

N° d'ordre :

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche  
Scientifique



Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès

Faculté des Sciences Exactes

Département de physique

# Thèse de Doctorat de 3ème Cycle

Présenté par :

**M. YAHIAOUI Ihab Eddine**

Domaine : Science de la Matière.

Spécialité : Physique.

Intitulé de la formation : Modélisation et simulation numérique.

Intitulé de la thèse:

*Étude de premier-principes de l'effet des états  $d$  et  $f$   
sur les propriétés des semi-conducteurs dopés aux  
ions magnétiques*

Soutenu le ..... 2017

Devant le jury composé de :

M. BOUHAFS Bachir	Prof. (Université de Sidi Bel-Abbès)	Président
M. LAZREG Abdelkader	Prof. (Université de Sidi Bel-Abbès)	Encadreur
M. ABBAR Boucif	Prof. (Université de Sidi Bel-Abbès)	Examineur
M. ARBOUCHE Omar	Dr. (Université de Saïda)	Examineur

Année universitaire 2016-2017

# REMERCIEMENT

*Je remercie le bon dieu de m'avoir donné la force, la patience et le courage afin de compléter ce travail.*

*Le sujet de recherche présenté dans ce manuscrit a été réalisé au sein du laboratoire de Modélisation et Simulation en Science des Matériaux (LMSSM) de l'Université de Sidi Bel Abbès.*

*Je tiens tout d'abord à remercier le professeur Bachir BOUHAFS de l'Université de Sidi Bel Abbès et le directeur du laboratoire de Modélisation et Simulation en Science des Matériaux (LMSSM), l'Université de Sidi Bel Abbès, d'avoir accepté de nous honorer à présider le jury. Comme je témoigne de sa dignité, son sérieux et sa ponctualité dans le travail et je le remercie une autre fois pour la confiance qu'il m'a accordée, et surtout le respect mutuel.*

*J'adresse aussi mes remerciements à Madame Zoulikha DRIDI Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbès et Monsieur Abdelkader LAZREG Professeur à l'Université de Sidi bel Abbès, qui m'ont encadré pendant ma formation de Doctorat.*

*Je remercie également le professeur Boucif ABBAR de l'Université de Sidi Bel Abbès, et Monsieur Omar ARBOUCHE Maître de conférences à l'Université de Saida, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de me faire l'honneur de participer au jury et qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect.*

*Mes remerciements vont aussi à tout l'ensemble des professeurs qui m'ont enseigné durant toute ma vie, et à mes collègues Yahia BOUROUROU, Siham AMARI, Ahmed BASSOUD, Sofiane BELHACHI, Karima BELKACEM, Abdelkader LAKHAL, Fouzia BENSABER, Nawel BENAÏSSA, Rachida ZINE EL KALMA, Abdelkader DJEFAL, Youcef ZIDI, Ilyes BENABDELKADER, Mohammed RAHMANI.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude à mes préférés Amine Mohammed BENALI, Zakaria BEKKAR DJELLOUL SAIAH, Mohammed Amine YAHIAOUI, Mohammed Amine HABBATI. Et à toutes les personnes qui m'ont aidée de près ou de loin.*

*A*

*Mes chers parents*

*Mes chers frères et sœur*

*Beau-frère et mon petit Aymen*

*Et à toute ma grande famille*

**Die Edle Koran:**

*Wer sich auf Gott verläßt, dem genügt Er. Gott setzt Seinen Willen durch. Für alles hat Gott Maß und Zeit bestimmt. [65:3]*

# *Table des matières*

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Références</b>	<b>5</b>
<b>Chapitre I : Le Magnétisme et la Spintronique</b>	<b>ii</b>
I Le magnétisme	6
I.1 L’historique du magnétisme	6
I.2 L’origine du magnétisme	7
I.3 Les différentes formes de magnétisme	9
I.3.1 Diamagnétisme	9
I.3.2 Paramagnétisme	9
I.3.3 Ferromagnétisme	9
I.3.4 Antiferromagnétisme	10
I.3.5 Ferrimagnétisme	10
I.4 Les domaines magnétiques	11
I.5 L’influence du champ magnétique excitateur sur les matériaux magnétiques	12
I.6 L’influence de la température sur les matériaux magnétiques	13
I.7 La classification des matériaux magnétiques	13
I.7.1 Les matériaux magnétiques doux	14
I.7.2 Les matériaux magnétiques durs	14
I.8 Les Applications des matériaux magnétiques	14
II La Spintronique	15
II.1 Magnéto-résistance Géante (GMR)	15
II.2 Magnéto-résistance Tunnel (TMR)	18
II.3 Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM) :	21
Références	23
<b>Chapitre II : Les matériaux Heusler</b>	<b>iii</b>
II.1 Introduction	24
II.2 Matériaux Heusler demi-métalliques Ferromagnétiques	25
II.3 Structure cristalline des alliages Heusler	26

II.3.1 Alliages demi-Heusler	27
II.3.2 Alliages rempli-Heusler	28
II.3.3 Alliages inverse-Heusler	28
II.3.4 Alliages quaternaire-Heusler :	29
II.4 Origine du gap des alliages Heusler à base de cobalt	30
II.5 La règle de Slater-Pauling (SP)	32
Références	34

### **Chapitre III : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode FP-LAPW** iv

III.1 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	36
III.1.1 Introduction	36
III.1.2 Equation de Schrödinger	36
III.1.3 Approximation de Born-Oppenheimer	37
III.1.4 Approximation de Hartree et Hartree-Fock	38
III.1.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	39
III.1.6 La densité électronique	40
III.1.7 Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn	40
III.1.8 Les équations de Kohn et Sham	41
III.1.9 La Fonctionnelle d'échange et de corrélation	42
III.1.9.1 L'approximation de la densité locale (LDA)	43
III.1.9.2 L'approximation de la densité locale de spin (LSDA)	43
III.1.9.3 L'approximation du Gradient généralisé (GGA)	43
III.1.9.4 L'approximation LDA+U et GGA+U	44
III.1.10 La résolution des équations de Kohn-Sham	45
III.2 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)	47
III.2.1 Introduction	47
III.2.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	47
III.2.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	
III.2.4 Les rôles d'énergie de linéarisation	50
III.2.5 La méthode LAPW+LO	51
III.2.6 La méthode APW+lo	51
III.2.7 Le code WIEN2k	52
III.2.8 Conclusion	53
Références	54
	56

## **Chapitre IV : Résultats et Interprétation** v

IV.1 Détails de calculs	57
IV.2 Propriétés structurales	57
IV.2.1 Enthalpie de formation	64
IV.3 Propriétés électroniques	66
IV.3.1 Structure de bande	66
IV.3.2 Densité d'état (DOS)	81
IV.3.3 Densité de Charge	94
IV.4 Propriétés magnétiques	96
Références	101

### **Conclusion générale** 103

### **Résumé** vi

### **Liste des Figures**

Figure I.1: L'origine du magnétisme dans l'atome	8
Figure I.2: Configurations magnétiques	10
Figure I.3: Image des domaines magnétiques	11
Figure I.4: Le cycle Hystérésis	12
Figure I.5: Transition de configuration (a) ferromagnétique et (b) Antiferromagnétique vers paramagnétiques en fonction de la Température	13
Figure I.6: Cycles Hystérésis des matériaux (a) doux et (b) durs	14
Figure I.7: Schéma représentant le Principe de fonctionnement de la magnéto-résistance géante (GMR)	16
Figure I.8: La résistance électrique de GMR en fonction du champ appliqué	17
Figure I.9: Développement du Ratio de la GMR à la température ambiante pour les électrodes Heusler par années	18
Figure I.10: Schéma représentant la configuration Parallèle et Antiparallèle de la TMR	19
Figure I.11: Principe de fonctionnement de la magnéto-résistance Tunnel (TMR)	20
Figure I.12: Développement du Ratio TMR pour MTJ à basse température pour les électrodes Heusler par années	21
Figure I.13: Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM)	22

Figure II.1: Schéma représentatif de bandes d'énergies des matériaux en spins polarisés	<b>25</b>
Figure II.2: Tableau périodique des éléments montrant les combinées possible des alliages Heusler	<b>26</b>
Figure II.3: Structure cristalline de demi-Heusler et de rempli-Heusler	<b>27</b>
Figure II.4: Structure cristalline d'Inverse-Heusler et de rempli-Heusler	<b>28</b>
Figure II.5: Structure cristalline de quaternaire-Heusler et de rempli-Heusler	<b>29</b>
Figure II.6: Illustration de l'origine du gap et l'hybridation des états d dans les matériaux $Co_2CrZ$	<b>31</b>
Figure II.7: Illustration de la dégénérescence des orbitales d en deux niveaux $e_g (d_{x^2-y^2}, d_z^2)$ et $t_{2g} (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$	<b>32</b>
Figure II.8: Le moment magnétique total $M_{tot}$ calculé en fonction du nombre total des électrons de valence $Z_{tot}$	<b>33</b>
Figure III.1: Illustration du cycle auto-cohérent (SCF) de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	<b>46</b>
Figure III.2: Potentiel cristallin d'un réseau carré à trois dimensions	<b>48</b>
Figure III.3: Potentiel « Muffin-Tin »	<b>48</b>
Figure III.4: L'organigramme du code Wien2k	<b>55</b>
Figure IV.1.a: La configuration structurale des alliages $Co_2CrGa_{1-x}Si_x$	<b>58</b>
Figure IV.1.b: La configuration structurale des alliages $Co_2Cr_{1-x}Tr_xGa$	<b>59</b>
Figure IV.1.c: La configuration structurale des alliages $Co_2Cr_{1-x}Tr_xSi$	<b>59</b>
Figure IV.2.a : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $Co_2Cr_{1-x}Gd_xGa$ dans la phase Ferromagnétique (FM)	<b>63</b>
Figure IV.2.b : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $Co_2Cr_{1-x}Gd_xSi$ dans la phase Ferromagnétique (FM)	<b>63</b>
Figure IV.2.c : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $Co_2CrGa_{0.875}Si_{0.125}$ dans la phase Ferromagnétique (FM)	<b>64</b>
Figure IV.3: Illustration de la première Zone de Brillouin de nos alliages	<b>66</b>
Figure IV.4 : La nature du Gap ( $\Gamma \rightarrow X$ ) des matériaux parents $Co_2CrGa$ et $Co_2CrSi$ dans les deux direction spin haut $\uparrow$ et spin bas $\downarrow$	<b>68</b>
Figure IV.5 Structure de bandes calculée par la GGA des différentes concentrations dans les deux direction spin haut $\uparrow$ et spin bas $\downarrow$	<b>69</b>
Figure IV.6: $\Delta E (E_{Bc}-E_F)$ des matériaux parents dopé par Eu, Gd, Er en fonction du paramètre Hubbard U (eV)	<b>69</b>



Figure IV.7, 8, 9: Structures de bande de l'alliage $\text{Co}_2\text{CrGa}$	<b>70</b>
Figure IV.10, 11, 12: Structures de bande de l'alliage $\text{Co}_2\text{CrGa}_{0.875}\text{Si}_{0.125}$	<b>71</b>
Figure IV.13, 14, 15: Structures de bande de l'alliage $\text{Co}_2\text{CrGa}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$	<b>72</b>
Figure IV.16, 17, 18: Structures de bande de l'alliage $\text{Co}_2\text{CrGa}_{0.50}\text{Si}_{0.50}$	<b>73</b>
Figure IV.19, 20, 21: Structures de bande de l'alliage $\text{Co}_2\text{CrSi}$	<b>74</b>
Figure IV.22, 23, 24: Structures de bande de l'alliage $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.875}\text{Eu}_{0.125}\text{Ga}$	<b>75</b>
Figure IV.25, 26, 27: Structures de bande de l'alliage $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.875}\text{Gd}_{0.125}\text{Ga}$	<b>76</b>
Figure IV.28, 29, 30: Structures de bande de l'alliage $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.875}\text{Er}_{0.125}\text{Ga}$	<b>77</b>
Figure IV.31, 32, 33: Structures de bande de l'alliage $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.875}\text{Eu}_{0.125}\text{Si}$	<b>78</b>
Figure IV.34, 35, 36: Structures de bande de l'alliage $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.875}\text{Gd}_{0.125}\text{Si}$	<b>79</b>
Figure IV.37, 38, 39: Structures de bande de l'alliage $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.875}\text{Er}_{0.125}\text{Si}$	<b>80</b>
Figure IV.40 Illustration des électrons liants $t_{2g}$ ( $e_g$ ) et anti-liants $t_{1u}$ ( $e_{1u}$ ) des états d de l'alliage $\text{Co}_2\text{CrSi}$	<b>81</b>
Figure IV.41 Illustration de la densité d'états en fonction de la concentration des alliages $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$ ( $x = 0, 0.125, 0.25, 0.5, 1$ )	<b>82</b>
Figure IV.42, 43, 44: Densité d'état (DOS) de l'alliage $\text{Co}_2\text{CrGa}$	<b>83</b>
Figure IV.45, 46, 47: Densité d'état (DOS) de l'alliage $\text{Co}_2\text{CrGa}_{0.875}\text{Si}_{0.125}$	<b>84</b>
Figure IV.48, 49, 50: Densité d'état (DOS) de l'alliage $\text{Co}_2\text{CrGa}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$	<b>85</b>
Figure IV.51, 52, 53: Densité d'état (DOS) de l'alliage $\text{Co}_2\text{CrGa}_{0.50}\text{Si}_{0.50}$	<b>86</b>
Figure IV.54, 55, 56: Densité d'état (DOS) de l'alliage $\text{Co}_2\text{CrSi}$	<b>87</b>
Figure IV.57, 58, 59: Densité d'état (DOS) de l'alliage $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.875}\text{Eu}_{0.125}\text{Ga}$	<b>88</b>
Figure IV.60, 61, 62: Densité d'état (DOS) de l'alliage $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.875}\text{Gd}_{0.125}\text{Ga}$	<b>89</b>
Figure IV.63, 64, 65: Densité d'état (DOS) de l'alliage $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.875}\text{Er}_{0.125}\text{Ga}$	<b>90</b>
Figure IV.66, 67, 68: Densité d'état (DOS) de l'alliage $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.875}\text{Eu}_{0.125}\text{Si}$	<b>91</b>
Figure IV.69, 70, 71: Densité d'état (DOS) de l'alliage $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.875}\text{Gd}_{0.125}\text{Si}$	<b>92</b>
Figure IV.72, 73, 74: Densité d'état (DOS) de l'alliage	

$\text{Co}_2\text{Cr}_{0.875}\text{Er}_{0.125}\text{Si}$	<b>93</b>
Figure IV.75 La densité de charge de l'alliage $\text{Co}_2\text{CrGa}$	<b>94</b>
Figure IV.76 La densité de charge de l'alliage $\text{Co}_2\text{CrSi}$	<b>94</b>
Figure IV.77 La densité de charge de l'alliage $\text{Co}_2\text{CrGa}_{0.875}\text{Si}_{0.125}$	<b>95</b>
Figure IV.78 La densité de charge de l'alliage $\text{Co}_2\text{CrGa}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$	<b>95</b>
Figure IV.79 La densité de charge de l'alliage $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.875}\text{Er}_{0.125}\text{Ga}$	<b>95</b>
Figure IV.80 La densité de charge de l'alliage $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.875}\text{Er}_{0.125}\text{Si}$	<b>95</b>
Figure IV.81 Moments magnétiques des alliages $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$ ( $x = 0, 0.125, 0.25, 0.5, 1$ )	<b>97</b>
Figure IV.82 Moments magnétiques des alliages selon la règle Slater-Pauling (SP)	<b>97</b>

### **Liste des tableaux**

Tableau II.1 Les sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages demi-Heusler	<b>27</b>
Tableau II.1 Les sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages quaternaire-Heusler	<b>29</b>
Tableau II.3 Les différents ordres de sites atomiques des alliages Heusler et pseudo-Heusler avec leurs groupes d'espaces	<b>30</b>
Tableau IV.1 : Le paramètre du réseau, le module de compressibilité B, sa dérivée B' des alliages $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$ ( $x = 0, 0.125, 0.25, 0.5, 1$ ) et $\text{Co}_2\text{CrSi}$ , $\text{Co}_2\text{CrGa}$ dopés par Eu, Gd, Er dans la phase Ferromagnétique (FM)	<b>62</b>
Tableau IV.2 : L'enthalpie de formation calculée par la GGA des alliages $\text{Co}_2\text{CrSi}$ , $\text{Co}_2\text{CrGa}$ dopés par Eu, Gd, Er	<b>65</b>
Tableau IV.3 : Les valeurs des moments magnétiques calculés par la LSDA, GGA et GGA+U de nos matériaux	<b>99</b>
Tableau IV.4 : Les valeurs de gap, Polarisation, Température de Curie et les Constantes d'échange (eV), de nos matériaux	<b>100</b>

# *Introduction*



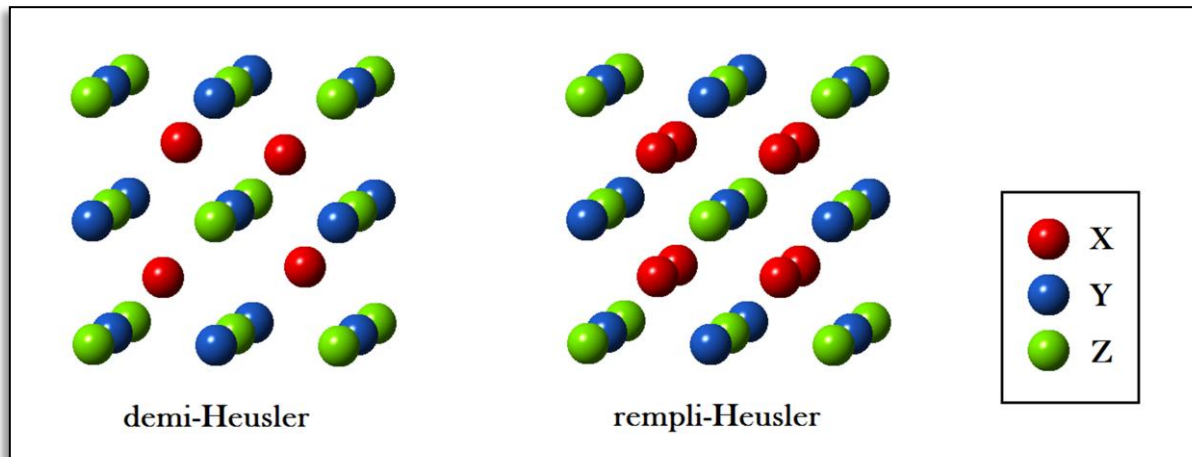
## **Introduction générale :**

La modélisation des matériaux c'est le développement et l'utilisation de modèles mathématiques pour décrire et prédire certaines propriétés des matériaux. Les modèles mathématiques des matériaux constituent un élément clé de la recherche et du développement dans la science des matériaux et aboutissent à une très large gamme de techniques et d'applications, des méthodes de simulations à l'échelle atomique. Les méthodes de premier-principes dites aussi méthodes de modélisation ascendante permettent de prédire certaines propriétés physiques sans tenir compte des paramètres empiriques. Ceci est rendu possible en s'appuyant sur la mécanique quantique et sur la résolution de son équation majeure qu'est l'équation de Schrödinger.

Les alliages Heusler, qui sont le sujet de notre étude, sont des composés ternaires dans la phase Ferromagnétique. Découverts dès 1903 par l'ingénieur minier allemand Fritz Heusler [1-3], en étudiant l'alliage  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ . Cette découverte est particulière du fait que les éléments simples qui constituent l'alliage ne sont pas eux même Ferromagnétique mais l'alliage des trois l'est ! En effet ce dernier présente une aimantation non nulle. Il a fallu attendre jusqu'en 1963 pour comprendre que c'est le Mn qui contribue au moment magnétique de spin dans ces alliages [4] sachant que ce dernier est lui-même de type Antiferromagnétique. Ceci a été expliqué par le mécanisme de double échange entre les éléments magnétiques voisins. Ainsi les propriétés magnétiques des alliages Heusler sont fortement dépendantes de la structure cristalline car c'est l'arrangement des atomes entre eux qui donne lieu au Ferromagnétisme.

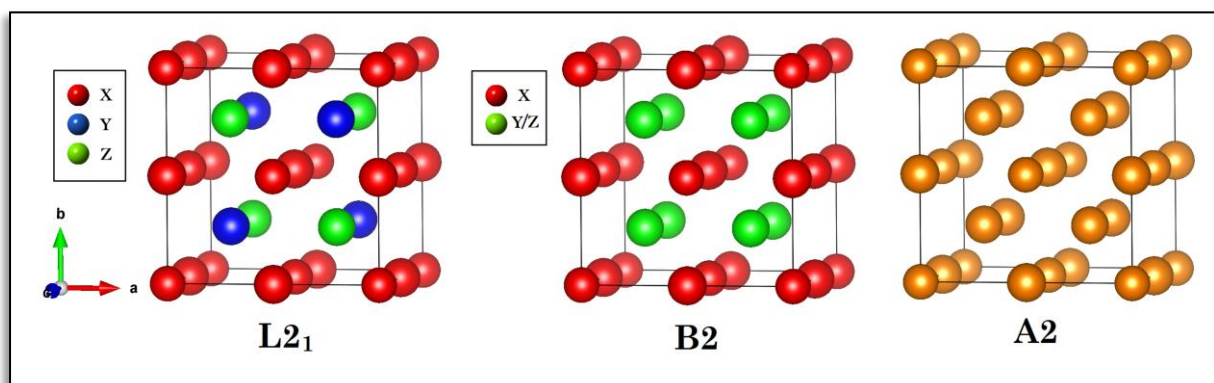
Depuis, les alliages Heusler ont été classés en deux familles en fonction de leur composition chimique. La première regroupe la famille des Full-Heusler (rempli-Heusler) dont la formule chimique  $\text{X}_2\text{YZ}$ , où X est souvent un métal de transition comme (Cu, Ni ou Co), et l'élément Y est souvent le (Mn ou Fe), et l'élément Z est un semiconducteur ou l'aluminium. La maille cristalline des Full-Heusler (rempli-Heusler) est formée par quatre mailles cubiques à faces centrées (deux mailles d'atomes X, une maille d'atomes Y et une maille d'atomes Z).

La deuxième famille est les Half-Heusler (demi-Heusler). Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ, où la maille cristalline est cubique.



**Figure.1** : Structure cristalline de demi-Heusler et de rempli-Heusler.

Une nouvelle classification a vu le jour, se fait en fonction de l'ordre des atomes au sein de la maille cristalline. Ainsi les atomes peuvent s'arranger sous trois phases cristallographiques différentes. La phase  $L2_1$  où tous les atomes sont parfaitement arrangés. La phase B2 où les sites correspondants aux atomes Y et Z sont occupés de façon aléatoire par ces deux atomes. La phase A2 où tous les sites atomiques sont occupés de façon aléatoire par les trois types d'atomes. Les trois phases sont représentées sur la Figure 2.



**Figure.2** : La structure Heusler ordonnée  $L2_1$ , et les structures Heusler désordonnées B2 et A2 respectivement.

Ce nouveau classement permet de mettre en évidence l'influence de cet ordre cristallographique sur la variation significative des propriétés magnétiques des alliages Heusler comme l'aimantation de saturation ou la température de Curie.

Les matériaux Ferromagnétiques demi-métalliques (HMF) sont d'un grand intérêt en raison de leurs applications potentielles dans les dispositifs spintroniques. Dans ces composés, la structure de bande des spins majoritaires présente un caractère métallique tandis que la structure de bande de spin minoritaire présente un caractère semi-conducteur, conduisant à une haute polarisation de spin au niveau de Fermi [3, 5]. Depuis la prédiction du Ferromagnétisme à caractère demi-métallique dans le composé demi-Heusler NiMnSb par Grout et al. [3], des recherches intensives sur les composés de Heusler ont été effectuées [6-14]. Parmi les composés Heusler, les  $\text{Co}_2\text{YZ}$  sont des matériaux prometteurs pour les applications spintroniques en raison de leur large gap pour les spins minoritaires. Ils sont facile à produire par la croissance des films minces en multicouches. Ils présentent un grand moment magnétique, des températures de Curie ( $T_C$ ) élevées et une polarisation de spin importante, aussi pour les applications est requis les même propriétés ainsi qu'une haute stabilité de la structure  $L2_1$  dans la phase Ferromagnétique pour une utilisation comme électrode de jonctions tunnel magnétiques (MTJ). Récemment, un rapport élevé de la magnétorésistance à effet tunnel (TMR) est rapportée dans les MTJ en utilisant des alliages Heusler à base de cobalt tels que  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  [15, 16],  $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$  [17] et  $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)$  [18, 19]. Du côté théorique, les alliages de substitution quaternaires du type  $\text{Co}_2\text{YZ}_{1-x}\text{Z}'_x$  montrent qu'on peut obtenir, une augmentation du moment magnétique, de la polarisation de spin et le déplacement de la position du niveau de Fermi dans la structure de bande, par la substitution des éléments à la place des atomes du constituant Z [20, 21]. Une étude expérimentale récente [22] montre une phase unique pour le  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$  dans la gamme:  $x \leq 0,5$ . On a également signalé une dépendance de la concentration, de la phase ordonnée, la température, plus l'augmentation de la température de Curie et de l'aimantation spontanée, dont la concentration suit la règle généralisée de Slater-Pauling [22]. Ces résultats laissent présager des applications de choix du  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$ .

Dans le présent travail, les propriétés électroniques et magnétiques des alliages Heusler  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$ , sont étudiées afin de quantifier les effets de la substitution du Silicium par le Gallium et ceci en utilisant une méthode de premier-principes basée sur la méthode des ondes planes augmentées FP-LAPW implémentée avec le code WIEN2k [23].

**Références :**

- [1] F. Heusler, *Angewandte Chemie*, 17 (1904) 260-264.
- [2] A. Knowlton, O. Clifford, *Transactions of the Faraday Society*, 8 (1912) 195-206.
- [3] R. De Groot, F. Mueller, P. Van Engen, K. Buschow, *Physical Review Letters*, 50 (1983) 2024.
- [4] G. Felcher, J. Cable, M. Wilkinson, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 24 (1963) 1663-1665.
- [5] M. Katsnelson, V.Y. Irkhin, L. Chioncel, A. Lichtenstein, R. De Groot, *Reviews of Modern Physics*, 80 (2008) 315.
- [6] K. Schwarz, *Journal of Physics F: Metal Physics*, 16 (1986) L211.
- [7] P. Brown, K. Neumann, P. Webster, K. Ziebeck, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12 (2000) 1827.
- [8] I. Galanakis, P. Dederichs, N. Papanikolaou, *Physical Review B*, 66 (2002) 174429.
- [9] H.-T. Jeng, G. Guo, *Physical Review B*, 67 (2003) 094438.
- [10] Y.-K. Wang, G. Guo, *Physical Review B*, 73 (2006) 064424.
- [11] J. Kübler, G. Fecher, C. Felser, *Physical Review B*, 76 (2007) 024414.
- [12] C. Felser, B. Hillebrands, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40 (2007).
- [13] J.-C. Tung, G.-Y. Guo, *New Journal of Physics*, 15 (2013) 033014.
- [14] D.P. Rai, A. Shankar, N. Devi, L.R. Singh, B.I. Sharma, M.P. Ghimire, R.K. Thapa, *Journal of Physical Science*, 25 (2014) 45.
- [15] T. Kubota, J. Hamrle, Y. Sakuraba, O. Gaier, M. Oogane, A. Sakuma, B. Hillebrands, K. Takanashi, Y. Ando, *Journal of Applied Physics*, 106 (2009) 113907.
- [16] M. Yamamoto, T. Ishikawa, T. Taira, G.-f. Li, K.-i. Matsuda, T. Uemura, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22 (2010) 164212.
- [17] T. Marukame, T. Ishikawa, S. Hakamata, K.-i. Matsuda, T. Uemura, M. Yamamoto, *Applied physics letters*, 90 (2007) 012508.
- [18] K. Inomata, S. Okamura, A. Miyazaki, M. Kikuchi, N. Tezuka, M. Wojcik, E. Jedryka, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39 (2006) 816.
- [19] N. Tezuka, N. Ikeda, F. Mitsuhashi, S. Sugimoto, *Applied Physics Letters*, 94 (2009) 162504.
- [20] G.H. Fecher, C. Felser, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40 (2007) 1582.
- [21] T. Nakatani, A. Rajanikanth, Z. Gercsi, Y. Takahashi, K. Inomata, K. Hono, *Journal of Applied Physics*, 102 (2007) 033916.
- [22] R. Umetsu, A. Okubo, X. Xu, R. Kainuma, *Journal of Alloys and Compounds*, 588 (2014) 153-157.
- [23] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, (2001).



# *Chapitre I*

*Le magnétisme et la spintronique*

## **I Le magnétisme :**

### **I.1. L'historique du magnétisme:**

Depuis la nuit des temps, le magnétisme existe dans la nature sous forme différents phénomènes macroscopiques et microscopiques. Dans l'antiquité, Certains écrits grecs datant entre 800 et 600 ans avant le prophète Issa (Jésus) (Que la paix soit sur lui), proposent que la première personne qui aurait pris un aimant et joué avec celui-ci serait un enfant qu'aurait placé cette roche mystérieuse qui s'appelle la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), au bout d'un bâton pour ainsi attirer des objets métalliques. Cette découverte faite dans la région de Magnésie en Grèce, qui a donc donné le nom de magnétisme au phénomène. Les Chinois ont été aussi les premiers à trouver une utilité au magnétisme. En effet, en plaçant une cuillère à base de magnétite sur une surface liquide, on remarquait que cette dernière pointait toujours le sud. Cependant On utilisa ce nouvel objet (cuillère et bol d'eau) et on lui donna le nom de «pointeur de sud» qui aboutit à la création de la boussole et qui sera ensuite récupérée puis diffusée en occident par les arabes. On retrouve aussi des traces de légendes à propos les effets magnétiques de la magnétite chez les Égyptiens dans l'Égypte antique d'un usage thérapeutique du magnétisme pour soigner des maux légers comme les petites migraines.

Les premières études scientifiques du magnétisme commencent avec les travaux de Pierre Le Pèlerin de Maricourt, qu'en 1269 définit les pôles d'un aimant et décrit qualitativement les lois d'attraction et de répulsion entre pôles. L'Anglais William Gilbert (1540-1603) a été le premier à avoir fait une étude scientifique du magnétisme dont il exprima que la planète Terre est un gigantesque aimant. Puis le Français Charles Coulomb (1785) découvrit que la force d'attraction entre les aimants diminuait proportionnellement avec de la distance qui séparait les aimants et qu'il n'existe pas de masse magnétique libre. Au-delà la compréhension du magnétisme prenait forme. Après le Danois Hans Christian Oersted (1777-1851) fait Une autre découverte très importante qui affirma que l'électricité et le magnétisme étaient intimement reliés. Et vers 1820, François Arago (1786-1853) découvrit le comportement magnétique d'une boucle de fil sur un morceau de fer et son collègue, André-Marie Ampère (1775-1836), suggéra que plusieurs boucles augmenteraient l'efficacité magnétique de la boucle de François Arago, et que cet électroaimant influence sur l'aiguille d'une boussole contrairement si on change le sens du courant. L'anglais, Michael Faraday (1791-1867) inventa le premier système permettant de créer un mouvement circulaire continu qui

induit à la création du premier moteur électrique. En mars 1861, James Clerk Maxwell, un physicien écossais publia une série d'équations qui décrivent le comportement de l'électricité et le magnétisme. Elles sont aujourd'hui connues sous le nom « les équations de Maxwell ». Dans ses travaux, Maxwell a résumé le travail fait par d'autres chercheurs en seulement à quatre équations.

Par la suite, les inventions et les découvertes s'enchaînèrent spectaculairement et rapidement pour en arriver à l'utilisation que nous faisons aujourd'hui de l'électricité et du magnétisme.



Magnétite



Boussole chinoise

## I.2. L'origine du magnétisme:

Le magnétisme d'un matériau est la conséquence du mouvement des électrons gravitant autour des noyaux des atomes, en effet un électron tournant sur un orbital est une charge électrique en mouvement qui engendre un champ magnétique [24, 25] en plus l'électron tourne sur lui-même en rotation qui engendrera aussi un champ magnétique nommé le spin de l'électron et également au magnétisme du noyau lui-même (magnétisme nucléaire). Donc le mouvement orbital et de spin génère de dipôle magnétique, et ces derniers sont caractériser par un moment magnétique et sont influencer par l'application d'un champ magnétique extérieure. L'unité de moment magnétique des atomes est le magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ). Sachant que Le moment magnétique orbital :  $m_0 = m \mu_B$  où :

$m$  : nombre quantique magnétique  $-l \leq m \leq l$

$l$  : nombre quantique orbital  $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$

$n$  : nombre de couche  $n = 1, 2, 3 \dots$  etc

le moment magnétique de spin :  $m_s = \pm 1/2 \mu_B$ , donc le moment magnétique net de l'atome sera égal à la somme vectorielle des moments magnétiques orbitaux et de spins de tous les électrons gravitant autour du noyau de cet atome. Toutefois si deux électrons de même couche ont des spins opposés, leur moment magnétique de spins est nul, donc ces deux électrons ne contribuent pas au moment magnétique totale de l'atome. De plus le moment magnétique résultant des électrons de toutes couches ou sous-couches électroniques complètes aussi nul. Les électrons contribuent à la configuration magnétique des atomes subissent à des interactions entre eux et il existe deux types: l'interaction ferromagnétique où les deux moments magnétiques sont parallèles et l'interaction de l'antiferromagnétique où les deux moments sont antiparallèles. Ces configurations magnétiques peuvent être influencées par le champ magnétique extérieur  $\vec{H}$  qui donne une explication très claire de l'induction magnétique  $\vec{B}$  qui est la quantité de flux magnétique par unité de surface des matériaux d'écrit par l'équation (1) :

$$\vec{B} = \mu_0 \mu_r \vec{H}$$

$$\vec{B} = \mu_0 (1 + \chi_m) \vec{H} \quad (I.1)$$

$\chi_m$  : susceptibilité magnétique (sans unités)

$\mu_r$  : perméabilité relative du matériau

$\vec{B}$  : Induction magnétique (T)

$\vec{H}$  : Champ magnétique (A/m)

$\mu_0$  : Perméabilité du vide (H/m)

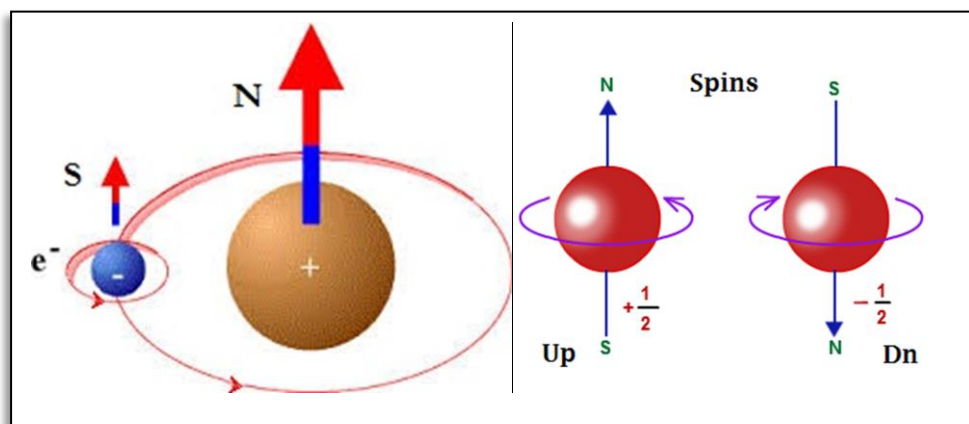


Figure I.1: L'origine du magnétisme dans l'atome.

### I.3. Les différentes formes du magnétisme :

#### I.3.1. Diamagnétisme :

Les matériaux diamagnétiques sont des matériaux ne comportant pas de moments Magnétiques en absence de champ magnétique appliqué. Lors de l'application d'un Champ externe  $\vec{H}$  le phénomène diamagnétique apparaît et provoque l'induction du champ magnétique  $\vec{B}$  existant à l'intérieur de ces substances et qui lui s'oppose car ce champ exciteur entraîne une déformation des orbitales électroniques, et le champ induit provient de cette déformation qui lui-même repousse les lignes du champ exciteur. La permittivité magnétique de ce type des matériaux  $\mu \leq 1$  et on trouve le caractère de diamagnétique en particulier chez les gaz rare, et certain solide comme le Bismuth, Cuivre...etc.

**N.B** : Les Superconducteurs sont des matériaux diamagnétiques parfaits qui réagissent en fonction de l'intensité du champ externe  $\vec{H}$  et de la température, de même ils ont aussi une résistance électrique nulle comme le graphite pyrolytique [26], qui est un matériau fortement diamagnétique. Les aimants supraconducteurs sont la principale composante de la plupart des systèmes d'IRM (Imagerie par Résonance Magnétique).

#### I.3.2. Paramagnétisme :

Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui ne possèdent pas un moment magnétique spontané en absence de champ appliqué et s'entraînent un arrangement désordonné des moments magnétiques qui ne s'interagissent pas entre eux. Sous l'effet d'un champ magnétique externe  $\vec{H}$ , ils acquièrent une faible aimantation dans le même sens que le champ et possèdent une permittivité magnétique relative  $\mu \geq 1$ . Nous avons à titre d'exemple: Aluminium, Baryum, Sodium...etc.

#### I.3.3. Ferromagnétisme :

Les matériaux ferromagnétiques présentent une magnétisation spontanée importante même en absence de champ magnétique exciteur car les moments magnétiques s'alignent parallèlement de la même façon au sein des domaines magnétiques (voir Figure 3). Dans ces substances la permittivité magnétique est élevée  $\mu \gg 1$  et l'induction à l'intérieur dans ce type des matériaux est beaucoup plus élevée que le champ appliqué comme certain métaux: Fer, Nickel, Cobalt, Gadolinium...etc. Si la température augmente les substances ferromagnétiques perdent leurs propriétés

magnétiques et se transforment en matériaux paramagnétiques au-dessus d'une certaine température qui s'appelle la température de Curie qui atteint 747(K) pour le  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  [27].

### I.3.4. Antiferromagnétisme :

Les matériaux antiferromagnétiques se décomposent en deux sous-réseaux ferromagnétiques où leurs moments magnétiques sont égaux mais de sens opposé, au-delà l'aimantation magnétique résultante est nulle. Dans une même structure cristalline on peut avoir plusieurs configurations Antiferromagnétiques comme le cas de la structure cubique qui possède trois types de configuration Antiferromagnétiques par maille élémentaire. Ces substances perdent leurs propriétés antiferromagnétiques et se transforment en matériaux paramagnétiques au-dessus d'une température critique qui s'appelle la température de Néel [28] qui atteint 350 (K) pour le  $\text{Pt}_2\text{MnGa}$  [29]. Les alliages ErAs,  $\text{Ru}_2\text{CrGe}$  et l'oxyde NiO sont aussi des exemples des matériaux antiferromagnétiques.

### I.3.5. Ferrimagnétisme :

Les matériaux Ferrimagnétiques également se décomposent en deux sous-réseaux comme les Antiferromagnétiques où leurs moments magnétiques sont antiparallèles mais d'amplitudes différents, au-delà l'aimantation magnétique résultante est non nulle. Ils possèdent une magnétisation spontanée même en absence de champ appliqué  $\vec{H}$ . Les ferrites comme la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et  $\text{NiO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  [30] sont des exemples de matériaux Ferrimagnétiques.

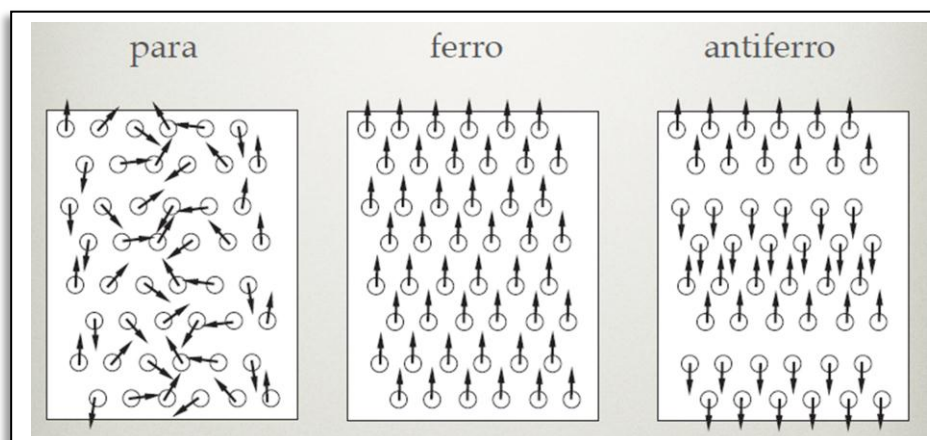
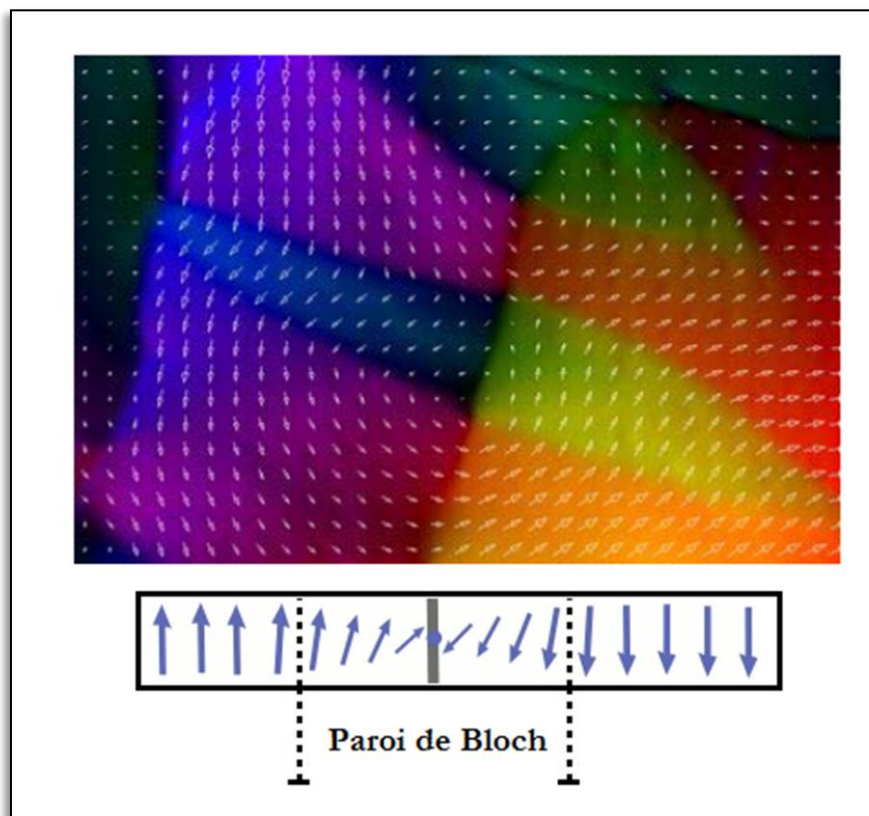


Figure I.2 : Configurations magnétiques

#### I.4. Les domaines magnétiques :

Dans un matériau ferromagnétique, l'orientation des moments magnétiques atomiques peut se produire spontanément même en absence du champ appliqué à condition que la température du matériau soit inférieure à la température de Curie [31]. La région du matériau où les moments magnétiques ont-ils même orientation est appelé un « domaine magnétique » ou « domaine de Weiss ». Lorsqu'on passe au domaine magnétique à un domaine voisin les moments magnétiques changent progressivement l'orientation sur une courte distance, cette interface où se produit cette transition d'orientation est appelé « paroi de Bloch » (voir Figure 3). Si le matériau ferromagnétique subit un champ extérieur  $\vec{H}$ , les domaines dans l'orientation magnétique voisine de celle du champ exciteur s'agrandissent et dépriment les domaines moins orientés qui disparaissent progressivement quand l'intensité du champ exciteur augmente, jusqu'à qu'il atteint une valeur supérieure qui s'appelle le champ à saturation, pour laquelle la substance sera constituer d'un seul domaine de Weiss dans l'induction magnétique  $\vec{B}$  aura la même orientation du champ exciteur.



**Figure I.3 :** Image des domaines magnétiques faite par Microscopie Electronique par Transmission d'un échantillon ferromagnétique de  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  [32].

## I.5. L'influence du champ magnétique excitateur sur les matériaux magnétiques :

A l'absence du champ magnétique extérieure, les moments magnétiques associés aux domaines ferromagnétiques du matériau sont orienté au hasard donc l'induction magnétique  $\vec{B}$  est nulle. Lorsque le champ excitateur  $\vec{H}$  commence à croître, les domaines ferromagnétiques seraient orienter progressivement et il y a apparition d'une induction  $\vec{B}$  dans le matériau. Si le champ  $\vec{H}$  augmente, le champ magnétique  $\vec{B}$  induit va atteindre une valeur maximale quand les domaines magnétiques sont tous orienter à la direction du champ magnétique excitateur. Cette valeur maximale  $B_s$  appelé « induction à saturation », qui ne changera pas même si le champ  $\vec{H}$  continue à augmenter. La courbe obtenue s'appelle « courbe de première aimantation ». Quand le champ  $\vec{H}$  décroît et atteint une valeur nulle, le matériau possède une induction  $B_r$  non nulle s'appelle « induction rémanente ». Quand le champ  $\vec{H}$  est inversé et sa valeur absolue augmente les domaines se réorientent et la substance ne présente aucune induction magnétique dans une valeur critique  $-H_c$  qui s'appelle « le champ coercitif ». Lorsque la valeur de  $\vec{H}$  continue à croître la substance atteint à nouveau l'induction à saturation et c'est les même étapes se produisent pour l'induction  $\vec{B}$  au cours de la demi alternance suivante du champ excitateur  $\vec{H}$ . Donc on décrit ainsi un cycle complet qui s'appelle « cycle hystérésis » [33].

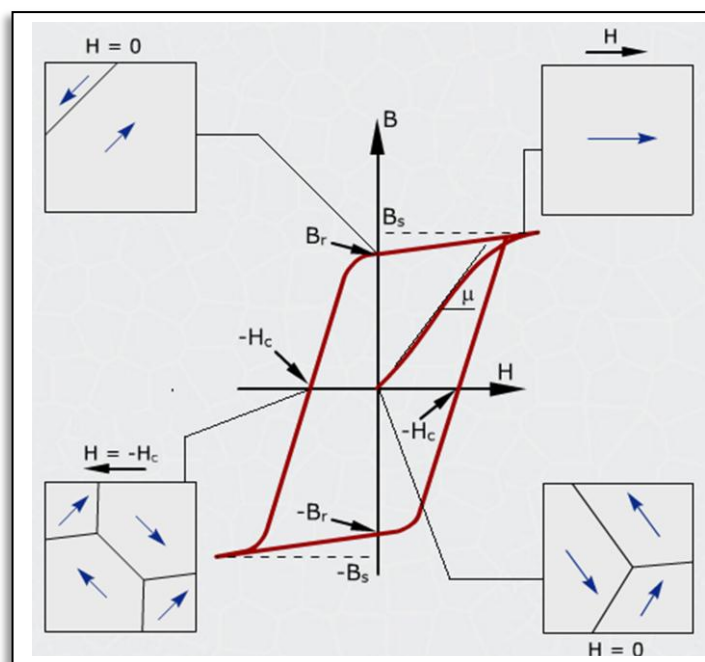
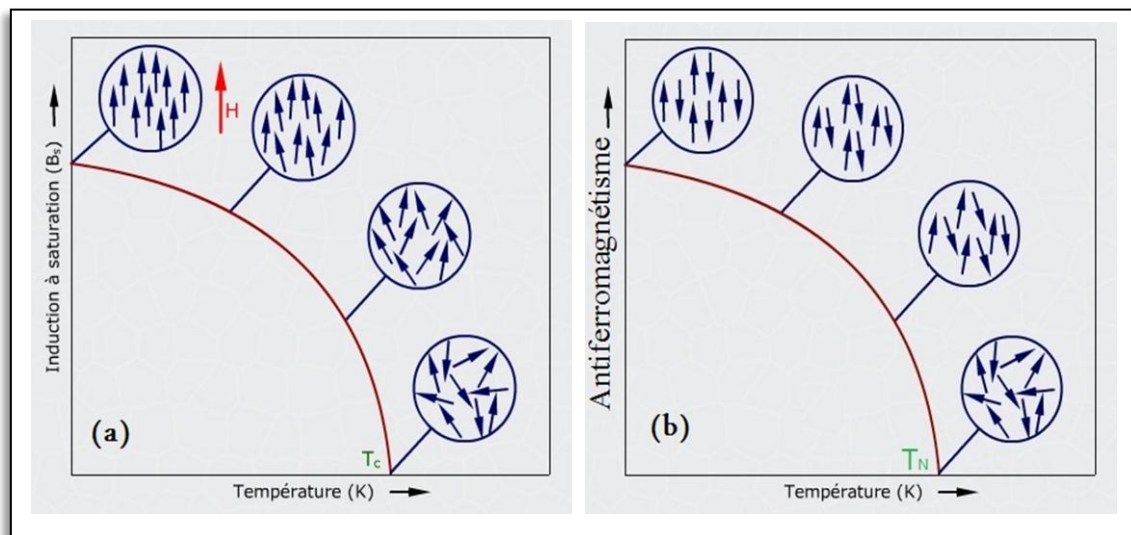


Figure I.4: Le cycle Hystérésis.



