

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
SIDI BEL ABBES

# ***THESE DE DOCTORAT***

*Présenté par*

**Mr. HELLAL Tayeb**

*Spécialité : Sciences physiques*

*Option : Physique et Chimie des Matériaux*

*Intitulée*

*Etude premier principes du ferromagnétisme dans  
les alliages à base de terres rares et métaux de  
transition*

*Soutenue le / /2019*

*Devant le jury composé de :*

**Président :** Moulay Nour eddine

MCA Université Djillali Liabes SBA

**Examineurs :** Boufadi Fatima Zohra

MCA Université Djillali Liabes SBA

Elkeurti Mohammed

Pr Université Dr. Moulay Tahar Saida

Demmouche Kamel

MCA Centre Universitaire Ain temouchent

**Directeur de thèse :** Bensaid Djillali

MCA Centre Universitaire Ain temouchent

**Co-directeur de thèse :** Ameri Mohammed

Pr Université Djillali Liabes SBA

*Année universitaire : 2018/2019*

## *Dédicace*

*Louange à Allah le tout puissant, qui m'a donné la volonté, la force, et qui m'a éclairé le bon chemin, que nul ne peut se faire sans son désir.*

*Je dédie ce travail :*

*À mes très chers parents qui ont tout sacrifié en ma faveur, c'est eux qui m'ont aidé dans ma vie. Je les porterais toujours dans mon cœur.*

*À mon Frère*

*À ma Famille*

*À mes Amis*

## Remerciements

*J'exprime ma profonde reconnaissance au Maître de Conférences class « A », Bensaid Djillali directeur de thèse, pour m'y avoir accueilli, pour avoir assuré la direction de Thèse Doctorat. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a témoignée.*

*Je voudrais également remercier le docteur Maître de Conférences class « A » Moulay Nour eddine, de m'avoir fait honneur d'être le président de mon jury.*

*Je voudrais également remercier le Professeur Ameri Mohammed, qui a toujours su motiver et co-diriger mon travail. Je ne saurais le remercier assez pour les connaissances tant scientifiques que culturelles qu'il m'a apportées.*

*Je remercie aussi le Professeur Elkourti Mohammed et les docteurs Demmouche Kamel, Boufadi Fatima Zohra de m'avoir fait honneur d'être parmi les membres du jury.*

*Je voudrai que ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail trouvent ici le témoignage de ma reconnaissance.*

في هذا العمل ، قدمنا دراسة نظرية حول الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية للسبائك  $Mn_2RhZ$  ( $Z=Si, Ge$  et  $Sn$ ) و  $Mn_2YGa$  ( $Y= Pt$  et  $Ir$ ) . إن الهدف هو التحقق من الوسائط الفيزيائية مثل ثابت التوازن ، معامل الانضغاط ، كثافة الحالات ، بنية العصابات ، العزم المغناطيسي و درجة حرارة الكوري. طريقة الحساب المستخدمة هي طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل (FP-LAPW) المدمجة في برنامج WIEN2K ، وذلك في إطار نظرية الدالية للكثافة (DFT) ، باستخدام تقريب كثافة التدرج المعمم (GGA). وجدنا أن نتائجنا تتفق مع البيانات التجريبية والتي تم الحصول عليها عن طريق وسائل أخرى. جميع المركبات هي شبه مغناطيسية حديدية.

## Résumé

Dans ce travail, nous avons présenté une étude théorique sur les propriétés structurales, électronique et magnétique des alliages  $Mn_2RhZ$  ( $Z=Si, Ge$  et  $Sn$ ) et  $Mn_2YGa$  ( $Y= Pt$  et  $Ir$ ). Le but du travail est l'investigation des paramètres physiques tels que le pas de réseau à l'équilibre, le module de compressibilité, la densité d'état, la structure de bande électronique, le moment magnétique et la température de curie. La méthode de calcul utilisée c'est FP-LAPW qui est incorporée dans le code WIEN2K dans le cadre général de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), utilisant l'approximation de la densité du gradient généralisé (GGA). Nous avons trouvé que nos résultats sont en accord avec les données expérimentales et celle obtenues par d'autres méthodes.

Tous les composés sont ferromagnétiques demi métalliques.

