>
<b>Figure.III.2.</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés $Rh_2MnSn$ et $Co_2MnSn$ .....	<b>85</b>
<b>Figure.III.3.</b>	Structure cristalline $L2_1$ de la super cellule du composé $RhCoMnSn$ .....	<b>86</b>
<b>Figure.III.4.</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé quaternaire $RhCoMnSn$ dans l'état ferromagnétique.....	<b>86</b>
<b>Figure.III.5.</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $Rh_{2-x}Co_xMnSn$ ( $x=0,125$ à $0,625$ ).....	<b>88</b>
<b>Figure.III.6.</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les concentrations	

	$x=0,75$ , $x=1,25$ , $x=1,375$ et $x=1,625$ .....	<b>89</b>
<b>Figure.III.7.</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les concentrations $x=1,75$ et $x=1,875$ .....	<b>90</b>
<b>Figure.III.8.</b>	Variation du paramètre de maille en fonction de concentration calculée par la GGA et suivant la loi de Vegard.....	<b>92</b>
<b>Figure.III.9.</b>	Structure de bande de spin minoritaire et majoritaire des composés ternaires $Rh_2MnSn$ et $Co_2MnSn$ .....	<b>94</b>
<b>Figure.III.10.</b>	Structure de bande de spin minoritaire et majoritaire du composé quaternaire $RhCoMnSn$ .....	<b>95</b>
<b>Figure.III.11.</b>	Structure de bande de spin minoritaire et majoritaire du composé quaternaire $Rh_{2-x}Co_xMnSn$ pour les concentrations $x=0,125$ et $x=0,25$ ....	<b>96</b>
<b>Figure.III.12.</b>	Structure de bande de spin minoritaire et majoritaire du composé $Rh_{2-x}Co_xMnSn$ ( $x=0,375$ et $x=0,625$ ).....	<b>97</b>
<b>Figure.III.13.</b>	Structure de bande de spin minoritaire et majoritaire du composé $Rh_{2-x}Co_xMnSn$ ( $x=0,75$ et $x=1,25$ ).....	<b>98</b>
<b>Figure.III.14.</b>	Structure de bande de spin minoritaire et majoritaire du composé $Rh_{2-x}Co_xMnSn$ ( $x=1,375$ et $x=1,625$ ).....	<b>99</b>
<b>Figure.III.15.</b>	Structure de bande de spin minoritaire et majoritaire du composé $Rh_{2-x}Co_xMnSn$ ( $x=1,75$ et $x=1,875$ ).....	<b>100</b>
<b>Figure.III.16.</b>	L'hybridation de spin minoritaires: <b>a)</b> les orbitales $d-X-X$ , <b>b)</b> $d-X-Y$ dans le composé Heusler de type $X_2YZ$ . ....	<b>102</b>
<b>Figure.III.17.</b>	L'hybridation des orbitales $d-X-X$ au niveau de Fermi.....	<b>103</b>
<b>Figure.III.18.</b>	Densité d'état total et partielles des composés $Rh_2MnSn$ , $Co_2MnSn$ et $RhCoMnSn$ .....	<b>104</b>
<b>Figure.III.19.</b>	Différentes hybridations des orbitales $d$ des atomes $Rh$ , $Co$ et $Mn$ dans les deux orientations de spin dans les concentrations $x=0$ à 2.....	<b>105</b>
<b>Figure.III.20.</b>	Densité d'état totale et partielle des composés $Rh_{2-x}Co_xMnSn$ pour les concentrations $x=0,125$ et $x=0,25$ dans les deux orientations de spin majoritaire et minoritaire.....	<b>106</b>
<b>Figure.III.21.</b>	Densité d'état totale et partielle des composés $Rh_{2-x}Co_xMnSn$ pour les concentrations $x=0,375$ et $x=0,625$ dans les deux orientations de spin majoritaire et minoritaire.....	<b>107</b>
<b>Figure.III.22.</b>	Densité d'état totale et partielle des composés $Rh_{2-x}Co_xMnSn$ pour la concentration $x=0,75$ dans les deux orientations de spin majoritaire et minoritaire.....	<b>108</b>

<b>Figure.III.23.</b>	Densité d'état totale et partielle des composés $Rh_{2-x}Co_xMnSn$ pour les concentrations $x=1,25$ et $1,375$ dans les deux orientations de spin majoritaire et minoritaire.....	<b>109</b>
<b>Figure.III.24.</b>	Densité d'état totale et partielle des composés $Rh_{2-x}Co_xMnSn$ pour les concentrations $x=1,625$ et $x=1,75$ dans les deux orientations de spin majoritaire et minoraire.....	<b>110</b>
<b>Figure.III.25.</b>	Densité d'état totale et partielle des composés $Rh_{2-x}Co_xMnSn$ pour la concentration $x=1,875$ dans les deux orientations de spin majoritaire et minoritaire.....	<b>111</b>
<b>Figure.III.26.</b>	Paramètres d'échange $J_{ij}$ calculés des composés $Co_2MnSn$ et $Rh_2MnSn$ en fonction de la distance $R_{ij}$ .....	<b>116</b>
<b>Figure.III.27.</b>	Paramètres d'échange $J_{ij}$ des composés $RhCoMnZ$ ( $Z=Al, Si, Ga, Ge, Sn, Sb$ ) en fonction de la distance $R_{ij}$ .....	<b>118</b>

## *Liste des abréviations*

Pour une meilleure compréhension du manuscrit, les notations utilisées dans ce travail sont listées ci-dessous :

$H$  : Hamiltonien d'un système.

$\Psi$  : Fonction d'onde (fonction propre).

$E$  : Energie totale du système à l'état fondamental.

$T_n$  : Energie cinétique des noyaux.

$T_e$  : Energie cinétique des électrons.

$\hat{V}_{e-e}$  : Energie potentielle électron-électron.

$\hat{V}_{e-n}$  : Energie potentielle électron-noyau.

$\hat{V}_{n-n}$  : Energie potentielle noyau-noyau.

$M_A$  : Masse du noyau.

$m_e$  : Masse d'électron.

$\vec{r}_i$  : Vecteur position pour les électrons.

$\vec{r}_j$  : Vecteur position pour les noyaux.

$\epsilon_0$  : Permittivité du vide.

$\Psi_{\text{approchée}}$  : Fonctions propres approximative.

$\Psi_e$  : Fonctions d'ondes mono-électroniques.

$W(\mathbf{r})$  : Potentiel d'interaction coulombienne de l'électron avec chacun des noyaux.

$U_i(\mathbf{r})$  : Force de répulsion coulombienne qui subit l'électron.

$\rho_i(\mathbf{r})$  : Densité électronique d'un point  $\mathbf{r}$ .

$E$  : Energie total d'un système.

$V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  : Potentiel externe.

$\rho_0(\mathbf{r})$  : Densité de l'état fondamental.

$E(\rho_0)$  : Energie de l'état fondamental.

$F[\rho]$  : Fonctionnelle de la densité.

$V_H$  : Energie d'interaction de Hartree.

$V_{EC}$  : Energie d'échange-corrélation.

$T_0$  : Energie cinétique d'un gaz d'électrons non interactif.

$\phi(\vec{r})$  : Fonction d'onde mono-électronique.  
 $\widehat{V}_{EC}$  : Potentiel d'échange et corrélation.  
 $V_{\text{eff}}$  : Potentiel effectif.  
 LDA : Approximation de la densité locale.  
 $E_{EC}^{\text{LDA}}$  : Energie d'échange et de corrélation par l'approximation LDA.  
 $\varepsilon_E$  : Energie d'échange.  
 $\varepsilon_C$  : Energie de corrélation.  
 GGA : Approximation du gradient généralisé.  
 $E_{EC}^{\text{GGA}}$  : Energie d'échange et de corrélation par la GGA.  
 $\Phi_i(K, r)$  : Fonctions de base.  
 $C_{ji}$  : Coefficients de développement.  
 $S$  : Matrice de recouvrement.  
 MT : Muffin-Tin.  
 $\Phi$  : Fonction variationnelle.  
 $\vec{k}$  : Vecteur d'onde.  
 $\Phi_t, E_t$  : Solutions vraies de l'Hamiltonien.  
 $y_{lm}(\widehat{R})$  : Harmoniques sphériques.  
 $\vec{R}$  : Centre de la sphère Muffin-tin.  
 $\widehat{R}$  : Partie angulaire de  $\vec{R}$ .  
 $u_l(R)$  : Fonction radiale.  
 $v_v(R)$  : Potentiel sphérique à l'intérieur de la sphère  $v$ .  
 $A_{lm}$  : Coefficients d'expansion.  
 $j_l(\chi)$  : Fonction sphérique de Bessel d'ordre  $l$ .  
 $\widehat{k}$  : Partie angulaire de  $\vec{k}$ .  
 $\vec{r}$  : Vecteur position.  
 $S_v$  : Rayon de la  $v^{\text{ème}}$  sphère.  
 $\Phi_I$  : Fonctions variationnelles dans la région I.  
 $\Phi_{II}$  : Fonctions variationnelles dans la région II.  
 $j_l$  : Dérivée par rapport à  $k_j(\rho)$ .  
 $k_j'(\rho)$  : Dérivée de  $R_l(\rho)$  par rapport à  $\rho$ .

$P_\ell$  : Polynômes de Legendre.

$\hat{H}_{sph}^\nu$  : Hamiltonien sphérique.

$\eta(r)$ : Densité de charge.

C: Constante de Curie.

$T_C$ : Température de Curie.

$T_N$ : Température de Neel.

$\vec{L}$ : Moment cinétique orbital.

$\vec{v}$  : Vitesse de rotation de l'électron.

$i$  : Intensité du courant.

$\vec{\mu}_s$  : Moment magnétique de spin.

$\vec{B}$  : L'induction magnétique.

$\vec{H}$ : Champ magnétique externe.

$\vec{M}$ : Aimantation magnétique.

$\chi$ : Susceptibilité magnétique.

J : Interaction d'échange.

$E_{ech}$  : Energie d'échange magnétique.

$n_1(E_f)$  : La densité d'état pour l'électrode 1.

$n_2(E_f)$  : La densité d'état pour l'électrode 2.

$T(E_f)$  : Coefficient de transmission de la barrière pour les électrons au niveau de Fermi.

$n_1^\uparrow(E_f)$  : Densité d'états au niveau de Fermi des électrons de spin majoritaire de l'électrode 1,

$n_2^\uparrow(E_f)$  : Densité d'états au niveau de Fermi des électrons de spin majoritaire de l'électrode 2.

GMR : Magnéto-résistance géante.

TMR : Magnéto-résistance à effet tunnel.

$P(E_F)$ : Polarisation de spin au niveau de Fermi.

$n_\uparrow(E_F)$  : Densité électronique majoritaire au niveau de Fermi.

$n_\downarrow(E_F)$  : Densité électronique minoritaire au niveau de Fermi.

$V_{min}$  : Volume minimal.

B : Module d'incompressibilité.

$B'$  : 1<sup>ère</sup> dérivé de B.

$E_{\min}$  : Energie minimale de l'état fondamental.

Où est la constante de Boltzmann,

$T_c^{MFA}$  : Température de Curie estimée par MFA.

$J_0$  : Paramètre d'interaction d'échange effectif.

$e^z$  : Composante moyenne z du vecteur unitaire.

I : Matrice unitaire.

$J_{ij}$  : Paramètres d'interaction d'échange.

### **Quelques constantes**

$h$	Constante de Planck : $6,626\ 18(4).10^{-34}$ J.s
$m_e$	Masse d'électron : $9,109\ 53(5).10^{-31}$ kg
$e$	Charge élémentaire : $1,602\ 189.10^{-19}$ Coulomb
$a_0$	Rayon de Bohr : $0,529\ 177\ 1.10^{-10}$ m
$\mu_0$	Perméabilité magnétique du vide: $4\pi.10^{-7} H/m$
$k_B$	Constante de Boltzmann : $1.380649. 10^{-23}$ J.K <sup>-1</sup> .

# *Introduction générale*

## Introduction générale

Plus les technologies avancent, plus le nombre de composants dans les équipements électroniques augmente. Le but est de miniaturiser ces équipements électroniques et par conséquent, les composants doivent être de plus en plus petits et leur consommation doit être réduite.

En 1965<sup>[1]</sup>, Gordon Moore a formulé des hypothèses sur les progrès technologiques concernant la fabrication des circuits intégrés. Il publia sa célèbre « *loi de Moore* » qui permit par la suite de mesurer l'évolution extrêmement rapide du nombre de transistors inclus dans une puce. Gordon Moore affirma que la densité des transistors doublerait tous les ans pour une puce de même taille et par conséquent, serait accompagnée d'un abaissement des coûts de fabrication par transistor. En 1975, la loi fut réévaluée et adaptée au microprocesseur pour lequel Moore annonça que le rythme de croissance des transistors doublerait tous les 18 mois.

Actuellement, l'utilisation intensive de nombreux dispositifs électroniques dans la technologie nécessite d'améliorer leurs caractéristiques en termes de taille, de vitesse de traitement de l'information et de sensibilité. Celui-ci est très limité par la mécanique classique, d'où la naissance de l'aspect de la « *Spintronique* » ; elle utilise certaines propriétés du spin des électrons pour traiter ou stocker des informations <sup>[2,3]</sup>.

Aujourd'hui, des travaux de recherche et de développement sont en pleine explosion sur les applications de la spintronique dans plusieurs domaines surtout pour répondre à ces défis technologiques.

Ce secteur a extrêmement suscité l'intérêt des chercheurs dans le but de développer des matériaux aux propriétés variées, qui rassemblent les opportunités des matériaux magnétiques et semi-conducteurs. Cette catégorie de matériaux est appelée demi-métaux qui se situent entre un conducteur et un semi-conducteur ou isolant.

L'intérêt étendant pour les demi-métaux ferromagnétiques (DMF) est principalement dû à leurs applications envisageables dans les instruments de spintronique <sup>[4-7]</sup>. Ces matériaux ont une caractéristique unique : ils conduisent dans un sens de spin et sont des isolants (ou semi-conducteurs) dans l'autre direction, ce qui conduit à des températures de Curie ( $T_c$ ) élevées et une polarisation de spin à niveau de Fermi complète (100 %). L'alliage Heusler NiMnSb a été le premier demi-métal prédit par de Groot et al. en 1983<sup>[8]</sup>. Le ferromagnétisme demi-métallique a été observé dans de nombreux matériaux, notamment certains oxydes métalliques (par exemple  $\text{Co}_3\text{O}_4$ <sup>[9]</sup> et  $\text{CrO}_2$ <sup>[10]</sup>), les semi-conducteurs magnétiques dilués dopés (DMS) (par exemple AIP dopé au manganèse<sup>[11]</sup>), les composés perovskites (par

exemple  $\text{BaCrO}_3$ <sup>[12]</sup>), les alliages Heusler (par exemple  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ ,  $\text{CoFeMnSi}$ <sup>[13,14]</sup>) et de nombreux composés Heusler dopés (par exemple  $\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{VAl}$ <sup>[15]</sup>). Les alliages Heusler sont des composés intermétalliques de formule générale  $\text{X}_2\text{YZ}$  ou  $\text{XYZ}$ , où X et Y sont couramment des métaux de transition tandis que Z est un élément du groupe III, IV ou V <sup>[5,16,17]</sup>.

Les composés Heusler de type  $\text{X}_2\text{YZ}$  cristallisent souvent dans la structure cubique ordonnée  $\text{L}_{21}$ , prenant  $\text{Cu}_2\text{AlMn}$  comme prototype de groupe spatial  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  (n° 225) <sup>[18]</sup>. La maille élémentaire se compose de quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées (fcc) disposés en positions Wyckoff :  $\text{X}_1 = (1/4, 1/4, 1/4)$ ,  $\text{X}_2 = (3/4, 3/4, 3/4)$ ,  $\text{Y} = (0, 0, 0)$  et  $\text{Z} = (1/2, 1/2, 1/2)$  <sup>[19,20]</sup>. On peut également identifier ces composés dans une structure inversée connue sous le nom de type X, dont  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$  est le prototype et  $\text{F}\bar{4}3\text{m}$  le groupe d'espace. Cette structure se produit lorsque les éléments  $\text{X}_2$  et Y échangent leurs positions <sup>[21,22]</sup>, elle est généralement observée lorsque le nombre d'électrons de valence de l'élément Y dépasse celui de l'élément X ( $Z_A(\text{Y}) > Z_A(\text{X})$ ).

Quand l'un des deux atomes X dans les composés  $\text{X}_2\text{YZ}$  est remplacé par un autre métal de transition X', une structure quaternaire appelée Y type avec la composition  $\text{XX}'\text{YZ}$  de groupe spatial  $\text{F}\bar{4}3\text{m}$  (n° 216) est générée, avec  $\text{LiMgPdSn}$  comme prototype <sup>[23,24]</sup>.

Dans cette classe de matériaux, il existe de nombreuses combinaisons possibles d'éléments, qui ouvrent plusieurs possibilités avec des propriétés physiques intéressantes. Le dopage dans les alliages Heusler permet également de découvrir de nouveaux matériaux avec de meilleures performances. Parmi les travaux sur les composés dopants, l'alliage Heusler  $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sn}$  ( $x = 0$  à 1) <sup>[25]</sup> a montré que la densité d'états minoritaires (DOS) présente un gap autour du niveau de Fermi, confirmant le caractère demi-métallique du matériau pour toutes les concentrations étudiées. Dans le composé Heusler  $\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{VAl}$  <sup>[15]</sup>, les calculs théoriques ont montré que l'ajout du quatrième élément (Co) induit un comportement demi-métallique avec une polarisation de spin élevée.

Comme on le sait, les points fondamentaux dans l'étude des matériaux comme les composés Heusler doivent inclure les propriétés électroniques telles que le caractère demi-métallique et l'origine du gap, les propriétés magnétiques telles que le moment magnétique et la polarisation de spin, les interactions d'échange ( $j_{ij}$ ) et la température de Curie ( $T_c$ ).

Les composés Heusler ternaires ont été intensément étudiés, et leurs propriétés sont complètement décrites par l'hybridation des orbitales *d* des électrons de valence des métaux de transition et la règle de Slater-Pauling. En revanche, les composés Heusler quaternaires  $\text{XX}'\text{YZ}$  (HQ) n'ont pas été largement étudiés.

Dans cette contribution, nous présentons une étude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques de quelques alliages Heusler quaternaires (QH) à base de RhCo. Les composés QH peuvent être générés à partir du dopage des alliages Heusler  $X_2YZ$  ; dans ce cas, nous commençons notre étude en suivant la variation des propriétés électroniques et magnétiques dans les composés  $Rh_{2-x}Co_xMnSn$  ( $x = 0$  à  $2$ ), où  $x = 0$  et  $x = 2$  ces concentrations correspondent aux composés ternaires  $Rh_2MnSn$  et  $Co_2MnSn$ .

Nos résultats révèlent que la substitution des atomes du Co aux sites de Rh dans l'alliage  $Rh_{2-x}Co_xMnSn$  ( $x = 0$  à  $2$ ) transforme le en matériau demi-métallique dans la gamme de concentrations  $x \geq 1$ .

Pour toutes les concentrations traitées, le nombre d'électrons de valence ( $N_v$ ) est fixé à 29 mais la température de Curie et l'interaction d'échange dépendent largement du  $N_v$ , et à cet effet, nous identifions également d'autres composés quaternaires  $RhCoMnZ$  ( $Z = Al, Si, Ga, Ge, Sn, Sb$ ) avec des  $N_v$  différents. Les paramètres d'échange ( $j_{ij}$ ) et les  $T_c$  de ces composés sont calculés. Les résultats indiquent que tous les composés étudiés ont une  $T_c$  nettement plus élevée à la température ambiante, ce qui en fait des candidats parfaits pour les applications en spintronique. Ces résultats sont en meilleur accord avec ceux expérimentaux et théoriques disponibles.

Cette thèse s'organise en trois chapitres, le premier est réservé à la description détaillée de la méthode théorique utilisée dans ce travail; le deuxième chapitre est consacré à une brève présentation des composés Heusler et leur intérêt technologique et le troisième est destiné aux discussions des résultats obtenus. Finalement, on terminera ce manuscrit par une conclusion générale qui englobe les résultats nécessaires de notre travail.

**Références Bibliographiques**

- [1]. Moore, G.E., in *Electronics Magazine*. p. 114. (1965).
- [2]. Prinz G. A, « *Magnetoelectronics* », *Science*, 282(5394), 1660–1663 (1998).
- [3]. Parkin S, Jiang X, Kaiser C, Panchula A, « *Magnetically engineered spintronic sensors and memory* », *Proceedings of the IEEE*, 91(5), 661– 680 (2003).
- [4]. Wolf, S.A., Awschalom, D.D., Buhrman, R.A., Daughton, J.M., von Molnár, S., Roukes, M.L., Chtchelkanova, A.Y., Treger, D.M.: *Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future*. *Science* **294**, 1488–1495 (2001).
- [5]. Graf, T., Felser, C., Parkin, S.S.P.: Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in Solid State Chemistry* **39**, 1–50 (2011).
- [6]. Bainsla, L., Suresh, K.G.: *Physics and Magnetism of Quaternary Heusler Alloys*. *Handbook of magnetic materials* **25**, 1–66 (2016).
- [7]. Rached, Y., Rached, D., Rached, H., Cheref, O., Caid, M., Merabet, M., Benalia, S., Bourachid, I., Djoudi, L.: DFT assessment on stabilities, electronic and thermal transport properties of  $\text{CoZrSb}_{1-x}\text{Bi}_x$  half-Heusler alloys and their superlattices. *The European Physical Journal Plus*. **138**, 307 (2023).
- [8]. De Groot, R., Mueller, F., Van Engen, P.G, Buschow, K.H.J., *New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets*. *Physical Review Letters* **50**, 2024–2027 (1983).
- [9]. Zheng, F., Yin, Z., Xu, S., Zhang, Y.: Formation of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  hollow polyhedrons from metal-organic frameworks and their catalytic activity for CO oxidation. *Materials letters* **182**, 214–217 (2016).
- [10]. Yuan, C., Lu, Z., Liu, S., Gan, Z., Guo, F., Xiong, R., Mei, X., Liu, H., Shi, J.: Half metallicity and magnetic properties of  $\text{CrO}_2$  doped with Ti, Sn or Ru. *Journal of magnetism and magnetic materials* **417**, 80–86 (2016).
- [11]. Kervan, S., Kervan, N.: First-principles study on half-metallic ferromagnetism in the diluted magnetic semiconductor (DMS)  $\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}$  compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **382**, 63–70 (2015).
- [12]. Liu, N., Yao, K.L., Gao, G.Y., Liu, J.B.: First-principles study of the (001) surface of half-metallic cubic  $\text{BaCrO}_3$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **344**, 60–67 (2013).
- [13]. Nourmohammadi, A., Abolhasani, M.R.: First-principle study of full Heusler using PBE0 hybrid functional. *Solid State Communications* **150**, 1501–1504 (2010).
- [14]. Kronik, L., Jain, M., Chelikowsky, J.R.: Electronic structure and spin polarization of  $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . *Physical review B, Condensed matter* **66**, 041203(R) (2002).

- [15]. Jain, V.K., Jain, V., Lakshmi, N., Chandra, A.R., Venugopalan K.: Induced spin polarization in  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  by substitution of Co at Fe site. *Computational Materials Science* **108**, 56–61 (2015).
- [16]. Rached, Y., Caid, M., Merabet, M., Benalia, S., Rached, H., Djoudi, L., Mokhtari, M., Rached, D.: A comprehensive computational investigations on the physical properties of  $\text{TiXSb}$  (X: Ru, Pt) half-Heusler alloys and  $\text{Ti}_2\text{RuPtSb}_2$  double half-Heusler. *International Journal of Quantum Chemistry*. **122**, e26875 (2021).
- [17]. Graf, T., Felser, C., Parkin, S.S.P.: Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in Solid State Chemistry* **39**, 1–50 (2011).
- [18]. Kübler, J., William, A.R., Sommers, C.B.: Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys. *Physical Review B* **28**, 1745–1755 (1983).
- [19]. Heusler, F., Starck, W., Haupt, E.: Magnetisch-chemische Studien. *VerhDtschPhysGes* **5**, 219–232 (1903).
- [20]. Bourachid, I., Caid, M., Rached, Y., Rached, D., Bouafia, H., Abidri, B., Rached, H., Heireche, H.: Theoretical insight into the stability, magneto-electronic and thermoelectric properties of  $\text{V}_2\text{MnAs}$  Heusler alloy. *Indian Journal of Physics*. **98**, 1601–1610 (2023).
- [21]. Bainsla, L., Suresh, K.G., Nigam, A.K., Manivel Raja, M., Varaprasad, B.S.D.Ch.S., Takahashi, Y.K., Hono, K.: High spin polarization in  $\text{CoFeMnGe}$  quaternary Heusler alloy. *Journal of applied physics* **116**, 203902 (2014).
- [22]. Guermit, Y., Caid, M., Rached, D., Drief, M., Rekab-Djabri, H., Lantri, T., Rached, H., Benkhattou, N.: Investigation of Structural, Elastic, Electronic, Magnetic and Thermoelectric Properties for  $\text{Mn}_2\text{RhZ}$  (Z = Al, Si and Ge) Full-Heusler Alloys. *International Journal of Thermophysics*. **42**, 86 (2021).
- [23]. Bourachid, I., Rached, D., Rached, H., Bentouaf, A., Rached, Y., Caid, M., Abidri, B.: Magneto-electronic and thermoelectric properties of V-based Heusler in ferrimagnetic phase. *Applied Physics A*. **128**, 493 (2022).
- [24]. Rached, D., Boumia, L., Caid, M., Rached, Y., Belkacem, A., Rached, H., Merabet, M., Benalia, S.: The half-metallic ferromagnetic and thermoelectric responses of the potential thermo-spintronic compounds  $\text{CrTiRhZ}$  (Z: Al or Si) QHA. *Indian Journal of Physics*. **98**, 1645–1654 (2023).
- [25]. Turki, B.M., Righi, H., Rached, Y., Rached, D., Caid, M., Rached, H., Benkhattou, N.: A comprehensive computational investigation of the physical properties of the novel quaternary Heusler alloys  $\text{TiZrRhX}$  (X = Al, Ga). *Pramāna*. **97**, 180 (2023).

# Chapitre I

*Méthode et concepts*

## I.1. Introduction

La mécanique quantique (MQ), élaborée au début du vingtième siècle, fournit théoriquement l'opportunité de définir les caractéristiques des atomes, des molécules et des solides. Néanmoins, les méthodes mathématiques requises pour résoudre les équations de ces systèmes complexes n'étaient pas à disposition. Donc, en 1929<sup>[1]</sup>, Paul Dirac affirmait : « Les principes fondamentaux nécessaires pour le traitement mathématique d'une vaste étendue de la physique et de la chimie dans sa globalité sont déjà parfaitement établis. Le problème réside uniquement dans le fait que leur mise en application donne lieu à des équations si complexes qu'elles sont impossibles à résoudre ». Walter Kohn a été lauréat du prix Nobel de chimie en 1998 pour l'élaboration de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette théorie a permis de découvrir finalement des solutions à l'équation fondamentale qui décrit le comportement des molécules et des atomes, dans des conditions limites quasiment exploitables et vérifiables par expérience. Il s'agit presque exclusivement pour les matériaux à l'état solide <sup>[2]</sup> (par exemple, la structure de bande, les propriétés élastiques, les vibrations du réseau, les propriétés magnétiques et optiques), dans lesquelles un problème à plusieurs corps qui serait impossible à résoudre analytiquement. La grande importance de la théorie de la fonctionnelle de la densité réside dans le fait qu'il n'est pas nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger complète pour le système à plusieurs électrons, et donc la puissance de calcul requise est considérablement réduite.

L'évolution de la (DFT) constitue un soutien crucial pour la physique de la matière condensée. Le chapitre de présence offre un aperçu fondamental de la méthode théorique utilisée dans ce travail.

## I.2. L'équation de Schrödinger indépendante du temps

La mécanique quantique peut être représentée par nombreuses manières, mais la forme la plus courante est l'équation de Schrödinger, qui régit l'équation fondamentale centrale de la mécanique quantique non relativiste. Les solutions de cette équation sont également appelées fonctions d'onde. Ces fonctions d'onde décrivent l'évolution spatiale et temporelle de l'état d'un système quantique. L'équation a été formulée pour la première fois comme une équation d'onde par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1926. En tant qu'« équation du mouvement de la mécanique quantique », elle constitue toujours la base de presque toutes les applications pratiques de la mécanique quantique.

Pour les systèmes indépendants du temps, l'équation de Schrödinger est exprimée comme suit :

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

Où :

H : Hamiltonien.

E : Energie totale du système a l'état fondamental

$\Psi$  : Fonction d'onde (fonction propre)

### I.3. L'Hamiltonien exact d'un cristal :

$T_n$  désigne l'opérateur de l'énergie cinétique des noyaux, tandis que  $T_e$  symbolise celui des électrons, Les deux opérateurs sont formulés en tant que sommes de contributions individuelles :

$$\hat{T}_n = - \sum_A^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_{\vec{R}_A}^2 \quad (\text{I. 2})$$

$$\hat{T}_e = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 \quad (\text{I. 3})$$

Les interactions Coulombiennes entre particules chargées sont exprimées sous forme de sommes pour les opérateurs d'énergie potentielle électron-noyau, noyau-noyau et électron-électron.

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^M \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \quad (\text{I. 4})$$

$$\hat{V}_{e-n} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{e^2 Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad (\text{I. 6})$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A Z_B e^2}{|\vec{R}_B - \vec{R}_A|} \quad (\text{I. 7})$$

La résolution de nombreux petits systèmes, comme le cas des atomes d'hydrogène et des atomes semblables à l'hydrogène, a été rendue possible grâce à l'équation de Schrödinger. Ce qui comprenait un traitement intégré de la structure électronique et ceci a été possible grâce à la résolution intégrale et précise de l'équation de Schrödinger, ainsi qu'à l'élaboration de fonctions d'onde qui caractérisent ces systèmes. Cependant, un tel succès ne peut pas être

facilement atteint pour un autre atome que l'atome d'hydrogène ou des atomes similaires. Lorsqu'il y a plus d'un électron autour du noyau, cela provoque l'émergence de nouvelles forces, qui sont les forces répulsives entre les électrons entre eux, ce qui entraîne une énergie inversement proportionnelle à la distance entre les deux électrons. La distance entre les deux électrons dépend de six variables, qui sont les coordonnées de chaque électron. Etant donné l'impossibilité de résoudre précisément l'équation (I.1) en raison du nombre colossal de particules impliquées et principalement à cause de la corrélation dans leur mouvement, diverses méthodes tentant de déchiffrer cette équation se basent sur certaines approximations essentielles que nous allons maintenant détailler.

### I.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer

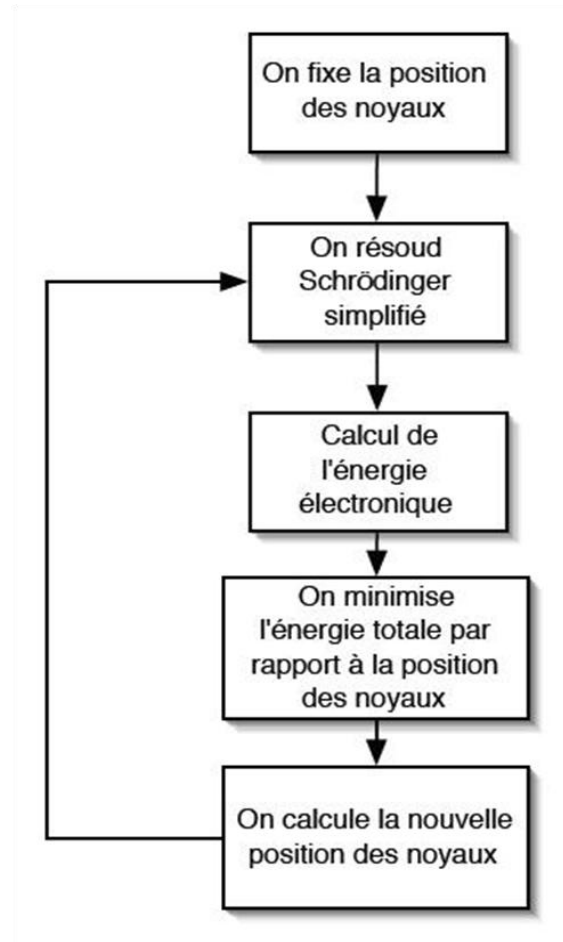
L'approche de Born-Oppenheimer <sup>[3]</sup> omet le déplacement des noyaux atomiques afin de définir les fonctions d'onde d'une molécule. Il est physiquement fondé sur le fait que la masse d'un noyau atomique au sein d'une molécule dépasse largement celle d'un électron (plus de 1000 fois). Ainsi, les noyaux se déplacent à une vitesse nettement inférieure à celle des électrons. En outre, en raison de leurs charges opposées, il existe une force d'attraction mutuelle  $Ze^2/r^2$  s'exerce sur le noyau atomique et l'électron. Cette force accélère les deux particules. Comme l'amplitude de l'accélération est inversement proportionnelle à la masse ( $a = F/m$ ), l'accélération des électrons est importante et celle des noyaux atomiques est faible ; la différence est d'un facteur supérieur à 2000. Par conséquent, les électrons se déplacent et réagissent très rapidement aux forces, contrairement aux noyaux.

Ainsi, on peut envisager les électrons comme se déplaçant à travers un champ de noyaux fixes, de cette façon, l'énergie cinétique des noyaux reste nulle. et leur énergie potentielle est une valeur constante. Donc, l'Hamiltonien pour les électrons se réduit à la formule:

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{T}_{\text{él}} + \hat{V}_{\text{noy-él}} + \hat{V}_{\text{él-él}} \quad (\text{I.8})$$

L'approche de Born-Oppenheimer simplifie extrêmement l'équation de Schrödinger, la changeant en une équation purement électronique, car elle consiste à séparer le problème électronique du problème vibrationnel, la résolution par Born-Oppenheimer peut se traduire par l'organigramme représenté sur la **Figure I. 1**.

La résolution de cette équation reste difficile et impossible. Cette difficulté réside dans la description des électrons en interaction, ce qui nécessite l'utilisation d'autres approximations pour résoudre ce problème.



**Figure I. 1.** Organigramme de l'approximation de Born-Oppenheimer.

### I.3.2. Approximation de Hartree

En 1928, Hartree <sup>[4]</sup> a suggéré une approximation fondée sur l'hypothèse des électrons libres, visant à déterminer les fonctions propres de manière approximative :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \quad (\text{I.9})$$

À ce niveau, chaque électron se déplace de manière autonome dans le champ moyen généré par les autres électrons et les noyaux. Cette approximation néglige les interactions entre les électrons et les états de spin. Ainsi, la répulsion totale entre les charges électriques  $V_{\text{él-él}}$  dont

le système électronique est très élevée et le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

### I.3.2.a Principe d'exclusion de Pauli et l'échange

Avant que Pauli pose son principe d'exclusion, une grande partie de ce que l'on considère aujourd'hui comme acquis concernant la nature du comportement chimique était un mystère. De nombreux phénomènes, tels que l'indiscernabilité physique des électrons, les tendances du tableau périodique ou la structure des spectres atomiques, ne pouvaient être expliqués par les quatre seuls nombres quantiques. Pauli, en 1924, a donc formulé la conclusion suivante : Dans un atome, il ne peut jamais exister deux (ou plusieurs) électrons caractérisés par le même ensemble des quatre nombres quantiques  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  et  $m_s$ .

Pour expliquer la signification du principe de Pauli en termes de mécanique quantique, considérons d'abord un système à deux électrons, par exemple l'hélium. Pour un tel système électronique, la règle de Pauli peut être considérée comme une caractéristique de la fonction d'onde : celle-ci doit être antisymétrique face à la permutation des coordonnées électroniques (en d'autres termes, elle doit être antisymétrique à l'échange des positions de deux électrons), en supposant que les électrons 1 et 2 occupent respectivement les états  $a$  et  $b$ . La fonction d'onde globale pour le système à deux électrons peut s'écrire comme le produit de deux fonctions à un électron :

$$\Psi = \psi_1(a) \psi_2(b) \quad (I.10)$$

En tenant compte du fait que, les deux électrons sont indiscernables, ce qui signifie que chaque électron est aussi susceptible d'être dans  $\psi_1$  que dans  $\psi_2$ . En raison de l'échange des coordonnées (position et spin) de ces deux électrons, la fonction d'onde globale doit être antisymétrique.

Pour remplir ces conditions, nous devons utiliser une combinaison linéaire des deux possibilités. La fonction d'onde pour l'état dans lequel les deux états "a" et "b" sont occupés par les électrons peut être écrite :

$$\Psi = \psi_1(a) \psi_2(b) \mp \psi_1(b) \psi_2(a) \quad (I.11)$$

Si les deux électrons étaient décrits par le même ensemble de nombres quantiques ( $a = b$ ), la fonction d'onde deviendrait nulle, c'est-à-dire que la fonction d'onde disparaîtrait - ce qui signifie qu'aucun état de ce type n'existe plus !

À ce stade, le fondement mathématique du principe de Pauli devient clair. Physiquement, le principe de Pauli signifie que :

- I. Deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même fonction spatiale (orbitale). Par conséquent, l'état fondamental d'un atome d'hélium doit comprendre deux électrons de spin opposé.
- II. Si les électrons occupent un mélange de deux fonctions spatiales différentes, ils peuvent avoir soit le même spin, soit un spin opposé, selon que la fonction spatiale résultante est respectivement antisymétrique ou symétrique. L'état choisi, dans ce cas, est déterminé par l'intégrale d'échange. Celle-ci est positive pour un atome isolé, ce qui entraîne une fonction spatiale antisymétrique et donc des spins électroniques parallèles (règle de Hund), Elle est négative pour une liaison covalente.

Autrement dit, les fonctions d'onde globales des particules à spin non entier (fermions) doivent être antisymétriques par rapport à l'échange des positions et des spins de deux fermions quelconques. En revanche, la fonction d'onde des particules à spin entier (particules de Bose-Einstein ou bosons) doit être symétrique par rapport à l'échange de particules. Le principe d'exclusion de Pauli stipule qu'aucun fermion ne peut se trouver dans le même état quantique. On donne parfois de ce phénomène une représentation imagée selon laquelle un électron est entouré d'un « trou de Coulomb » et d'un « trou de Fermi ». Ce trou qui suit l'électron dans son mouvement décrit donc parfaitement l'échange.

### I.3.3. Approximation de Hartree-Fock

L'approche de Hartree-Fock <sup>[5]</sup> a été mise en place afin de considérer le spin des électrons, et donc le principe d'exclusion de Pauli, dans le cadre de la résolution de l'équation de Schrödinger. Le moyen le plus facile de créer une fonction d'onde électronique avec les caractéristiques antisymétriques appropriées est de faire appel à un déterminant. Une fonction d'onde approximative, construite à partir de fonctions à un électron (orbitales de spin), c'est ce qu'on nomme le déterminant de Slater. Fock a formulé l'onde de plusieurs électrons «  $\Psi$  » comme un déterminant de Slater élaboré à partir de N fonctions d'ondes mono-électroniques qui respectent le principe d'antisymétrie.



## I.4. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le fondement théorique de la fonctionnelle de la densité (DFT) repose sur le théorème de Hohenberg-Kohn : la densité électronique détermine de manière unique l'état fondamental d'un système composé de  $N$  électrons, ainsi que toutes les propriétés observables qui en découlent. Autrement dit, la connaissance de la densité permet de connaître théoriquement toutes les autres propriétés.

Les calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité sont souvent performés selon l'approximation de Born-Oppenheimer, ce qui signifie que l'étude du système électronique se fait uniquement à travers la mécanique quantique.

Les premiers à quantifier l'énergie en termes de densité sont historiquement Thomas<sup>[6]</sup> (1927), Fermi<sup>[7]</sup> (1927, 1928) et Dirac<sup>[8]</sup> (1930), qui ont travaillé sur le modèle du gaz uniforme d'électrons non interagissants. L'objectif des techniques DFT est d'identifier des fonctionnelles qui établissent un lien entre la densité électronique et l'énergie<sup>[9]</sup>. Toutefois, c'est avec les théorèmes cruciaux de Hohenberg et Kohn en 1964<sup>[10]</sup> que la DFT a véritablement pris son essor, établissant un lien fonctionnel entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ .

$$E=E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.17})$$

On dispose d'une fonction universelle  $E[\rho]$ , qui traduit l'énergie en fonction de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  placée dans un potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ . Chaque  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  est lié à une énergie de l'état de fondamentale qui minimise cette fonctionnelle. La densité  $\rho(\mathbf{r})$  qui y est associée correspond à la densité  $\rho_0(\mathbf{r})$  de l'état fondamental.

$$E(\rho_0)=\min E(\rho) \quad (\text{I.18})$$

$$E[\rho(\mathbf{r})]=F[\rho(\mathbf{r})]+\int \widehat{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r \quad (\text{I.19})$$

Où :

$$F[\rho(\mathbf{r})]=\langle \psi | \widehat{T} + \widehat{V} | \psi \rangle \quad (\text{I.20})$$

La fonction  $F[\rho]$  est uniforme pour tout système à de multiples électrons, étant donné qu'elle ne se repose que sur la densité des électrons. Si on connaît la fonctionnelle  $F[\rho]$ , l'utilisation du principe vibrationnel pour calculer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental en présence d'un potentiel extérieur devient quasiment simple.

Néanmoins, le théorème de Hohenberg et Kohn n'offre aucun signe concernant la forme de  $F[\rho]$ .

### I.5. Les équations de Kohn et Sham

Le modèle pratique pour la problématique de la structure électronique a été développé grâce aux recherches de Walter Kohn et Lu Jeu Sham <sup>[11]</sup>. Pour être plus exact, dans la formulation de l'équation de Kohn-Sham concernant la structure électronique des matériaux ont distincte quatre parties de sorte que la fonctionnelle  $E_{V_{\text{ext}}}[\rho]$  devient :

$$E_{V_{\text{ext}}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{\text{EC}}[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] \quad (\text{I. 21})$$

$T_0$  : Energie cinétique d'un gaz d'électrons non interactif et non pas du système électronique réel,

$V_H$  : Energie d'interaction de *Hartree* fait référence à l'auto-interaction coulombienne de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ ,

$V_{\text{EC}}$  Energie d'échange-corrélation, il est essentiel de souligner que les électrons non interactifs se déplacent dans un potentiel externe  $V_{\text{ext}}$ , ce dernier illustre les interactions qui se produisent entre l'électron et le noyau, ainsi qu'entre les noyaux eux-mêmes.

L'interaction des électrons est correctement décrite par le potentiel de *Hartree* ainsi que l'énergie cinétique associée aux électrons libres. L'expression d'échange et corrélation  $E_{\text{EC}}[\rho]$  englobe l'interaction des écarts énergétiques, entre les électrons libres et l'énergie cinétique réelle et aussi entre le système de *Hartree* et l'énergie d'interaction réelle. L'approche de Kohn et Sham, qui consiste à se baser sur N système mono-électroniques de N équations de Schrödinger.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{\text{EC}} + \hat{V}_{\text{ext}} \right] |\phi_i(\vec{r})\rangle = \epsilon_i |\phi_i(\vec{r})\rangle \quad (\text{I. 22})$$

Tel que :  $i = 1, \dots, N$ ,  $\phi(\vec{r})$  représente la fonction d'onde mono-électronique.

Le potentiel d'échange et corrélation est exprimé par:

$$\hat{V}_{\text{EC}} = \frac{\partial E_{\text{EC}}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{I. 23})$$

La densité d'occupation des orbitales de l'état fondamental est indiqué par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}) * \phi_i(\vec{r}) \quad (I.24)$$

Il est donc nécessaire de résoudre l'équation (I.22), également appelée équation de Kohn et Sham, de façon auto-cohérente pour établir l'état fondamental du système.

Le potentiel effectif  $V_{\text{eff}}$  est la somme des trois termes  $V_{\text{H}}$ ,  $V_{\text{EC}}$  et  $V_{\text{ext}}$ . Cette méthode est mathématiquement précise, mais pour son application pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, implique l'utilisation de quelques approximations.

L'importance historique et scientifique des équations Kohn-Sham s'est manifestée par leur adoption généralisée dans diverses disciplines, allant de la chimie théorique et computationnelle aux sciences des matériaux, notamment en ce qui concerne l'approximation des échanges-corrélations, qui peut parfois entraîner des écarts significatifs entre les résultats théoriques et expérimentaux.