## I.6. L'influence de la température sur les matériaux magnétiques:

Les moments magnétiques d'un matériau ferromagnétique à basse température sont tous aligner dans la direction du champ appliqué  $\vec{H}$ . Lorsque la température de cette substance augmente, la valeur d'induction à saturation  $B_s$  diminue car l'agitation thermique tend à désorienter ces moments magnétiques. Plus la température est élevée plus la désorientation des moments magnétiques est marquée jusqu'à que cette dernière atteint une valeur critique appelé température de Curie  $T_c$ , où les moments magnétiques sont aléatoirement orienter et le matériau perdre ces propriétés ferromagnétiques et il devient paramagnétique. On remarque le même effet de la température élevée sur les matériaux Antiferromagnétiques jusqu'à qu'elle atteint une valeur critique appelé température de Néel  $T_N$ , où les moments magnétiques sont aléatoirement orienter et le matériau perdre ces propriétés Antiferromagnétiques et il devient paramagnétique [34].



**Figure I.5:** Transition de configuration (a) ferromagnétique et (b) Antiferromagnétique vers paramagnétiques en fonction de la Température.

## I.7. La classification des matériaux magnétiques :

On peut classer les matériaux magnétiques selon leurs propriétés magnétiques et de ses différentes formes de magnétisme posséder. Les substances ferromagnétiques ou ferrimagnétiques s'identifient selon les caractéristiques de leurs cycles hystérésis peuvent être classé en deux catégories [34]:

### I.7.1 Les matériaux magnétiques doux :

Leurs boucle hystérésis est étroite c'est-à-dire caractériser par un champ coercitif  $H_c$  faible  $< 100$  (A/m), et possèdent une permittivité magnétique élevée. On utilise les matériaux doux dans les applications des hautes fréquences pour canaliser les flux magnétiques et aussi dans les transformateurs.

### I.7.2 Les matériaux magnétiques durs :

Sont caractériser par une boucle hystérésis large et ils ont un fort champ coercitif  $H_c > 1000$  (A/m), et sont désigner à la fabrication des aimants permanents des noyaux de haut-parleurs et au moteurs électriques de faible puissances.

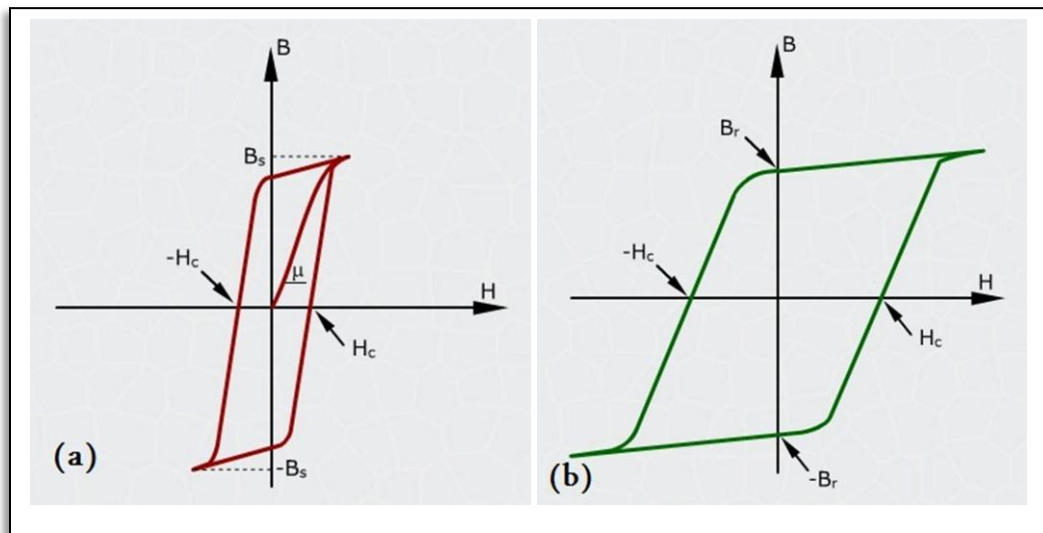


Figure I.6: Cycles Hystérésis des matériaux (a) doux et (b) durs.

### I.8. Les Applications des matériaux magnétiques :

L'utilisation des matériaux magnétique faite pour la spintronique [35] et aussi pour les systèmes électromécaniques qu'ils convertissent l'énergie mécanique en énergie électrique ou vice versa. Il s'agit d'abord des moteurs électriques [36], des générateurs de courants continus et des alternateurs. Les aimants les plus performants et les plus récents de moteurs à commutation électronique qui sont à la fois plus simples et plus performants que les moteurs à induction. Il s'agit aussi des actionneurs électroacoustiques (microphones, écouteurs, haut-parleurs) et des actionneurs électromécaniques (relais, disjoncteurs, déplacement des têtes de lectures des mémoires

à disques). Et pour les applications des ondes hyperfréquences par exemple, en télécommunication (téléphones portables, l'internet sans-fil). Les satellites pour la géolocalisation, et dans la détection radar [32].

## **II La Spintronique :**

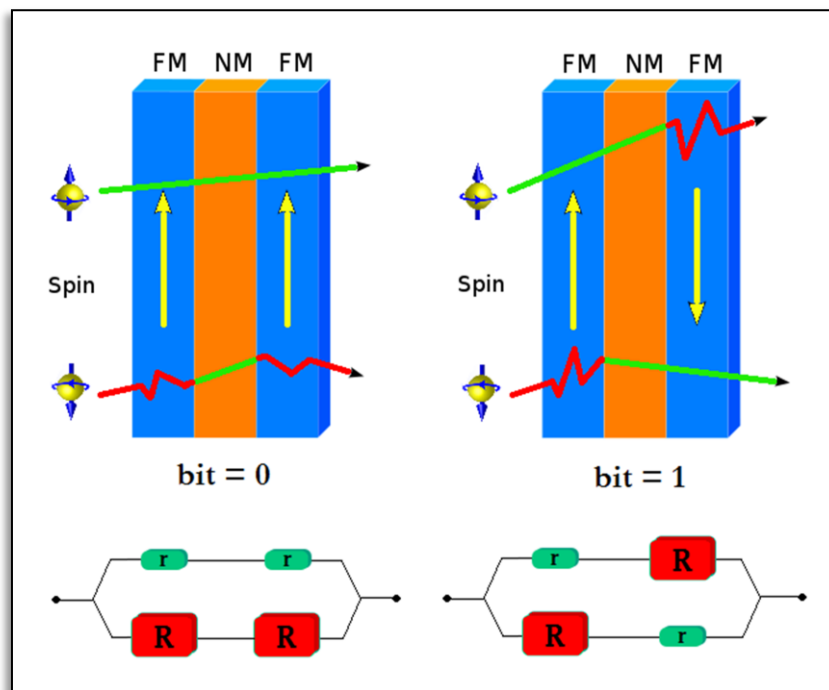
La spintronique est un nouveau domaine de la science, développé au cours des 20 dernières années, qui est axé sur l'exploration des propriétés des matériaux dans lesquels les courants polarisés en spin jouent un rôle important. Les matériaux de la spintronique [35] ont déjà trouvé une application importante dans la forme de capteurs de champ magnétique très sensibles à l'enregistrement des têtes de lecture magnétique pour les disques durs et le développement de ces capteurs "spin-valve" était fondée sur la découverte des phénomènes de magnétorésistance géante (GMR) [37]. Plus récemment, les mêmes concepts avec le phénomène de magnétorésistance tunnel (TMR) [38] a permis de développer ultérieurement de l'enregistrement encore plus sensible des têtes de lecture aussi la Magnétique jonction tunnel (MTJ) [39] têtes de lecture qui a été découverte et honoré par un prix Noble en 2007, ont complètement remplacé les capteurs basés sur le phénomène de la GMR. On l'utilise aussi à l'écriture des mémoires magnétiques (MRAM : Magnetoresistive Random Access Memories) [40] dans nos ordinateurs. D'autres progrès dans un tel enregistrement des têtes nécessitent de nouveaux matériaux de détection qui ont un ensemble complexe des propriétés magnétiques.

### **II.1. Magnétorésistance Géante (GMR) :**

La naissance de la spintronique été à la découverte de l'effet de magnétorésistance géante (GMR) dans les multicouches magnétiques en 1986 par P. Grünberg [41] et A. Fert [37]. L'effet de magnétorésistance géante observé dans des structures à couches minces composé d'une alternance de couches magnétiques et non ferromagnétique comme le système multicouches Fe/Cr/Fe [37] qui est utilisé dans des capteurs magnétiques et dans presque tous les disques durs comme tête de lecture. A la présence d'un champ magnétique extérieur, une des couches ferromagnétiques s'oriente avec le champ appliqué. Cette couche est constituée d'un matériau doux. La deuxième couche ferromagnétique doit garder une aimantation indépendante de la couche douce et la direction de son aimantation doit rester fixe. Cette couche est constituée d'un matériau

dur qui peut subir d'une méthode de durcissement à l'aide d'un couplage ferro-antiferromagnétique, qui permet d'élargir le cycle hystérésis des couches ferromagnétiques.

Plus précisément le principe de fonctionnement de l'effet GMR, nommé par la « vanne de spin » [42], caractérisées par un empilement de deux couches ferromagnétiques à magnétisation parallèle et antiparallèle séparées par une couche conductrice non-magnétique. Qu'en présence d'un champ magnétique extérieure, l'orientation des moments magnétiques des couches ferromagnétiques s'alignent progressivement dans l'axe du champ magnétique appliqué, donc la résistance électrique de la structure est diminuée. Dans cette configuration avec des couches à magnétisation parallèle les électrons de spin majoritaire passent à travers la structure presque sans diffusion (flèche verte), tandis que dans l'absence d'un champ magnétique extérieure le cas de la configuration antiparallèle, les électrons sont tous fortement diffusés (flèche rouge) et donc la résistance de la structure est plus élevée.



**Figure I.7 :** Schéma représentant le Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (GMR) et ses circuits électriques équivalents avec les résistances  $r$  (faibles résistances) et  $R$  (forte résistance) en série ou en parallèle.

Nous pouvons schématiser ces systèmes par deux circuits électriques équivalents en parallèle où  $r$  représente la résistance du canal majoritaire et  $R$  celle du canal minoritaire avec  $r < R$  (voir Figure 7).

La résistance totale du système lorsque les aimantations sont dans l'état parallèle  $R_P$  et dans l'état antiparallèle  $R_{AP}$  respectivement :

$$R_P = \frac{2 \cdot r \cdot R}{(r + R)} \quad (I.2)$$

$$R_{AP} = \frac{r + R}{2}$$

La magnétorésistance géante GMR est définie comme la différence relative entre les états parallèle et antiparallèle :

$$GMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \quad (I.3)$$

Les valeurs de GMR expérimentales obtenues pour les vannes de spin atteignent de valeur de 20% [43].

La résistance électrique de la GMR est proportionnelle à l'épaisseur de la couche conductrice non magnétique comme le Cr dans Fe/Cr/Fe [37], lorsque l'épaisseur de la couche de Cr atteint 9(Å), la résistance réduite jusqu'à 50% à l'application du champ magnétique (voir Figure 8).

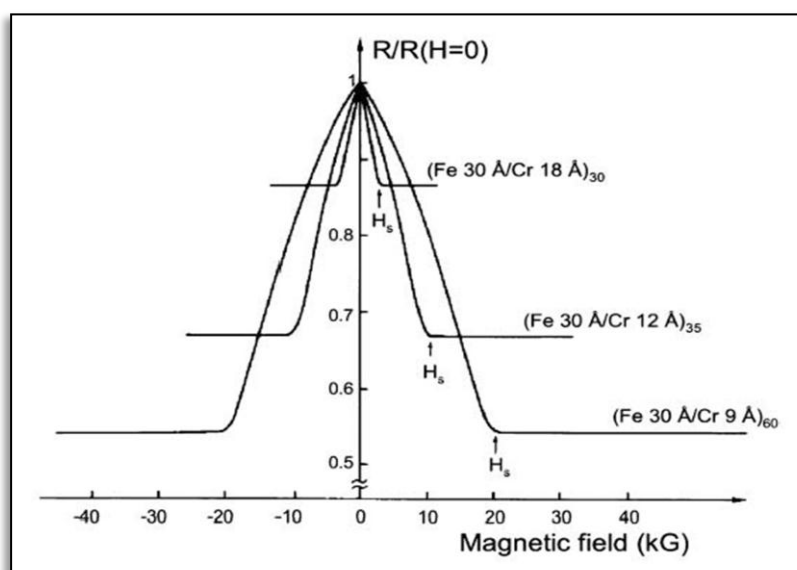
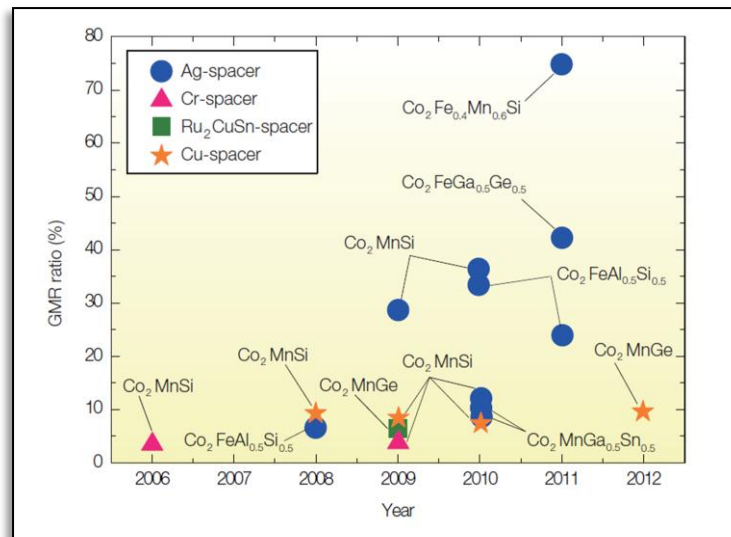


Figure I.8 : La résistance électrique de GMR en fonction du champ appliqué [37].



**Figure I.9 :** Développement du Ratio de la GMR à la température ambiante pour les électrodes Heusler par années [44].

## II.2. Magnétorésistance Tunnel (TMR) :

La TMR est un système constitué de deux couches ferromagnétiques comme des électrodes pour la vanne de spin séparées par une couche isolante appelé « barrière tunnel » qui a été observé dans une jonction s'appelle « jonction tunnel magnétiques » MTJ, dont l'épaisseur est de quelques nanomètres. A la présence d'un champ magnétique extérieur, une des couches ferromagnétiques s'oriente vers le sens du champ appliqué, cette couche s'appelle « couche douce » ou « couche libre » et l'autre couche, dont l'aimantation est fixe est appelée « couche piégée » ou « couche dure ». Les électrons qui traversent la jonction passent d'une couche à l'autre par effet tunnel qui explique le transport électronique dans la jonction tunnel magnétique MTJ. La première mesure de cette jonction date de 1975 par Jullière [45] qui a démontré que la probabilité de transmission des électrons à travers la barrière « I » (voir figure 9) est proportionnelle à la densité d'états au niveau de Fermi dans l'électrode réceptrice et que le nombre d'électrons candidats au passage est proportionnel à la densité d'états  $n_i$  ( $i = 1, 2$ ) au niveau de Fermi dans l'électrode émettrice avec la conservation du spin de l'électron lors du transport tunnel, donc le courant pour chaque canal de spin est proportionnel au produit des densités d'états au niveau de Fermi des deux électrodes.

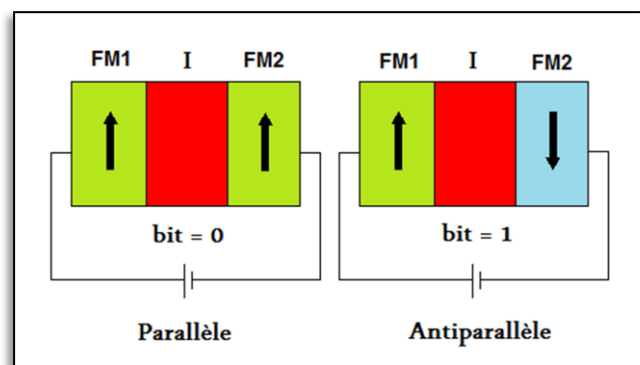
A l'application du champ extérieure on obtient une configuration parallèle des aimantations des deux matériaux ferromagnétiques et la densité d'état au niveau de Fermi des électrons de spin majoritaire est importante dans la couche dure qui représente l'électrode émettrice « FM1 » et aussi dans la couche libre de l'électrode

réceptrice « FM2 » qui exprime la polarisation des deux matériaux ferromagnétiques, ensuite y a un transport des électrons de spin majoritaire qui sont en parallèle à l'aimantation de la jonction, cela causera une résistance correspondante faible  $r^\uparrow$  pour ce canal de spin et une résistance forte  $R^\downarrow$  des spin minoritaires dans les deux électrodes. On remarque la présence de quelques électrons des spins minoritaires qui passe vers l'électrode FM2 car la résistance globale de la jonction tunnel magnétique MTJ dans cette configuration parallèle est un peu faible à cause de la résistance faible  $r^\uparrow$  pour le canal de spin majoritaires qu'est donnée par :

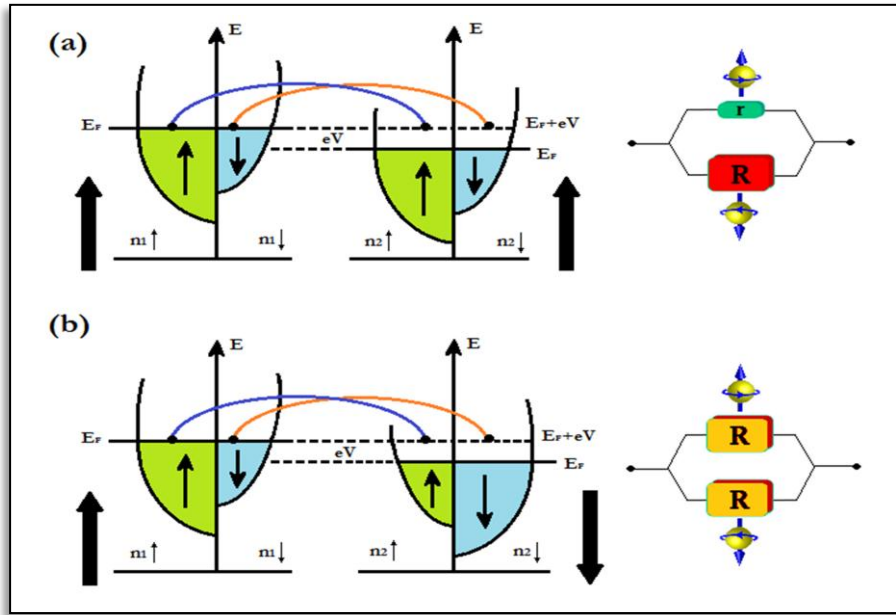
$$R_P = \frac{r^\uparrow \cdot R^\downarrow}{r^\uparrow + R^\downarrow} \quad (I.4)$$

Dans la configuration d'aimantations antiparallèles, la densité d'état au niveau de Fermi des électrons de spin majoritaire ou minoritaire est relative soit dans l'électrode émettrice FM1 soit dans l'électrode réceptrice FM2. Les deux canaux conduisent de façon équivalente qui se voit clairement que les électrons de spin  $n_1^\uparrow$  qui sont majoritaires venant de l'électrode FM1 n'ont pas assez d'états de spin  $n_2^\uparrow$  disponible dans l'électrode FM2 qui explique que la résistance correspondante pour ce canal est forte  $R^\uparrow$  et que les électrons de spin  $n_1^\downarrow$  sont fortement minoritaire dans l'électrode FM1 et ne peuvent pas combler tous les états de spin  $n_2^\downarrow$  dans l'électrode FM2 qui résulte une résistance élevé correspondante pour ce canal. Donc la résistance globale de la jonction tunnel magnétique dans le cas antiparallèle des électrons de spins majoritaires  $R^\uparrow$  et spins minoritaires  $R^\downarrow$  sont moyennes est donné par :

$$R_{AP} = \frac{R^\uparrow \cdot R^\downarrow}{R^\uparrow + R^\downarrow} \quad (I.5)$$



**Figure I.10:** Schéma représentant la configuration Parallèle et Antiparallèle de la TMR.



**Figure I.11:** Principe de fonctionnement de la magnétorésistance Tunnel (TMR).

Si un matériau présentait, à l'énergie de Fermi, une densité électronique nulle pour une direction de spin et non nulle pour l'autre, dans le cas d'un matériau demi-métallique donc il possède une polarisation du courant dans chacune des électrodes au niveau de Fermi qui est une quantité sans dimension en % où  $n\uparrow$  et  $n\downarrow$  sont les densités d'états des électrons de spins majoritaire et minoritaire respectivement au niveau de Fermi de même matériau.

$$P = \frac{n\uparrow - n\downarrow}{n\uparrow + n\downarrow} \quad (I.6)$$

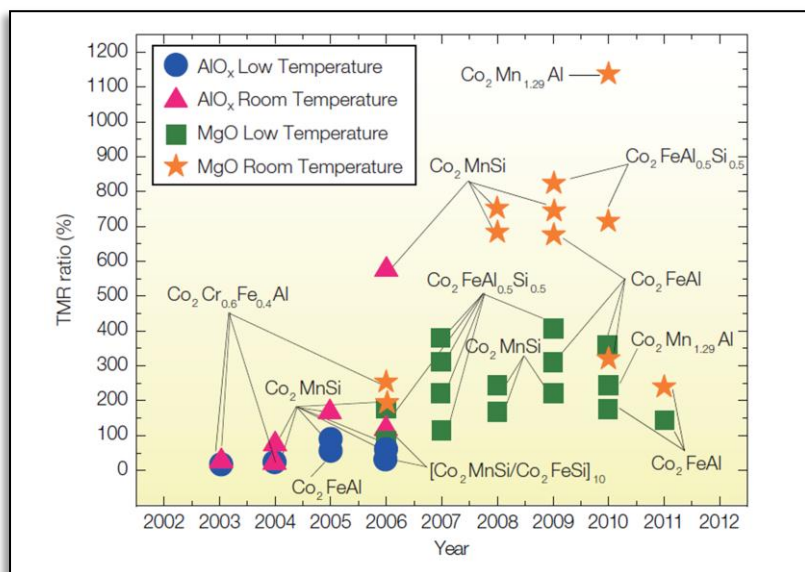
La magnétorésistance tunnel est définie comme la variation relative des résistances ou de la densité d'états ou la polarisation des deux électrodes du système:

$$\begin{aligned} \text{TMR} &= \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \\ &= \frac{(n1\uparrow n2\uparrow + n1\downarrow n2\downarrow) - (n1\uparrow n2\downarrow + n1\downarrow n2\uparrow)}{n1\uparrow n2\downarrow + n1\downarrow n2\uparrow} \\ &= \frac{2 P_1 P_2}{1 - P_1 P_2} \end{aligned} \quad (I.7)$$

Les valeurs du Ratio de TMR reportées dans la littérature sont souvent bien plus importantes que les valeurs du Ratio de GMR qui serait théoriquement infinie et le



courant serait polarisé à 100% comme certains alliages Heusler ont été Prédits comme étant demi-métalliques:  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0-1$ ) [46] qui sont étudiés en détail dans cette thèse. La valeur de la TMR pouvait être augmentée jusqu'à 70% selon les travaux de Wang et al [47] en utilisant des électrodes de CoFeB. Théoriquement J. Mathon et al. prédisent plus de 1000% du Ratio TMR en Fe/MgO/Fe (100) de barrières tunnel d'épitaxie [48]. Aujourd'hui, un rendement élevé de la TMR a été observés dans des MTJ avec des électrodes d'alliage Heusler de 330% à température ambiante [49] et d'une TMR d'environ 604% a été mesuré à température ambiante pour une jonction à base d'oxyde de magnésium combinée avec des électrodes en CoFeB [50].



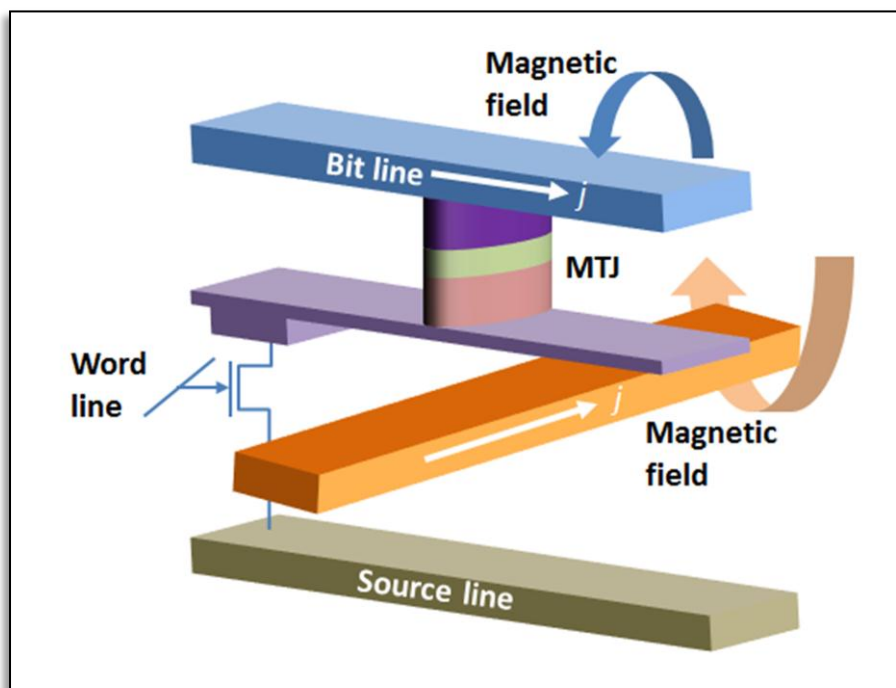
**Figure I.12:** Développement du Ratio TMR pour MTJ à basse température pour les électrodes Heusler par années [44].

### III Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM) :

La magnétorésistance tunnel a rendu le monde électronique plus performant et accessible pour tous les domaines de la vie, on la trouve dans les applications de stockage magnétique sous forme des couches ferromagnétiques séparé par une couche isolante dans des capteurs magnétiques, des appareils électroniques, des oscillateurs...etc avec des différents avantages tel que la Haute variation de résistance et la faible consommation d'énergie. En pratique, plus la différence entre les deux niveaux de résistance de ses couches magnétiques est élevée, plus la lecture de l'état est rapide. Le système magnétique de la TMR est appliqué dans le stockage de

l'information qui s'appelle MRAM (Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires), c'est une jonction tunnel magnétique connectée en série avec un transistor de sélection, une ligne de bit et une ligne de mot (voir Figure 11).

L'écriture est effectuée en fermant le transistor et en faisant passer des courants à travers la ligne de bit et la ligne de mot qui se croisent au niveau du point mémoire adressé. La mesure de la résistance obtenue correspond à l'état de résistance faible (configuration parallèle) permet de coder le "0" tandis que l'état de haute résistance (configuration antiparallèle) permet de coder le "1" du code binaire. On crée ainsi deux champs magnétiques orthogonaux au niveau de la jonction. Ces deux champs sont suffisants pour changer l'orientation de la couche libre. Chaque champ magnétique pris indépendamment ne permet pas le renversement de courants qui doit être supérieur au champ coercitif de la couche libre. Cependant le principe de lecture se fait en appliquant une tension entre deux lignes, le courant passe par un transistor en série qui a été ajouté avec chaque cellule pour pouvoir les adresser chacune individuellement lors de la lecture pour contrôler le passage du courant dans les bus électroniques.



**Figure I.13:** Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM) [51].

## Références :

- [24] L.D. Landau, E.M. Lifchitz, (1969).
- [25] L.-P. Lévy, Magnétisme et supraconductivité, Edp Sciences, 2012.
- [26] I. Morcos, E. Yeager, *Electrochimica Acta*, 15 (1970) 953-975.
- [27] X.-Q. Chen, R. Podloucky, P. Rogl, arXiv preprint cond-mat/0611466, (2006).
- [28] L. Néel, Magnétisme et champ moléculaire local, in: *Conference Nobel, 1970*, pp. 57.
- [29] S. Singh, S. D'Souza, J. Nayak, E. Suard, L. Chapon, A. Senyshyn, V. Petricek, Y. Skourski, M. Nicklas, C. Felser, *Nature Communications*, 7 (2016).
- [30] S. Blum, P.C. LI, *Journal of the American Ceramic Society*, 44 (1961) 611-617.
- [31] M. Curie, *Conference Nobel, PA Norstedt*, 1912.
- [32] G. Ortiz Hernandez, *Elaboration et étude des propriétés physiques de couches minces monocristallines d'alliage de Heusler à faible amortissement magnétique pour composants hyperfréquences*, in, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2013.
- [33] L. Néel, *J. Phys. Radium*, 20 (1959) 215-221.
- [34] E.D.T. De Lacheisserie, EDP Sciences, ISBN, (1999) 2-86.
- [35] S. Parkin, J. Xin, C. Kaiser, A. Panchula, K. Roche, M. Samant, *Proceedings of the IEEE*, 91 (2003) 661-680.
- [36] B. MULTON, H.B. AHMED, N. BERNARD, P.-E. CAVAREC, A.d.B. de l'École, *Revue 3EI juin*, (2000) 1.
- [37] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F.N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Physical review letters*, 61 (1988) 2472.
- [38] T. Daibou, M. Shinano, M. Hattori, Y. Sakuraba, M. Oogane, Y. Ando, T. Miyazaki, *IEEE transactions on magnetics*, 42 (2006) 2655-2657.
- [39] Y.M. Lee, J. Hayakawa, S. Ikeda, F. Matsukura, H. Ohno, *Applied Physics Letters*, 90 (2007) 212507.
- [40] S. Tehrani, J.M. Slaughter, M. Deherrera, B.N. Engel, N.D. Rizzo, J. Salter, M. Durlam, R.W. Dave, J. Janesky, B. Butcher, K. Smith, G. Grynkewich, *Proceedings of the IEEE*, 91 (2003) 703-714.
- [41] P. Gru, *Phys. Rev. Lett*, 57 (1986) 2442.
- [42] B. Dieny, V.S. Speriosu, S.S. Parkin, B.A. Gurney, D.R. Wilhoit, D. Mauri, *Physical Review B*, 43 (1991) 1297.
- [43] W. Egelhoff Jr, P. Chen, C. Powell, M. Stiles, R. McMichael, J. Judy, K. Takano, A. Berkowitz, *Journal of applied physics*, 82 (1997) 6142-6151.
- [44] Z. Bai, L. Shen, G. Han, Y.P. Feng, *Data storage: review of Heusler compounds*, in: *Spin*, World Scientific, 2012, pp. 1230006.
- [45] M. Julliere, *Physics letters A*, 54 (1975) 225-226.
- [46] I. Yahiaoui, A. Lazreg, Z. Dridi, Y. Al-Douri, B. Bouhafs, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, (2016) 1-4.
- [47] D. Wang, C. Nordman, J.M. Daughton, Z. Qian, J. Fink, *IEEE Transactions on Magnetism*, 40 (2004) 2269-2271.
- [48] J. Mathon, A. Umerski, *Physical Review B*, 63 (2001) 220403.
- [49] W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, S. Mitani, K. Inomata, *Applied Physics Letters*, 95 (2009) 182502.
- [50] S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa, Y. Lee, K. Miura, H. Hasegawa, M. Tsunoda, F. Matsukura, H. Ohno, *Applied Physics Letters*, 93 (2008) 2508.
- [51] R. Sbiaa, H. Meng, S. Piramanayagam, *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 5 (2011) 413-419.

# *Chapitre II*

*Les matériaux Heusler*

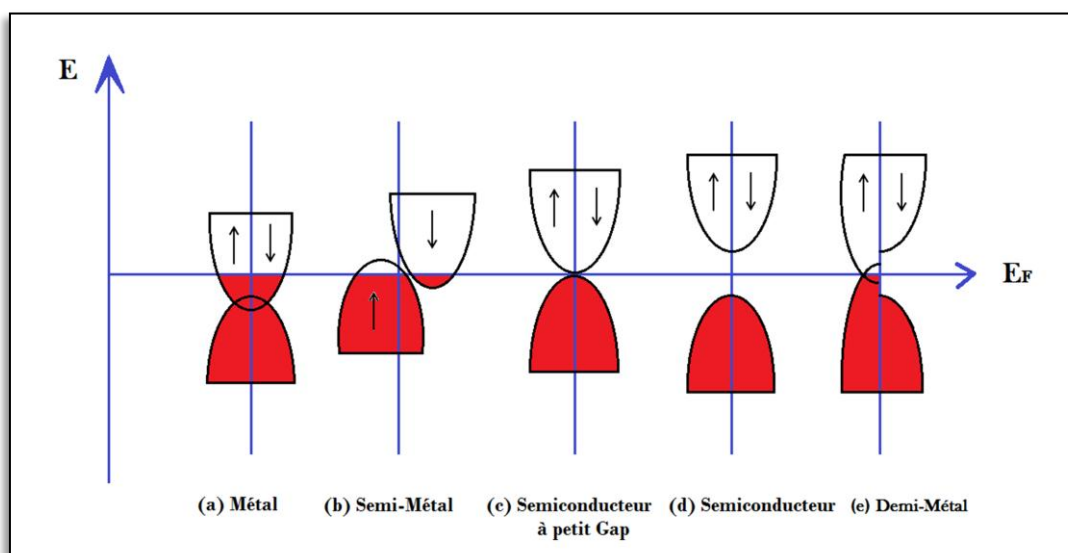
## II.1 Introduction:

Dans l'année 1903 commence l'histoire d'une catégorie des matériaux les plus passionnants par les travaux de Fritz Heusler, lorsqu'il découvre qu'un alliage de composition chimique  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  se comporte comme un ferromagnétique, sachant que ces éléments constitutifs sont des matériaux non magnétique [52, 53] qu'est connus sous le nom d'alliage Heusler. Actuellement Cette catégorie des matériaux contient plus de 3000 composés marquaient le plus grand potentiel dans le développement des matériaux avec différentes applications en spintronique. On les retrouve à base des matériaux ternaires semiconducteurs ou métalliques avec stœchiométrie de 1: 1: 1 pour les « demi-Heusler» ou 2: 1: 1 pour les « rempli-Heusler » [54, 55] (voir figure II.3). Certains alliages Heusler non magnétique composés à environ 27 électrons de valence sont des matériaux supraconducteurs, qui peuvent être prédit en comptant simplement leur nombre d'électrons de valence [56]. En revanche les alliages Heusler semiconducteurs représentent une classe importante plus de 250 composés qui sont considérés comme des nouveaux matériaux pour les domaines énergétiques et technologiques, avec des bandes interdites dépassant les 3.5 eV et qui sont reliés avec la composition chimique de ces matériaux. Le magnétisme dans cette catégorie des matériaux est dû aux éléments des métaux de transition qui occupent les sites X et/ou Y en plus le moment magnétique total par cellule unitaire prend une valeur entière, en résultant de la simple relation de Slater-Pauling pour le cas de l'alliage rempli-Heusler  $M_{\text{tot}} = (Z_t - 24) \mu_B$  et  $M_{\text{tot}} = (Z_t - 18) \mu_B$  pour le demi-Heusler (où  $Z_t$  est le nombre d'électrons de valence dans la cellule unitaire) [57]. une classe des matériaux intermédiaires entre les métaux des terres rares et les autres métaux de transition explore clairement le moment magnétique dans ces systèmes Heusler [58], ainsi interprète ce dernier par les calculs de structure de bande qui confirment la forte magnétisation qu'en raison du couplage des états électroniques (3d) des métaux de transition avec les états (4f) des terres rares. Cependant les alliages Heusler ont des avantages distincts par rapport aux autres matériaux tels que la température de Curie élevée qui atteint 1100 (K) pour  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  [59] et aussi la bonne adaptation du réseau cristallin avec les semiconducteurs à large bande interdite comme le GaAs

[60, 61]. aussi leur utilisation dans les jonctions tunnel magnétiques [62].

## II.2. Matériaux Heusler demi-metalliques Ferromagnétiques :

Les applications de la spintronique ont élargi l'horizon de ce développement mondiale qui ne cesse pas à se progresser dans tous les secteurs de nos vies quotidiennes, en basant sur la demi-métallicité ferromagnétique des matériaux. Cette nouvelle technologie a été découverte en 1983 par « Robert de Groot » sur NiMnSb et PtMnSb [63], qui a présenté une nouvelle classe de matériaux ferromagnétiques demi-métalliques (HMFs), dont l'orientation de spin des électrons attribue une classification de ce type de matériaux par la structure de bandes qui montre un comportement métallique dans une direction de spin « majoritaire ou minoritaire » et un comportement semiconducteur dans l'autre direction (voir (e) Figure II.1). Cette structure de bandes particulière engendre une polarisation de spin à 100% au niveau de Fermi, qui donne une efficacité maximale de ces dispositifs magnétoélectroniques [56]. Jusqu'à présent beaucoup de matériaux (HMFs) ont été étudié expérimentalement et prédit théoriquement tels que les alliages Heusler ( $\text{Co}_2\text{MnGe}$  et NiMnSb) [59, 64-66], les oxydes ( $\text{CrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) [67, 68], les semiconducteurs magnétiques dilués (Mn dopé aux AlN, CdS/ZnS) [69, 70], les perovskites ( $\text{LaSrMnO}$ ) [71].



**Figure II.1** : Schéma représentatif de bandes d'énergies des matériaux en spins polarisés.

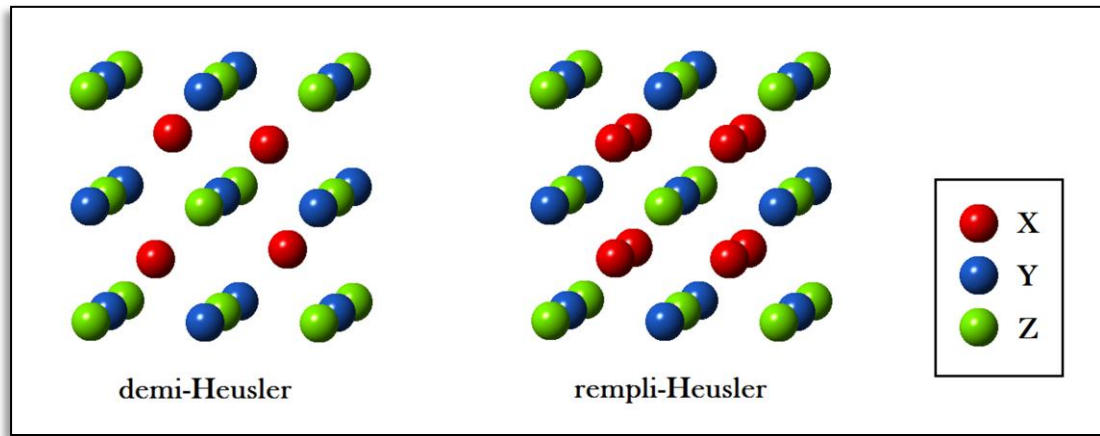
### II.3 Structure cristalline des alliages Heusler :

Les alliages Heusler sont des matériaux ternaires contenant deux éléments de métaux de transition et un élément (s-p) du tableau périodique, qui sont classifié en deux groupes : des alliages rempli-Heusler avec une formule chimique  $X_2YZ$  sous forme quatre cubes à faces centrées (CFC) interpénétrant en sous-réseaux, et des alliages demi-Heusler en formule chimique  $XYZ$  sous forme trois cubiques à faces centrées [72] (voir Figure II.3). Voici le tableau périodique qui représente les différentes possibilités pour former ces alliages Heusler (voir Figure II.2). Beaucoup de matériaux de ce type ont été synthétisé expérimentalement en résultant des alliages Heusler quaternaires [73, 74]. Par la suite vous allez trouver plus de détails sur la structure cristalline de ces matériaux.

**PERIODIC TABLE OF HEUSLER COMPOUNDS**

1		2-10										11-18																				
H 2.20												He 2																				
3 Li 0.98	4 Be 1.57											5 B 2.04	6 C 2.55	7 N 3.04	8 O 3.44	9 F 3.98	10 Ne															
11 Na 0.93	12 Mg 1.31											13 Al 1.61	14 Si 1.90	15 P 2.19	16 S 2.58	17 Cl 3.16	18 Ar															
19 K 0.82	20 Ca 1.00	21 Sc 1.36	22 Ti 1.54	23 V 1.63	24 Cr 1.66	25 Mn 1.55	26 Fe 1.83	27 Co 1.88	28 Ni 1.91	29 Cu 1.90	30 Zn 1.65	31 Ga 1.81	32 Ge 2.01	33 As 2.18	34 Se 2.55	35 Br 2.96	36 Kr 3.00															
37 Rb 0.82	38 Sr 0.95	39 Y 1.22	40 Zr 1.33	41 Nb 1.60	42 Mo 2.16	43 Tc 1.90	44 Ru 2.20	45 Rh 2.28	46 Pd 2.20	47 Ag 1.93	48 Cd 1.69	49 In 1.78	50 Sn 1.96	51 Sb 2.05	52 Te 2.10	53 I 2.66	54 Xe 2.60															
55 Cs 0.79	56 Ba 0.89	57-71 LANTHANIDE		72 Hf 1.30	73 Ta 1.50	74 W 1.70	75 Re 1.90	76 Os 2.20	77 Ir 2.20	78 Pt 2.20	79 Au 2.40	80 Hg 1.90	81 Tl 1.80	82 Pb 1.80	83 Bi 1.90	84 Po 2.00	85 At 2.20	86 Rn														
87 Fr 0.70	88 Ra 0.90	89-103 ACTINIDE																														
																		LANTHANIDE														
																		57 La 1.10	58 Ce 1.12	59 Pr 1.13	60 Nd 1.14	61 Pm 1.13	62 Sm 1.17	63 Eu 1.20	64 Gd 1.20	65 Tb 1.10	66 Dy 1.22	67 Ho 1.23	68 Er 1.24	69 Tm 1.25	70 Yb 1.10	71 Lu 1.27
																		ACTINIDE														
																		89 Ac 1.10	90 Th 1.30	91 Pa 1.50	92 U 1.70	93 Np 1.30	94 Pu 1.28	95 Am 1.13	96 Cm 1.28	97 Bk 1.30	98 Cf 1.30	99 Es 1.30	100 Fm 1.30	101 Md 1.30	102 No 1.30	103 Lr 1.30

**Figure II.2 :** Tableau périodique des éléments montrant les combinées possible des alliages Heusler [75].



**Figure II.3 :** Structure cristalline de demi-Heusler et de rempli-Heusler.

### II.3.1 Alliages demi-Heusler :

Les alliages demi-Heusler de composition 1: 1: 1 cristallisent dans la phase cubique type-MgAgAs ( $C1_b$ , groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ , N°216) [76] qui peut dériver de la structure tétraédrique type-ZnS en remplissant les sites octaédriques du réseau. Ces alliages sont connues par la formule chimique XYZ où (X et Y = métaux de transitions « Cations » et l'élément de Z = non métal « anion ».) sous forme trois cubiques à faces centrées qui s'interpénètrent en diagonal avec des positions atomiques 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), and 4c (1/4, 1/4, 1/4) occupés par Z, X, Y respectivement, ex : (ScPtBi, CoVSn) [72, 77, 78] (voir figure II.3), voici le tableau qui résume les trois combinées inéquivalentes possible de ce type de matériaux (voir tableau 1).

<i>éléments</i>	X	Y	Z
<i>Type I</i>	4a (0,0,0)	4b (1/2,1/2,1/2)	4c (1/4,1/4,1/4)
<i>Type II</i>	4b (1/2,1/2,1/2)	4c (1/4,1/4,1/4)	4a (0,0,0)
<i>Type III</i>	4c (1/4,1/4,1/4)	4a (0,0,0)	4b (1/2,1/2,1/2)

**Tableau II.1** Les sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages demi-Heusler.



### II.3.2 Alliages rempli-Heusler :

Les alliages rempli-Heusler de composition 2: 1: 1 cristallisent dans la phase cubique type-Cu<sub>2</sub>MnAl (L2<sub>1</sub>, groupe d'espace Fm $\bar{3}$ m, N°225) [79] sous forme quatre cubes à faces centrées qui s'interpénètrent en diagonal, où X, Y, Z occupent les positions atomiques 8c (1/4,1/4,1/4), 4b (1/2,1/2,1/2),4a (0,0,0) respectivement (voir tableau 3). Nous avons à titre d'exemple (Co<sub>2</sub>CrIn, Co<sub>2</sub>MnSi, Co<sub>2</sub>CrGa) [80, 81] (voir figure II.3).

### II.3.3 Alliages inverse-Heusler :

Les Alliages rempli-Heusler sont basés sur une critère de stabilité des positions atomiques occupés par les éléments X et Y. dans le cas où le numéro atomique de l'élément Y est plus élevé que le numéro atomique de X c'est-à-dire Z(Y)>Z(X) sur la même période, nous obtiendrons des alliages Inverse-Heusler de composition 2: 1: 1 qui cristallisent dans la phase cubique type-Hg<sub>2</sub>CuTi (X, groupe d'espace F $\bar{4}$ 3m, N°216) cette structure est observée pour les matériaux à base de Mn<sub>2</sub> avec Z(Y)>Z(Mn) par exemple (Mn<sub>2</sub>CoSn) où le X occupe 4b (1/2, 1/2, 1/2), 4d (3/4, 3/4, 3/4) et les atomes Y et Z sont situés à 4c (1/4, 1/4, 1/4) et 4a (0, 0, 0) respectivement [82] (voir figures II.4) et (voir tableau 3).