## Abstract

In this work, we presented a theoretical study on the structural, electronic and magnetic properties of the alloys  $Mn_2RhZ$  ( $Z = Si, Ge$  and  $Sn$ ) and  $Mn_2YGa$  ( $Y = Pt$  and  $Ir$ ). The purpose of the work is the investigation of physical parameters such as equilibrium network pitch, compressibility modulus, state density, electronic band structure, magnetic moment and curie temperature. The calculation method used is FP-LAPW which is incorporated into the WIEN2K code in the general framework of density functional theory (DFT), using the generalized gradient density (GGA) approximation. We found that our results are in agreement with the experimental data and that obtained by other methods.

All compounds are half-metallic ferromagnetic.

# Table des matières

<b>Introduction Générale</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I: LES MATERIAUX MAGNETIQUES</b>	<b>4</b>
I.1. Introduction .....	5
I.2 Les différentes formes de magnétisme. ....	5
I.2.1 Diamagnétisme. ....	6
I.2.2 Paramagnétisme . ....	6
I.2.3 Ferromagnétisme . ....	6
I.2.4 Antiferromagnétisme. ....	8
I.2.5 Ferrimagnétisme . ....	8
I.3 Matériaux magnétiques pour la spintronique. ....	8
I.3.1 Magnéto-résistance Géante. ....	9
I.3.2 Magnéto-résistance Tunnel. ....	9
I.3.3 Systèmes logiques à base d'ondes de spin. ....	10
I.4 Les alliages Heusler . ....	11
I.4.1 Introduction .....	11
I.4.2. Généralités sur les alliages Heusler .....	12
I.4.3. Demi-métallicité des alliages Heusler .....	12
I.4.4. Alliages Heusler à base de $Mn_2$ .....	13
I.4.5. La règle de Slater-Pauling .....	14
I.4.6. Structure cristalline des composés Heusler .....	15
I.4.6.1. Composés Full Heusler.....	15
I.4.6.2. Composés inversés de Heusler .....	16
I.4.6.3. Composés Heusler distordus de manière tétragonal .....	17
Bibliographie .....	19

<b>Chapitre II : Méthodes de calcul</b>	<b>21</b>
<b>II.1. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</b>	<b>22</b>
II.1.1 Introduction .....	22
II.1.2 L'équation de Schrödinger .....	22
II.1.3. Approximation de Born-Oppenheimer .....	23
II.1.4 Approximation de Hartree .....	24
II.1.5 Approximation de Hartree-Fock .....	25
II.1.6. Théorie de la fonctionnelle de densité .....	26
II.1.6.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	26
II.1.7. Les équations de Kohn et Sham .....	28
II.1.7.1. L'approximation de la densité locale (LDA) .....	29
II.1.7.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) .....	30
II.1.8. L'auto-cohérence dans les calculs .....	31
<b>II.2 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)</b>	<b>33</b>
II.2.1 Introduction .....	33
II.2.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	33
II.2.3 La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) .....	35
II.2.3-1 Les fonctions de base de La méthode (LAPW) .....	35
II.2.3-2 Représentation de la densité de charge et du potentiel .....	36
II.2.3-3 Définition des stars .....	36
II.2.3-4 Les harmoniques du réseau .....	37
II.2.3-5 La résolution de l'équation de Poisson .....	37
II.2.3-6 Synthèse de L'hamiltonienne et de la matrice de chevauchement .....	39
II.2.4 Le code Wien 2K .....	39
Bibliographie .....	42

## **CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION** **43**

III.1.Introduction .....	44
III.2. Détail de calcul .....	44
III.2.Propriétés structurales .....	45
III.3.1 Introduction .....	45

III.3.2 Résultats de l'étude structurale .....	46
III.3.2.1. $Mn_2RhZ$ (Z= Si, Ge et Sn) .....	47
III.3.2.2. $Mn_2YGa$ (Y= Pt et Ir) .....	52
III.4. Propriétés électroniques .....	57
III.4.1. La structure de band .....	57
III.4.1.1. $Mn_2RhZ$ (Z= Si, Ge et Sn) .....	57
III.4.1.2. $Mn_2YGa$ (Y= Pt et Ir) .....	61
III.4.2. La densité d'état électronique : .....	63
III.4.2.1. Les composés Heusler $Mn_2RhZ$ (Z= Si, Ge et Sn) .....	64
III.4.2.2. Les composés Heusler $Mn_2YGa$ (Y= Pt et Ir) .....	69
III.5. Propriétés magnétiques .....	75
III.6. Interactions d'échange et la Températures de Curie .....	77
Bibliographie .....	79
<b>Conclusion générale</b>	<b>81</b>