## I.6. La fonctionnelle d'échange et de corrélation

Les équations mentionnées précédemment offrent une méthode théoriquement précise pour calculer l'énergie de l'état fondamental d'un système interagissant.

Cependant, la construction de l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{\text{EC}}$  est habituellement inconnue et sa valeur précise n'a été déterminée que pour un nombre limité de systèmes.

### I.6.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) joue un rôle fondamental dans la physique quantique, notamment dans la DFT. Lancée dans les années 1960, cette approximation simplifie l'examen des systèmes quantiques complexes en permettant de calculer les propriétés électroniques de nombreux matériaux avec une efficacité notable. En essence, l'LDA repose sur l'idée que la densité électronique  $\rho(r)$  à un point donné dans l'espace peut être approximée en se basant sur la densité locale et sur ses propriétés dans un système homogène, où les interactions des particules sont plus faciles à traiter <sup>[12]</sup>.

En DFT, le potentiel effectif au sein de la densité électronique est formulé de manière à intégrer les effets d'interaction à travers une intégrale fonctionnelle. Ainsi, LDA propose une simplification qui, tout en négligeant les corrélations non locales, permet des calculs suffisamment précis dans de nombreux cas, notamment pour des solides cristallins et des systèmes moléculaires complexes.

### I.6.1.a.1. Hypothèses de la LDA

L'approximation de la densité locale (LDA) [12], [13], fréquemment employée dans le contexte de la DFT, elle appuie sur une série d'hypothèses principales qui sont essentielles pour justifier son application dans l'étude des systèmes quantiques complexes.

Premièrement, LDA assume que la densité électronique d'un système peut être assimilée à celle d'un gaz d'électrons homogène. Cette hypothèse simplifie considérablement le problème, permettant aux chercheurs de traiter une densité locale comme un système en équilibre. Si la densité est suffisamment uniforme dans une région donnée, les propriétés de cette région peuvent être approximées par celles d'un système homogène, ce qui facilite le calcul des énergies et des potentiels.

Deuxièmement, l'approche de la LDA repose sur une borne d'échelle locale, c'est-à-dire que les interactions électroniques sont supposées se comporter de manière isotrope à une échelle microscopique. Cette hypothèse permet d'ignorer les effets non-locaux des interactions à courte portée, rendant ainsi les équations plus tractables. En conséquence, la potentialité d'un potentiel efficace peut être définie à partir des contributions locales, favorisant l'extraction de résultats significatifs sur la structure électronique et les propriétés des matériaux.

Troisièmement, un autre postulat clé dans LDA est celui de l'approximation du potentiel électronique. Dans cette optique, le potentiel effectif ressenti par chaque électron est considéré comme étant fonction de la seule densité électronique locale. Cela implique que les corrélations entre les électrons sont, en grande partie, négligées. Alors que cette simplification est souvent justifiée pour des systèmes à densité homogène, elle peut provoquer des inexactitudes importantes dans des situations où les effets de corrélation sont significatifs, comme dans les systèmes à forte corrélation électronique.

La LDA propose que, pour chaque point dans l'espace, la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  puisse être insérée dans une fonction de densité d'énergie d'échange et de corrélation, notée  $E_{EC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ , réduisant ainsi la complexité du traitement d'un système quantique en une fonction dépendant localement de  $\rho(\mathbf{r})$ .

En tenant en compte des systèmes parfaits pour établir les termes d'échange et de corrélation ( $E_{EC}$ ), la LDA essaie de formaliser une expression de  $E_{EC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$  par des approximations analytiques, souvent basées sur les résultats issus de la théorie de l'échange local dans le cadre des systèmes homogènes [12], [13].

Par une formulation mathématique, l' $E_{EC}$  en LDA s'écrit comme une intégrale sur tout l'espace de la densité d'énergie d'échange-corrélation locale multipliée par la densité électronique.

$$E_{EC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{EC}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (I.25)$$

Où :

$\varepsilon_{EC}^{LDA}[\rho(r)]$  : est l'énergie d'EC par particule d'un gaz électronique homogène de densité uniforme  $\rho$ .

Où le potentiel d'échange-corrélation  $V_{EC}$  est exprimé avec une faible erreur par l'équation (I.26).

$$V_{EC}[\rho(r)] = \varepsilon_{EC}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{EC}}{\delta \rho} \quad (I.26)$$

L'énergie  $\varepsilon_{EC}^{LDA}$  est généralement divisée en deux parties : échange et corrélation :

$$\varepsilon_{EC}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_E[\rho(r)] + \varepsilon_C[\rho(r)] \quad (I.27)$$

La partie échange  $\varepsilon_E$  (parfois appelée échange de Slater), est connue précisément grâce à la théorie de Hartree-Fock pour le gaz d'électrons homogène, qui donne  $\varepsilon_E$  proportionnel à  $\rho^{\frac{1}{3}}$ . La partie corrélation  $\varepsilon_C$ , est plus complexe et est généralement déterminée par simulations de Monte-Carlo quantiques ou d'autres techniques à N corps. Cette partie est souvent tirée de paramétrisations comme les formules de *Perdew-Wang* <sup>[14]</sup> ou de *Perdew et Zunger* <sup>[15]</sup>. Celles-ci sont basées sur l'ajustement aux données issues de calculs de gaz électronique homogène.

Ces résultats sont ensuite paramétrés pour être utilisés dans les calculs DFT.

Pour obtenir  $\varepsilon_{EC}^{LDA}[\rho(r)]$  d'un gaz d'électrons homogène, on prend sa densité égale à la densité locale  $\rho(r)$  dans le système réel. Ainsi, chaque point de l'espace contribue à un terme basé sur la densité en ce point, en ignorant la densité aux points voisins (la partie « locale »). Ainsi, aucun gradient de densité n'est pris en compte, contrairement aux fonctionnelles plus avancées comme l'approximation généralisée du gradient (GGA) qui incluent les gradients de densité.

### I.6.1.b.Limitations de la LDA

L'approche LDA a révolutionné la manière dont nous appréhendons les systèmes quantiques en permettant de simplifier les calculs de la densité électronique. Toutefois, malgré son utilité indéniable, la LDA présente plusieurs limitations qui peuvent affecter la précision des résultats, surtout lorsqu'elle est appliquée à des systèmes complexes.

L'une des principales restrictions de la LDA est son hypothèse concernant l'homogénéité de la densité. En effet, la LDA suppose que la densité d'électrons varie lentement et peut être considérée comme quasi constante sur des intervalles de portée locale. Cette hypothèse devient problématique dans des systèmes où la densité change considérablement, comme dans les solides à structures périodiques complexes ou lors de la formation de surfaces et interfaces. Les approximations à court terme entraînent ainsi des erreurs considérables dans la description des interactions entre les électrons, ce qui peut conduire à des résultats imprécis avec des divergences notables par rapport aux résultats expérimentaux, particulièrement ce qui concerne les énergies d'ionisation, les structures électroniques et les propriétés magnétiques <sup>[13]</sup>.

De plus, l'approximation LDA ne prend pas en compte correctement les corrélations électroniques, surtout dans les systèmes fortement corrélés. Cette limitation est particulièrement évidente dans les matériaux de transition et les composés d'extension où la localisation des électrons joue un rôle essentiel. Effectivement, dans ces cas, les effets de corrélation, qui doivent être traités de manière plus rigoureuse, sont souvent négligés par cette approximation. Les techniques développées telles que la DFT qui prend en considération la dépendance non locale, ou encore l'emploi de méthodes combinées, peuvent offrir une meilleure description des phénomènes électroniques en permettant une prise en compte plus précise des interactions complexes. Ainsi, bien que la LDA soit un outil puissant et largement utilisé dans la modélisation de divers systèmes quantiques, ses limitations doivent être soigneusement prises en compte lors de l'interprétation des résultats afin d'assurer la validité des résultats tirées de ces analyses.

### **I.6.2. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA)**

Plusieurs améliorations et extensions ont été proposées pour surmonter les défis de la LDA tout en conservant les avantages d'une approche locale. Une des pistes prometteuses réside dans l'intégration de méthodes du type "GGA" (Generalized Gradient Approximation), qui prennent en compte non seulement la densité locale, mais aussi ses variations dans l'espace <sup>[12]-[14]</sup>.

Les implications de l'addition du gradient de densité sont considérables : non seulement cela améliore la précision des calculs du niveau d'énergie, mais cela permet également d'obtenir des prédictions plus fiables des propriétés physiques des systèmes étudiés. De ce fait, les chercheurs bénéficient d'une meilleure capacité à prédire des phénomènes complexes, allant de la réactivité chimique à la structure électronique dans des solides.

Dans le contexte de GGA, l'énergie d'échange joue un rôle crucial. Cette composante est nécessaire pour établir des interactions correctes entre les électrons, lesquelles sont souvent mal approximées par la LDA. Les fonctionnelles GGA, telles que le modèle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), intègrent des termes qui dépendent non seulement de la densité, mais aussi de son gradient, permettant une description plus riche et nuancée des interactions d'échange. Cette avancée est fondamentale pour rendre compte des effets de l'inhomogénéité de la densité électronique.

En parallèle, l'énergie de corrélation dans le cadre des fonctionnelles GGA est conçue pour offrir une meilleure modélisation des effets de corrélation électronique dans des systèmes où les approches antérieures échouaient souvent. La prise en compte des gradients dans cette énergie permet d'optimiser l'estimation de la corrélation électronique, augmentant ainsi la précision des résultats obtenus pour des propriétés telles que l'énergie totale et la structure des états électroniques.

### I.6.2.a. Énergie d'Échange

L'énergie d'échange ( $E_E$ ), concept fondamental dans le cadre de la DFT, quantifie les interactions entre les électrons dans un système quantique. Elle s'énonce souvent dans le contexte de la GGA, où elle est intégrée dans l'énergie totale du système à travers des fonctionnelles spécifiquement conçues. L'exploration de cette énergie est basée sur l'idée que l'existence de la non-localité dans l'interaction des électrons doit être prise en compte pour obtenir des résultats expérimentaux précis. Par conséquent, l'énergie d'échange se base sur des principes de mécanique quantique qui décrivent la manière dont les électrons, considérés comme des particules indistinguables, interagissent en raison de leur nature fermionique.

Dans une approche standard, l'énergie d'échange est souvent décrite par la fonctionnelle d'échange locale, généralement associée à l'approche de Hartree-Fock. Toutefois, pour améliorer les prédictions, les fonctionnelles GGA adoptent des expressions mathématiques qui incorporent un terme de non-localité, permettant ainsi de capter des effets d'échange et de corrélation qui ne sont pas rendus dans les fonctionnelles locales. Cela implique l'utilisation de la densité électronique dans une forme qui dépend de la position spatiale et, parfois, du gradient de la densité. En conséquence, les développements récents dans les approximations d'énergie d'échange ont conduit à l'élaboration de modèles plus complexes, tels que le modèle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) <sup>[15], [16]</sup>, qui non seulement améliorent la précision des calculs mais aussi élargissent le champ d'application des méthodes DFT au-delà des simples systèmes atomiques.

L'importance de l'énergie d'échange dans la DFT ne peut être sous-estimée, car elle influence directement les propriétés chimiques et physiques des matériaux. Une représentation robuste de cette énergie est cruciale pour prédire avec fiabilité des phénomènes tels que les structures électroniques, les réactions chimiques, et les propriétés de transport. En intégrant des corrections pour les effets d'échange à travers des modèles de GGA, la communauté de recherche a pu surmonter certaines limitations des méthodes traditionnelles, rendant ainsi la DFT une méthode incontournable pour analyser des systèmes moléculaires et solides dans le cadre de la chimie théorique moderne. Cette avancée illustre la continuité entre les théories conventionnelles et les méthodes numériques modernes, soulignant l'importance d'une compréhension approfondie des interactions électroniques pour appréhender les innovations dans le domaine des matériaux et de la nanotechnologie.

### I.6.2.b. Énergie de Corrélation

L'énergie de corrélation (EC) est un concept clé dans le cadre de la DFT, où elle quantifie les effets d'interaction au sein d'un système d'électrons. Contrairement à l'énergie d'échange, qui peut être relativement bien approchée par des modèles analytiques comme la fonctionnelle de Slater, l'énergie de corrélation pose un défi plus complexe. Cette complexité provient du fait que l'énergie de corrélation résulte de la dépendance non linéaire entre les mouvements des électrons, tirant parti des corrélations dynamiques qui ne peuvent être décrites que partiellement par les approximations de densité locales.

L'un des principaux enjeux concernant l'énergie de corrélation réside dans sa représentation mathématique. Pour l'évaluer, diverses approches ont été explorées, y compris les modèles de perturbation et les méthodes d'intégration <sup>[12],[14]</sup>.

L'énergie d'échange et corrélation est liée à la densité  $\rho(\mathbf{r})$  et son gradient par :

$$E_{EC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{EC}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|] d^3r \quad (I. 28)$$

$\epsilon_{EC}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|]$  : représente la fonction d'EC en fonction de la densité électronique et son gradient.

### I.6.2.c. Énergie d'échange et corrélation de GGA avec spin

L'équation de la GGA avec spin représente une avancée cruciale dans la DFT, car elle permet d'incorporer des aspects essentiels de la physique du spin dans les calculs électroniques. Contrairement aux approches de la DFT locale qui ne prennent en compte que la densité

d'électrons, la GGA avec spin élargit ce cadre en intégrant explicitement les densités de spin, ce qui est fondamental pour décrire les systèmes où les effets de spin sont non négligeables, tels que les matériaux ferromagnétiques ou les systèmes d'ions à spin élevé.

Dans le formalisme de la GGA avec spin, la densité électronique est formulée en deux composants distincts : la densité d'électrons spin-haut  $\rho_{\uparrow}$  et la densité d'électrons spin-bas  $\rho_{\downarrow}$ . Cette distinction permet d'analyser la répartition des électrons par rapport à leurs spins, rendant possible l'évaluation précise des contributions énergétiques d'échange et de corrélation qui dépendent non seulement de la densité totale mais également de la différence de densité entre les deux spins, cette énergie est exprimée sous la forme suivante :

$$E_{EC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d^3 \varepsilon_{EC}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla \rho_{\uparrow}, \nabla \rho_{\downarrow}] \quad (I.29)$$

L'injection des termes spin-dépendants dans la GGA fournit un cadre mathématique robuste permettant de prédire des propriétés magnétiques complexes, telles que la susceptibilité magnétique et les transitions de phase. Cela ouvre la voie à des études approfondies des systèmes à spin, facilitant la compréhension des mécanismes sous-jacents et permettant le développement de matériaux à propriétés contrôlées. .

Enfin, une compréhension approfondie de cette dépendance offre des perspectives pour le développement de nouveaux matériaux. Des phases magnétisées, par exemple dans les alliages ou les systèmes à faible dimensionnalité, peuvent être exploitées pour des applications en spintronique. En intégrant cette variable dans les modèles DFT, on accélère l'identification de configurations électroniques optimales et on augmente la capacité à prévoir des transitions entre phases non-magnétique et magnétique. Cette avancée souligne l'importance d'une approche multifonctionnelle, reliant électron et spin, pour élargir la portée des recherches sur la matière condensée.

Les configurations employées pour la GGA diffèrent, on compte parmi ces travaux ceux de *Perdew et al.* (1992) <sup>[17]</sup>, ainsi que de *Perdew et al.* (1996) <sup>[18]</sup>. On trouve plusieurs versions de la GGA, dont celles de *Perdew et Wang* <sup>[19]</sup> ainsi que *Perdew* <sup>[20]</sup> sont les plus couramment employées.

#### I.6.2.d. Limitations de la GGA

L'Approximation GGA est une méthode largement utilisée dans la théorie de la DFT pour décrire les systèmes électroniques. Cependant, malgré ses avantages en termes de simplicité et d'efficacité computationnelle, cette approche n'est pas exempte de limitations significatives. Tout d'abord, une des limitations majeures réside dans les erreurs systémiques

qui peuvent émerger de l'utilisation de DFT qui s'appuient sur l'GGA. En effet, bien que l'GGA améliore le traitement des effets de corrélation électronique, il reste fondamentalement fondé sur une approximation locale ou semi-locale. De ce fait, il peut ne pas capter correctement les effets délocalisés dans des systèmes complexes, tels que ceux comportant des liaisons faibles ou des interactions d'échange fortes. Ces erreurs systémiques peuvent se traduire par des prévisions inexactes des propriétés électroniques et géométriques, entraînant des écarts notables par rapport aux résultats expérimentaux (surestimer) <sup>[12],[14]</sup>.

Un autre aspect critique à considérer concerne les problèmes de convergence qui peuvent affecter les calculs basés sur l'GGA. La convergence des algorithmes numériques en DFT repose souvent sur la qualité des approximations adoptées. Dans le cadre de l'GGA, la difficulté à atteindre une convergence fiable peut s'avérer problématique, notamment dans les systèmes présentant des surfaces d'énergie complexes. De plus, les difficultés de convergence peuvent être exacerbées par le choix des paramètres initiaux ou des bases de calcul, rendant les résultats potentiellement dépendants de ces choix. Par conséquent, ces limitations soulignent une nécessité de prudence lors de l'application de l'GGA dans des situations où la précision des prédictions est cruciale.

Bien que l'GGA soit une avancée significative dans le domaine de la DFT, ses limitations en termes d'erreurs systémiques et de problèmes de convergence posent des questions essentielles pour les chercheurs. Ainsi, il est impératif d'explorer des améliorations possibles, comme l'intégration de méthodes hybrides ou de fonctionnelles plus avancées, afin de surmonter ces défis et d'obtenir des résultats plus fiables.

## I.7. Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de *Kohn-Sham*<sup>[11]</sup>, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelé orbitales de *Kohn-Sham* (KS).

$$\Phi_i(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} C_{ij} \varphi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (I.30)$$

Où les  $\varphi_j(\mathbf{K}, \mathbf{r})$  sont les fonctions de base et les  $C_{ij}$  sont les coefficients de développement correspondants.

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* revient à déterminer les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les

calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent (figure I.1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (I.31)$$

Où :

H : représente la matrice Hamiltonienne

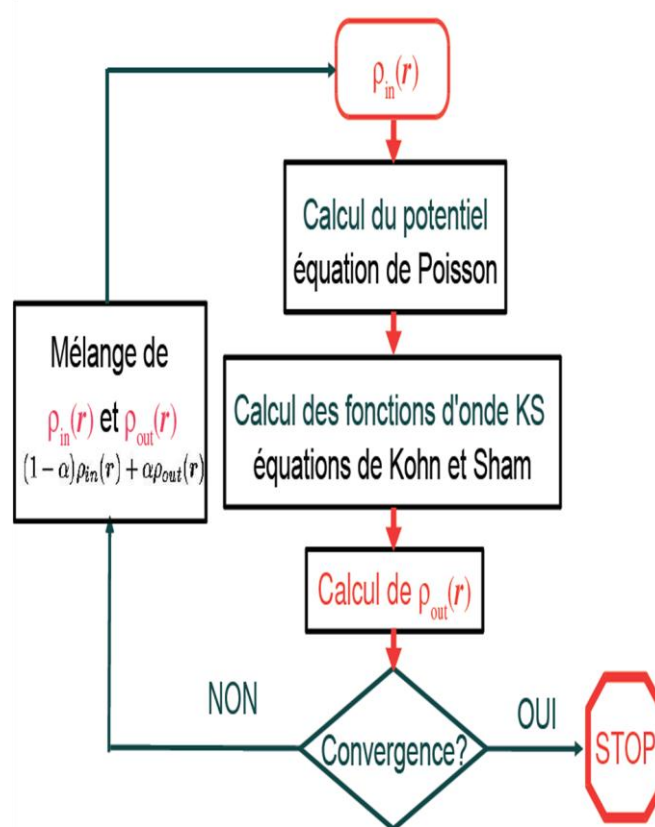
S : La matrice de recouvrement

Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I.24).

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (I.32)$$

$i$  représente la  $i^{\text{ème}}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.



**Figure I. 2.** Processus d'itération auto-cohérente de la résolution des équations

## I.8. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées

### I.8.1. Introduction

Les développements récents dans le domaine des équations de Kohn-Sham ont considérablement amélioré la compréhension des calculs de structure électronique. Ces avancées résultent en grande partie de l'interaction entre l'innovation théorique et l'amélioration informatique, permettant aux chercheurs d'aborder des systèmes de matériaux de plus en plus complexes. Dans ce sens, diverses techniques de calcul des structures électroniques ont été développées et sont désormais accessibles à tous les chercheurs.

Au sein du cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'essor des méthodes *ab initio* (ou du premier-principes) qui reposent sur la résolution des équations fondamentales de la mécanique quantique permet d'étudier la structure électronique sans recourir à des paramètres empiriques. Ces approches reposent fondamentalement sur les principes de la mécanique quantique et, en particulier, sur le théorème de Hohenberg-Kohn, qui établit que la fonction densité d'un système déterminé de fermions contient toutes les informations nécessaires pour décrire sa structure électronique. Les méthodes *ab initio* visent à approximativement résoudre l'équation de Schrödinger pour ces systèmes, en tenant compte des interactions entre électrons, ce qui est crucial pour prédire des propriétés moléculaires et solides. L'intégration des méthodes *ab initio* dans l'analyse des équations de Kohn et Sham est primordiale non seulement pour la compréhension de la structure électronique, mais également pour prédire des phénomènes émergents dans des divers systèmes.

L'objectif de cette section est de présenter brièvement les méthodes *ab initio* principales et la signification de leurs noms et abréviations, puis de se focaliser sur les méthodes qui vont servir pour la prévision des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés étudiés au cours de cette thèse.

Parmi les méthodes les *ab initio* les plus courantes incluent :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [\[21, 21\]](#).
- Les méthodes des ondes planes orthogonalisées (OPW) [\[22, 23\]](#).
- Les méthodes du type ondes planes augmentées (APW) [\[24\]](#).
- La méthode de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [\[25,26\]](#).
- Les méthodes Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), mises au point par Andersen [\[27\]](#).

- Les méthodes orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO)<sup>[27]</sup>.

## I.8.2. Début de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées

La méthode LAPW, acronyme de "Linearized Augmented Plane Wave" repose sur des fondements théoriques élaborés par Andersen <sup>[27]</sup> qui représente une avancée significative par rapport à d'autres méthodes ab initio. Cette approche s'inspire des contraintes des méthodes précédentes, notamment l'APW (Augmented Plane Wave), en intégrant des corrections qui permettent une meilleure description des états électroniques dans les zones où les ondes s'étendent à l'intérieur des potentiels périodiques d'un cristal. Pour commencer, rappelons les fondamentaux de la méthode APW.

### I.8.2.a. Le potentiel muffin-tin (MT)

Le potentiel Muffin-Tin (MT) exposé par Slater en 1937<sup>[27]</sup> est un modèle en physique atomique et en théorie des solides qui simplifie l'analyse des systèmes électroniques dans des réseaux cristallins. Ce potentiel s'articule autour de l'idée que chaque atome dans un cristal est assimilé à une sphère, ou "muffin-tin", entourée d'un vide interstitielle. Cette modélisation permet de limiter les interactions à l'intérieur de chaque sphère atomique tout en tenant compte des effets de la périodicité cristalline. Les caractéristiques fondamentales du potentiel muffin-tin résident dans sa capacité à simplifier le calcul des états électroniques en évitant des intégrations complexes sur des domaines irréguliers. Au lieu de traiter l'ensemble du réseau, les chercheurs peuvent se concentrer sur des régions autour des noyaux atomiques, où le champ électrique créé par les électrons est significatif, et négliger les fluctuations à plus grande distance.

### I.8.2.b. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode APW repose sur le concept des sphères muffin-tin, ce modèle consiste à diviser l'espace en deux régions distinctes : une région interne, où les potentiels atomiques des noyaux sont considérés comme sphériques et ceinturés par des sphères appelées sphères muffin-tin, elle utilise des fonctions d'onde augmentées et une région externe dans la zone interstitielle, où la fonction d'onde est décrite par des ondes planes. Ainsi, cette approche permet une simplification calculatoire tout en préservant une précision adéquate pour des systèmes complexes (**Figure I. 3**).

Slater a proposé :

à l'intérieur de la sphère MT = Solutions radiales de l'équation de Schrödinger

dans la région interstitielle = *des ondes planes*

L'un des aspects critiques du potentiel MT est le choix du rayon de sphère, noté R. Ce rayon détermine l'étendue de l'influence du potentiel sur les électrons en considérant l'interaction à l'intérieur de la sphère muffin-tin. Un R trop petit peut sous-estimer les interactions entre atomes voisins, entraînant une imprécision dans les niveaux d'énergie calculés, tandis qu'un choix trop grand peut introduire des complications inutiles dans le modèle, en nuisant à sa simplicité. Généralement, le choix optimal du rayon R repose sur des considérations d'équilibre entre précision et efficacité computationnelle. Ainsi, dans les simulations numériques comme celles effectuées par la méthode APW, le potentiel muffin-tin permet d'accélérer le processus de convergence des calculs en fournissant une approche systématique pour interpréter l'interconnexion des états électroniques et leurs contributions à diverses propriétés des matériaux.

### I.8.2.c. Fondement théorique de la méthode (APW)

La méthode APW est basée sur les fonctions variationnelles  $\Phi$  qui est la somme d'un certain nombre de fonctions linéairement indépendantes.  $\chi^1, \chi^2, \dots, \dots, \dots, \chi^N$ .

$$\Phi = \sum_{i=1}^N c_i \chi^i \quad (\text{I. 33})$$

L'indice  $i$  spécifie un vecteur particulier de réseau réciproque.

$$\chi^i = \chi(\vec{k} + \vec{g}_i) \quad (\text{I. 34})$$

La méthode APW se caractérise par le potentiel muffin-tin et la forme particulière des fonctions  $\chi^i$ . Après avoir examiné la forme de ces fonctions telle qu'utilisée dans la méthode APW, nous discuterons la procédure pour déterminer les paramètres d'expansion  $c_i$ . A l'intérieur d'une sphère muffin-tin, le potentiel est de symétrie sphérique, les solutions de l'équation de Schrödinger sont donc:

$$\psi_{lm}(R) = y_{lm}(\hat{R}) u_l(R) \quad (\text{I. 35})$$

$y_{lm}(\hat{R})$  sont des harmoniques sphériques, sont discutés par *Powell et Crasemann* <sup>[28], [29]</sup>. Le vecteur  $\vec{R}$  a son origine au centre de la sphère, et  $\hat{R}$  indique la partie angulaire de  $\vec{R}$ . La fonction radiale  $u_l(R)$  satisfait:

$$-\frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left( R^2 \frac{du}{dR} \right) + \left[ \frac{l(l+1)}{R^2} + v_v(R) \right] u = E' u \quad (\text{I. 36})$$

$v_v(R)$  est le potentiel sphérique à l'intérieur de la sphère  $v$ . La seule condition limite qui doit être imposée à ce stade est que les solutions radiales soient régulières à l'origine. Sans

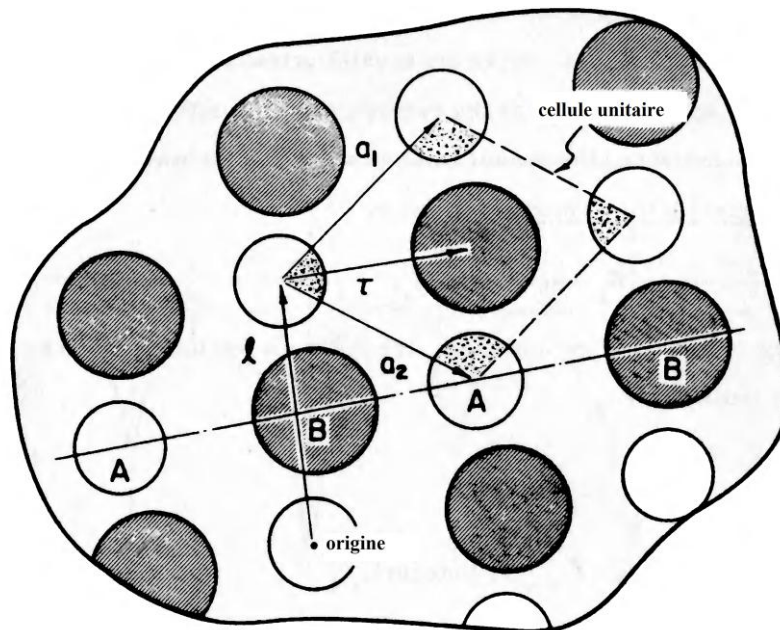
préciser la condition limite à la surface de la sphère  $v$ , l'énergie  $E'$  dans (I.36) peut prendre n'importe quelle valeur.

Chacune des fonctions  $\psi_{lm}(\vec{R})$  dans (I.35) est une solution de l'équation de Schrödinger pour le potentiel  $v_v(R)$ . La fonction APW à l'intérieur de la sphère  $v$  est prise pour être une combinaison linéaire.

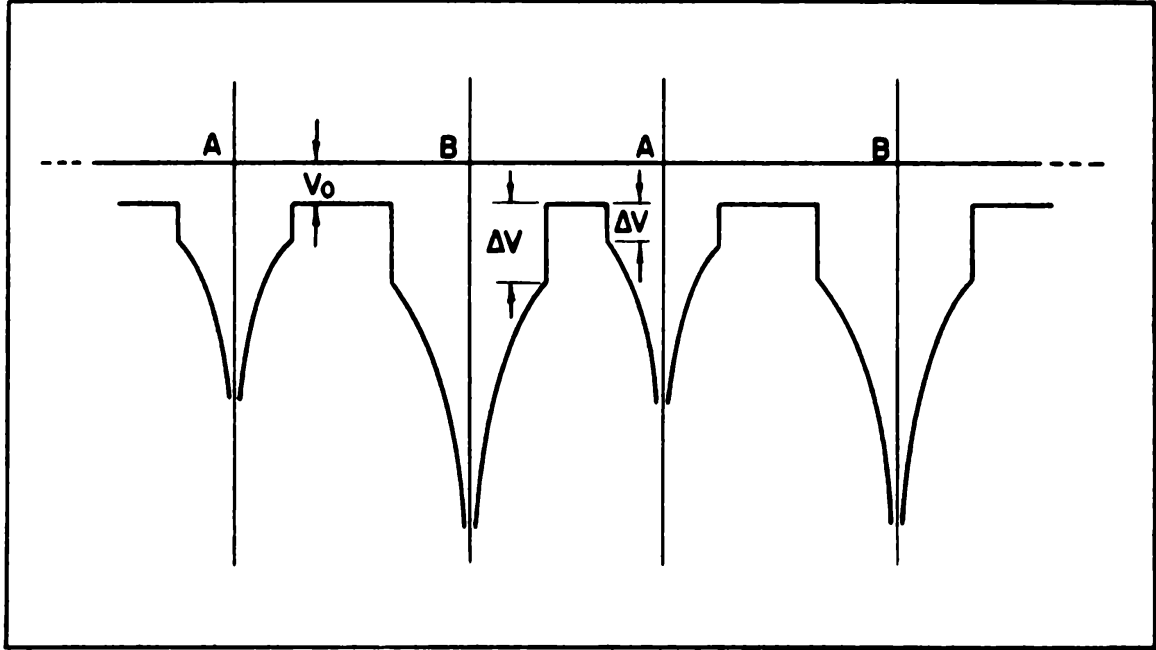
$$\chi(R) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} A_{lm} y_{lm}(\hat{R}) u_l(R) \quad (I.37)$$

Les valeurs de nombre quantique  $l$  sont inclus dans la sommation et elles représentent les caractères s, p, d et f dans les fonctions d'onde.

Dans la région extérieure des sphères, le potentiel  $V_0$  de muffin-tin est constant, comme indiqué sur la **Figure I. 3**<sup>[29]</sup>. Bien que la structure électronique dépende de la profondeur du potentiel sphérique symétrique par rapport à cette constante ( $\Delta V$ ), le potentiel entier peut être décalé de sorte que la constante soit nulle, convenons toujours de construire la sphère muffin-tin avec  $V_0 = 0$ .



**Figure I. 3.** Cellule unitaire d'un cristal bidimensionnel montrant les vecteurs de translation basiques  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  et le vecteur  $\boldsymbol{\tau}$ , qui spécifie les positions relatives des deux atomes



**Figure I. 4.** Le potentiel muffin-tin correspondant à la ligne ABAB dans la Figure I. 2. Les grandeurs  $\Delta V$  déterminent la profondeur relative des potentiels sphériques symétriques à l'intérieur de chaque sphère par rapport à la valeur constante  $V$  à l'extérieur.

Dans la région potentielle zéro, il existe une solution valable de l'équation de Schrödinger :

$$\chi(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (I.38)$$

Ceci est en accord avec la condition de Bloch (I.39):

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{l}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (I.39)$$

$$\chi(\vec{k}, \vec{r} + \vec{l}) = e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{l})} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}} \chi(\vec{k}, \vec{r}) \quad (I.40)$$

Cette fonction d'onde est acceptable pour l'équation de Schrödinger dans un potentiel périodique. En bref, le choix s'est porté sur l'utilisation de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (I.37) comme forme de la fonction APW à l'intérieur de la sphère spécifique. Il est important que ces orbitales reflètent de manière adéquate la nature nodale de la fonction d'onde cristalline dans ces régions. Dans la région où le potentiel est nul, la solution d'onde plane (I.38) doit être utilisée.

Nous avons choisi la forme la plus appropriée dans chacune des régions. Nous avons également satisfait à la condition limite imposée par la périodicité du potentiel. Cependant, les différentes formes ne correspondent pas aux limites de la sphère. La fonction APW est discontinue sur ces surfaces. Nous pourrions procéder de façon assez générale à ce stade, en laissant la fonction APW discontinue. Ceci est accompli en spécifiant d'une manière particulière les coefficients d'expansion  $A_{lm}$  dans (I.37).

Considérez la forme de la solution d'onde plane dans le voisinage de la sphère  $v$ , Dans la **Figure I. 5**, il est possible d'écrire le vecteur de rayon  $\vec{r}$  sous la forme :

$$\vec{r} = \vec{r}_v + \vec{R} \quad (I.41)$$

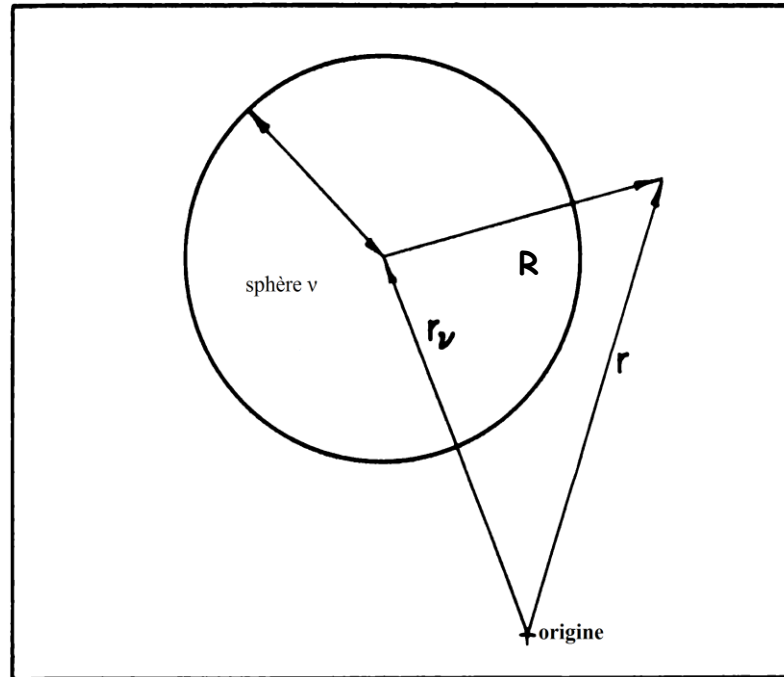
$\vec{R}$  est centrée sur la sphère  $v$ , située à  $\vec{r}_v$

$$\chi(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_v + \vec{R})} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_v} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \quad (I.42)$$

Le deuxième facteur de cette équation peut être développé aux termes des harmoniques sphériques. C'est un résultat standard dérivé de la mécanique quantique [28], [29]:

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} i^l j_l(kR) y_{lm}^*(\hat{k}) y_{lm}(\hat{R}) \quad (I.43)$$

Où  $j_l(\chi)$  est une fonction sphérique de Bessel d'ordre  $l$ . Comme précédemment, les vecteurs unitaires  $\hat{k}$  et  $\hat{R}$  désignent respectivement les parties angulaires de  $\vec{k}$  et  $\vec{R}$ .



**Figure I. 5.** Au voisinage de la sphère, le vecteur de position  $\vec{r}$  par rapport à une origine arbitraire peut être exprimé comme :  $\vec{r} = \vec{r}_v + \vec{R}$ ,  $\vec{R}$  est centrée sur la sphère  $v$

Ainsi, (I.42) devient :

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = 4\pi e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_v} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} i^l j_l(kR) y_{lm}^*(\hat{k}) y_{lm}(\hat{R}) \quad (I.44)$$

En évaluant ceci sur la surface de la sphère  $v$  et en l'équivalant à  $\chi(\vec{R})$  dans (I.37), on obtient :

$$A_{lm} = \frac{4\pi e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_v} i^l y_{lm}^*(\hat{k}) j_l(kS_v)}{u_l(S_v)} \quad (I.45)$$

où  $S_v$  est le rayon de la  $v^{\text{ème}}$  sphère. Notez que maintenant, au moins en principe, nous devons inclure toutes les valeurs  $\ell$  dans la somme. Nous constaterons dans la pratique que jusqu'à  $\ell = 11$  ou  $12$  est généralement suffisant.

En résumé, la fonction APW pour l'état spécifié par le vecteur d'onde  $\vec{k}$  est donc de la forme :

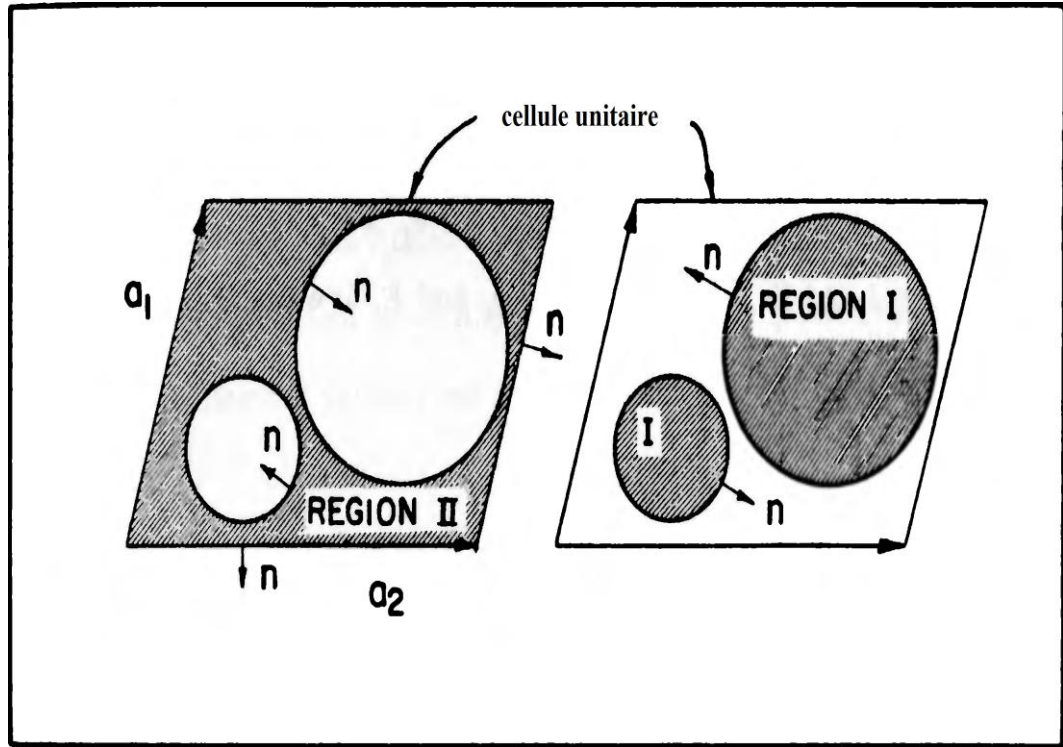
$$\chi(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad \text{à l'extérieur de la sphère } v \quad (I.46)$$

$$\chi(\vec{k}, \vec{r}) = 4\pi e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_v} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} i^l j_l(kS_v) \frac{y_{lm}^*(\hat{k}) y_{lm}(\hat{R}) u_l(R)}{u_l(S_v)} \quad \text{à l'intérieur de la sphère } v \quad (I.47)$$

Ces différentes formes sont correspondantes aux limites de la sphère, mais il y a une discontinuité sur la surface. Il convient de souligner, cependant, que la discontinuité dans se trouve dans les fonctions APW individuelles. La fonction d'onde cristalline (I.33) déterminée par des calculs variationnelles en tant que combinaison linéaire des APWs est continue sur la surface de la sphère, et donc une fonction d'onde parfaitement acceptable et bien comportée.

#### I.8.2.d. Expression variationnelle de l'énergie

Nous voulons former une combinaison linéaire d'APWs, chacune correspondant à une forme différente comme indiqué dans l'équation (I.33), les coefficients d'expansion doivent être déterminés par la méthode variationnelle. Cela nécessite une expression variationnelle pour l'énergie qui est valable pour les fonctions qui ont une discontinuité sur les surfaces sphériques. *Schlösser et Marcus* <sup>[29], [30]</sup> ont présenté des expressions variationnelles valides pour les fonctions d'onde d'essai qui sont discontinues sur une surface arbitraire dans la cellule unitaire. Nous examinerons le cas particulier où cette surface est constituée de sphères comme indiqué dans la **Figure.I.6** <sup>[29], [31]</sup>.



**Figure.I.6.** Les normales extérieures pour les régions à l'intérieur et à l'extérieur des sphères muffin-tin.

$$E \int_{I+II} \Phi^* \Phi d = \int_{I+II} \Phi^* H \Phi d + \frac{1}{2} \int_{\text{surface}} \left[ (\Phi_{II} - \Phi_I) \left( \frac{\partial}{\partial \rho} \Phi_{II}^* + \frac{\partial}{\partial \rho} \Phi_I^* \right) - (\Phi_{II} - \Phi_I)^* \left( \frac{\partial}{\partial \rho} \Phi_{II} - \frac{\partial}{\partial \rho} \Phi_I \right) \right] dS \quad (I.48)$$

$$H = -\nabla^2 + \text{muffin} - \text{tin} \quad (I.49)$$

Les intégrations de volume dans (I.48) sont sur la cellule unitaire, et dans la surface, l'intégrale  $\partial/\partial\rho$  est dans le sens de la normale extérieure pour la région I comme indiqué sur la **Figure.I.6**. La fonction variationnelle  $\Phi$  est une combinaison linéaire des APWs avec la forme (I.47) dans la région I, et de la forme (I.46) dans la région II.

Dans (I.48), ces différentes formes sont également indiquées dans l'intégrale de surface, qui s'étend sur chacune des sphères. Il est qu'il n'y a pas de contribution de la limite de cellule unitaire parce que les fonctions APWs satisfont à la condition de Bloch. Pour voir que (I.48) est l'expression variationnelle correcte, nous écrivons :

$$E = E_t + \delta E, \Phi_I = \Phi_t + \delta \Phi_I, \Phi_{II} = \Phi_t + \delta \Phi_{II} \quad (I.50)$$

$E$  est l'énergie variationnelle de l'équation (I.48) ;  $\Phi_I$  et  $\Phi_{II}$  sont les fonctions variationnelles dans la région I et II, respectivement.  $\Phi_t$  et  $E_t$  sont les solutions vraies du l'Hamiltonien.

$$H\Phi_t = E_t\Phi_t \quad (I.51)$$

Il a montré que les variations arbitraires du premier ordre de la fonction d'essai dans les régions I et II résulte  $\delta E$ , la variation de premier ordre de l'énergie, égale à zéro.