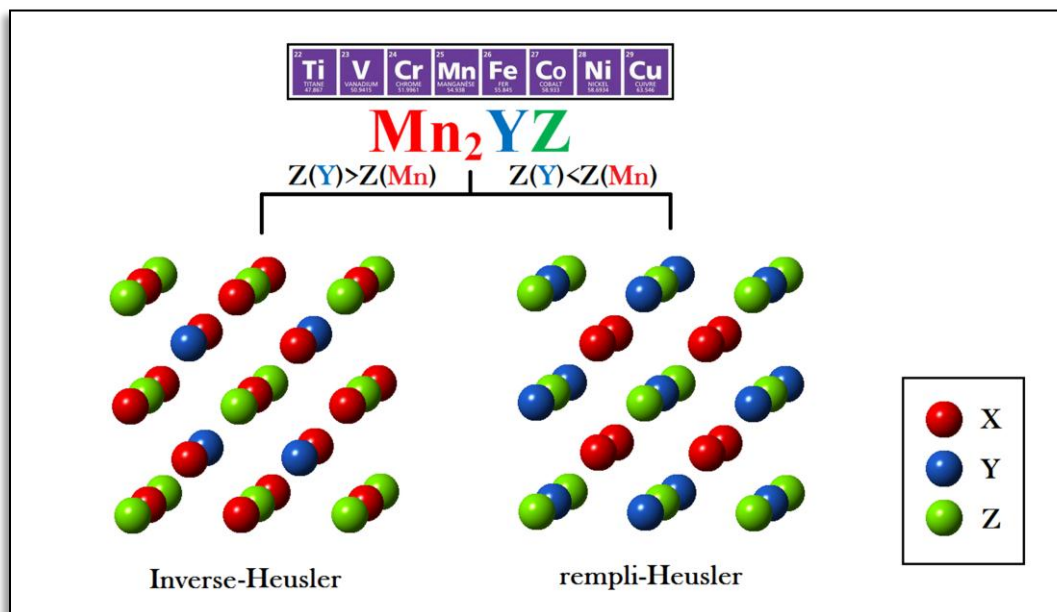


Figure II.4 : Structure cristalline d'Inverse-Heusler et de rempli-Heusler.

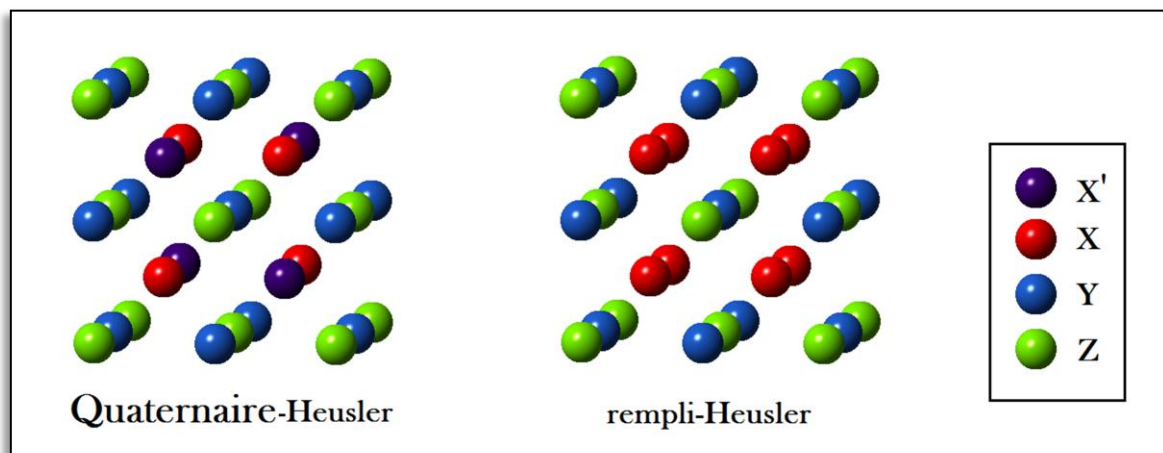
**N.B.** pour certains alliages Heusler, Y peut être remplacé par un élément des terres rares ou par un métal alcalino-terreux. Sachant que l'élément le plus électro-négatif est le Z.

### II.3.4 Alliages quaternaire-Heusler :

Lorsque les alliages Heusler ternaires de composition 2:1:1 où leurs éléments X seront partiellement substitués par X', génèrent d'autres alliages quaternaire-Heusler de formule chimique XX'YZ, qui cristallisent dans la phase cubique type-LiMgPdSn avec une composition 1:1:1:1 (Y, groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ , N°216) [83]. Les éléments X, X', Y, Z occupent les positions atomiques 4c (1/4, 1/4, 1/4), 4d (3/4, 3/4, 3/4), 4b (1/2, 1/2, 1/2), 4a (0, 0, 0) respectivement [74] (voir figure II.5). Voici le tableau qui résume les trois combinées inéquivalentes des alliages quaternaire-Heusler (voir tableau 2).

<i>éléments</i>	X	X'	Y	Z
<i>Type I</i>	4c (1/4, 1/4, 1/4)	4d (3/4, 3/4, 3/4)	4b (1/2, 1/2, 1/2)	4a (0,0,0)
<i>Type II</i>	4b (1/2, 1/2, 1/2)	4d (3/4, 3/4, 3/4)	4c (1/4, 1/4, 1/4)	4a (0,0,0)
<i>Type III</i>	4a (0,0,0)	4d (3/4, 3/4, 3/4)	4b (1/2, 1/2, 1/2)	4c (1/4, 1/4, 1/4)

**Tableau II.2.** Les sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages quaternaire-Heusler.



**Figure II.5 :** Structure cristalline de quaternaire-Heusler et de rempli-Heusler.

**N.B.** y'en a d'autres types de structures cristallines des alliages Heusler connues par pseudo-Heusler [84, 85] classifiées sur le tableau 3.

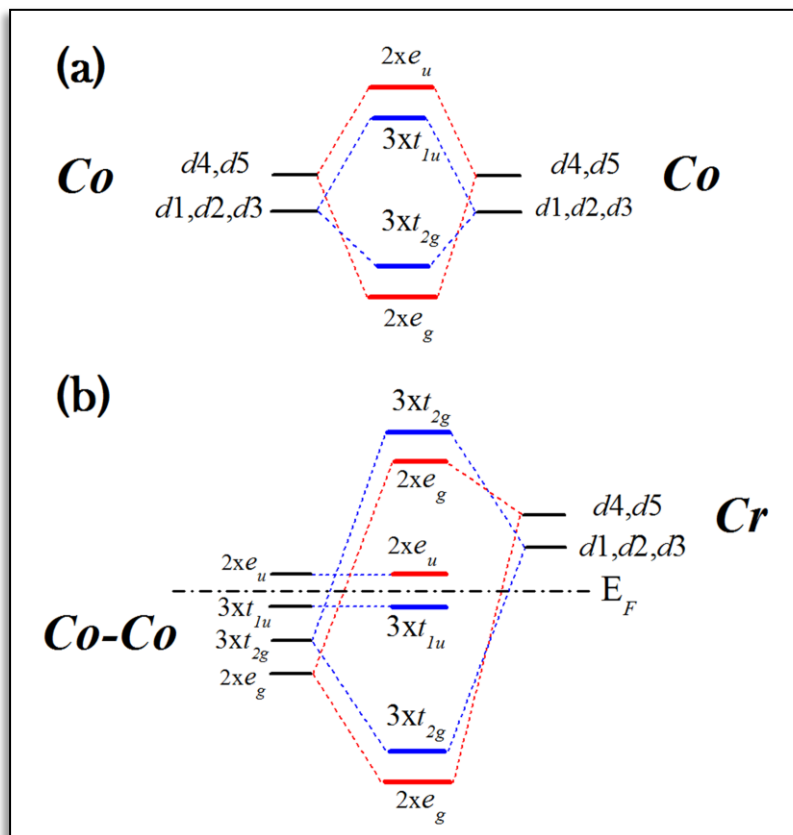
Alliages	Les Sites atomiques	Formules chimiques	Types de structures	Groupes d'espaces
<i>demi-Heusler</i>	X, Y, Z	XYZ	LiAlSi	C1 <sub>b</sub> , (F $\bar{4}$ 3m, N°216)
<i>rempli-Heusler</i>	X=X, Y, Z	X <sub>2</sub> YZ	Cu <sub>2</sub> MnAl	L2 <sub>1</sub> , (Fm $\bar{3}$ m, N°225)
<i>inverse-Heusler</i>	X=X, Y, Z	X <sub>2</sub> YZ	CuHg <sub>2</sub> Ti	X, (F $\bar{4}$ 3m, N°216)
<i>quaternaire-Heusler</i>	X, X', Y, Z	XX'YZ	LiMgPdSn	Y, (F $\bar{4}$ 3m, N°216)
<i>pseudo-Heusler</i>	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	XX <sub>2</sub> 'Z	CuHg <sub>2</sub> Ti	X, (F $\bar{4}$ 3m, N°216)
	X=X', Y=Z	X <sub>2</sub> Y <sub>2</sub>	CsCl	B2, (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	A2, (Im $\bar{3}$ m, N°229)
	Z=Y, X	XZ <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	C1, (Fm $\bar{3}$ m, N°225)
	Z=Y, X=X'	XZ	CsCl	B2, (Pm $\bar{3}$ m, N°221)
	X=Z, X'=Y	YZ	NaTl	B32a, (Fd $\bar{3}$ m, N°227)
	X=X'=Y=Z	X	W	A2, (Im $\bar{3}$ m, N°229)

**Tableau II.3** Les différents ordres de sites atomiques des alliages Heusler et pseudo-Heusler avec leurs groupes d'espaces.

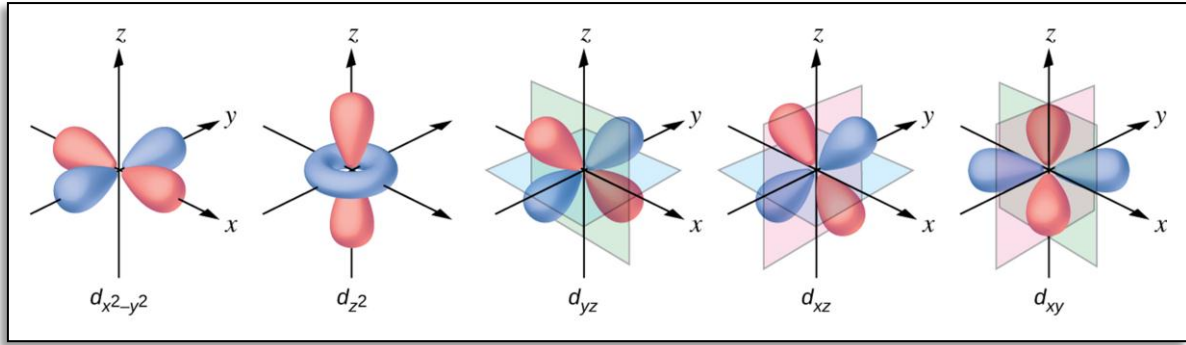
## II.4 Origine du gap des alliages Heusler à base de cobalt :

Les alliages Heusler sont des matériaux ferromagnétique demi-métalliques (HMF's) c'est-à-dire ont un comportement métallique pour les spins majoritaires et un comportement semiconducteurs pour les spins minoritaires avec une bande interdite qu'est le gap [35]. Beaucoup de chercheurs ont étudié cette propriété électronique sur ce type de matériaux en prouvant l'origine de la bande interdite, qu'on a parmi eux Ishida et al. ont entamé les premières preuves théoriques sur le Co<sub>2</sub>MnSi [86] ensuite Galanakis et al étudiaient des alliages rempli-Heusler à base de cobalt comme (Co<sub>2</sub>MnGa et Co<sub>2</sub>MnSn) [57]. A la base, l'origine du gap est due au contribution des états électroniques des éléments X, Y et Z, ce dernier possède

dans sa bande de valence des niveaux énergétiques faibles  $s$  et  $p$  qui ne contribuent pas d'une façon directe à la formation du gap, mais il est responsable à la localisation et le positionnement du niveau de Fermi dans la bande interdite [87] d'après J. Kübler le remplissage des cases électroniques de ces niveaux énergétiques commence par les 8 électrons des spins minoritaires puis passant aux spins majoritaires [88] qui vont s'hybrider avec les états  $s$  et  $p$  de  $X(\text{Co})$  et de l'atome  $Y$ . Les états électroniques  $d$  de l'atome  $X(\text{Co})$  et  $Y$  réagissent entre eux en créant une hybridation de double et triple dégénérescences  $e_g (d_{x^2-y^2}, d_z^2)$  et  $t_{2g} (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$  respectivement (voir figure II.7), sachant que la forte hybridation des états  $d$  causé par l'interaction entre les atomes  $X-X(\text{Co-Co})$  qui génère des électrons liants et anti-liants  $t_{2g} (e_g), t_{1u} (e_{1u})$  respectivement. Par la suite vont s'hybrider aussi avec les états  $d$  liants et anti-liants de l'élément  $Y$  en donnant l'existence du gap entre les états anti-liants  $t_{1u}$  et  $e_u$  (voir figure II.6, où les notations  $d1$  jusqu'à  $d5$  correspondent aux orbitales  $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{x^2-y^2}, d_z^2$  respectivement) [57, 64].



**Figure II.6 :** Illustration de l'origine du gap et l'hybridation des états  $d$  dans les matériaux  $\text{Co}_2\text{CrZ}$ .



**Figure II.7 :** Illustration de la dégénérescence des orbitales  $d$  en deux niveaux

$$e_g (d_{x^2-y^2}, d_z^2) \text{ et } t_{2g} (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}).$$

**N.B.** Certains alliages Heusler possèdent une forte corrélation qui cause une densité électronique au voisinage de Niveau de Fermi, identifiée par la nomenclature (NQP) Non-Quasiparticules [89], donc pour diminuer l'excitation magnétique responsable de l'existence de (NQP) on dope l'alliage Heusler par les ions terres rares dans les sites atomiques de l'élément Y, en l'occurrence l'alliage Heusler obtient une forte l'hybridation des états  $d$  et  $f$  qui donne une magnétisation très importante ex:  $(\text{Co}_2\text{Mn}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{Si})$  [90].

## II.5 La règle de Slater-Pauling (SP) :

Généralement le moment magnétique dans les matériaux Ferromagnétiques Proviens des éléments  $3d$ . Selon les travaux de Slater et Pauling on constate une explication de ce phénomène sous forme d'une règle décrivant que le moment magnétique de ces éléments peut être estimé en fonction de leurs électrons de valence [84]. En plus l'hybridation des états  $d$  des éléments X et Y crée une dégénérescence des électrons liants  $t_{2g}$  ( $e_g$ ) et anti-liants  $t_{1u}$  ( $e_{1u}$ ) qui forme le gap dans la direction des spins minoritaires avec des états remplis dans la valence au-dessous de niveau de Fermi qui contient 9 électrons pour les demi-Heusler :  $1 \times s$ ,  $3 \times p$ ,  $5 \times d$  ( $2 \times e_g$ ,  $3 \times t_{2g}$ ) et 12 électrons pour les rempli-Heusler :  $1 \times s$ ,  $3 \times p$  et  $8 \times d$  ( $2 \times e_g$ ,  $3 \times t_{2g}$ ,  $3 \times t_{1u}$ ), donc le nombre total des électrons de valence  $Z_{\text{tot}}$  par maille primitive est la somme des électrons de valence de chaque atome contribuant dans les deux directions des spins majoritaires  $N_{\uparrow}$  et des spins minoritaires  $N_{\downarrow}$ . Le moment magnétique total  $M_{\text{tot}}$  est déduit par la différence entre  $Z_{\text{tot}}$  et les électrons

de valence des spins minoritaires  $N_{\downarrow}$  multiplié par 2 suivant cette relation :

$$Z_{\text{tot}} = N_{\uparrow} + N_{\downarrow},$$

$$M_{\text{tot}} = N_{\uparrow} - N_{\downarrow} \rightarrow M_{\text{tot}} = Z_{\text{tot}} - 2N_{\downarrow} \quad (\text{II.1})$$

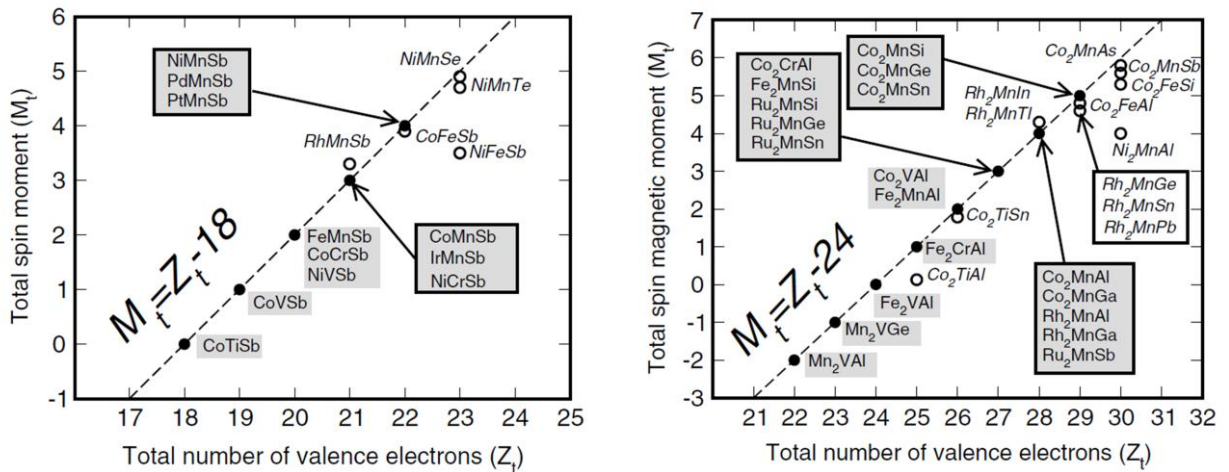
Pour les alliages demi-Heusler, nous avons 9 électrons des états remplis des spins minoritaires, donc le moment magnétique total par maille primitive suit la règle :

$$M_{\text{tot}} = Z_{\text{tot}} - 18 (\mu_B) \quad (\text{II.2})$$

Et pour les alliages rempli-Heusler, nous avons 12 électrons des états remplis des spins minoritaires, donc le moment magnétique total par maille primitive suit la règle :

$$M_{\text{tot}} = Z_{\text{tot}} - 24 (\mu_B) \quad (\text{II.3})$$

Voici quelques exemples des alliages Heusler avec des valeurs expérimentales qui suivent la règle Slater-Pauling (SP), pour les demi-Heusler : NiMnSb  $3.85(\mu_B)$ , PdMnSb  $3.95(\mu_B)$ , PtMnSb  $4.14(\mu_B)$ , CoTiSb non magnétique. Et pour les rempli-Heusler :  $\text{Co}_2\text{MnAl}$   $4.01(\mu_B)$ ,  $\text{Co}_2\text{MnSi}$   $5.07(\mu_B)$ ,  $\text{Co}_2\text{MnGa}$   $4.05(\mu_B)$ ,  $\text{Co}_2\text{MnGe}$   $5.11(\mu_B)$ ,  $\text{Co}_2\text{MnSn}$   $5.08(\mu_B)$ ,  $\text{Co}_2\text{FeSi}$   $5.9(\mu_B)$ ,  $\text{Mn}_2\text{VAl}$   $-1.82(\mu_B)$ ,  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  non magnétique [64, 91](voir figure II.8).



**Figure II.8 :** Le moment magnétique total  $M_{\text{tot}}$  calculé en fonction du nombre total des électrons de valence  $Z_{\text{tot}}$  pour les alliages demi-Heusler (à gauche), et rempli-Heusler (à droite). les lignes discontinues représentent le comportement (SP) [64].

**Références :**

- [52] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh. Dtsch. Phys. Ges, 5 (1903) 219-223.
- [53] F. Heusler, Verhandl Deuts Phys Ges, 5 (1903) 219.
- [54] L. Basit, G.H. Fecher, S. Chadov, B. Balke, C. Felser, European Journal of Inorganic Chemistry, 2011 (2011) 3950-3954.
- [55] F. Heusler, Angewandte Chemie, 17 (1904) 260-264.
- [56] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, Angewandte Chemie International Edition, 46 (2007) 668-699.
- [57] I. Galanakis, P. Dederichs, N. Papanikolaou, Physical Review B, 66 (2002) 174429.
- [58] R. Grasin, C. Rusu, E. Vinteler, R. Tetean, Acta Physica Polonica-Series A General Physics, 121 (2012) 1128.
- [59] S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, B. Hillebrands, Journal of Physics D: Applied Physics, 43 (2010) 193001.
- [60] L. Singh, Z. Barber, A. Kohn, A. Petford-Long, Y. Miyoshi, Y. Bugoslavsky, L. Cohen, Journal of applied physics, 99 (2006) 013904.
- [61] M. Hashimoto, J. Herfort, H. Schonherr, K. Ploog, Journal of applied physics, 98 (2005) 104902-104902.
- [62] H. Sukegawa, Z. Wen, K. Kondou, S. Kasai, S. Mitani, K. Inomata, Applied Physics Letters, 100 (2012) 182403.
- [63] R. De Groot, F. Mueller, P. Van Engen, K. Buschow, Physical Review Letters, 50 (1983) 2024.
- [64] I. Galanakis, P. Mavropoulos, P.H. Dederichs, Journal of Physics D: Applied Physics, 39 (2006) 765.
- [65] K. Özdoğan, I. Galanakis, E. Şaşıoğlu, B. Aktaş, Journal of Physics: Condensed Matter, 18 (2006) 2905.
- [66] Z. Wen, T. Kubota, T. Yamamoto, K. Takanashi, Scientific reports, 5 (2015).
- [67] R. Keizer, S. Goennenwein, T. Klapwijk, G. Miao, G. Xiao, A. Gupta, Nature, 439 (2006) 825-827.
- [68] V. Pardo, W.E. Pickett, Physical review letters, 102 (2009) 166803.
- [69] H. Li, H. Bao, B. Song, W. Wang, X. Chen, L. He, W. Yuan, Physica B: Condensed Matter, 403 (2008) 4096-4099.
- [70] Y. Yang, O. Chen, A. Angerhofer, Y.C. Cao, Journal of the American Chemical Society, 128 (2006) 12428-12429.
- [71] W. Pickett, D. Singh, Journal of magnetism and magnetic materials, 172 (1997) 237-246.
- [72] S. Skaftouros, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, I. Galanakis, Physical Review B, 87 (2013) 024420.
- [73] X. Dai, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, Journal of Applied Physics, 105 (2009) 07E901.
- [74] M. Halder, M. Mukadam, K. Suresh, S. Yusuf, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 377 (2015) 220-225.
- [75] Z. Bai, L. Shen, G. Han, Y.P. Feng, Data storage: review of Heusler compounds, in: Spin, World Scientific, 2012, pp. 1230006.
- [76] H.C. Kandpal, C. Felser, R. Seshadri, Journal of Physics D: Applied Physics, 39 (2006) 776.
- [77] M. Ameri, A. Touia, R. Khenata, Y. Al-Douri, H. Baltache, Optik-International Journal for Light and Electron Optics, 124 (2013) 570-574.

- [78] G. Ding, G. Gao, L. Yu, Y. Ni, K. Yao, *Journal of Applied Physics*, 119 (2016) 025105.
- [79] F. Heusler, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 161 (1927) 159-160.
- [80] S. Wurmehl, G.H. Fecher, C. Felser, *Zeitschrift für Naturforschung B*, 61 (2006) 749-752.
- [81] J. Kübler, G. Fecher, C. Felser, *Physical Review B*, 76 (2007) 024414.
- [82] J. Winterlik, G.H. Fecher, B. Balke, T. Graf, V. Alijani, V. Ksenofontov, C.A. Jenkins, O. Meshcheriakova, C. Felser, G. Liu, *Physical Review B*, 83 (2011) 174448.
- [83] J. Drews, U. Eberz, H.-U. Schuster, *Journal of the Less Common Metals*, 116 (1986) 271-278.
- [84] T. Graf, C. Felser, S.S. Parkin, *Progress in solid state chemistry*, 39 (2011) 1-50.
- [85] G. Bacon, J. Plant, *Journal of Physics F: Metal Physics*, 1 (1971) 524.
- [86] S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii, S. Asano, *Physica B: Condensed Matter*, 245 (1998) 1-8.
- [87] B. Benjamin, W. Sabine, H.F. Gerhard, F. Claudia, K. Jürgen, *Science and Technology of Advanced Materials*, 9 (2008) 014102.
- [88] J. Kübler, *Physica B+ C*, 127 (1984) 257-263.
- [89] L. Chioncel, *Finite Temperature Electronic Structure: Beyond the Local Density Approximation*, UB Nijmegen [Host], 2004.
- [90] R. Grasin, E. Vinteler, A. Bezerghianu, C. Rusu, R. Pacurariu, I. Deac, R. Tetean, *Acta Physica Polonica-Series A General Physics*, 118 (2010) 648.
- [91] P. Webster, K. Ziebeck, *Part, 2* (1988) 75-184.



# *Chapitre III*

*Théorie de la fonctionnelle de la densité  
(DFT) et la méthode FP-LAPW*

## III.1 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

### III.1.1 Introduction :

Les méthodes *ab-initio* sont des techniques basées sur la mécanique quantique qui permettent de déterminer la structure électronique d'une association de particules élémentaires en interaction comme les ions et les électrons. De nombreux théoriciens ont contribué à l'essor de ces méthodes de calcul, il y a eu parallèlement le développement de l'informatique qui a permis de faire la simulation numérique avec précision. Pour traiter un système donné les théoriciens trouvent un obstacle majeur qui se montre dans l'énorme quantité d'information liée à ce système, donc l'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique qui dépend de  $3N$  variables (où  $N$  est le nombre total de particules du système) par la densité électronique qui est seulement fonction de trois variables spatiales en tant que quantité de base pour les calculs en rendant le traitement plus facile, que ce soit mathématiquement que conceptuellement. Cette problématique à plusieurs corps en mécanique quantique nécessite à chercher les solutions de l'équation de Schrödinger. En générale il n'est pas possible de résoudre cette équation sans introduire certain nombre d'approximations pour la simplifier. Par la suite nous allons voir comment résoudre cette équation étape par étape.

### III.1.2 Equation de Schrödinger :

Un matériau est constitué d'un très grand nombre de particules en interaction, qui pose un problème théorique fondamental de la physique du solide sur l'objectif de maîtriser cette organisation et prédire les propriétés physico-chimiques de ces substances. Il est clair que la mécanique classique est impuissante pour la résolution de ce type de système, donc il faut faire appel à la mécanique quantique à travers la résolution de l'équation de Schrödinger [92]:

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (\text{III.1})$$

Où :  $\hat{H}$  : est l'hamiltonien du système.

$E$  : est l'énergie totale du système.

$\psi$  : Sa fonction d'onde (fonction propre).

Dans un système de N corps (N noyaux et n électrons) l'hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq k}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_k^N \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + \frac{1}{2} \sum_k^N \sum_l^N \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \quad (\text{III.2})$$

Où :  $m$  : la masse de l'électron.

$r_{ij}$  : est la distance entre l'électron  $i$  et l'électron  $j$ .

$M_k$  : est la masse du noyau.

$R_{kl}$  : est la distance entre les centres des noyaux  $k$  et  $l$ .

$Z_k, Z_l$ : Les nombres atomiques des noyaux  $k$  et  $l$ .

D'une façon condensée.  $\hat{H}$  s'écrit :

$$\hat{H} = T_e + V_{e-e} + V_{N-e} + T_N + V_{N-N} \quad (\text{III.3})$$

Où

$T_e$  : L'énergie cinétique des électrons.

$T_N$  : L'énergie cinétique des noyaux.

$V_{e-e}$  : L'énergie d'interaction électron-électron.

$V_{N-e}$  : L'énergie d'interaction noyau-électron.

$V_{N-N}$  : L'énergie d'interaction noyau-noyau.

La résolution analytique de l'équation de Schrödinger (III.1) d'un système de particules en interaction est impossible. Donc Pour trouver une solution de cette équation on doit faire des approximations, parmi elles l'approximation de Born-Oppenheimer [93].

### III.1.3 Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approche de Born-Oppenheimer [93] est fondée sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lents que les électrons en comparaison de leurs poids. Selon Born et Oppenheimer Le mouvement électronique peut être découplé de celui des noyaux car les électrons se déplacent sur une surface d'énergie potentielle dans le champ des noyaux en négligeant l'énergie cinétique de ces derniers et considérer le terme de répulsion entre eux comme constant. D'après cette approximation l'équation (III.3) devient :

$$\hat{H} = T_e + V_{e-e} + V_{N-e} \quad (\text{III.4})$$

Alors

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq k}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} \quad (\text{III.5})$$

On a donc réduit la complexité de cette problématique. Mais la résolution de l'équation (III.1) reste toujours difficile, donc il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème.

### III.1.4 Approximation de Hartree et Hartree-Fock :

Le modèle de Hartree [94] ou méthode du champ auto-cohérent, est une description dans laquelle la fonction d'onde globale est exprimé comme un produit des fonctions mono-électroniques, c'est-à-dire les particules sont considérées comme indépendantes et la répulsion entre les électrons avec l'état de spin est omise, sachant que ces derniers forment une distribution de charge négatives  $\rho(r')$ . Cette méthode nous amène à résoudre un ensemble de N équations couplées et elle est similaire à celle de l'équation de Schrödinger pour une particule dans le champ moyen  $V(r)$  dont l'hamiltonien globale peut être écrit comme une somme des hamiltoniens chacune décrit le comportement d'un seul électron :

$$H_i = \sum \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (\text{III.6})$$

Tel que :

$U_i(r_i)$  : L'énergie potentielle de l'électron (i) dans les champs de tous les noyaux k.

$V_i(r_i)$ : Le champ effectif de Hartree qui est composé de deux contributions :

$$V_N(r) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{r-R} \quad (\text{III.7})$$

$$V_H(r) = -e \int dr' \rho(r') \frac{1}{|r - r'|} \quad (\text{III.8})$$

D'une façon plus :

$$V_{eff}(r) = V_H(r) + V_N(r) \quad (\text{III.9})$$

Avec ce potentiel effectif, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(r) + V_{eff} \psi_i(r) = E \psi_i(r) \quad (\text{III.10})$$

La solution de cette équation de Schrödinger (III.10) résulte une nouvelle densité électronique obtenue par l'équation de poisson  $\Delta V_H(r) = \frac{-\rho(r)}{\epsilon_0}$  où  $V_H(r)$  est le potentiel de Hartree,  $\rho(r)$  est la densité électronique,  $\epsilon_0$  est la constante diélectrique du vide. Le potentiel électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit, l'une des interactions manquantes est l'échange qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quelle deux électrons menant à décrire le système à N corps par :

$$\psi(r_1, \dots, r_a, \dots, r_b, \dots, r_N) = -\psi(r_1, \dots, r_b, \dots, r_a, \dots, r_N) \quad (\text{III.11})$$

Dans cette approximation le principe d'exclusion de Pauli (deux électrons de même spin ne peuvent pas se trouver simultanément dans le même état quantique) [95] n'est pas pris en compte, donc l'approximation de Hartree-Fock [96] s'impose en démontrant que la fonction d'onde s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [97] comprend les fonctions d'ondes mono-électroniques comme combinaisons linéaire de toutes les fonctions d'Hartree, d'une manière à respecter le principe d'exclusion de Pauli [95]. D'un point de vue sur le bilan énergétique  $E_{H-F}$  (l'énergie de Hartree-Fock) est toujours supérieure à l'énergie exacte du système, donc y'a une autre quantité incluse à déduire qui doit être négative, c'est  $E_{\text{CORR}}$  (l'énergie de corrélation). L'équation de Hartree-Fock (III.12) diffèrent de l'équation de Hartree (III.10) par le terme d'échange :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(r) + V_{eff} \psi_i(r) - \sum_R \int \frac{dr^3 dr'^3}{r-r'} \psi_j^*(r') \psi_i(r') \psi_j(r) \psi_i^*(r) = E \psi_i(r) \quad (\text{III.12})$$

Qui rends cette équation très difficile à résoudre.

### III.1.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [98, 99] est une manière de décrire la matière dans son état fondamental, et consiste à remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique comme fonction principale permet de réduire le problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions. La DFT est un formalisme basé sur les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn [100] et Kohn et Sham [101] qui ont été développé en 1964 et 1965. Ces auteurs ont démontré qu'on peut obtenir l'énergie total à partir de la connaissance seule de la fonction de la densité électronique du système et à partir de là on déduit en principes toutes les autres propriétés physiques qui sont des fonctionnelles de la densité électronique.

### III.1.6 La densité électronique :

La densité électronique  $\rho(r)$  est déterminée la probabilité de trouver un des  $N$  électrons dans l'élément de volume  $dr$  et c'est une observable qui peut être mesurée expérimentalement (par diffraction des rayons X) ainsi que la densité électronique est une fonction positive de seulement trois variables d'espace qui tend vers zéro quand  $r$  tend vers l'infini et dont l'intégrale sur tout l'espace donne le nombre  $N$  d'électrons :

$$\begin{cases} \lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N \end{cases} \quad (\text{III.13})$$

### III.1.7 Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn :

#### Théorème 1 :

Hohenberg et Kohn [100] ont prouvé que l'énergie électronique de l'état fondamental  $E_0$ , et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental sont uniquement déterminées par la connaissance de la densité électronique  $\rho(r)$  en chaque point  $r$  du volume moléculaire.  $E_0$  est une fonctionnelle de  $\rho(r)$  représentée par  $E_0[\rho(r)]$  avec  $\rho = \rho(r)$ . En pratique, on travaille avec la fonctionnelle  $E[\rho]$  écrite sous une forme qui fait intervenir la contribution cinétique  $T_0$  d'un système d'électrons sans interaction entre eux et la contribution coulombienne d'un système classique :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr + E_{xc}[\rho] \quad (\text{III.14})$$

Où  $V_{ext}(r)$  est le potentiel externe contenant les interactions avec les noyaux. La quantité  $E_{xc}[\rho]$  est appelée « énergie d'échange-corrélation » et elle contient les effets d'échange et de corrélation, en plus de ça les contributions cinétiques et coulombiennes liées à l'interaction entre les électrons. On peut écrire l'énergie totale de Hohenberg et Kohn comme une fonctionnelle unique de la densité de charge des particules qui s'écrit :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (\text{III.15})$$

Où  $\int V_{ext}(r)\rho(r)dr$  représente l'intégration noyaux-électron,  $F[\rho(r)]$  est une fonctionnelle de la densité  $\rho(r)$  indépendante du potentiel externe  $V_{ext}(r)$ ; elle contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie :

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_{Hartree}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{III.16})$$

Où  $T[\rho(r)]$  est l'énergie cinétique du système électronique et  $V_{ee}[\rho(r)]$  est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree (c'est-à-dire la répulsion coulombienne électron-électron) et l'énergie d'échange et de corrélation,  $E_{xc}[\rho(r)]$  cette fonctionnelle n'est pas connue de façon exacte car les expressions de l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho(r)]$  ne sont pas connues exactement.

### **Théorème 2 :**

La fonctionnelle de la densité  $E[\rho(r)]$  est minimale pour la densité exacte. Donc on peut appliquer le principe variationnel.

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = 0 \quad \text{avec} \quad \int \rho \, d^3 r = N \quad (\text{III.17})$$

L'énergie de l'état fondamental correspond au minimum de la fonctionnelle de la densité électronique.

$$E_0 = \min E[\rho(r)] \quad (\text{III.18})$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe  $v_{\text{ext}}$  peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système  $E(\rho)$  atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental pour une symétrie donnée. Cependant, bien que ces théorèmes permettent d'approcher le système à  $N$  particules par la densité électronique, mais il est toutefois nécessaire de représenter le système avec ses fonctions d'ondes pour pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger. En ce sens, les travaux de Kohn et Sham [101] sont venus compléter ces deux théorèmes.

### **III.1.8 Les équations de Kohn et Sham :**

Kohn et Sham [101] introduisent un hamiltonien de référence décrivant un système de  $N$  particules sans interaction mais ayant la même densité que le système réel. Ce dernier point permet de réduire le problème à la résolution de  $N$  équations monoélectroniques couplées, analogues aux équations de Hartree-Fock. L'opérateur de

Kohn-Sham est alors défini par la relation suivante :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{III.19})$$

$\psi_i(r)$  : La fonction d'onde de l'électron  $i$ .

$V_{ext}(r)$ : Le potentiel externe (contenant les interactions avec les noyaux).

$V_H(r)$  : Le terme de Hartree.

$V_{xc}(r)$  : Le potentiel d'échange et de corrélation.

$$V_H(r) = \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2 \quad (\text{III.20})$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}$  par rapport à la densité :

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{III.21})$$

Donc les équations de Kohn-Sham peuvent s'écrire sous la forme :

$$H\psi_i(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(r) + V_{eff}(r) = E\psi_i(r) \quad (\text{III.22})$$

Où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les noyaux et les autres électrons, ce potentiel est donné par :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{1}{|r_i - r_j|} \rho(r_j) dr_j + V_{xc}(r) \quad (\text{III.23})$$

On peut accéder à la densité à partir des  $N$  fonctions d'ondes mono-électroniques :

$$\psi_i(r) \rightarrow \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{III.24})$$

### III.1.9 La Fonctionnelle d'échange et de corrélation :

L'élaboration des équations de Kohn et Sham [101] a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité demeurant inconnue au sein de ce formalisme correspond à la fonctionnelle d'échange-corrélation [102]  $E_{xc}[\rho(r)]$ . L'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}$  est alors calculé à l'aide de fonctionnelles et généralement séparé en deux termes distincts, l'un d'échange  $E_x$  et l'autre de corrélation  $E_c$ .

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (\text{III.25})$$



Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations tels que LDA, GGA, meta-GGA, Hybrides.

### III.1.1.9 L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale dite LDA [103] stipule qu'en première approximation, la densité peut être considérée comme étant localement constante. On peut dès lors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{III.26})$$

Où  $\varepsilon_{xc}$  est la densité d'énergie d'échange-corrélation. Seule la densité est prise en compte dans la fonctionnelle. Cette approximation découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons. Par ailleurs, si l'on partitionne l'énergie d'échange-corrélation en deux (énergie d'échange  $\varepsilon_x$  et énergie de corrélation  $\varepsilon_c$ ) telle que :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}(r) = \varepsilon_x^{LDA}(r) + \varepsilon_c^{LDA}(r) \quad (\text{III.27})$$

### III.1.2.9 L'approximation de la densité locale de spin (LSDA) :

Pour les systèmes magnétiques, les propriétés de l'état fondamental sont dues à la différence de population des niveaux de spin majoritaire et minoritaire. Pour d'écrire ces systèmes, on a recours à l'approximation de la densité locale de spin LSDA qui utilise le même principe que la LDA en différenciant les populations électroniques de spin haut et bas par des densités  $\rho_{\uparrow}$  et  $\rho_{\downarrow}$  dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation. L'énergie d'échange-corrélation est alors décrite par une fonctionnelle qui dépend à la fois des densités de spin haut et de spin bas.

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(r)_{\uparrow}, \rho(r)_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho(r)_{\uparrow}, \rho(r)_{\downarrow}] d^3r \quad (\text{III.28})$$

La fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho(r)]$  peut être constante, mais généralement elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Kohn et Sham [101], Wigner [104], Hedin et Lundqvist [105], Ceperly et Alder [106], Perdew et Zunger [107].

### III.1.3.9 L'approximation du Gradient généralisé (GGA) :

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais ils y avaient des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour

cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA ou l'énergie  $E_{xc}$  est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (\text{III.29})$$

$\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)]$  étant l'énergie d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient.  $E_{xc}^{GGA}$  est divisé en deux contributions sont échange et corrélation :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_x^{GGA}[\rho, \nabla\rho] + E_c^{GGA}[\rho, \nabla\rho] \quad (\text{III.30})$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations parmi elles, celles de Perdew et ces collaborateurs [108, 109].

**N.B.** La GGA traite aussi les systèmes magnétiques en utilisant le même principe que la LSDA en différenciant les populations électroniques de spin haut et bas par des densités  $\rho\uparrow$  et  $\rho\downarrow$  avec le gradient pour les deux directions de spin :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)\uparrow, \rho(r)\downarrow, |\nabla\rho\uparrow|, |\nabla\rho\downarrow|] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)\uparrow, \rho(r)\downarrow, |\nabla\rho\uparrow|, |\nabla\rho\downarrow|] d^3r \quad (\text{III.31})$$

### III.1.4.9 L'approximation LDA+U et GGA+U :

Les approximations précédentes traitent bien les matériaux mais ne donnent pas des résultats fiables pour certains systèmes magnétiques comme les oxydes de métaux de transition et les alliages contenant des éléments de terre rare, donc le paramètre ajustable Hubbard s'introduit pour corriger la localisation des orbitale  $d$  et  $f$  et sert à ouvrir le gap avec une approche bien claire au gap expérimental et par conséquent fournit des résultats magnétiques fiables. Plusieurs méthodes ont été développées qui s'expriment de rajouter à l'hamiltonien de Hartree-Fock une fonctionnelle de terme U (Hubbard) comme LDA+U et GGA+U, désigne les interactions coulombiennes interatomiques en décrivant les effets de polarisation orbitale et l'anisotropie magnétique pour les matériaux fortement corrélés.

### III.1.10 La résolution des équations de Kohn-Sham :

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations utilisées pour la densité, le potentiel et surtout les orbitales Kohn et Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le cout de calcul tout en ayant une précision acceptable. La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\psi_j(k, r) = \sum C_{ji} \Phi_i(k, r) \quad (\text{III.32})$$

Où les  $\Phi_i(k, r)$  sont les fonctions de base et les  $C_{ji}$  les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients  $C_{ji}$  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 (SCF : Self-Consistent Field) illustré par un organigramme (voir figure III.1) [110]. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon_i S) = 0 \quad (\text{III.33})$$

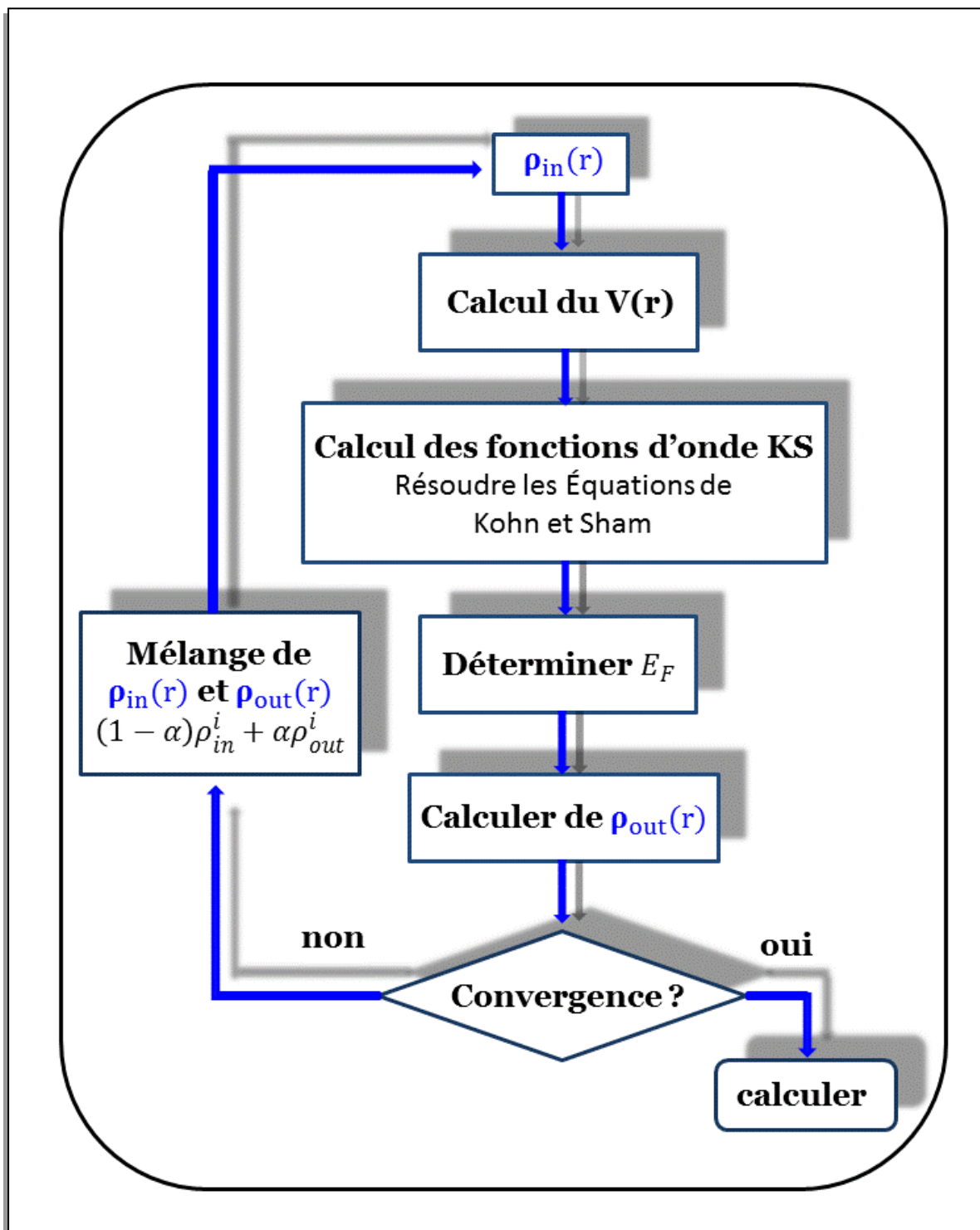
Où  $H$  représente la matrice hamiltonienne et  $S$  la matrice de recouvrement.

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de cette façon :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{III.34})$$

Où  $i$  est la  $i^{eme}$  itération et  $\alpha$  c'est Un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après :



**Figure III.1:** Illustration du cycle auto-cohérent (SCF) de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

## III.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)

### III.2.1. Introduction :

L'exploration de la matière nécessite d'étudier le comportement des électrons dans les solides pour comprendre leurs différentes propriétés. Plusieurs méthodes de calcul de la structure électronique existent, leurs spécificités respectives se montrent dans la représentation du potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham [111] qui sont classées en trois principaux types selon le requiert des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes *empiriques* pour lesquelles les calculs nécessitent des données expérimentales.
- Les méthodes *semi-empiriques* pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des données expérimentales et les principes fondamentaux.
- Les méthodes *ab-initio* pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les principes fondamentaux.

Parmi ces méthodes on trouve la méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves). Cette méthode trouve ses origines dans les travaux de Slater [112] par la méthode des ondes planes augmentées APW, ensuite subit une amélioration élaboré par Andersen [113] et elle est considéré comme la méthode la plus précise à l'heure actuelle, alors il suffit de consulté les différentes aspects de la méthode APW avant d'exposer le principe de LAPW.

### III.2.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1937, Slater a montré que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale, pour chercher d'une base qui emploie des fonctions d'ondes développées dans des bases différentes selon la région considérée et qui fait introduire l'approximation de *Muffin-Tin* (voir figure III.2) pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation le système se divise en deux régions: La première région décrit les sphères centrées sur les sites atomiques dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées, le potentiel et les fonctions d'ondes sont de la forme Muffin-tin présentant une symétrie sphérique à l'intérieure de la sphère MT de rayon  $R_\alpha$ . La seconde décrit la région interstitielle avec l'expansion de base d'ondes

planes et le potentiel peuvent être considérés comme étant constant, donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.35})$$

$R_\alpha$  Représente le rayon de la sphère MT,  $\Omega$  est le Volume de la maille élémentaire.

$C_G$  et  $A_{lm}$  : sont Les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ .

$U_l(r)$  est une solution régulière de l'équation radiale de Schrödinger qui s'écrit sous la forme:

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{III.36})$$

$V(r)$ : représente le potentiel Muffin-tin et  $E_l$  est l'énergie de linéarisation.

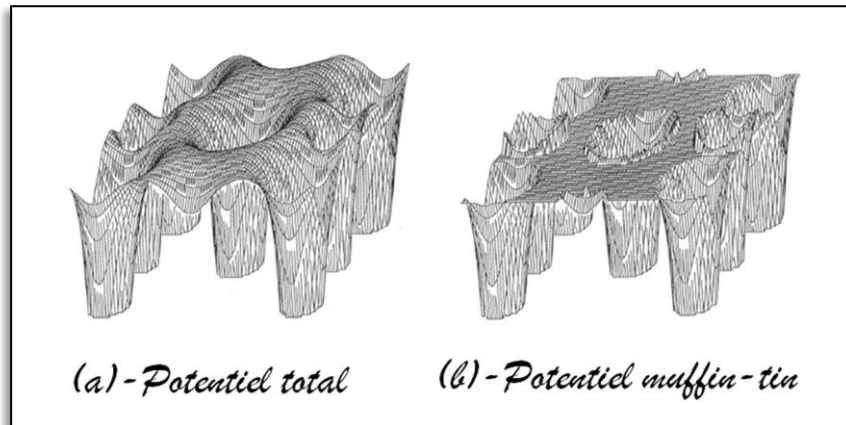


Figure III.2: potentiel cristallin d'un réseau carré à trois dimensions.