# Liste des figures

<b>Figure I.1</b> – Image des domaines magnétiques faite par Microscopie Electronique par Transmission en mode Lorentz d’un échantillon ferromagnétique de $\text{Co}_2\text{MnSi}$ .....	7
<b>Figure I.2</b> – Schéma d’un cycle d’hystérésis de l’aimantation en fonction du Champ magnétique. $M_S$ est l’aimantation à saturation et $H_c$ est le champ coercitif .....	7
<b>Figure I.3</b> – Schéma d’un transducteur à ondes de spin .....	10
<b>Figure I.4:</b> Structure de bande pour un matériau : (a) ferromagnétique conventionnel et (b) demi-métallique .....	13
<b>Figure I.5</b> : Comportement SP pour les exemples des composés : (a) $\text{Mn}_2\text{Y}^{(3d)}\text{Ga}$ et $\text{Co}_2\text{Y}^{(3d)}\text{Ga}$ et (b) $\text{Mn}_2\text{Y}^{(4d)}\text{Ga}$ .....	15
<b>Figure I.6</b> : Différents types de structures Heusler : (a) Full-Heusler (type $L2_1$ ), (b) Inverse-Heusler (type $X_a$ ) .....	15
<b>Figure I.7</b> : Structure inverse et régulière pour les composés Heusler à base de $\text{Mn}_2$ . Les deux, la structure inverse et régulière peuvent être formés pour les composés Heusler à base de $\text{Mn}_2$ en fonction du nombre atomique de l’élément sur la position Y .....	16
<b>Figure I.8</b> : Structure régulière (a) et inverse (b) Heusler et leurs cellules unitaires déformées par la déformation tétragonique .....	18
<b>Figure II.1:</b> Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité .....	32
<b>Figure II-2:</b> Construction des différentes régions du cristal dans la méthode APW .....	34
<b>Figure II-3</b> : Approximation de la forme du potentiel (Muffin-tin) .....	34
<b>Figure II.4</b> : Structure du programme WIEN2k .....	40
<b>Fig.III. 1.</b> La conversion d’une structure cubique de Heusler (a) en une phase dérivée tétragonal (b) dans le réseau cfc. (c) Relation des paramètres de réseau sous la forme $a_{\text{tet}} = a_{\text{cub}} / \sqrt{2}$ .....	47
<b>Fig. III.2.</b> Structures cristallines de composés de Heusler $\text{Mn}_2\text{RhZ}$ ( $Z = \text{Si}, \text{Ge}$ et $\text{Sn}$ ) : <b>a)</b> Le type $L2_1(\text{Fm}\bar{3}\text{m})$ . <b>b)</b> Le type $X_a(\text{F}\bar{4}3\text{m})$ . <b>c)</b> La structure tétragonal ( $I\bar{4}\text{m}2$ ) .....	48
<b>Fig. III.3.</b> La variation de l’énergie totale en fonction du volume pour $\text{Mn}_2\text{RhZ}$ ( $Z = \text{Si}, \text{Ge}$ et $\text{Sn}$ ) dans la structure $L2_1$ par l’approximation GGA .....	49
<b>Fig. III.4.</b> La variation de l’énergie totale en fonction du volume pour $\text{Mn}_2\text{RhZ}$ ( $Z = \text{Si}, \text{Ge}$ et $\text{Sn}$ ) dans la structure $X_a$ par l’approximation GGA .....	49
<b>Fig. III.5.</b> La variation de l’énergie totale en fonction du rapport $c/a$ pour $\text{Mn}_2\text{RhZ}$ ( $Z = \text{Si}, \text{Ge}$ et $\text{Sn}$ ) dans la structure tetragonal par l’approximation GGA .....	50
<b>Fig. III.6.</b> La variation de l’énergie totale en fonction du volume pour $\text{Mn}_2\text{RhZ}$ ( $Z = \text{Si}, \text{Ge}$ et $\text{Sn}$ ) dans la structure Tetragonal par l’approximation GGA .....	51