Substituant (I.50) au côté gauche de (I.48) et ne conservant que les termes du premier ordre, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \text{LSH} = E_t \int_{I+II} \Phi_t^* \Phi_t d\Omega + \delta E \int_{I+II} \Phi_t^* \Phi_t d\Omega \\ + E_t \left\{ \int_I (\delta\Phi_I^* \Phi_t + \Phi_t^* \delta\Phi_I) d\Omega + \int_{II} (\delta\Phi_{II}^* \Phi_t \right. \\ \left. + \Phi_t^* \delta\Phi_{II}) d\Omega \right\} \end{aligned} \quad (I.52)$$

De même, avec l'utilisation de (I.50), le côté droit de (I.48) devient :

$$\begin{aligned} \text{RHS} = E_t \left\{ \int_{I+II} \Phi_t^* \Phi_t d\Omega + \int_I \delta\Phi_I^* \Phi_t d\Omega + \int_{II} \delta\Phi_{II}^* \Phi_t d\Omega \right\} + \int_I \Phi_t^* H \delta\Phi_I d\Omega + \\ \int_{II} \Phi_t^* H \delta\Phi_{II} d\Omega - \\ \int_{\text{sphères}} \left\{ \Phi_t^* \frac{\partial}{\partial \rho} (\delta\Phi_{II} - \delta\Phi_I) - (\delta\Phi_{II} - \delta\Phi_I) \frac{\partial}{\partial \rho} \Phi_t^* \right\} dS \end{aligned} \quad (I.53)$$

Il n'y a pas de contribution aux intégrales de surface dans (I.53) à partir de la limite cellulaire parce que les deux  $\Phi_t$  et  $\delta\Phi_{II}$  satisfont la condition de Bloch (I.39). Chaque point sur la limite de la cellule a un point conjugué séparé par un vecteur de réseau basique, comme indiqué dans la **Figure.I.7** <sup>[29]</sup>.

Selon la condition de Bloch, la fonction d'onde à deux points conjugués diffère seulement par un facteur de phase. Par conséquent, les contributions aux intégrales de surface dans (I.53) à partir des points conjugués sur la limite de la cellule s'annulent parce que les normales extérieures sont dans des directions opposées. Considérons le premier terme impliquant l'hamiltonien dans (I.53). Parce que  $\delta\Phi_{II}$  est seulement continu sur une région finie, nous ne pouvons pas opérer  $H$  à gauche. Cependant, en écrivant :

$$\int_I \Phi_t^* H \delta\Phi_I d\Omega = \int_I \Phi_t^* (-\nabla^2 + V(r)) \delta\Phi_I d\Omega \quad (I.54)$$

Par l'utilisation du théorème de Green <sup>[32]</sup> dans la forme:

$$\int_I \Phi_t^* (-\nabla^2) \delta\Phi_I d\Omega = \int_I \delta\Phi_I (-\nabla^2) \Phi_t^* d\Omega - \int_S (\Phi_t^* \frac{\partial}{\partial \rho} \delta\Phi_I - \delta\Phi_I \frac{\partial}{\partial \rho} \Phi_t^*) dS \quad (I.55)$$

Et l'utilisation de  $V(r)$  et  $E$  pour obtenir :

$$\int_I \Phi_t^* H \delta\Phi_I d\Omega = E_t \int_I \Phi_t^* \delta\Phi_I d\Omega - \int_S (\Phi_t^* \frac{\partial}{\partial \rho} \delta\Phi_I - \delta\Phi_I \frac{\partial}{\partial \rho} \Phi_t^*) dS \quad (I.56)$$

De même, pour la région II, nous obtenons :

$$\int_{II} \Phi_t^* H \delta\Phi_{II} d\Omega = E_t \int_{II} \Phi_t^* \delta\Phi_{II} d\Omega - \int_S (\Phi_t^* \frac{\partial}{\partial \rho} \delta\Phi_{II} - \delta\Phi_{II} \frac{\partial}{\partial \rho} \Phi_t^*) dS \quad (I.57)$$

Les intégrales de surface dans (I.56) et (I.57) ont des signes opposés en raison de la convention que  $\partial/\partial\rho$  devrait avoir le sens indiqué pour la région I dans **Figure.I.5**.

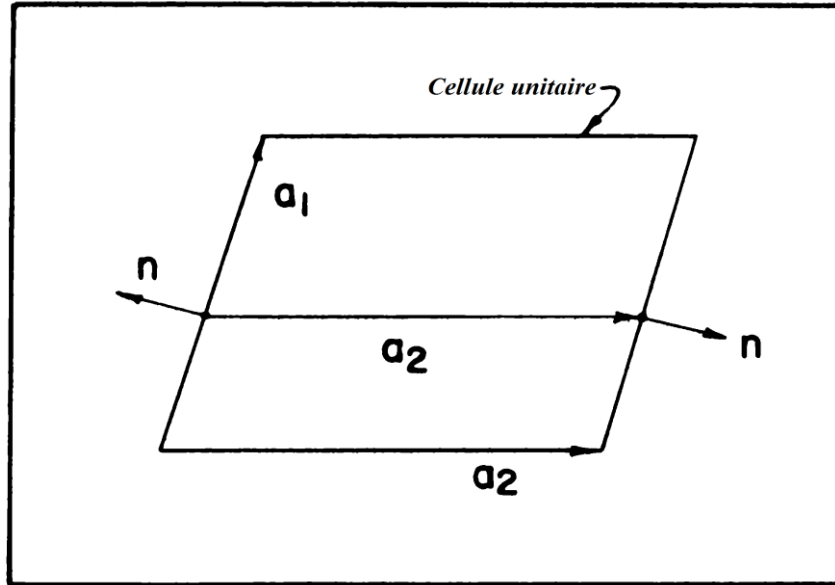
En remplaçant (I.56) et (I.57) par (I.53), nous trouvons :

$$\delta E \int_{I+II} \Phi_t^* \Phi_t d\Omega = 0 \quad (I.58)$$

Et puisque l'intégrale de normalisation est non nulle, nous avons montré que (I.48) est une expression variationnelle pour l'énergie. Bien que la preuve n'est pas examinée, il peut également être démontré <sup>[30]</sup> que (I.48) a la propriété utile que  $E$  est réel pour toute fonction d'onde d'essai. En raison des termes de surface dans (I.48), il n'est pas nécessaire que la fonction d'essai ait la même forme dans les régions I et II. Comme dans la construction des fonctions APWs, il est possible de choisir la forme la plus appropriée dans chacune des régions sans souci de continuité au-delà des frontières de la sphère. Bien sûr, comme on l'a souligné dans la discussion qui précède (I.45), à la surface des sphères, la fonction APW a la même valeur dans les deux régions. Par conséquent, la forme de (I.48) que nous allons utiliser est :

$$E \int_{I+II} \Phi^* \Phi d\Omega = \int_{I+II} \Phi^* H \Phi d\Omega - \frac{1}{2} \int_{\text{sphères}} (\Phi_{II}^* + \Phi_I^*) \left( \frac{\partial}{\partial \rho} \Phi_{II} - \frac{\partial}{\partial \rho} \Phi_I \right) dS \quad (I.59)$$

Où le terme de surface restant tient compte de la discontinuité en surface.



**Figure.1.7.** Les contributions à l'intégration de surface sur la limite de la cellule unitaire s'annulent, car les normales extérieures des points conjugués (ceux séparés par un vecteur fondamental de translation) sont dans des directions opposées.

### I.8.2.f. Éléments de la matrice APW

Nous pouvons utiliser l'expression variationnelle (I.59) pour déterminer les meilleurs paramètres d'expansion  $c_i$  dans (2-7) en minimisant l'énergie par rapport à chaque coefficient.

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots, M \quad (I.60)$$

Substituant (I.33) dans (I.59) donne :

$$\begin{aligned} E \sum_{i,j}^M c_i^* c_j \int_{I+II} (\chi^i)^* \chi^j d\Omega \\ = \sum_{i,j}^M c_i^* c_j \int_{I+II} (\chi^i)^* H \chi^j d\Omega \\ - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^M c_i^* c_j \int (\chi_{II}^i + \chi_I^i)^* \left( \frac{\partial}{\partial \rho} \chi_{II}^i - \frac{\partial}{\partial \rho} \chi_I^i \right) dS \end{aligned} \quad (I.61)$$

Où, de (I.47) :

$$\chi_I^i = \chi(\vec{k}_i, \vec{r}) \quad (I.62)$$

Dans la sphère  $v$ , de (I.46) :

$$\chi_{II}^i = e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} \quad (I.63)$$

Si l'on définit :

$$H^{ij} = \int_{I+II} (\chi^i)^* H \chi^j d\Omega \quad (I.64)$$

$$\Delta^{ij} = \int_{I+II} (\chi^i)^* \chi^j d\Omega \quad (I.65)$$

$$S^{ij} = -\frac{1}{2} \int_S (\chi_{II}^i + \chi_I^i)^* \left( \frac{\partial}{\partial \rho} \chi_{II}^j - \frac{\partial}{\partial \rho} \chi_I^j \right) dS \quad (I.66)$$

Alors (I.61) peut être :

$$\sum_{i,j}^M (H^{ij} + S^{ij} - E \Delta^{ij}) c_i^* c_j = 0 \quad (I.67)$$

Dans cette forme, la procédure de minimisation pour déterminer le  $c_i$  est la même que pour les fonctions continues.

L'élément effectif de la matrice hamiltonienne est maintenant  $H^{ij} + S^{ij}$ . Le terme de surface  $S^{ij}$  représentant la contribution à l'énergie cinétique due à la discontinuité en surface de la fonction APW. Nous citons le résultat familier de la référence [29], [33], les  $c_i$  sont donnés par des solutions de :

$$\sum_j^M (H^{ij} + S^{ij} - E \Delta^{ij}) c_j = 0 \quad (I.68)$$

Où  $i = 1, 2, \dots, M$  et  $E$  ne peuvent prendre que les valeurs pour lesquelles le déterminant séculaire est zéro :

$$DFT | H^{ij} + S^{ij} - E \Delta^{ij} | = 0 \quad (I.69)$$

Nous trouvons maintenant les expressions explicites pour les éléments de la matrice dans (I.68) et (I.69) tels que définis dans (I.64), ((I.65)et (I.66). Il est utile de considérer les termes dans les combinaisons suivantes :

$$H_I^{ij} - E \Delta_I^{ij} \quad (I.70)$$

$$H_{II}^{ij} - E \Delta_{II}^{ij} \quad (I.71)$$

$$S^{ij} \quad (I.72)$$

Dans (I.70), l'intégrale s'étend à travers chacune des régions sphériques. À l'intérieur de la sphère  $v$ , l'Hamiltonien se compose de l'opérateur d'énergie cinétique et du potentiel symétrique sphérique  $V_v(r)$ .

Ce potentiel a en fait été utilisé dans la construction de la fonction APW elle-même pour cette région; dans (I.47) la fonction  $R_l(\rho)$  est une solution de l'équation radiale de Schrödinger (I.36), donc :

$$H_I^{ij} - E \Delta_I^{ij} = (E' - E) \Delta_I^{ij} \quad (I.73)$$

Où  $E'$  est arbitraire. Afin de rendre ce terme zéro et ainsi simplifier les éléments de la matrice APW, il a été initialement proposé dans la référence [34] que l'énergie  $E'$  soit considérée comme étant la même que l'énergie caractéristique qui satisfait l'équation (I.69).

Ceci a l'inconvénient que les fonctions de l'APW dépendent maintenant implicitement de l'énergie caractéristique, et la procédure de diagonalisation qui en résulte est moins pratique à réaliser que la routine habituelle de valeur propre et de vecteur propre. Cependant, en plus de simplifier la forme des éléments de la matrice, cette approche a le mérite que dans la sphère les APWs résultantes sont des solutions exactes du potentiel muffin-tin correspondant aux états propres d'énergie cristalline.

La partie de la fonction d'onde cristalline à l'extérieur des sphères doit être trouvée variationnellement, mais pour les électrons itinérants, l'expansion d'onde plane est tout à fait appropriée pour cette région et est généralement très convergente.

C'est cet aspect de la méthode, à savoir l'aptitude de la fonction APW comme fonction de base pour représenter la fonction d'onde cristalline réelle, qui explique son succès dans une grande variété d'applications. La fonction APW s'adapte elle-même à un potentiel particulier et constitue une fonction d'essai très appropriée. La perte de simplicité dans le procédé de diagonalisation est compensée de façon adéquate par cet avantage inhérent à la méthode APW. L'intégration de volume dans (I.71) est sur cette partie de la cellule unitaire à l'extérieur des sphères. Un moyen facile d'évaluer ceci est d'étendre l'onde plane (I.63) dans toute la cellule unitaire et de soustraire la contribution qui résulte de la région à l'intérieur des sphères.

$$H_{II}^{ij} - E\Delta_{II}^{ij} = (H_{II}^{ij} - E\Delta_{II}^{ij})_{\text{cellule}} - (H_{II}^{ij} - E\Delta_{II}^{ij})_{\text{sphères}} \quad (I.74)$$

Le premier terme est simplement égal :

$$\int_{\text{cellule}} e^{-\vec{k}_i \cdot \vec{r}} (-\nabla^2 - E) e^{-\vec{k}_j \cdot \vec{r}} d\Omega = \Omega_0 (k_j^2 - E) \delta_{ij} \quad (I.75)$$

Où  $\Omega_0$  est le volume de la cellule unitaire.

Le deuxième terme dans (I.74) peut être évalué pour la sphère  $v$  et puis on somme sur toutes les sphères dans la cellule unitaire. En utilisant les coordonnées indiquées dans la **Figure.I.5** [28], [29] nous avons :

$$(H_{II}^{ij} - E\Delta_{II}^{ij})_v = (k_j^2 - E) \int_v e^{i\vec{k}_{ij} \cdot \vec{r}} d\Omega = (k_j^2 - E) e^{i\vec{k}_{ij} \cdot \vec{r}_v} \int_v e^{i\vec{k}_{ij} \cdot \vec{R}} d\Omega \quad (I.76)$$

D'où :

$$\vec{k}_{ij} = \vec{k}_j - \vec{k}_i = \vec{g}_j - \vec{g}_i \quad (I.77)$$

L'origine de  $\vec{r}_v$  est arbitraire. Pour une sphère dans la cellule unitaire, nous pouvons prendre  $\vec{r}_v = 0$ . En spécifiant l'axe z de la coordonnée sphérique  $\vec{R}$  le long de  $\vec{k}_{ij}$ , l'intégrale sur la sphère  $v$  dans (I.76) devient :

$$2\pi \int_0^{S_v} \rho^2 d\rho \int_0^\pi \sin\theta d\theta e^{ik_{ij}\rho\cos\theta} = 4\pi S_v^2 j_1(k_{ij} S_v) / k_{ij} \quad (I.78)$$

Où  $S$  est le rayon de la sphère et  $j_l(x)$  est la fonction sphérique de Bessel de l'ordre 1,

$$j_1(x) = \frac{(\sin x - x \cos x)^2}{x^2} \quad (I.79)$$

En résumé, pour les équations (I.70) et (I.71), on a :

$$(H^{ij} - E\Delta^{ij})_{I+II} = (k_j^2 - E) \left[ \Omega_0 \delta_{ij} - \frac{4\pi \sum_v S_v^2 e^{i\vec{k}_{ij} \cdot \vec{r}_v} j_1(k_{ij} S_v)}{k_{ij}} \right] \quad (I.80)$$

Le terme de surface de l'équation (I.72) est défini par (I.66). La contribution de la surface de la sphère  $v$  est prise en compte et ensuite on somme toutes les sphères dans la cellule unitaire. Dans (I.66), nous utiliserons  $\chi_I$  comme indiqué dans (I.47) et l'onde plane  $\chi_{II}$  dans sa forme étendue (I.44).

Donc :

$$\chi_{II}^i + \chi_I^i = 2\chi_{II}^i \quad (I.81)$$

$$= 8\pi e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_v} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} i^l j_l(k_i S_v) Y_{lm}^*(\hat{k}_i) Y_{lm}(\hat{\rho}) \quad (I.82)$$

Et :

$$\frac{\partial}{\partial \rho} (\chi_{II}^i - \chi_I^i) = 4\pi e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_v} \sum_{m=-l}^{+l} i^l j_l(k_j S_v) Y_{lm}^*(\hat{k}_j) Y_{lm}(\hat{\rho}) \left( \frac{k_j j_l'(k_j \rho)}{j_l(k_j S_v)} - \frac{R_l'(\rho)}{R_l(S_v)} \right) \quad (I.83)$$

Le nombre premier sur  $j_l$  dans (I.83) indique la dérivée par rapport à  $k_j(\rho)$  ;  $k_j'(\rho)$  est la dérivée de  $R_l(\rho)$  par rapport à  $\rho$ . La Substitution de (I.84) et (I.83) dans l'intégrale de surface (I.66) avec  $\rho = S_v$  et :

$$dS = S_v^2 \sin\theta d\theta d\phi = S_v^2 d\hat{\rho} \quad (I.84)$$

On obtient :

$$S_v^{ij} = -4\pi S_v^2 e^{i\vec{k}_{ij} \cdot \vec{r}_v} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\hat{k}_i \cdot \hat{k}_j) j_l(k_i S_v) j_l(k_j S_v) \left( \frac{k_j j_l'(k_j S_v)}{j_l(k_j S_v)} - \frac{R_l'(S_v)}{R_l(S_v)} \right) \quad (I.85)$$

Pour arriver à ce résultat, nous avons utilisé la condition d'orthonormalité des harmoniques sphériques, et le théorème de la référence [28], [29]:

$$\int Y_{lm}^*(\hat{\rho}) Y_{l'm'}(\hat{\rho}) d\hat{\rho} = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (I.86)$$

$$\sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}^*(\hat{k}_i) Y_{lm}(\hat{k}_j) = \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\hat{k}_i \cdot \hat{k}_j) \quad (I.87)$$

Où les  $P_l$  sont des polynômes de Legendre. Il y a une contribution de la forme (I.85) de chacune des sphères dans la cellule unitaire. Avec le résultat de (I.81), nous avons pour la matrice APW des éléments.

$$M^{ij} = H^{ij} + S^{ij} - E\Delta^{ij} \quad (I.88)$$

$$M^{ij} = \Omega_0(k_j^2 - E)\delta_{ij} - 4\pi \sum_{\nu} S_{\nu}^2 e^{i\vec{k}_{ij} \cdot \vec{r}_{\nu}} G_{\nu}^{ij} \quad (I.89)$$

Donc :

$$G_{\nu}^{ij} = (k_j^2 - E)j_l(k_{ij} S_{\nu})/k_{ij} - \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)P_l(k_i \cdot k_j)j_l(k_i \cdot S_{\nu})j_l(k_j \cdot S_{\nu}) \left( \frac{R'_l(S_{\nu})}{R_l(S_{\nu})} - \frac{k_j j'_l(k_j S_{\nu})}{j_l(k_j S_{\nu})} \right) \quad (I.90)$$

Il existe une forme alternative de  $G_{\nu}^{ij}$  qui est généralement utilisée dans les calculs. Elle suit immédiatement la forme de :

$$(k_j^2 - \vec{k}_i \cdot \vec{k}_j) \frac{j_l(k_{ij} S_{\nu})}{k_j k_{ij}} = - \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)P_l(\hat{k}_i \cdot \hat{k}_j) j_l(k_i S_{\nu}) j'_l(k_j S_{\nu}) \quad (I.91)$$

Dans la **Figure. 1.7** nous avons indiqué la relation entre  $\vec{k}_{ij}$ ,  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_j$ , nous remplaçons ces variables par la notation plus familière habituellement associée aux côtés et aux angles d'un triangle.

$$-\cos B j_l(aS) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)P_l(\cos A) j_l(bS) j'_l(cS) \quad (I.92)$$

Puisque :

$$ac \cos B = \vec{k}_{ij} \cdot \vec{k}_j = (\vec{k}_j - \vec{k}_i) \cdot \vec{k}_j = k_j^2 - \vec{k}_i \cdot \vec{k}_j \quad (I.93)$$

La preuve de (I.91) suit immédiatement de l'expansion suivante <sup>[35]</sup>:

$$\frac{\sin aS}{aS} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)P_l(\cos A) j_l(bS) j_l(cS) \quad (I.94)$$

La différenciation du côté droit par rapport à  $cS_{\nu}$  donne évidemment le résultat dans (I.92). Que le côté gauche soit également d'accord avec :

$$a = \sqrt{b^2 + c^2 - 2bccosA} \quad (I.95)$$

Et :

$$\frac{\partial}{\partial c} = \left( \frac{c - b \cos A}{a} \right) \frac{\partial}{\partial a} = \cos B \frac{\partial}{\partial a} \quad (I.96)$$

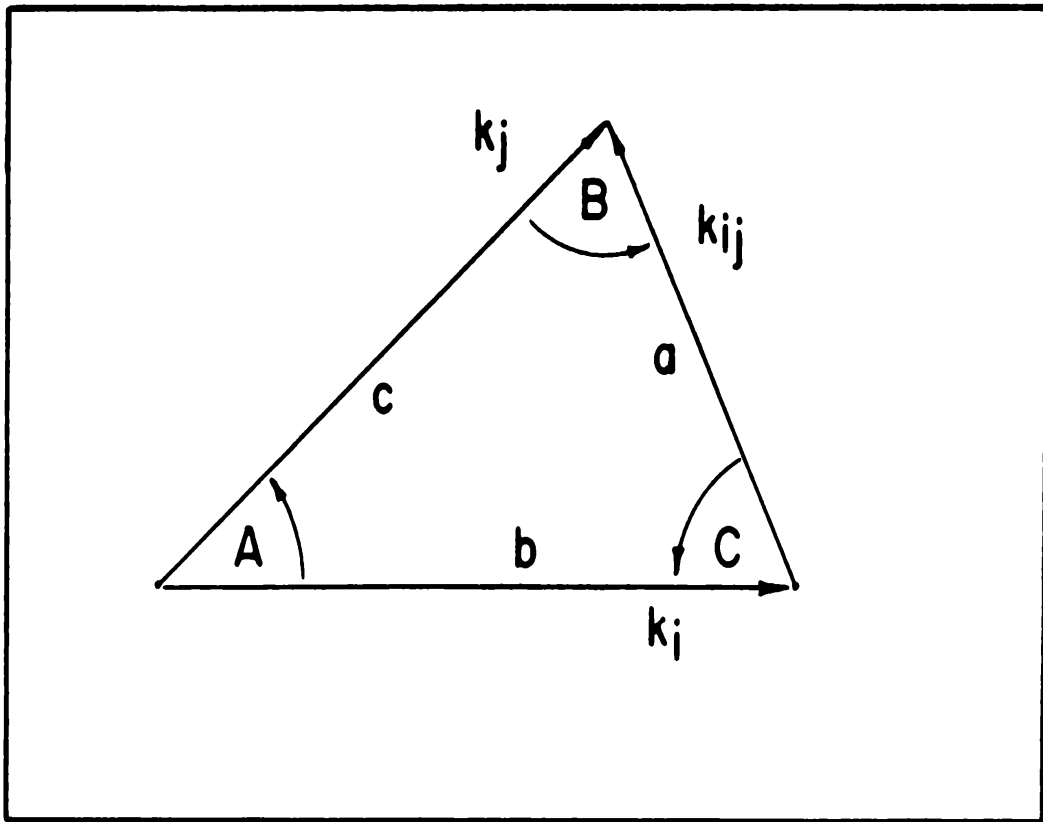
Par conséquent :

$$\frac{\partial}{\partial(cS)} \frac{\sin a S}{aS} = \frac{\cos B}{S} \frac{\partial}{\partial a} \frac{\sin a S}{aS} = -\cos B j_l(aS) \quad (I.97)$$

Et (I.91) est vérifiée, la substitution dans (I.90) donne :

$$G_v^{ij} = (\vec{k}_i \cdot \vec{k}_j - E) j_l(k_{ij} S_v) / k_{ij} - \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(k_i k_j) j_l(k_i S_v) j_l(k_j S_v) R_l'(S_v) / (R_l(S_v)) \quad (I.98)$$

Qui, avec (I.91), est la forme plus familière des éléments de matrice APW proposés à l'origine par Slater <sup>[28], [34]</sup>:



**Figure.I.8.** La relation entre les vecteurs  $\vec{k}_i$ ,  $\vec{k}_j$  et  $\vec{k}_{ij}$  avec la notation standard pour les côtés et les angles d'un triangle.

### I.8.2.g. Limites de la méthode APW

Dans l'équation (I.36) l'énergie  $E'$  peut prendre n'importe quelle valeur. Une façon de résoudre ce problème consiste à fixer l'énergie  $E_l$  et à balayer  $K$  pour trouver une solution,

c'est-à-dire à trouver une bande à la fois, au lieu de diagonaliser une matrice pour trouver toutes les bandes à une valeur  $K$  donnée. Si  $E_l$  était maintenu fixe, utilisé uniquement comme paramètre lors de la construction de la base, l'Hamiltonien pourrait être établi en termes de cette base. Cela conduirait à une équation séculaire standard pour les énergies de bande où, pour un point  $K$  donné dans la zone de Brillouin (BZ), un ensemble d'énergies de bande  $E_l$  est déterminé. Malheureusement, il s'avère que la base APW n'offre pas suffisamment de liberté variationnelle si  $E$  est maintenu fixe. Une description précise ne peut être obtenue que si les énergies sont fixées aux énergies de bande correspondantes  $E(K,l)$ . Dans ce cas, la matrice hamiltonienne  $H$  dépend non seulement de  $K$ ,  $H(K)$ , mais aussi de  $E(K,l)$  et  $H(E(K,l))$ , et cette dernière ne peut plus être déterminée par une simple diagonalisation. Puisque  $u(R)$  dépend alors des énergies de bande, la résolution de l'équation séculaire devient un problème non linéaire, beaucoup plus exigeant en termes de calcul qu'un problème séculaire. Ainsi, dans la formulation de la méthode par Slater,  $E$  intervient comme paramètre variationnel non linéaire supplémentaire, faisant varier la forme des fonctions  $u(R)$  jusqu'à trouver la forme optimale pour les énergies de bande  $E(K,V)$  recherchées. La méthode APW présente plusieurs autres limitations. L'une d'elles est assez évidente : lorsque  $u(R)$  devient nul à la surface de la sphère muffin-tin, la fonction radiale et l'onde plane se découplent, ce que l'on appelle le problème de l'asymptote <sup>[28]</sup>.

### I.8.3. Les fonctions de base du LAPW

Pour éviter les problèmes liés à la méthode APW résultant de la dépendance énergétique de l'Hamiltonien, des méthodes linéarisées ont été inventées par Andersen, Koelling et Arbman au milieu des années 1970. Sur la base d'une idée proposée par Marcus, les fonctions de base  $u_l(R)$  dans les moules à muffins ont été complétées par leurs dérivées énergétiques  $\dot{u}_l(R)$ , mais  $u_l(R)$  et  $\dot{u}_l(R)$ , sont désormais évaluées à une énergie fixe  $E_l$ . La dépendance énergétique initiale de la fonction de base radiale est ainsi remplacée par la série de Taylor :

$$u_l(E) = u_l(E_l) + (E - E_l)\dot{u}_l(E_l) + \dots \quad (I.99)$$

terminée après le terme linéaire. De cette façon, les fonctions d'onde sont affectées par une erreur quadratique dans l'écart de la valeur propre  $E$  par rapport au paramètre énergétique  $E_l$  ; l'erreur sur les valeurs propres n'entre qu'au quatrième ordre. Avec cette extension, la forme explicite des fonctions de base est donc :

$$\chi(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{lm} [A_{lm} u_l(R) + B_{lm} \dot{u}_l(R)] Y_{lm}(R) \quad \text{à l'intérieur de la sphère } v \quad (I.100)$$

Les coefficients a et b sont déterminées pour assurer la continuité de la valeur et de la dérivée des fonctions de base à travers la frontière de la boîte à muffins. (Une description détaillée de ces coefficients sera donnée à la référence [28].

De ce fait, les intégrales de surface, rencontrées dans la méthode APW, disparaissent également. De cette manière, la dépendance énergétique de l'Hamiltonien est supprimée, simplifiant le problème aux valeurs propres de l'équation (I.67) en un problème standard d'algèbre linéaire. Au lieu de travailler avec  $u_l(R)$  et  $\dot{u}_l(R)$ , plusieurs implémentations LAPW travaillant uniquement avec  $u_l(R)$  mais pour deux paramètres d'énergie différents,  $E_l$  et  $E'_l$ . Comme nous le verrons ci-dessous :

Si  $\hat{H}_{sph}^v$  désigne l'hamiltonien sphérique,  $\dot{u}$  peut être déterminé à partir de la dérivée énergétique de cette équation à :

$$\hat{H}_{sph}^v \dot{u}_l^v = E_l \dot{u}_l^v + u_l^v \quad (I.101)$$

La normalisation des fonctions radiales est généralement choisie comme ceci :

$$\int_0^{r^v} R^2 u_l^v{}^2 dR = 1 \quad (I.102)$$

et les dérivées des énergies  $\dot{u}_l^v$ , sont orthogonales aux fonctions radiales :

$$\int_0^{r^v} R^2 u_l^v \dot{u}_l^v dR = 0 \quad (I.103)$$

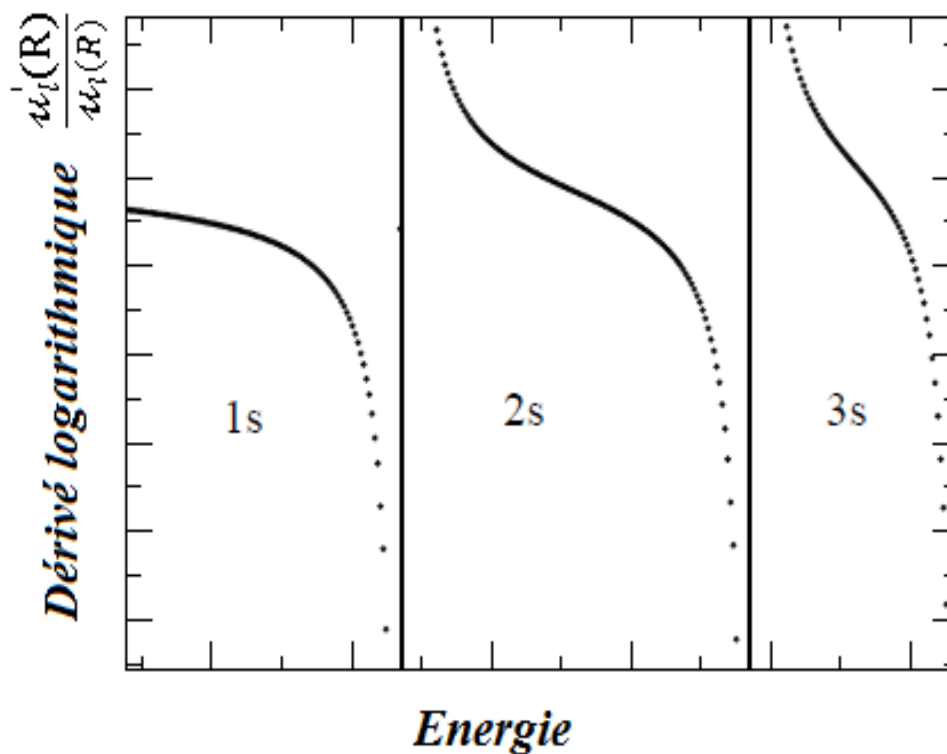
Il s'agit d'une relation qui simplifiera le calcul des éléments de la matrice de Hamilton.

Stimulé par l'idée de l'ensemble de base de LAPW, on peut se demander s'il est possible d'améliorer l'ensemble de base en faisant correspondre non seulement la première dérivée de manière continue, mais aussi les dérivées supérieures, en travaillant avec des dérivées d'énergie supérieure de  $u_l$ . Cette approche a d'ailleurs été suivie par Takeda et Kübler [36], [37] en utilisant  $n$  paramètres d'énergie pour faire correspondre la fonction d'onde de manière continue jusqu'à la dérivée  $(n-1)$ . Cependant, il s'est avéré que ces fonctions d'onde sont variationnellement très rigides et que la convergence des résultats par rapport au nombre de fonctions de base est plutôt lente. Cela peut être compris en appliquant cette procédure à l'extrême, où la fonction d'onde fait correspondre toutes les dérivées. On sait alors que  $u_l$  doit être respectivement la fonction de Bessel  $j_l$  ou l'onde plane. Nous avons déjà soutenu précédemment que cela nécessite un nombre infini d'ondes pour décrire la fonction à la singularité  $1/R$ . Ainsi, l'un des grands mérites de l'ensemble de base de LAPW est qu'il est

linéaire mais presque aussi efficace que la méthode APW. La vitesse de convergence par rapport au nombre de fonctions de base peut même être améliorée par l'introduction d'orbitales locales dépassent le cadre de ce chapitre.

Les énergies  $E_l$  sont choisies pour minimiser les erreurs de linéarisation, c'est-à-dire au centre de gravité des bandes de type  $l$ . Il convient de noter ici que le choix du paramètre d'énergie détermine également, dans un certain sens, la structure nodale de la fonction d'onde.

Une fonction de base, où le paramètre d'énergie  $l = 1$  est choisi pour décrire une fonction d'onde de type  $2s$  dans un certain muffin-tin, ne conviendra pas pour décrire un état  $3s$  ou  $1s$  [37].



**Figure.I.9.** Schéma du dérivé logarithmique  $\frac{u_l'(R)}{u_l(R)}$  pour  $l=0$  en fonction de l'énergie. Les asymptotes indiquent où les nœuds de la fonction d'onde passent par le rayon muffin-tin. Elles séparent les branches étiquetées  $1s$ ,  $2s$  et  $3s$ .

Le paramètre d'énergie est alors dit dans la branche  $2s$  (**Figure.I.9**). La flexibilité de la fonction de base dépend bien sûr aussi de la taille du rayon du muffin-tin  $R$ , de sorte qu'avec le choix d'un  $R$  plus petit, dans certains cas, deux branches peuvent être contraintes de se « réduire » à une seule branche [37]. D'un autre côté, une flexibilité plus petite permet de séparer les états de cœur des états de valence dans un calcul. Ainsi, dans un calcul classique, seuls les états de valence élevés sont calculés (par exemple,  $3s$ ,  $3p$ ,  $3d$ ), tandis que les états très

localisés (par exemple,  $2s$ ,  $2p$ ) sont exclus du calcul. Ces états sont ensuite traités dans un calcul distinct, de type atomique, utilisant  $l = 0$  du potentiel muffin-tin. Enfin, nous aborderons la question de la valeur de  $l$  dans un calcul réaliste. Puisque les coefficients  $a$  et  $b$  de l'équation (I.100) doivent assurer la continuité à travers la limite muffin-tin, la coupure d'onde plane,  $G_{max}$  et la coupure  $l$ ,  $l_{max}$ , sont normalement choisies pour correspondre. Un plan de vecteur d'onde  $G_{max}$  (donné en unités atomiques inverses) possède  $G_{max}/\pi$  nœuds par unité atomique. Une harmonique sphérique avec  $l = l_{max}$  possède  $2l_{max}$  nœuds le long d'un grand cercle sur la sphère muffin-tin, c'est-à-dire qu'il y a  $(l_{max}/\pi R)$  nœuds par unité atomique. Par conséquent, un choix raisonnable des valeurs limites est  $l_{max} = RG_{max}$  ; généralement,  $l_{max}=8$  est choisi.

#### I.8.4. Le concept de la méthode FP-LAPW

La méthode LAPW à potentiel total (FP-LAPW) <sup>[38],[39]</sup> combine le choix de l'ensemble de base LAPW avec le traitement du potentiel total et de la densité de charge sans approximation dans les deux régions interstitielle et à l'intérieur de la sphère muffins. Cette généralisation est obtenue en gardant le potentiel interstitiel constant  $V_{inter}^0$  et l'approximation sphérique  $V_{MT}^0$  grâce à l'inclusion d'un terme dit interstitiels déformés  $\sum_G V_1^k e^{ikr}$  et des termes non sphériques à l'intérieur des sphères :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_{inter}^k e^{ikr} & \text{région interstitielle} \\ \sum_l V_{MT}^l(R) Y_l(\hat{R}) & \text{région muffin-tin} \end{cases} \quad (I.104)$$

Cette méthode est devenue possible grâce au développement d'une technique permettant d'obtenir le potentiel de Coulomb pour une densité de charge périodique générale sans approximation de forme et avec l'inclusion des éléments de la matrice hamiltonienne grâce aux termes interstitiels déformés et non sphériques du potentiel. La densité de charge  $\eta(r)$  est représentée de manière analogue à l'équation (I.104), en remplaçant simplement  $V$  par  $\eta$ . La résolution de l'équation de Poisson pour un potentiel périodique de forme arbitraire est détaillée dans la référence <sup>[37]</sup>.

$$\eta(r) = \begin{cases} \sum_K \eta_K e^{iKr} & \text{région interstitielle} \\ \sum_{lm} \eta_{lm}(R) Y_{lm}(\hat{R}) & \text{région muffin-tin} \end{cases} \quad (I.105)$$

### I.8.5. Le code Wien2k

Wien est un code de calcul ab-initio, il a été conçu par Blaha, Schwarz et leur équipe [40]. C'est une série de programmes intégrant la méthode FP-LAPW, il permet de résoudre des problèmes complexes liés à la structure électronique, aux propriétés magnétiques et aux interactions électron-phonon [41], [42], [43].

On compte différentes versions du code Wien dont le Wien97 [44], [45], [46], qui a par la suite été développé pour donner naissance au Wien2k. L'organigramme de celui ci est représenté schématiquement dans la **Figure I.10** [44], [46].

Le code Wien regroupe plusieurs programmes autonomes, connectés entre eux par le C-SHELL SCRIPT. On peut les exécuter en employant soit une structure séquentielle ou parallèle. Le processus de calcul se réalise en trois phases : l'initialisation, calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent) et finalement l'étape de détermination des propriétés.

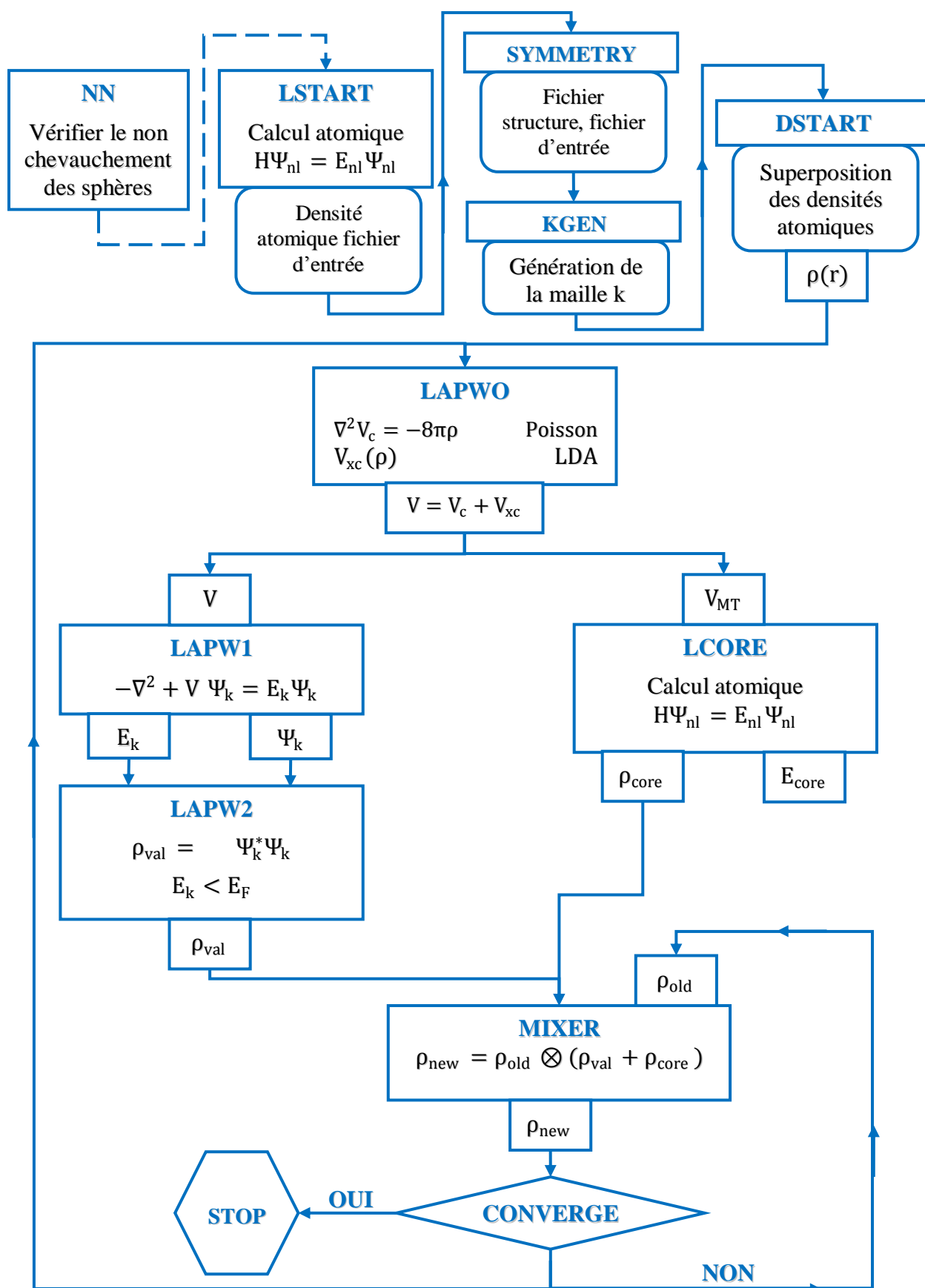


Figure I. 10. Diagramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K)

### I.8.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présentés un aperçu fondamental sur la méthode théorique utilisée, nous avons employés une méthode de type ab-initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour décrire le comportement des systèmes atomiques ou moléculaires. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel totale a été détaillée pour résoudre les équations de Kohn et Sham. Finalement, le code de calcul Wien2k utilisé dans cette contribution a été également décrit.

## Références Bibliographiques

- [1] Dirac, Proc. Roy. Londres, **123**, 714 (1929).
- [2] A. Zunger, A. J. Freeman, Phys. Rev. B, **16**, 2901 (1977).
- [3] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. **87**, 457 (1927).
- [4] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos.Soc.**24**, 89 (1928).
- [5] V. Fock, Z. Phys. **61**, 126 (1930) ;ibid **62**, 795 (1930).
- [6] L. H. Thomas. Proc. Camb. Philos. Soc. **23**, 542 (1927).
- [7] E. Fermi, Z. Phys. **48**, 73 (1928).
- [8] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc (London) **123**, 714, (1929).
- [9] R. B. Woodward, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **87**, 395, (1965)
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B,**136**, 864 (1964).
- [11] W. Kohn L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [12] Paul Ziesche, Stefan Kurth, John P, Computational Materials Science, 122–127, (1998).
- [13] Timothy J. Giese and Darrin M. York, Journal of Chemical Physics **133**, 244107 (2010).
- [14] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [15] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [16] John P. Perdew, Kieron Burke, physical review letters, volume 77, (1996).
- [17] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C.Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [18] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [19] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **33**, 8800 (1986).
- [20] J. P. Perdew in ‘*Electronic Structure of Solids*’, Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [21] F. Bloch, Z. Phys. **52**, 555(1928).
- [22] J. C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [23] C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
- [24] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [25] J. Korryng, Physica **13**, 392 (1947).
- [26] F. S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. **124**, 1786 (1961).
- [27] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [28] Powell, J. L. and Craseman, B. Quantum Mechanics. Addison- Wesley, Reading, Mass. (1961).
- [29] Loucks, T. L. Phys. Rev, **139**, A1333 (1965).
- [30] Schlosser, H. and Marcus, P. M. Phys. Rev, **131**, 2529 (1963).

- [31] Leigh, R. S. Proc. Phys. Soc (London), **A69**, 388,(1956).
- [32] Hildebrand, F. B, Advanced Calculus for Engineers. Prentice- Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1949).
- [33] Pauling, L. and Wilson, E. B, McGraw-Hill, New York (1935).
- [34] Slater, J. C, Phys. Rev. , J **5**, 846 (1937).
- [35] Abramowitz, M. and Stegun, I. A., Handbook of Mathematical Functions. Applied Mathematics Series, National Bureau of Standards, Washington, D. C **55** (1965).
- [36] S. Goedecker, Phys. Rev. B **47**, 9881(1993).
- [37] S.Blugel, G.Bihlmayer, Computational Nanoscience, Vol. 31, ISBN 3-00-017350-1, pp. 85-129, (2006).
- [38] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, O\_molecule, Phys. Rev. B **24**, 864 (1981).
- [39] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **42**, 662 (1979).
- [40] P. Blaha, K. Schwarz, R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University, (1990).
- [41] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, Phys. Rev. B, **42**, 2051 (1990).
- [42] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, Am. Mineralogist, **81**, 545 (1996).
- [43] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett., **74**, 1387 (1995).
- [44] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlägl, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett., **81**, 1038 (1998).
- [45] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. Lett., **75**, 3545 (1995).
- [46] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek, J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).