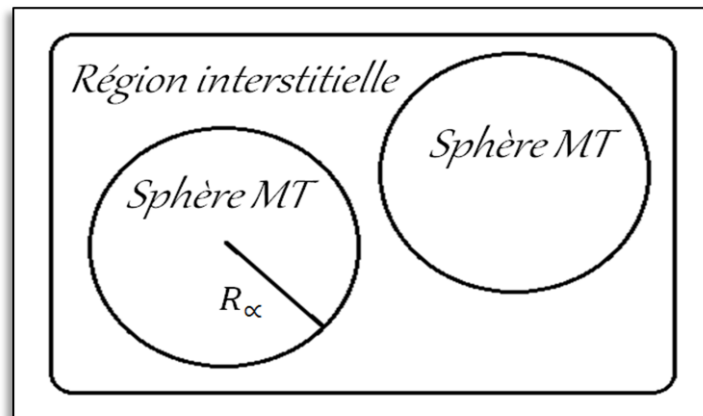


Figure III.3: potentiel « Muffin-Tin ».

Les fonctions radiales définies par (III.36) sont orthogonales et la disparition de cette orthogonalité sera en limite de sphère [113] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{III.37})$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ .

L'utilisation de ces fonctions a justifié par Slater en stipulant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_l$  est égale à une valeur propre  $E$  où les paramètres d'énergie  $E_l$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW.

Les coefficients  $A_{lm}$  sont développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles déterminés afin d'assurer la continuité des fonctions d'ondes aux limites de la sphère MT où l'origine est prise au centre de la sphère et  $R_\alpha$  est son rayon. On obtient donc la relation suivante:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}^*(k + G) \quad (\text{III.38})$$

$J_l$  : La fonction de Bessel.

$R_\alpha$  : Représente le rayon de la sphère MT.

Les fonctions individuelles, étiquetées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, sachant qu'une onde plane dans la région interstitielle et une fonction radiale dans la région sphérique, donc on obtient alors des ondes planes augmentées (APW) qui sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_l$ . Cette énergie doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ , et par conséquent les bandes d'énergies ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, ceci impose de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie. La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R_\alpha)$  de l'équation (III-38). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$  la valeur de  $U_l(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de résoudre ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées

notamment celles proposées par Koelling et Abrman [114], Andersen [113]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\Psi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(R_\alpha)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $U_l(R_\alpha)$ , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

### III.2.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

En 1975, Anderson [113] a résolu les problèmes rencontrés dans la méthode APW en proposant une méthode de structure des bandes exactes par l'égalisation de l'énergie fixe et continue pour les fonctions de bases ainsi que leurs dérivés. Cette méthode est appelée la méthode linéaire des ondes planes augmentées LAPW. La fonction de base de la méthode FP-LAPW possède des ondes planes dans la région interstitielle comme dans la méthode APW et harmoniques sphériques dans les sphères. Ces fonctions sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et leur dérivé  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW mais avec  $E_l$  fixe et  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r, E_l) = r U_l(r, E_l) \quad (\text{III.39})$$

Les fonctions d'ondes augmentées deviennent les fonctions de base de la méthode FP-LAPW :

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.40})$$

$A_{lm}, B_{lm}$  : sont les coefficients correspondants aux fonctions  $U_l, \dot{U}_l$  respectivement. Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Et par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivé  $\dot{U}_l$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{III.41})$$

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

Dans cette méthode les fonctions LAPW qui sert à obtenir toutes les bandes de valence



dans un intervalle d'énergie avec une seule  $E_l$ , et assure la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Sachant que cette méthode entraîne une erreur de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  sur les fonctions d'onde et une autre de l'ordre de  $(E - E_l)^4$  sur les énergies de bandes.

#### III.2.4. Les rôles d'énergie de linéarisation :

La méthode APW contient une problématique qui risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence alors que la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_l$  afin de traiter ce problème grâce à la non orthogonalité de quelques états du cœur. Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$  on choisissant un rayon de la sphère le plus grand possible comme une option disponible dans certains programmes qui élimine le chevauchement des faux états du cœur ce qu'on appelle les bandes fantômes [115], si le paramètre d'énergie  $E_l$  est égal à l'énergie de l'état du cœur, conduit à la résolution de ce problème. L'efficacité du calcul de la structure de bandes électroniques réalisé par la méthode LAPW, lié du nombre de fonctions de base utilisées qui détermine la forme de la densité électronique (ou du potentiel) sur les surfaces des sphères atomiques. Un autre problème dans cette méthode qui apparait au traitement des états de semi-cœur et la distance de liaison interatomique élevée tandis que d'autres distances sont courtes surtout dans les systèmes à orbitales  $4f$  [116, 117], ainsi qu'avec les éléments des métaux de transition [118-120]. Singh [121] offre un meilleur traitement de ce problème à partir de la méthode LAPW qui donne naissance de la méthode LAPW+LO.

#### III.2.5. La méthode LAPW+LO :

Les états électroniques dans l'atome sont classés en trois catégories : les états de cœur, les états semi-cœur situent à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin » et les états de valence à l'extérieur de la sphère qui participent directement à la liaison chimique. Les états semi-cœur sont des états intermédiaires entre ceux du cœur et ceux de valence. Dans l'équation séculaire linéarisé un problème apparait à la limitation de traitement des états de semi-cœur et celle les états d'un nombre quantique principe peuvent être décrit et pour résoudre ce problème, Singh [121] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions qui exprime le concept identifier par les

orbitales locales (LO) pour décrire ces états de semi-cœur et conduit à LAPW+LO suivant cette relation:

$$\Psi_{lm}^{\alpha,LO}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{\alpha} \\ \left( A_{lm}^{\alpha,LO} U_l^{\alpha}(r, E_{1,l}^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{U}_l^{\alpha}(r, E_{1,l}^{\alpha}) + C_{lm}^{\alpha,LO} U_l^{\alpha}(r, E_{2,l}^{\alpha}) \right) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{III.42})$$

Où  $E_l^{\alpha}$  est choisit dans la zone d'énergie des états de semi-cœur, les coefficients  $C_{lm}, A_{lm}, B_{lm}$  sont de la même nature définis précédemment. Le succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW est de diminué l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

### III.2.6. La méthode APW+lo :

La méthode LAPW+LO possède un plus grand ensemble des fonctions de base qui se montre comme une solution un problème majeur rencontré avant dans la méthode APW, c'est l'élimination de la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Sjösted et ces collaborateurs [122] propose la méthode APW+lo qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO où l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et contient les deux types de fonctions d'ondes. Le premier type est des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées:

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{III.43})$$

Le deuxième type est des orbitales locales (lo) différentes de celle de la méthode LAPW+LO, définies par :

$$\Psi_{lm}^{\alpha,LO}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{\alpha} \\ \left( A_{lm}^{\alpha,LO} U_l^{\alpha}(r, E_{1,l}^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{U}_l^{\alpha}(r, E_{1,l}^{\alpha}) \right) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{III.44})$$

Les deux coefficients  $A_{lm}^{\alpha,LO}$  et  $B_{lm}^{\alpha,LO}$  sont déterminés par normalisation, en considérant que l'orbitale locale est une valeur nulle en bord de sphère muffin-tin (mais sa dérivée est non nulle). L'orbitale locale de l'APW est continués en bord de sphère, tandis que sa dérivées ne l'est pas. En revanche la méthode LAPW est bien adaptée aux états  $s$  et  $p$ . Dans ce cas l'utilisation de l'APW+lo n'est pas nécessaire. La méthode la plus

efficace consiste donc à utiliser des fonctions LAPW pour des états relativement délocalisés, et des APW+lo pour des états localisés.

### III.2.7. Le code WIEN2k :

Le développement des outils informatiques sert à résoudre les équations complexes trouvées dans la DFT ainsi a donné la possibilité de simuler et modéliser les différents systèmes physiques en exploitant leurs propriétés afin d'interpréter les résultats expérimentaux et prédire des nouveaux matériaux, en enrichissant la recherche scientifique en physique des matériaux. La méthode FP-LAPW étudiée dans ce chapitre, a été implémentée dans le code WIEN, qui est un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [115, 123]. Ce programme a subi une amélioration qui donne le code WIEN2k [115, 124] illustré en organigramme dans la figure III.4. et qui fonctionne dans l'environnement Linux [125]. Les démarches de calcul dans le code WIEN2k se passent en trois étapes :

- **L'initialisation :**

C'est le départ des opérations effectuées par une série de programmes auxiliaires qui génèrent la symétrie de la géométrie du matériau étudié, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc.

**NN** : un sous-programme qui détermine le rayon atomique de la sphère en respectant la distance entre les plus proches voisins pour éviter le chevauchement des sphères.

**LSTART**: génération des densités atomiques et détermination des différentes orbitales atomiques traitées dans le calcul de la structure de bande.

**SYMMETRY**: génération des opérations de symétrie du groupe spatial et détermination du groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

**KGEM** : génération du nombre de points k dans la zone de Brillouin.

**DSART** : génération de la densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

- **Calcul auto-cohérent (ou self-consistant) :**

Les calculs de l'énergie et la densité électronique de l'état fondamental sont faits dans cette étape selon le critère de convergence (énergie, densité de charge, force).

**LAPW0** : génération du potentiel pour le calcul de la densité.

**LAPW1** : lancement le calcul des bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2** : lancement le calcul des densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE** : lancement le calcul des états et les densités de cœur.

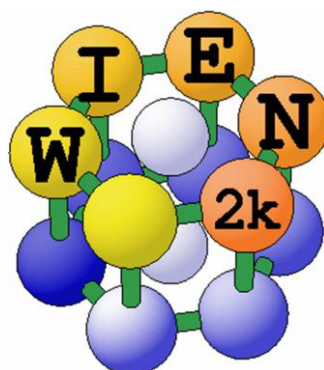
**MIXER** : mixassions des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

- **Détermination des propriétés :**

Une fois le critère de convergence est effectué et le calcul auto-cohérent achevé, on peut étudier les propriétés de l'état fondamental qui sont déterminées. (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.).

### III.2.8 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons montré les formalismes de la DFT et la méthode FP-LAPW en basant sur l'équation de Schrödinger et les équations de Khon-Sham avec l'utilisation des approximations élaboré par nombreux chercheurs pour calculer la densité électronique d'un système de N corps organiser dans un calcul auto-cohérent implémentée dans le code WIEN2k pour pouvoir explorer les différentes propriétés de la matière.



<http://susi.theochem.tuwien.ac.at/>

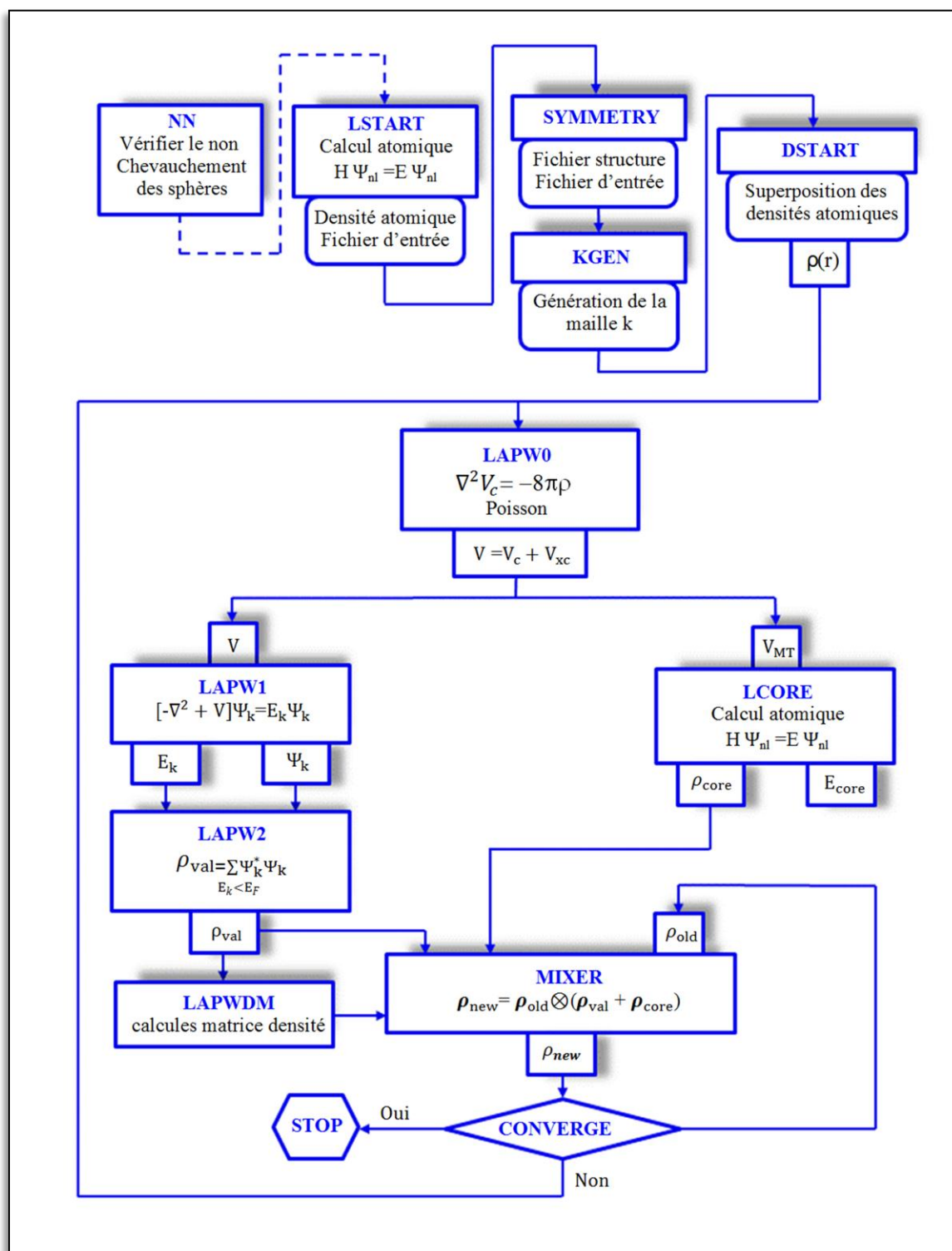


Figure III.4 : L'organigramme du code Wien2k.

## Références :

- [92] E. Schrödinger, *Annalen der physik*, 385 (1926) 437-490.
- [93] M. Born, R. Oppenheimer, *Annalen der Physik*, 389 (1927) 457-484.
- [94] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods, in: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge Univ Press, 1928, pp. 89-110.
- [95] W. Pauli, *Nobel Lectures, Physics*, (1946) 1942-1962.
- [96] V. Fock, *Zeitschrift für Physik*, 62 (1930) 795-805.
- [97] J.C. Slater, *Physical Review*, 81 (1951) 385.
- [98] L.H. Thomas, The calculation of atomic fields, in: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge Univ Press, 1927, pp. 542-548.
- [99] E. Fermi, *Zeitschrift für Physik*, 48 (1928) 73-79.
- [100] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical review*, 136 (1964) B864.
- [101] W. Kohn, L.J. Sham, *Physical review*, 140 (1965) A1133.
- [102] J.P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *The Journal of Chemical Physics*, 105 (1996) 9982-9985.
- [103] L. Sham, W. Kohn, *Physical Review*, 145 (1966) 561.
- [104] E. Wigner, *Physical Review*, 46 (1934) 1002.
- [105] L. Hedin, B.I. Lundqvist, *Journal of Physics C: Solid state physics*, 4 (1971) 2064.
- [106] D.M. Ceperley, B. Alder, *Physical Review Letters*, 45 (1980) 566.
- [107] J.P. Perdew, A. Zunger, *Physical Review B*, 23 (1981) 5048.
- [108] J.P. Perdew, J. Chevary, S. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D. Singh, C. Fiolhais, *Physical Review B*, 46 (1992) 6671.
- [109] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical review letters*, 77 (1996) 3865.
- [110] S. Cottenier, *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium*, 4 (2002) 41.
- [111] W. Kohn, L.J. Sham, *Physical review*, 140 (1965) A1133.
- [112] J. Slater, *Physical Review*, 51 (1937) 846.
- [113] O.K. Andersen, *Physical Review B*, 12 (1975) 3060.
- [114] D. Koelling, G. Arbman, *Journal of Physics F: Metal Physics*, 5 (1975) 2041.
- [115] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, (2001).
- [116] D. Singh, *Physical Review B*, 44 (1991) 7451.
- [117] S. Goedecker, K. Maschke, *Physical Review B*, 42 (1990) 8858.
- [118] D. Singh, H. Krakauer, *Physical Review B*, 43 (1991) 1441.
- [119] P. Blaha, D. Singh, P. Sorantin, K. Schwarz, *Physical Review B*, 46 (1992) 1321.
- [120] D. Singh, K. Schwarz, P. Blaha, *Physical Review B*, 46 (1992) 5849.
- [121] D. Singh, *Physical Review B*, 43 (1991) 6388.
- [122] E. Sjöstedt, L. Nordström, D. Singh, *Solid state communications*, 114 (2000) 15-20.
- [123] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, *Vienna University of Technology*, 399 (1997).
- [124] K. Schwarz, *Journal of Solid State Chemistry*, 176 (2003) 319-328.
- [125] R. Love, *Linux Kernel Development* (Novell Press), Novell Press, 2005.

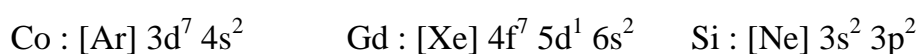
# *Chapitre IV*

*Résultats et Interprétation*

## IV.1 Détails de calculs :

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages Heusler  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x=0, 0.125, 0.25, 0.5, 1$ ) et  $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Tr}_x\text{Ga}$ ,  $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Tr}_x\text{Si}$  ( $\text{Tr} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$ ) afin d'analyser les effets de la substitution de Ga par Si et le Cr par Eu, Gd, Er où tous nos résultats ont été effectués en utilisant la méthode FP-LAPW+ $l_0$  dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [127] par le code WIEN2k [128], et nous basons sur les approximations de la LSDA, GGA (PBE) et GGA+U [129-131] pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation en spin polarisé. Concernant les matériaux  $\text{Co}_2\text{CrGa}$  et  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  dopé aux ions terres rares (Eu, Gd, Er), la variation du paramètre Hubbard (U) est nécessaire pour traiter le système électronique et magnétique de ces alliages. Nous avons utilisés des rayons muffin-tin  $R_{\text{MT}}$  de 2.30, 2.20, 2.33, 2.00 pour Co, Cr, Ga, Si respectivement et 2.30 pour les ions de terres rares, en tenant compte la condition de la charge des états du cœur qui doit être confinée à l'intérieur des sphères et ne pas y avoir de chevauchement entre ces dernières. Pour obtenir la convergence de l'énergie totale par maille du cristal nous avons pris 1000 du nombre de points  $k$  utilisés à l'intégration dans la zone de Brillouin pour la maille primitive et 200 de points  $k$  pour la super-cellule de 32 atomes avec une énergie de coupure  $k_{\text{max}}=8/R_{\text{mt}}$  où  $R_{\text{mt}}$  est le rayon moyen des sphères *Muffin-Tin* pour tous nos matériaux étudiés.

### Les électrons de valences des éléments XY Y' Z Z' :

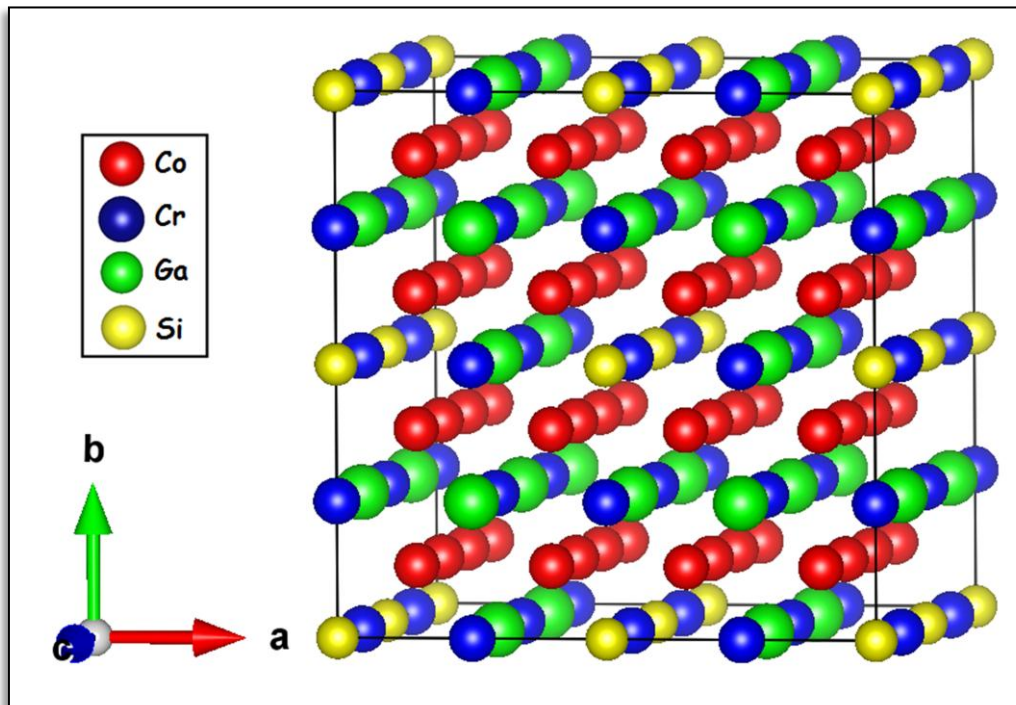


## IV.2 Propriétés structurales :

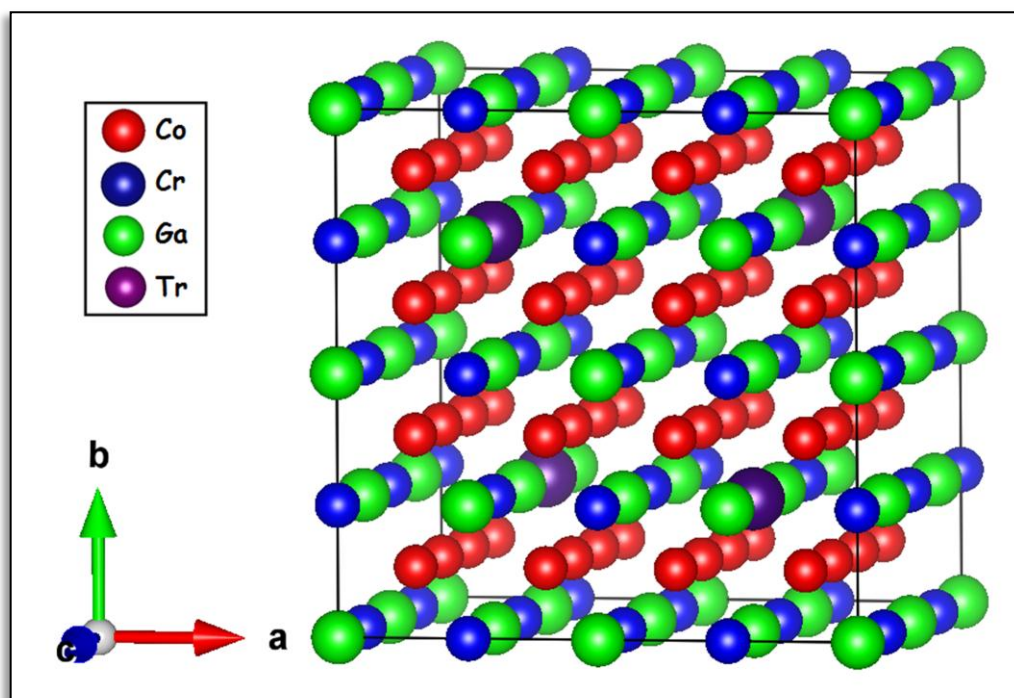
Les alliages Heusler sont des ternaires appartiennent à une famille des matériaux qui cristallisent dans le réseau cubique avec une maille de quatre cubes à face centré (CFC) intercalés en diagonale [132] on les retrouve en deux types : les alliages demi-Heusler avec une formule chimique XYZ et les alliages rempli-Heusler  $\text{X}_2\text{YZ}$  où le X et Y sont des métaux de transition et le Z est un élément *sp* du groupe III, IV ou V du tableau périodique sachant qu'est le plus électronégatif dans ce genre de matériaux.



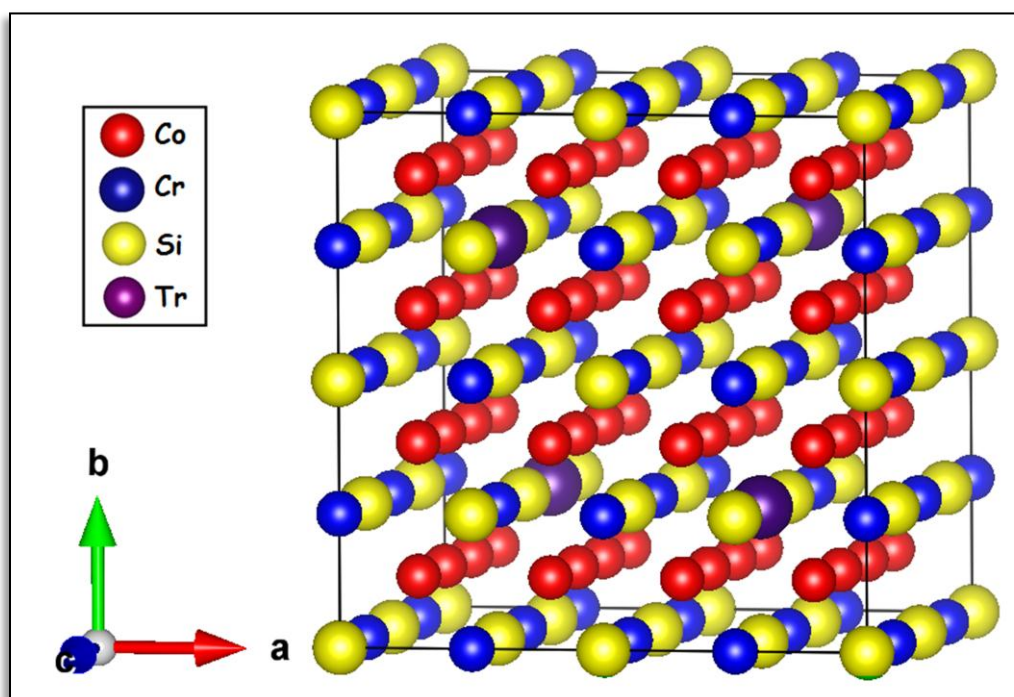
Les alliages demi-Heusler cristallisent dans la structure type-MgAgAs ( $C1_b$ , groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ , N°216) avec des positions atomiques 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), and 4c (1/4, 1/4, 1/4) occupés par Z, X, Y respectivement [133]. Nous avons aussi les alliages rempli-Heusler cristallisent dans la structure ( $L2_1$ , groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ , N°225) type- $Cu_2MnAl$  si  $Z(X) > Z(Y)$  de même ligne du tableau périodique avec des positions atomiques 8c (1/4,1/4,1/4), 4b (1/2,1/2,1/2),4a (0,0,0) occupés par X, Y, Z respectivement [134], donc si  $Z(X) < Z(Y)$  ils se cristallisent dans la structure de type- $Hg_2CuTi$  (X, groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ , N°216) où X occupe 4b (1/2, 1/2, 1/2), 4d (3/4, 3/4, 3/4) et les atomes Y et Z sont situés à 4c (1/4, 1/4, 1/4) et 4a (0, 0, 0) respectivement [135], ce dernier type des alliages est identifié par inverse-Heusler. Une particularité dans ces matériaux ternaires noté précédemment que si nous substituons l'atome X par X', un autre alliage quaternaire-Heusler de formule chimique  $XX'YZ$  se forme et cristallise dans la structure type-LiMgPdSn (Y, groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ , N°216) avec les positions atomiques 4c (1/4, 1/4, 1/4), 4d (3/4, 3/4, 3/4), 4b (1/2, 1/2, 1/2), 4a (0, 0, 0) occupés par X, X', Y, Z respectivement [136].



**Figure IV.1.a** La configuration structurale des alliages  $Co_2CrGa_{1-x}Si_x$ , ( $L2_1$  groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ , N°225) [134].



**Figure IV.1.b** La configuration structurale des alliages  $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Tr}_x\text{Ga}$ , ( $L_{21}$  groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ , N°225) [134].



**Figure IV.1.c** La configuration structurale des alliages  $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Tr}_x\text{Si}$ , ( $L_{21}$  groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ , N°225) [134].

La compréhension des caractéristiques structurales est très importante pour interpréter les propriétés physique à l'échelle microscopique et pour cela nous sommes intéressé dans cette partie à déterminer les paramètres d'équilibre structurale des alliages ternaires  $\text{Co}_2\text{CrGa}$ ,  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  et les quaternaires  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x= 0.125, 0.25, 0.5$ ) où ( $Z$  substitué par  $Z'$ ) et  $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Tr}_x\text{Ga}$ ,  $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Tr}_x\text{Si}$  ( $\text{Tr} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$ ) où ( $Y$  substitué par  $Y'$  des terres rares). Dans nos calculs l'optimisation structurale nécessite la détermination de l'état fondamental par l'énergie d'équilibre, ce qui a conduit à définir le paramètre structural ( $a$ ), le module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivée ( $B'$ ), ces paramètres sont calculés en ajustent l'énergie totale en fonction de volume par l'équation de Murnaghan [137]:

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

Où le  $B$  est donné par l'équation suivante :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{IV.2}$$

Et le  $B'$  est déterminé d'après cette équation :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad \text{IV.3}$$

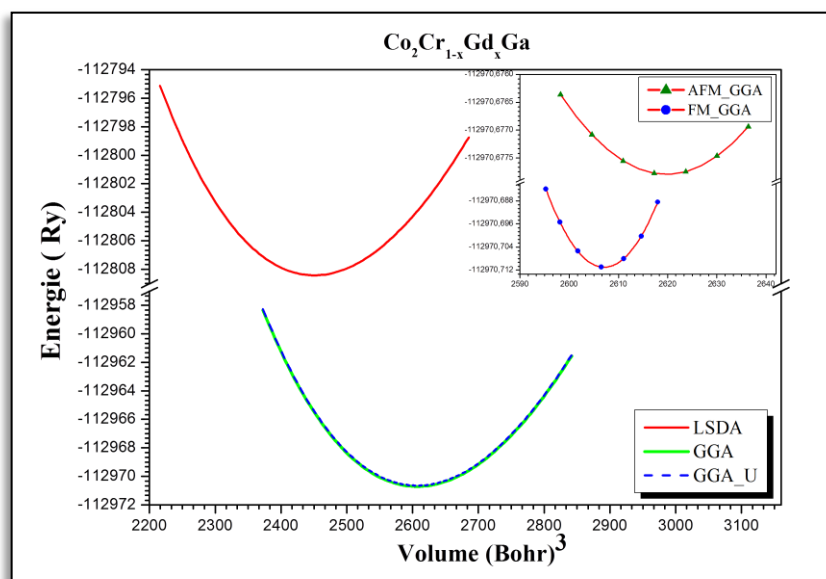
Tous nos matériaux étudiés stabilisent dans la phase Ferromagnétique (FM), (voire figure IV.2), sont comparés avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux qui confirment cette stabilité [138-144]. Une description détaillée des différentes approximations utilisées et les paramètres structuraux optimisés sans et avec l'influence du paramètre Hubbard des orbitales  $d$  de Co, Cr par  $U=1.92$  eV et  $U=1.59$  eV respectivement [145], plus ceux calculer par la loi de Végard [146] pour nos matériaux:  $a(\text{Å}) = 5,76 - (5,76 - 5,65) \cdot x$  où  $x$  est la concentration de la substitution avec  $a(\text{Å})$  qui vaut 5,76 et 5,65 pour  $x=0$  et  $x=1$  respectivement [142, 147]. Citant aussi l'optimisation des matériaux parents  $\text{Co}_2\text{CrGa}$ ,  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  dopés par Eu, Gd, Er avec l'ajustement des orbitales  $f$  par le paramètre Hubbard  $U=7$ eV, sont donc fournis dans le tableau IV.1. Nos résultats s'accordent bien avec les autres travaux théoriques et expérimentaux.

Alliages	Approximations	a (Å)	B(GPa)	B'	Ref
<b>x = 0</b> <b>(Co<sub>16</sub>Cr<sub>8</sub>Ga<sub>8</sub>)</b>	Nos Cals:				
	LSDA	5.59	250.10	5.38	
	GGA	5.72	193.72	4.46	
	GGA+U <sub>d</sub>	5.73	189.62	5.40	
	VCA	5.76	-	-	
	Autres Cals:				
		5.72	-	-	[148]
		5.72	208.81	-	[149]
		5.79	204.81	-	[150]
		5.77	250.43	-	[151]
		5.79	-	-	[152]
	Exp:				
		5.76	-	-	[142]
			-	-	[153]
		-	-	[154]	
	5.79	-	-	[155]	
	5.80	-	-	[156]	
<b>x = 0.125</b> <b>(Co<sub>16</sub>Cr<sub>8</sub>Ga<sub>7</sub>Si<sub>1</sub>)</b>	Nos Cals:				
	LSDA	5.58	257.92	5.01	
	GGA	5.72	215.48	5.76	
	GGA+U <sub>d</sub>	5.72	191.20	5.56	
	VCA	5.75	-	-	
	Autres Cals:	-	-	-	
	Exp:	5.75	-	-	[142]
<b>x = 0.25</b> <b>(Co<sub>16</sub>Cr<sub>8</sub>Ga<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>)</b>	Nos Cals:				
	LSDA	5.57	261.14	5.88	
	GGA	5.70	214.50	5.41	
	GGA+U <sub>d</sub>	5.71	195.34	5.09	
	VCA	5.73	-	-	
	Autres Cals:	-	-	-	
	Exp:	5.73	-	-	[142]
<b>x = 0.50</b> <b>(Co<sub>16</sub>Cr<sub>8</sub>Ga<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>)</b>	Nos Cals:				
	LSDA	5.55	263.77	4.25	
	GGA	5.68	216.14	4.95	
	GGA+U <sub>d</sub>	5.68	204.35	5.72	
	VCA	5.70	-	-	
	Autres Cals:	-	-	-	
	Exp:	5.70	-	-	[142]

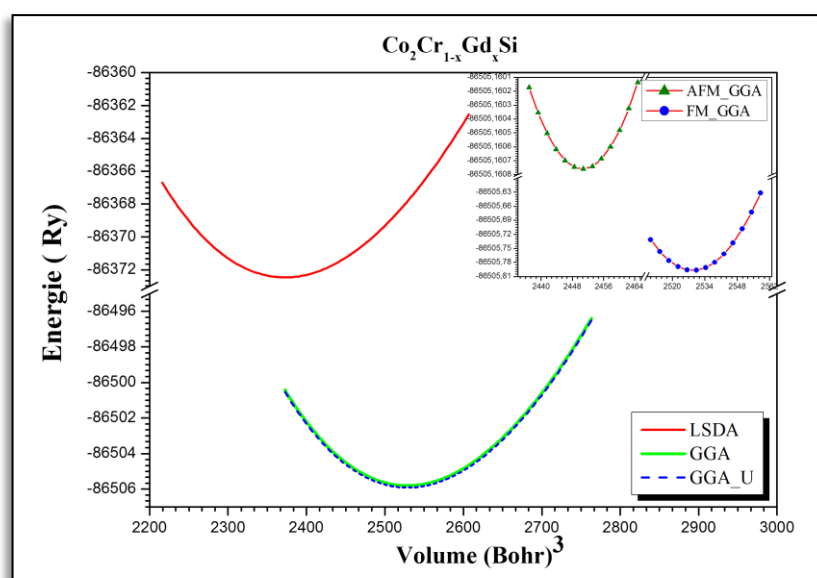
<b>x = 1</b> <b>(Co<sub>16</sub>Cr<sub>8</sub>Si<sub>8</sub>)</b>	Nos Cals:	LSDA	5.52	181.23	3.90	
		GGA	5.65	208.77	5.38	
		GGA+U <sub>d</sub>	5.64	224.30	5.40	
		VCA	5.65	-	-	
	Autres Cals:		5.65	237	4.20	[157]
				-	-	[145]
			5.63	227	-	[158]
				224.9	-	[159]
	Exp:		5.65	-	-	[147]
				-	-	[142]
<b>Co<sub>16</sub>Cr<sub>7</sub>Eu<sub>1</sub>Ga<sub>8</sub></b>	Nos Cals:	LSDA	5.65	236.07	6.72	
		GGA	5.79	191.70	3.50	
		GGA+U <sub>f</sub>	5.83	228.89	5.34	
<b>Co<sub>16</sub>Cr<sub>7</sub>Eu<sub>1</sub>Si<sub>8</sub></b>	Nos Cals:	LSDA	5.59	251.60	4.23	
		GGA	5.71	215.29	5.04	
		GGA+U <sub>f</sub>	5.71	213.31	5.82	
<b>Co<sub>16</sub>Cr<sub>7</sub>Gd<sub>1</sub>Ga<sub>8</sub></b>	Nos Cals:	LSDA	5.64	236.15	5.39	
		GGA	5.78	192.39	4.46	
		GGA+U <sub>f</sub>	5.79	191.29	4.91	
<b>Co<sub>16</sub>Cr<sub>7</sub>Gd<sub>1</sub>Si<sub>8</sub></b>	Nos Cals:	LSDA	5.58	251.20	4.27	
		GGA	5.71	196.72	3.92	
		GGA+U <sub>f</sub>	5.71	216.61	5.10	
<b>Co<sub>16</sub>Cr<sub>7</sub>Er<sub>1</sub>Ga<sub>8</sub></b>	Nos Cals:	LSDA	5.64	236.11	4.62	
		GGA	5.83	183.96	5.34	
		GGA+U <sub>f</sub>	5.78	192.44	5.02	
<b>Co<sub>16</sub>Cr<sub>7</sub>Er<sub>1</sub>Si<sub>8</sub></b>	Nos Cals:	LSDA	5.57	268.84	5.87	
		GGA	5.69	216.88	4.70	
		GGA+U <sub>f</sub>	5.69	218.18	4.94	

VCA : Loi de Vegard [146].

**Tableau IV.1** : Le paramètre du réseau, le module de compressibilité B, sa dérivée B' des alliages Co<sub>2</sub>CrGa<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> (x = 0, 0.125, 0.25, 0.5, 1) et Co<sub>2</sub>CrSi, Co<sub>2</sub>CrGa dopés par Eu, Gd, Er dans la phase Ferromagnétique (FM).



**Figure IV.2.a** La variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage  $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ga}$  dans la phase Ferromagnétique (FM) par la LSDA, GGA et GGA+U.

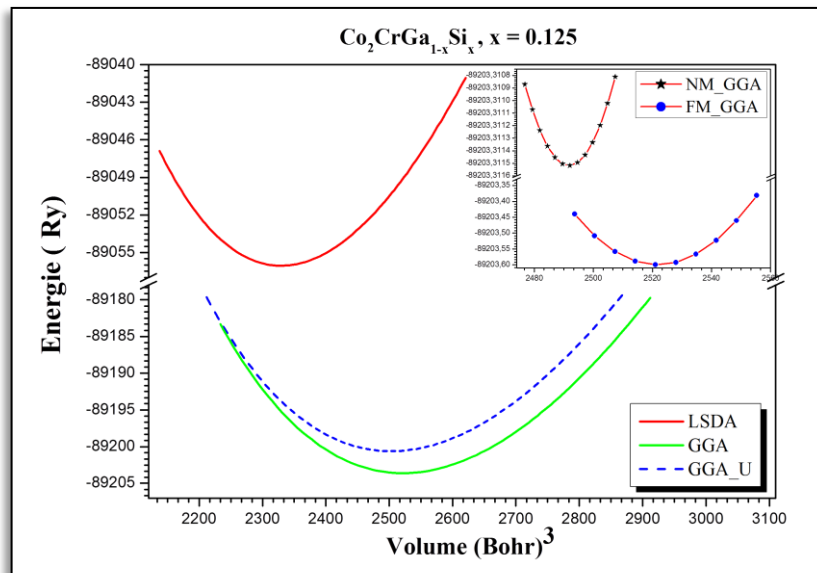


**Figure IV.2.b** La variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage  $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Si}$  dans la phase Ferromagnétique (FM) par la LSDA, GGA et GGA+U.

**NM** : Non-Magnétique.

**FM** : Ferromagnétique.

**AFM** : Antiferromagnétique.



**Figure IV.2.c** La variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{0.875}\text{Si}_{0.125}$  dans la phase Ferromagnétique (FM) par la LSDA, GGA, GGA+U.

En générale dans l'approximation LSDA on remarque que les paramètres du réseau sont légèrement sous-estimés et les modules de compressibilité surestimés par rapport aux valeurs théoriques et expérimentales. En ce qui concerne l'approximation GGA et GGA+U on peut dire que nous avons un bon accord avec les données expérimentales et théoriques, notant que l'augmentation de la concentration diminue le paramètre du réseau pour les alliages  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0, 0.125, 0.25, 0.5, 1$ ). Nous remarquons aussi que le paramètre du réseau augmente avec l'augmentation du nombre atomique des ions terres rares passant de Eu, Gd vers Er dopé  $\text{Co}_2\text{CrZ}$  qui ont été calculé par la GGA. Tous les alliages étudiés sont similaires à ceux montrés aux figures IV.2 (a, b, c)

### IV.2.1 Enthalpie de formation:

L'enthalpie de formation  $\Delta H_f$  est un potentiel thermodynamique correspond à l'énergie interne nécessaire pour créer le système physique et assurer sa formation, par laquelle le travail dans cette substance doit exercer contre la pression extérieure pour occuper son volume. L'enthalpie de formation ou l'énergie de formation est une grandeur mesurable son unité est le joule, on l'utilise pour estimer la possibilité de synthétiser ces matériaux expérimentalement si elle est négative, c'est-à-dire n'y a pas d'une perte d'énergie si nous faisons la différence entre l'énergie totale de l'alliage avec la somme des énergies totales de ses matériaux constitutifs dans l'état pur (l'état standard) et peut être calculée par la relation IV.4 suivante :

$$\Delta H_f(\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Tr}_x\text{Z}) = E_{\text{tot}}(\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Tr}_x\text{Z}) - [E_{\text{tot}}(\text{Co}).2 + E_{\text{tot}}(\text{Cr}).(1-x) + E_{\text{tot}}(\text{Tr}).x + E_{\text{tot}}(\text{Z})] \quad \text{IV.4}$$

Où  $E_{\text{tot}}$  est l'énergie totale,  $x$  est la concentration du dopage des ions terres rares (Tr = Eu, Gd, Er), Z = Ga, Si. Voici le tableau IV.2 qui résume l'enthalpie de formation calculée de nos matériaux et comparée avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux des alliages Heusler à base de Cobalt.

**N.B** Le modèle Miedema est une méthode semi-empirique utiliser pour estimer et démontrer certains phénomènes physiques des alliages ternaires [160, 161].

Alliages	Enthalpie de formation $\Delta H_f$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )			
	Cals	Exp	Miedema	Ref
<b>Co<sub>2</sub>TiSi</b>	-64.4	-61.4	-52.0	[158, 162]
<b>Co<sub>2</sub>VSi</b>	-40.7	-41.4	-38.2	[158, 162]
<b>Co<sub>2</sub>MnSi</b>	-44.9	-42.4	-32.5	[158, 162]
<b>Co<sub>2</sub>FeSi</b>	-33.9	-38.4	-27.4	[158, 162]
<b>Co<sub>2</sub>CrSi</b>	-36,8*	-	-	
	-29.7	-	-	[158]
	-29.4	-	-	[163]
<b>Co<sub>2</sub>(CrEu)Si</b>	-36.1*	-	-	
<b>Co<sub>2</sub>(CrGd)Si</b>	-39.8*	-	-	
<b>Co<sub>2</sub>(CrEr)Si</b>	-40.9*	-	-	
<b>Co<sub>2</sub>TiGa</b>	-50.3	-54.2	-39.5	[162]
	-28.6	-28.4	-26.4	[162]
	-22.2	-30.1	-23.1	[162]
	-21.8	-25.8	-17.6	[162]
<b>Co<sub>2</sub>CrGa</b>	-13,1*	-	-	
	-9.9	-	-	[163]
<b>Co<sub>2</sub>(CrEu)Ga</b>	-12.7*	-	-	
<b>Co<sub>2</sub>(CrGd)Ga</b>	-16.3*	-	-	
<b>Co<sub>2</sub>(CrEr)Ga</b>	-17.2*	-	-	

\* Nos calculs.

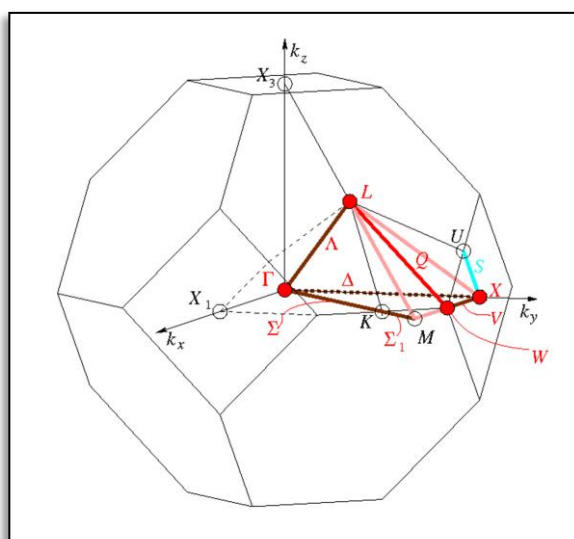
**Tableau IV.2** L'enthalpie de formation calculée par la GGA des alliages Co<sub>2</sub>CrSi, Co<sub>2</sub>CrGa dopés par Eu, Gd, Er.



## IV.3 Propriétés électroniques :

### IV.3.1 Structure de bande :

Dans cette partie nous avons étudié la structure de bande électronique de nos matériaux présentés précédemment, en utilisant les paramètres des réseaux calculés dans la phase (FM), (voir tableau IV.1) par l'intégration des points de haute symétrie dans la zone de Brillouin (voir figure IV.3) pour les spins majoritaires  $\uparrow$  et minoritaires  $\downarrow$  avec les approximations LSDA, GGA, GGA+U, afin de connaître la valeur et la nature du gap et savoir les classifiés selon leurs comportements électroniques.