<b>Fig.III.7.</b> l'ordre ferromagnétique de Heusler $Mn_2Pt$ (Ir) Ga, pour les deux structures: a) structure cubique inverse ( $F\bar{4}3m$ ), b) structure tétragonal inverse ( $I\bar{4}m2$ ) .....	52
<b>Fig.III.8</b> L'ordre antiferromagnétique de Heusler $Mn_2Pt$ (Ir) Ga, pour les deux structures: a) structure cubique inverse( $F\bar{4}3m$ ), b) structure tétragonal inverse( $I\bar{4}m2$ ) .....	53
<b>Figure III.9:</b> La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $Mn_2PtGa$ avec l'approximation GGA dans l'ordre a) FM, b) AFM .....	53
<b>Figure III.10:</b> La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $Mn_2IrGa$ avec l'approximation GGA dans l'ordre a) FM, b) AFM .....	54
<b>Figure III.11 :</b> La variation de l'énergie totale en fonction du rapport $c/a$ de $Mn_2PtGa$ avec l'approximation GGA dans l'ordre a) FM, b) AFM .....	54
<b>Figure III.12:</b> La variation de l'énergie totale en fonction du rapport $c/a$ de $Mn_2IrGa$ avec l'approximation GGA dans l'ordre a) FM, b) AFM .....	55
<b>Figure III.13:</b> La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $Mn_2PtGa$ avec l'approximation GGA dans l'ordre a) FM, b) AFM .....	55
<b>Figure III.14:</b> La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $Mn_2IrGa$ avec l'approximation GGA dans l'ordre a) FM, b) AFM .....	55
<b>Figure III.15 :</b> Structures de bandes de $Mn_2RhZ$ ( $Z= Si, Ge$ et $Sn$ ) dans la structure $L2_1$ : a) spin Up, b) spin down .....	59
<b>Figure III.16 :</b> Structures de bandes de $Mn_2RhZ$ ( $Z= Si, Ge$ et $Sn$ ) dans la structure $X_a$ : a) spin Up, b) spin down .....	60
<b>Figure III.17 :</b> Structures de bandes de $Mn_2YGa$ ( $Y= Pt$ et $Ir$ ) dans la structure $X_a$ ferromagnétique : a) spin Up, b) spin down .....	62
<b>Figure III.18 :</b> Structures de bandes de $Mn_2YGa$ ( $Y=Pt$ et $Ir$ ) dans la structure $X_a$ antiferromagnétique : a) spin Up, b) spin down .....	63
<b>Figure III.19:</b> La densité d'état totale et partielle de $Mn_2RhZ$ ( $Z= Si, Ge$ et $Sn$ ) dans la structure $L2_1$ obtenu par l'approximation GGA .....	66
<b>Figure III.20:</b> La densité d'état totale et partielle de $Mn_2RhZ$ ( $Z= Si, Ge$ et $Sn$ ) dans la structure $X_a$ obtenu par l'approximation GGA .....	67
<b>Figure III.21:</b> La densité d'état totale et partielle de $Mn_2RhZ$ ( $Z= Si, Ge$ et $Sn$ ) dans la structure Tetragonal obtenu par l'approximation GGA .....	68
<b>Figure III.22:</b> La densité d'état totale et partielle de $Mn_2PtGa$ dans la phase ferromagnétique obtenu par l'approximation GGA. : a) la structure $X_a$ , b) la structure tetragonal .....	71
<b>Figure III.23:</b> La densité d'état totale et partielle de $Mn_2PtGa$ dans la phase antiferromagnétique obtenu par l'approximation GGA. : a) la structure $X_a$ , b) la structure tetragonal .....	72

**Figure III.24:** La densité d'état totale et partielle de  $Mn_2IrGa$  dans la phase ferromagnétique obtenu par l'approximation GGA. : a) la structure  $X_a$ , b) la structure tetragonal ..... 73

**Figure III.25:** La densité d'état totale et partielle de  $Mn_2IrGa$  dans la phase antiferromagnétique obtenu par l'approximation GGA. : a) la structure  $X_a$ , b) la structure tetragonal ..... 74