# Chapitre II

*Généralités sur les alliages Heusler*

## II .1. Introduction

En raison de leurs nombreuses applications, les matériaux magnétiques continuent de jouer un rôle croissant à l'échelle mondiale dans la société technologique moderne. Parmi les matériaux magnétiques, on peut citer : les métaux de transition <sup>[1]</sup> fréquemment employés dans le secteur industriel tels que le Fer, le Nickel et le Cobalt, les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), les pérovskites ainsi que les composés Heusler...etc.

La première section de ce chapitre est consacrée au phénomène du magnétisme. Nous commençons par la classification des différents types des matériaux magnétiques à l'échelle macroscopique, ceci est basé sur l'existence d'un ordre magnétique au sein d'un matériau et sa dépendance par rapport à la température. Ensuite, nous illustrons à l'échelle microscopique les différents mécanismes des interactions d'échange, qui permettent de mieux comprendre l'origine des variétés des matériaux magnétiques suivant leurs interactions entre les moments magnétiques élémentaires.

Dans la deuxième section, nous présentons quelques propriétés des alliages Heusler, tels que ces différentes structures cristallines, ces propriétés électroniques et magnétiques, ainsi que leurs applications.

## II.2. Généralités sur le phénomène du magnétisme

### II.2.1. L'origine du magnétisme

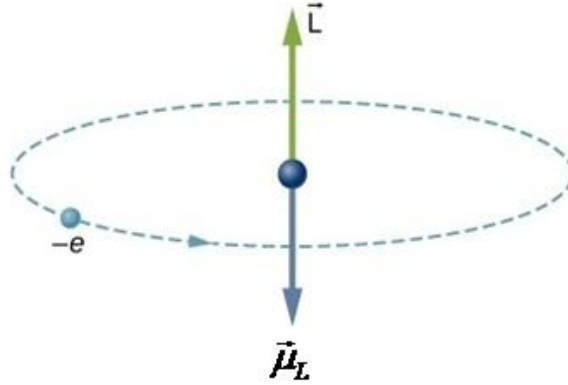
Le phénomène du magnétisme est directement associé à l'étude des charges en mouvement. Il est connu que le mouvement des charges crée localement une induction magnétique.

Dans un atome, les électrons en rotation autour du noyau génèrent un moment magnétique orbital cinétique <sup>[1]</sup>. La rotation gyroscopique de l'électron autour de son propre axe produit un moment ce qu'on nomme le moment magnétique de spin. Par conséquent, le moment magnétique d'un atome résulte de l'association de ses moments magnétiques orbitaux et de spin <sup>[1]</sup>.

La **Figure II.1** représente un électron ( $e^-$ ) qui orbite autour du noyau à une vitesse linéaire  $\vec{v}$  sur une trajectoire circulaire de rayon  $r$ . Ce mouvement est associé à un moment cinétique orbital  $\vec{L}$  donné par:

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge m_e \vec{v} \quad (\text{II.1})$$

Où  $\vec{v}$  : la vitesse de rotation de l'e-.



**Figure II.1** : Moment cinétique orbital  $\vec{L}$  associé d'un électron sur son orbite.

On peut ressembler le mouvement circulaire de l'e<sup>-</sup> par une boucle de courant dont le moment magnétique est déterminé par [2]:

$$\vec{\mu}_L = i \cdot S \quad (\text{II.2})$$

S : surface délimitée par la trajectoire de l'e<sup>-</sup>,  $S = \pi \cdot r^2$

i : intensité du courant, elle est déterminée de la manière suivante :

$$i = \frac{dq}{dt} = \frac{-e}{T} \quad (\text{II.3})$$

Avec :

$$T = \frac{2\pi r}{v} \quad (\text{II.4})$$

On obtient donc :

$$i = -\frac{ev}{2\pi r} \quad (\text{II.5})$$

Soit :

$$i \cdot S = -\frac{ev}{2\pi r} \cdot \pi r^2 \quad (\text{II.6})$$

Donc :

$$i = -\frac{1}{2} evr \quad (\text{II.7})$$

T : période temporelle du mouvement de l'e<sup>-</sup> autour du noyau.

On tenant compte des conventions sur le signe (et le sens) de  $\vec{\mu}_L$ , on peut écrire :

$$\vec{\mu}_L = \frac{1}{2} q \vec{r} \wedge \vec{v} \quad (\text{II.8})$$

Donc :

$$\vec{\mu}_L = -\frac{e}{2} \vec{r} \wedge \vec{v} \quad (\text{II.9})$$

En plus, on a :

$$\vec{L} = m_e (\vec{r} \wedge \vec{v}) \quad (\text{II.10})$$

On obtient :

$$\vec{r} \wedge \vec{v} = \frac{\vec{L}}{m_e} \quad (\text{II.11})$$

D'où :

$$\vec{\mu}_L = -\frac{e}{2m} \vec{L} \quad (\text{II.12})$$

De cette façon, on peut établir un lien entre  $\vec{\mu}_L$  et  $\vec{L}$  :

$$\vec{\mu}_L = \gamma \vec{L} \quad (\text{II.13})$$

Où :  $\gamma = -\frac{e}{2m}$  est le rapport gyromagnétique.

On notera que  $\vec{\mu}_L$  et  $\vec{L}$  sont de directions opposées.

Dans le cas de l'atome de Bohr, où :  $L = n\hbar$  (II.15)

On arrive donc à :

$$\mu_L = \gamma n\hbar \quad (\text{II.16})$$

$$\mu_L = n \left( \frac{e\hbar}{2m} \right) \quad (\text{II.17})$$

On donc :  $\mu_L = -n\mu_B$  (II.18)

La relation  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$  est une quantité fondamentale du moment magnétique (élémentaire) dit "*magnéton de Bohr*".

Le spin d'un électron, qui est une propriété quantique, est lié à un moment magnétique intrinsèque appelé : de spin, il est d'origine quantique. Observé par Stern et Gerlach en 1922 <sup>[3]</sup>, Le spin de l'électron produit un moment magnétique  $\vec{\mu}_s$  par sa rotation sur lui-même.

$$\vec{\mu}_s = \gamma_s \vec{S} \quad (\text{II.19})$$

Avec :  $\vec{\mu}_s = -g_s \frac{e}{2m} \vec{S}$  (II.20)

$g_s$  : est un nombre dépend de la particule étudiée appelé : facteur gyromagnétique de Landé,  $g_s=2$  dans le cas d'un électron.

$m_e = 9,11 \cdot 10^{-31}$  kg: est la masse de l'électron.

$e = 1,619 \cdot 10^{-19}$  C : la valeur absolue de la charge de l'électron.

$\vec{S}$  : Spin de l'électron.

La combinaison entre  $\vec{\mu}_L$  et  $\vec{\mu}_s$  donne le moment magnétique atomique total.

L'induction magnétique  $\vec{B}$  est un phénomène qui décrit comment un matériau réagit lorsqu'il est exposé à un champ magnétique externe  $\vec{H}$ , elle est donnée par :

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (\text{II.21})$$

Et :

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (\text{II.22})$$

$\vec{B}$  : Induction magnétique (*Tesla*).

$\mu_0$  : Perméabilité magnétique du vide ( $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{H/m}$ ).

$\vec{H}$  : Champ magnétique extérieur (*A/m*).

$\vec{M}$  : Aimantation magnétique (*A/m*).

La réponse d'un matériau à un champ magnétique extérieur  $\vec{H}$  se traduit par la susceptibilité magnétique  $\chi$ , la relation entre l'aimantation  $\vec{M}$  et le champ  $\vec{H}$  est donnée par:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (\text{II.23})$$

D'où :

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \left( 1 + \frac{\vec{M}}{\vec{H}} \right) \quad (\text{II.24})$$

Donc :

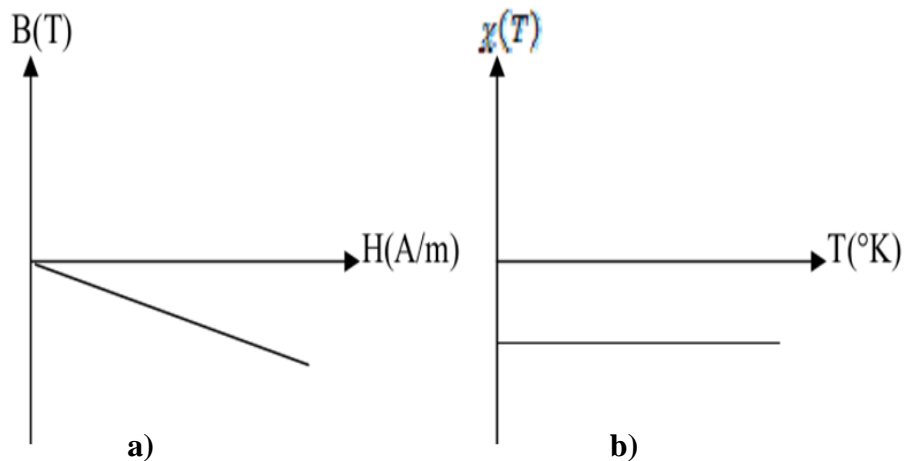
$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} (1 + \chi) \quad (\text{II.25})$$

### II.2.2. Classification des matériaux magnétiques

La classification des matériaux magnétiques repose principalement sur leur comportement dans un champ magnétique externe. On peut trouver <sup>[4], [5]</sup>: les matériaux diamagnétiques, paramagnétiques, ferromagnétiques anti-ferromagnétiques et ferrimagnétiques.

#### II.2.2.a. Matériaux diamagnétiques

Les substances diamagnétiques ne contiennent que les atomes non magnétiques, leur aimantation induite sous l'effet d'un champ magnétique extérieur est très faible et négative (habituellement de l'ordre de  $10^{-5}$  à  $-10^{-6}$ ) comme le montre la **Figure.II.2.a**. Elle est pratiquement indépendante de la température (**Figure.II.2.b**) <sup>[4], [5]</sup>. Le diamagnétisme peut être observé aussi dans les gaz rares et dans certains composés qui possèdent des couches électroniques complètes.

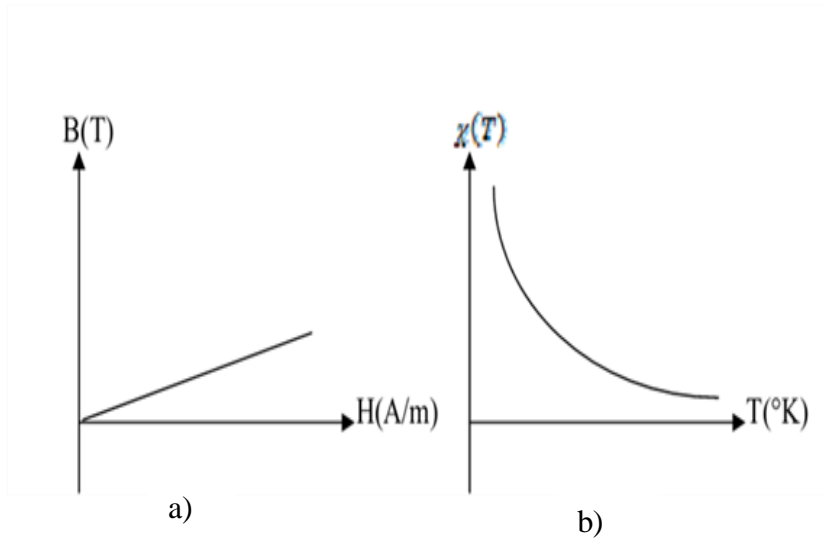


**Figure II.2.** Comportement d'un matériau diamagnétique.

(a) : Variation de l'induction magnétique en fonction du champ magnétique extérieur, (b) : Variation thermique de la susceptibilité magnétique.

### II.2.2.b. Matériaux paramagnétiques.

Les matériaux paramagnétiques illustrent une réponse temporaire au champ magnétique extérieur, où les dipôles s'alignent partiellement avant de se désorganiser une fois le champ retiré. Se manifeste par une susceptibilité positive mais faible, elle est inversement proportionnelle à la température (**Figure.II.3.b**) [4], [5]. Les matériaux tels que l'aluminium, le platine et certains oxydes de métaux de transition illustrent particulièrement ce type de comportement magnétique. Le magnétisme paramagnétique joue également un rôle crucial dans diverses applications technologiques et scientifiques, notamment dans les techniques d'imagerie par résonance magnétique (IRM), qui s'appuient sur les propriétés magnétiques des tissus biologiques.



**Figure II.3.** Evolution pour un matériau paramagnétique.

(a) : Variation de l'induction magnétique en fonction du champ magnétique appliqué.

(b) : Variation thermique de la susceptibilité magnétique.

### II.2.2.c. Matériaux ferromagnétiques

Les substances ferromagnétiques comme le Fe, Ni, Co... sont définies par leur capacité à générer un champ magnétique intense en réponse à un champ externe, ce qui leur permet de conserver une magnétisation même après l'élimination du champ externe. Ce phénomène résulte de l'alignement parallèle des moments magnétiques des atomes au sein de ces matériaux. Celui-ci peut être modélisé par l'interaction d'échange, une interaction quantique qui favorise l'équilibre de spin au sein de groupes d'atomes. Ces interactions dépendent de la mécanique quantique, plus précisément de l'énergie d'interaction entre les spins des électrons voisins.

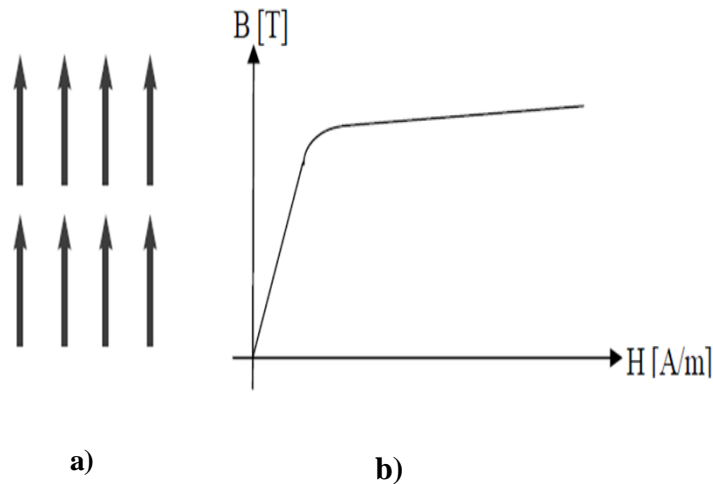
La susceptibilité magnétique  $\chi$  suit la loi de Curie-Weiss au-dessus de la température de Curie ( $T_c$ ):

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (\text{II.26})$$

$C$  : Constante de Curie.

L'importance des matériaux ferromagnétiques dans diverses applications industrielles et technologiques ne peut être sous-estimée. En particulier, les technologies reliant l'électromagnétisme à l'info-électronique exploitent ces propriétés pour développer des

dispositifs de plus en plus performants et compacts. En outre, les alliages ferromagnétiques spécialisés, par exemple ceux dopés avec des éléments comme le gallium ou le germanium, ouvrent la voie à des propriétés magnétiques améliorées et à des applications innovantes, incluant des capteurs magnétiques miniature.



**Figure. II.4.** (a) : Arrangement des moments magnétiques dans un matériau ferromagnétique.  
(b) : L'induction en fonction du champ magnétique appliqué.

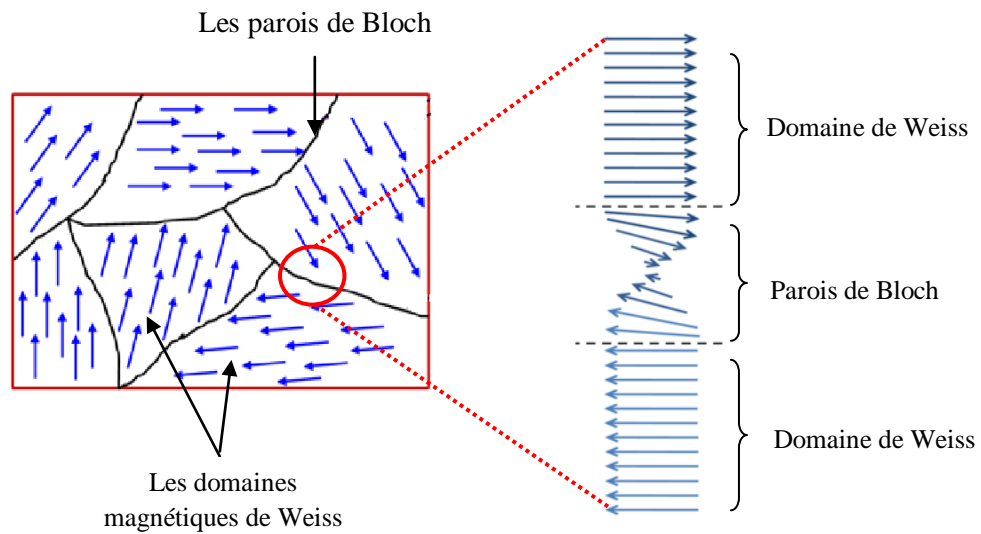
### II.2.2.c.1. Domaines magnétiques de Weiss

La théorie de Weiss, formulée par le physicien français Pierre Weiss au début du 20<sup>ème</sup> siècle, a joué un rôle essentiel dans la compréhension des phénomènes magnétiques, en particulier ceux observés dans les matériaux ferromagnétiques.

Le phénomène de l'aimantation des matériaux ferromagnétiques a été expliqué par le concept des domaines magnétiques élémentaires de forte aimantation, appelés **domaines de Weiss**.

Ils représentent des régions spécifiques au sein des matériaux ferromagnétiques où les moments magnétiques des atomes sont orientés de manière homogène [4], [5]. Ces domaines peuvent s'aligner sous l'effet d'un champ magnétique externe. Ce phénomène repose sur l'interaction entre les moments magnétiques individuels, favorisée par des forces d'échange quantiques, qui tendent à aligner ces moments pour minimiser l'énergie du système.

Les domaines de Weiss sont séparés par des barrières dont l'épaisseur est largement inférieure à celle des domaines, ces derniers étant appelés *parois de Bloch*, comme le montre la **Figure II.5**.



**Figure. II.5.** Domaines magnétiques de Weiss et les parois de Bloch.

### II.2.2.c.2. Cycle d'hystérésis

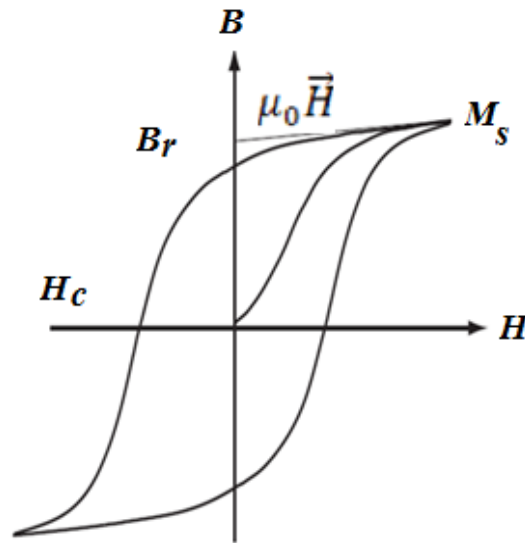
Le cycle d'hystérésis, appelé aussi la courbe de première aimantation d'un matériau ferromagnétique. C'est un phénomène non linéaire irréversible qui relie l'aimantation  $\vec{M}$  et le champ magnétique extérieur  $\vec{H}$ .

L'aimantation se fait suivant deux étapes :

- Les parois de Bloch se déplacent pour donner l'hystérésis.
- Changement de direction des moments magnétiques d'un domaine.

Quand un matériau ferromagnétique est soumis à un champ magnétique croissant, il atteindra un certain seuil de saturation  $\vec{M}_s$ , au-delà duquel tous les domaines sont alignés. Toutefois, le retrait du champ ne ramène pas immédiatement l'aimantation à zéro ; une certaine rémanence persiste  $\vec{M}_r$ , illustrant la conservation de l'organisation des domaines, comme illustrer dans la **Figure. II.6** <sup>[4-7]</sup>.

Ce comportement est crucial pour de nombreuses applications technologiques allant des mémoires magnétiques à la conception de moteurs électriques. En somme, les propriétés des domaines magnétiques sont essentielles non seulement pour comprendre le magnétisme des matériaux, mais aussi pour le développement de dispositifs innovants exploitant ces propriétés intrinsèques.



**Figure. II.6.** Cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique.

#### II.2.2.d. Matériaux antiferromagnétiques

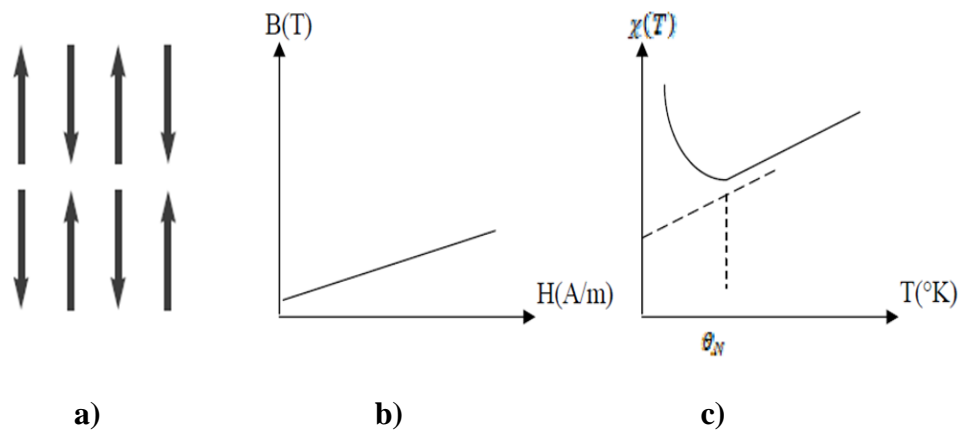
Les matériaux antiferromagnétiques présentent une configuration magnétique unique où les moments magnétiques des atomes voisins s'orientent dans des sens contraires, engendrant une annulation réciproque de leurs champs magnétiques comme présenté sur la **Figure II. 7.a**.

Ce comportement se manifeste habituellement à des températures plus basses qu'une température spécifique, nommée température de Néel ( $T_N$ ) <sup>[6,7]</sup>, où le couplage d'échange domine sur l'agitation thermique (**Figure II. 7.c**).

La loi de Curie-Weiss peut s'écrire ainsi :

$$\chi = \frac{C}{T+T_N}; \quad T > T_N \quad (\text{II.27})$$

Les propriétés antiferromagnétiques révèlent une variété d'applications intéressantes, notamment dans le domaine de l'électronique spintronique. Par exemple, les matériaux antiferromagnétiques sont convoités pour leur capacité à stocker et à manipuler l'information à l'échelle de la spintronique, où la direction du spin des électrons joue un rôle crucial dans le fonctionnement des dispositifs.



**Figure. II.7.** Evolution pour un matériau antiferromagnétique.

(a) : Arrangement des moments magnétiques atomiques.

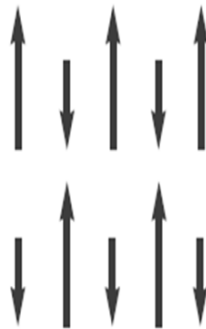
(b) : L'induction magnétique en fonction du champ magnétique extérieur.

(c) : Variation thermique de la susceptibilité magnétique.

#### II.2.2.d. Matériaux ferrimagnétiques

Les matériaux ferrimagnétiques constituent une classe particulière de matériaux magnétiques, caractérisés par la présence de moments magnétiques atomiques antiparallèles qui ne s'annulent pas résultant en une aimantation nette non nulle (**Figure. II.8**). <sup>[5-8]</sup>

Sur le plan technologique, les ferrimagnétiques revêtent une importance capitale en raison de leur capacité à être exploités dans des domaines tels que la spintronique, où le contrôle du spin des électrons promet d'améliorer l'efficacité des dispositifs électroniques.

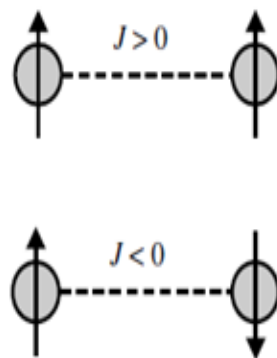


**Figure. II.8.** Arrangement des moments magnétiques atomiques d'un matériau ferrimagnétique.

### II.3. Les interactions d'échange

A l'échelle microscopique, les électrons dans un solide ne sont pas libres, mais interagissent entre eux et avec leur environnement. Cette interaction appelée l'interaction d'échange. Elles représentent une notion fondamentale dans la compréhension des phénomènes magnétiques, en particulier dans le cadre des matériaux ferromagnétiques, ferrimagnétiques et antiferromagnétiques. Ces interactions se manifestent par le couplage entre les spins des électrons, induisant des comportements magnétiques collectifs qui sont cruciaux pour de nombreuses applications technologiques, allant de la mémoire magnétique aux composants électroniques avancés. L'analyse de ces interactions requiert une compréhension approfondie des principes quantiques qui régissent le comportement des particules élémentaires et des systèmes de spins [4,5].

La constante  $J$  correspond à l'échange, elle est définie comme la moitié de la différence énergétique entre les états  $\uparrow\downarrow$  et  $\uparrow\uparrow$ , dépend de paramètres tels que la distance interatomique et le nombre d'électrons par atome. Si les moments sont parallèles l'échange  $J$  est positif ; dans le cas où les moments sont orientés antiparallèlement, l'échange est négatif, comme illustré dans la **Figure. II.9**.



**Figure. II.9.** Echange Ferromagnétique ( $J > 0$ ) et l'échange antiferromagnétique ( $J < 0$ ).

La nature de l'interaction d'échange ferromagnétique est traditionnellement décrite par le modèle d'Heisenberg, qui introduit l'idée de couplage entre spins via une Hamiltonien approprié [39]. Ce modèle repose sur l'hypothèse que la force d'interaction est d'origine principalement électromagnétique, où le spin des électrons joue un rôle primordial dans la formation des moments magnétiques.

De façon phénoménologique, l'énergie d'interaction entre moments magnétiques  $m_i$  et  $m_j$  peut toujours écrire sous la forme d'une énergie d'échange:

$$E_{ech} = -\frac{1}{2}\mu_0 \sum_{ij} n_{ij} m_i m_j \quad (\text{II.28})$$

L'échange peut être classifié en interactions d'échange direct et indirect, chacune ayant des implications distinctes sur l'alignement des spins au sein des réseaux cristallins.

Dans le cadre de l'échange direct, ces interactions se produisent lorsque les électrons situés à proximité interagissent directement par le biais de leur fonction d'onde, favorisant ainsi une orientation alignée des spins, ce qui conduit aux comportements ferromagnétiques. L'énergie d'échange, qui détermine la force de cette interaction, peut être négative, entraînant une configuration parallèle des spins, ou positive, favorisant un alignement antiparallèle, comme observé dans les antiferromagnétiques. En revanche, l'échange indirect se manifeste à travers des interactions médiées par des électrons non voisins, souvent via des interactions de type super-échange, où on observe une influence plus subtile sur la disposition spin des particules. L'interaction d'échange ferrimagnétique se distingue par la coexistence de moments d'aimantation antiparallèles, dont les magnitudes ne s'annulent pas complètement. Cette configuration, observée dans des matériaux tels que les ferrites, engendre un moment magnétique total non nul, souvent exploité pour concevoir des dispositifs à haute performance dans les technologies ferroélectriques..

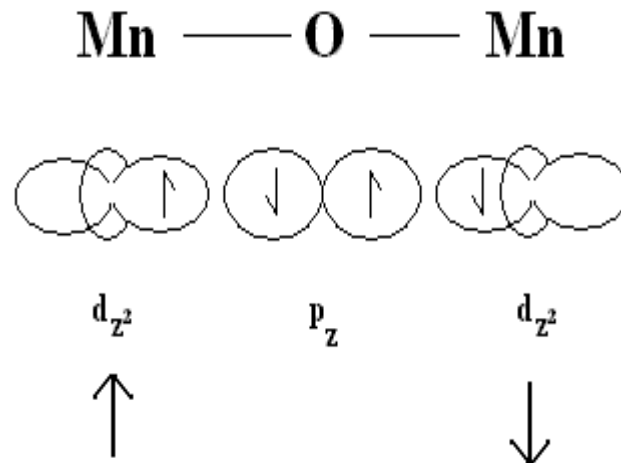
Dans un contexte plus spécifique, chaque interaction d'échange possède son propre nom et son historique, on peut citer :

### II.3.a. L'interaction super-échange

En 1934, **Hendrik Kramers** remarque qu'il y a une interaction entre les atomes de Mn dans les cristaux d'oxyde de manganèse (II) (MnO) malgré l'existence des atomes d'oxygène non magnétiques entre eux. Ce modèle a été développé en 1950 par **Philip Anderson**.

Le **super-échange** (ou le super-échange de **Kramers et Anderson**) se fait généralement sous forme d'une interaction antiferromagnétique forte entre deux éléments de type cations, qui sont représentés des deuxièmes voisins avec un anion non-magnétique. Dans l'interaction l'échange direct, le couplage se fait directement entre des cations voisins sans introduire un anion intermédiaire <sup>[4,7]</sup>.

Quand les électrons passent du même atome donneur et sont couplés avec les spins des ions accepteurs, c'est le cas d'un couplage super-échange. Si l'angle de liaison entre les deux cations qui sont deuxièmes voisins est de 90 degrés avec l'anion pont non-magnétique, l'interaction peut être de type ferromagnétique (**Figure.II. 10**).



**Figure. II. 10.** L'interaction super échange dans le MnO.

**II.3.b. L'interaction Double échange**

Le double échange tire son nom d'une combinaison échange coulombien et cinétique. Il est proposé la première fois en 1951 par **Clarence Zener**. Fréquemment rencontré dans les composés ayant un nombre non entier des électrons par site (valence mixte). Lorsque les corrélations sont fortes, l'état d'énergie le plus bas aura sensiblement le même nombre d'électrons sur chaque site, et les sauts seront fortement supprimés par l'énergie de répulsion coulombienne  $U$ . Dans un système à valence mixte, même pour une valeur  $U$  élevée, certains sites auront plus d'électrons que d'autres. Ainsi, les électrons peuvent sauter entre ces sites sans utiliser  $U$ . Ces composés sont donc généralement métalliques [8,10].

La **Figure. II. 11** illustre le couplage d'échange dans l'alliage  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ , l'interaction entre les ions  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  est ferromagnétique, appelée double échange. Se fait toujours par l'intermédiaire de l'hybridation avec les orbitales  $p$  de l'ion  $O^{2-}$ .



**Figure II.11.** L'interaction double échange dans l'alliage  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ .

### II.3.c. L'interaction RKKY

Le couplage RKKY (**Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida** (RKKY)) est une interaction quantique, développé par la théorie de champ moyen en 1950 par **Zener** et basé sur la théorie de **Stoner** en 1930. Ce couplage existe généralement entre les spins d'électrons *d* localisés de la couche interne d'un composé métallique, qui interagissent via les électrons de conduction [9,12].

### II.3.d. L'interaction spin-orbite

Le couplage spin-orbite est une interaction d'origine relativiste, il décrit l'interaction entre les moments magnétiques orbitaux et les spins individuels [10,11].

## II.4. Généralités sur les composés Heusler

Récemment, les demi-métaux (*métalloïdes*) ferromagnétiques représentent une classe des matériaux intéressante, ils ont connue beaucoup d'intérêt en raison de leurs applications possibles en plusieurs domaines surtout dans l'électronique de spin (magnéto-électronique). Dans cette classe, les deux structures de bande présentent un comportement complètement différent : un caractère métallique caractérise (généralement la structure majoritaire) cette structure et un comportement semi-conducteur selon l'orientation de spin minoritaire. Ce qui entraîne une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi [16].

La demi-métallicité a été découverte dans le demi-Heusler NiMnSb par de Groot et al en 1983 [15], un nombre important d'alliages sont théoriquement prévus pour être des demi-métaux à température ambiante. On trouve les alliages de type Heusler, ils sont connus depuis plus d'un siècle, exactement en 1903 [13] par l'ingénieur Fritz Heusler qui a découvert que l'alliage de type Cu<sub>2</sub>MnAl a un caractère ferromagnétique, alors que ses éléments constituants ne sont pas magnétiques en eux-mêmes [13,14].

### II.4.1. Différents types des composés Heusler

Les alliages Heusler, connus pour leurs propriétés magnétiques et électroniques remarquables, présentent une structure cristalline spécifique qui joue un rôle crucial dans leur comportement matériel. Selon la composition stœchiométrique, on distingue deux familles de composés Heusler ternaires : les alliages demi-Heusler (Half-Heusler) non centre-symétrique avec une stœchiométrie 1: 1: 1 et les alliages Heusler (Full-Heusler) centre-symétrique avec une stœchiométrie 2: 1: 1. [13]

II.4.1.a. Les composés Heusler (Full-Heusler)

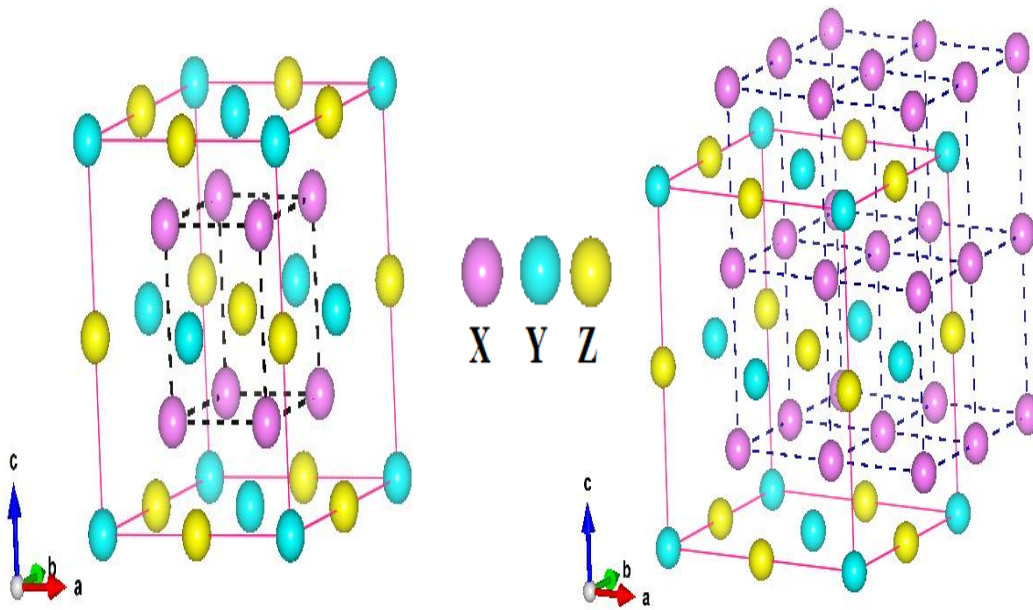
Ces alliages sont de formule générale  $X_2YZ$ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III-V dans le tableau périodique (Figure. II.12). Cette structure est nommée  $L2_1$ , elle est de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m(N^\circ 225)$  et de prototype  $Cu_2MnAl$  [17]. Les atomes X occupent les positions  $(0,0,0)$  et  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , les atomes Y  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$  et les atomes Z  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  (Figure. II.13). La structure  $L2_1$  est constituée de quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées obtenu par translation des vecteurs fondamentaux  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  de  $\frac{1}{4}, \frac{1}{2}$  et  $\frac{3}{4}$  suivant le diagonal.

Dans le cas où le numéro atomique de l'élément Y ( $Z_A(Y)$ ) est supérieur à celui de l'atome X ( $Z_A(X)$ ) dans la même période ( $Z_A(Y) > Z_A(X)$ ), on observe une autre structure dite inverse Heusler ( $X_A$  ou  $X\alpha$ ).

Cette structure utilise  $CuHg_2Ti$  (ou  $AgLi_2Sb$ ) comme prototype de groupe d'espace n° 216 ( $F\bar{4}3m$ ), les deux atomes X sont situés sur les positions Wyckoff 4b  $(1/2, 1/2, 1/2)$  et 4d  $(3/4, 3/4, 3/4)$ , les atomes Y et Z sont placés respectivement à 4c  $(1/4, 1/4, 1/4)$  et 4a  $(0, 0, 0)$ . Dans tous les cas, l'électropositif de l'élément X est supérieure à celle de Y.

1																			8
H																			H
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe	
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn	
Fr	Ra																		
		3																3	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

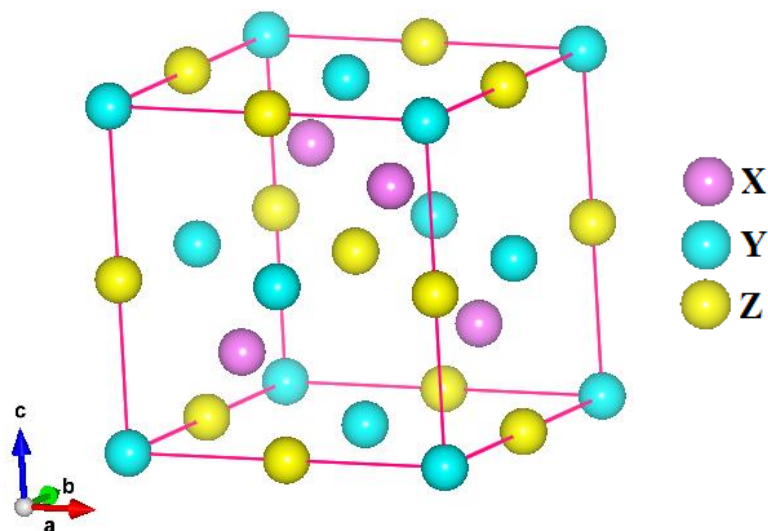
Figure. II. 12. Tableau périodique montrant les éléments typiques pour X (bleu), Y (rouge) et Z (vert) dans les composés half-Heusler XYZ et full-Heusler  $X_2YZ$  [17].



**Figure. II. 13.** Structure générale des composés Heusler : (a) Structure  $L2_1$  (alliage Heusler),  
(b) sous-réseaux cubiques faces centrées décalés de  $\frac{1}{4}$ .

#### II.4.1.b. Les composés demi-Heusler (Half-Heusler)

Les demi-Heusler sont des composés ternaires de formule générale XYZ, conséquents à partir de l'alliage d'Heusler  $X_2YZ$  en substituant une lacune aux atomes X dans les positions (0,0,0) (**Figure. II.14**). Cette structure n'est pas centre-symétrique, elle est de type  $C1_b$  et de groupe d'espace  $F4\bar{3}m$ , N° 216 <sup>[17]</sup>.



**Figure. II. 14.** Structure générale des composés semi Heusler XYZ <sup>[17]</sup>.

### II.4.1.c. Les composés Heusler quaternaires

Dans le cas où l'un des deux atomes X est substitué par un autre métal de transition X' dans les composés  $X_2YZ$ , une structure quaternaire de composition  $XX'YZ$  (1 : 1 : 1 : 1) est générée. Cette structure est nommée Y, de groupe d'espace  $F\bar{4}3m$  (N° 216) avec un prototype LiMgPdSn <sup>[17]</sup>. La valence des éléments X est supérieure à celle des atomes X' et la valence des atomes Y est inférieure aux valences des X et X'.

Comme le montre la **Figure II.15**, la structure de type LiMgPdSn présente une cellule primitive cubique à face centrée (fcc) avec une base contenant quatre atomes sur les positions Wyckoff 4a à 4d, qui forme une grande cellule cubique.

Noté bien que l'échange atomique des positions 4a et 4b ou 4c et 4d et entre les groupes (4a, 4b) et (4c, 4d) ne change pas la structure en raison de la symétrie impliquée par le groupe spatial de type  $F\bar{4}3m$ .

En raison de la symétrie impliquée par le groupe spatial de type  $F\bar{4}3m$ , l'échange atomiques entre les positions 4a et 4b ou 4c et 4d et entre les groupes (4a, 4b) et (4c, 4d) n'influe pas sur la structure cristalline.

Suivant les différentes positions des quatre atomes X, X', Y et Z, il existe trois structures non équivalentes possibles : à savoir le type YI, YII et YIII. Les occupations atomiques des sites de cette structure sont présentées dans le **Tableau. II.1**.

	<b>4a</b> (0, 0, 0)	<b>4c</b> (1/4, 1/4, 1/4)	<b>4b</b> (1/2, 1/2, 1/2)	<b>4d</b> (3/4, 3/4, 3/4)
<b>Type YI</b>	Z	X'	Y	X
<b>Type YII</b>	Z	Y	X'	X
<b>Type YIII</b>	X'	Z	Y	X

**Tableau. II.1.** Occupations possibles des sites atomiques dans la structure de type Y <sup>[17]</sup>.

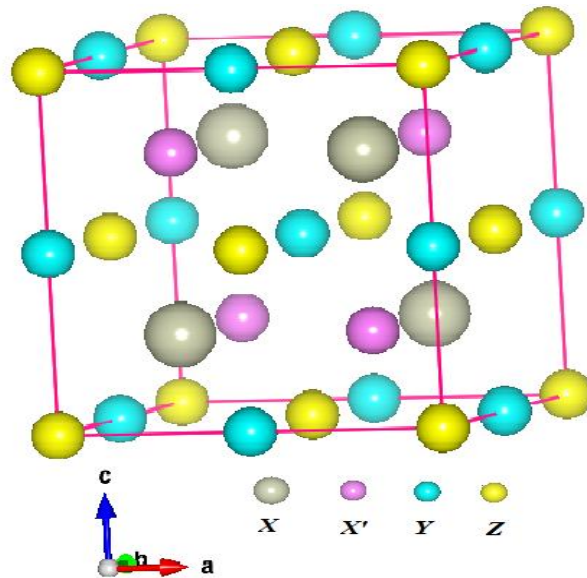


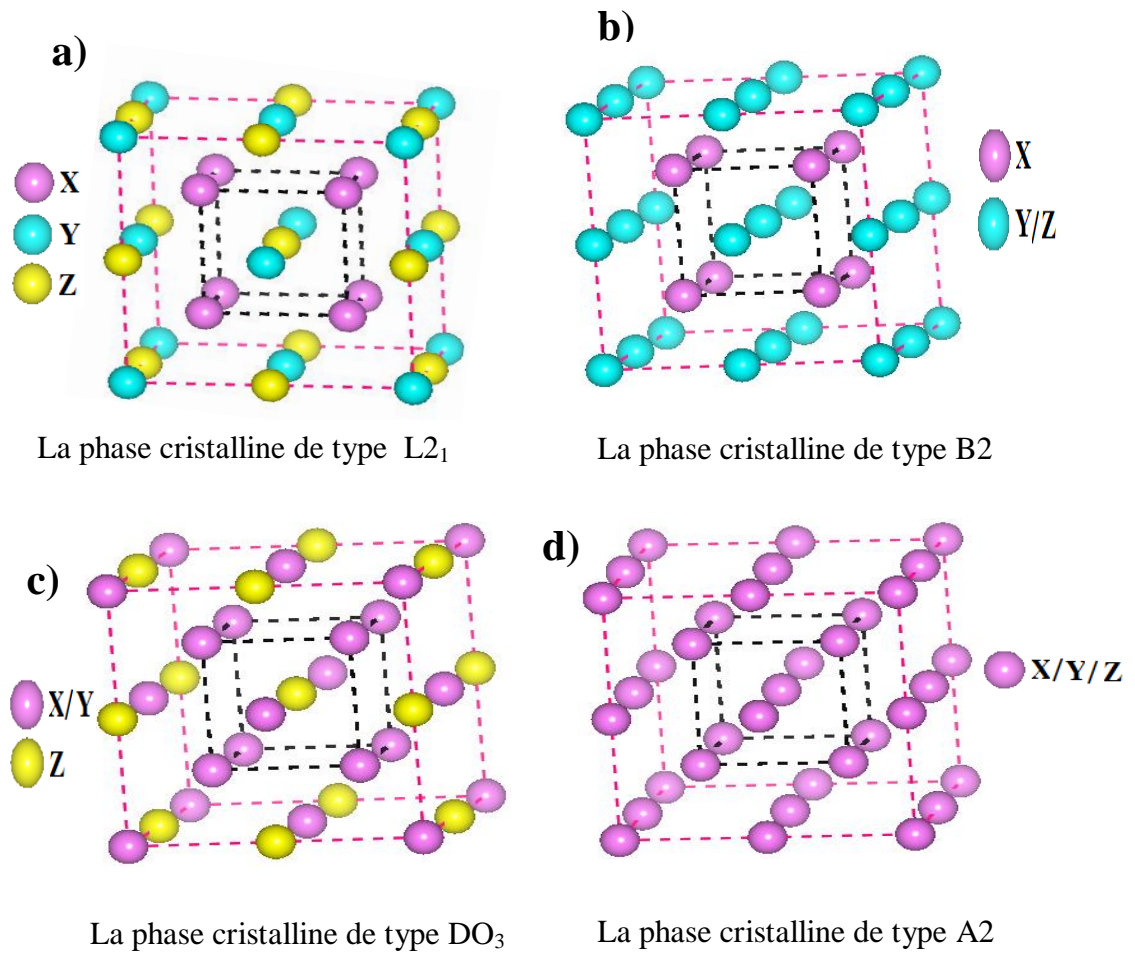
Figure. II. 15. Structure générale des composés quaternaires type Y <sup>[17]</sup>.