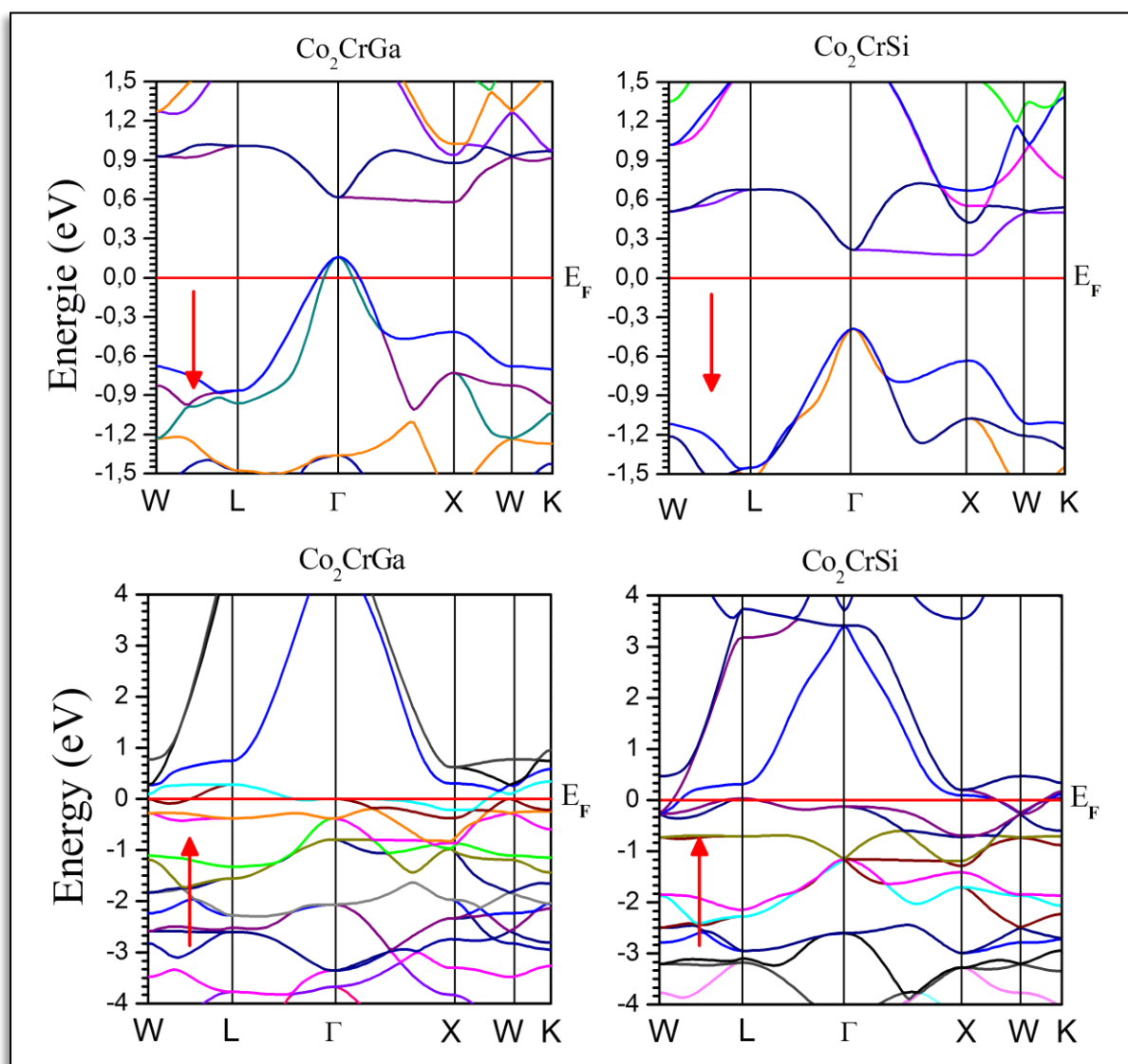
**Figure IV.3 :** Illustration de la première Zone de Brillouin de nos alliages,  $L2_1$  groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ , N°225.

La structure de bande des alliages  $Co_2CrGa_{1-x}Si_x$  ( $x = 0, 0.125, 0.25, 0.5, 1$ ) est caractérisée par deux régions de la bande de valence (figurés en bleu), une entre -11.5 eV et -7 eV formé par les états  $s$  et  $p$ , l'autre entre -6.7 eV jusqu'au le niveau de Fermi formé par les états  $s, p, d$  des atomes constituant ces substances. Au-delà de niveau de Fermi nous distinguons la bande de conduction (figurés en vert) formé par les états  $s, p, d$ , où l'effet des métaux de transition est clairement visible par la dominance des états  $d$  dans la bande de valence et la bande de conduction à partir de -5.9 eV, pour les deux directions des spins majoritaires et minoritaires. Les approximations LSDA, GGA, GGA+U traitent bien la configuration électronique de ces alliages en montrant un gap

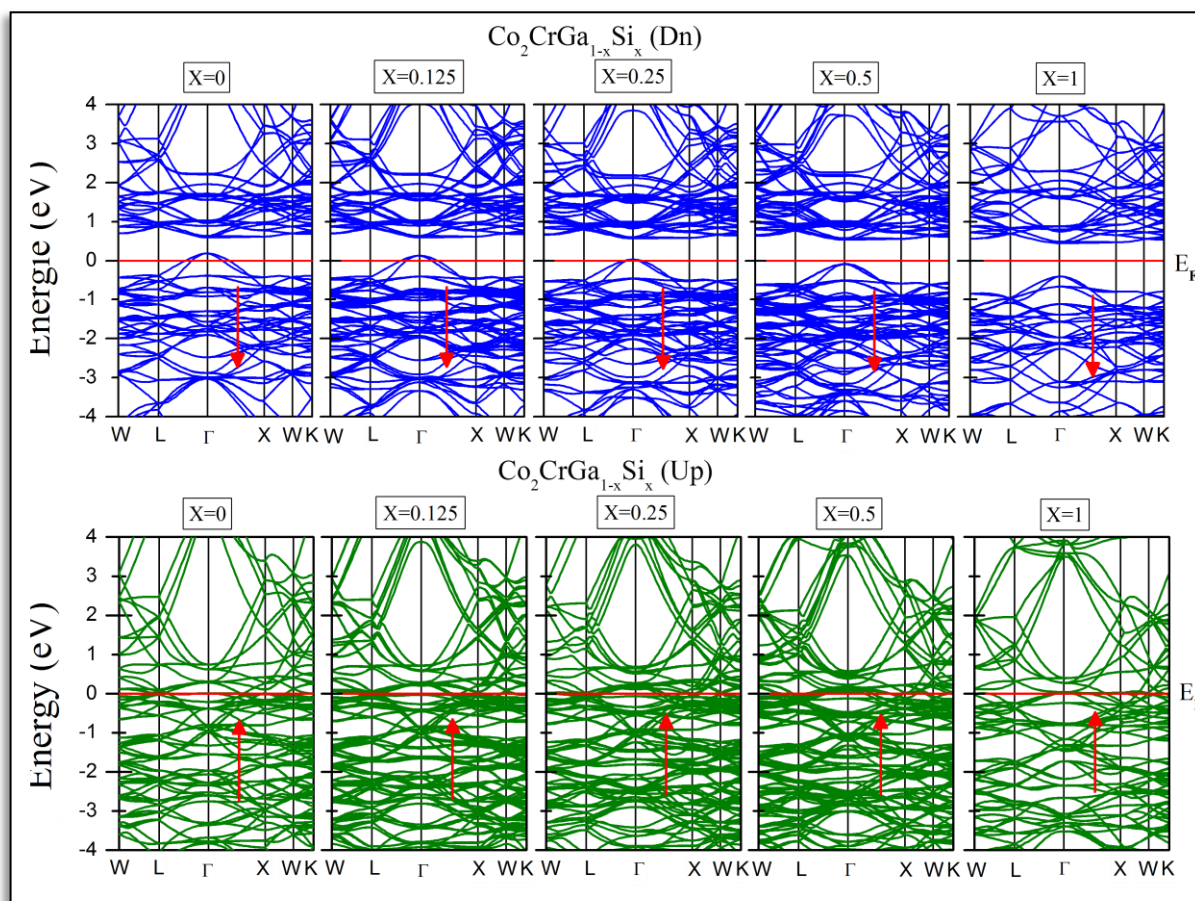
indirect ( $\Gamma \rightarrow X$ ) pour les spins minoritaires et un gap nul pour les spins majoritaires, qui signifie la présence de la demi-métallicité, sauf la LSDA qui prédit que le matériau  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  est purement métallique. L'application de la GGA+U, nous remarquons un écartement qui touche seulement les bandes  $d$  des métaux de transition. Nos résultats obtenus par la GGA sont en bon accord avec les résultats des autres calculs reportés dans le tableau IV.4 et montrés dans la Figure IV.5 pour une comparaison où l'amélioration du gap est proportionnelle avec l'augmentation de la concentration.

La structure de bande des alliages  $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Tr}_x\text{Z}$  ( $\text{Tr} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$ ), ( $\text{Z} = \text{Ga}, \text{Si}$ ) aussi est caractérisée par deux régions de la bande de valence (figurés en bleu), la première entre -12 eV et -8 eV formé par les états  $s$  et  $p$ , la deuxième entre -7 eV jusqu'au le niveau de Fermi formé par les états  $s, p, d, f$ . Au-delà de niveau de Fermi nous distinguons la bande de conduction (figurés en vert) formé aussi par les états  $s, p, d, f$  des métaux de transition Co, Cr et les éléments  $sp$  Ga, Si plus les matériaux terres rares Eu, Gd, Er pour les deux directions des spins majoritaires et minoritaires. Les approximations LSDA et GGA n'ont pas estimées exactement la valeur du gap à cause des états  $f$  des matériaux terres rares localisés aux alentours du niveau de Fermi, donc la GGA+U traite bien les structures de bandes de ces alliages en repoussant les états  $4f$  occupés dans la bande de valence et les inoccupés dans la bande de conduction.

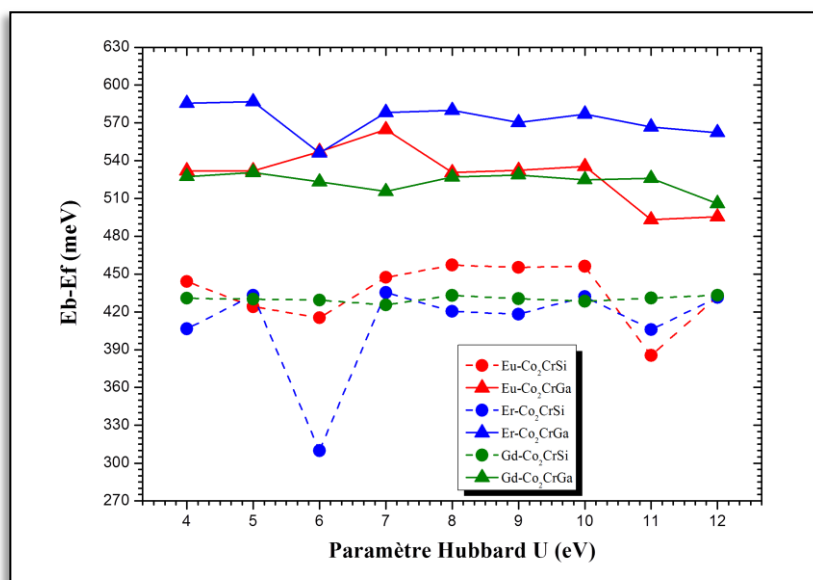
Pour le choix du paramètre Hubbard nous avons balayé ce dernier de 4 eV jusqu'à 12 eV pour les alliages  $\text{Co}_2\text{CrZ}$  ( $\text{Z}=\text{Ga}, \text{Si}$ ) dopé aux ions terres rares (voir Figure IV.6), en constatant une stabilité d'énergie de minimum de la bande de conduction et le niveau de Fermi ( $E_B - E_F$ ) :  $U=7\text{eV}$  pour  $\text{Co}_2(\text{CrEr})\text{Ga}$ ,  $\text{Co}_2(\text{CrEr})\text{Si}$ ,  $\text{Co}_2(\text{CrEu})\text{Si}$  et  $U=8\text{eV}$  pour  $\text{Co}_2(\text{CrEu})\text{Ga}$ ,  $\text{Co}_2(\text{CrGd})\text{Ga}$ ,  $\text{Co}_2(\text{CrGd})\text{Si}$ . Nous distinguons un gap indirect ( $\Gamma \rightarrow X$ ) de ces alliages avec ces paramètres pour les spins minoritaires et un gap nul pour les spins majoritaires, donc la demi-métallicité est aussi conservé pour ce genre de matériaux. Les valeurs du gap calculé de ces alliages sont reportées dans le tableau IV.4.



**Figure IV.4 :** La nature du Gap ( $\Gamma \rightarrow X$ ) des matériaux parents  $\text{Co}_2\text{CrGa}$  et  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  dans les deux direction spin haut  $\uparrow$  et spin bas  $\downarrow$ .

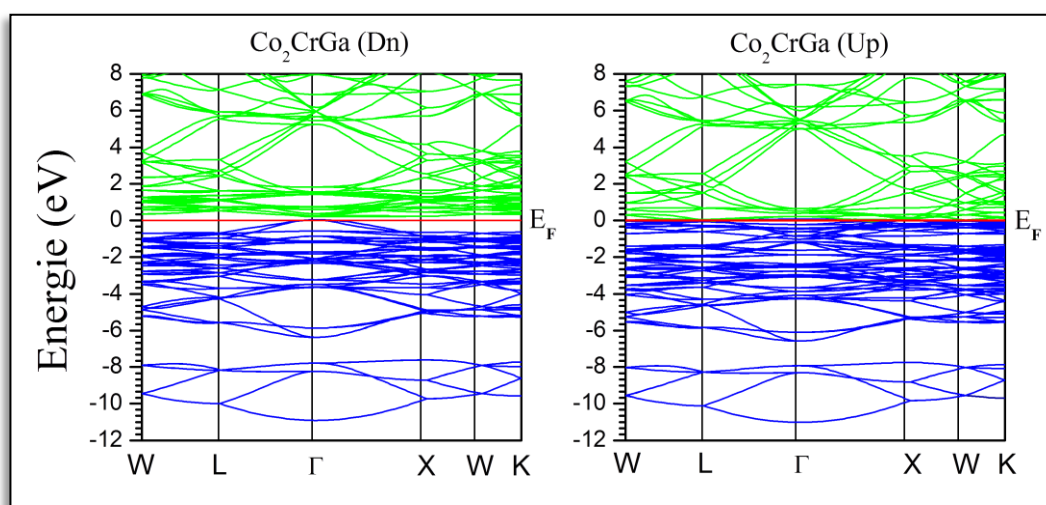


**Figure IV.5** Structure de bandes calculée par la GGA des différentes concentrations dans les deux direction spin haut  $\uparrow$  et spin bas  $\downarrow$ .

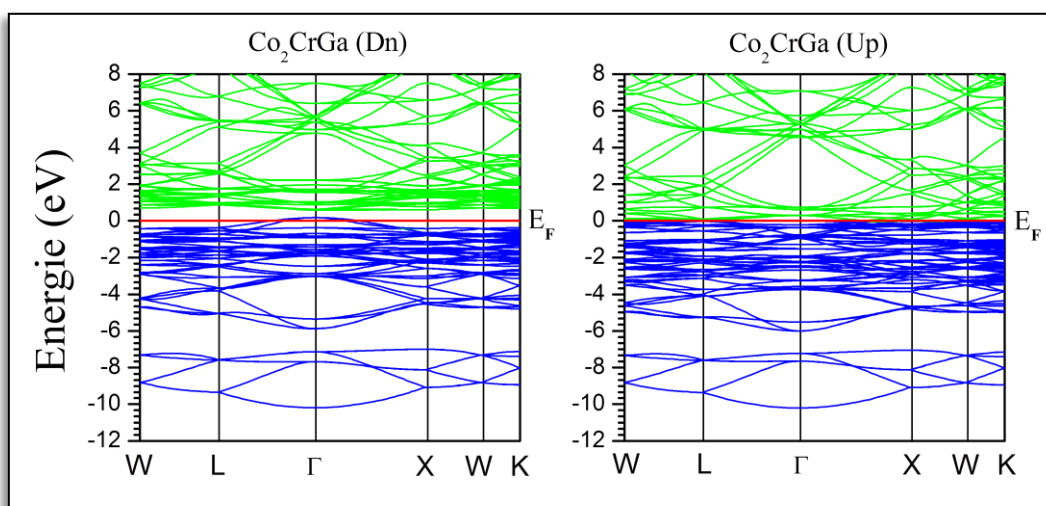


**Figure IV.6** :  $\Delta E$  ( $E_{Bc}-E_{Bf}$ ) des matériaux parents dopé par Eu, Gd, Er en fonction du paramètre Hubbard  $U$  (eV).

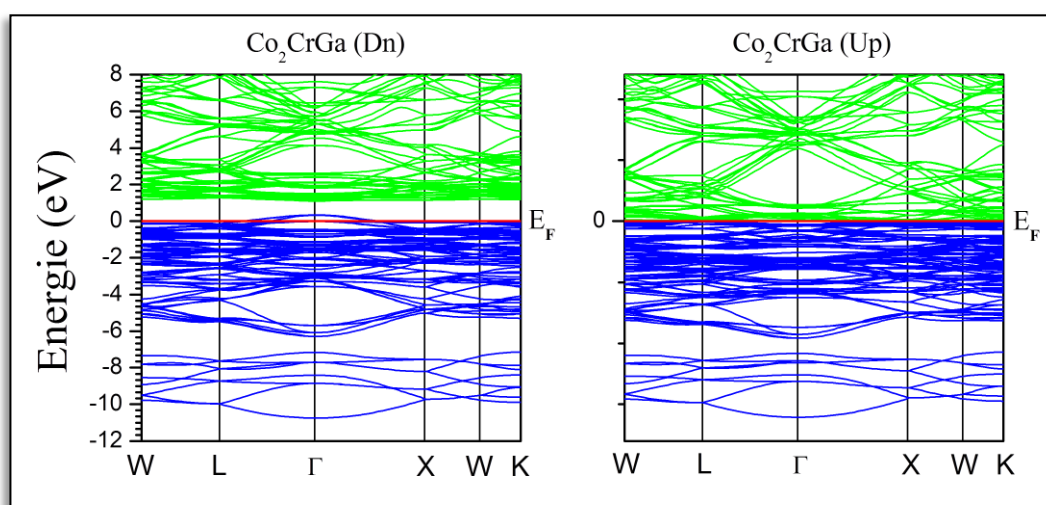
Co<sub>2</sub>CrGa



**Figure IV.7** : Structure de bande calculée par la LSDA.

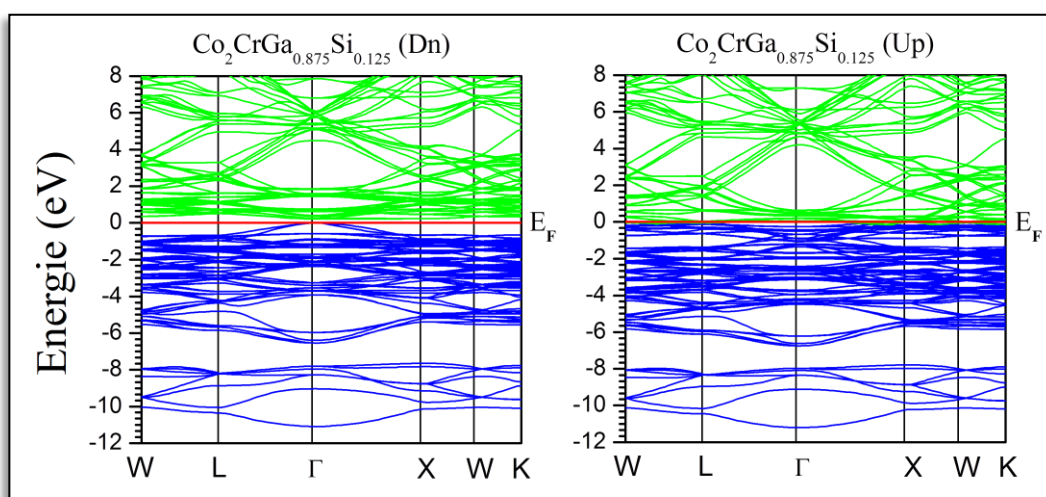


**Figure IV.8** Structure de bande calculée par la GGA.

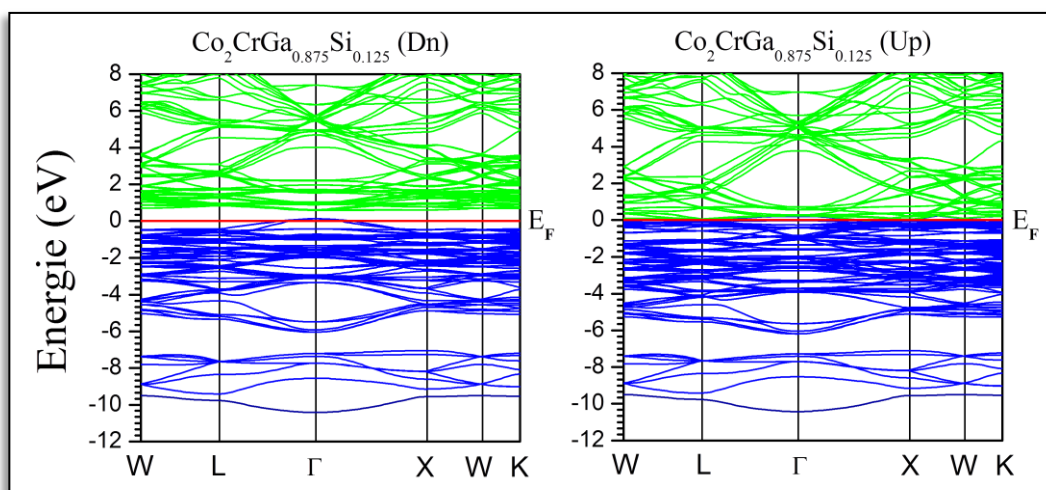


**Figure IV.9** Structure de bande calculée par la GGA+U<sub>d</sub>.

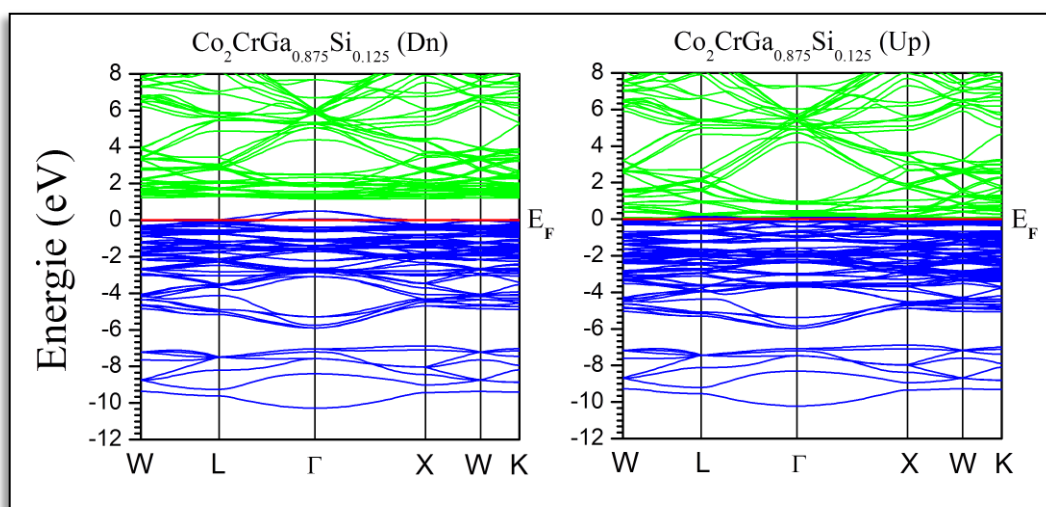
Co<sub>2</sub>CrGa<sub>0.875</sub>Si<sub>0.125</sub>



**Figure IV.10** Structure de bande calculée par la LSDA.



**Figure IV.11** Structure de bande calculée par la GGA.



**Figure IV.12** Structure de bande calculée par la GGA+U<sub>d</sub>.

$\text{Co}_2\text{CrGa}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$

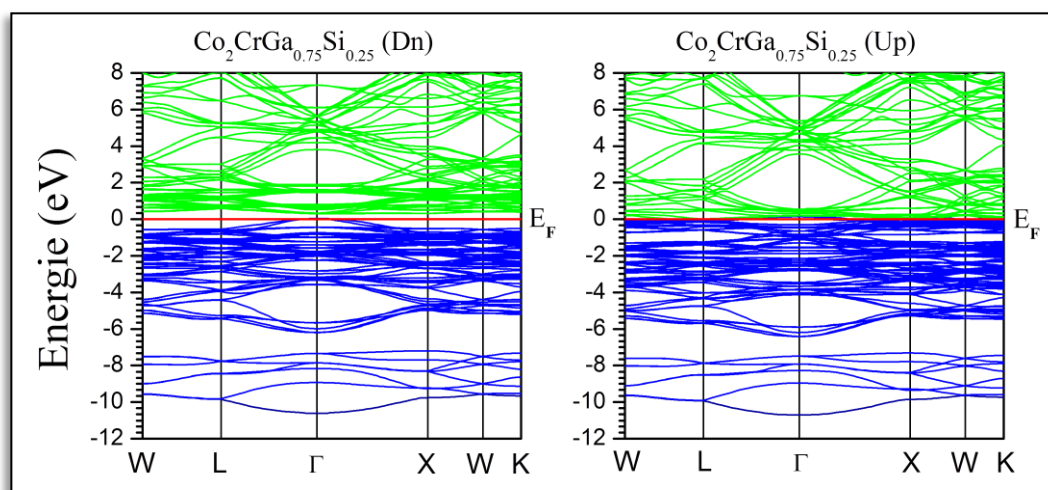


Figure IV.13 Structure de bande calculée par la LSDA.

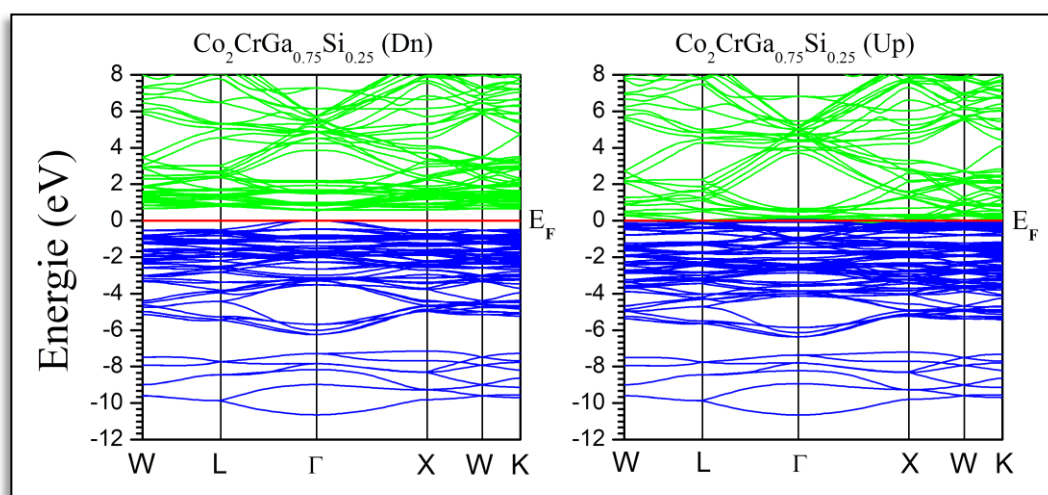


Figure IV.14 Structure de bande calculée par la GGA.

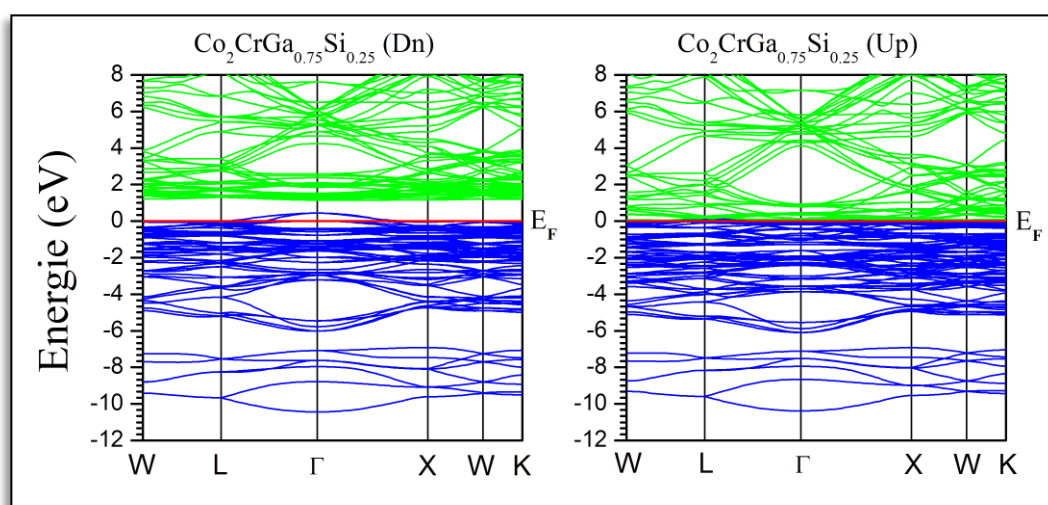
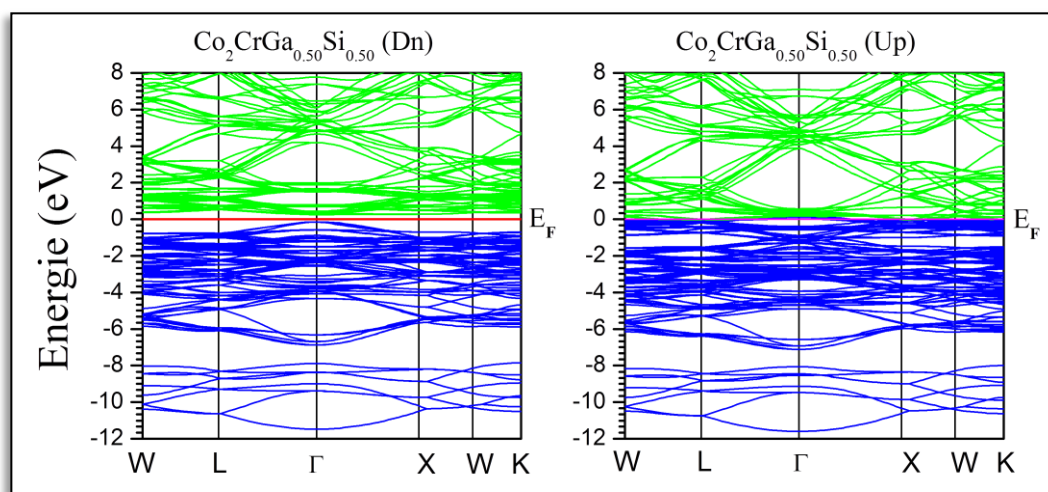
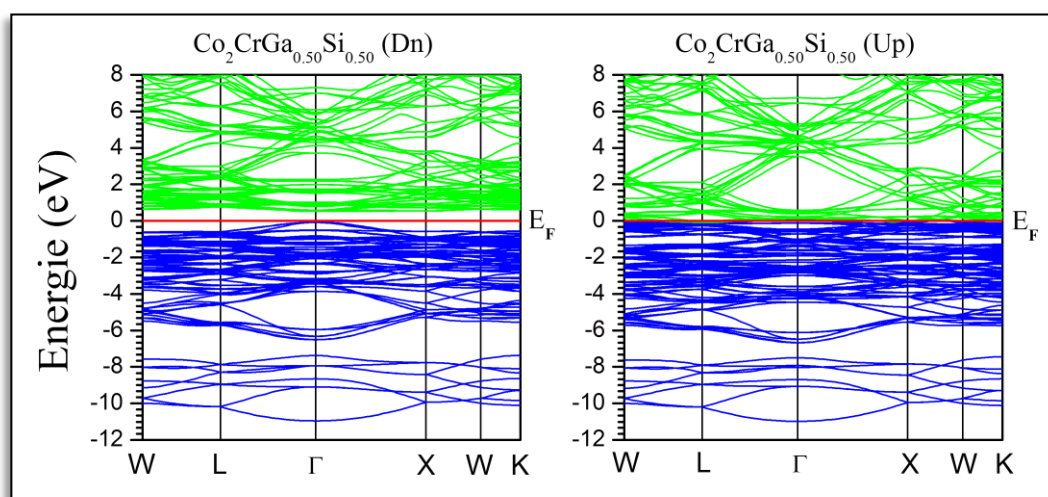


Figure IV.15 Structure de bande calculée par la GGA+ $U_d$ .

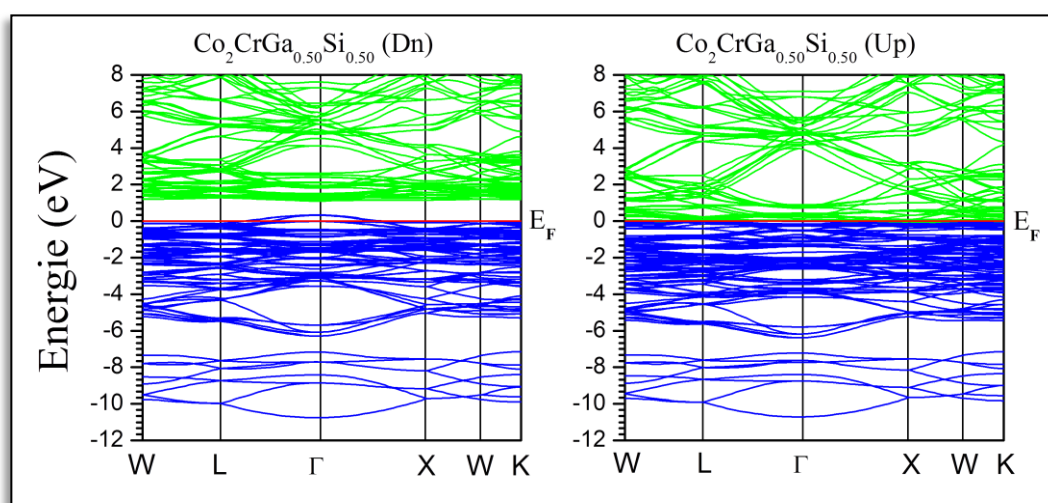
Co<sub>2</sub>CrGa<sub>0.50</sub>Si<sub>0.50</sub>



**Figure IV.16** Structure de bande calculée par la LSDA.



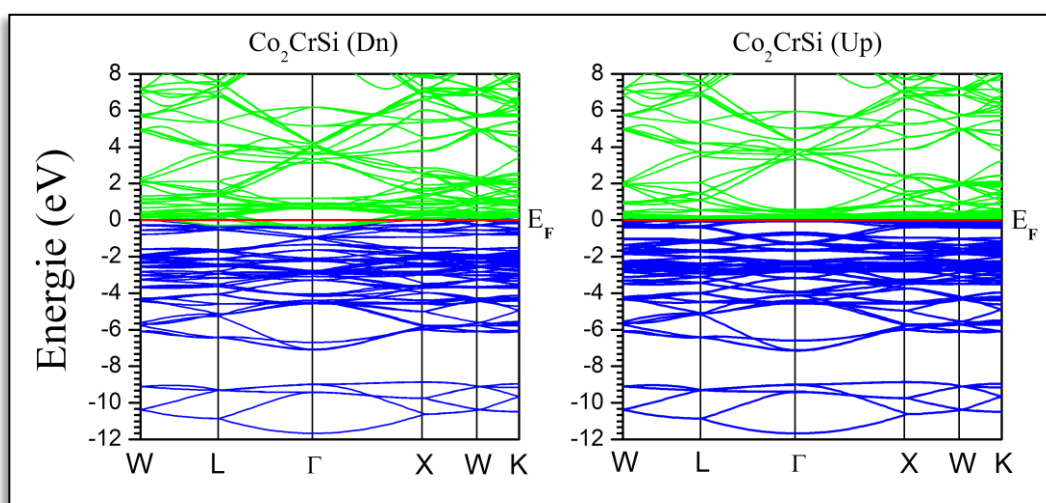
**Figure IV.17** Structure de bande calculée par la GGA.



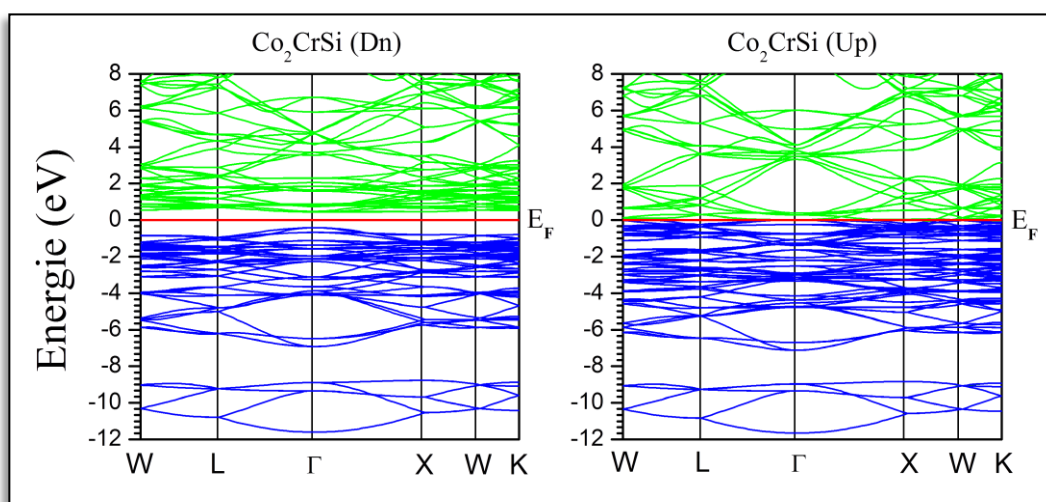
**Figure IV.18** Structure de bande calculée par la GGA+U<sub>d</sub>.



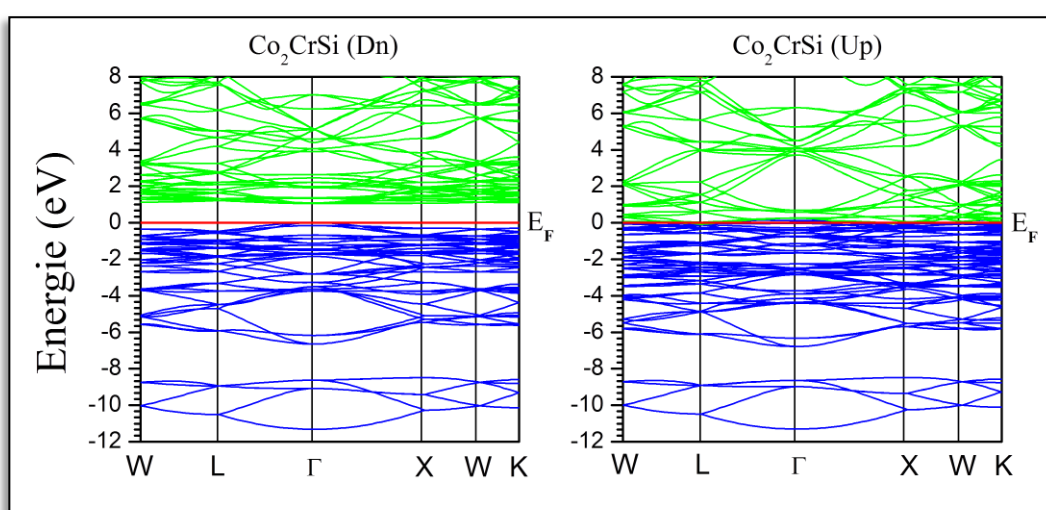
Co<sub>2</sub>CrSi



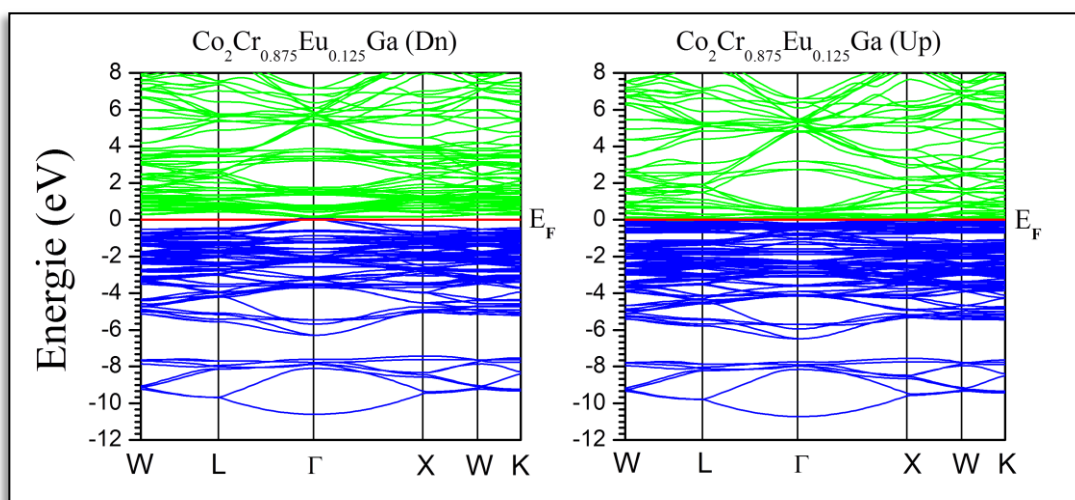
**Figure IV.19** Structure de bande calculée par la LSDA.



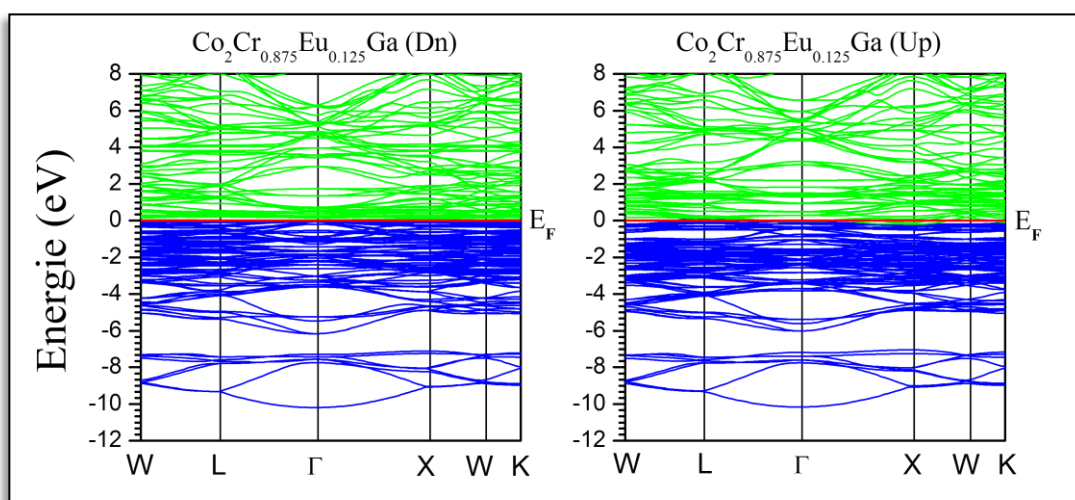
**Figure IV.20** Structure de bande calculée par la GGA.



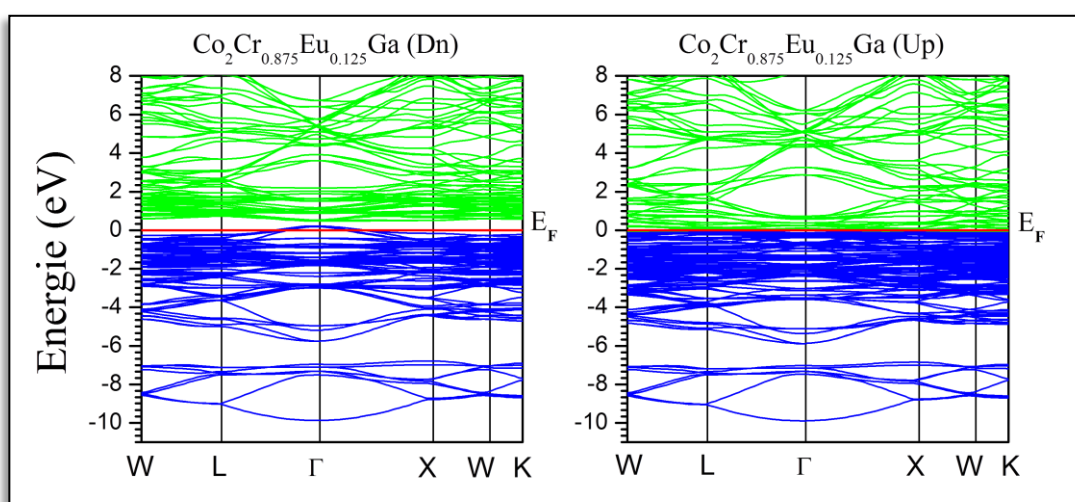
**Figure IV.21** Structure de bande calculée par la GGA+U<sub>d</sub>.