# *Liste des tableaux*

<b>Tableau III.1</b> : Différents paramètres introduits dans nos calculs réalisés par la méthode FP-LAPW .....	45
<b>Tableau III.2</b> . Relation structurelle des types de structure régulière et inverse pour $Mn_2YZ$ .....	46
<b>Tableau III.3</b> : La constante du réseau $a_0$ , le module de compressibilité $B$ , sa première dérivée $B'$ et le rapport $c/a$ pour les matériaux $Mn_2RhZ$ ( $Z= Si, Ge$ et $Sn$ ) dans les structures $L2_1$ , $X_a$ et tétragonal .....	51
<b>Tableau III.4</b> : Paramètre du réseau $a_0$ , module de compressibilité $B_0$ et sa dérivée $B'$ pour les matériaux $Mn_2PtGa$ et $Mn_2IrGa$ dans les deux types de structures (cubique ( $X_a$ ) et tétragonal) pour les deux ordres magnétiques (ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) .....	56
<b>Tableau III.5</b> : les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en ( $\mu_B$ ) et la polarisation de spin pour les alliages $Mn_2RhZ$ ( $Z= Si, Ge$ et $Sn$ ) .....	76
<b>Tableau III.6</b> : les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en ( $\mu_B$ ) et la polarisation de spin pour les alliages $Mn_2YGa$ ( $Y= Pt$ et $Ir$ ) avec les phases cubique et tétragonal .....	76
<b>Tableau III.7</b> : Températures de Curie $T$ (en K) des composés parents tétragonaux ( $T_{C,t}$ ) et cubiques ( $T_{C,c}$ ). Les changements dus à la distorsion tétragonal sont listés comme $\Delta T_{C,t-c}$ .....	78

# Nomenclatures

## Abréviation fréquemment utilisées :

DFT	La théorie de la fonctionnelle de densité
HF	Hartree- Fock
HK	Hohenberg et Kohn
KS	kohn-sham
LDA	Approximation de la densité local
GGA	Approximation du gradient généralisé
LAPW	La methode des ondes planes augmentees linearisees
FP-LAPW	La methode des ondes planes augmentees linearisees avec potentiel total
MT	Muffin-tin
Rmt	Rayon de sphère Muffin-Tin
$E_{\text{ctt-off}}$	Energie d'échange et corrélation
DOS	Densité d'état
TDOS	Densité d'état total
PDOS	Densité d'état Partielles
FM	Ferromagnétique
AFM	Antiferromagnétique
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
$E_F$	Niveau de Fermi
ZB	Zone de Brillouin

# *Introduction Générale*

## ***INTRODUCTION GENERALE***

L'électronique conventionnelle est basée sur l'exploitation des charges électriques en contrôlant le courant qui est assuré par des charges négatives, dites électrons, et par des charges positives, appelées trous. L'électron, en plus sa masse et sa charge, possède aussi un degré de liberté supplémentaire, appelé spin. Pendant longtemps, les charges et les spins ont utilisés séparément. La Spintronique (électronique de spin) est un domaine qui associe le contrôle de courant de spins et de charges. La Spintronique concerne l'étude des spins des électrons de conduction un dans les dispositifs intégrables au contraire des dispositifs électroniques. Aujourd'hui, les applications principales de la Spintronique promettent des applications en enregistrement magnétique, en électronique et en information quantique.

Le développement de la Spintronique a été déclenché par la découverte de la magnétorésistance géante (en anglais giant magnetoresistance, GMR) indépendamment par A. Fert et P. Grünberg. Par la suite, le domaine de la Spintronique a montré une expansion continue où plusieurs autres effets, tels que la magnétorésistance tunnel (en anglais tunnel magnétorésistance, TMR) et le couple de transfert de spin ont été découverts et utilisés dans des appareils et dispositifs commerciaux. Aujourd'hui, la Spintronique est confrontée à une série de défis. La TMR dans les jonctions tunnel magnétiques (en anglais magnetic tunnel junction, MTJ), cellules élémentaires de capteurs et de mémoires magnétiques aléatoires non volatiles (en anglais magnetic random access memory, MRAM), doit être continuellement augmentée pour assurer des rapports signal sur bruit adéquats dans des dispositifs de plus en plus miniaturisés.

D'autre part, la densité de courant critique pour le retournement d'aimantation utilisant le couple de transfert de spin (en anglais spin transfer torque, STT), laquelle est proportionnel à la constante d'amortissement de Gilbert et à l'inverse de taux de polarisation en spin, doit être réduite d'avantage. Cela est essentiel pour les applications utilisant le retournement de l'aimantation par couple de transfert de spin, tels que les STT-MRAMs, et pour la conception des oscillateurs de spin à haute efficacité. L'injection et la détection de courants polarisés en spin des matériaux métalliques ferromagnétiques vers les semi-conducteurs est un autre défi pour la Spintronique en raison de la désadaptation de conductivité entre les deux types de matériaux. Ce dernier problème peut être résolu en utilisant des jonctions tunnel à forte polarisation en spin.