#### II.4.2. Le désordre dans les composés Heusler

Il existe une grande dépendance entre l'arrangement atomique et les propriétés des composés Heusler. Les travaux sur ces structures des bandes montrent qu'un petit désordre dans la distribution atomique dans la structure cristalline crée des changements dans leur structure électronique <sup>[18,19]</sup>. Noté bien que la structure  $L2_1$  est la phase la plus ordonnée dans la série Heusler. Chaque espèce chimique dans cette structure est placée sur un site atomique bien défini.

Les composés Heusler existent également dans trois types de structures, les deux phases partiellement désordonnées  $B2$  et  $D0_3$  et la phase complètement désordonnée de type  $A2$ . Nous prenons un exemple concret de l'alliage  $Co_2MnSi$ . La phase  $B2$  est formée par une distribution aléatoire des positions des atomes  $Y$  et  $Z$  dans la maille élémentaire, avec la conservation des positions initiales des atomes de  $Co$  (**Figure. II.16.b**).

Dans la structure  $D0_3$ , les atomes de  $Co$  et  $Mn$  sont répartis aléatoirement et équitablement dans les sites  $X$  et  $Y$  (le nombre des atomes de  $Co$  étant doublé par rapport à celui de  $Mn$ ). Enfin, les éléments chimiques ( $Co$ ,  $Mn$ ,  $Si$ ) dans la phase  $A2$  sont tous répartis d'une façon équitable et aléatoire sur les sites des atomes de type  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  <sup>[20,21]</sup> comme présentée dans la **Figure. II.16.d**.



**Figure. II. 16.** Représentation schématique de: (a) structure ordonnée de Heusler de type  $L2_1$ , (b) structure désordonné de type B2, (c) structure désordonné de type  $DO_3$  et (d) structure désordonné de type A2.

Site occupé	Formule générale	Prototype de structure (ICSD)	Symbole de structure (ICSD)	Groupe d'espace
X, Y, Z	XYZ	MgAgAs (ou LiAlSi)	C1 <sub>b</sub>	F $\bar{4}3m$ (n°216)
X=X, Y, Z	X <sub>2</sub> YZ	Cu <sub>2</sub> MnAl	L2 <sub>1</sub>	Fm $\bar{3}m$ (n°225)
X, X'=Y, Z	XX' <sub>2</sub> Z	CuHg <sub>2</sub> Ti	XA ou X $\alpha$	F $\bar{4}3m$ (n°216)
X, X', Y, Z	XX'YZ	LiMgPdSn	Y	F $\bar{4}3m$ (n°216)
X=X'=Y, Z	X <sub>3</sub> Z	BiF <sub>3</sub>	DO <sub>3</sub>	Fm $\bar{3}m$ (n°225)
X=X', Y=Z	X <sub>2</sub> Y <sub>2</sub>	CsCl	B <sub>2</sub>	Pm $\bar{3}m$ (n°221)
X=Y, X'=Z	X <sub>2</sub> X' <sub>2</sub>	NaTl	B32a	Fd $\bar{3}m$ (n°227)
X= X'=Y=Z	X <sub>4</sub>	W	A <sub>2</sub>	Im $\bar{3}m$ (n°229)

Tableau. II.2. Différents types des structures des composés Heusler <sup>[20,21]</sup>.

### II.4.3. Propriétés magnétiques des composés Heusler

Les matériaux qui restent magnétisés même en absence d'un champ magnétique extérieur présentent un comportement ferromagnétique, ils sont caractérisés par un alignement parallèle des atomes. Cependant, à un moment ou à une température, les matériaux ferromagnétiques perdent leurs propriétés magnétiques. Cette température est appelée la température de Curie ( $T_c$ ).

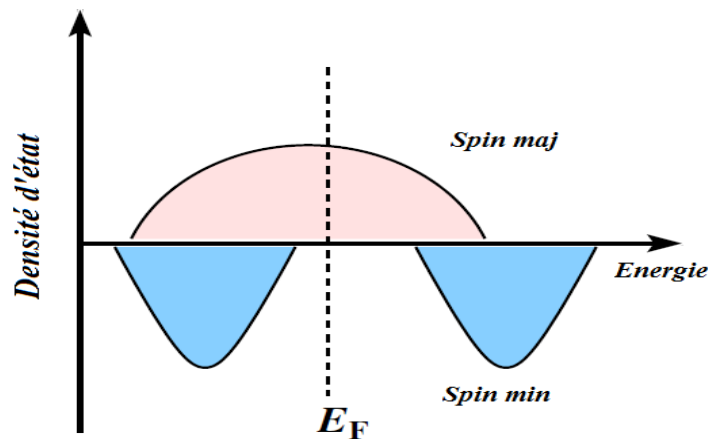
Plusieurs études théoriques et expérimentales montrent que la majorité des alliages d'Heusler ont un comportement ferromagnétique, dans la série des alliages X<sub>2</sub>MnZ le moment magnétique est souvent réalisé par les atomes de Manganèse (Mn), avec une valeur proche de  $4\mu_B$ .

Afin de révéler le rôle des atomes *3d* (X) et *sp* (Z) sur les propriétés magnétiques des alliages d'Heusler <sup>[20]</sup>, il a été montré que la concentration des électrons *sp* est principalement importante dans l'établissement des propriétés magnétiques, influençant à la fois sur la formation du moment magnétique et sur le type de l'ordre magnétique.

### II.4.3.1. Ferromagnétisme demi-métallique

#### II.4.3.1.a. Origine de Gap dans les demi-métaux

La structure de bandes et la densité d'état des demi-métaux sont caractérisées par deux comportements différents suivant les orientations de spin : majoritaires et minoritaires, l'une des orientations (généralement le spin majoritaire) est métallique, tandis que l'autre orientation est semi conductrice avec un écart énergétique au niveau de Fermi. Ishida et al <sup>[22]</sup>, <sup>[23]</sup> ont prédit que les alliages à base de Co et Mn comme le  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Si}, \text{Ge}$ ) soient des demi-métaux. Le schéma de la densité d'état d'un demi-métal est représenté dans la **Figure. II.17**, il est bien clair l'antisymétrie entre les deux densités d'état majoritaire et minoritaire.



**Figure. II.17.** Schéma de la densité d'état d'un demi-métal.

Le ferromagnétisme demi-métallique des alliages d'Heusler est intimement lié à leur structure cristalline et par conséquent à la symétrie du système. Comme décrite par Galanakis et al <sup>[24]</sup>, le gap énergétique est le résultat de l'hybridation entre les états de valence inférieurs et supérieurs des orbitales d (liantes et anti-liantes) du métal de transition. Dans la littérature, l'effet des états sp de l'atome Z est souvent négligé ; à cause de leur faible énergie.

Pour décrire l'origine de la bande interdite (gap) autour du niveau de Fermi dans les demi-métaux, nous nous sommes basés sur les travaux de Galanakis et al <sup>[24]</sup> du composé  $\text{Co}_2\text{MnZ}$ . Ce mécanisme commence par la première hybridation entre les orbitales atomiques (OA) d du Cobalt (Co), ces cinq (d-Co) sont dégénérées et de même énergie. Notez bien que lorsqu'un élément de transition est sous l'influence du champ électrostatique de ligands, il y a

une levée partielle de dégénérescence. Dans le cas du champ octaédrique (**Figure.II.7**) les O.A se séparent en deux niveaux :

- ♣ Les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  : sont des orbitales stabilisées et pointent entre les ligands. Un électron qui occupe une de ces orbitales subit une répulsion faible par les ligands, ce qui fait donc abaisser l'énergie de ces orbitales, qui sont appelées les orbitales  $t_{2g}$  (**Figure. II.18.b**).

- ♣ Les orbitales  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$  : sont déstabilisées et directement dirigées vers les ligands. Une énergie de répulsion plus forte des ligands est influencée sur un électron qui occupe une de ces orbitales, ce qui permet donc d'augmenter leur énergie. Elles sont appelées les orbitales  $e_u$  (**Figures. II.18.b**).

Les orbitales eg ne peuvent se coupler qu'avec les orbitales eg, de même que les orbitales  $t_{2g}$  ne peuvent s'hybrider qu'avec des orbitales de même type de l'autre atome Co.

Tout d'abord, les orbitales d-eg de chaque atome de Co s'hybrident en deux orbitales liantes :  $2e_g$  et deux orbitales anti-liantes  $2e_u$ . Les orbitales d- $3t_{2g}$  s'hybrident aussi pour donner des orbitales triples liantes  $3t_{2g}$  et trois orbitales anti-liantes  $3t_{1u}$ , comme illustré à la **Figure.II.18.b**. Les orbitales résultant de l'hybridation Co-Co s'hybrident ensuite avec les orbitales  $d$  de la même représentation des atomes de Mn.

Les orbitales  $3t_{2g}$  de Co-Co se couplent avec les orbitales  $3t_{2g}$  des atomes Mn, créant ainsi six nouvelles orbitales : trois de chaque sont occupées et liantes, et les trois autres sont anti-liantes et de haute énergie. Les orbitales doublement dégénérées  $2e_g$  de Co-Co s'hybrident aussi avec les  $d_{eg}$  de l'atome Mn et créent un état de liaison doublement dégénéré  $2e_g$  qui est très faible en énergie et un état anti-liaison qui est inoccupé et situé au-dessus du niveau de Fermi ( $E_F$ ), comme présenter dans la **Figure.II.18.c**.

Enfin, les cinq orbitales restantes des atomes de Co ne peuvent s'hybrider avec aucune orbitale de Mn qui ne sont pas transformées en représentation u.

Les états  $t_{1u}$  sont occupés et situés sous le niveau de Fermi ( $E_F$ ), tandis que les états  $e_u$  sont vides et situés juste au-dessus de ce niveau ( $E_F$ ). Par conséquent, la bande interdite minoritaire des composés  $Co_2MnZ$  est formée par la distance entre les états  $2e_u$  et  $3t_{1u}$  ; la largeur de l'écart énergétique (gap) est liée directement à l'hybridation d- Co-Co des orbitales, comme illustré sur la **Figure.II.18 .c**.

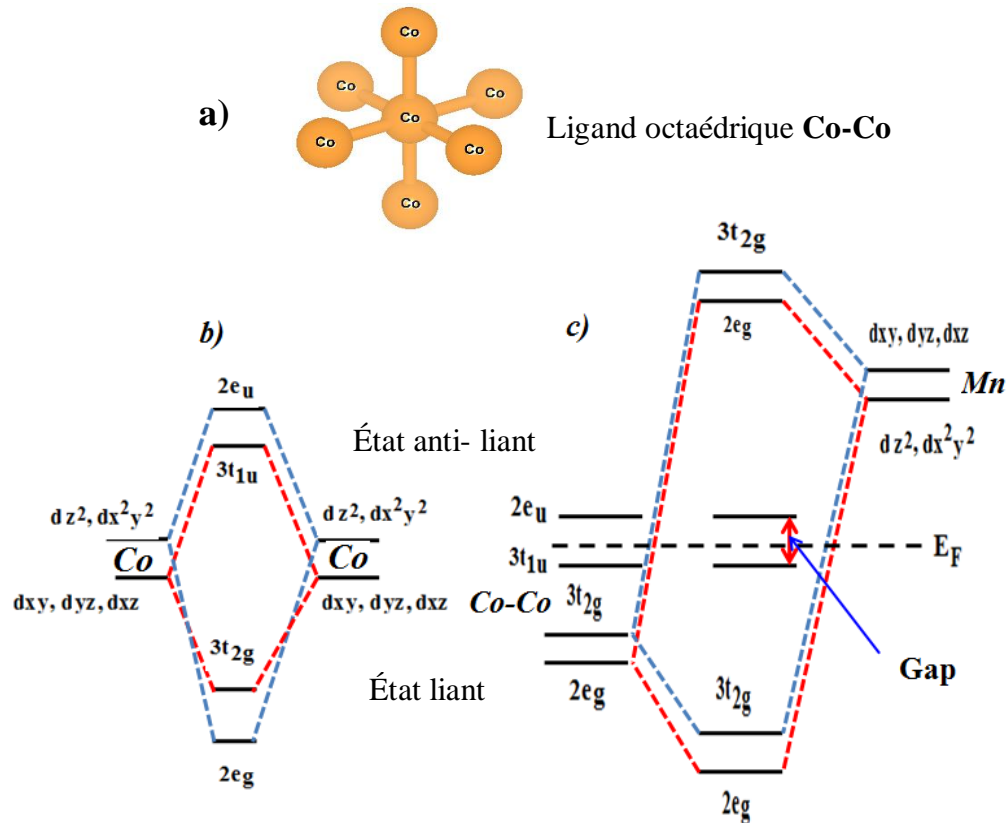


Figure. II. 18. a) : Ligand octaédrique Co-Co, b) : Hybridation atomique des orbitales  $d$  des atomes Co et c) entre orbitales  $d$  des atomes de Co et orbitales  $d$  des atomes de Mn <sup>[26]</sup>.

#### II.4.3.2. Théorie de Slater-Pauling dans les composés Heusler

Le modèle de Slater-Pauling a été énoncé dans les années 1950, il s'appuie particulièrement dans le contexte des alliages métalliques et des intermétalliques. L'un des aspects fondamentaux de ce modèle est la notion d'occupation des électrons, qui représente le nombre d'électrons nécessaires pour remplir les niveaux d'énergie d'un atome ou d'une molécule dans un cristal donné <sup>[16]</sup>. Cela réside dans la relation qui existe entre le nombre d'électrons de valence ( $N_v$ ) et la structure de la bande électronique, plus spécifiquement pour les alliages Heusler.

Dans le cas où le nombre d'électrons de spin minoritaire est fixé à 12, et puisque le moment magnétique de spin par formule unité  $M_t$  est proportionnel au nombre d'électrons non compensés par des électrons de direction de spin opposée. Pour avoir le moment magnétique de spin non-nul, il faut que le nombre d'électrons de spin majoritaire par unité de formule (u.f)

diffère de 12, c'est à dire quand le nombre d'électrons de valence  $Z_t$  diffère de 24. Nous aboutissons donc à la règle suivante :  $M_t = Z_t - 24$ , où  $Z_t$  est le nombre total d'électrons de valence [16].

$Z_t$ : est donné par la somme du nombre des électrons de spin majoritaires et spin minoritaires

$$(Z_t = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}) \quad (\text{II.29})$$

Le moment magnétique de spin a été déterminé en fonction du nombre d'électrons de valence a été tracé par Galanakis *et. Al* [16] pour un grand nombre d'alliages d'Heusler (Figure. II.19).

En général, ces résultats numériques concordent bien avec la loi expérimentale de Slater-Pauling. Le moment magnétique total  $M_t$  est une quantité entière, il est souvent plus pratique de se référer au nombre d'électrons de valence par unité de formule, également appelé  $N_v$  dans le cas des alliages full-Heusler ( $N_v = 24$ ), le moment magnétique  $M_t$  peut également donner par la relation  $M_t(X_2YZ) = N_v - 24$ . Dans le cas des Demi Heusler (XYZ), le moment magnétique total est exprimé par la relation  $M_t(XYZ) = N_v - 18$ .

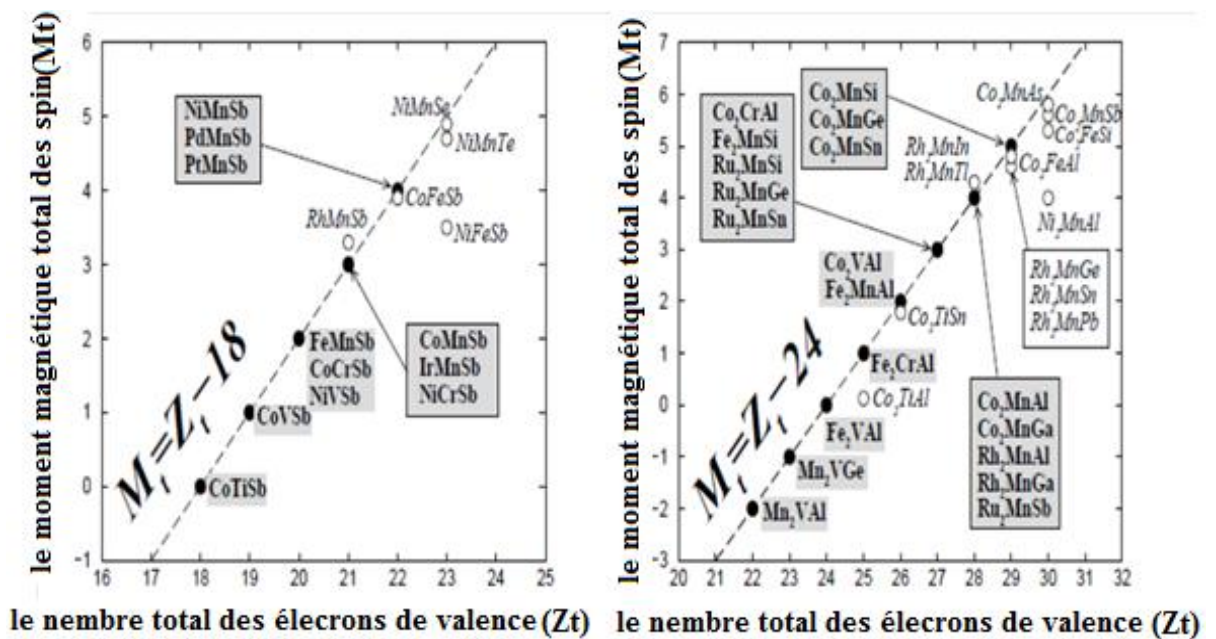


Figure. II. 19. Moments de spin total des demi-Heusler (à gauche), full-Heusler (à droite) [16].

La ligne pointillée représente le comportement Slater Pauling.

### II.4.3.3. Polarisation de spin d'un demi-métal

Pour des raisons à la fois scientifiques et technologiques, il est utile de définir la polarisation de spin électronique ( $\mathbf{P}$ ) à l'énergie de Fermi d'un matériau, bien qu'elle soit difficile à mesurer.  $\mathbf{P}$  s'annule pour les matériaux paramagnétiques ou antiferromagnétiques, mais il a

une valeur dans les matériaux ferromagnétiques ou ferrimagnétiques, en dessous de la température de Curie ( $T_c$ ), les électrons à l'énergie de Fermi ( $E_F$ ) sont totalement polarisés en spin ( $\mathbf{P}=100\%$ ) lorsque la densité  $n_{\uparrow}(E_F)$  ou  $n_{\downarrow}(E_F)$  est nulle.

La polarisation de spin ( $\mathbf{P}$ ) est déterminée par la densité de spin majoritaire  $n_{\uparrow}(E_F)$  et de spin minoritaire  $n_{\downarrow}(E_F)$ , respectivement par la relation suivante <sup>[26]</sup> :

$$\mathbf{P}(\%) = \frac{n_{\uparrow}(E_F) - n_{\downarrow}(E_F)}{n_{\uparrow}(E_F) + n_{\downarrow}(E_F)} \times 100 \quad (\text{II.29})$$

Dans le **Tableau. II.4** on représente quelques propriétés des alliages d'Heusler de type  $X_2MnZ$  tel que l'aimantation de saturation, le moment magnétique et la température du Curie ( $T_c$ ).

#### II.4.3.4. Antiferromagnétisme et ferrimagnétisme dans les Heusler

Bien que la majorité des composés Heusler sont ferromagnétiques et certains sont antiferromagnétiques, en particulier les composés contenant des éléments **3d** dont lesquels le moment magnétique se fait uniquement par des atomes de Mn du site Y.

L'interaction d'échange antiferromagnétique implique un alignement antiparallèle des spins, résultant en une aimantation totale nulle à l'échelle macroscopique. Ce type d'interaction est prévalent dans des composés tels que l'oxyde de manganèse et le ferrite de chrome, où les interactions d'échange favorisent une structure à niveaux d'énergie minimaux. Les systèmes antiferromagnétiques jouent également un rôle crucial dans divers phénomènes, tels que la transition de Néel ( $T_N$ ) <sup>[20]</sup>, où la température critique influence l'alignement des spins, ce qui peut se révéler essentiel dans le développement de nouveaux matériaux magnétiques pour l'électronique quantique.

Expérimentalement, l'antiferromagnétisme est mesuré à la fois dans les demi-Heusler (en structure  $C1_b$ ) et dans les Heusler (en  $L2_1$  et la structure B2). Il est plus favorable dans la structure cristalline de type B2 en raison de la distance interatomiques Mn-Mn plus petite, comme il est montré par *Webster et al* dans plusieurs Heusler de structure  $X_2MnZ$  de type B2 ( $X = Ni, Pd, Z = Al, In$ ) <sup>[20]</sup>. Le ferrimagnétisme a été détecté dans les composés  $CoMnSb$ ,  $Mn_2VAl$  et  $Mn_2VGa$ , où le  $Mn_2VAl$  a reçu beaucoup d'attention expérimentale <sup>[20]</sup> par la diffraction des neutrons.

#### II.4.4. Applications des composés Heusler

En raison de leur structure cristalline unique et de leurs propriétés électroniques et magnétiques remarquables, les composés Heusler se révèlent être des candidats ambitieux

pour un large éventail d'applications dans le domaine de l'électronique de spin <sup>[16]</sup>. Ils peuvent être des métaux, des semi-conducteurs ou demi-métaux, la plupart entre eux étant ferromagnétiques.

Ces matériaux pourraient révolutionner le stockage et le traitement de l'information, tout en promettant une réduction significative de la consommation énergétique dans les systèmes électroniques avancés <sup>[29,30]</sup>. Du point de vue transport électronique, il est prédit que ces composés présentent une polarisation en spin de 100% au niveau de fermi ce qui en fait des candidats extrêmement intéressants pour le développement des nouveaux composants à magnétorésistance géante (GMR) ou tunnel (TMR).

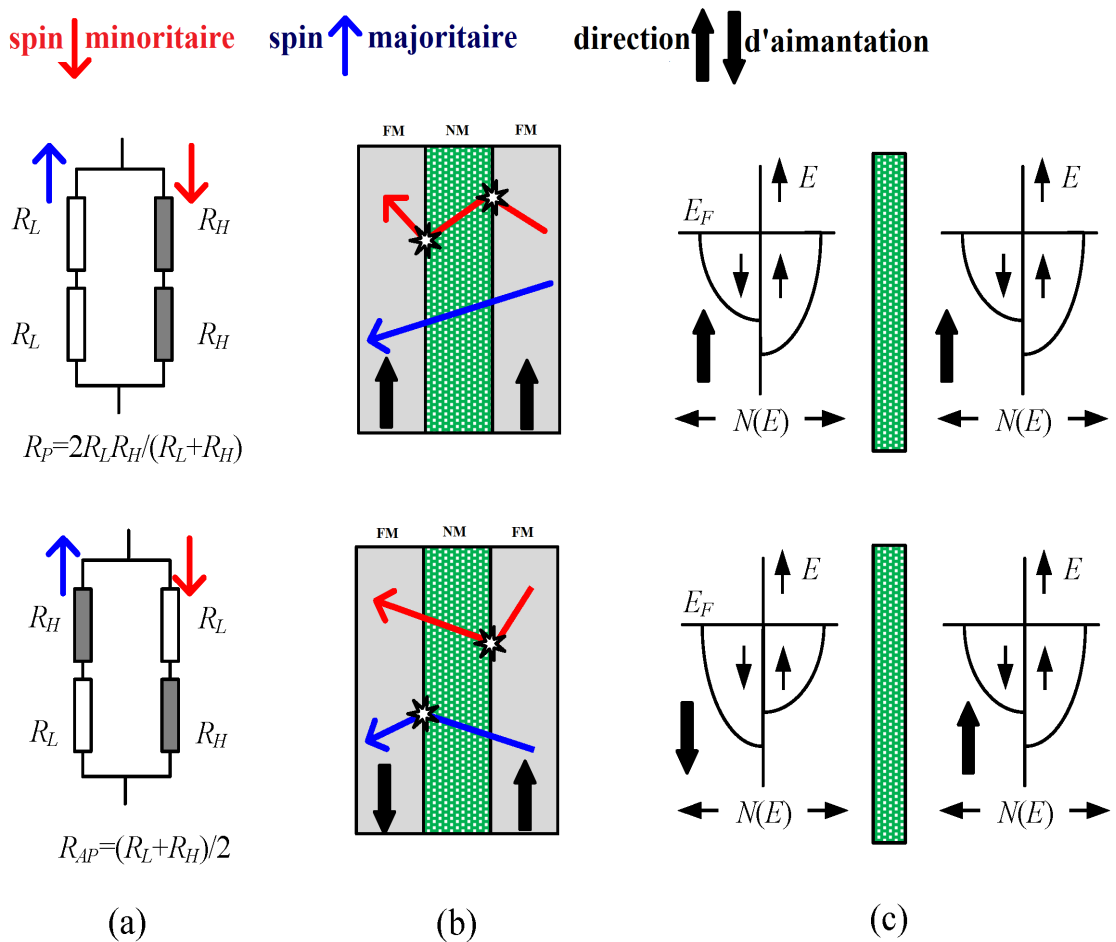
#### II.4.4.1. La magnétorésistance géante

La découverte de l'effet de magnétorésistance géante (GMR) dans les multicouches magnétiques en 1986 par *P. Grunberg et al* <sup>[31]</sup> [66] et *A. Fert et al* <sup>[32]</sup> est considérée comme la naissance de la spintronique. Ils ont observé que l'aimantation de films ferromagnétiques adjacents, séparés par une couche intermédiaire non magnétique mince, s'aligne spontanément parallèlement ou antiparallèle, en fonction de l'épaisseur de l'intercalaire. L'orientation de l'aimantation dans les couches ferromagnétiques influence fortement sur la résistance du système. La résistance globale est relativement faible pour l'alignement parallèle et relativement élevée pour l'alignement antiparallèle.

La GMR est un effet quantique d'origine physique liée à la diffusion dépendante du spin dans les multicouches magnétiques. Sur la base des deux modèles actuels proposés par *Mott et al* <sup>[33]</sup>, l'effet GMR peut être compris par le modèle de résistance simple (**Figure. II.20.a**). Dans une structure multicouche comprenant une paire de couches de film mince ferromagnétique séparées par une couche conductrice non magnétique (**Figure. II.20.b**), le changement de résistance survient lorsque le champ magnétique appliqué extérieurement aligne les moments magnétiques des couches magnétiques successives.

Les électrons de conduction dans les couches ferromagnétiques sont transportés via des canaux d'électrons spin- majoritaires et spin- minoritaires avec la direction de spin parallèle et antiparallèle à la direction de magnétisation. La diffusion du spin peut être expliquée plus en détail avec la densité d'état (**Figure. II.20.c**) <sup>[33]</sup>. Comme illustré sur la figure (**Figure. II.20**), une diffusion plus forte des électrons avec un spin antiparallèle à la direction de magnétisation produit une grande résistance (représentée par  $R_H$ ), tandis qu'une diffusion plus faible produit une petite résistance (représentée par  $R_L$ ).

La reconnaissance des contributions d'Albert Fert et de Peter Grünberg a culminé en 2007, avec l'attribution du prix Nobel de physique, une distinction qui a parfaitement illustré l'impact de la GMR sur la technologie moderne. Cette découverte a déclenché une vaste activité de recherche dans ce domaine afin de comprendre le phénomène physique sous-jacent ainsi que d'exploiter son potentiel technologique. Une période remarquablement courte, à peine une décennie, se situe entre la découverte de l'effet GMR et sa première réalisation commerciale sous la forme de capteurs de champ magnétique et de têtes de lecture de disque dur [34]. De nos jours, le spectre des applications réussies de la technologie GMR est incroyablement large, allant des applications dans l'industrie aéronautique et spatiale ou automobile, aux tests de matériaux non destructifs, ou à la fonctionnalité de boussole dans les téléphones mobiles aux techniques biomédicales, comme les mesures biométriques, des biocapteurs pour la détection de virus [35,36].



**Figure. II.20.** a) Schéma analogie de GMR avec un circuit électrique, b) Schéma de diffusion du spin aux interfaces entre couches ferromagnétiques et non magnétiques avec aimantation parallèle (P) et aimantation antiparallèle (AP), c) densité d'état dans les deux cas d'aimantation P et AP [36].

### II.4.4.2. La Jonction tunnel magnétique (JTM)

Lorsque deux couches ferromagnétiques sont séparées par une couche mince isolante très fine, la résistance électrique de la multicouche dans la direction perpendiculaire au film change en fonction des orientations des aimantations des couches minces ferromagnétiques en raison du tunnel d'électrons dépendant du spin entre les deux couches ferromagnétiques.

Lorsque les directions des aimantations des deux électrodes ferromagnétiques sont les mêmes, la possibilité d'un tunnel d'électrons entre les deux électrodes ferromagnétiques à travers la couche isolante devient plus grande, ce qui entraîne un courant tunnel plus important. Cependant, si les directions des magnétisations des deux électrodes ferromagnétiques sont opposées, l'électron d'orientation de spin opposée par rapport à l'aimantation de l'électrode ferromagnétique ne peut pas être tunnelisé. Ensuite, le courant d'électrons tunnel devient plus petit par rapport au cas pour les mêmes directions des aimantations. Ce phénomène est appelé magnétorésistance tunnel (TMR), car sa valeur atteint 100% à température ambiante <sup>[37]</sup>.

La conductance pour une orientation de spin majoritaire ou minoritaire, est proportionnelle au produit de la densité d'états des deux électrodes ferromagnétiques et peut s'écrire comme suit :

$$G \propto |T(E_f)|^2 n_1(E_f) n_2(E_f) \quad (\text{II.30})$$

$n_1(E_f)$  : La densité d'état pour l'électrode 1.

$n_2(E_f)$  : La densité d'état pour l'électrode 2.

$T(E_f)$  : Coefficient de transmission de la barrière pour les électrons au niveau de Fermi.

A partir de l'équation, l'intensité du courant électrique pour les deux configurations (parallèle  $I_P$  et antiparallèle  $I_{AP}$ ) est donné par :

$$I_P \propto n_1^\uparrow(E_f) n_2^\downarrow(E_f) + n_1^\uparrow(E_f) n_2^\downarrow(E_f) \quad (\text{II.31})$$

$$I_{AP} \propto n_1^\uparrow(E_f) n_2^\downarrow(E_f) + n_1^\uparrow(E_f) n_2^\downarrow(E_f) \quad (\text{II.32})$$

Où  $n_1^\uparrow(E_f)$  est la densité d'états au niveau de Fermi des électrons de spin majoritaire de l'électrode 1,  $n_2^\uparrow(E_f)$  est la densité d'états au niveau de Fermi des électrons de spin majoritaire de l'électrode 2.

Formellement, la valeur de TMR s'exprime, comme une fonction des résistances des configurations parallèle et antiparallèle :

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \quad (\text{II.33})$$

La polarisation de spin au niveau de Fermi, définie pour une électrode de la façon suivante :

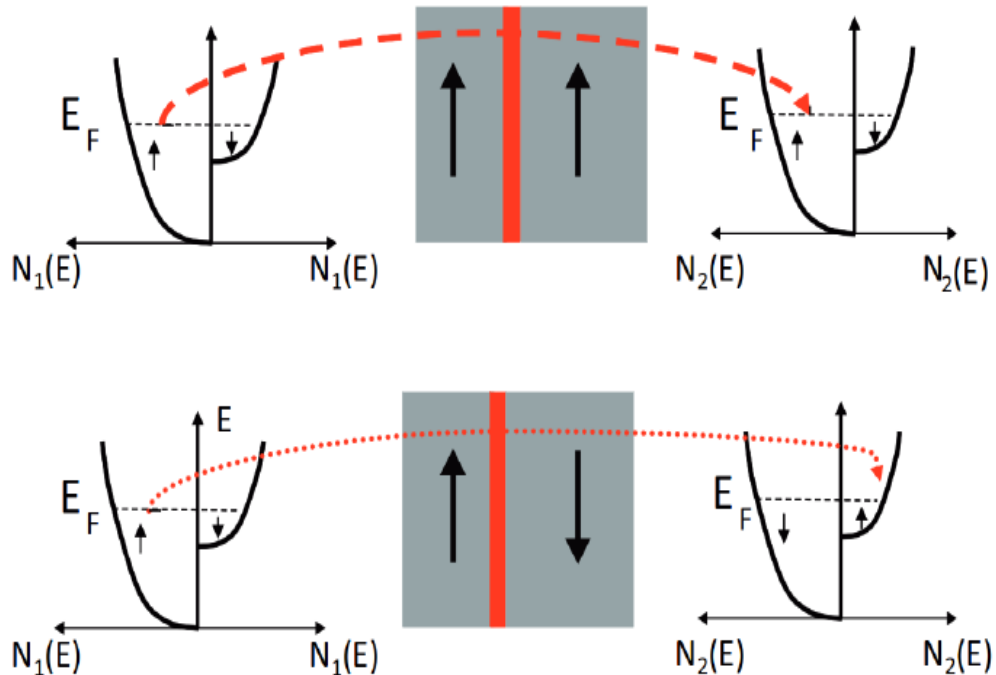
$$P(E_F) = \frac{n_{\uparrow}(E_F) - n_{\downarrow}(E_F)}{n_{\uparrow}(E_F) + n_{\downarrow}(E_F)} \quad (\text{II.34})$$

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 :

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{I_P - I_{AP}}{I_{AP}} = \frac{P_1(E_F) \times P_2(E_F)}{1 - P_1(E_F) \times P_2(E_F)} \quad (\text{II.35})$$

Le mécanisme de fonctionnement des JTM repose sur plusieurs phénomènes fondamentaux, notamment l'alignement des aimantations dans les électrodes ferromagnétiques, la densité d'états à  $E_F$  et évidemment, l'effet tunnel lui-même. Ces trois éléments interagissent pour déterminer les caractéristiques électriques et magnétiques de ces jonctions. Au cœur du mécanisme se trouve l'alignement des aimantations des couches ferromagnétiques qui constituent les électrodes de la jonction. Lorsque les aimantations sont parallèles, la probabilité de transmission des électrons s'accroît, menant à un courant électrique plus important. Inversement, un alignement antiparallèle provoque un obstacle à cette transmission, entraînant un courant réduit (**Figure. II. 21**). La différence d'intensité entre ces deux états, connus sous le nom de résistance dépendante du spin, constitue la base d'utilisation des JTM. Ce phénomène met en évidence l'importance des orientations magnétiques et de la gestion des spins de spins pour le contrôle du flux d'électrons dans les dispositifs.

En lien avec l'alignement des aimantations, la densité d'états au niveau de Fermi joue un rôle crucial en influençant la conduction électrique. La différence de densités d'états entre les électrodes permet de moduler la probabilité de tunnel pour les électrons. Ce paramètre, influencé par la nature du matériau et les conditions de la jonction, détermine la façon dont les électrons interagissent avec l'interface. Finalement, l'effet tunnel lui-même, qui est le passage d'électrons à travers une barrière énergétique, se manifeste de manière particulièrement significative dans les JTM à faible échelle, où les barrières minces permettent aux électrons d'exister dans des états quantiques distincts. Ensemble, ces mécanismes concoctent un ensemble dynamique où les interactions classiques de la matière cèdent la place à des comportements quantiques raffinés, conférant aux JTM leurs propriétés uniques et modifiables, emblématiques de la nouvelle ère de la technologie numérique avancée.



**Figure. II. 21.** Densité d'états des électrodes d'une MTJ, dans les configurations parallèle et antiparallèle <sup>[38]</sup>.

#### II.4.4.3. Applications des composés Heusler dans la médecine

Les composés Heusler offrent des perspectives prometteuses dans le domaine médical, en particulier dans le développement de technologies avancées pour le ciblage de médicaments et l'imagerie médicale. Les nanoparticules dérivées de ces alliages sont de plus en plus explorées pour leur capacité à transporter des médicaments directement aux cellules malades, minimisant ainsi les effets secondaires sur les tissus sains. Grâce à leur surface modifiable, ces nanoparticules peuvent être fonctionnalisées avec des ligands spécifiques qui se lient aux récepteurs des cellules cibles, augmentant ainsi la précision du traitement <sup>[40]</sup>.

En outre, les caractéristiques de conduction électronique et magnétique des composés Heusler facilitent des avancées dans l'imagerie médicale. Leur utilisation dans les dispositifs d'imagerie par résonance magnétique (IRM) s'avère particulièrement prometteuse. En raison de leur capacité à influencer les propriétés magnétiques des tissus, peuvent servir d'agents de contraste améliorés, offrant une meilleure visibilité des structures internes du corps humain lors des examens IRM <sup>[41]</sup>. En intégrant ces matériaux dans les protocoles d'imagerie, il est possible d'améliorer la résolution des images et de faciliter le diagnostic précoce de

nombreuses pathologies. Par conséquent, les composés Heusler ne se limitent pas à des applications passives dans le domaine médical, mais constituent des éléments actifs dans l'innovation des traitements et des techniques d'imagerie médicale magnétique.

## **II.5. Conclusion**

A cause de ces applications multiples, les matériaux magnétiques présentent des candidats prometteurs dans plusieurs disciplines technologiques. Nous avons consacré la première partie à la description du phénomène du magnétisme à l'échelle macroscopique et microscopique. Sous l'effet du champ magnétique externe, la classification de ces composés a été représentée ainsi que les différentes interactions possibles au sein des matériaux. La deuxième partie de cette section vise aux alliages Heusler et ces propriétés structurales, électroniques et magnétiques tel que la structure cristalline, caractère demi-métallique ferromagnétique ainsi que les applications actuelles des demi-métaux.

## Références bibliographiques

- [1] Etienne du Trémolet de LACHEISSERIE, livre : Magnétisme-Tome I; Fondement ISBN 9782759801312,(1999).
- [2] John Michael Ziman, Principles of the theory of solids, Cambridge, R.-U., Cambridge university press, ISBN. 978-0-521-29733-2, p. 372, (1992).
- [3] M. A. Ruderman et C. Kittel, Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons, Physical Review, vol. 96, no1, p. 99–102, (1954).
- [4] Etienne du Trémolet de LACHEISSERIE, livre : Magnétisme II : matériaux et applications, ISBN 2.86883.464.7, (2000).
- [5] M. Cardona P. Fulde K. von Klitzing R. Merlin H. J. Queisser H. Stormer, Livre:magnetism in the solid state, Vol. 90–135,(2002).
- [6] J.H. Van Vleck, Journal de Physique et le Radium, vol. 12, no 3, p. 262–274,(1951).
- [7] Louis Néel, Annales de physique, vol. 11, no 5, p. 232–279, (1936).
- [8] R.M. White, Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 32, New York, (1983).
- [9] W. Heisenberg, Zeitsch. f. Physik 38 441, (1926).
- [10] Samuel Goudsmit, Journal de Physique, vol. 28, no 1, p. 123–128, (1967).
- [11] W. Pauli, Zeitsch. f. Physik 2 201, (1920).
- [12] G. E. Uhlenbeck et S, Nature, vol. 117, no 2938, p. 264–265, (1926).
- [13] F. Heusler, Verhandl. Deut. Physik. Ges, 5, 219,(1903).
- [14] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck,. H. P. J. Wijn, Landolt-Bornstein, New Series, Group III, Vol.19/c (Springer, Berlin), (1988).
- [15] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow Phys. Rev. Lett, vol. 50, p. 2024, (1983).
- [16] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou Phys. Rev. B, vol. 66, p. 134428, (2002).
- [17] Chris J. Palmstrøm, vol. 62, p.371–397 (2016).
- [18] Miura Y., Nagao K., and Shirai M. Phys Rev. B, vol. 69, 144413 (2004).
- [19] Picozzi S., Continenza A., and Freeman A. J. Phys Rev. B, vol. 69, 094423 (2004).
- [20] M. P. Raphael, B. Ravel, Q. Huang, M. A. Willard, S. F. Cheng, B. N. Das, R. M. Stroud,K. M. Bussmann, J. H. Claassen, and V. G. Harris . Phys Rev B,vol. 66, p. 104429, (2002).
- [21] B. Ravel, M. P. Raphael, V. G. Harris, and Q. Huang.. Phys Rev. B, vol. 65, p.184431, (2002).
- [22] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow Phys. Rev. Lett, vol. 50, p. 2024, (1983).
- [23] S. Ishida, Y. Kubo, J. Ishida, and S. Asano J. Phys. Soc. Jpn., vol. 48, p. 814, (1980).

- [24] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou Phys. Rev. B, vol. **66**, p. 174429, (2002).
- [25] Barthélémy PRADINES. Thèse de doctorat de l'université de toulouse. (2017).
- [26] U Geiersbach, A Bergmann, and K Westerholt. Thin Solid Films, 425 :225-232, (2003).
- [27] P.J.Webster. Ph.D. thesis, University of Sheffield (1968).
- [28] Galanakis I., Dederichs P.H, I. Galanakis, P. H. Dederichs (Eds.), Springer, Berlin, pp. 1–34 (2005).
- [29] Enkovaara J, Ayuela A., Zayak A.T, Entel P, Nordstrom M, DUBE L., Jakalen J, Impola J., Nieminen R.M. mater. Sci. Eng. **A52**, 376, (2004).
- [30] Vasil'ev A.N, Buchel'nikov V.D, Takagi T, Khovailo V.V559; <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0311433>, Estrin e.I, Phys. Usp, **46** (2003).
- [31] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, and H. Sowers. Phys. Rev.Lett., 57:2442, (1986).
- [32] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, N. Nyugen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Phys. Rev. Lett., 61:2472, (1988).
- [33] Mott, N.F. Proc. R. Soc. A167, 580–593(1938).
- [34] White, R.L, IEEE Trans. Magn. p**28**. 2482–2487, (1992).
- [35] Hartmann, U. Springer: Verlag,Berlin, Germany, (2000).
- [36] Krishna, V.D, Wu, K; Perez, A.M.; Wang, J.P. Front. Microbiol, **7**, (2016).
- [37] Hui-Min Shen , Liang Hu , and Xin Fu Sensors , 18(1), **148**, (2018).
- [38] M. Julliere. Physics Letters A 54. p. 225-226, (1975).
- [39] Y. O. Kvashnin, R. Cardias, A. Szilva, I. Di Marco, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein, L. Nordström, A. B. Klautau, and O. Eriksson, physical review letters, PRL **116**, 217202 (2016).
- [40] F. Khashami, (2024).
- [41] J. W. Emsley, J. Feeney, and L. H. Sutcliffe, Vol. 2 Elsevier, (2013).

# Chapitre III

*Résultats et discussions*

### III.1.Introduction

Depuis la prédiction de la demi-métallicité dans le demi Heusler NiMnSb<sup>[1]</sup> vers les années 80, plusieurs études théoriques et expérimentales ont contribué à prouver que cette famille avait toutes les caractéristiques attendues d'un matériau magnétique pour les applications de la spintronique<sup>[2-5]</sup>. La température de Curie ( $T_c$ ) supérieure à la température ambiante (300K) et la forte polarisation de spin (100%) sont les propriétés exceptionnelles pour cette famille, ce qui censé à maximiser l'efficacité des dispositifs magnéto-électroniques.

Parmi ces nombreux alliages, on trouve celle à base du Cobalt, le  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  est le premier demi-métal étudié par Kubler et al<sup>[6]</sup>. Généralement, les alliages Heusler sont sous forme des composés ternaires mais ils peuvent aussi être sous forme quaternaire. Ce chapitre a pour but en première partie de présenter une étude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques de la série d'alliage  $\text{Rh}_{2-x}\text{Co}_x\text{MnSn}$  ( $x=0$  à 2). Dans la deuxième partie, on étudie les interactions d'échange et la température du Curie de quelques composés Heusler quaternaires basés sur les éléments Rh et Co.