**Figure IV.22** Structure de bande calculée par la LSDA.

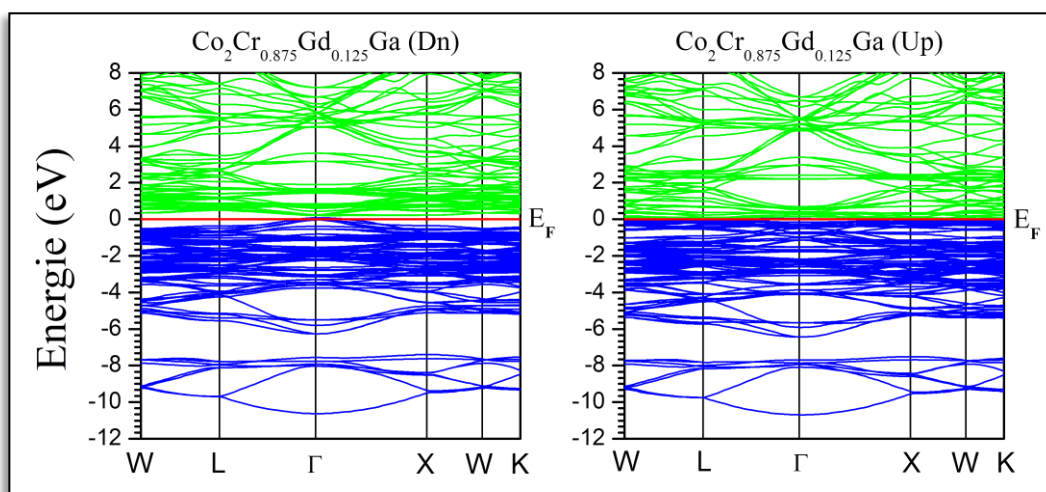


**Figure IV.23** Structure de bande calculée par la GGA.

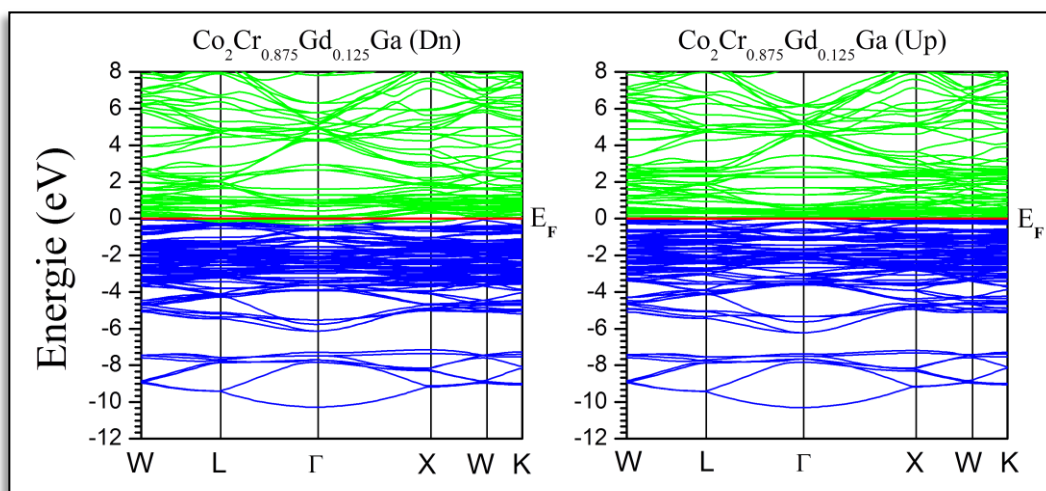


**Figure IV.24** Structure de bande calculée par la GGA+ $U_f$ .

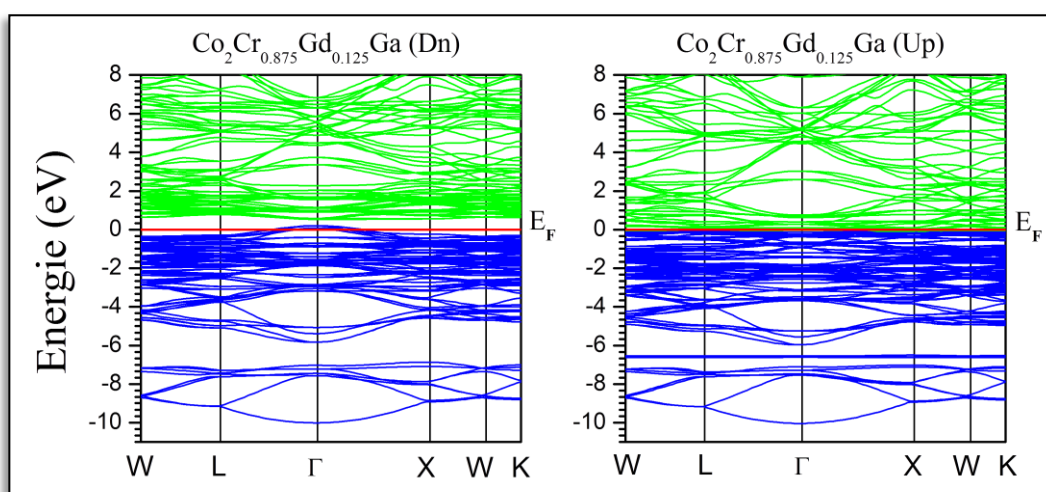
Co<sub>2</sub>Cr<sub>0.875</sub>Gd<sub>0.125</sub>Ga



**Figure IV.25** Structure de bande calculée par la LSDA.

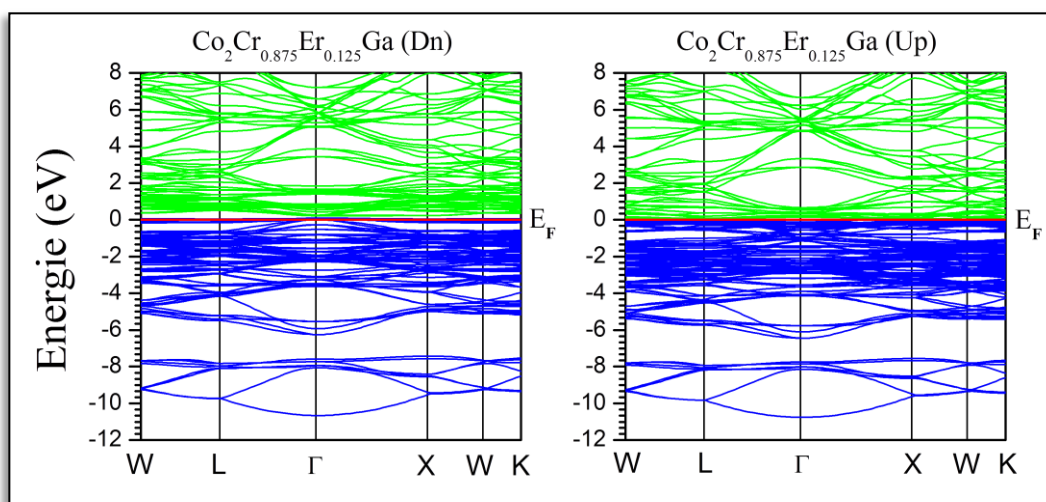


**Figure IV.26** Structure de bande calculée par la GGA.

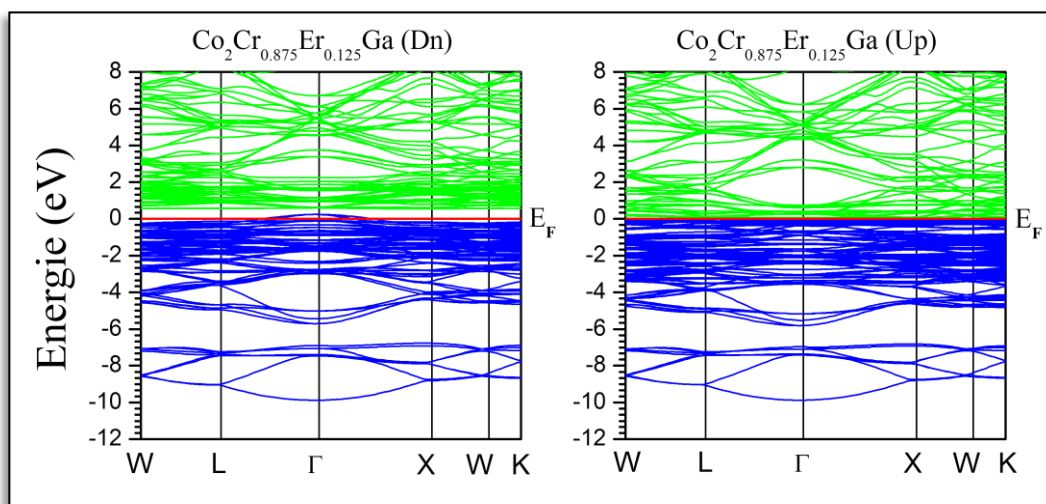


**Figure IV.27** Structure de bande calculée par la GGA+U<sub>f</sub>.

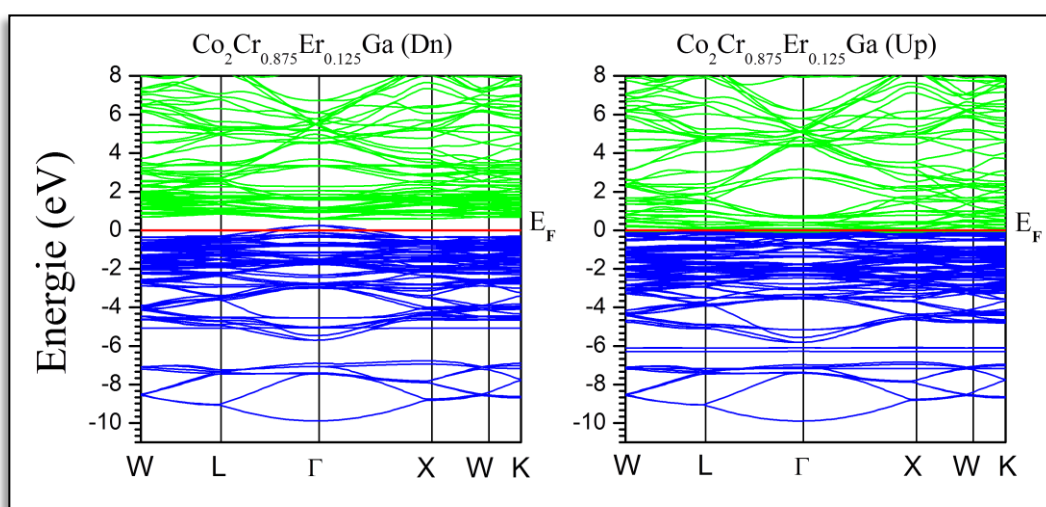
$\text{Co}_2\text{Cr}_{0.875}\text{Er}_{0.125}\text{Ga}$



**Figure IV.28** Structure de bande calculée par la LSDA.

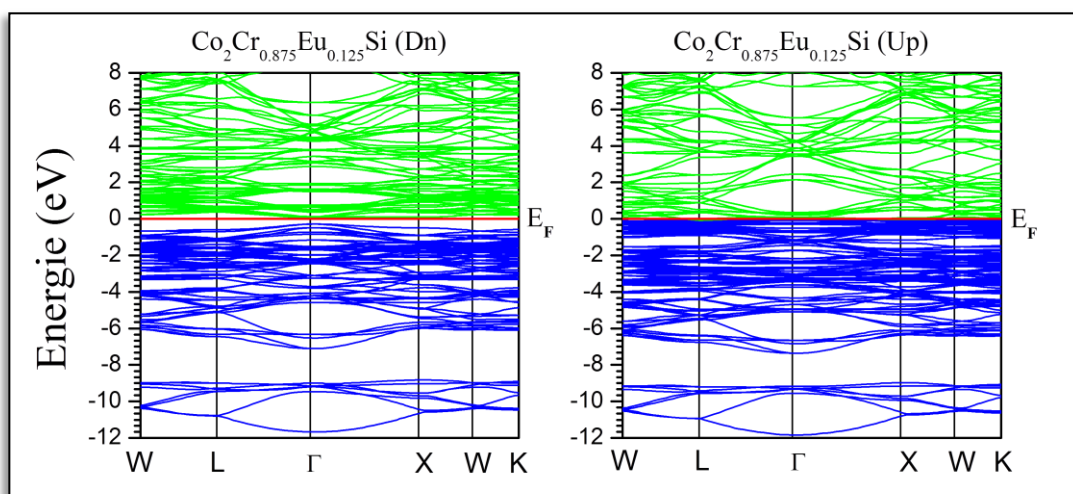


**Figure IV.29** Structure de bande calculée par la GGA.

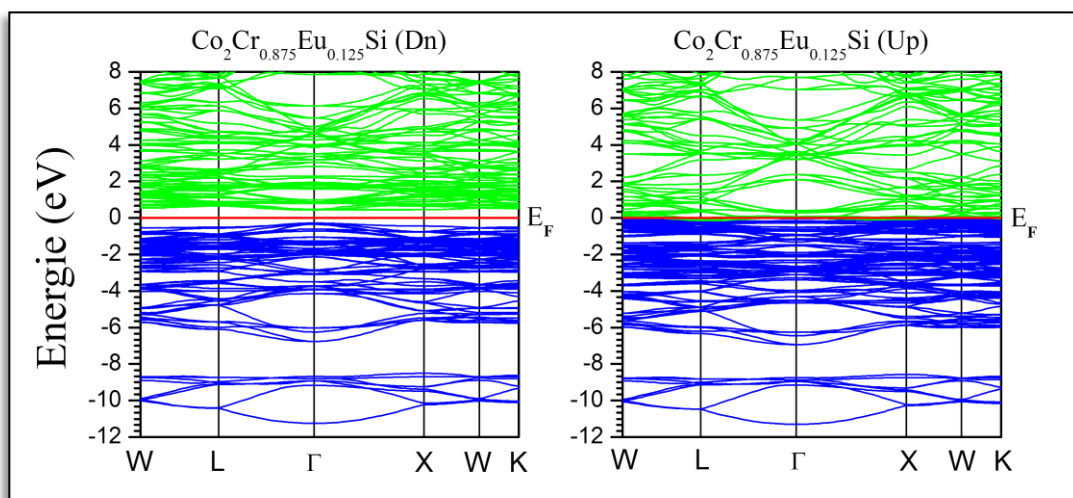


**Figure IV.30** Structure de bande calculée par la GGA+ $U_f$ .

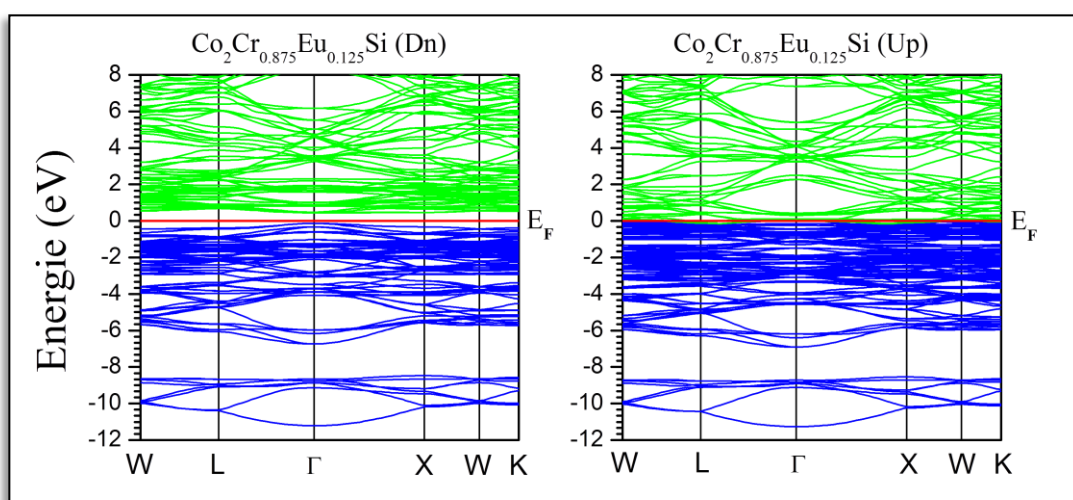
Co<sub>2</sub>Cr<sub>0.875</sub>Eu<sub>0.125</sub>Si



**Figure IV.31** Structure de bande calculée par la LSDA.

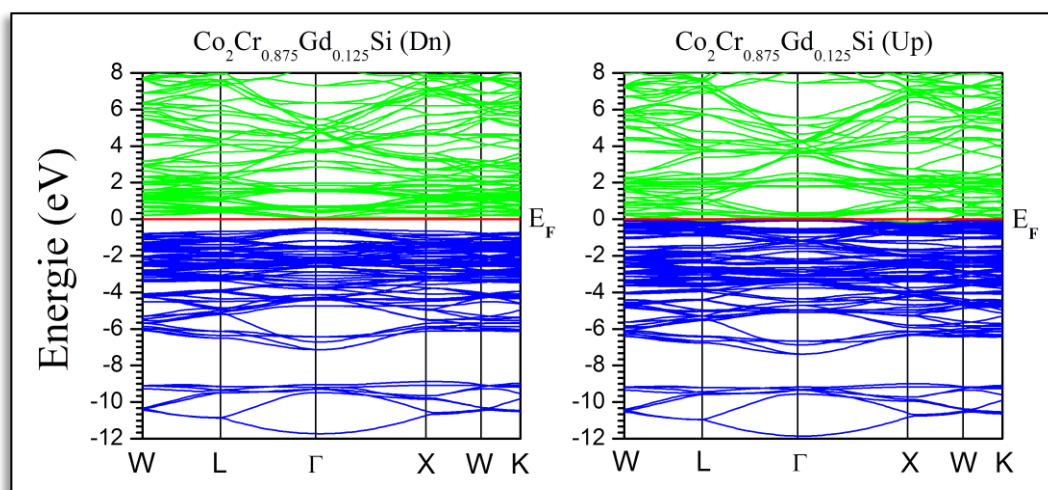


**Figure IV.32** Structure de bande calculée par la GGA.

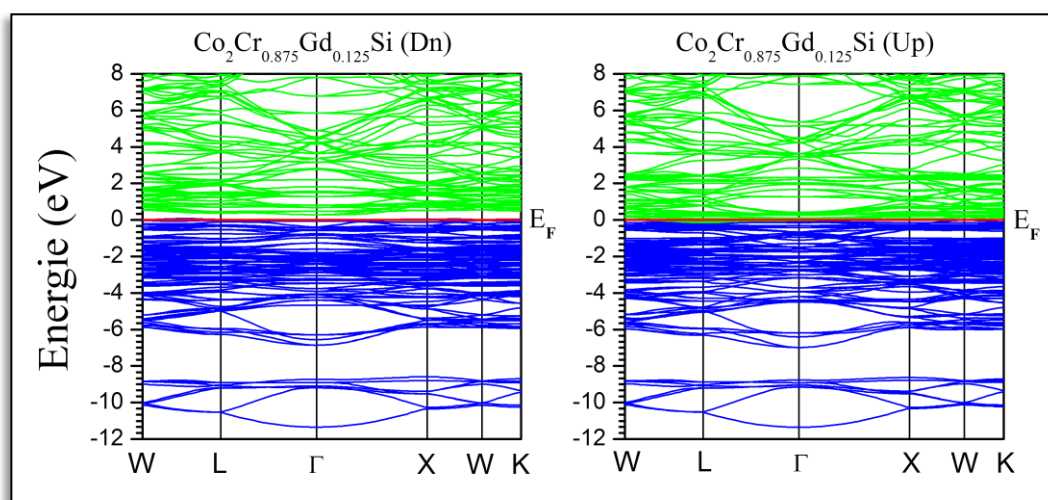


**Figure IV.33** Structure de bande calculée par la GGA+U<sub>f</sub>.

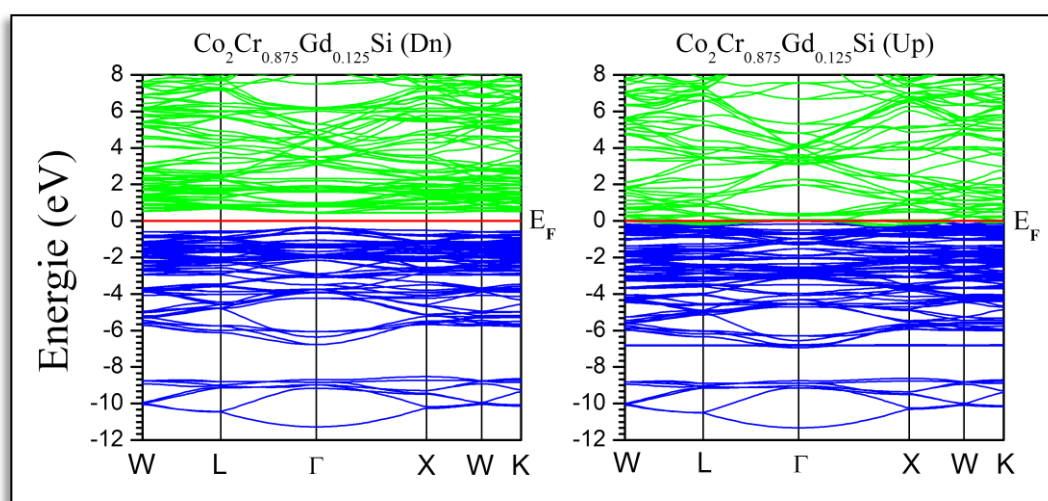
Co<sub>2</sub>Cr<sub>0.875</sub>Gd<sub>0.125</sub>Si



**Figure IV.34** Structure de bande calculée par la LSDA.

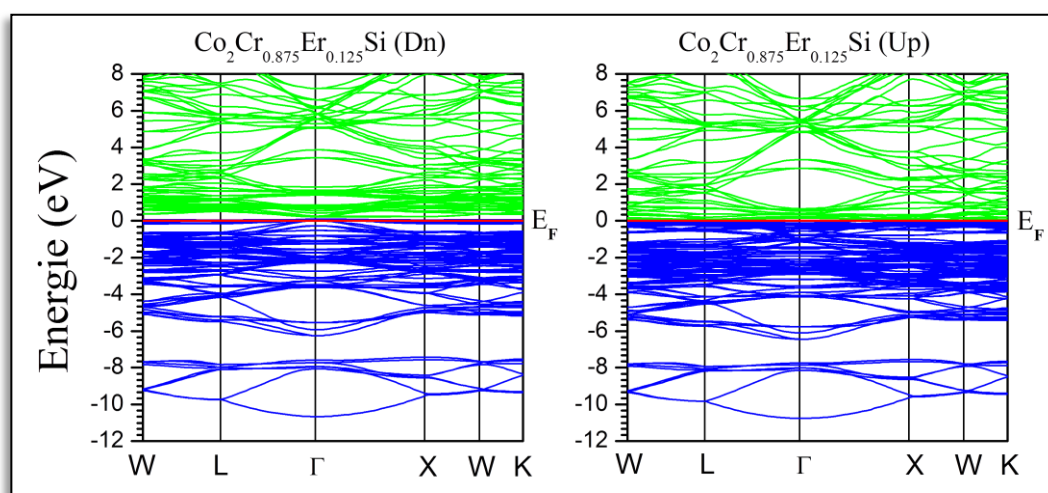


**Figure IV.35** Structure de bande calculée par la GGA.

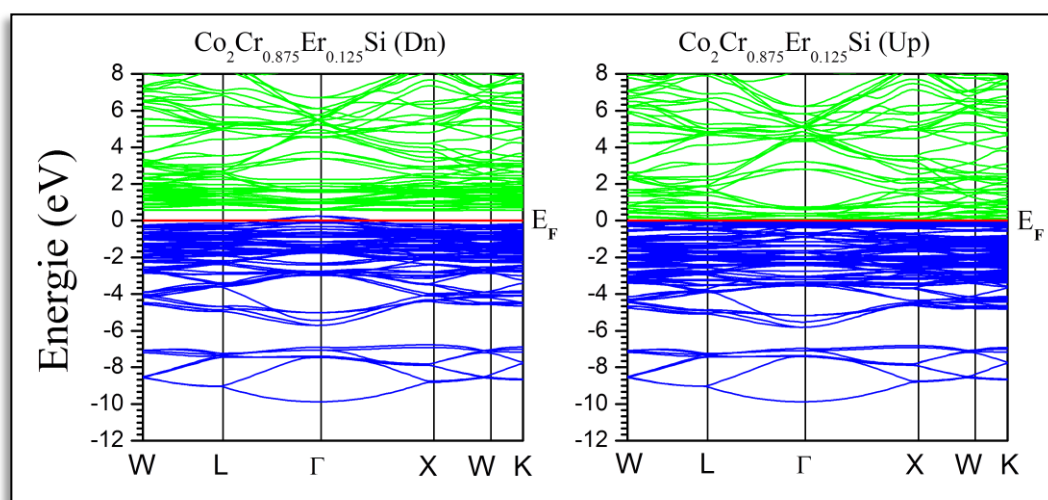


**Figure IV.36** Structure de bande calculée par la GGA+U<sub>f</sub>.

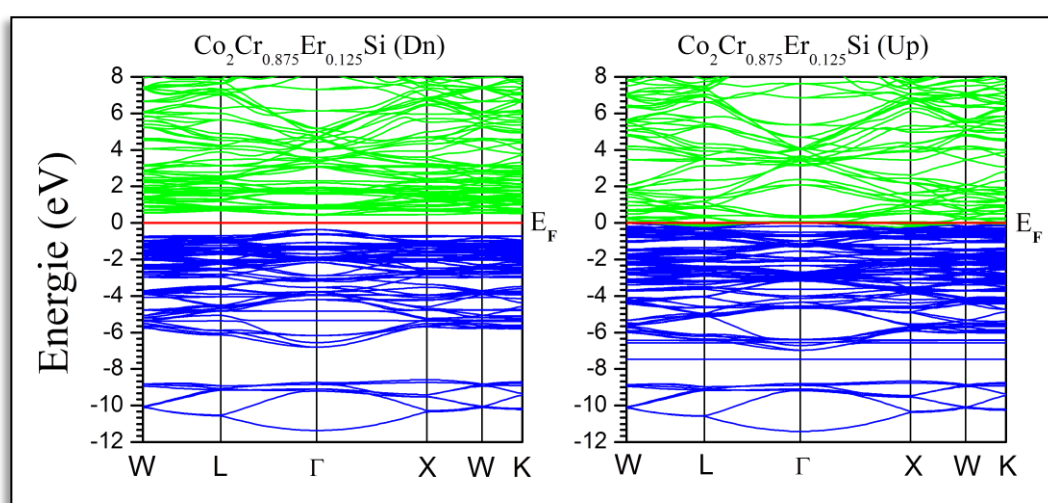
$\text{Co}_2\text{Cr}_{0.875}\text{Er}_{0.125}\text{Si}$



**Figure IV.37** Structure de bande calculée par la LSDA.



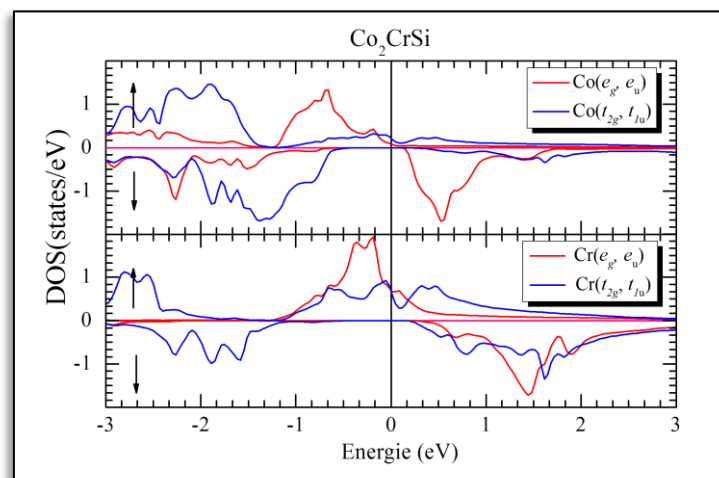
**Figure IV.38** Structure de bande calculée par la GGA.



**Figure IV.39** Structure de bande calculée par la GGA+ $U_f$ .

### IV.3.2 Densité d'état (DOS):

Pour interpréter les caractères des structures de bandes de nos matériaux, nous avons calculé la densité d'état totale et partielle (DOS). L'origine du gap dans ces alliages est due essentiellement aux électrons liants  $t_{2g}$  ( $e_g$ ) et anti-liants  $t_{1u}$  ( $e_{1u}$ ) que nous pouvons distinguer autour du niveau de Fermi où l'hybridation entre les atomes de Cobalt n'est pas aussi forte, ainsi que le gap est petit, par comparaison avec le gap créé par les électrons de Chrome. En plus le couplage Co-Cr se fait essentiellement par les électrons liants  $t_{2g}$  ( $e_g$ ) en apparaissant dans le comportement électronique de ces substances.

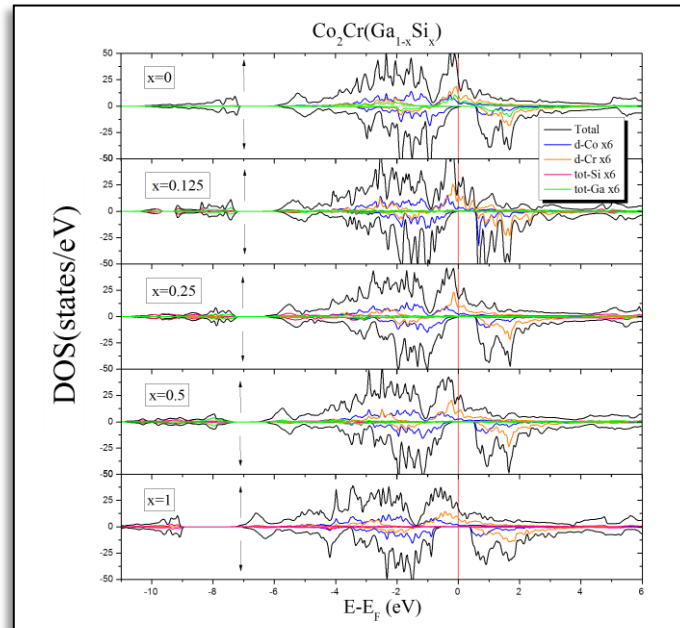


**Figure IV.40** Illustration des électrons liants  $t_{2g}$  ( $e_g$ ) et anti-liants  $t_{1u}$  ( $e_{1u}$ ) des états  $d$  de l'alliage  $\text{Co}_2\text{CrSi}$ .

Pour les alliages  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0, 0.125, 0.25, 0.5, 1$ ) leurs bandes de valence se compose de deux régions bien distinctes, la première entre  $-11.5$  eV et  $-7$  eV provient des électrons dominants  $3s, 4s$  des Anions Si, Ga respectivement avec une petite contribution des états  $3p$  des Cations Cr, Co. La deuxième région entre  $-6,7$  eV jusqu'au le niveau de Fermi, dominé par les états  $3d$  hybridés avec les états  $3p$  des métaux de transition Cobalt et Chrome, plus une petite contribution des états  $4s$  de ces derniers. Au-delà de niveau de Fermi nous distinguons les bandes de conduction avec une dominance intense des états  $3d$  jusqu'à l'échelle énergétique  $\sim 3$  eV que pour les spins minoritaires  $\downarrow$ , sachant que ces bandes de conduction ont eu l'existence par la contribution des états  $3s, 4s, 3p$  et  $3d$  des éléments constituants ces substances. Nous remarquons que la LSDA sous-estime le gap et GGA+U le surestime qui influence les



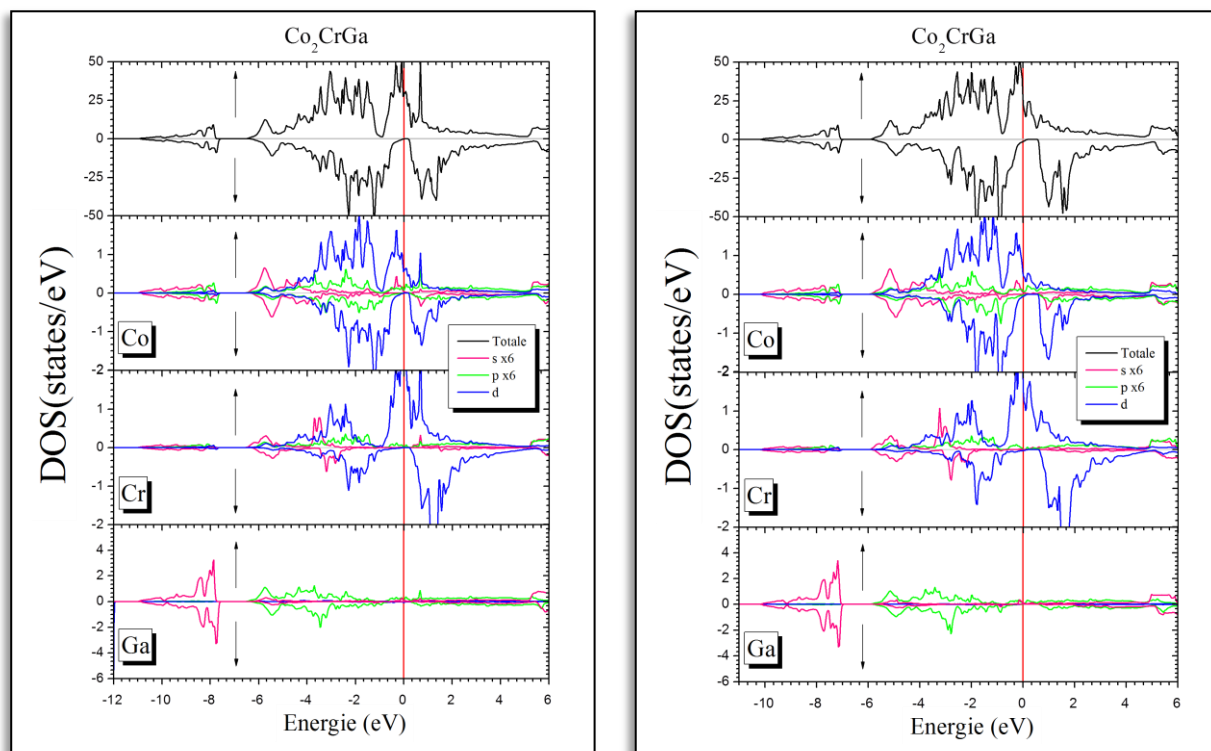
états  $3d$ , en élargissant la bande interdite. L'approximation GGA donne des bons résultats en comparaison avec les autres calculs et l'expérimental [142, 145, 159].



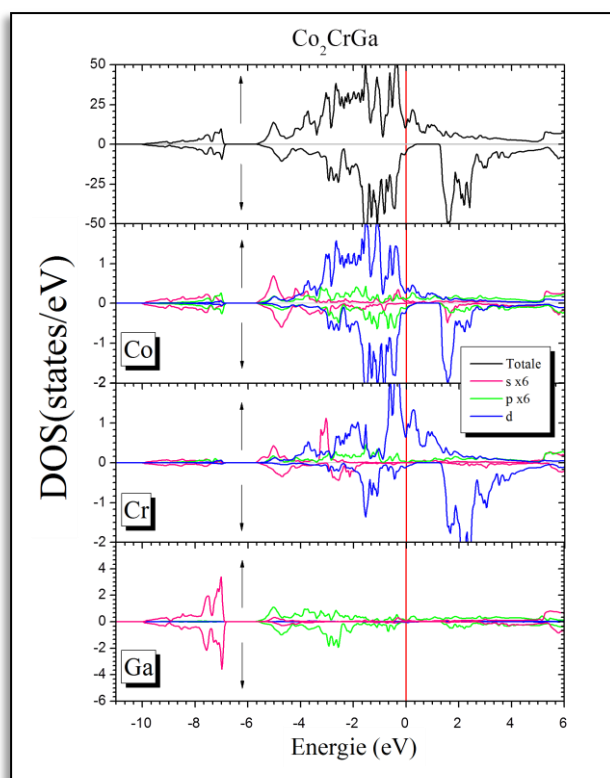
**Figure IV.41** Illustration de la densité d'états en fonction de la concentration des alliages  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0, 0.125, 0.25, 0.5, 1$ ).

Pour les alliages  $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Tr}_x\text{Z}$  ( $\text{Tr} = \text{Eu, Gd, Er}$ ), ( $\text{Z} = \text{Ga, Si}$ ) aussi leurs bandes de valence se divise en deux régions, une entre  $-11.8$  eV et  $-7$  eV dominée par les états  $3s$  et  $4s$  des Anions Si, Ga respectivement avec une petite contribution des états  $3p$  des Cations Cr, Co. La deuxième région entre  $-6,8$  eV jusqu'au le niveau de Fermi dominée par les états  $3d$  hybridés avec les états  $4f, 5d$  de Lanthanides et  $3p, 4s$  des métaux de transition Cobalt et Crome respectivement. Au-delà de niveau de Fermi les états dominants  $3d, 5d$  forment la bande de conduction en hybridation avec les états  $3s, 4s, 3p$  et  $4f$  des éléments constituant ces matériaux. Nous remarquons aussi que les approximations LSDA et GGA ne traitent pas bien les états  $4f$  qui sont délocalisés au voisinage de niveau de Fermi, donc la GGA+U corrige bien le gap en repoussant les états  $4f$  occupés dans la bande de valence et les états  $4f$  inoccupées vers la bande de conduction pour les deux directions de spins, qui vont faire aussi une forte hybridation  $3d-4f$  en générant un moment magnétique important dans cette classe des matériaux. Parfois la forte densité des états  $4f$  autour de niveau de Fermi cause une inhomogénéité pour les états de valence, cet effet est remarqué pour les matériaux dopé par Eu, même si on augmente la valeur du paramètre Hubbard [164].

**Co<sub>2</sub>CrGa**



**Figure IV.42** DOS calculée par la LSDA **Figure IV.43** DOS calculée par la GGA



**Figure IV.44** DOS calculée par la GGA+U<sub>d</sub>

Co<sub>2</sub>CrGa<sub>0.875</sub>Si<sub>0.125</sub>

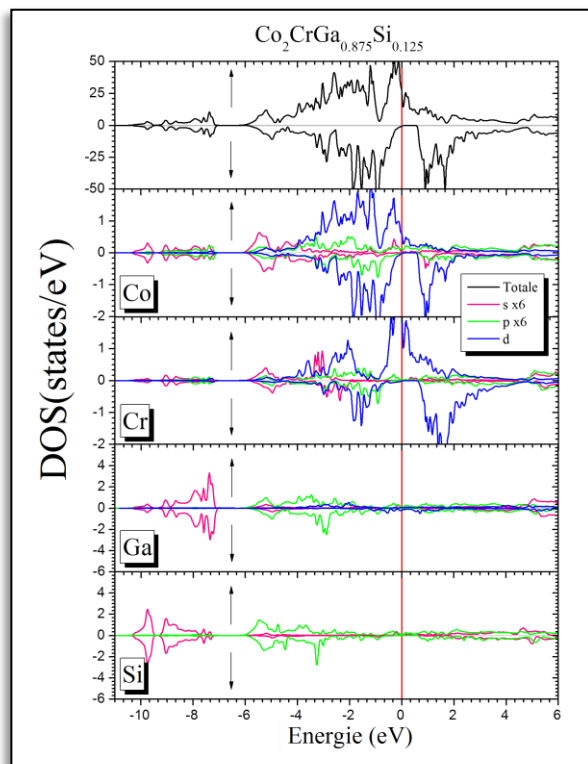
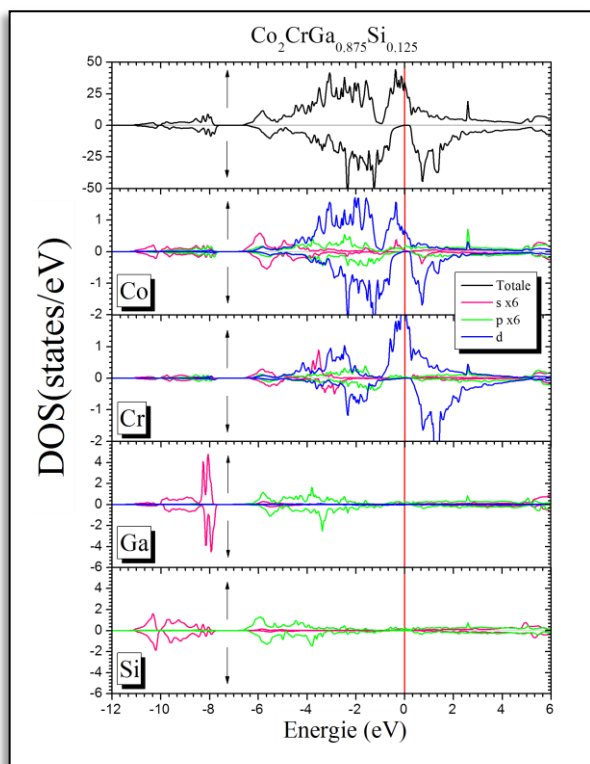


Figure IV.45 DOS calculée par la LSDA

Figure IV.46 DOS calculée par la GGA

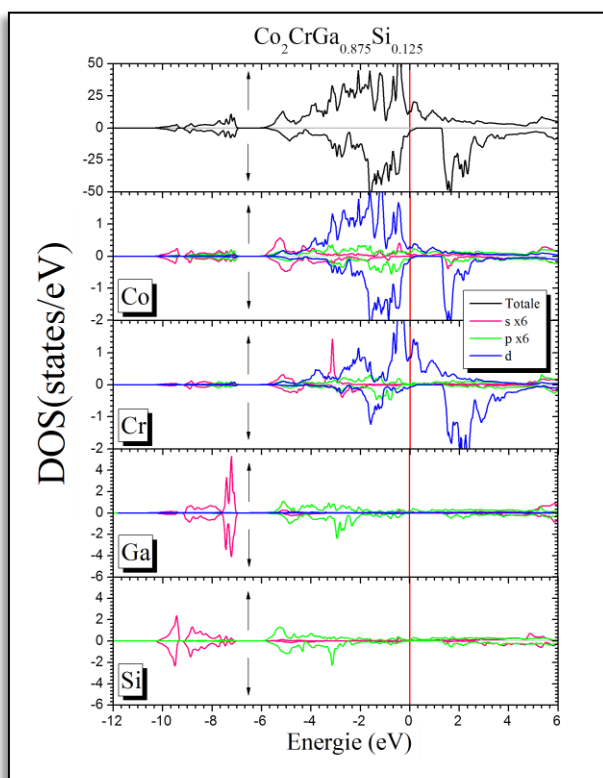


Figure IV.47 DOS calculée par la GGA+U<sub>d</sub>

$\text{Co}_2\text{CrGa}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$

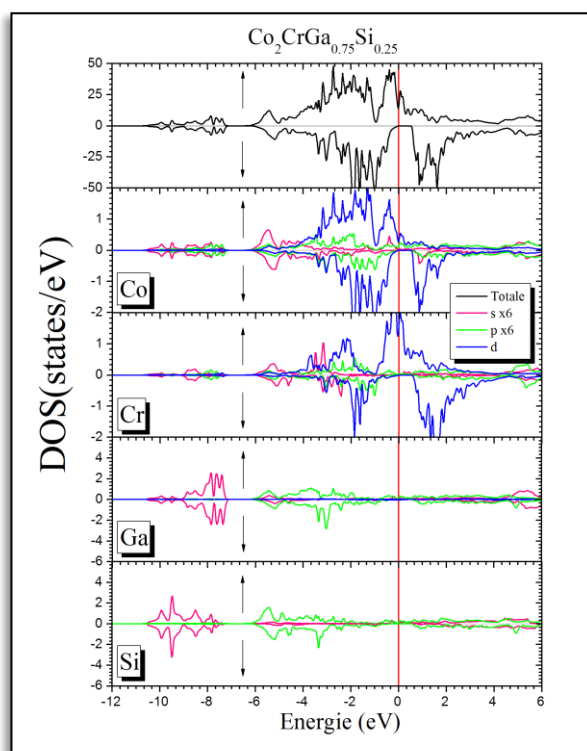
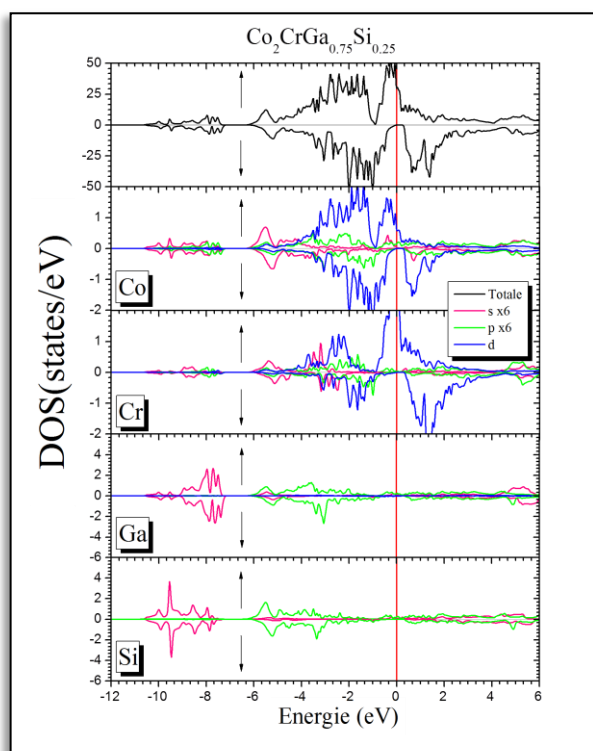


Figure IV.48 DOS calculée par la LSDA

Figure IV.49 DOS calculée par la GGA

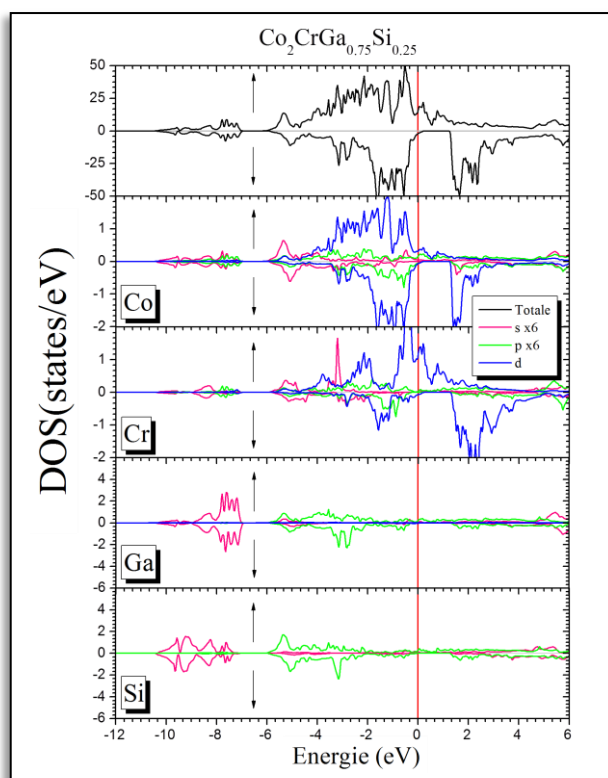


Figure IV.50 DOS calculée par la GGA+ $U_d$

$\text{Co}_2\text{CrGa}_{0.50}\text{Si}_{0.50}$

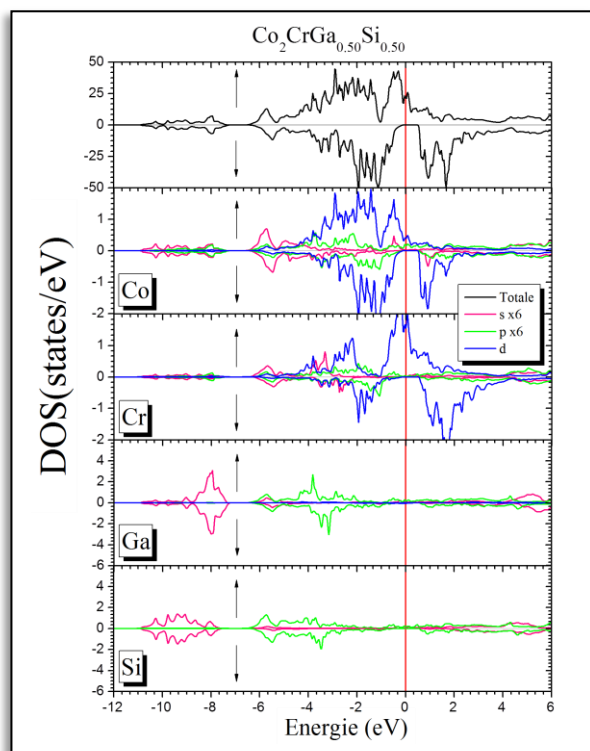
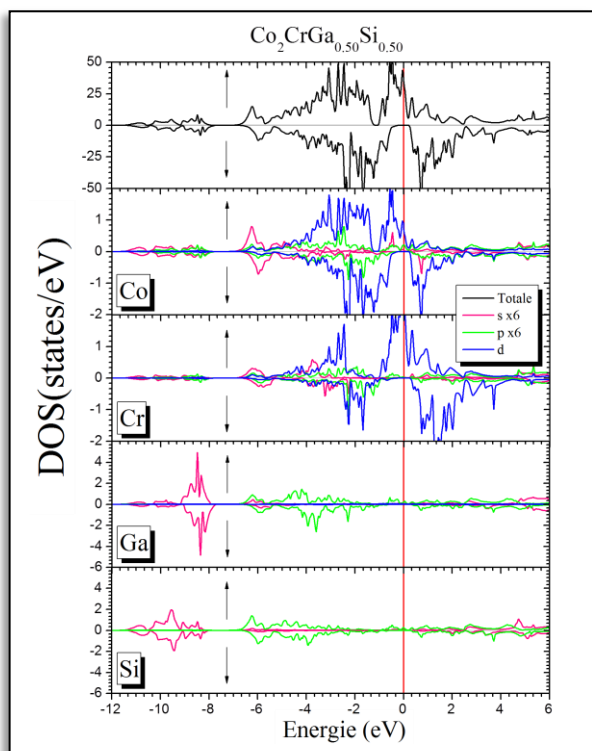