Les Alliages Heusler sont une catégorie particulière de composés intermétalliques nommés d'après Friedrich Heusler, qui en 1903 a rapporté que le CuMnAl est un matériau ferromagnétique alors que ses constituants élémentaires ne sont pas ferromagnétiques. Depuis la prédiction de la demi-métallicité, par de Groot et al. en 1983, de l'alliage NiMnSb, l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à susciter des intérêts à la fois théorique et expérimental

considérables. En plus de NiMnSb, plusieurs autres alliages Heusler ont été prédits, par des calculs *abinitio*, comme des demi-métaux (100% de taux de polarisation en spin), tels que les alliages Heusler à base de Mn, qui sont considérés comme des candidats prometteurs pour les applications de Spintronique commerciaux, en raison notamment de leurs hautes températures de Curie.

Sur la base d'une vaste bibliothèque de structures électroniques d'alliages Heusler contenant 236.115 composés prototypes, ils ont filtré ceux qui affichent un ordre magnétique et avons établi qu'ils peuvent être fabriqués à l'équilibre thermodynamique. Plus précisément, ils ont effectué une analyse complète de la stabilité des alliages intermétalliques Heusler fabriqués uniquement en métaux de transition. Parmi les 36.540 prototypes possibles, 248 étaient thermodynamiquement stables, mais seulement 20 étaient magnétiques. La température de commande magnétique,  $T_C$ , a été estimée par une régression calibrée sur le  $T_C$  expérimental d'environ 60 composés connus.

Les alliages Heusler complets sont décrits par la formule  $X_2YZ$ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément principal du groupe sp. Selon les sites atomiques occupés par les atomes X, Y et Z dans la maille élémentaire, l'alliage peut adopter différentes structures avec un désordre atomique chimique ou atomique. Les alliages Heusler de la phase totalement ordonnée  $L2_1$ se transforment en structure B2 (lorsque les atomes Y et Z sont complètement désordonnés). De plus, ils forment une structure A2, lorsque un ordre complètement aléatoire entre tous les sites X, Y et Z se produit. Ce désordre chimique affecte fortement la plupart de leurs propriétés physiques. En effet, il est rapporté en 2004 par l'équipe de A. J. Freeman (Northwestern University, Chicago) que certains types de désordre peuvent conduire à des états supplémentaires au niveau de Fermi, réduisant ainsi la polarisation en spin.

Dans ce travail, nous intéressons à une famille d'alliages Heusler à base de  $Mn_2$  qui attirent une grande tension dans le domaine des matériaux magnétiques cette famille des Heusler possèdent des propriétés remarquables comme, le moment magnétique très faible, une température de Curie relativement élevée, et haute anisotropie magnetocristalline.

Cependant pour développer ce genre de technologie, il est nécessaire d'étudier de façon plus approfondie ce type de matériau.

Le sujet de cette thèse s'inscrit dans ce contexte : déterminer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés Heusler de type  $Mn_2RhZ$  ( $Z= Si, Ge$  et  $Sn$ ) et  $Mn_2YGa$  ( $Y= Pt$  et  $Ir$ ), en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT où le traitement du potentiel d'échange et corrélation est fait par l'approximation GGA avec la méthode de FP-LAPW.

Après cette introduction générale, ce manuscrit est organisé comme suit :

- Nous présentons dans le premier chapitre les alliages Heusler à base de  $Mn_2$ . Leurs structure cristallins, et leurs caractérisations, intérêt technologique..ect .

- La première partie de chapitre II présente l'ensemble des fondements de la DFT, les théorèmes de Hohenberg et Kohn, les équations de Kohn et Sham, le calcul de l'énergie d'échange corrélation ainsi que ces différentes approximations telles que la LDA, la GGA.
- La deuxième partie de chapitre II est consacré à la description de la méthode FPLAPW implémentée dans le code WIEN2K avec un aperçu sur ce dernier.

L'essentiel du travail réalisé est regroupée dans le dernier chapitre qui résume les différents résultats obtenus sur l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés  $Mn_2RhZ$  ( $Z= Si, Ge$  et  $Sn$ ) et des composés  $Mn_2YGa$  ( $Y= Pt$  et  $Ir$ ).