### III.2.Méthodes et détails de calcul

Dans ce travail, les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)<sup>[7-10]</sup> dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)<sup>[11,12]</sup> implémentée dans le code Wien2k. Pour le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons employé *l'approximation du gradient généralisé GGA* paramétrisée par *Perdew, Burke, Ernzerhof (1996)*<sup>[13], [14]</sup>. Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en deux types de régions : la première est constituée des sphères qui ne chevauchent pas appelées «*Muffin-Tin*», la deuxième région est la région *interstitielle* qui situe entre les sphères (l'espace vide). Selon la région considérée, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes : solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères *MT* et ondes planes dans la région interstitielle. Dans l'objectif d'étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage d'Heusler  $\text{Rh}_{2-x}\text{Co}_x\text{MnSn}$ , nous avons utilisé une super cellule de 32 atomes dans la structure ordonnée  $L2_1$  pour les différentes concentrations ( $x = 0, 0,125, 0,25, 0,375, 0,625, 0,75, 1, 1,25, 1,375, 1,625, 1,750, 1,875, 2$ ).

Les rayons muffin-tin (RMT) ont été choisis pour assurer la proximité des sphères, et minimiser l'espace interstitiel, pour les éléments Co, Rh et Mn :  $R_{MT} = 2,4$  u.a et de 2 u.a pour le Sn.

$R_{MT} * K_{max} = 9$  où  $K_{max}$  est l'amplitude du plus grand vecteur K dans l'onde plane, la densité de charge a été étendue à Fourier jusqu'à  $G_{max} = 12$  u.a<sup>-1</sup>, où  $G_{max}$  qui est le plus grand vecteur dans l'expansion de Fourier. L'énergie de séparation choisie est  $-6 R_y$ , c'est l'énergie de séparation des états de valence et des états de cœur.

La configuration électronique de chaque élément Co, Rh, Mn et Sn sont constitués par les états suivants:

**Co** : [Ar] 3d<sup>7</sup> 4s<sup>2</sup>.

**Rh** : [Kr] 4d<sup>8</sup> 5s<sup>1</sup>.

**Mn** : [Ar] 3d<sup>5</sup> 4s<sup>2</sup>.

**Sn** : [Kr] 4d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup> 5p<sup>2</sup>.

### III.3. Propriétés structurales du composé $Rh_{2-x}Co_xMnSn$ (x=0 à 2)

Les matériaux présentent une gamme extrêmement large de propriétés physiques, telles que : conductivité ou semi-conductivité électrique, magnétiques, optiques, mécaniques et thermiques. L'exploitation appropriée de ces caractéristiques dépend principalement de la description précise des lois fondamentales qui les déterminent.

La prédiction des propriétés physiques d'un matériau nécessite la connaissance de sa structure à l'échelle microscopique et toutes ces propriétés structurales comme le paramètre de réseau à l'équilibre  $a_0$ , le module d'incompressibilité  $B$  et sa première dérivée  $B'$  sont liées à l'énergie totale de l'état fondamental.

Dans l'objectif de déterminer les caractéristiques de l'état fondamental du composé  $Rh_{2-x}Co_xMnSn$  (x=0 à 2) en utilisant une super-cellule de 32 (2 x 2 x 2) atomes dans la structure L2<sub>1</sub>, le choix de cette structure est basé sur des travaux existés dans la littérature <sup>[15]</sup>.

La structure cristalline de la super cellule L2<sub>1</sub> du composé ternaire Co<sub>2</sub>MnSn est présentée dans la **Figure.III.1**.

Les calculs sont effectués dans le code Wien2k basé sur la méthode FP-LAPW, on traite l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation GGA.

Au voisinage de l'équilibre et pour plusieurs valeurs de paramètre de maille  $a$ , l'énergie minimale a été déterminée. La courbe représentative de son évolution en

fonction de volume est ajustée à l'aide de l'équation de Murnaghan (1944) <sup>[16]</sup> qui est donnée par l'expression suivante:

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

Où :  $E_0$  représente l'énergie correspondant au volume d'équilibre à l'état fondamental  $V_0$ .

$B$  et  $B'$  sont respectivement le module d'incompressibilité à l'équilibre et sa première dérivée par rapport à la pression et  $V_0$  étant le volume à l'équilibre de la maille élémentaire.

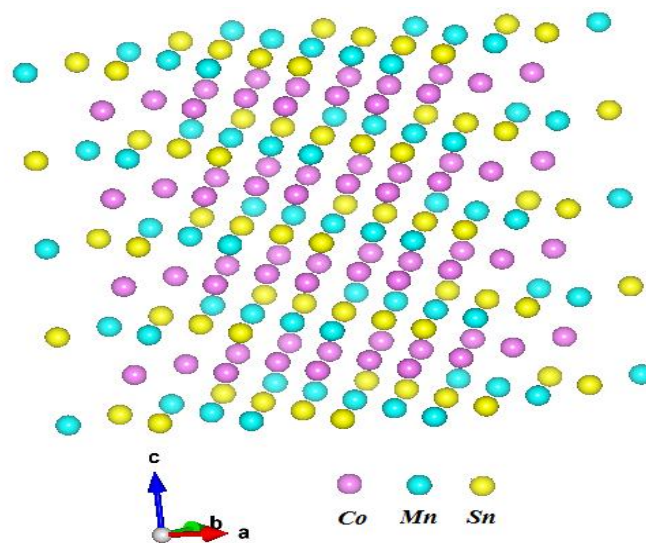
$$V = V_0 \left( 1 + \frac{B' P}{B} \right)^{-\frac{1}{B'}} \quad (\text{III.2})$$

Le module de compression  $B$  est déterminé par :

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

### III.3.1. Propriétés structurales des composés parents

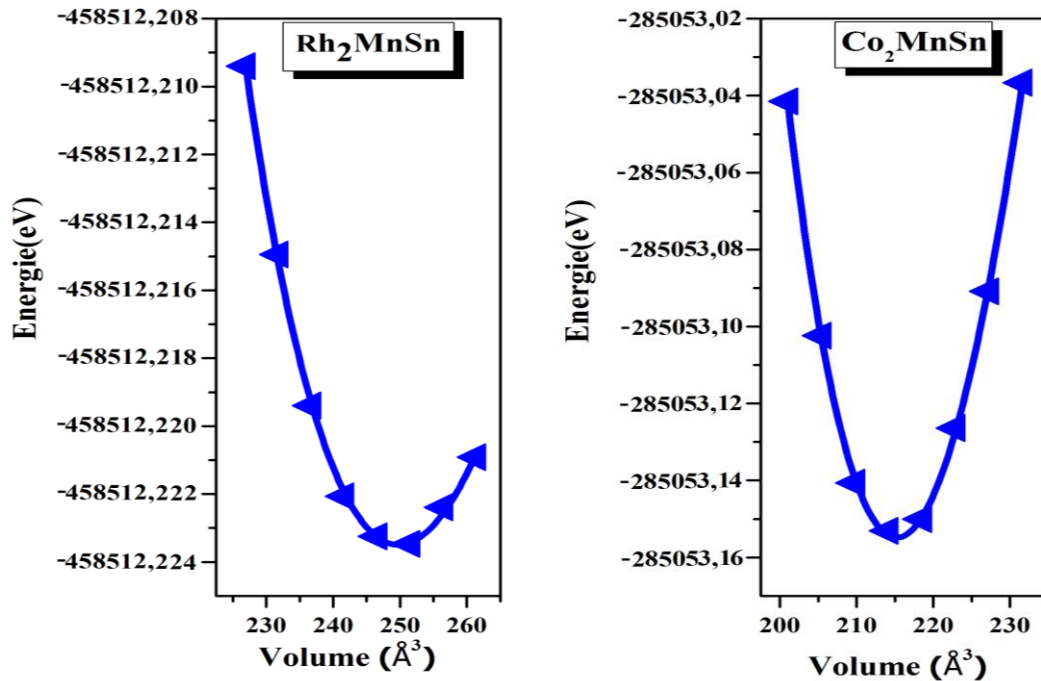
Nous avons commencé par l'étude des propriétés structurales des composés ternaires  $\text{Rh}_2\text{MnSn}$  et  $\text{Co}_2\text{MnSn}$ . Pour déterminer l'énergie totale des ces composés, nous avons utilisés une super-cellule de 32 atomes contient 16 atomes de Rhodium (Rh), 8 atomes de Manganèse (Mn) et de l'Étain (Sn) pour  $\text{Rh}_2\text{MnSn}$ . De même pour le  $\text{Co}_2\text{MnSn}$ , les 16 atomes de Rh sont remplacés par le Co.



**Figure.III.1.** Structure cristalline  $L2_1$  de la super cellule du composé  $\text{Co}_2\text{MnSn}$ .

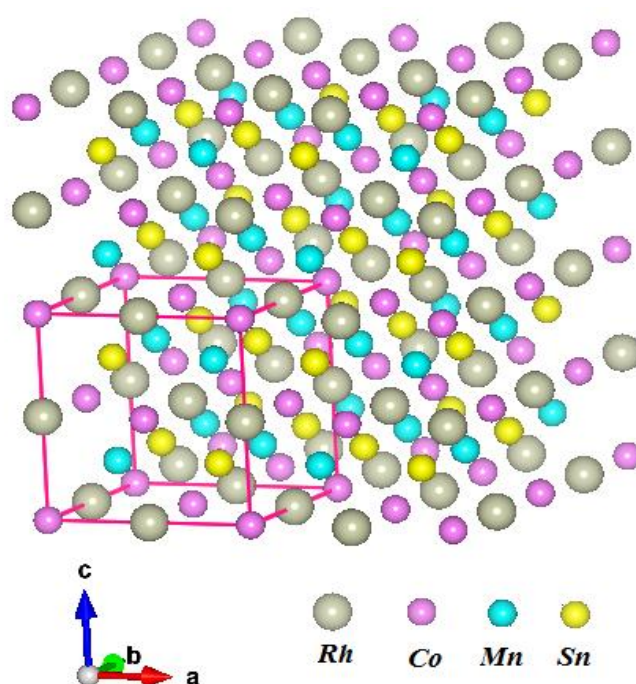
La **Figure.III.2** représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés  $\text{Rh}_2\text{MnSn}$  et  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  dans la structure  $L2_1$  à l'état ferromagnétique.

L'ensemble des résultats des paramètres structuraux à l'équilibre des composés  $\text{Rh}_2\text{MnSn}$  et  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  tels que le paramètre du réseau  $a_0$ , le volume  $V_0$ , le module de compressibilité  $B$  et sa première dérivé  $B'$  sont rassemblés dans le **Tableau.III.1**.



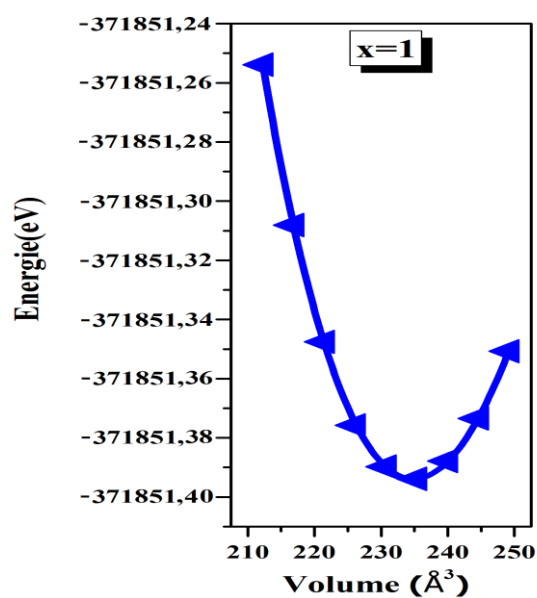
**Figure.III.2.** Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés  $\text{Rh}_2\text{MnSn}$  et  $\text{Co}_2\text{MnSn}$

Les composés quaternaires sont générés à partir des composés ternaires de type  $\text{X}_2\text{YZ}$ . Cela est effectué par la substitution d'un atome de type X par un autre atome. Dans notre cas, l'étude du composé  $\text{RhCoMnSn}$  est faite par le remplacement d'un atome du Rh par un atome du Cobalt. Et comme nous avons utilisé une super cellule de 32 atomes, nous avons remplacé 8 atomes de Rh par 8 de Co. La variation de l'énergie minimale en fonction du volume est représentée dans la **Figure.III.3**.



**Figure.III.3.** Structure cristalline  $L_{21}$  de la super cellule du composé RhCoMnSn.

La variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé RhCoMnSn dans l'état ferromagnétique est tracée sur la **Figure.III.4**.



**Figure.III.4.** Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé quaternaire RhCoMnSn dans l'état ferromagnétique.

Composé	Références	$a_0$ (Å)	$V_{\min}$ (Å <sup>3</sup> )	B (GPa)	B'	$E_{\min}$ (eV)
Rh <sub>2</sub> MnSn	Nos calculs	6,278	247,5	174,633	4,891	- 458512,2235
	Exp	6,252 <sup>[15]</sup>	-	-	-	-
	Autres calculs	6,233 <sup>[17]</sup> 6,24 <sup>[18]</sup>	-	191,132 <sup>[17]</sup>	4,252	-
RhCoMnSn	Nos calculs	6,173	235,328	174,5539	3,857	-371851,395
	Exp	6,130 <sup>[15]</sup>	-	-	-	-
	Autres calculs	-	-	-	-	-
Co <sub>2</sub> MnSn	Nos calculs	5,982	214,119	171,355	4,347	-285053,155
	Exp	5,999 <sup>[15]</sup>	-	-	-	-
	Autres calculs	5,984 <sup>[19]</sup> 6,00 <sup>[20]</sup>	-	-	-	-

**Tableau. III.1.** Paramètres structuraux des composés Rh<sub>2</sub>MnSn, RhCoMnSn et Co<sub>2</sub>MnSn dans l'approximation GGA-PBE.

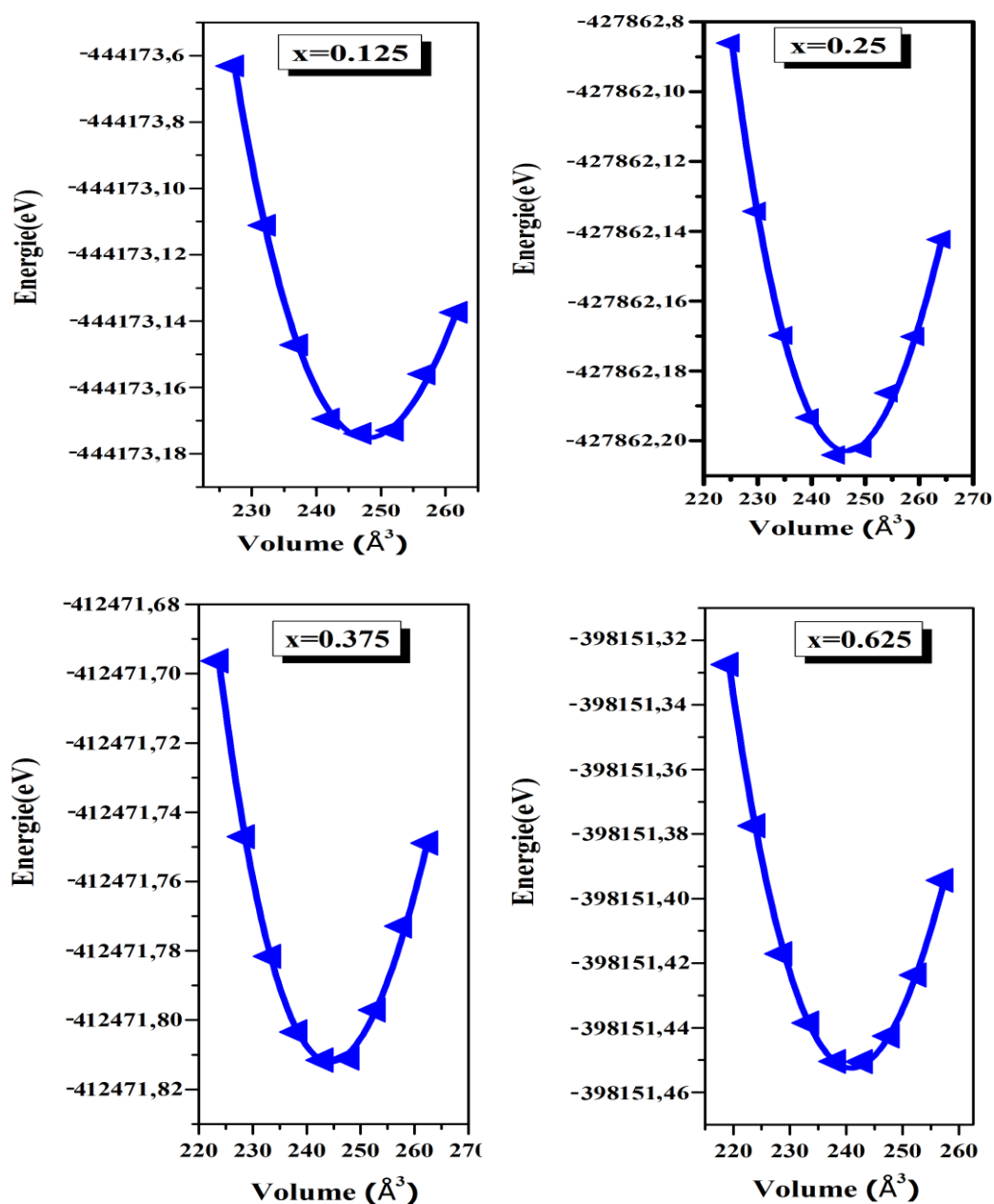
Pour valider nos résultats, nous avons comparé nos paramètres calculés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques trouvés dans des travaux antérieurs.

Le paramètre d'équilibre pour le Rh<sub>2</sub>MnSn est supérieur par rapport au Co<sub>2</sub>MnSn, Cela est dû au rayon atomique plus grand du Rh par rapport au Co.

Afin de suivre le comportement structural du composé quaternaire Rh<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>MnSn, nous avons passé par différentes concentrations ( $x=0,125$  à  $1,875$ ). En absence de toute référence expérimentale et théorique, nous avons utilisé les paramètres de maille rapprochés de nos concentrations trouvés dans la référence <sup>[15]</sup>.

### III.3.2. Propriétés structurales du composé Rh<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>MnSn ( $x=0,125$ à $1,875$ )

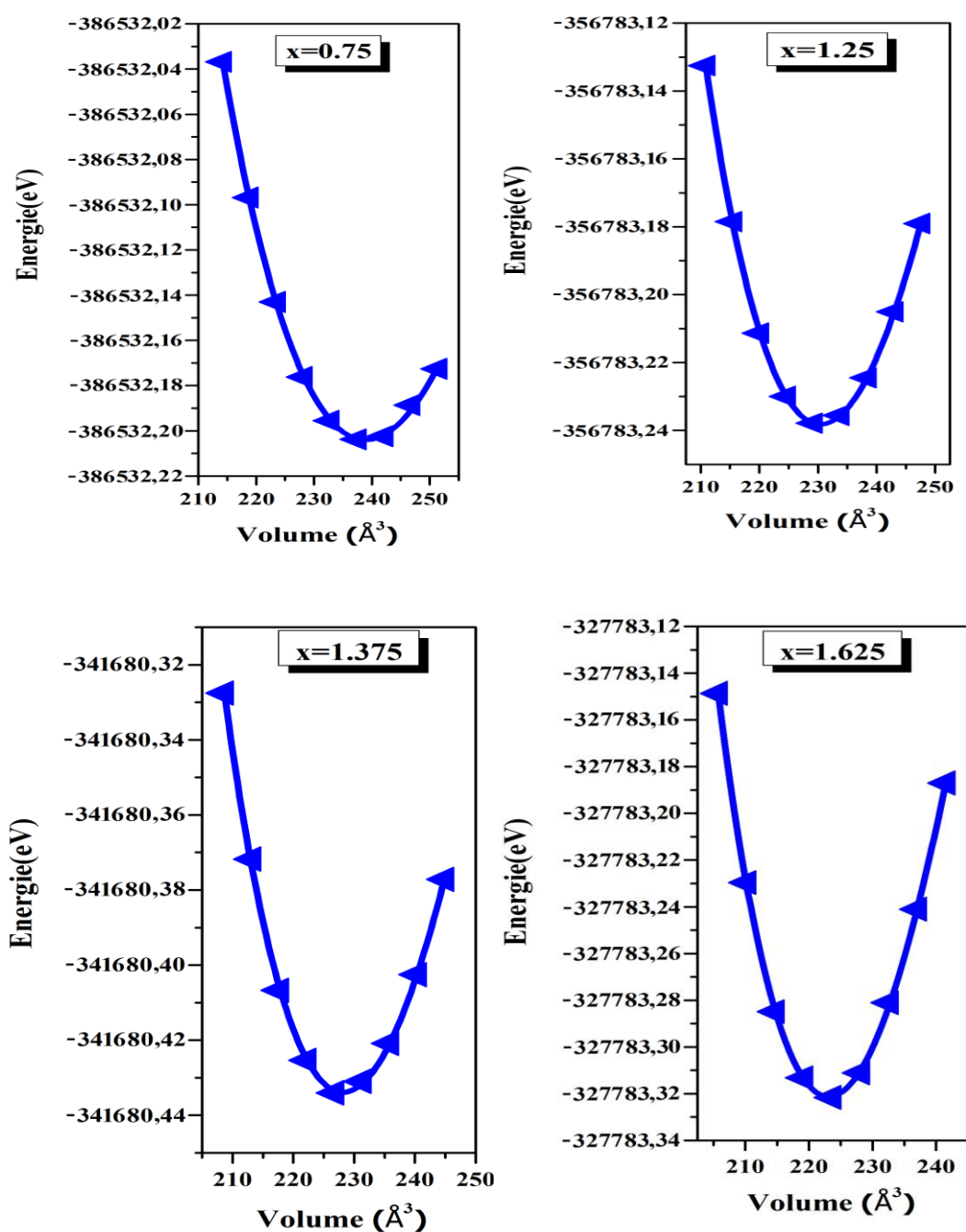
La **Figure.III.5** représente la variation de l'énergie minimale en fonction de volume des concentrations  $x=0,125$  à  $0,625$ .



**Figure. III.5.** Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé

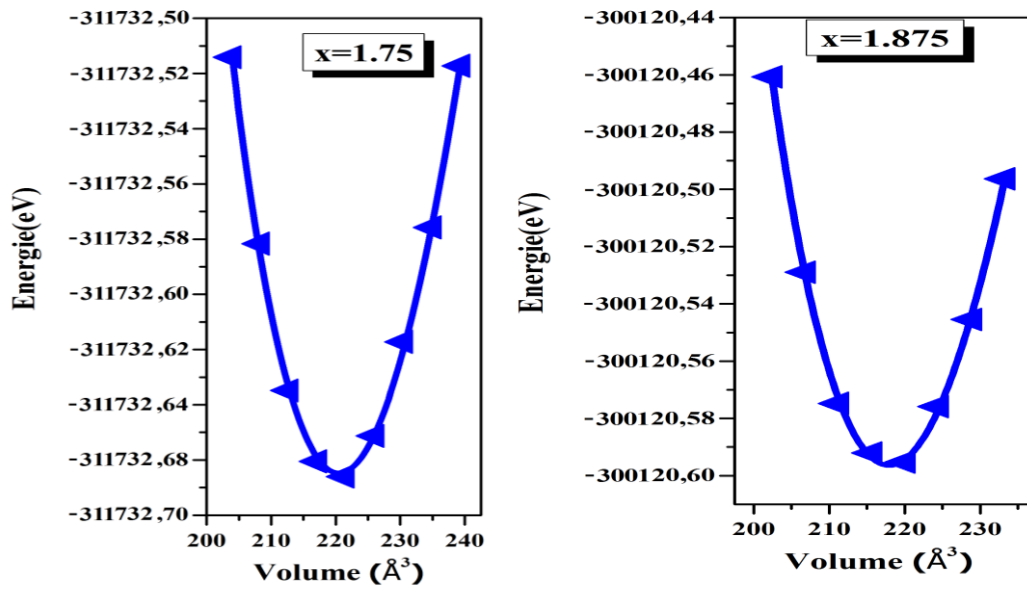
$\text{Rh}_{2-x}\text{Co}_x\text{MnSn}$  ( $x=0,125$  à  $0,625$ ).

La variation de l'énergie totale en fonction du volume dans l'état ferromagnétique du composé  $\text{Rh}_{2-x}\text{Co}_x\text{MnSn}$  pour les concentrations  $x=0,75$  à  $1,625$  sont illustrées sur la **Figure. III.6.**



**Figure. III.6.** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les concentrations  $x=0,75$ ,  $x=1,25$ ,  $x=1,375$  et  $x=1,625$ .

Pour le reste des concentrations  $x=1,75$  et  $1,875$ , la variation de l'énergie totale en fonction du volume dans l'état ferromagnétique du composé  $\text{Rh}_{2-x}\text{Co}_x\text{MnSn}$  est représentée sur la **Figure.III.7**.



**Figure.III. 7.** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les concentrations  $x=1,75$  et  $x=1,875$ .

Les paramètres structuraux des différentes concentrations  $x=0,125$  à  $x=1,875$  sont regroupés dans le **Tableau.III.2**.

Concentration (x)	$a_0$ (Å)	$V_{\min}$ (Å <sup>3</sup> )	B (GPa)	B'	$E_{\min}$ (eV)
x=0,125	6,277	247,353	176,3035	4,87	- 444173,175
x=0,25	6,254	244,717	172,6084	4,67	- 427862,203
x=0,375	6,241	243,168	178,2044	4,655	- 412471,815
x=0,625	6,199	238,256	180,0492	3,989	- 398115,451
x=0,75	6,192	237,465	173,3652	4,088	- 386532,203
x=1,25	6,12	229,224	170,8553	4,968	- 356783,237
x=1,375	6,097	226,743	170,3283	4,956	- 341680,434
x=1,625	6,069	223,624	169,1445	5,08	- 327783,322
x=1,75	6,051	221,584	171,0144	4,005	- 311732,682
x=1,875	6,014	217,598	169,4513	4,881	- 300120,593

**Tableau. III.2.** Paramètres structuraux du composé  $Rh_{2-x}Co_xMnSn$  ( $x=0,125$  à  $1,875$ ) dans l'approximation GGA-PBE.

### III.3. 3. Loi de Vegard

La loi de *Vegard*, est une relation empirique utilisée pour les systèmes d'alliage. Elle énonce que le paramètre de réseau  $a_0$  d'un alliage ou d'une solution solide à température constante varie linéairement avec les concentrations de ses éléments constituants tel que :

$$a_{A_{(1-x)}B_x} = (1 - x)a_A + xa_B \quad (\text{III.4})$$

Où  $x$  : est la concentration molaire de l'élément B (dopant) dans l'alliage  $A_{(1-x)}B_x$ .

$A_{(1-x)}B_x$ : est l'alliage binaire constitué.

$a_A$  et  $a_B$  : sont les paramètres de réseau des constituants purs A et B (sans dopage), respectivement.

La loi de *Vegard* suppose que les deux composants A et B dans leur forme pure (c'est-à-dire avant mélange) ont la même structure cristalline.

Pour les composés ternaires, la relation de *Vegard* est donnée par :

$$a(A_xB_{1-x}C) = xa_{AC} + (1 - x)a_{BC} \quad (\text{III.5})$$

Où  $a_{AC}$ ,  $a_{BC}$  et  $a(A_xB_{1-x}C)$  décrivent le paramètre de réseau d'équilibre du composé binaire résultant (terminal pour  $x=1$ ), du composé binaire initial BC et de leur alliage ternaire  $A_xB_{1-x}C$ , respectivement.

Suivant certaines observations expérimentales, la relation linéaire entre le paramètre de réseau d'équilibre  $a_0$  et la concentration  $x$  n'est pas toujours respectée. Ils indiquent qu'il existe une relation non linéaire (quadratique) entre ces deux paramètres.

$$a(A_xB_{1-x}C) = xa_{AC} + (1 - x)a_{BC} + bx(1 - x) \quad (\text{III.6})$$

Dans notre cas, l'alliage  $Rh_{2-x}Co_xMnSn$  ( $x= 0,125$  à  $x= 1,875$ ) est de type quaternaire, les deux composés parents  $Rh_2MnSn$  et  $Co_2MnSn$  ont la même structure cristalline ( $L2_1$ ). Et comme nous avons utilisé une super cellule de  $(2 \times 2 \times 2)$  de la maille élémentaire, le paramètre de maille d'équilibre  $a_0$  suit la relation suivante :

$$a_{Rh_{2-x}Co_xMnSn} = ((2 - x)a_{Rh_2MnSn} + xa_{Co_2MnSn})/2 \quad (\text{III.7})$$

Où le coefficient  $b$  du terme quadratique est le paramètre de courbure, connu sous le nom de *bowing*. Il exprime la déviation ou bien l'écart entre les paramètres de maille mesurés et ceux calculés par la relation de *Vegard*.

D'après les résultats obtenus, nous n'avons pas constaté de différences significatives entre les paramètres de réseaux  $a_0$  des différentes concentrations étudiés. Cela est dû aux fractions du dopant (Co) proches l'une des autres ( $x = 0, 0,125, 0,25, 0,375, 0,625, 0,75, 1, 1,25, 1,375, 1,625, 1,750, 1,875, 2$ ).

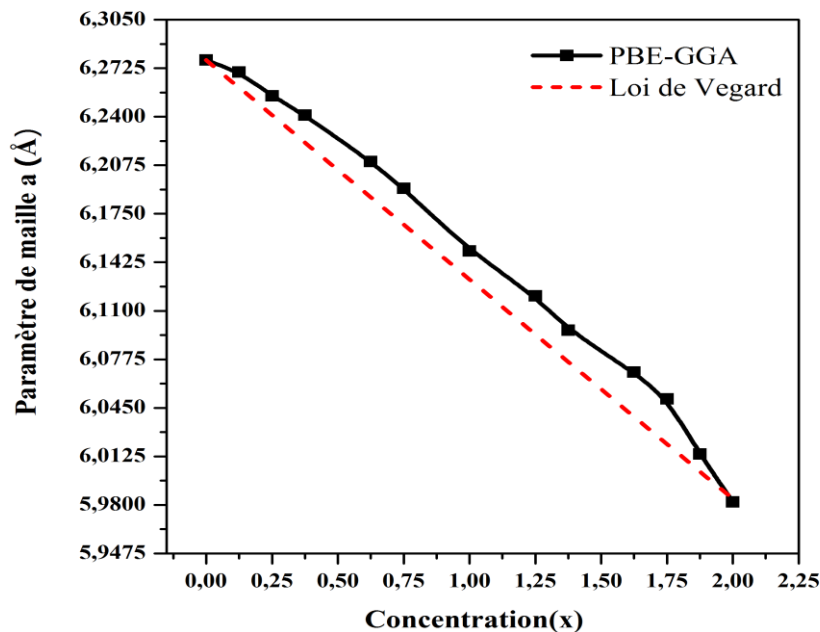
Le paramètre d'équilibre  $a_0$  diminue avec l'augmentation des atomes de Cobalt, cela est remarqué on passant de  $\text{Rh}_2\text{MnSn}$  vers  $\text{RhCoMnSn}$ , arrivant à  $\text{Co}_2\text{MnSn}$ .

En effectuant un calcul approximatif basé sur la loi empirique de *Végard*, qui stipule que le paramètre de maille d'une solution solide change de manière linéaire avec le la concentration du dopant.

Les variations du paramètre de maille de l'alliage  $\text{Rh}_{2-x}\text{Co}_x\text{MnSn}$  en fonction de la concentration  $x$  ( $x=0$  à  $x=2$ ), comparées avec celles obtenues avec la relation (III.7) sont présentées dans la **Figure.III.8**. Ces deux courbes montrent la linéarité de la diminution de la constante de réseau avec une fraction croissante du Co dopé.

La déviation obtenue entre les deux variations de la constante d'équilibre représente le bowing  $b$ . Il est bien clair, qu'il existe un petit écart entre les deux paramètres.

On note qu'il existe des résultats des paramètres de maille expérimentaux proches de nos concentrations [15].



**Figure.III.8.** Variation du paramètre de maille en fonction de concentration calculée par la GGA et suivant la loi de Vegard.

### III.4. Propriétés électroniques du composé $\text{Rh}_{2-x}\text{Co}_x\text{MnSn}$ ( $x=0$ à $2$ )

Après l'étude structurale du composé  $\text{Rh}_{2-x}\text{Co}_x\text{MnSn}$  à pression nul et à température nulle ( $P=0$  GPa et  $T=0$ K) dans les différentes concentrations ( $x=0$  à  $x=2$ ), il est important de décrire leur structure électronique.

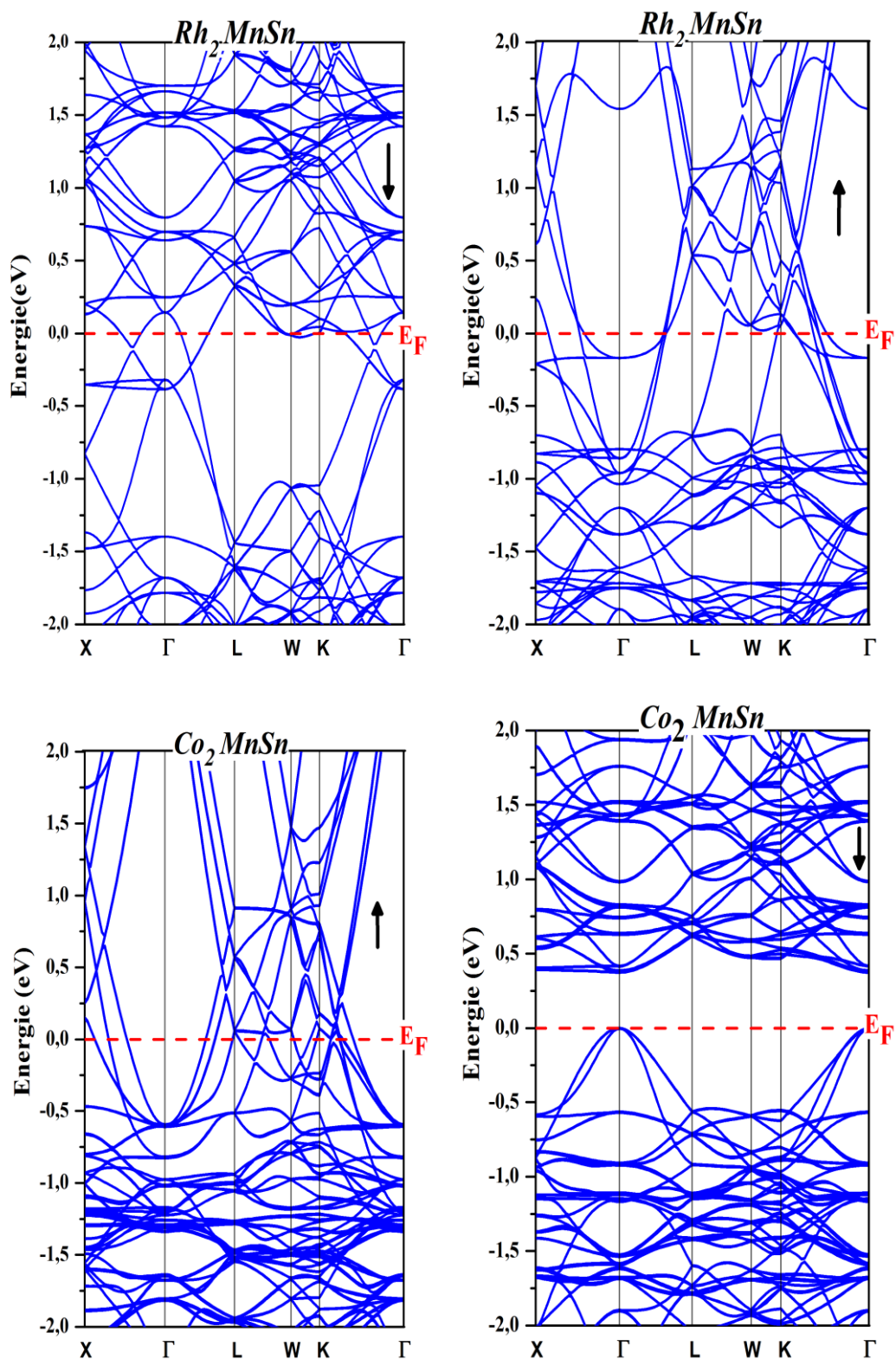
L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous offrent la possibilité d'étudier et de déterminer la nature des liaisons chimiques établies entre les divers composants qui le constituent. Ces caractéristiques incluent les structures de bandes ainsi que les densités d'états.

Pour les systèmes magnétiques, les calculs réalisés prennent en compte des spins polarisés, qui considère séparément les deux orientations de spin majoritaire (spin haut) et spin minoritaire (spin bas) séparément.

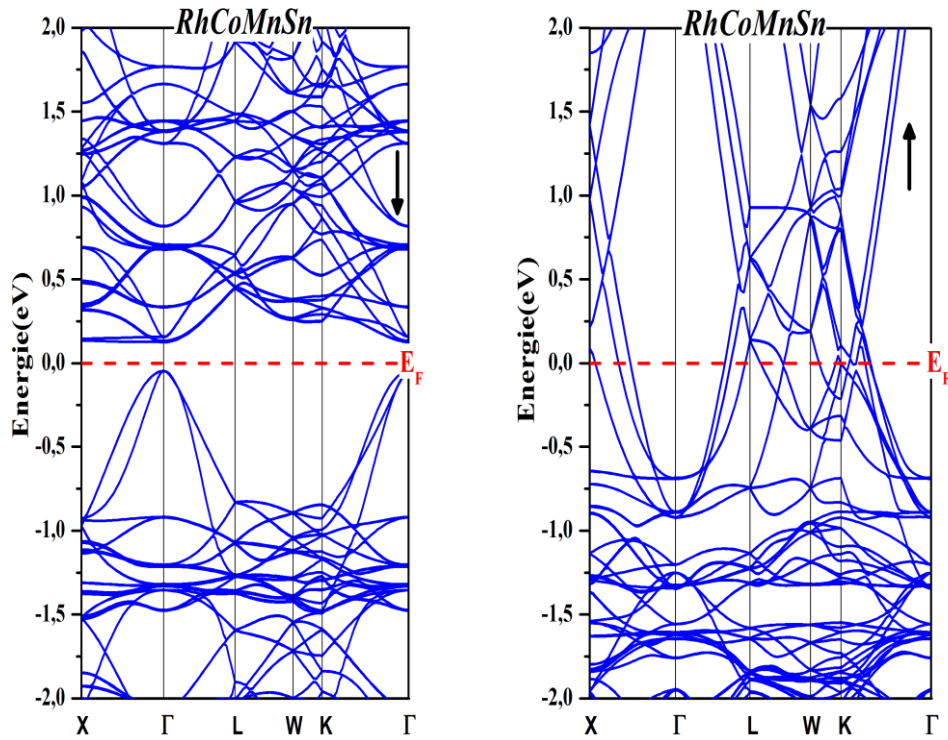
#### III.4.1. Structure de bandes du composé $\text{Rh}_{2-x}\text{Co}_x\text{MnSn}$ ( $x=0$ à $2$ )

Les **Figure.III.9** et **Figure.III.10** représentent les structures de bandes des composés parents  $\text{Rh}_2\text{MnSn}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  et  $\text{RhCoMnSn}$  le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin et suivant les deux directions de spin majoritaire et minoritaire dans l'état ferromagnétique. Il est bien clair le caractère métallique suivant les deux orientations de spin pour le  $\text{Rh}_2\text{MnSn}$ . L'orientation de spin majoritaire des composés  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  et  $\text{RhCoMnSn}$  a un comportement métallique tandis que l'autre orientation (spin minoritaire) se caractérise par un écart énergétique au niveau de Fermi ( $E_F$ ), se qui confirme le caractère demi métallique ferromagnétique.

Dans les trois figures des structures de bandes des composés  $\text{Rh}_2\text{MnSn}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  et  $\text{RhCoMnSn}$ , nous avons illustré le passage du comportement métallique vu pour le  $\text{Rh}_2\text{MnSn}$  vers le comportement demi métallique dans les deux composés  $\text{RhCoMnSn}$  et  $\text{Co}_2\text{MnSn}$ .

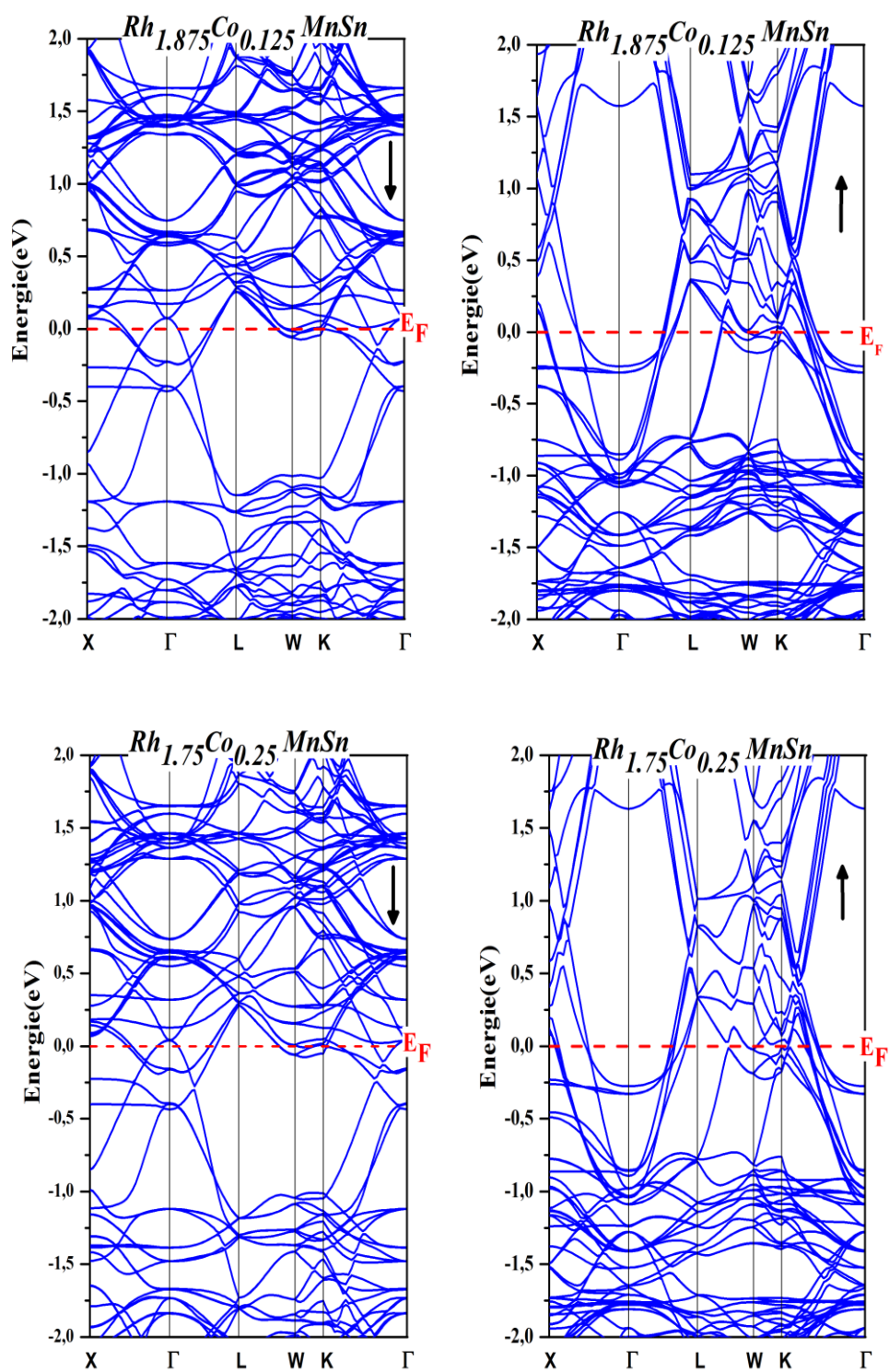


**Figure.III.9.** Structure de bande de spin minoritaire et majoritaire des composés ternaires  $Rh_2MnSn$  et  $Co_2MnSn$ .