Figure IV.51 DOS calculée par la LSDA

Figure IV.52 DOS calculée par la GGA

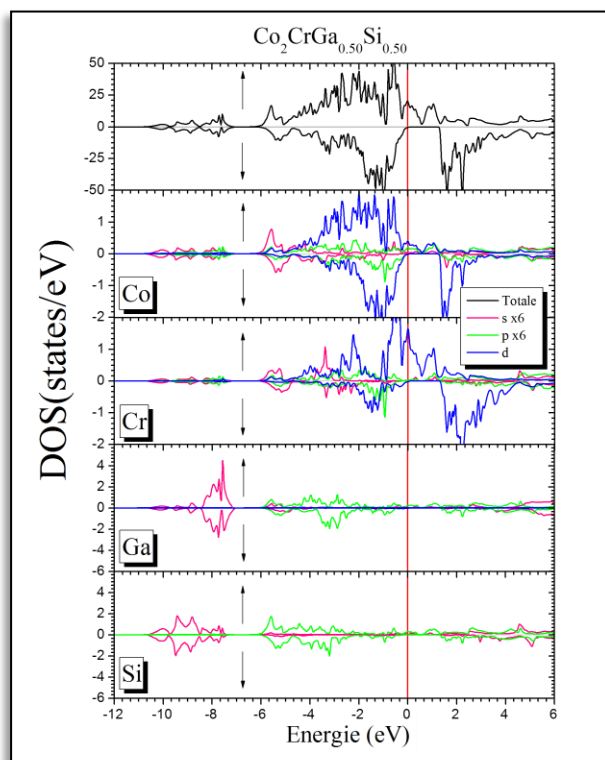


Figure IV.53 DOS calculée par la GGA+ $U_d$

Co<sub>2</sub>CrSi

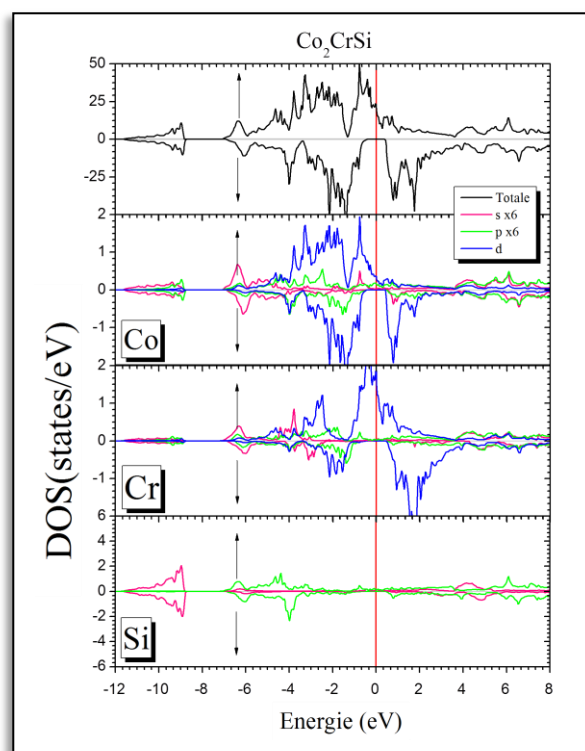
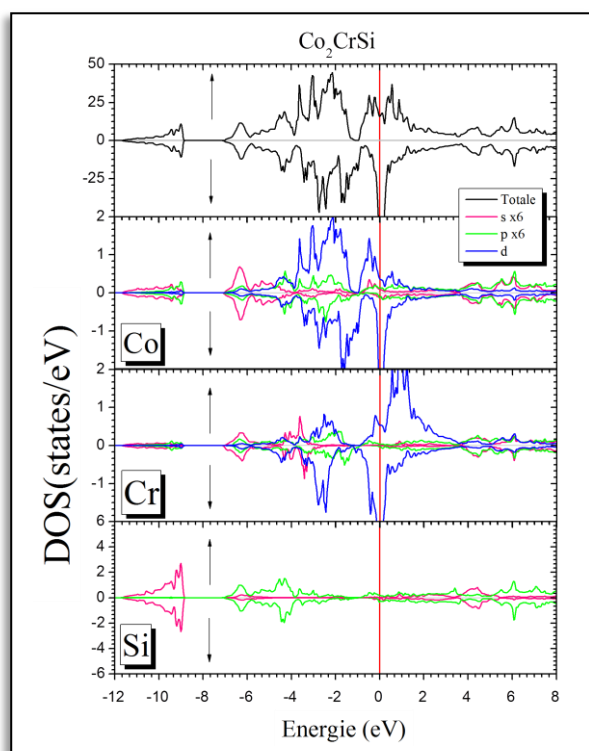


Figure IV.54 DOS calculée par la LSDA

Figure IV.55 DOS calculée par la GGA

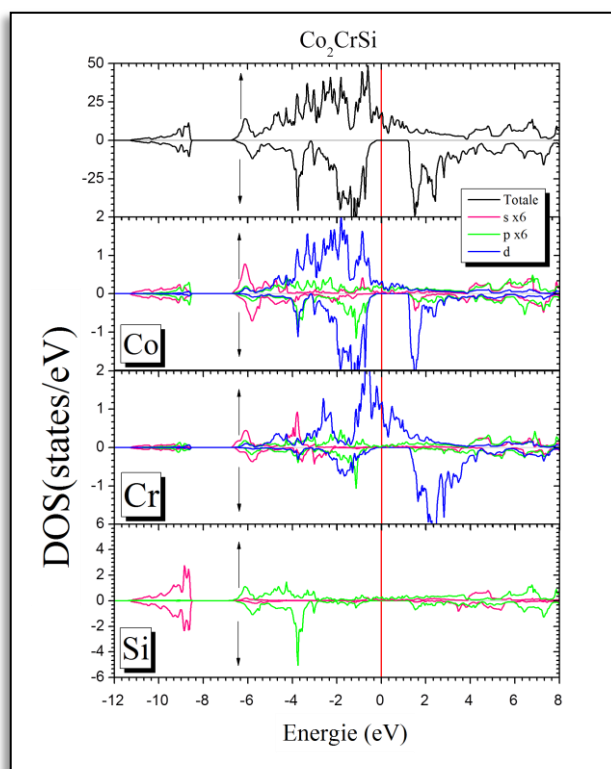


Figure IV.56 DOS calculée par la GGA+U<sub>d</sub>

$\text{Co}_2\text{Cr}_{0.875}\text{Eu}_{0.125}\text{Ga}$

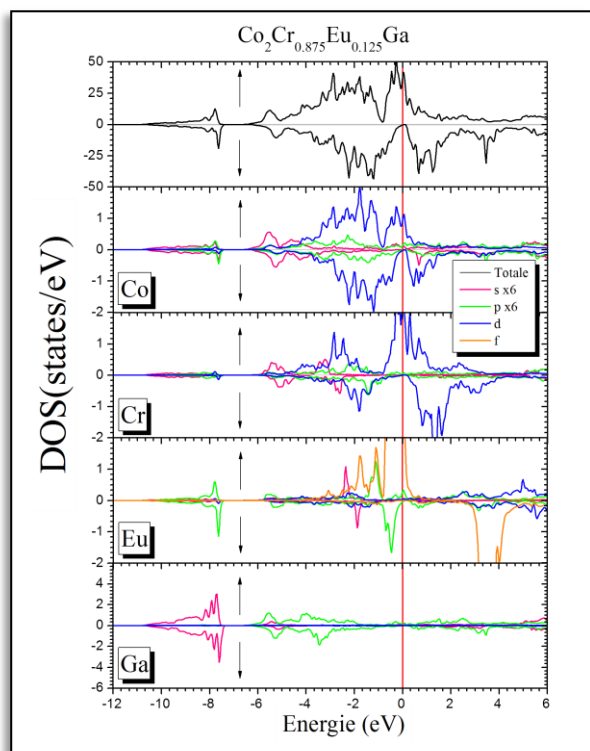


Figure IV.57 DOS calculée par la LSDA

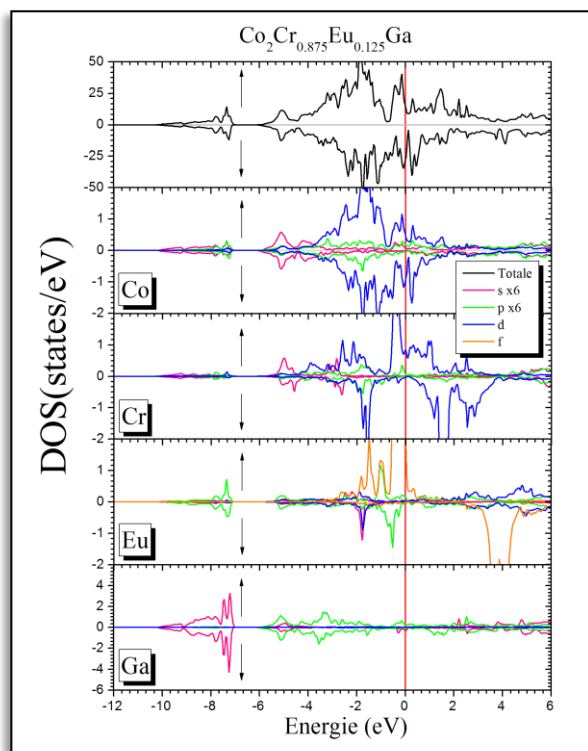


Figure IV.58 DOS calculée par la GGA

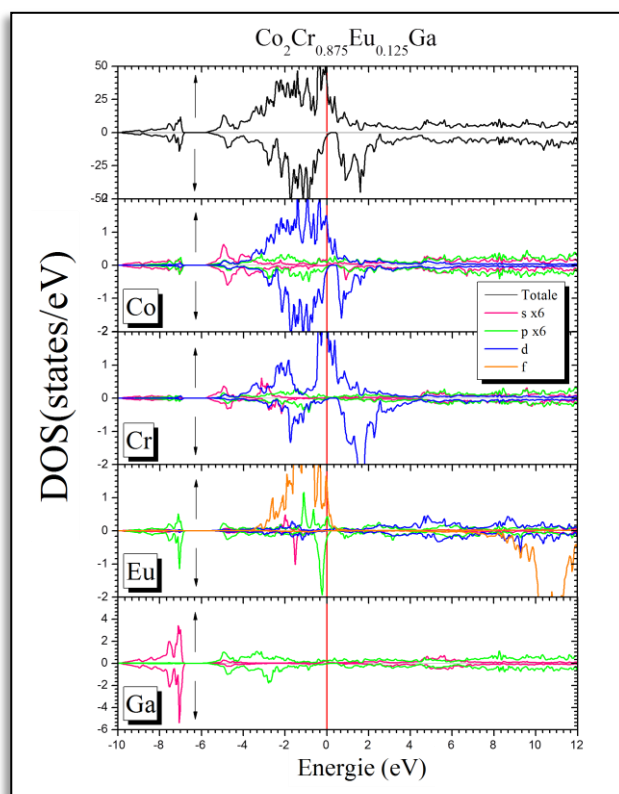


Figure IV.59 DOS calculée par la GGA+ $U_f$

Co<sub>2</sub>Cr<sub>0.875</sub>Gd<sub>0.125</sub>Ga

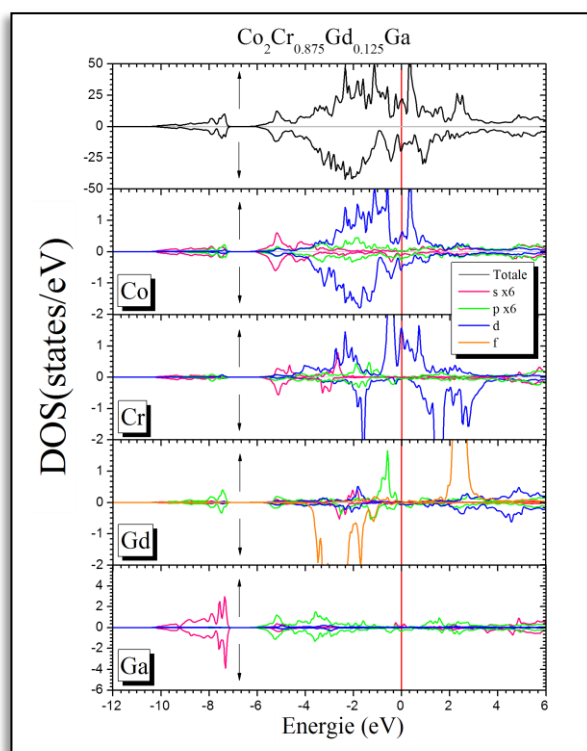
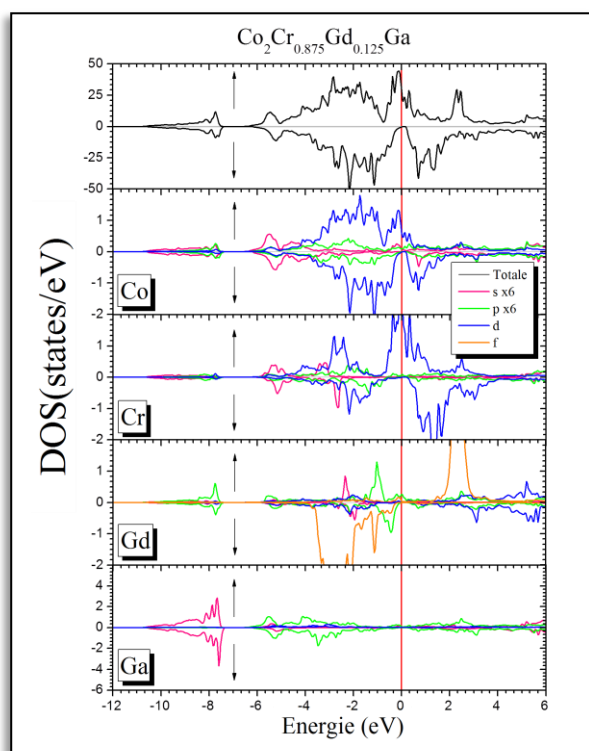


Figure IV.60 DOS calculée par la LSDA

Figure IV.61 DOS calculée par la GGA

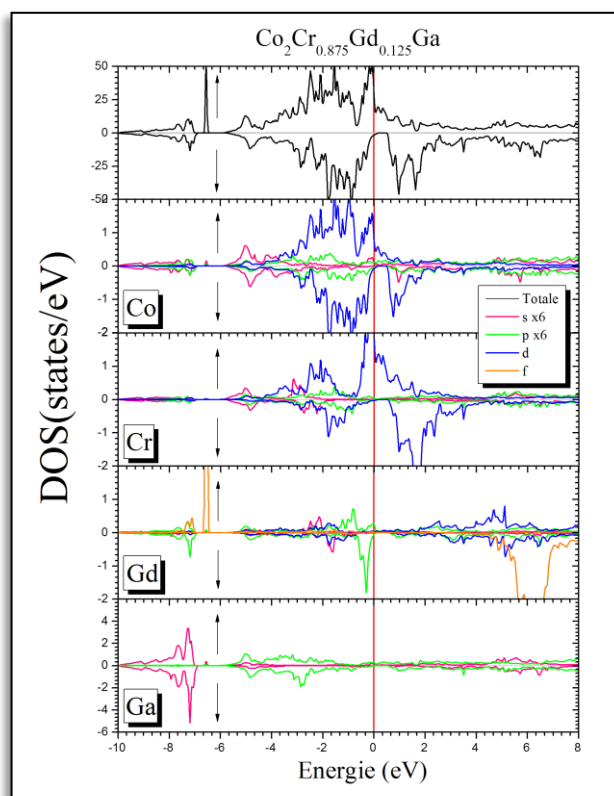


Figure IV.62 DOS calculée par la GGA+U<sub>f</sub>



Co<sub>2</sub>Cr<sub>0.875</sub>Er<sub>0.125</sub>Ga

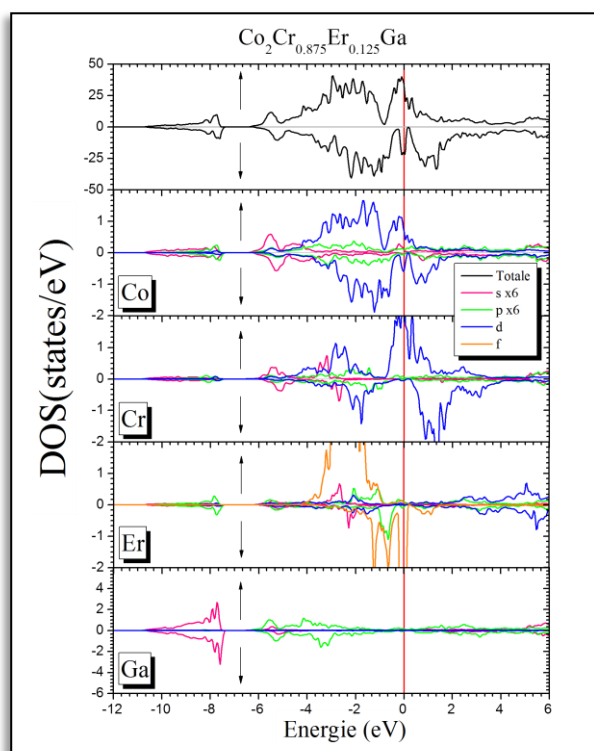


Figure IV.63 DOS calculée par la LSDA

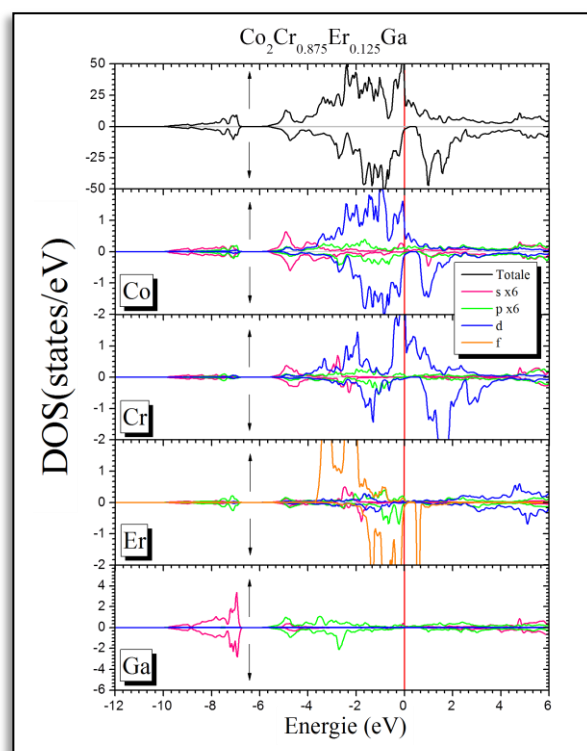


Figure IV.64 DOS calculée par la GGA

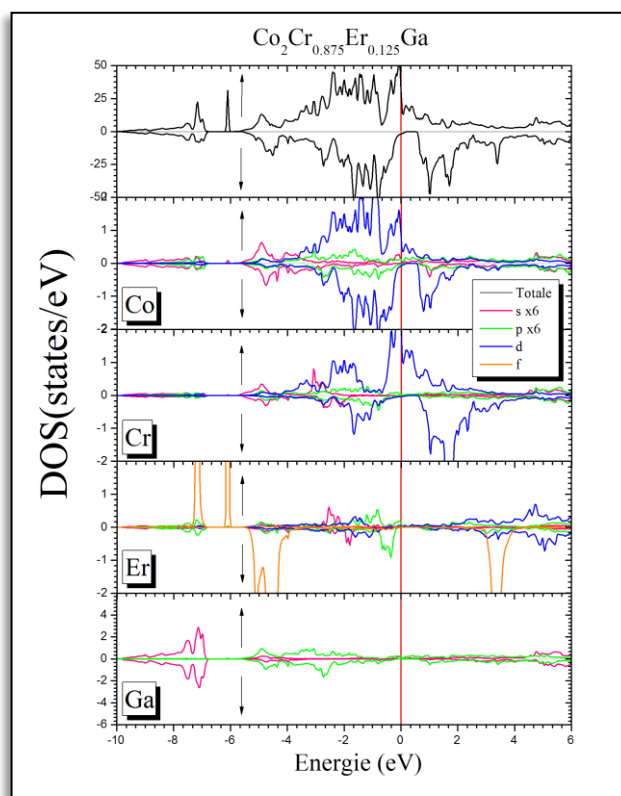


Figure IV.65 DOS calculée par la GGA+U<sub>f</sub>

$\text{Co}_2\text{Cr}_{0.875}\text{Eu}_{0.125}\text{Si}$

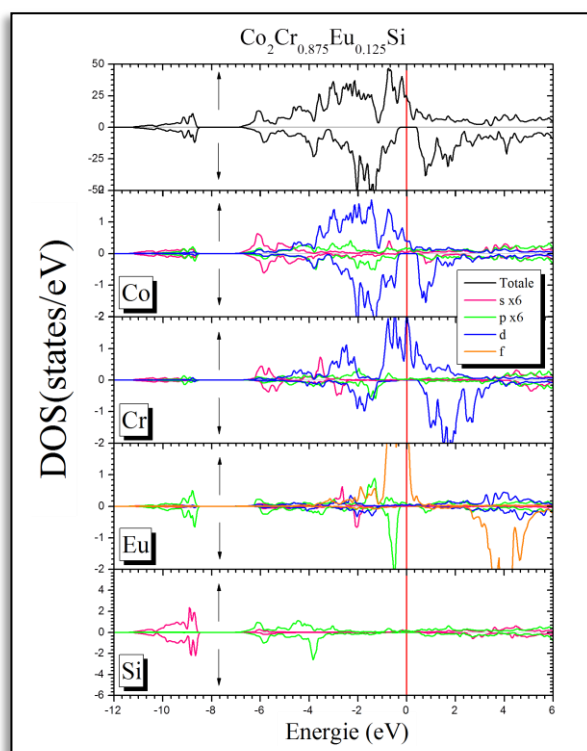
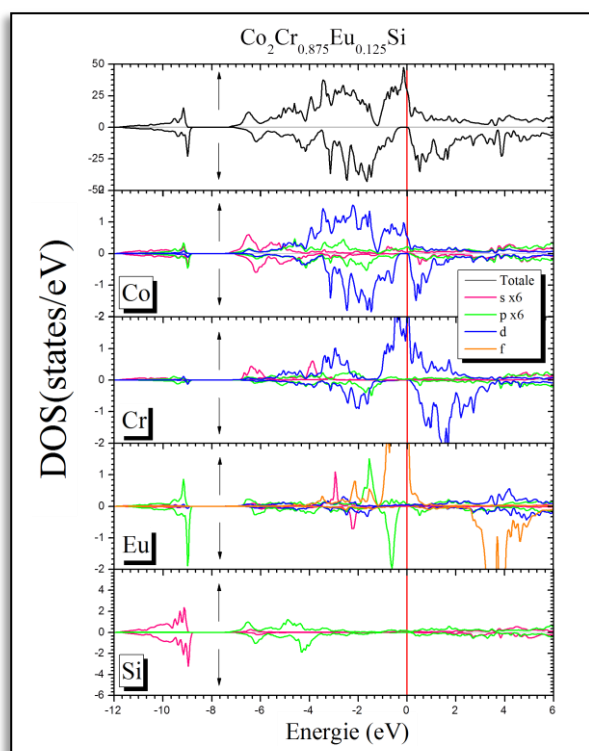


Figure IV.66 DOS calculée par la LSDA

Figure IV.67 DOS calculée par la GGA

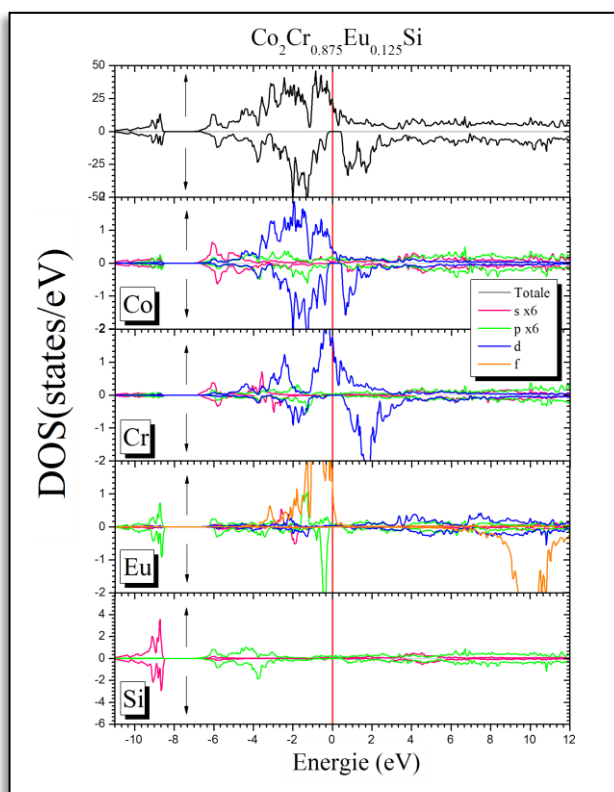


Figure IV.68 DOS calculée par la GGA+ $U_f$

Co<sub>2</sub>Cr<sub>0.875</sub>Gd<sub>0.125</sub>Si

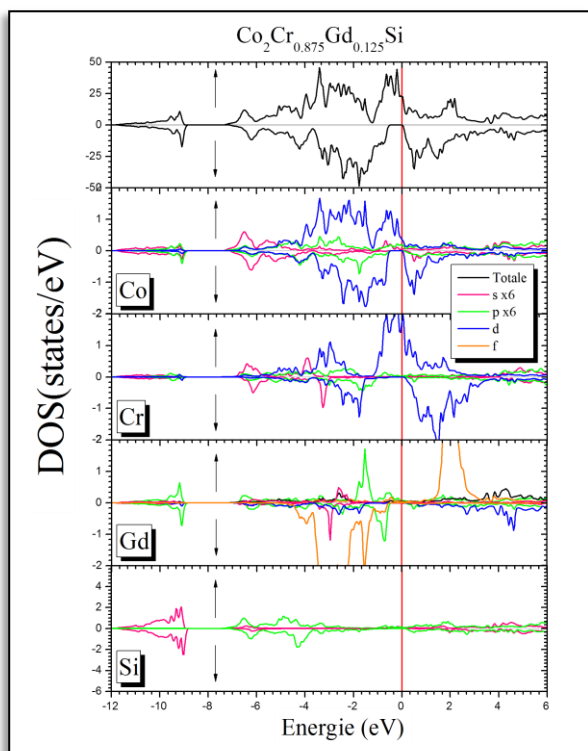


Figure IV.69 DOS calculée par la LSDA

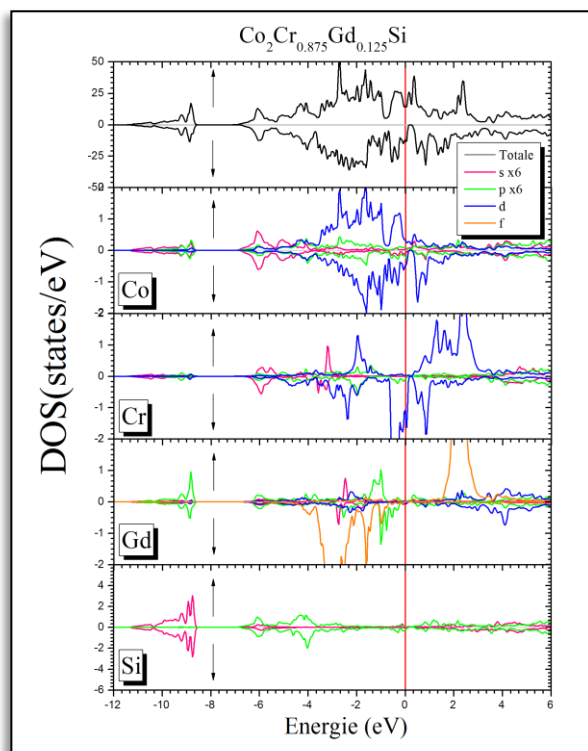


Figure IV.70 DOS calculée par la GGA

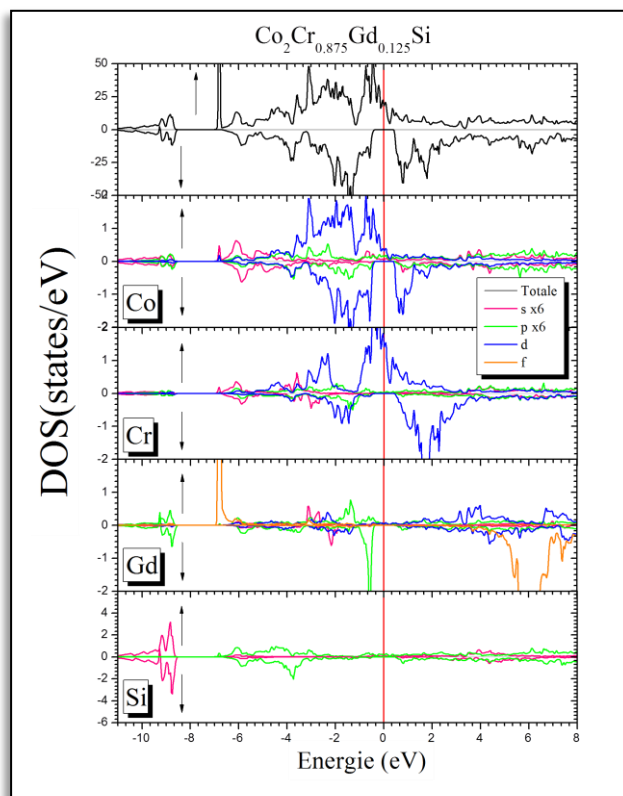
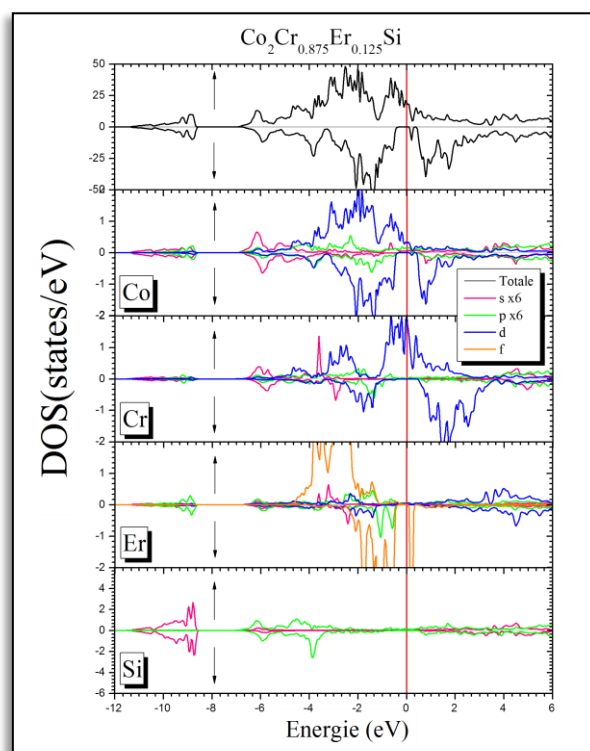
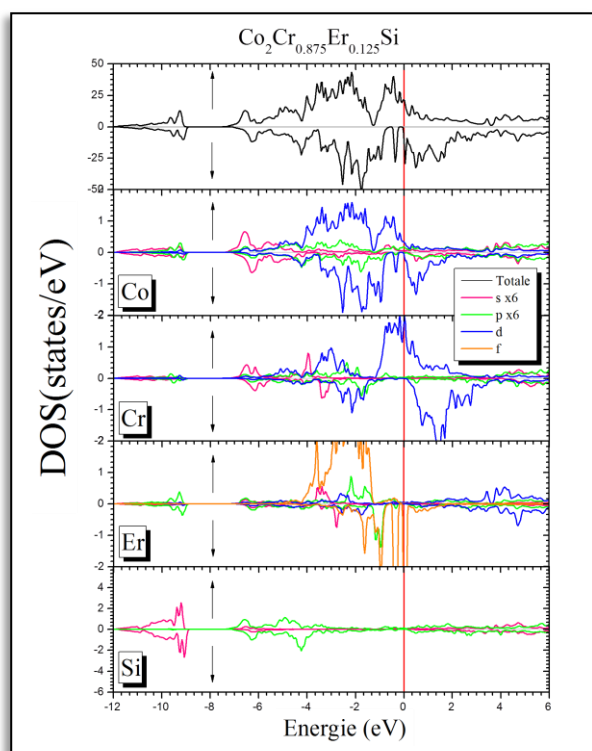


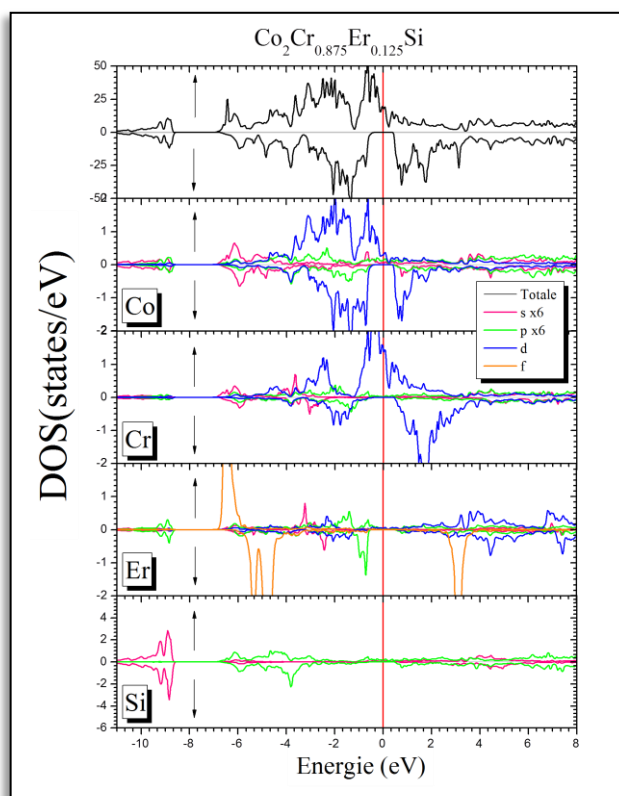
Figure IV.71 DOS calculée par la GGA+ $U_f$

**$\text{Co}_2\text{Cr}_{0.875}\text{Er}_{0.125}\text{Si}$**



**Figure IV.72** DOS calculée par la LSDA

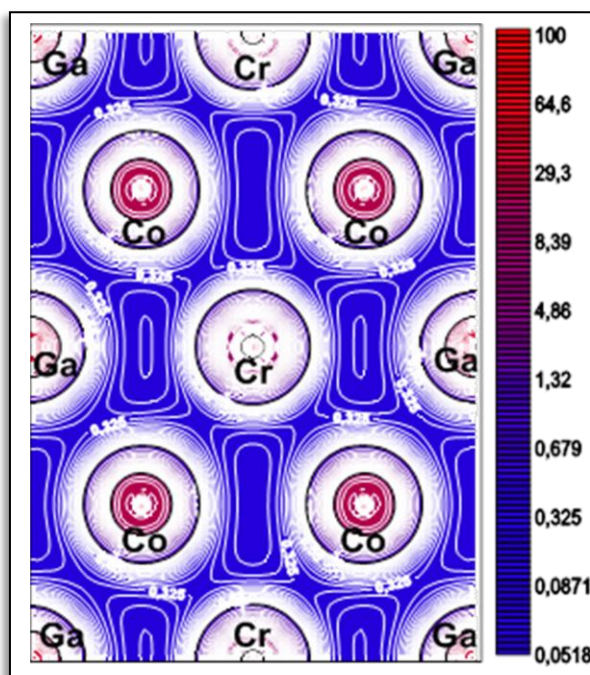
**Figure IV.73** DOS calculée par la GGA



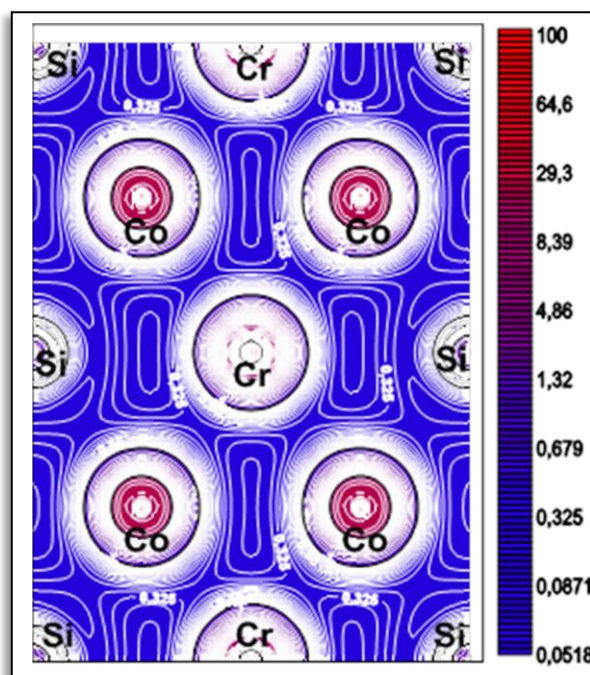
**Figure IV.74** DOS calculée par la GGA+ $U_f$

### IV.3.3 Densité de Charge :

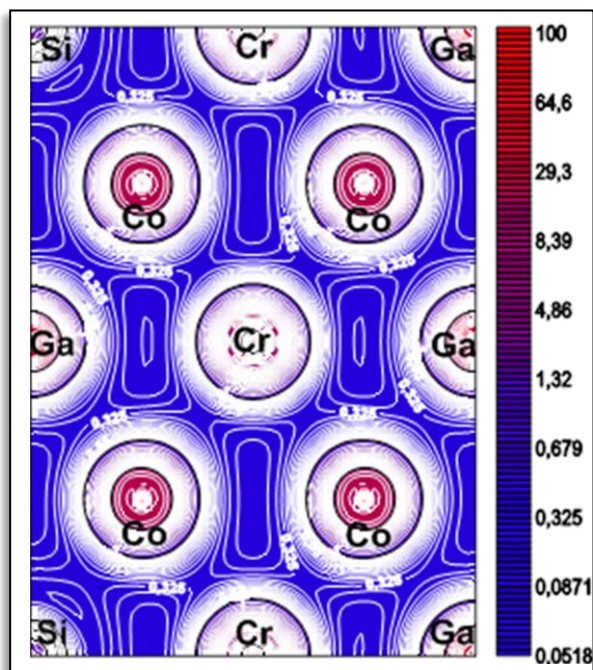
Pour étudier les liaisons chimiques de nos matériaux, nous avons calculé la densité de charge électronique des électrons de valence selon le plan (011) qui nous informe sur la distribution de charge dans le volume. On remarque que les liaisons dans ces matériaux sont covalentes à caractère ionique prédominant, dû au transfert de charge des Cations (Co et Cr, Er, Gd, Eu) vers les Anions (Ga, Si) qui sont les éléments les plus électronégatifs, aussi la concentration de la charge entre les atomes confirme l'hybridation des états  $3p-3d$  pour les alliages  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0, 0.125, 0.25, 0.5, 1$ ), et l'hybridation entre les états  $4p-3d, 5d-4f$  pour les alliages  $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Tr}_x\text{Z}$  ( $\text{Tr} = \text{Eu, Gd, Er, Z} = \text{Ga, Si}$ ). Tous les résultats obtenus de nos matériaux sont similaires à ceux montrés aux Figures IV.75-80.



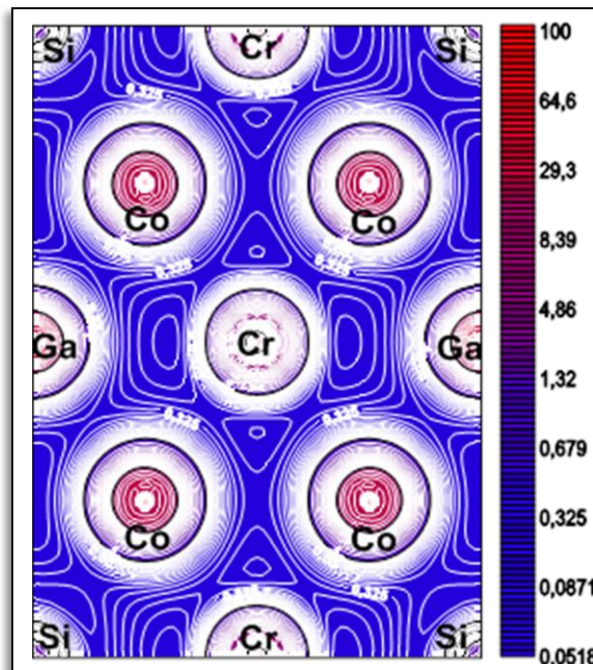
**Figure IV.75** La densité de charge calculée par la GGA, spins  $\downarrow$  de l'alliage  $\text{Co}_2\text{CrGa}$



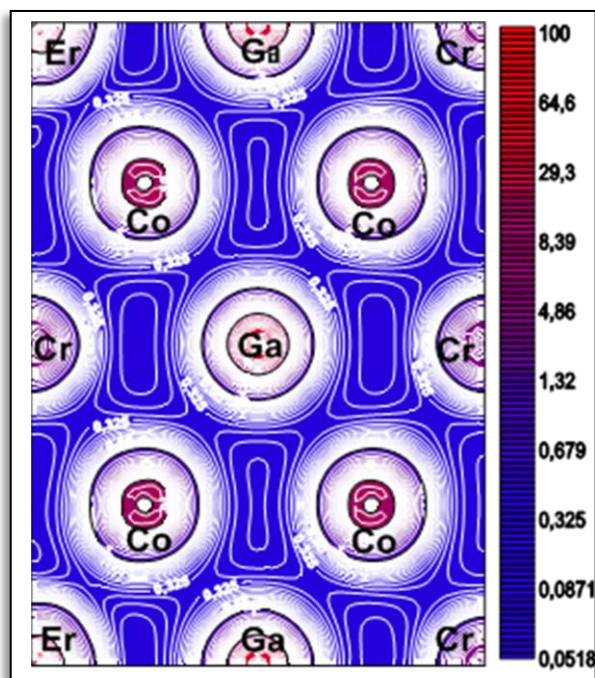
**Figure IV.76** La densité de charge calculée par la GGA, spins  $\downarrow$  de l'alliage  $\text{Co}_2\text{CrSi}$



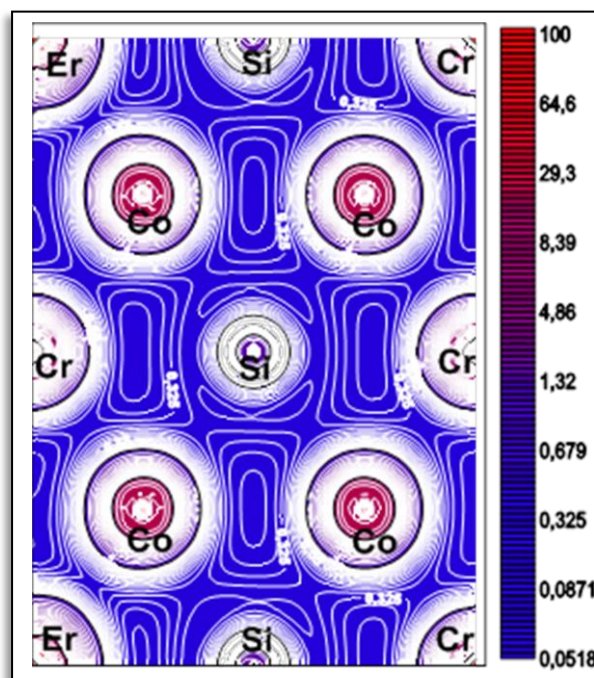
**Figure IV.77** La densité de charge calculée par la GGA, spins ↓ de l'alliage  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{0.875}\text{Si}_{0.125}$



**Figure IV.78** La densité de charge calculée par la GGA, spins ↓ de l'alliage  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$



**Figure IV.79** La densité de charge calculée par la GGA+ $U_f$ , spins ↓ de l'alliage  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.875}\text{Er}_{0.125}\text{Ga}$



**Figure IV.80** La densité de charge calculée par la GGA+ $U_f$ , spins ↓ de l'alliage  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.875}\text{Er}_{0.125}\text{Si}$

## IV.4 Propriétés magnétiques :

Dans cette partie nous avons calculé le moment magnétique total et partiel par cellule unité de chaque alliage en utilisant les approximations LSDA, GGA et GGA+U afin d'estimer le taux du champ magnétique généré par ces substances. Les valeurs calculées sont représentées dans le tableau IV.3 où nous remarquons que le moment magnétique le plus important est produit par les matériaux terres rares Eu, Gd, Er (*5d*, *4f*) 6.59, 6.91, 2.90 ( $\mu_B$ ) respectivement, et en seconde partie ceux des métaux de transition Co, Cr (*3d*) 0.76, 1.58 ( $\mu_B$ ) respectivement, avec de faibles contributions de Ga, Si (*3p*, *4p*) qui sont des éléments non-magnétique -0.04, -0.05 ( $\mu_B$ ) en plus de la région interstitielle qu'est négligeable. Sachant que les états de même symétrie forment une forte hybridation (*p-d*) et la distance entre les atomes proches voisins influent sur l'effet du moment magnétique global.

Nous remarquons aussi que la concentration de Silicium dans les alliages  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0, 0.125, 0.25, 0.5, 1$ ) augmente la valeur du moment magnétique total (voir Figure IV.81), et donne très bon accord avec l'expérimental et la théorie selon la relation de Slater-Pauling  $M_{\text{tot}} = (Zt - 24) \mu_B$ , [126] où  $Zt$  est le nombre d'électrons de valence dans la cellule unité (Voir Figures IV.81-82). La concentration des lanthanides dopés aux alliages  $\text{Co}_2\text{CrGa}$  et  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  augmente aussi la valeur du moment magnétique de ces matériaux parents à cause des interactions d'échange entre les ions magnétiques, c'est pour cela nous avons calculé les constantes d'échange  $N_\alpha, N_\beta$  (Voir tableau IV.4) selon la relation IV.6 [165, 166] en fonction de la différence entre le minimum de la bande de conduction  $\Delta E_C$  et le maximum de la bande de valence  $\Delta E_V$  pour les deux directions de spin, donnés par :

$$\begin{aligned}\Delta E_C &= E_{MBC} \uparrow - E_{MBC} \downarrow \\ \Delta E_V &= E_{MBV} \downarrow - E_{MBV} \uparrow\end{aligned}\tag{IV.5}$$

Puis on déduit les constantes d'échange  $N_\alpha, N_\beta$  en utilisant les formules suivantes :

$$N_\alpha = \frac{\Delta E_C}{2X\langle S \rangle} \quad \text{et} \quad N_\beta = \frac{\Delta E_V}{2X\langle S \rangle}\tag{IV.6}$$

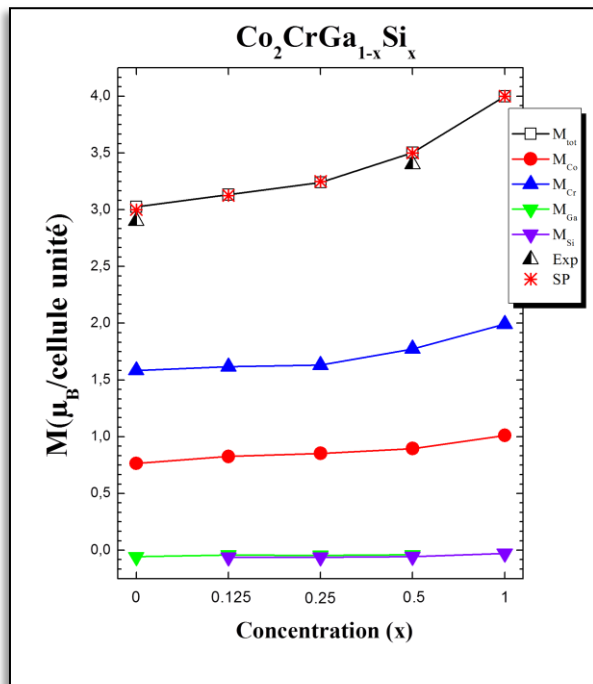
Où  $X$  représente la concentration de l'ion terre rare, et  $S$  représente la valeur de son spin total (7/2, 4, 1 pour Eu, Gd, Er respectivement).

**NB.** Pour la relation IV.5 nous avons calculé  $\Delta E_C = E_{\text{MBC}\uparrow} - E_{\text{MBC}\downarrow}$  car la différence d'énergie pour deux directions de spins, dépend de la localisation de la bande de conduction par rapport au niveau de Fermi.

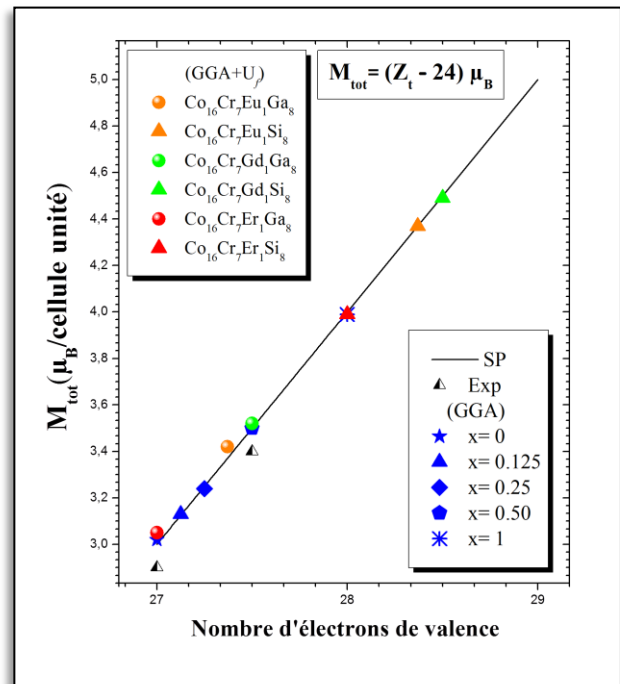
Le décalage des niveaux MBC et MBv en ( $\Gamma \rightarrow X$ ) peut expliquer par la répulsion entre les états  $f$  des terre rares et les états  $p, d$  des alliages  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  et  $\text{Co}_2\text{CrGa}$ , où les caractères  $4f$  occupés sont localisés au-dessous de niveau de Fermi et les caractères  $4f$  inoccupés au-dessus de ce dernier. Tous nos alliages étudiés sont des matériaux demi-métalliques Ferromagnétiques sauf l'alliage  $\text{Co}_2\text{CrGa}$  est presque demi-métallique [149], en possédant une polarisation de spin au niveau de Fermi qui peut atteindre jusqu'à 100% selon la relation suivante :

$$P(\%) = \frac{n\uparrow - n\downarrow}{n\uparrow + n\downarrow} \quad \text{IV.7}$$

Où  $n\uparrow$  et  $n\downarrow$  sont les densités d'états (DOS) des électrons des spins majoritaires et minoritaires respectivement au niveau de Fermi du même alliage (Voir tableau IV.4). Nos valeurs calculées par la GGA pour les alliages  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0, 0.125, 0.25, 0.5, 1$ ) sont proches aux autres résultats théoriques et expérimentaux.