# *Chapitre I*

*Magnétisme et les alliages*

*Heusler*

# Chapitre I

## Magnétisme et les alliages Heusler

### I.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'introduire le contexte dans lequel la thèse s'inscrit. Tout d'abord, les différentes formes de magnétisme sont présentées. Ensuite, des exemples d'applications qui utilisent des matériaux magnétiques sont donnés. Finalement, les principales caractéristiques des alliages Heusler sont détaillées.

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

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

Une caractéristique fondamentale des matériaux magnétiques est leur réponse face à un champ magnétique  $\vec{H}$  qui leur est appliqué. La susceptibilité magnétique  $\chi$  est la grandeur qui permet de décrire cette réponse. Elle est définie comme suit :

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\delta \vec{M}}{\delta \vec{H}} \quad (\text{I.1})$$

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

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

### **I.2.1. Diamagnétisme**

Les matériaux diamagnétiques sont des matériaux ne comportant pas de moments magnétiques en absence de champ magnétique appliqué. Lors de l'application d'un champ, ils acquièrent une polarisation magnétique de sens opposé à la direction du champ. L'origine de ce phénomène provient d'une déformation des orbitales atomiques et cela peut se décrire par application de la loi de Lenz. Un matériau diamagnétique isotrope est donc caractérisé par une susceptibilité magnétique négative. En réalité, tout corps présente une réponse diamagnétique, cependant, ce dernier est souvent négligeable devant les autres formes de magnétisme. Le bismuth, le mercure et l'argent sont des exemples de matériaux diamagnétiques.

### **I.2.2. Paramagnétisme**

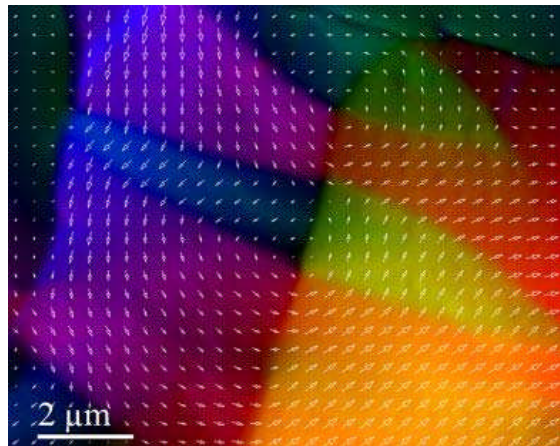
Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui possèdent un moment magnétique nul en absence de champ appliqué. A température ambiante, l'agitation thermique entraîne un arrangement désordonné des moments. Ces derniers se compensent mutuellement de telle façon que l'aimantation globale s'annule.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

### **I.2.3. Ferromagnétisme**

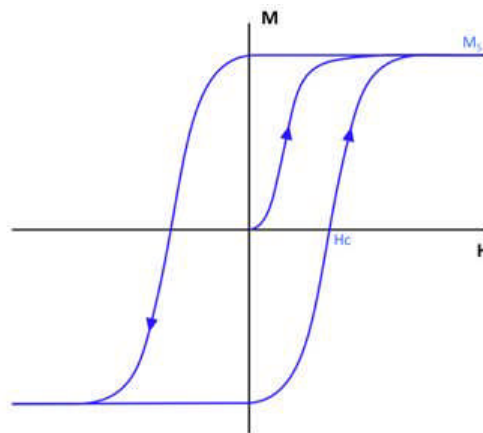
Dans un matériau ferromagnétique, les moments magnétiques interagissent entre eux et tendent à s'aligner parallèlement les uns par rapport aux autres. Cette interaction des moments entre eux est appelée interaction d'échange. En absence de champ appliqué, les moments s'arrangent dans des géométries complexes, appelées domaines magnétiques ([figure I.1](#)). Cet arrangement permet de diminuer l'énergie totale du système. Au sein d'un domaine, une multitude de moments sont alignés entre eux et la direction change rapidement dans les parois entre les domaines.

Lorsqu'un champ magnétique est appliqué sur un matériau ferromagnétique, les domaines magnétiques s'alignent progressivement avec la direction du champ. Si l'aimantation d'un matériau s'aligne facilement sous l'effet du champ, on dit que le matériau est doux. Ces matériaux sont caractérisés par des cycles d'hystérésis ([figure I.2](#)) étroits, et par conséquent, par des champs coercitifs faibles. Généralement, les matériaux doux possèdent des susceptibilités élevées du fait qu'ils réagissent facilement avec le champ. Si le matériau nécessite des champs importants pour aligner son aimantation, on dit alors qu'il est dur. Ces matériaux sont caractérisés par des cycles

d'hystérésis larges et par des champs coercitifs élevés. Ils sont souvent utilisés pour faire des aimants permanents.