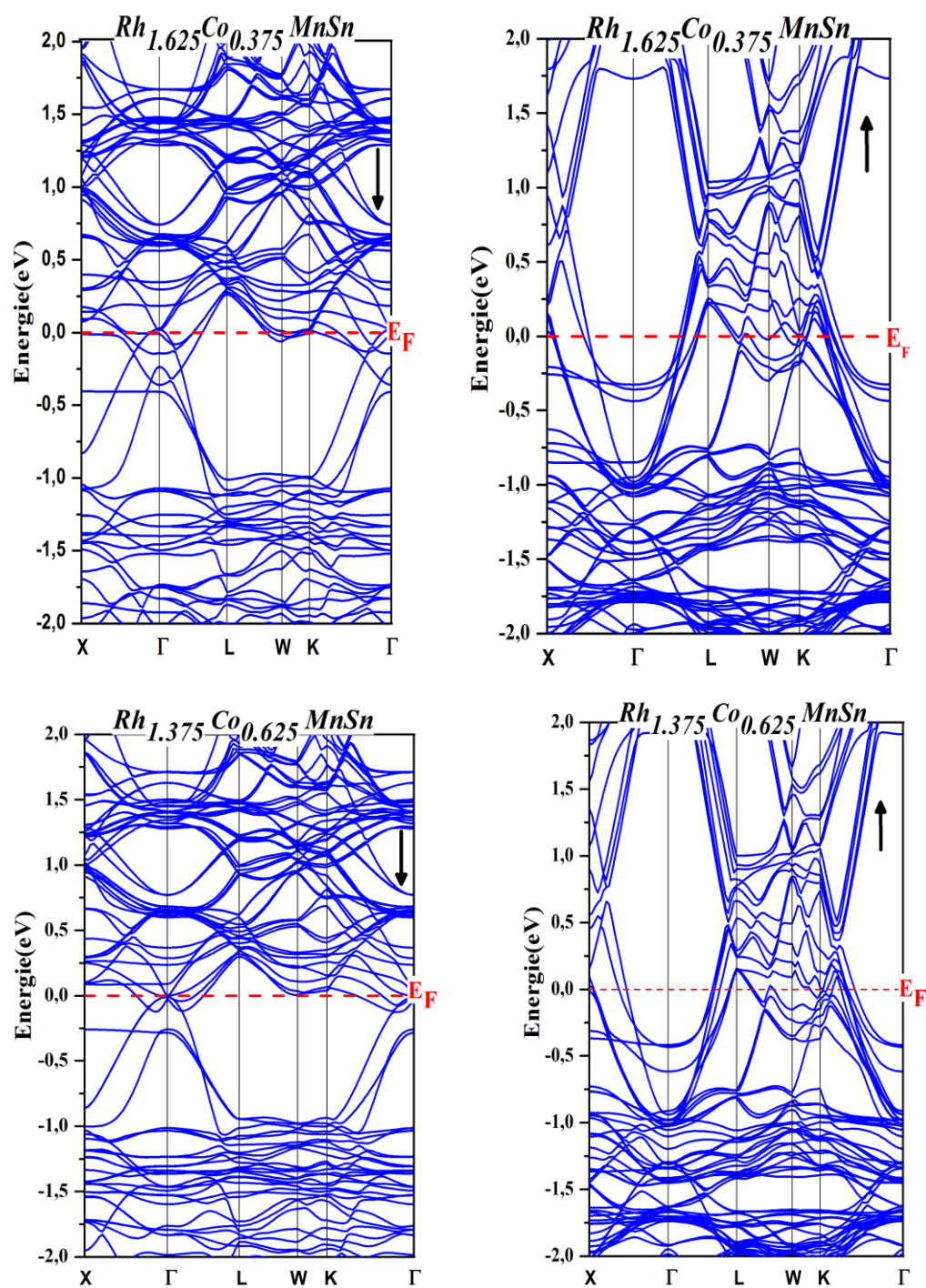


**Figure.III.10.** Structure de bande de spin minoritaire et majoritaire du composé quaternaire RhCoMnSn.

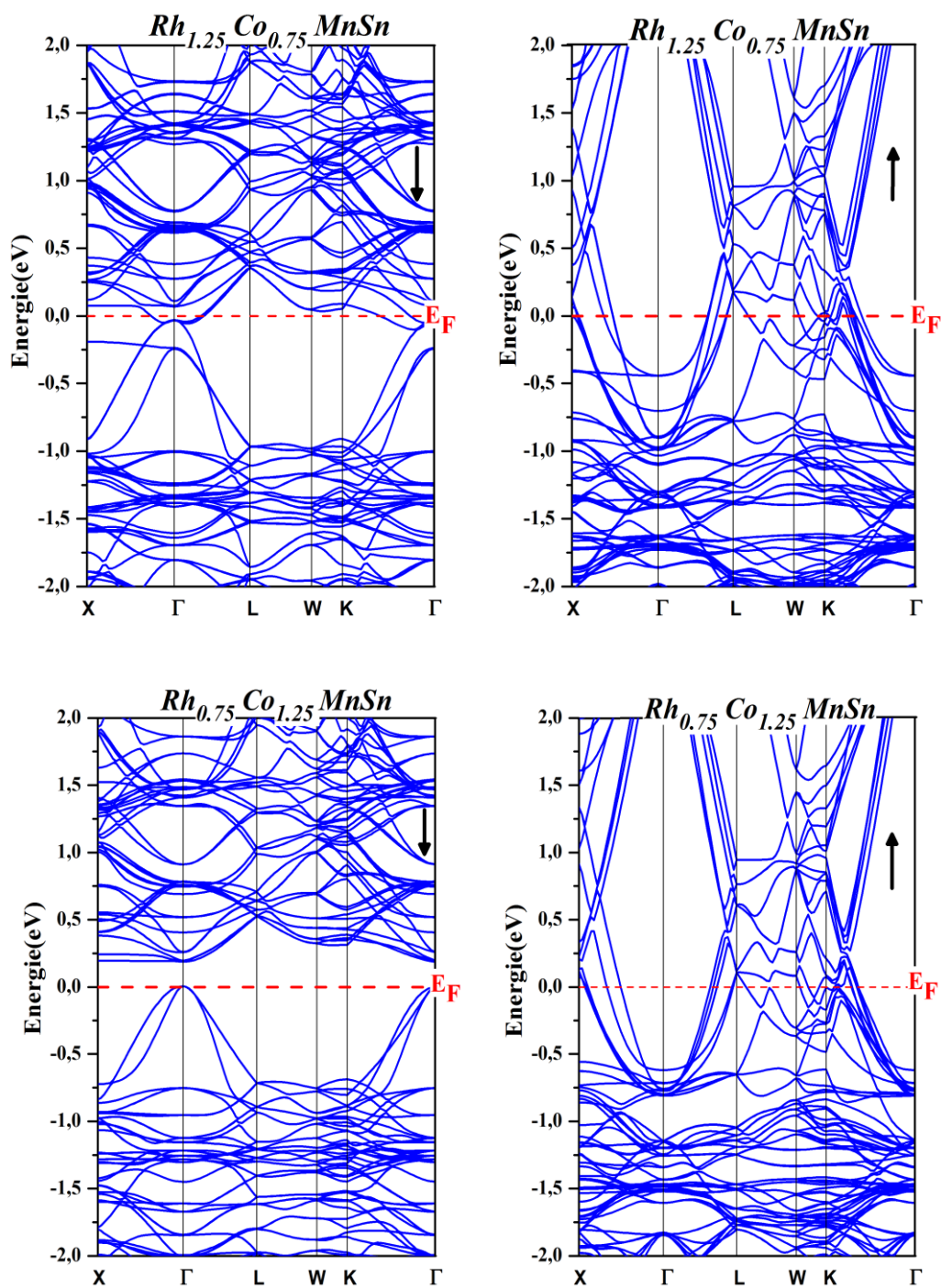
Pour suivre le début du changement de ce comportement en fonction des éléments dopés (Co), nous avons tracé les structures de bandes des différentes concentrations ( $x=0,125$  à  $1,875$ ) dans les deux orientations de spin (haut et bas). Les résultats de structure de bandes sont représentés sur les **Figures.III.11, III.12, III.13, III. 14** et **III.15**.



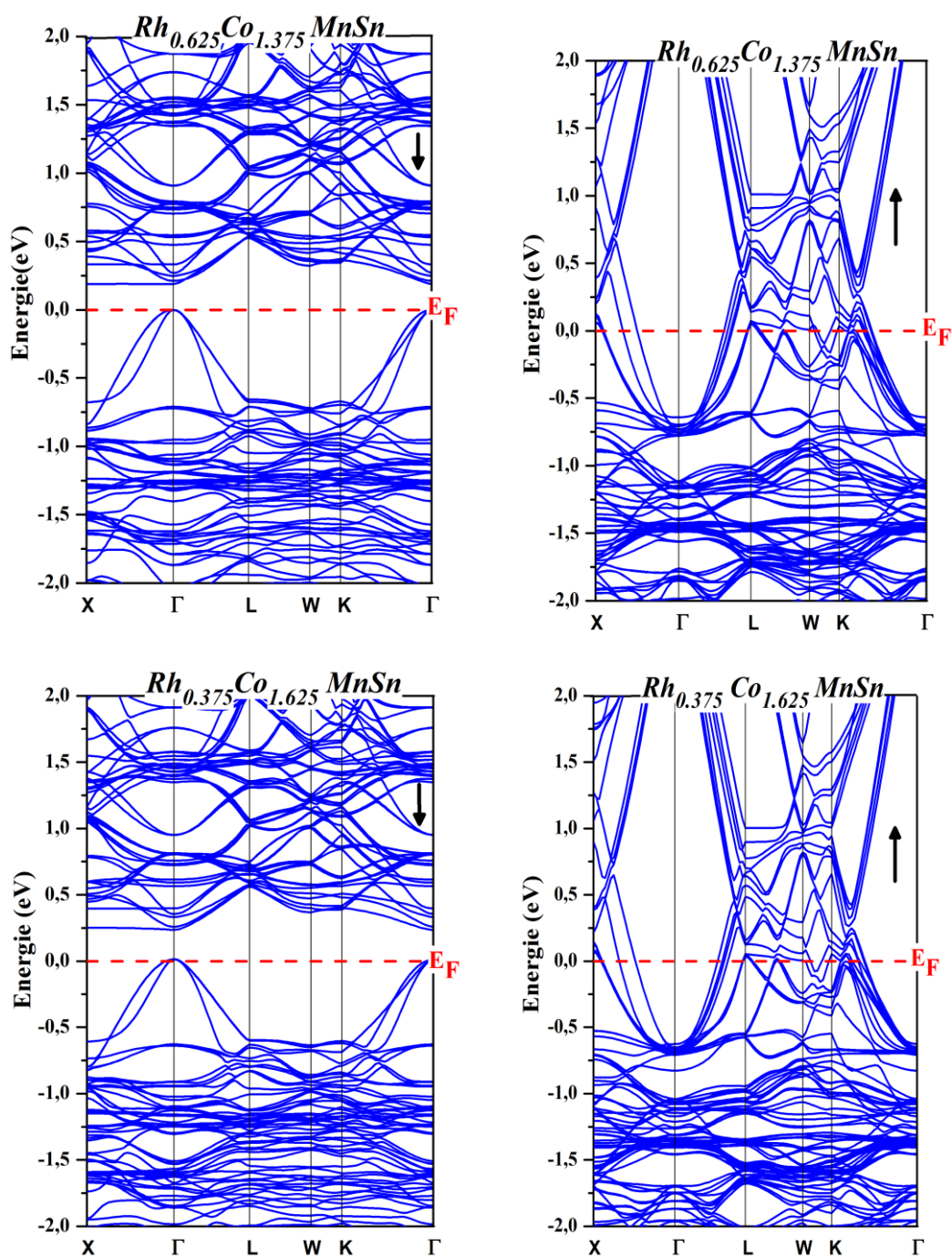
**Figure. III.11.** Structure de bande de spin minoritaire et majoritaire du composé quaternaire  $Rh_{2-x}Co_xMnSn$  pour les concentrations  $x=0,125$  et  $x=0,25$ .



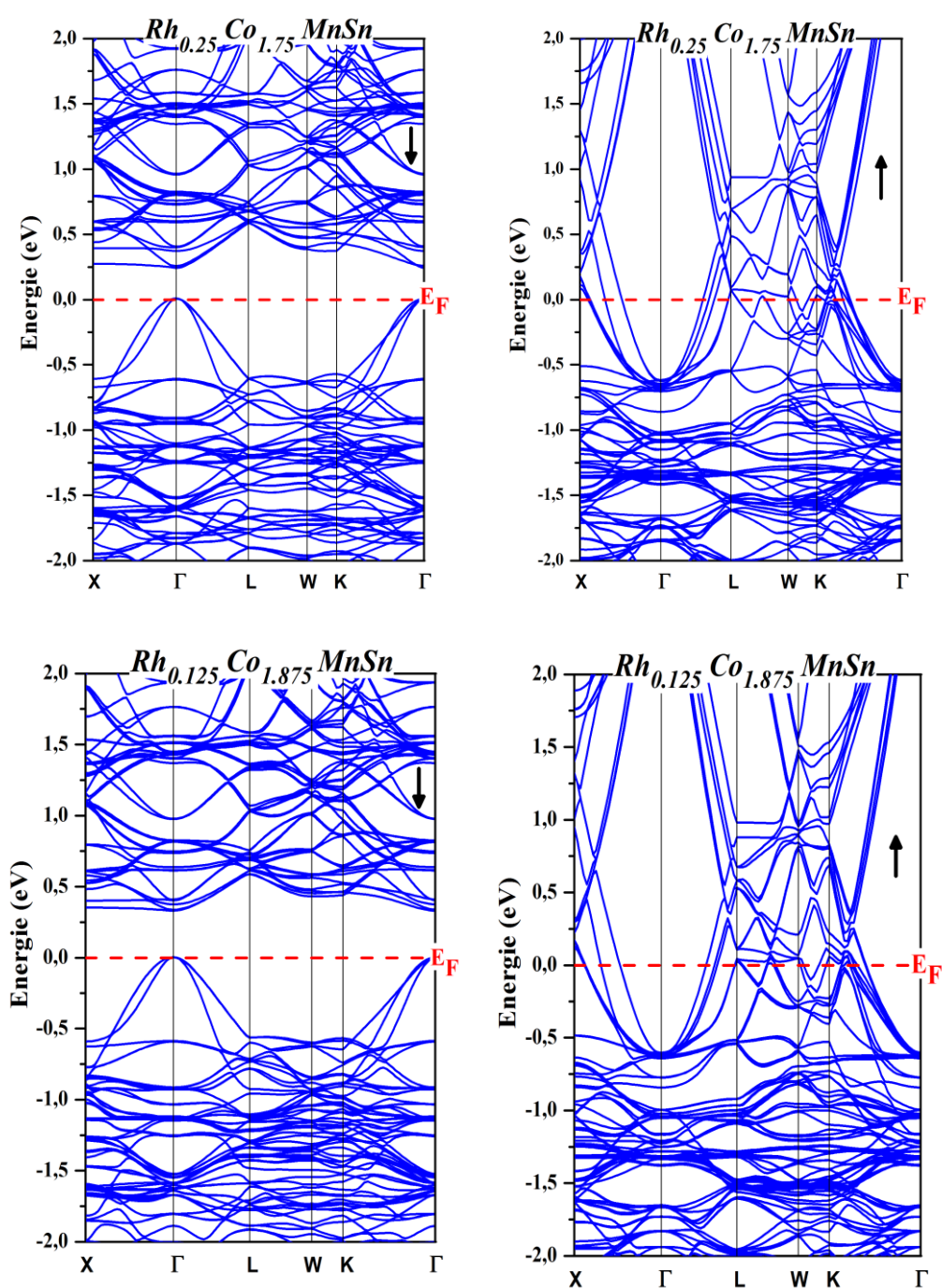
**Figure.III.12.** Structure de bande de spin minoritaire et majoritaire du composé  $Rh_{2-x}Co_xMnSn$  ( $x=0,375$  et  $x=0,625$ ).



**Figure.III.13.** Structure de bande de spin minoritaire et majoritaire du composé  $Rh_{2-x}Co_xMnSn$  ( $x=0,75$  et  $x=1,25$ ).



**Figure.III.14.** Structure de bande de spin minoritaire et majoritaire du composé  $Rh_{2-x}Co_xMnSn$  ( $x=1,375$  et  $x=1,625$ ).



**Figure.III.15.** Structure de bande de spin minoritaire et majoritaire du composé

$\text{Rh}_{2-x}\text{Co}_x\text{MnSn}$  ( $x=1,75$  et  $x=1,875$ ).

### III.4.2. Densité d'état du composé $\text{Rh}_{2-x}\text{Co}_x\text{MnSn}$ ( $x=0$ à $2$ )

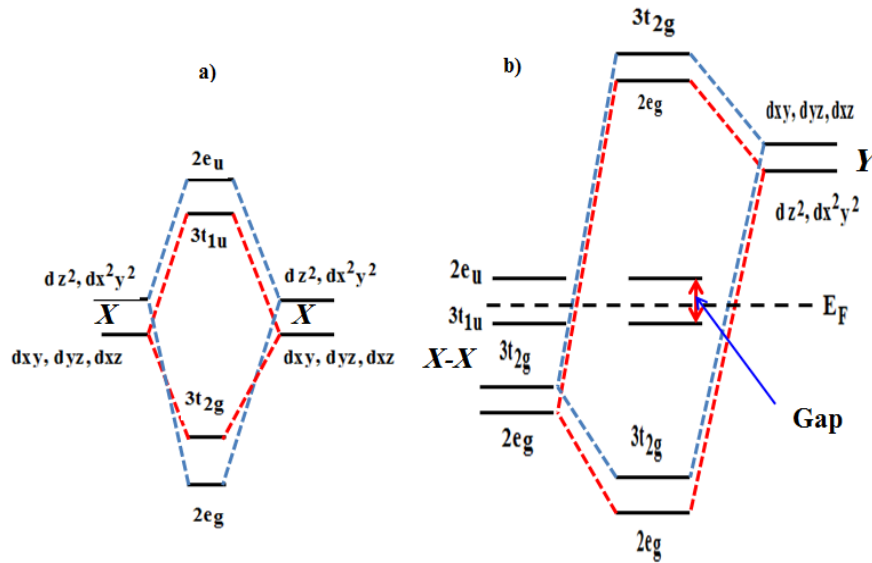
- *L'origine du Gap dans les composés Heusler*

Les propriétés électroniques de la plupart des alliages Heusler sont caractérisées par une demi-métallicité avec une bande interdite dans une seule orientation du spin. Galanakis et al.<sup>[21]</sup> ont expliqué le comportement de Slater-Pauling et l'origine de la demi-métallicité dans ces composés. Dans notre discussion qui est basée sur de l'explication de Galanakis et al.<sup>[21]</sup>, nous avons considéré uniquement les états  $d$  des atomes X et Y puisque l'influence des états  $sp$  des atomes Z est négligeable en raison de leur très faible énergie.

Le champ cristallin divise les orbitales  $d$  des atomes X en deux états doublement dégénérés  $e_g(dz^2, dx^2-y^2)$  et triplement dégénérés  $t_{2g}(dxy, dyx, dzx)$ .

Premièrement, les orbitales  $d_{eg}$  de chaque atome X se divisent en deux orbitales liantes ( $2e_g$ ) et deux orbitales anti-liantes ( $2e_u$ ). Les orbitales  $dt_{2g}$  s'hybrident pour donner trois orbitales liantes ( $3t_{2g}$ ) et trois orbitales anti-liantes ( $3t_{1u}$ ), comme le montre la **Figure.III.16.2a**. Les orbitales résultantes de l'hybridation X-X s'hybrident ensuite avec les orbitales  $d$  des atomes Y de la même représentation. Les orbitales  $3t_{2g}$  de X-X se couplent avec les orbitales  $3t_{2g}$  des atomes Y, créant six nouvelles orbitales : trois orbitales liantes, qui sont occupées, et trois orbitales anti-liantes, qui sont d'énergie élevée. Les orbitales  $2e_g$  doublement dégénérées s'hybrident avec les orbitales  $dz^2$  et  $dx^2-y^2$  de l'atome Y, créant un état de liaison  $2e_g$  doublement dégénéré qui est très faible en énergie et un état anti-liant inoccupé situé au-dessus du niveau de Fermi ( $E_F$ ). Enfin, les cinq orbitales restantes des atomes X ne peuvent s'hybrider avec aucune orbitale Y car il n'y a pas de transformation des orbitales Y en représentation  $u$ .

Les états  $t_{1u}$  sont situés en dessous du niveau de Fermi et sont occupés, tandis que les états  $e_u$  sont vides et situés juste au-dessus du niveau de Fermi. Par conséquent, la bande interdite minoritaire des composés heusler de type  $X_2YZ$  est formée par la distance entre les états  $2e_u$  et  $3t_{1u}$ . La taille de l'écart est liée à la séparation due à l'hybridation  $d-d$  de l'interaction X-X, comme le montre la **Figure.III. 16.2b**.



**Figure.III.16.** L'hybridation de spin minoritaires: **a)** les orbitales  $d$ -X-X, **b)**  $d$ -X-Y dans le composé Heusler de type  $X_2YZ$ .

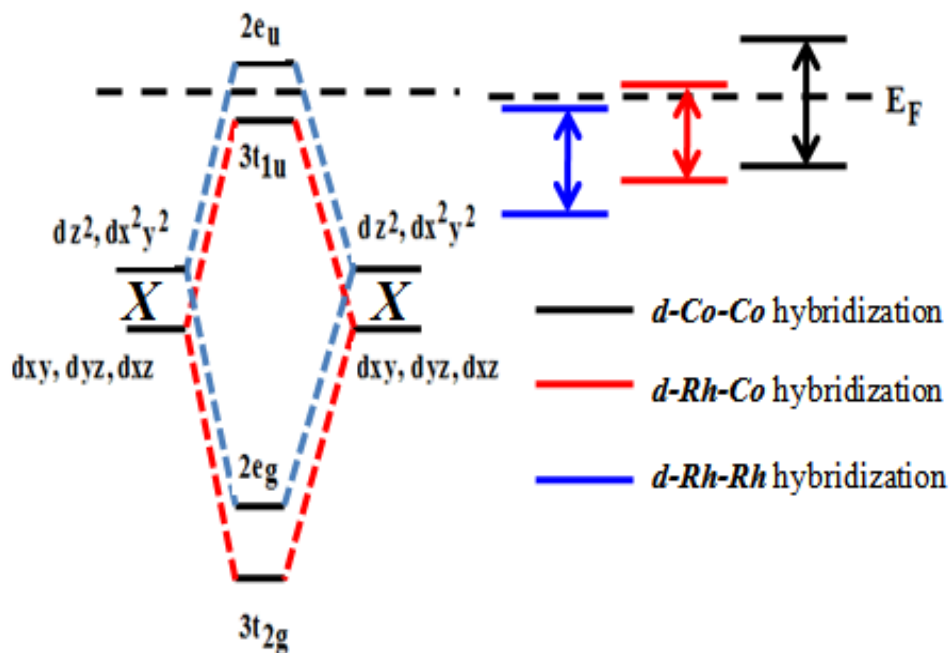
En plus de calculer la structure de bandes d'un matériau et pour mieux comprendre leur comportement électronique, la densité d'état de l'alliage  $Rh_{2-x}Co_xMnSn$  à différentes concentrations ( $x = 0$  à  $2$ ) a été calculée en utilisant les paramètres de réseau trouvés par l'optimisation structurale.

Tout d'abord, nous allons discuter les propriétés électroniques du composé Heusler parents  $Rh_{2-x}Co_xMnSn$  dans les trois concentrations :  $x = 0$ ,  $x = 1$  et  $x = 2$ . La **Figure.III.18** montres la densité d'états totale et partielle suivant les deux orientations de spin : majoritaire et minoritaire. À partir de la densité d'états totale de spin majoritaire (DOS), nous pouvons voir le caractère métallique pour les trois concentrations. La densité de spin minoritaire pour  $Rh_2MnSn$  présente également un comportement métallique, résultant un composé métallique. Dans le cas de  $x = 1$  et  $x = 2$ , il existe un écart d'énergie dans l'orientation minoritaire au niveau de Fermi, ce qui conduit à un comportement demi-métallique pour ces deux composés.

Pour la densité d'états de  $Rh_2MnSn$ , la partie  $[-10, -8]$  en eV est dominée par les états  $s$  de Sn, tandis que la partie haute de la bande de valence contient les états  $sp$  et  $d$ . Entre  $-8,5$  eV et  $-6,5$  eV en énergie, aucune densité n'est observée. Autour de  $E_F$ , le DOS est occupé par les états  $d$  des atomes Rh, montrant un pseudo-gap sous  $E_F$  formé par les orbitales  $d$ -Rh. À  $E_F$ , la densité d'états est principalement dérivée par les états  $d$  des atomes Co ou Rh et de leurs seconds voisins de même nature chimique (Co

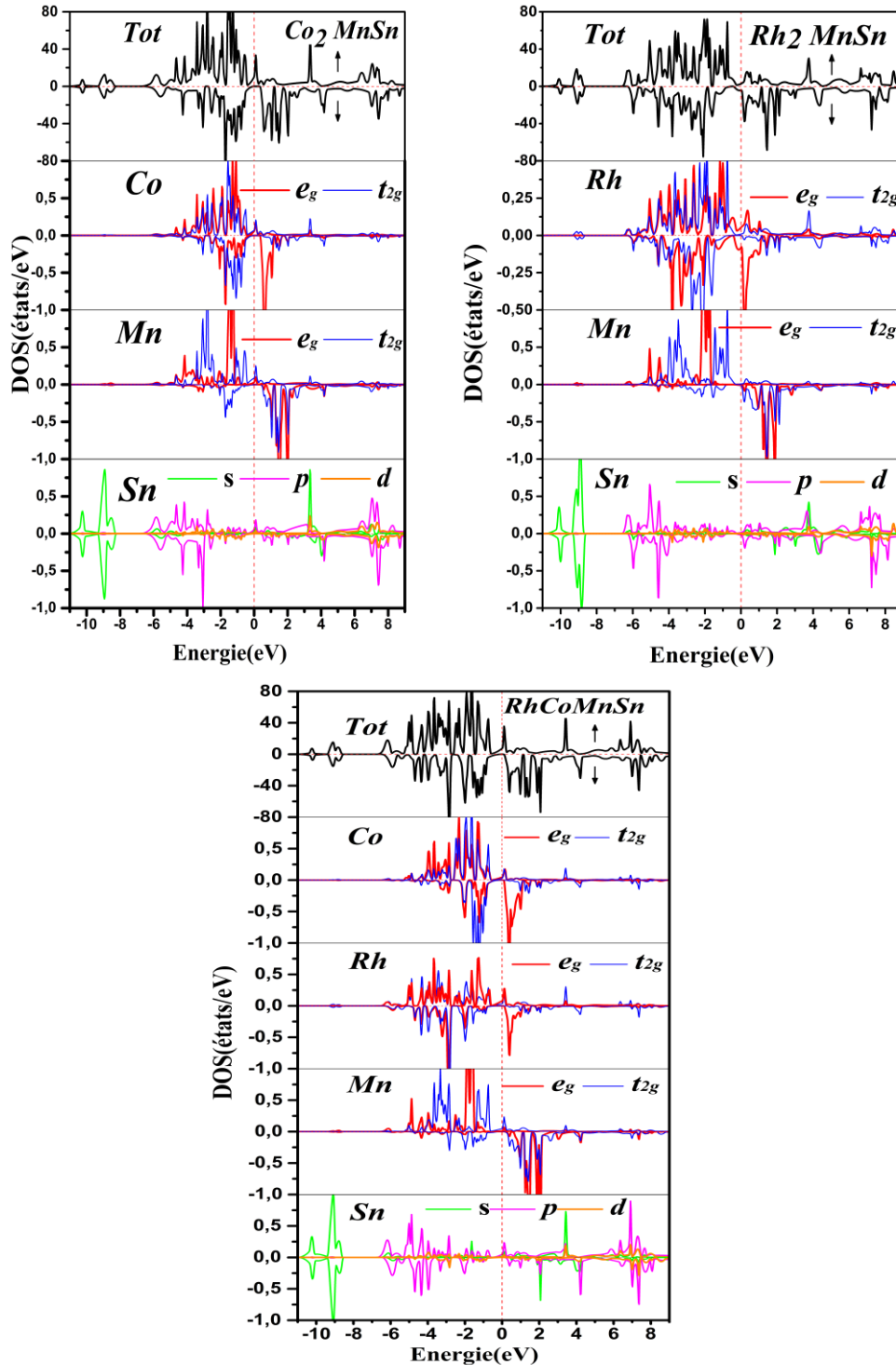
ou Rh). La bande de valence de la densité de spin majoritaire des atomes Mn présente deux pics dans l'intervalle  $[-5, 0]$  en eV, alors que ces pics sont absents dans le cas de spin minoritaire. Par conséquent, la bande de valence des atomes de manganèse dans l'état de spin majoritaire est plus occupée que dans l'état de spin minoritaire. La différence notable de densités entre les composés  $\text{Rh}_2\text{MnSn}$  et  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  est observée dans les densités de spin minoritaires. Dans le  $\text{Rh}_2\text{MnSn}$ , les orbitales  $d_{eg}$ -Rh ont une densité d'états au niveau de Fermi, tandis que dans  $\text{Co}_2\text{MnSn}$ , les orbitales  $d_{eg}$ -Co montent, ce qui entraîne un écart entre les bandes de valence et de conduction. Le mécanisme de la création de la bande interdite demi-métallique dans le composé quaternaire  $\text{RhCoMnSn}$  est similaire à celui de  $\text{Co}_2\text{MnSn}$ . La différence réside dans l'étape initiale, où se produit la séparation des orbitales  $d$  entre les atomes de Rh et de Co, réduisant la valeur de l'écart dans le composé quaternaire  $\text{RhCoMnSn}$ .

Dans la **Figure.III.17**, nous avons illustré schématiquement les hybridations possibles autour du  $E_F$  entre les orbitales  $d$  de Rh-Rh, Rh-Co et Co-Co dans la densité de spin minoritaire. Dans le composé  $\text{Rh}_2\text{MnSn}$ , le niveau de Fermi coupe l'orbitale  $eg$ , tandis que, dans le  $\text{Co}_2\text{MnSn}$ , l'orbitale  $eg$  est située au-dessus de celui si. Par conséquent, dans l'hybridation  $d$ -Co-Co dans le cas de  $\text{Co}_2\text{MnSn}$ , l'orbitale  $eg$  est complètement vide, contrairement au  $\text{Rh}_2\text{MnSn}$  où les orbitales  $d$ -Rh/Rh sont semi remplies.



**Figure.III.17.** L'hybridation des orbitales  $d$ -X-X au niveau de Fermi.

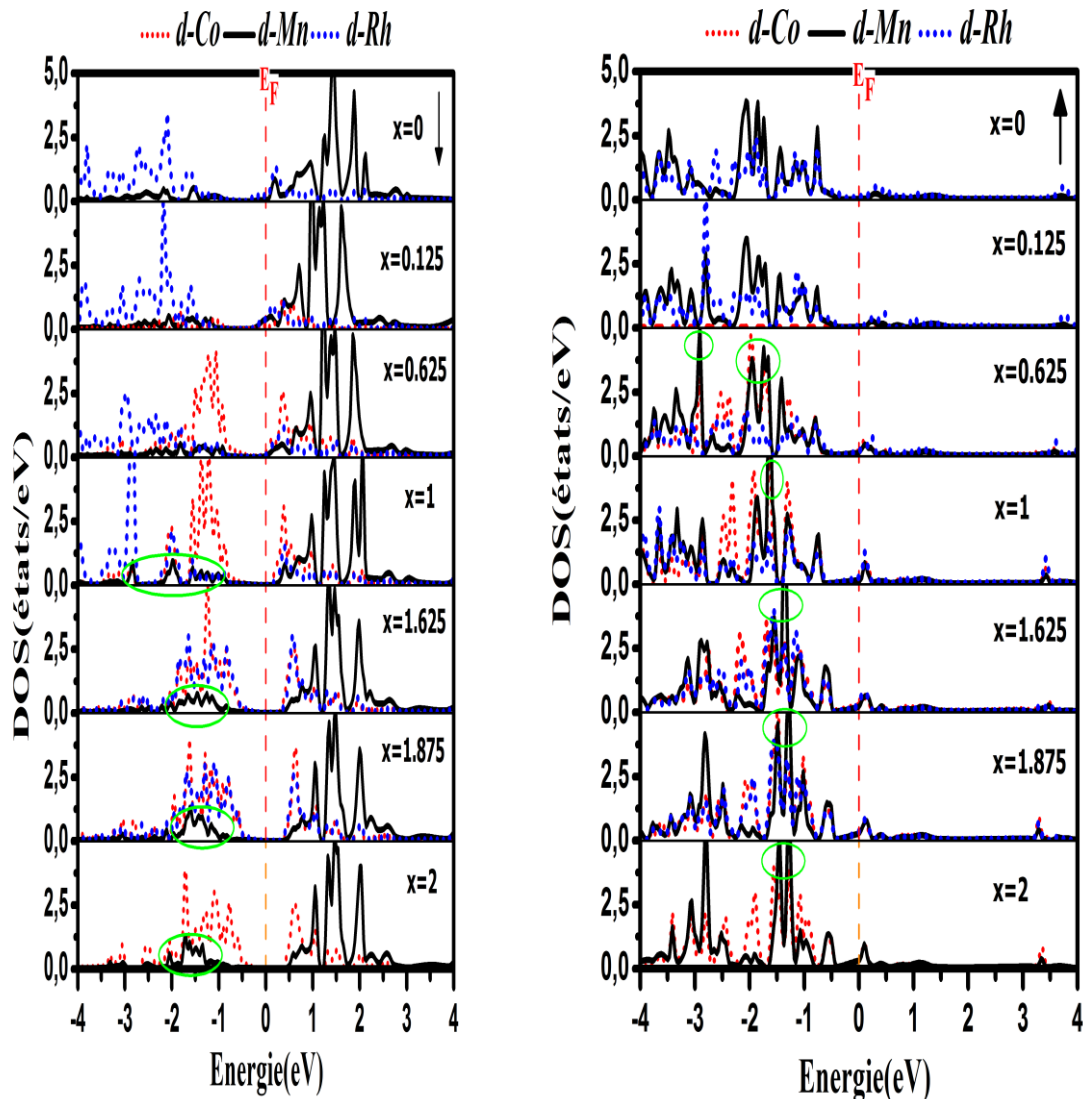
L'hybridation entre les orbitales est la responsable principale de la formation de la bande interdite ( $E_g$ ) qui peut être suivi à travers de la densité partielle des états  $d$  dans les orientations de spin majoritaires et minoritaires des atomes Co, Rh et Mn lorsque le Co est dopé dans les sites Rh de  $Rh_{2-x}Co_xMnSn$  (où  $x$  varie de 0 à 2), comme illustré dans la **Figure.III. 19**.



**Figure.III.18.** Densité d'état total et partielles des composés  $Rh_2MnSn$ ,  $Co_2MnSn$  et  $RhCoMnSn$ .

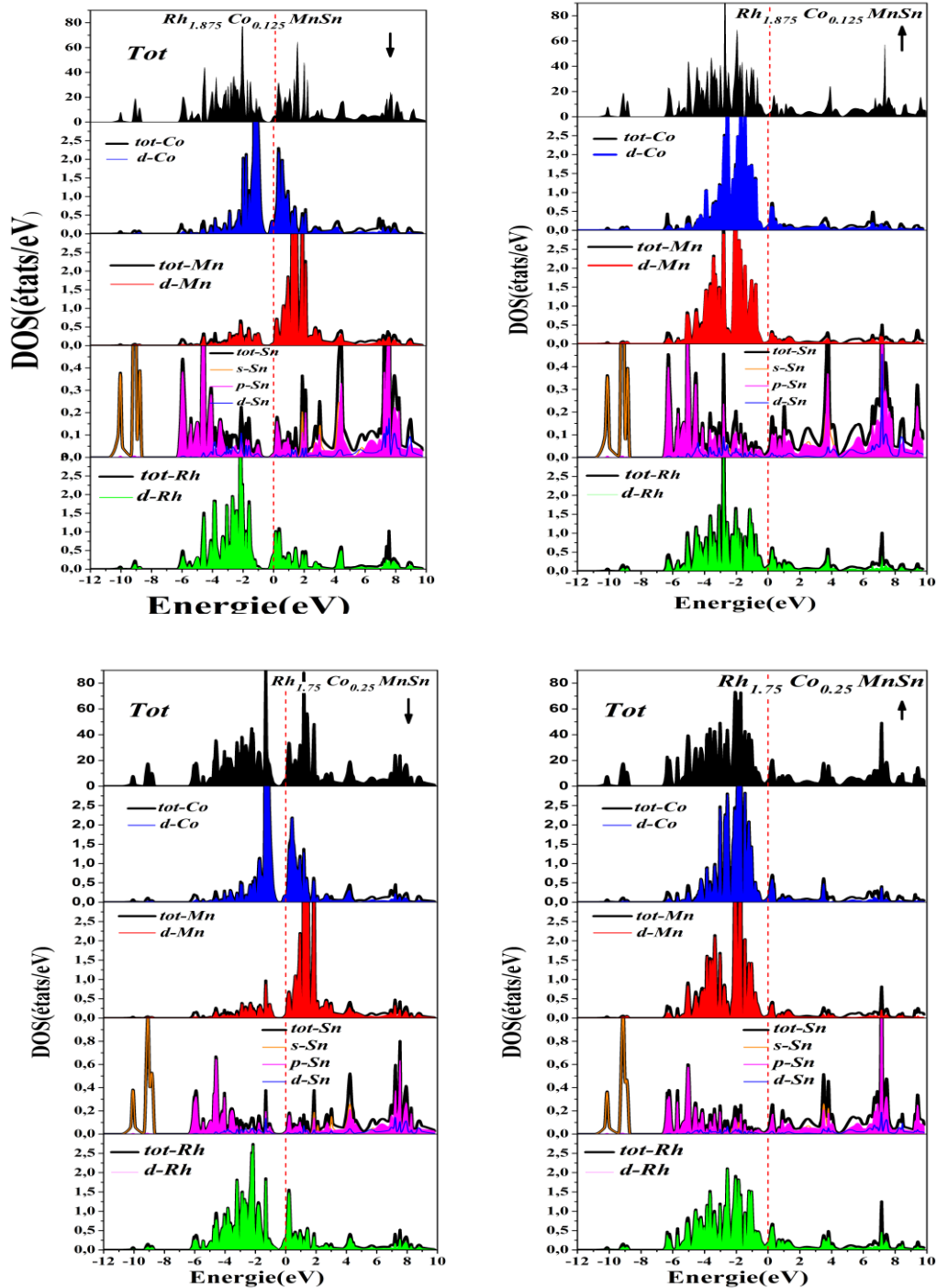
Pour le composé quaternaire RhCoMnSn, la bande interdite minoritaire est de 0,17 eV, cette valeur augmente à 0,374 eV pour Co<sub>2</sub>MnSn. Ces résultats sont cohérents avec d'autres calculs [15], [17], [22],[23]. Les énergies de la bande interdite pour  $x = 1$  à  $x = 2$  sont résumées dans le **Tableau.III.3**.

Pour illustrer les différentes hybridations entre les orbitales des différents atomes Rh, Co et Mn, nous avons rassemblé les densités totales de l'orbitale *d* en raison de sa responsabilité sur la formation de l'énergie de gap ( $E_g$ ). La densité partielle des orbitales *d* des atomes Rh, Co et Mn dans les concentrations étudiées  $x=0$  à  $x=2$  dans les deux orientations de spin minoritaires et majoritaires.



**Figure.III.19.** Différentes hybridations des orbitales *d* des atomes Rh, Co et Mn dans les deux orientations de spin dans les concentrations  $x=0$  à 2.

Les Figures.III.20, III.21, III.22, III. 23, III.24 et la Figure.III.25 montrent les densités d'état totales et partielles des concentrations  $x=0,125$  à  $1,875$ , dans l'ordre croissant et suivant les deux orientations de spin.



**Figure.III.20.** Densité d'état totale et partielle des composés  $Rh_{2-x}Co_xMnSn$  pour les concentrations  $x=0,125$  et  $x=0,25$  dans les deux orientations de spin majoritaire et minoritaire.