**Figure IV.81** Moments magnétiques calculé par la GGA en fonction de la concentration des alliages  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0, 0.125, 0.25, 0.5, 1$ ).



**Figure IV.82** Moments magnétiques calculés de nos alliages selon la règle Slater-Pauling (SP) [126].



Alliages	Approx- imations	Moments magnétiques ( $\mu_B$ /cellule unité)								Ref
		$M_{Co}$	$M_{Cr}$	$M_{Eu}$	$M_{Gd}$	$M_{Er}$	$M_{Ga}$	$M_{Si}$	$M_{tot}$	
<b>x = 0</b> ( $Co_{16}Cr_8Ga_8$ )	Nos Cals:									
	LSDA	3.12	1.00	-	-	-	0.37	-	8.81	
	GGA <sub>(VCA)</sub>	0.76	1.58	-	-	-	-0.05	-	3.02	
	GGA+U <sub>d</sub>	3.13	1.04	-	-	-	0.36	-	8.82	
	Autres Cals:	0.78	1.50	-	-	-	-0.02	-	3.02	[149]
		0.75	1.64	-	-	-	-0.05	-	3.04	[153]
		0.76	1.63	-	-	-	-	-	3.05	[145]
		0.90	1.28	-	-	-	-0.07	-	3.01	[167]
									3.00*	
	Exp:	-	-	-	-	-	-	-	3.01	[145]
		0.68	1.72	-	-	-	-	-	2.80	[155]
		-	-	-	-	-	-	-	2.81	[153]
-		-	-	-	-	-	-	2,90	[142]	
<b>x = 0.125</b> ( $Co_{16}Cr_8Ga_7Si_1$ )	Nos Cals:									
	LSDA	3.13	1.01	-	-	-	0.37	0.56	8.93	
	GGA <sub>(VCA)</sub>	0.82	1,61	-	-	-	-0,04	-0,06	3,13	
	GGA+U <sub>d</sub>	3.11	0.98	-	-	-	0.33	0.53	8.94	
	Autres Cals:								3.12*	
<b>x = 0.25</b> ( $Co_{16}Cr_8Ga_6Si_2$ )	Nos Cals:									
	LSDA	3.16	1.06	-	-	-	0.38	0.63	9.05	
	GGA <sub>(VCA)</sub>	0,85	1.63	-	-	-	-0.04	-0,06	3.24	
	GGA+U <sub>d</sub>	3.12	1.04	-	-	-	0.36	0.62	9.05	
	Autres Cals:								3.25*	
<b>x = 0.50</b> ( $Co_{16}Cr_8Ga_4Si_4$ )	Nos Cals:									
	LSDA	3.16	1.02	-	-	-	0.37	0.56	9.29	
	GGA <sub>(VCA)</sub>	0.89	1.77	-	-	-	-0.04	-0.05	3.50	
	GGA+U <sub>d</sub>	3.13	1.05	-	-	-	0.33	0.62	9.30	
	Autres Cals:								3.50*	
	Exp:	-	-	-	-	-	-	-	3.40	[142]

x = 1 (Co <sub>16</sub> Cr <sub>3</sub> Si <sub>8</sub> )	Nos Cals:									
	LSDA	0.71	1.54	-	-	-	-	-0.01	3.24	
	GGA <sub>(VCA)</sub>	1.01	1.99	-	-	-	-	-0.02	3.99	
	GGA+U <sub>d</sub>	0.98	2.18	-	-	-	-	-0.06	3.99	
	Autres	1.01	2.01	-	-	-	-	-0.04	3.99	[159]
	Cals:	1.00	2.03	-	-	-	-	-	4.00	[145]
		0.94	2.16	-	-	-	-	-0.06	4.00	[168]
									4.00*	
Co <sub>16</sub> Cr <sub>7</sub> Eu <sub>1</sub> Ga <sub>8</sub>	Nos Cals:									
	LSDA	0.81	1.50	6.05	-	-	-0.03	-	3.38	
	GGA	1.00	1.9	6.14	-	-	-0.01	-	2.91	
	GGA+U <sub>f</sub>	0.78	1.68	6.62	-	-	-0.05	-	3.42	
									3.37*	
Co <sub>16</sub> Cr <sub>7</sub> Eu <sub>1</sub> Si <sub>8</sub>	Nos Cals:									
	LSDA	0.87	1.89	6.10	-	-	-	-0.01	4.37	
	GGA	0.87	1.98	6.09	-	-	-	-0.02	4.37	
	GGA+U <sub>f</sub>	0.98	1.96	6.59	-	-	-	-0.03	4.37	
									4.37*	
Co <sub>16</sub> Cr <sub>7</sub> Gd <sub>1</sub> Ga <sub>8</sub>	Nos Cals:									
	LSDA	0.77	1.46	-	6.80	-	-0.03	-	3.11	
	GGA	0.76	1.87	-	6.69	-	-0.01	-	3.09	
	GGA+U <sub>f</sub>	0.79	1.57	-	6.91	-	-0.05	-	3.52	
									3.50*	
Co <sub>16</sub> Cr <sub>7</sub> Gd <sub>1</sub> Si <sub>8</sub>	Nos Cals:									
	LSDA	0.88	1.91	-	6.77	-	-	-0.02	2.75	
	GGA	1.12	2.22	-	6.83	-	-	-0.02	3.47	
	GGA+U <sub>f</sub>	0.98	1.94	-	6.90	-	-	-0.03	4.49	
									4.50*	
Co <sub>16</sub> Cr <sub>7</sub> Er <sub>1</sub> Ga <sub>8</sub>	Nos Cals:									
	LSDA	0.81	1.35	-	-	2.64	-0.03	-	3.02	
	GGA	0.78	1.55	-	-	2.69	-0.05	-	3.05	
	GGA+U <sub>f</sub>	0.79	1.58	-	-	2.90	-0.05	-	3.05	
									3.00*	
Co <sub>16</sub> Cr <sub>7</sub> Er <sub>1</sub> Si <sub>8</sub>	Nos Cals:									
	LSDA	0.99	1.86	-	-	2.63	-	-0.02	3.94	
	GGA	0.98	1.94	-	-	1.99	-	-0.02	4.00	
	GGA+U <sub>f</sub>	0.99	1.92	-	-	2.91	-	-0.02	3.99	
									4.00*	

\* la règle de Slater-Pauling [126].

**Tableau IV.3** : Les valeurs des moments magnétiques calculés par la LSDA, GGA et GGA+U de nos matériaux.

Alliages	Eg(eV)		P(%)		Tc(K)		Constantes d'échange		Ref
	Nos Cals	Autres Cals	Nos Cals	Autres Cals	Autres Cals	Exp	$N_\alpha$	$N_\beta$	
<b>GGA</b>									
<b>x = 0</b> (Co <sub>16</sub> Cr <sub>8</sub> Ga <sub>8</sub> )	0.44	0.42	92.2	95 93.2 86	419	495	-	-	[167] [149] [169] [159]
<b>x = 0.125</b> (Co <sub>16</sub> Cr <sub>8</sub> Ga <sub>7</sub> Si <sub>1</sub> )	0.50	-	99.2	-	-	~500	-	-	[142]
<b>x = 0.25</b> (Co <sub>16</sub> Cr <sub>8</sub> Ga <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> )	0.56	-	98.1	-	-	~550	-	-	[142]
<b>x = 0.50</b> (Co <sub>16</sub> Cr <sub>8</sub> Ga <sub>4</sub> Si <sub>4</sub> )	0.63	-	100	-	-	600	-	-	[142]
<b>x = 1</b> (Co <sub>16</sub> Cr <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> )	0.91	0.72 0.87	100	100	747	-	-	-	[158] [145] [159]
<b>GGA+U<sub>f</sub></b>									
Co <sub>16</sub> Cr <sub>7</sub> Eu <sub>1</sub> Ga <sub>8</sub>	0.29	-	87.1	-	-	-	-1.53	-1.10	
Co <sub>16</sub> Cr <sub>7</sub> Eu <sub>1</sub> Si <sub>8</sub>	0.60	-	100	-	-	-	-1.80	1.14	
Co <sub>16</sub> Cr <sub>7</sub> Gd <sub>1</sub> Ga <sub>8</sub>	0.36	-	89.5	-	-	-	-1.56	-0.97	
Co <sub>16</sub> Cr <sub>7</sub> Gd <sub>1</sub> Si <sub>8</sub>	0.8	-	100	-	-	-	-2.05	0.85	
Co <sub>16</sub> Cr <sub>7</sub> Er <sub>1</sub> Ga <sub>8</sub>	0.36	-	89.6	-	-	-	-6.22	-3.92	
Co <sub>16</sub> Cr <sub>7</sub> Er <sub>1</sub> Si <sub>8</sub>	0.81	-	82.7	-	-	-	-7.50	3.39	

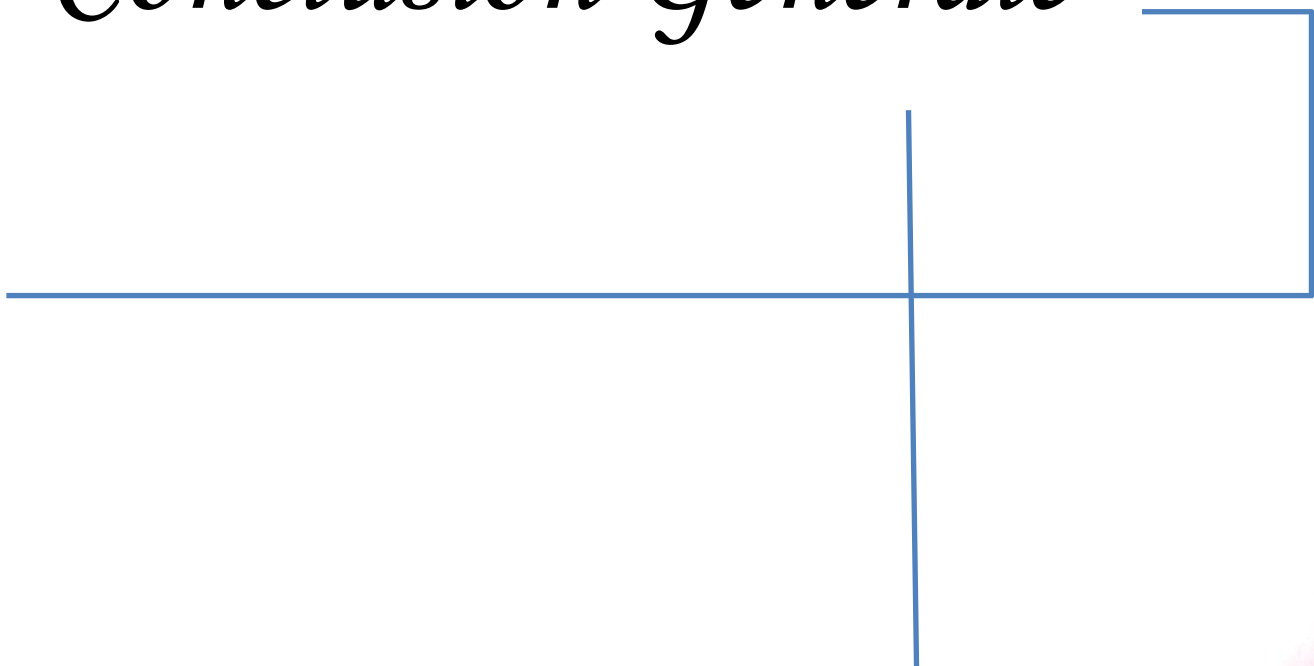
**Tableau IV.4** : Les valeurs de gap, Polarisation, Température de Curie et les Constantes d'échange (eV), de nos matériaux.

**Références:**

- [126] I. Galanakis, P. Dederichs, N. Papanikolaou, *Physical Review B*, 66 (2002) 174429.
- [127] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical review*, 136 (1964) B864.
- [128] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, (2001).
- [129] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical review letters*, 77 (1996) 3865.
- [130] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Physical Review B*, 57 (1998) 14999.
- [131] V. Anisimov, O. Gunnarsson, *Physical Review B*, 43 (1991) 7570.
- [132] I. Galanakis, P. Mavropoulos, P.H. Dederichs, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39 (2006) 765.
- [133] H.C. Kandpal, C. Felser, R. Seshadri, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39 (2006) 776.
- [134] F. Heusler, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 161 (1927) 159-160.
- [135] J. Winterlik, G.H. Fecher, B. Balke, T. Graf, V. Alijani, V. Ksenofontov, C.A. Jenkins, O. Meshcheriakova, C. Felser, G. Liu, *Physical Review B*, 83 (2011) 174448.
- [136] J. Drews, U. Eberz, H.-U. Schuster, *Journal of the Less Common Metals*, 116 (1986) 271-278.
- [137] F. Murnaghan, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30 (1944) 244-247.
- [138] K. Ozdogan, E. Sasioglu, I. Galanakis, *arXiv preprint arXiv:0801.2252*, (2008).
- [139] R. Grasin, C. Rusu, E. Vinteler, R. Tetean, *Acta Physica Polonica-Series A General Physics*, 121 (2012) 1128.
- [140] Z. Bai, Y. Lu, L. Shen, V. Ko, G. Han, Y. Feng, *Journal of Applied Physics*, 111 (2012) 093911.
- [141] J. Kübler, G. Fecher, C. Felser, *Physical Review B*, 76 (2007) 024414.
- [142] R. Umetsu, A. Okubo, X. Xu, R. Kainuma, *Journal of Alloys and Compounds*, 588 (2014) 153-157.
- [143] I. Yahiaoui, A. Lazreg, Z. Dridi, Y. Al-Douri, B. Bouhafs, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, (2016) 1-4.
- [144] S. Berri, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 401 (2016) 667-672.
- [145] H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40 (2007) 1507.
- [146] A.R. Denton, N.W. Ashcroft, *Physical review A*, 43 (1991) 3161.
- [147] P. Webster, K. Ziebeck, *Part, 2* (1988) 75-184.
- [148] B. Hamad, *Journal of Applied Physics*, 115 (2014) 113905.
- [149] S. Ram, M.R. Chauhan, K. Agarwal, V. Kanchana, *Philosophical Magazine Letters*, 91 (2011) 545-553.
- [150] K. Seema, R. Kumar, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 377 (2015) 70-76.
- [151] D.P. Rai, A. Shankar, N. Devi, L.R. Singh, B.I. Sharma, M.P. Ghimire, R.K. Thapa, *Journal of Physical Science*, 25 (2014) 45.
- [152] K. Seema, N. Umran, R. Kumar, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 29 (2016) 401-408.
- [153] Y. Kudryavtsev, N. Uvarov, V. Iermolenko, J. Dubowik, *Journal of Applied Physics*, 108 (2010) 113708.

- [154] R. Umetsu, K. Kobayashi, A. Fujita, K. Oikawa, R. Kainuma, K. Ishida, N. Endo, K. Fukamichi, A. Sakuma, *Physical Review B*, 72 (2005) 214412.
- [155] R. Umetsu, K. Kobayashi, R. Kainuma, Y. Yamaguchi, K. Ohoyama, A. Sakuma, K. Ishida, *Journal of Alloys and Compounds*, 499 (2010) 1-6.
- [156] K. Buschow, P. Van Engen, R. Jongebreur, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 38 (1983) 1-22.
- [157] K. Seema, R. Kumar, *Physica Scripta*, 89 (2013) 015801.
- [158] X.-Q. Chen, R. Podloucky, P. Rogl, *Journal of applied physics*, 100 (2006) 113901.
- [159] J.-C. Tung, G.-Y. Guo, *New Journal of Physics*, 15 (2013) 033014.
- [160] N. Das, J. Mitra, B. Murty, S. Pabi, U. Kulkarni, G. Dey, *Journal of Alloys and Compounds*, 550 (2013) 483-495.
- [161] P. Ray, M. Akinc, M. Kramer, *Journal of Alloys and Compounds*, 489 (2010) 357-361.
- [162] M. Yin, S. Chen, P. Nash, *Journal of Alloys and Compounds*, 577 (2013) 49-56.
- [163] [www.materialsproject.org](http://www.materialsproject.org).
- [164] V. Ksenofontov, H.C. Kandpal, J. Enslin, M. Waldeck, D. Johrendt, A. Mewis, P. Gülich, C. Felser, *EPL (Europhysics Letters)*, 74 (2006) 672.
- [165] B. Larson, K. Hass, H. Ehrenreich, A. Carlsson, *Physical Review B*, 37 (1988) 4137.
- [166] P.M. Levy, *Physical Review*, 135 (1964) A155.
- [167] R. Umetsu, K. Kobayashi, R. Kainuma, A. Fujita, K. Fukamichi, K. Ishida, A. Sakuma, *Applied physics letters*, 85 (2004) 2011-2013.
- [168] K. Özdoğan, I. Galanakis, E. Şaşıoğlu, B. Aktaş, *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 1 (2007) 95-97.
- [169] Y. Miura, M. Shirai, K. Nagao, *Journal of applied physics*, 99 (2006) 08J112.

# *Conclusion Générale*



## Conclusion générale :

Dans ce travail, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation (FP-LAPW) implémentée par le code WIEN2k, nous avons étudié les propriétés des alliages ternaires  $\text{Co}_2\text{CrGa}$ ,  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  et les quaternaires  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x=0.125, 0.25, 0.5$ ) où ( $Z$  substitué par  $Z'$ ) et  $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Tr}_x\text{Ga}$ ,  $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Tr}_x\text{Si}$  ( $\text{Tr} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$ ) où ( $Y$  substitué par  $Y'$  des terres rares). Tous nos matériaux étudiés stabilisent dans la phase Ferromagnétique (FM).

Ainsi, les propriétés structurales ont été calculées pour déterminer les paramètres structuraux de l'équilibre, à différentes concentrations. Pour cette étude, nous avons utilisé les approximations LSDA, GGA, GGA+U ainsi que la VCA afin de comparer nos résultats avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux. Les résultats ont montrés un bon accord avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux. Les bonnes valeurs ont été obtenues avec l'approximation GGA et GGA+ $U_f$ , cette dernière traite les états  $f$  par le paramètre de Hubbard, a permis de tenir compte de la forte corrélation des états  $4f$ , contrairement à l'approximation LSDA qui est révélée moins performante avec cette famille de matériaux.

Pour confirmer nos résultats, nous avons calculé l'enthalpie de formation  $\Delta H_f$  ou encore l'énergie de formation par l'approximation GGA. La valeur de cette grandeur permet de savoir si l'on peut synthétiser le matériau ou non. Nos calculs sont en bon accord avec d'autres travaux et permettent de confirmer la possibilité de synthétisation ses matériaux expérimentalement.

La structure de bande électronique des alliages  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0, 0.125, 0.25, 0.5, 1$ ) a aussi été étudié dans la phase FM. Les approximations LSDA, GGA, GGA+U ont été utilisés pour ces alliages et elles montrent un gap indirect ( $\Gamma \rightarrow X$ ) pour les spins minoritaires et un gap nul pour les spins majoritaires, qui signifie la présence de la demi-métallicité, sauf pour la LSDA qui prédit pour un caractère purement métallique pour le  $\text{Co}_2\text{CrSi}$ . L'application de la GGA+ $U_d$ , crée un écartement des bandes  $d$  des métaux de transition. Nos résultats obtenus par la GGA et GGA+U sont en bon accord avec les résultats des autres calculs.

La structure de bande des alliages  $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Tr}_x\text{Z}$  ( $\text{Tr} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$ ), ( $Z = \text{Ga}, \text{Si}$ ) a aussi été étudiée. Les résultats ont montrés que seule l'approximation GGA+ $U_f$  a

donné de bons résultats. En effet la forte localisation des états  $4f$  des ions terres rares est mal approximée par la LSDA et la GGA.

Nous avons aussi calculé la densité d'état totale et partielle (DOS). L'origine du gap dans ces alliages est due essentiellement aux électrons liants  $t_{2g}(e_g)$  et anti-liants  $t_{1u}(e_{1u})$ . Pour les alliages  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0, 0.125, 0.25, 0.5, 1$ ), nous remarquons que la LSDA sous-estime le gap et GGA+ $U_d$  le surestime. L'approximation GGA donne des bons résultats en comparaison avec les autres calculs et l'expérimental.

Pour les alliages  $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Tr}_x\text{Z}$  ( $\text{Tr} = \text{Eu, Gd, Er}$ ), ( $\text{Z} = \text{Ga, Si}$ ), leurs structures de bandes sont influencées par celle des alliages parents. Les approximations LSDA et GGA ne traitent pas bien les états  $4f$  qui sont délocalisés au voisinage de niveau de Fermi, contrairement à la GGA+ $U_f$  qui a bien corrigé le gap en repoussant les états  $4f$  occupés dans la bande de valence et les états  $4f$  inoccupées vers la bande de conduction et ceci pour les deux directions de spins. Ceci a pour effet la création d'une forte hybridation  $3d-4f$  qui génère un moment magnétique important dans cette classe des matériaux.

Nous avons aussi étudié la nature des liaisons chimiques de nos matériaux, en calculant la densité de charge électronique des électrons de valence selon le plan (011). On remarque que les liaisons dans ces matériaux sont covalentes à caractère ionique prédominant, dû au transfert de charge des Cations (Co et Cr, Er, Gd, Eu) vers les Anions (Ga, Si) qui sont les éléments les plus électronégatifs.

Les propriétés magnétiques de ces matériaux ont été étudiés par le calcul du moment magnétique total et partiel par cellule unité de chaque alliage en utilisant les approximations LSDA, GGA et GGA+ $U$  afin d'estimer le taux du champ magnétique générer par ces substances. Comme attendu, nous avons trouvé que le moment magnétique le plus important est essentiellement dû aux ions terres rares pour une grande mesure (Eu, Gd, Er ( $5d, 4f$ ) : 6.59, 6.91, 2.90 ( $\mu_B$ ) respectivement), et aux ions de métaux de transition (Co, Cr ( $3d$ ) : 0.76, 1.58 ( $\mu_B$ ) respectivement) pour des valeurs plus faibles que celles des ions terres rares. Nous avons calculé la polarisation de spin et les constantes d'échange  $N_\alpha, N_\beta$  pour tenir compte de l'interaction d'échange entre les ions magnétiques.



## Abstract

Using the first-principles calculations within full-potential linear-augmented plane-wave method (FP-LAPW+lo) based on the density-functional theory (DFT), we investigate the structural, electronic and magnetic properties of the  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0, 0.125, 0.25, 0.5, 1$ ) and  $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Tr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Si}_y$  ( $\text{Tr} = \text{Eu, Gd, Er}$ ) where ( $x= 0.125$ ), ( $y = 0, 1$ ) Heusler alloys. We present a comparative study between the electronic band structures, total and partial densities of states, charge density and local magnetic moments calculated by the generalized gradient approximation GGA, GGA+U and local spin density approximation LSDA. Furthermore, we predict the enthalpy of formation values and exchange constants  $N_\alpha$  and  $N_\beta$  produced by the rare earth elements. Our results are in agreement with theoretical and experimental data.

**Keywords:** Half-metallic, Spin-polarization, Heusler alloys, Magnetic moment, Electronic structure, density functional theory (DFT).

## Résumé

En utilisant la méthode de premier-principes dans le potentiel total des ondes planes augmentées avec linéarisation (FP-LAPW+lo) basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous étudions les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des Alliages Heusler  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0, 0.125, 0.25, 0.5, 1$ ) et  $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Tr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Si}_y$  ( $\text{Tr} = \text{Eu, Gd, Er}$ ) où ( $x= 0.125$ ), ( $y = 0, 1$ ). Nous présentons une étude comparative entre les structures de bande électronique, densité d'états totales et partielles, densité de charge et moment magnétique local calculés par l'approximation du gradient généralisé GGA, GGA+U et l'approximation de la densité local en spin LSDA. Nous avons prédit aussi les valeurs de l'enthalpie de formation et les constantes d'échange  $N_\alpha$  et  $N_\beta$  générés par les éléments de terres rares. Nos calculs sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux.

**Mots clés:** Demi-métallicité, Polarisation en spin, Alliages Heusler, Moment magnétique, Structure électronique, Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

## ملخص

باستعمال حسابات المبادئ الأولى بطريقة الموجة المنبسطة المعززة ذات الاستمرارية الخطية (FP-LAPW+lo) وبالاعتماد على نظرية وظيفية الكثافة (DFT)، قمنا بدراسة الخصائص الهيكلية، الإلكترونية والمغناطيسية لمزيج معادن هسلر ( $x = 0, 0.125, 0.25, 0.5, 1$ )  $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Tr}_x\text{Ga}_1$  و  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$  (حيث  $\text{Tr} = \text{Eu, Gd, Er}$ ) و ( $x = 0, 0.125, 1$ )،  $y = 0, 1$ ). قمنا بمقارنة دراسة هيكلية الاشرطة الإلكترونية، الكثافة الكلية والجزئية للحالات الإلكترونية، كثافة الشحنة والعزم المغناطيسي المحلي المحسوبة بواسطة تقريب التدرج المعمم  $GGA, GGA+U$  و تقريب الكثافة المحلية بالدوران  $LSDA$ . وعلاوة على ذلك، قدمنا قيم طاقة التكوين وثوابت التبادل  $N_\alpha$  و  $N_\beta$  المولدة من طرف العناصر الأرضية النادرة. نتائجا تتفق مع البيانات النظرية والتجريبية.

**كلمات البحث:** نصف معدني، استقطاب بالدوران، مزيج معادن هسلر، العزم المغناطيسي، الهيكلية الإلكترونية، نظرية وظيفية الكثافة (DFT).

# *Electronic and Magnetic Properties of $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$ Heusler Alloys*

**I. E. Yahiaoui, A. Lazreg, Z. Dridi, Y. Al-Douri & B. Bouhafs**

**Journal of Superconductivity and  
Novel Magnetism**

Incorporating Novel Magnetism

ISSN 1557-1939

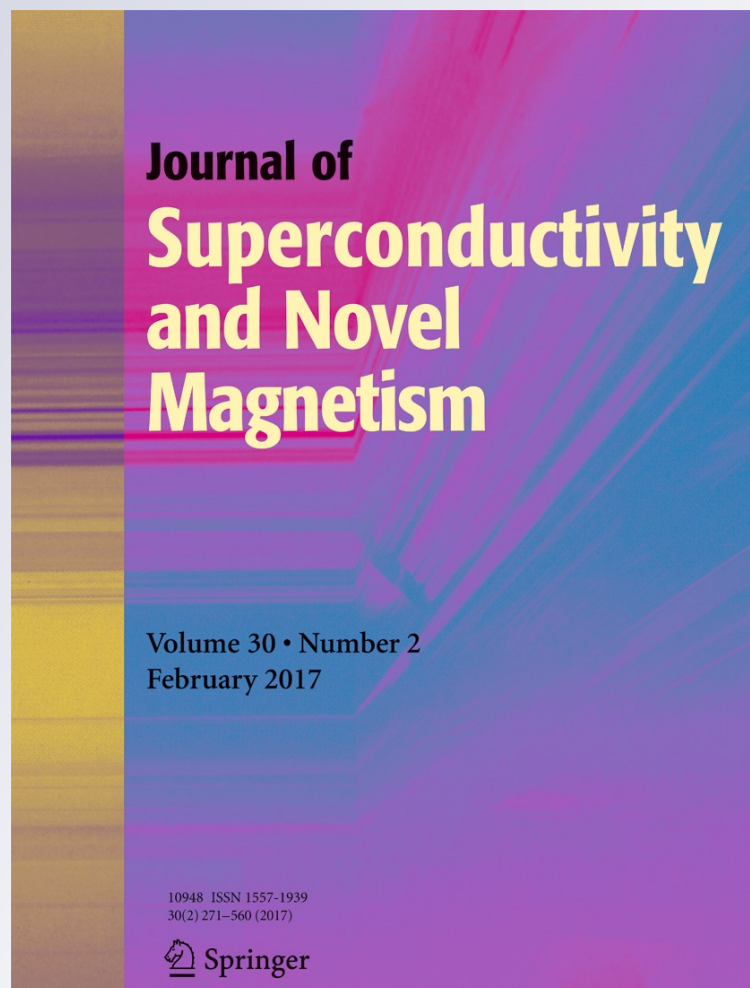
Volume 30

Number 2

J Supercond Nov Magn (2017)

30:421-424

DOI 10.1007/s10948-016-3770-1



**Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science +Business Media New York. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at [link.springer.com](http://link.springer.com)".**

# Electronic and Magnetic Properties of $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$ Heusler Alloys

I. E. Yahiaoui<sup>1</sup> · A. Lazreg<sup>1</sup> · Z. Dridi<sup>1</sup> · Y. Al-Douri<sup>2,3</sup> · B. Bouhafs<sup>1</sup>Received: 23 August 2016 / Accepted: 24 August 2016 / Published online: 2 September 2016  
© Springer Science+Business Media New York 2016

**Abstract** First-principles calculations within full-potential linear-augmented plane-wave method using the generalized gradient approximation were carried out for the electronic and magnetic properties of the  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$  Heusler alloys. The electronic structure calculations show a conservation of the minority spin gap supporting the half-metallic character of the  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$  alloys. The substitution of Ga by Si results in linear increasing of total magnetic moment as silicon concentration increases following the Slater–Pauling rule that is in agreement with experimental data.

**Keywords** Half-metallic · Spin-polarization · Heusler alloys

✉ Z. Dridi  
dridiudl@yahoo.fr

I. E. Yahiaoui  
ieyahiaoui@yahoo.fr

A. Lazreg  
aeklazreg@yahoo.fr

Y. Al-Douri  
yaldouri@yahoo.com

B. Bouhafs  
bbouhafs@gmail.com

<sup>1</sup> Modelling and Simulation in Materials Science Laboratory, Physics Department, University of Sidi-Bel-Abbes, 22000 Sidi Bel Abbes, Algeria

<sup>2</sup> Institute of Nano Electronic Engineering, University Malaysia Perlis, 01000 Kangar, Perlis, Malaysia

<sup>3</sup> Department of Physics, Faculty of Science, University of Sidi-Bel-Abbes, 22000 Sidi Bel Abbes, Algeria

## 1 Introduction

Half-metallic ferromagnets (HMF) are of great interest due to their potential applications in spintronic devices. In these compounds, the majority spin band structure has a metallic character while the minority spin band structure is semi-conducting leading to high-spin polarization at Fermi level ( $E_F$ ) [1, 2]. Since the prediction of half-metallic ferromagnetism in the half Heusler compound NiMnSb by Grout et al. [1], intensive research on Heusler compounds has been carried out [3–11]. Among the Heusler compounds,  $\text{Co}_2\text{XY}$  are promising materials for spintronics applications due to their wide band gap in the minority spins, easy growth in the fabrication of multi-layered thin films, large magnetic moments, high Curie temperatures ( $T_C$ ), and high-spin polarization. For applications, not only high  $T_C$  and high-spin polarization but also high  $L2_1$  phase stability is required in the ferromagnetic materials used as an electrode of magnetic tunnel junctions (MTJs). Actually, a high value of the tunneling magneto-resistance (TMR) is reported in the MTJs using Co-based Heusler alloys such as  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  [12, 13],  $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$  [14], and  $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)$  [15, 16].

From theoretical side, the substitutional quaternary alloys of the type  $\text{Co}_2\text{XY}_{1-x}\text{Y}'_x$  show an increase of the magnetic moment; the spin polarization and shifting the position of Fermi level in the band gap can be achieved through substitution of the main group element in place of constituent Y atoms [17–19].

An experimental study [20] shows a single phase for  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$  in the range of  $x \leq 0.5$ . It was reported also a concentration dependence of the order-disorder phase transformation temperature, and an increase of Curie temperature and spontaneous magnetization within the concentration, which follows the generalized Slater–Pauling rule [20]. These findings which point the important applications

of the  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$ , prime importance for selection of these series for the present study.

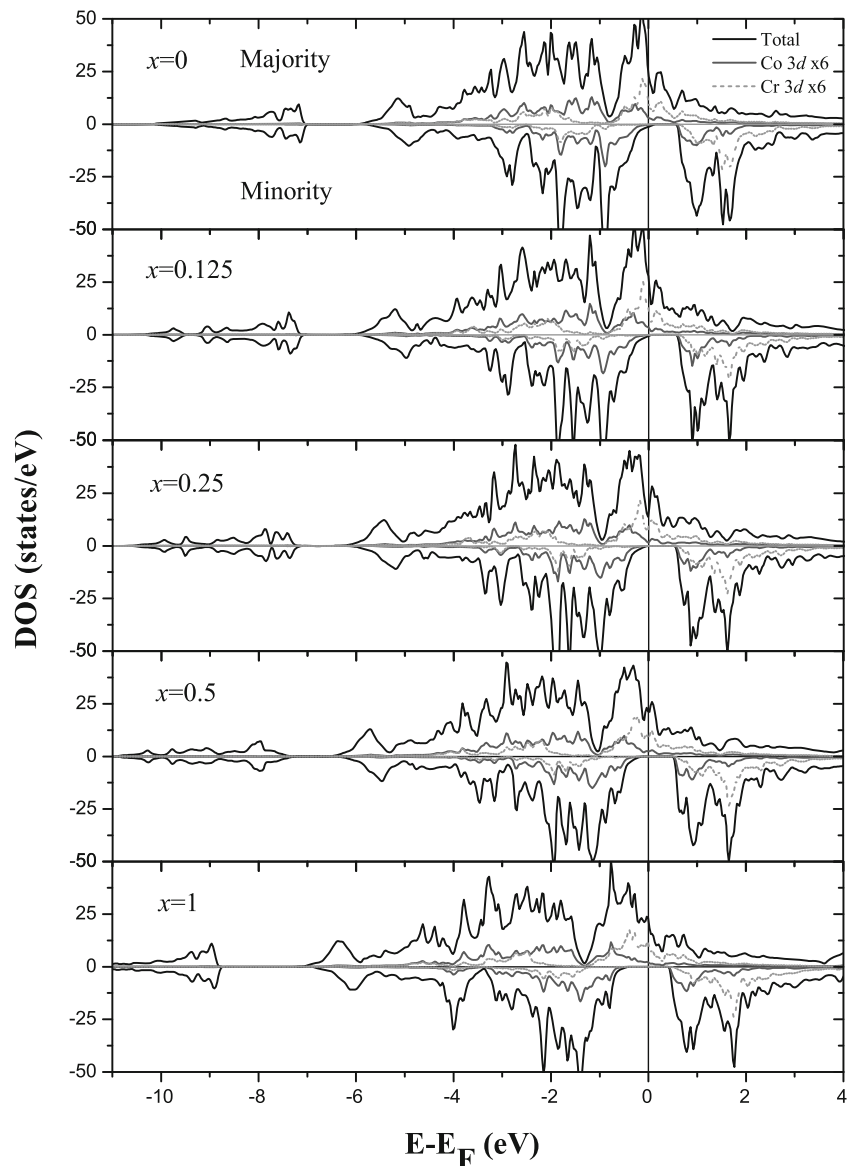
In the present work, the electronic and magnetic properties are investigated in the Heulser alloys  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$ , in order to quantify the effects of Si substitution for Ga via the full-potential linear-augmented-plane-wave method.

## 2 Computational Details

The electronic structure calculations are based on the density-functional theory in the generalized gradient approximation (GGA) [21]. The first-principles band-structure approach applied in this work is the scalar relativistic full-potential linear-augmented-plane-wave plus local orbital (FP-LAPW + lo) method [22, 23] (Wien2k implementation [24]).

The  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$  alloys were modeled using a supercell eight times greater than the  $L2_1$  unit cell. The supercell is composed of 16 Co, 8 Cr, and 8 Ga/Si atoms. The Si addition was carried out by a gradual replacement of those eight Ga atoms by Si atoms; one of the eight Ga atoms replaced by a Si atom results in composition of  $x = 0.125$ . The Co/Cr  $3d$  and Ga  $3d$  states are explicitly treated as valence electrons. We have used muffin-tin radii of 2.2 Bohr for Co, Cr, and Ga and 2.0 Bohr for Si. In the total-energy calculations, the factor  $R_{\text{mt}}k_{\text{max}}$  is chosen to be 8. The Brillouin-zone integrations were performed using  $6 \times 6 \times 6$  Monkhorst-Pack special  $k$ -points [25]. Based on experimental report [20], the linear variation of the lattice parameter  $a$ , in our calculations using the Vegard's law, was assumed for the alloys using the experimental lattice parameters of 5.76 Å for  $\text{CoCr}_2\text{Ga}$  [20] and 5.65 Å for  $\text{CoCr}_2\text{Si}$  [20].

**Fig. 1** Concentration dependence of the total densities of states (DOS) and partial densities of states of Co  $3d$  and Cr  $3d$  for  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$  alloys. The energy zero is taken at the Fermi level



**Table 1** Total and partial spin magnetic moment of the  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$  alloy

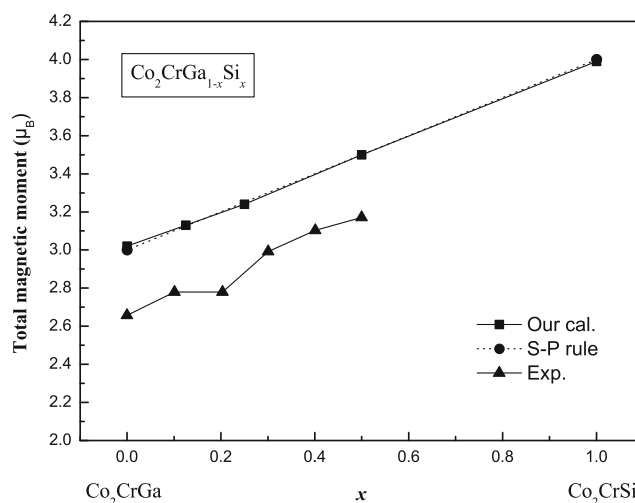
$x$	Computed magnetic moments ( $\mu_B$ )				
	$M_{\text{Co}}$	$M_{\text{Cr}}$	$M_{\text{Ga}}$	$M_{\text{Si}}$	$M_{\text{tot}}$
0	0.765	1.585	−0.058	−	3.02
0.125	0.826	1.616	−0.043	−0.063	3.13
0.25	0.853	1.632	−0.045	−0.06	3.24
0.5	0.896	1.773	−0.041	−0.056	3.50
1	1.012	1.992	−	−0.029	4

### 3 Results and Discussion

Starting with the electronic properties, we calculate the total and partial densities of state (DOS) of Co  $3d$  and Cr  $3d$  (Fig. 1) for  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$ . All energies are relative to the respective Fermi level. For the parent compounds, the lowest valence bands below  $-7$  eV for  $\text{Co}_2\text{CrGa}$  (below  $-8.8$  eV for  $\text{Co}_2\text{CrSi}$ ) in both the majority and minority spin states are mainly due to the  $s$  electrons of Ga (Si) atom. The energy range between  $-6$  and  $-3.5$  eV for  $\text{Co}_2\text{CrGa}$  ( $-7$  and  $-4.3$  eV for  $\text{Co}_2\text{CrSi}$ ) is dominated by the  $p$ -band of Ga (Si) atom. The bands from  $-4$  eV to the lying close to the Fermi level are the ones arising from the hybridization of Co  $d$  states and Cr  $d$  states (Fig. 1), including a small contribution from the  $p$  states of Cr atom. The parent compounds show a gap in the minority spin band of 0.41 eV for  $\text{Co}_2\text{CrGa}$  and 0.85 eV for  $\text{Co}_2\text{CrSi}$ . For the latter, the Fermi level ( $E_F$ ) falls within this gap, and thus, the compound is half-metal. For  $\text{Co}_2\text{CrGa}$ , the Fermi level is located at the edge of the valence band maximum leading to nearly half-metallic (NHM). The spin polarization is estimated to be 92 % for  $\text{Co}_2\text{CrGa}$  and 100 % for  $\text{Co}_2\text{CrSi}$ . Our results agree well with earlier theoretical data [26, 27].

When Ga is substituted by Si, the minority spin DOS (Fig. 1) shows the conservation of the gap for all the concentrations. Further, a new group of  $s$  states appears at the bottom of the valence band. This latter is found for  $x = 1$  below  $-8.8$  eV and is separated by a gap from the  $p$  and  $d$  states. This gap is estimated to be 1.13 eV for  $\text{Co}_2\text{CrGa}$  and 1.84 eV for  $\text{Co}_2\text{CrSi}$ . For  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$ , the gap decreases as concentration increases from 1 to 0.87 eV. The following bands located above this gap, derived for all cases from the  $p$  states of Cr atom. The partial densities of the  $d$  states (Fig. 1), for majority and minority spins, do not exhibit pronounced changes.

As Si concentration increases, the number of valence electrons increases. The extra electrons occupy the majority states of transition metal atom prompts for increasing exchange splitting between the majority occupied and the minority unoccupied states. This leads to an upward shift



**Fig. 2** Concentration dependence of the total spin magnetic moment for  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$  within the value calculated using the generalized Slater–Pauling rule (ref. [5]). The experimental data are from ref. [20]

of the Fermi level. Starting from  $x = 0$ , the Fermi energy moves from the top of the valence band to near of bottom of the conduction band at  $x = 1$ . Thus, for  $x = 0.125$ , the compound is nearly half-metallic and half-metallic for  $x = 0.25$  and 0.5, respectively.

The total magnetic spin moment obtained from our calculation within the magnetic moment of each atom of  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$  is reported in the Table 1. The variation of the total magnetic moment within the composition is given in Fig. 2 within experimental data. The values predicted by Slater–Pauling (S–P) rule proposed by Galanakis et al. [5] for  $x = 0$  and  $x = 1$  are also shown in Fig. 2. For the latter, the total magnetic moment  $M_t = Z_t - 24$  where  $Z_t$  is the number of the valence electrons. For  $\text{Co}_2\text{CrGa}$  ( $x = 0$ ) and  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  ( $x = 1$ ), our total magnetic moment is estimated to be 3.02 and 4  $\mu_B$ , respectively, and the exchange interaction between the Co and Cr atoms is found to be ferromagnetic. The calculated moments of the two compounds are also in good agreement with theoretical studies [26, 27] and underestimated to the experimental value of  $\text{Co}_2\text{CrGa}$  [20] and obey the S–P rule within a values estimated to 3  $\mu_B$  for  $\text{Co}_2\text{CrGa}$  and 4  $\mu_B$  for  $\text{Co}_2\text{CrSi}$ . The substitution of Ga by Si results on linear dependence of the spin magnetic moment on the Si concentration. We report also an increase of the magnetic moment of Co and Cr within Si concentration (Table 1). For all concentrations, the sign of spin magnetic moments is positive for Co and Cr which means a ferromagnetic coupling between the Co and Cr atoms. For Ga and Si, the magnetic moments have a negative sign for all Si concentrations which mean that the induced magnetic polarization of Ga and Si is anti-parallel to that of Co and Cr atoms.

## 4 Conclusion

In summary, using the FP-LAPW method within GGA approximation, we have studied the electronic structure and magnetic properties of the substitutional series of the quaternary  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$  Heusler alloys. For the parent compounds and in the minority spin channel, the Fermi energy is located at the edge of the valence band maximum for  $\text{Co}_2\text{CrGa}$  which shows a near half-metallic character and falls within the gap for  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  confirming the half-metallic character. For the  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$  alloys, the minority spin gap is conserved, and the Fermi level is shifted within the energy gap by changing the Si concentration. Therefore, the  $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$  alloy is half-metallic for all concentrations except for  $x = 0.125$  which exhibits a near half-metallic character. Our results reveal also a linear dependence of the spin magnetic moment within the Si concentration which is in agreement with experimental data.

## References

- de Groot, R.A., Mueller, F.M., van Engen, P.G., Buschow, K.H.J.: Phys. Rev. Lett. **50**, 2024 (1983)
- Katsnelson, M.I., Irkhin, V.Y., Chioncel, L., Lichtenstein, A.I., de Groot, R.A.: Rev. Mod. Phys. **80**, 315 (2008)
- Schwarz, K.: J. Phys. F: Met. Phys. **16**, L211 (1986)
- Brown, P.J., Neumann, K.U., Webster, P.J., Ziebeck, K.R.A.: J. Phys.: Condens. Matter **12**, 1827 (2000)
- Galanakis, I., Dederichs, P.H., Papanikolaou, N.: Phys. Rev. B **66**, 174429 (2002)
- Jeng, H.-T., Guo, G.Y.: Phys. Rev. B **67**, 094438 (2003)
- Wang, Y.K., Guo, G.Y.: Phys. Rev. B **73**, 064424 (2006)
- Kübler, K., Fecher, G.H., Felser, C.: Phys. Rev. B **76**, 024414 (2007)
- Kandpal, H.C., Fecher, G.H., Felser, C.: J. Phys. D: Appl. Phys. **40**, 1507 (2007)
- Tung, J.C., Guo, G.Y.: New J. Phys. **15**, 033014 (2013)
- Rai, D.P., Shankar, A., Sandeep, N.D., Singh, L.R., Sharma, B.I., Ghimire, M.P., Thapa, R.K.: J. Phys. Sci. **25**, 45 (2014)
- Kubota, T., Hamle, J., Sakuraba, Y., Gaier, O., Oogane, M., Sakuma, A., Hillebrands, B., Takanashi, K., Ando, Y.: J. Appl. Phys. **106**, 113907 (2009)
- Yamamoto, M., Ishikawa, T., Taira, T., Li, G., Matsuda, K., Uemura, T.: J. Phys. Condens. Matter **22**, 164212 (2010)
- Marukame, T., Ishikawa, T., Hakamata, S., Matsuda, K., Uemura, T., Yamamoto, M.: Appl. Phys. Lett. **90**, 012508 (2007)
- Inomata, K., Okamoto, S., Miyazaki, A., Kikuchi, K., Tezuka, N., Wojcik, M., Jedryka, E.: J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, 816 (2006)
- Tezuka, N., Ikeda, N., Mitsuhashi, F., Sugimoto, S.: Appl. Phys. Lett. **94**, 162504 (2009)
- Fecher, G.H., Felser, C.: J. Phys. D: Appl. Phys. **40**, 1582 (2007)
- Nakatani, T.M., Rajanikanth, A., Gercsi, Z., Takahashi, Y.K., Inomata, K., Hono, K.: J. Appl. Phys. **102**, 033916 (2007)
- Zhu, X., Dai, Y., Luo, C.: J. Magn. Magn. Mater. **398**, 7 (2016)
- Umetsu, R.Y., Okubo, A., Xu, X., Kainuma, R.: J. Alloys Compd. **588**, 153 (2014)
- Perdew, J.P., Burke, S., Ernzerhof, M.: Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996)
- Wimmer, E., Krakauer, H., Weinert, M., Freeman, A.J.: Phys. Rev. B **24**, 864 (1981)
- Jansen, H.J.F., Freeman, A.J.: Phys. Rev. B **30**, 561 (1984)
- Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., Luitz, J.: WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Technische Universität Wien, Austria (2001)
- Monkhorst, H.J., Pack, J.D.: Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976)
- Ram, S., Chauhan, M.R., Agarwal, K., Kanchana, V.: Philos. Mag. Lett. **91**, 545 (2011)
- Moodera, J.S., Kinder, L.R., Wong, T.M., Meservy, R.: Phys. Rev. Lett. **74**, 3273 (1995)