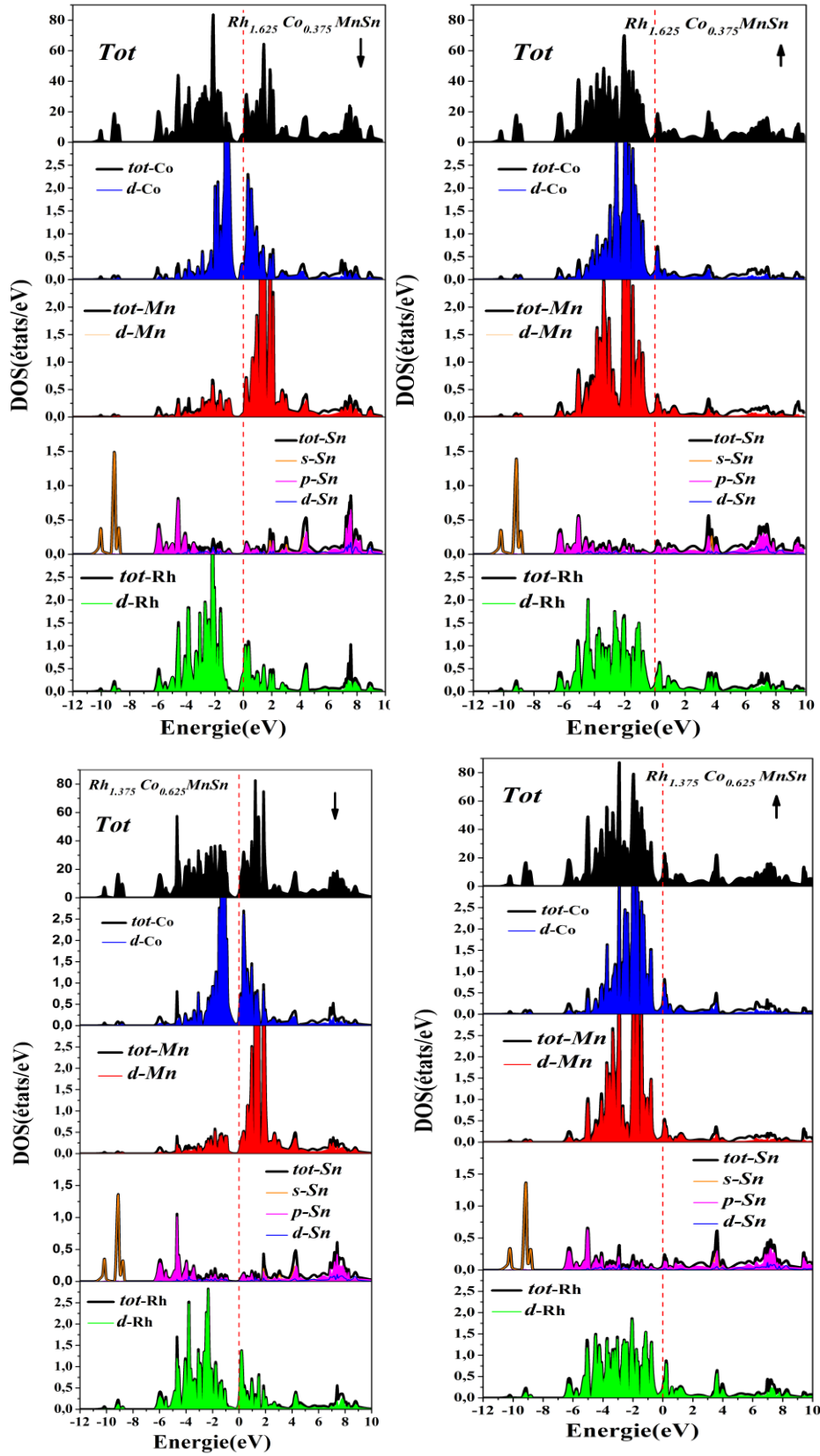
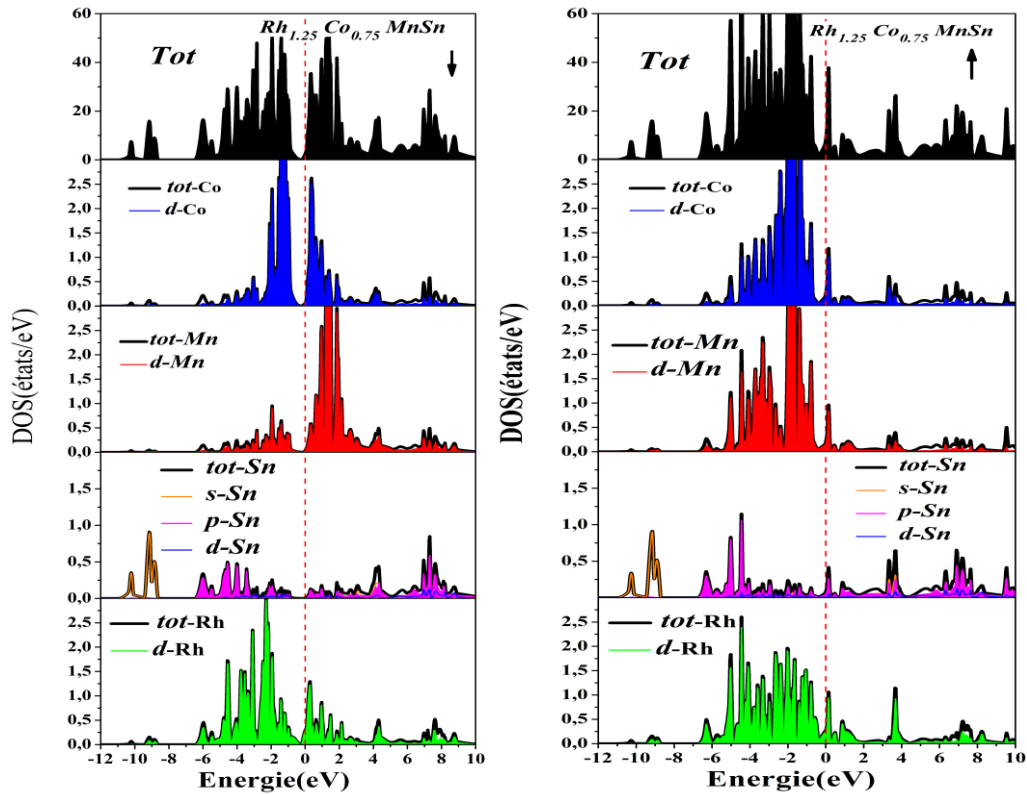
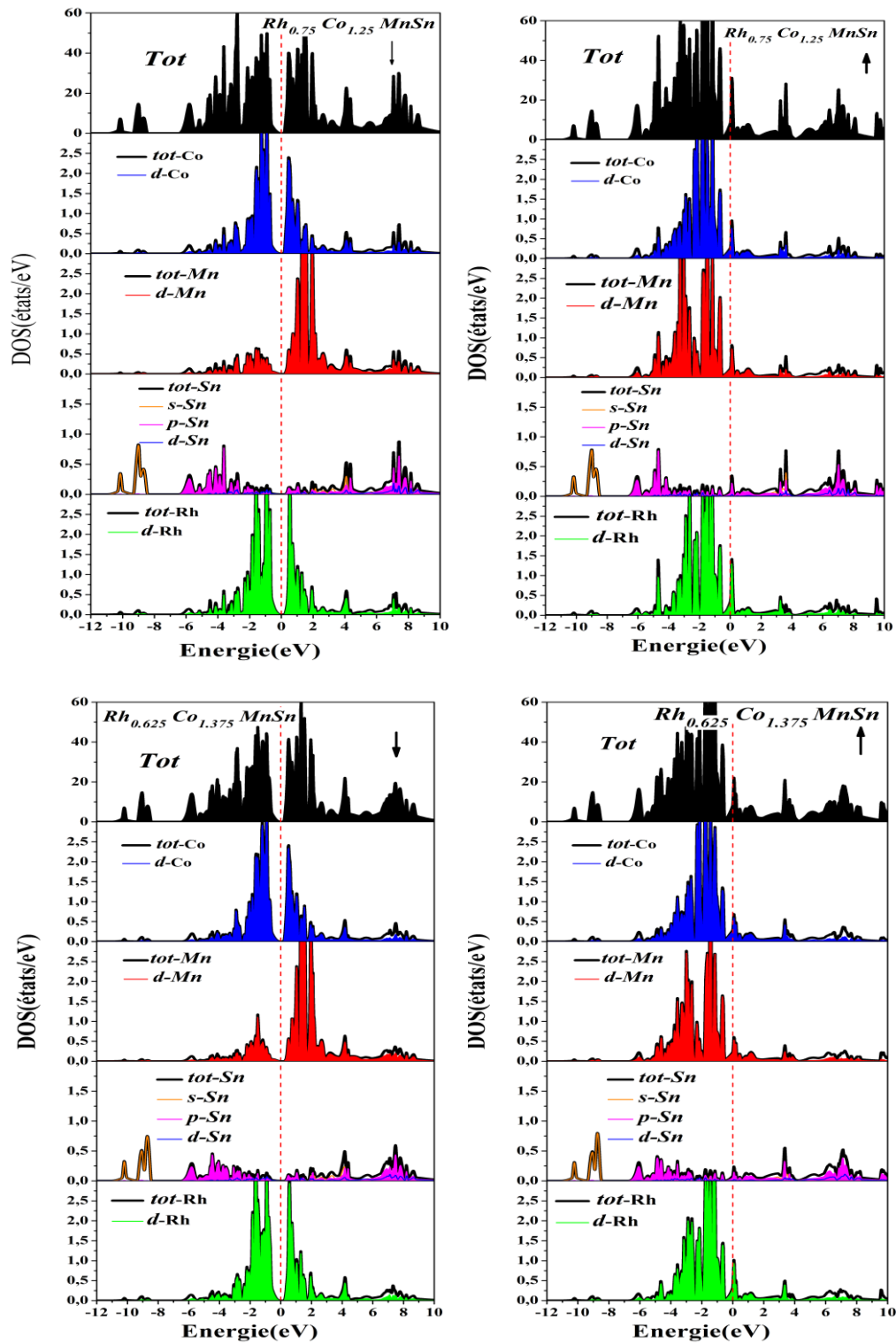


Figure. III.21. Densité d'état totale et partielle des composés  $Rh_{2-x}Co_xMnSn$  pour les concentrations  $x=0,375$  et  $x=0,625$  dans les deux orientations de spin majoritaire et minoritaire.

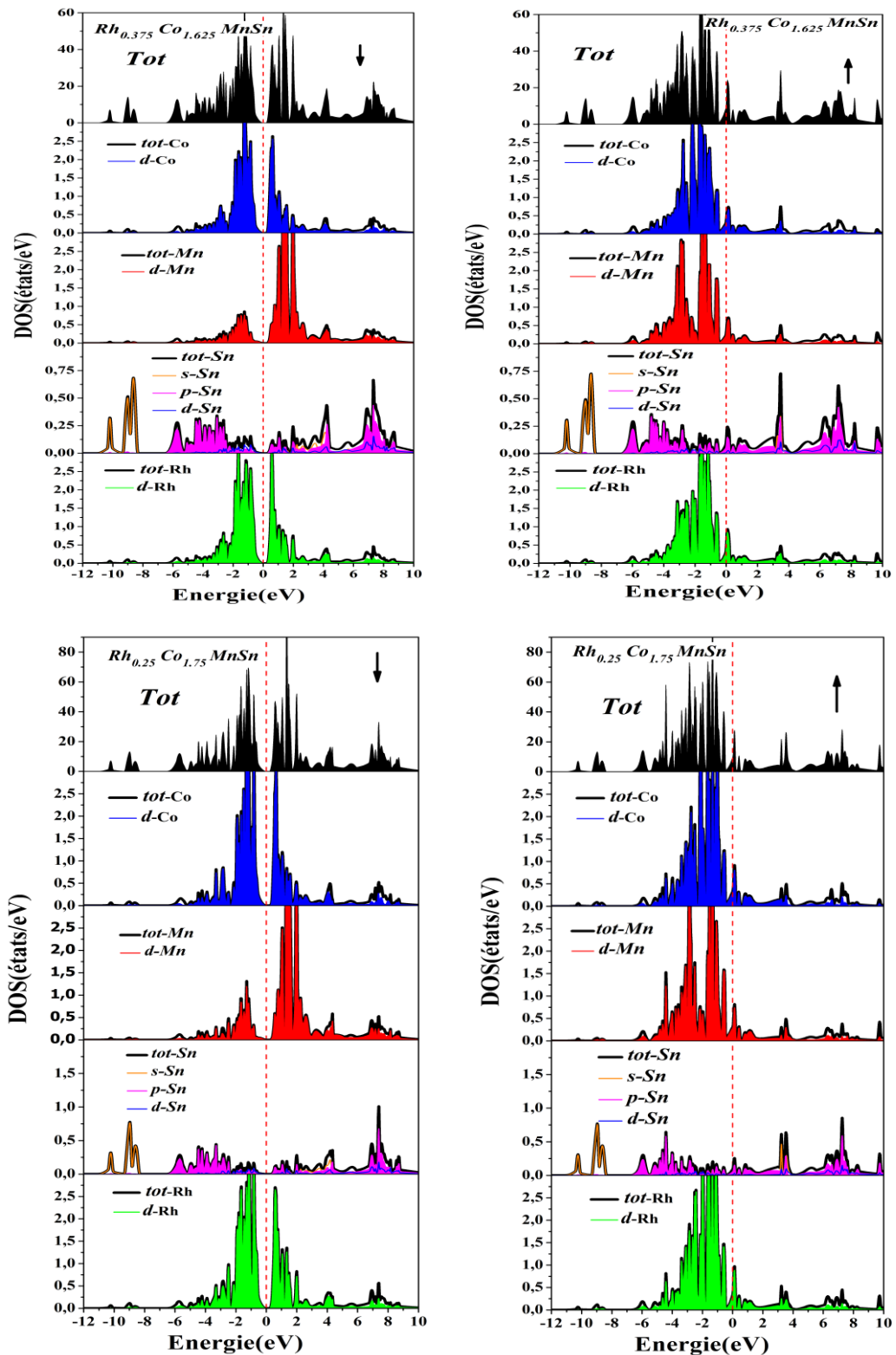
D'après ces figures, les densités d'états du composé étudié présente un comportement métallique dans la plage de  $x = 0,125$  à  $x = 0,75$ . Au-delà de cette plage, tous les composés deviennent des ferromagnétiques demi-métalliques avec une bande interdite dans la direction du spin minoritaire. Ce qui confirmer par les résultats de la structure de bandes calculer précédemment.



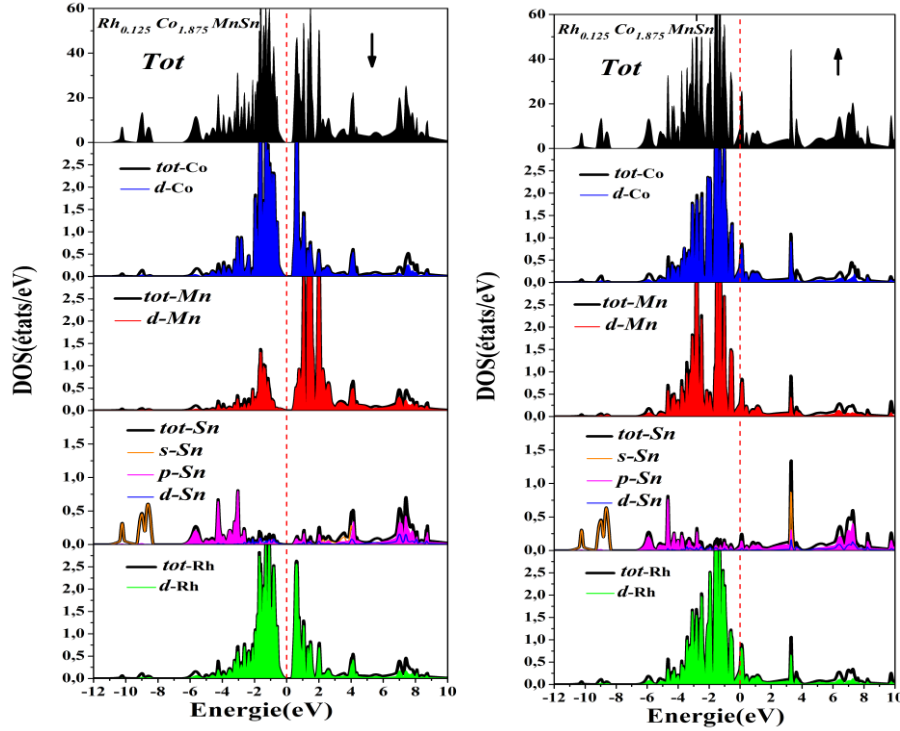
**Figure. III.22.** Densité d'état totale et partielle des composés  $Rh_{2-x}Co_xMnSn$  pour la concentration  $x=0,75$  dans les deux orientations de spin majoritaire et minoritaire.



**Figure. III.23.** Densité d'état totale et partielle des composés  $Rh_{2-x}Co_xMnSn$  pour les concentrations  $x=1,25$  et  $x=1,375$  dans les deux orientations de spin majoritaire et minoritaire.



**Figure. III.24.** Densité d'état totale et partielle des composés  $Rh_{2-x}Co_xMnSn$  pour les concentrations  $x=1,625$  et  $x=1,75$  dans les deux orientations de spin majoritaire et minoritaire.



**Figure. III.25.** Densité d'état totale et partielle des composés  $Rh_{2-x}Co_xMnSn$  pour la concentration  $x=1,875$  dans les deux orientations de spin majoritaire et minoritaire.

### III.5. Propriétés magnétiques du composé $Rh_{2-x}Co_xMnSn$ ( $x=0$ à $x=2$ )

Dans le **Tableau.III.3**, l'effet du dopage du Co sur les moments magnétiques totaux et partiels des alliages  $Rh_{2-x}Co_xMnSn$  ( $x = 0$  à  $x = 2$ ) sont présentés. On observe que les moments magnétiques totaux sont principalement dérivés des atomes Mn.

Pour les concentrations  $x$  supérieures ou égale à 1, les moments magnétiques totaux sont des entiers, ce qui confirme le caractère ferromagnétique demi-métallique avec une bande interdite ( $E_g$ ) dans les états minoritaires au niveau du  $F_E$ . Plus précisément, on obtient dans ce cas un moment magnétique total de  $5\mu_B$ , conformément à la règle de *Slater-Pauling* :  $M_t = Z_t - 24$  (où  $M_t$  est le moment magnétique total de la cellule unitaire et  $Z_t$  est le nombre total d'électrons de valence du composé), étant donné que  $Z_t$  est de 29 électrons. Pour des concentrations  $x = 0$  à  $x = 0,75$ , le moment magnétique total varie entre  $4,68 \mu_B$  et  $4,94 \mu_B$ , respectivement.

Notre résultat peut être comparé à ceux expérimentaux disponibles dans la référence [15], en raison de la faible différence entre les concentrations utilisées dans notre calcul et dans cette référence. Les résultats obtenus sont en accord avec les valeurs

expérimentales citées dans cette référence <sup>[15]</sup>. Dans le cas de Rh<sub>2</sub>MnSn, Co<sub>2</sub>MnSn, et RhCoMnSn, d'autres résultats théoriques et expérimentaux sont disponibles dans la littérature (**Tableau.III.3**) et ces résultats présentent une bonne concordance avec ceux calculés.

La polarisation de spin joue un rôle crucial dans les matériaux utilisés dans les dispositifs dépendants du spin. Sur la base des valeurs de densité totale des spins majoritaire  $\rho_{\uparrow}(E_F)$  et le spin minoritaire  $\rho_{\downarrow}(E_F)$ , la polarisation de spin  $P(\%)$  est calculée à l'aide de l'expression suivante <sup>[24], [25]</sup> :

$$P(\%) = \frac{n_{\uparrow}(E_F) - n_{\downarrow}(E_F)}{n_{\uparrow}(E_F) + n_{\downarrow}(E_F)} * (100) \quad (III.8)$$

À partir des valeurs de polarisation de spin, on peut observer une forte dépendance de la substitution en Co. Notamment, le remplacement des atomes de Co sur les sites Rh augmente la polarisation de spin de 20,76 à 100 %. Les valeurs de polarisation de 100 % indiquent le caractère demi-métallique du matériau, où une seule direction de spin contribue à la bande de conduction au niveau de fermi. Cette polarisation de spin complète souligne le potentiel de ces matériaux pour les applications de l'électronique de spin.

X	M <sub>Rh</sub>	M <sub>Co</sub>	M <sub>Mn</sub>	M <sub>Sn</sub>	M <sub>TOT</sub>	E <sub>g</sub> (eV)	Polarization de Spin (%)
<b>0</b>	0,416	/	3,713	-0,015	4,680	/	20,76
<i>Exp</i>					4,14 <sup>[15]</sup> , 3,10 <sup>[22]</sup>		
<i>Autres calculs</i>					4,60 <sup>[23]</sup> 3,636 <sup>[17]</sup>		
<b>0,125</b>	0,400	1,244	3,698	-0,023	4,721	/	21,46
<b>0,25</b>	0,396	1,256	3,659	-0,024	4,762	/	23,13
<b>0,375</b>	0,431	1,258	3,648	-0,030	4,825	/	28,34
<b>0,625</b>	0,421	1,253	3,589	-0,039	4,925	/	39,04
<b>0,75</b>	0,402	1,248	3,519	-0,040	4,940	/	52,42
<b>1</b>	0,373	1,221	3,438	-0,051	5,000	0,17	100
<i>Exp</i>					4,72 <sup>[15]</sup> , 4,83 <sup>[22]</sup>		
<i>Autres calculs</i>					5,02 <sup>[23]</sup>		
<b>1,125</b>	0,359	1,159	3,377	-0,056	5,000	0,182	100
<b>1,375</b>	0,355	1,125	3,356	-0,060	5,000	0,189	100
<b>1,625</b>	0,349	1,048	3,285	-0,065	5,000	0,22	100
<b>1,75</b>	0,340	1,030	3,246	-0,065	5,000	0,248	100
<b>1,875</b>	0,319	1,003	3,224	-0,069	5,000	0,326	100
<b>2</b>	/	0,988	3,160	-0,065	5,000	0,374	100
<i>Exp</i>					5,02 <sup>[15]</sup> , 5,08 <sup>[22]</sup>		
<i>Autres calculs</i>					5,04 <sup>[23]</sup>	0,40 <sup>[26]</sup>	

**Tableau.III.3.** Moments magnétiques totaux et partielle, l'énergie de gap et la polarisation de spin du composé Rh<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>MnSn (x=0 à 2).

### III.6. Interactions d'échange et température de Curie

Cette partie vise à étudier la relation entre l'hybridation et divers paramètres tels que l'interaction d'échange ( $J_{ij}$ ), nombre des électrons de valence ( $N_v$ ) et la température de Curie ( $T_c$ ) dans les composés à base de Rh et de Co.

Des calculs théoriques basés sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) ont été effectués en utilisant la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées (LMTO), implémentée dans le package *Questaal*. Cette approche utilise l'approximation des sphères atomiques (ASA) avec la formulation des fonctions de Green (GF) <sup>[22], [27], [28]</sup>.

Dans la méthode LMTO-ASA-GF, les cristaux sont partitionnés en sphères superposées, où seule la composante  $l = 0$  du potentiel à l'intérieur de chaque sphère est conservée. Le programme *lmgf* dans *Questaal* a été utilisé pour calculer l'interaction d'échange de Heisenberg ( $J_{ij}$ ) et les températures de Curie ( $T_c$ ), fournissant des informations sur la manière de l'influence de l'hybridation sur les propriétés magnétiques dans les composés à base de Rh et de Co. Ce programme utilise une technique de réponse linéaire basée sur une formule hamiltonienne empirique (H) pour calculer le  $J_{ij}$ .

$$H = - \sum_{i \neq j} J_{ij} \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j \quad (\text{III.9})$$

Où  $J_{ij}$  sont les paramètres de couplage d'échange de paires de Heisenberg entre deux sites particuliers  $i$ , et  $j$ , et  $\mathbf{e}_i$  et  $\mathbf{e}_j$  sont des vecteurs unitaires.  $J_{ij}$  est calculé par le programme *lmgf* qui établit des bases de premiers principes pour le modèle de Heisenberg, en appliquant la célèbre expression de *Lichtenstein* dans l'espace réel <sup>[29]</sup>. Notez que le signe positif de  $J_{ij}$  indique une interaction ferromagnétique (FM), tandis qu'un signe négatif indique une interaction antiferromagnétique (AFM). Cela est en fonction de la distance entre les atomes.

La  $T_c$  peut être estimé en utilisant les paramètres d'échange  $J_{ij}$  dans l'approximation du champ moyen de Weiss (*MFA*).

Dans le système à réseau simple, la  $T_c$  est donné par :

$$\frac{3}{2} k_B T_C^{\text{MFA}} = J_0 = \sum_j J_{0j} \quad (\text{III.10})$$

Où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,

$T_c^{\text{MFA}}$  : est la température de Curie estimée par *MFA* (*Mean Field Approximation*) <sup>[27]</sup>,  $J_0$  est le paramètre d'interaction d'échange effectif et  $J_{0j}$  représente l'interaction d'échange entre un spin situé au site 0 et un spin voisin au site  $j$ . Dans le cas d'un matériau de sous-réseaux multiples tels que les alliages Heusler quaternaires  $XX'YZ$ , il y a quatre sous-réseaux au total.

Nous devons résoudre les équations couplées suivantes <sup>[27]</sup>:

$$\frac{3}{2} k_B T_C^{\text{MFA}} \langle e^\mu \rangle = \sum_\nu J_0^{\mu\nu} \langle e^\nu \rangle \quad (\text{III.11})$$

$$J_0^{\mu\nu} = \sum_{r \neq 0} J_{0r}^{\mu\nu} \quad (\text{III.12})$$

Où  $e^\mu$  est la composante moyenne  $z$  du vecteur unitaire  $\langle e_r^\nu \rangle$  pointant dans la direction du moment magnétique au site  $(\nu, r)$ . Les équations couplées peuvent être représentées sous la forme d'un problème de matrice de valeurs propres :

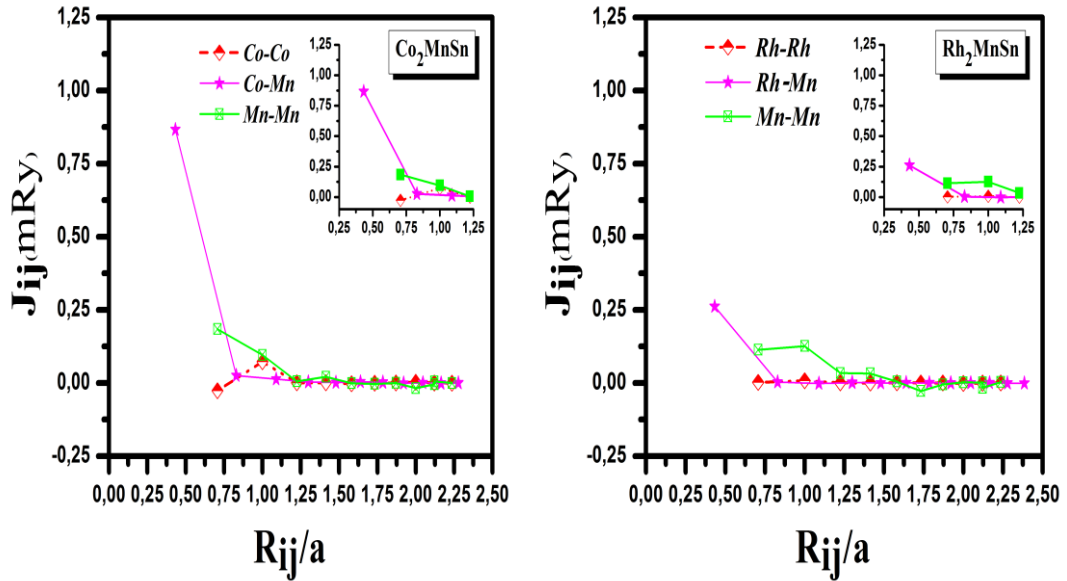
$$(\theta - TI)E = 0 \quad (\text{III.13})$$

Où  $\theta_{\mu\nu} = \frac{2}{3k_B} J_0^{\mu\nu}$ ,  $I$  est la matrice unitaire et  $E$  est le vecteur de  $\langle e_\mu \rangle$ .

La plus grande valeur propre de la matrice donne la valeur de la température de Curie [30]. Nous obtenons cette température en résolvant une équation matricielle  $4 \times 4$  pour les systèmes multi-sous-réseaux XX'YZ. Les détails des calculs peuvent être trouvés dans la littérature [27], [30].

Les paramètres d'échange  $J_{ij}$  et la température de Curie ( $T_c$ ) des composés  $\text{Co}_2\text{MnSn}$ ,  $\text{Rh}_2\text{MnSn}$  et les composés quaternaires  $\text{RhCoMnZ}$  ( $Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, Sn, Sb}$ ) sont calculés en utilisant la structure cristalline et les paramètres de réseau trouvés dans la littérature comme illustrés dans le **Tableau.III.4**.

Tout d'abord, nous avons étudié les paramètres d'échange  $J_{ij}$  pour les deux composés ternaires  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  et  $\text{Rh}_2\text{MnSn}$  dans la gamme de rayon  $r \leq 2,5a$ . Dans la **Figure.III.26**, nous avons montré les interactions d'échange entre différents atomes (Co, Rh et Mn). Il est bien clair que les couplages d'échange (Co-Mn) et (Rh-Mn) ont les valeurs les plus élevées. Pour le  $\text{Co}_2\text{MnSn}$ , le  $J_{ij}$  est de 0,87 mRyd, il est de 0,6 mRyd plus que celui de  $\text{Rh}_2\text{MnSn}$ ; cette différence se reflète dans le moment magnétique de Co par rapport à celui de Rh, comme le montre le **Tableau.III.4**. Le couplage Mn-Mn avec les premiers et les deuxièmes voisins est faible et tend vers zéro pour les autres voisins dans les deux composés.



**Figure. III.26.** Paramètres d'échange  $J_{ij}$  calculés des composés  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  et  $\text{Rh}_2\text{MnSn}$  en fonction de la distance  $R_{ij}$ .

$\text{RhCoMnZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}$ ). Notez que les interactions entre  $Z$  et d'autres atomes sont trop faibles pour être prises en compte, ce qui est reflété par les petits moments magnétiques des atomes  $Z$  dans le **Tableau.III.4**. Les paramètres de réseau utilisés sont extraits des références théoriques et empiriques [15], [31], [32].

Dans le cas de  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  et  $\text{Rh}_2\text{MnSn}$ , il est évident que l'interaction d'échange Co-Mn apporte une contribution significative pour tous les composés étudiés. Le composé  $\text{RhCoMnSi}$  a la valeur la plus élevée, elle atteint jusqu'à 1,14 mRyd, suivi par le  $\text{RhCoMnGe}$  (1,042 mRyd). Cette interaction diminue pour  $Z = \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Ga}$  et  $\text{Al}$ , respectivement.

Pour Rh-Mn, le couplage d'échange est positif avec le premier voisin le plus proche pour tous les composés et a presque la même valeur (0,25 mRyd), tendant vers zéro avec le reste des voisins, comme la montre la **Figure. III.27**. Les interactions Co-Co, Co-Rh et Mn-Mn ont des valeurs négligeables, proches de zéro pour tous les composés.

Sur la base des paramètres de couplage d'échange  $J_{ij}$  obtenus et basé sur la méthode décrite ci-dessus, nous avons calculé la température de Curie ( $T_c$ ) pour les composés  $\text{Co}_2\text{MnSn}$ ,  $\text{Rh}_2\text{MnSn}$  et  $\text{RhCoMnZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}$ ). Comme on le sait, la température de Curie détermine le point de température critique où une substance

ferromagnétique perd son caractère ferromagnétique et devient non magnétique. Par conséquent, il est nécessaire d'étudier la température de Curie pour déterminer la plage de température applicable pour les alliages Heusler ferromagnétiques. Les températures  $T_c$  calculées à l'aide de l'approximation MFA sont présentées dans le **Tableau .4**. D'après les résultats, le  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  a une  $T_c$  élevée par rapport à  $\text{Rh}_2\text{MnSn}$ , avec des valeurs allant jusqu'à 827,5 K et 363,5 K pour  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  et  $\text{Rh}_2\text{MnSn}$ , respectivement. Cela se reflète par l'interaction d'échange important Co-Mn par rapport à Rh-Mn, qui peut s'expliquer par le paramètre de réseau fort du composé  $\text{Rh}_2\text{MnSn}$  en raison de rayon atomique du Rh.

D'autre part, nous pouvons noter que les résultats du moment magnétique calculés par la méthode FP-LAPW pour les composés  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  et  $\text{Rh}_2\text{MnSn}$  concordent avec ceux trouvés par la méthode FP-LMTO. Le Moment magnétique total du Mn dans le cas de  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  est plus petit que celui de  $\text{Rh}_2\text{MnSn}$  en raison de la plus grande hybridation entre Co-Mn contrairement au Rh-Mn. Le  $\text{RhCoMnSi}$  a la température de Curie la plus élevée qui atteint jusqu'à 850,5 K, ce qui se reflète par l'interaction Co-Mn significative ; suivi par  $\text{RhCoMnGe}$ ,  $\text{RhCoMnSn}$  et  $\text{RhCoMnSb}$  avec des valeurs  $T_c$  de 776,9 K, 682,5 K et 509,7 K, respectivement. Pour les alliages  $\text{RhCoMnGa}$  et  $\text{RhCoMnAl}$ , les températures de Curie atteignent respectivement 480,6 K et 424,1 K. On constate que les températures de Curie de tous les composés étudiés sont supérieures à la température ambiante (300 K), ce qui permet de les considérer comme des candidats prometteurs pour les applications en spintronique. Nous notons que les températures de Curie calculées de tous les alliages étudiés concordent avec les valeurs expérimentales et théoriques obtenues dans la littérature, comme indiqué dans le **Tableau.III.4**.

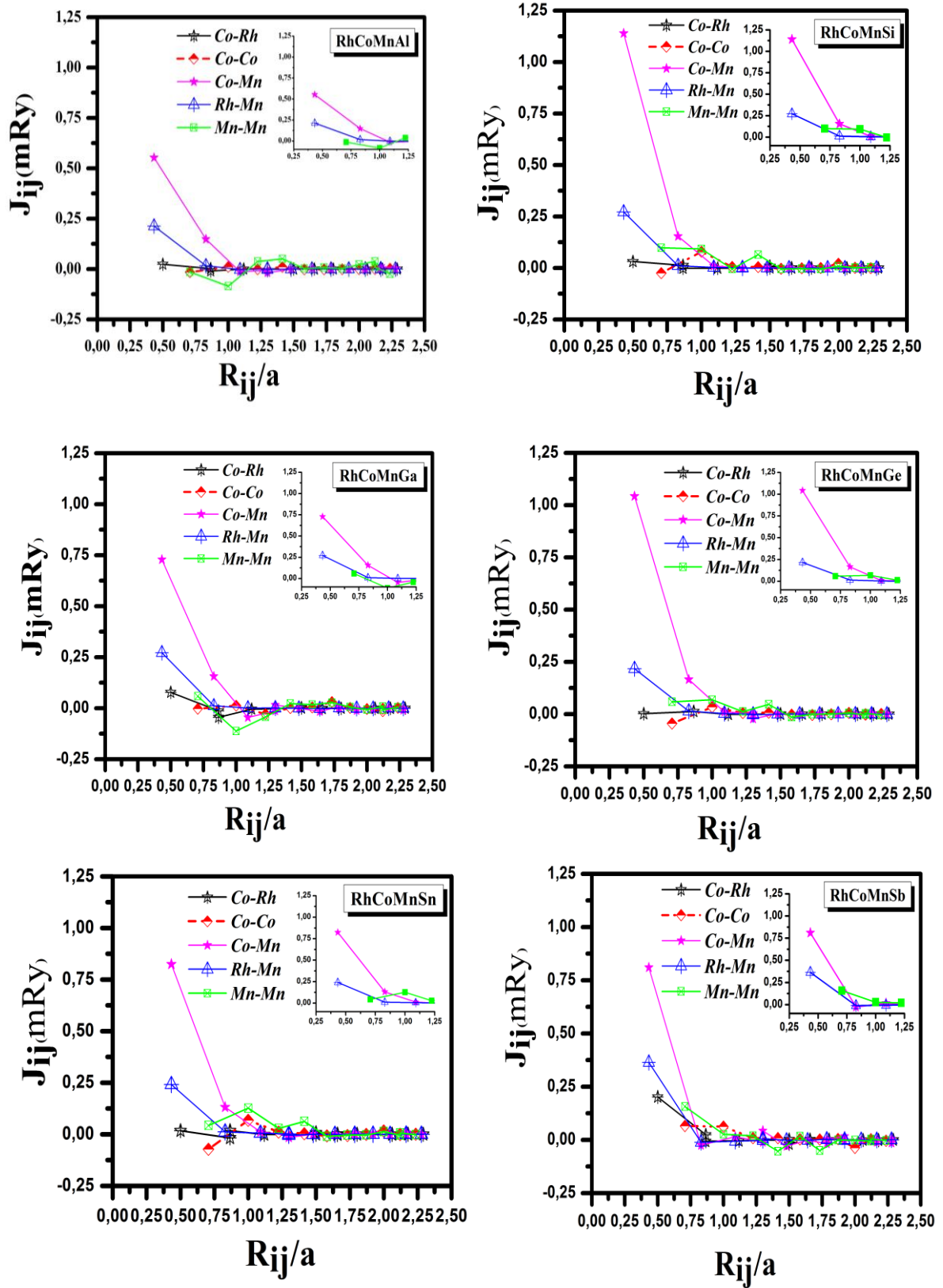


Figure. III.27. Paramètres d'échange  $J_{ij}$  des composés RhCoMnZ (Z=Al, Si, Ga, Ge, Sn, Sb) en fonction de la distance  $R_{ij}$ .

Composé	$a(\text{Å})$	$M_{\text{Rh}}$	$M_{\text{Co}}$	$M_{\text{Mn}}$	$M_{\text{Z}}$	$M_{\text{t}}$	Tc (K)
Rh <sub>2</sub> MnSn		0,368	/	3,87	-0,018	4,592	363,5
<i>Exp</i>	6,25 <sup>[15]</sup> (L2 <sub>1</sub> )						410 <sup>[15]</sup> , 431 <sup>[32]</sup>
RhCoMnAl		0,199	0,661	3,313	-0,086	4,080	480,6
<i>Autres calculs</i>	5,87 <sup>[31]</sup> (L2 <sub>1</sub> )						754,24 <sup>[31]</sup>
RhCoMnSi		0,358	1,121	3,584	-0,050	5,014	850,5
<i>Autres calculs</i>	5,82 <sup>[31]</sup> (L2 <sub>1</sub> )						928 <sup>[31]</sup>
RhCoMnGa		0,250	1,150	2,767	-0,109	4,058	424,1
<i>Exp</i>	5,909 <sup>[23]</sup> (L2 <sub>1</sub> )						765,1 <sup>[32]</sup> , 408 <sup>[23]</sup>
RhCoMnGe		0,319	1,216	3,531	-0,034	5,033	776,9
<i>Exp</i>	5,89 <sup>[33]</sup> (Y1)						760 <sup>[33]</sup>
<i>Autres calculs</i>		0,4 <sup>[31]</sup>	1,26 <sup>[31]</sup>	3,38 <sup>[31]</sup>	-0,02 <sup>[31]</sup>	5,0 <sup>[31]</sup>	928 <sup>[31]</sup>
RhCoMnSn		0,421	1,185	3,457	-0,059	5,006	682,5
<i>Exp</i>	6,00 <sup>[15]</sup> (L2 <sub>1</sub> )						620 <sup>[23]</sup> , 687 <sup>[15]</sup>
RhCoMnSb		0,491	1,262	3,796	-0,011	5,538	509,7
<i>Exp</i>	6,202 <sup>[23]</sup> (X)						534 <sup>[23]</sup>
Co <sub>2</sub> MnSn		/	0,925	3,319	-0,108	5,062	827,5
<i>Exp</i>	5,99 <sup>[15]</sup> (L2 <sub>1</sub> )					5,02 <sup>[15]</sup>	829 <sup>[34]</sup> , 825 <sup>[15]</sup>

**Tableau.III.4.** Moments magnétiques totaux et partielles et température de Curie des composés Co<sub>2</sub>MnSn, Rh<sub>2</sub>MnSn et RhCoMnZ (Z=Al, Si, Ga, Ge, Sn, Sb).

### III.7. Conclusion

Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de quelques composés quaternaires à base de RhCo ont été étudiées dans cette section. D'après les résultats structuraux des composés  $\text{Rh}_{2-x}\text{Co}_x\text{MnSn}$  où nous avons substitués les atomes du Rh par les atomes du Cobalt dans la gamme des concentrations  $x=0$  à  $x=2$ , le paramètre de maille d'équilibre est diminué en fonction du Co dopé.

La structure de bande et la densité d'état montrent un caractère métallique des composés ayant des concentrations  $x$  inférieures à 1, le caractère demi-métallique est caractérisé le reste des concentrations avec un écart énergétique suivant l'orientation minoritaire qui est augmenté en fonction des éléments du Co.

La deuxième partie des résultats montre que le paramètre d'interaction d'échange  $j_{ij}$  entre Co-Mn a la plus valeur élevée par rapport aux autres interactions dans tous les composés étudiés. Les résultats des températures de Curie ( $T_c$ ) trouvés pour tous les composés étudiés sont supérieurs à la température ambiante, ce qui permet de les considérer comme des candidats prometteurs surtout dans les applications de la spintronique.

## Références bibliographiques

- [1] De Groot, R., Mueller, F., Van Engen, P.G, Buschow, K.H.J. *Physical Review Letters* **50**, 2024–2027 (1983).
- [2]. Wolf, S.A., Awschalom, D.D., Buhrman, R.A., Daughton, J.M., von Molnár, S., Roukes, M.L., Chtchelkanova, A.Y., Treger, D.M.:Spintronics. *Science* **294**, 1488–1495 (2001).
- [3] Graf, T., Felser, C., Parkin, S.S.P. *Progress in Solid State Chemistry* **39**, 1–50 (2011).
- [4]. Bainsla, L., Suresh, K.G. *Handbook of magnetic materials* **25**, 1–66 (2016).
- [5]. Rached, Y., Rached, D., Rached, H., Cheref, O., Caid, M., Merabet, M., Benalia, S., Bourachid, I., Djoudi, L. *The European Physical Journal Plus.* **138**, 307 (2023).
- [6] Kübler, J., William, A.R., Sommers, C.B. *Physical Review B* **28**, 1745–1755 (1983).
- [7] F.Elhaj-Hassan, Thèse de doctorat, Université de Metz, (2000).
- [8] V. Fock, *Z. Phys* .61, 126(1930); *ibid* **62**,795(1930).
- [9] J. C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* **1**, 35 (1964).
- [10] T. L. Loucks, Benjamin, New York (1967).
- [11] Hohenberg, P., Kohn, W.: *Inhomogeneous Electron Gas. Physical Review* **136**, B864–B871 (1964).
- [12]. Blaha, P., Schwarz, K., Tran, F., et al.: WIEN2k. *The Journal of Chemical Physics* **152**, 074101 (2020).
- [13] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. A. Perderson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *phys Rev.* **B46**, 6671(1992).
- [14] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev.Let.* **77**, 3865 (1996).
- [15] Uhl, E. *Journal of magnetism and magnetic materials* **49**, 101–105 (1985).
- [16] F.D. Murnaghan, *Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 30, 5390, (1994).
- [17] F.Z. Benkhalifa · A. Lekhal · S. Mécabih. *Journal of Supercond Nov Magn* (2013) 26:2573–2583.
- [18]. Y. Adachi, H. Morita, T. Kanomatab, A. Sato, H. Yoshida, T. Kaneko, H. Nishihara. *Journal of Alloys and Compounds* 383,37–39(2004).
- [19] J. Kübler, *Physical. Review.* B76, 024414,(2007).

- [20] Y.Kurtulus, M.Gilleßen, , R. Dronskowski. *Journal of Computational Chemistry*, 27(1), 90–102. (2005).
- [21] Galanakis, I., Dederichs, P.H., Papanikolaou, N. *Physical Review B* 66, 174429 (2002).
- [22] Kurtulus, Y., Dronskowski, R., Samolyuk, G.D, Antropov, V. *Physical Review B* 71, 014425 (2005).
- [23] Alijani, V., Winterlik, J., Fecher, G.H., Naghavi, S.S., Chadov, S., Gruhn, T., Felser, C. *Journal of Physics: Condensed Matter* 24, 046001 (2012).
- [24] Mavropoulos Ph, Sato K, Zeller R, Dederichs P H, Popescu V and Ebert H 2004 *Phys. Rev. B* 69 054424.
- [25] Mavropoulos Ph, Galanakis I, Popescu V and Dederichs P H 2004 *J. Phys.: Condens. Matter* 16 S5759.
- [26] D P Rai, Sandeep, M P Ghimire and R K Thapa. A first Principle Study. *Journal of Physics*.377 012074(2012).
- [27] Bose, S.K., Kudrnovský, J., Liu, Y. *Journal of magnetism and magnetic materials* 444, 338–343 (2017).
- [28] Rani, D, Enamullah, Suresh, K.G., Yadav, A.K., Jha, S.N., Bhattacharyya, D., Varma, M.R., Alam, A. *Physical review B/Physical review B* 96, 184404 (2017).
- [29] Liechtenstein, A.I., Katsnelson, M.I., Antropov, V.P., Gubanov, V.A. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 67, 65–74 (1987).
- [30] Pashov, D., Acharya, S., Lambrecht, W.R.L., Jackson, J., Belashchenko, K.D., Chantis, A., Jamet, F., Schilfgaarde, M.V. *Computer Physics Communications* 249, 107065 (2020).
- [31] Benkabou, M., Rached, H., Abdellaoui, A., Rached, D., Khenata, R., Elahmar, M.H., Abidri, B., Benkhetou, N., Bin-Omran, S. *Journal of alloys and compounds* 647, 276–286 (2015).
- [32] Adachi, Y., Morita, H., Kanomata, T., Sato, A., Yoshida, H., Kaneko, T., Nishihara, H. *Journal of alloys and compounds* 383, 37–39 (2004).
- [32]. Şaşıoğlu, E., Sandratskii, L.M., Bruno, P. *Journal of physics Condensed matter* 17, 995–1001 (2005).
- [33] Rani, D., Enamullah, Suresh, K.G., Yadav, A.K., Jha, S.N., Bhattacharyya, D., Varma, M.R., Alam, A. *Physical review B/Physical review B* 96, 184404 (2017).
- [34] Wei, X.P., Zhang, Y.L., Sun, X.W., Song, T, Guo, P., Gao, Y., Zhang, J.L, Zhu, X.F, Deng, J.B. *Journal of alloys and compounds* 694, 1254–1259 (2017).



## *Conclusion générale*

## Conclusion générale

Dans cette étude, nous avons étudié théoriquement les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés d'Heusler  $Rh_{2-x}Co_xMnSn$  ( $x = 0, 0,125, 0,25, 0,375, 0,625, 0,75, 1, 1,250, 1,375, 1,625, 1,750, 1,875, 2$ ) en employant la méthode FP-LAPW qui repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). En utilisons l'approximation GGA pour le terme d'échange et de corrélation.

Les paramètres structuraux obtenus illustrent la variation linéaire suivant la loi de Vegard de la décroissance du paramètre de maille d'équilibre en fonction de la concentration ( $x$ ) du dopant Co.

Les résultats électroniques des densités d'états et des structures des bandes du  $Rh_{2-x}Co_xMnSn$  reflètent le caractère métallique pour les concentrations inférieures à 1. Pour le reste des concentrations ( $x = 1$  à  $x = 2$ ), tous les composés deviennent des demi-métaux avec une bande interdite dans l'orientation de spin-bas. Le moment magnétique total augmente avec la substitution de Co de  $4,68 \mu_B$  à  $5 \mu_B$  ; ce changement est dû à la faible hybridation Co–Mn par rapport à l'hybridation Rh–Mn. De plus, le moment magnétique total est une valeur entière dans la gamme de  $x = 1$  à  $x = 2$  qui suit le comportement de Slater-Pauling.

En outre, le couplage d'échange de  $Co_2MnSn$ ,  $Rh_2MnSn$ , et des composés quaternaires  $RhCoMnZ$  ( $Z = Al, Si, Ga, Ge, Sn, Sb$ ) a été calculé à l'aide de la méthode FP-LMTO.

Nous montrons que le couplage  $j(Co/Rh)-Mn$  a la plus grande valeur, décroissant le long des éléments Si, Ge, Sn, Sb, Al et Ga.

Enfin, nous avons estimé leur  $T_c$  en utilisant l'approximation du champ moyen. La température de Curie ( $T_c$ ) évaluée est sensiblement plus élevée que la température ambiante pour tous les composés étudiés, et les résultats concordent avec les données théoriques et expérimentales. La grande magnétisation et la température de Curie élevée des matériaux étudiés les rendent adaptés aux applications magnétiques souhaitées, en particulier dans les dispositifs basés sur la spintronique.

*Comme Perspectives :*

- Introduire des extensions récentes pour le terme d'échange et de corrélation.
- Etudier d'autres composés à base du Rh avec d'autre dopant.
- Estimer la température de curie du  $Rh_2MnSn$  en fonction du Co dopé.