*Figure I.1 – Image des domaines magnétiques faite par Microscopie Electronique par Transmission en mode Lorentz d'un échantillon ferromagnétique de  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ .*



*Figure I.2 – Schéma d'un cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du Champ magnétique. ( $M_S$  est l'aimantation à saturation et  $H_c$  est le champ coercitif).*

Si le matériau est isotrope, la susceptibilité magnétique est positive et elle est généralement plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des matériaux paramagnétiques. Pour donner une idée, la susceptibilité des matériaux paramagnétiques est comprise entre  $10^{-5}$  et  $10^{-3}$ , et celle des matériaux ferromagnétiques, entre quelques unités et  $10^4$  [1].

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

#### **I.2.4. Antiferromagnétisme**

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

#### **I.2.5. Ferrimagnétisme**

Les matériaux ferrimagnétiques sont également composés de deux sous-réseaux, mais à la différence des ferromagnétiques, le moment total de chaque sous-réseau est différent. Au-dessus d'une température critique (température de Curie), l'ordre magnétique est perdu et le matériau se comporte comme un paramagnétique.

### **I.3. Matériaux magnétiques pour la Spintronique**

Ces dernières années, la Spintronique, ou électronique de spin, est devenue incontournable dans le domaine du stockage de l'information.

La spintronique est une nouvelle technologie qui met à profit le spin de l'électron et plus précisément, le phénomène de courant polarisé en spin. Les travaux fondateurs de la spintronique concernent la Magnétorésistance Tunnel (TMR pour Tunneling Magneto Resistance), découverte par Jullière en 1975 [2], l'injection de courant polarisé en spin d'un matériau ferromagnétique vers un métal non-magnétique, observé par Johnson and Silsbee en 1985 [3], et notamment, la Magnétorésistance Géante (GMR pour Giant MagnetoResistance) découverte par Fert. et al. en 1988 [4], et Grünber et al. en 1989 [5].

Dans les matériaux ferromagnétiques, les bandes d des électrons up et des électrons down, sont dissymétriques, c'est-à-dire que la densité d'états électroniques pour les spins up et pour les spins down est différente. On parle alors des spins majoritaires et spins minoritaires. Cela implique qu'un électron traversant un matériau ferromagnétique aura une probabilité de diffusion différente selon son état de spin, se traduisant par une différence de résistivité électrique des spins up et des spins down. Ainsi, un courant électrique, passant à travers un matériau ferromagnétique, voit sa quantité d'électrons avec spin up et spin down modifiée : on dit que le courant est polarisé en spin. Cet effet est à la base des phénomènes de Magnétorésistance Géante (GMR) et de Magnétorésistance Tunnel (TMR).

### **I.3.1. Magnéto-résistance Géante**

La GMR peut être observée dans un empilement de type Ferro/Métal/Ferro. Elle se manifeste comme une différence de résistance électrique entre une configuration où les aimantations des couches ferromagnétiques sont parallèles, et une configuration où les aimantations sont antiparallèles. Le rapport de magnéto-résistance MR est donné par la relation suivante :

$$MR = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} \quad (I.2)$$

Où  $R_{\uparrow\downarrow}$  et  $R_{\uparrow\uparrow}$  sont la résistivité pour la configuration antiparallèle et la configuration parallèle respectivement.

Un dispositif qui met à profit le phénomène de GMR, et qui est grandement utilisé dans les têtes de lecture des disques durs, est la vanne de spin. Une vanne de spin est typiquement formée par un empilement Ferro/Métal/Ferro où les matériaux ferromagnétiques sont les électrodes. L'une des couches ferromagnétiques doit être capable de s'orienter facilement avec un champ appliqué d'intensité faible. Cette couche est appelée "douce". Généralement, des matériaux avec un coercitif faible sont utilisés comme par exemple, le NiFe ou le CoFeB. La deuxième couche ferromagnétique doit garder une aimantation indépendante de la couche douce et la direction de son aimantation doit rester fixe pour des champs magnétiques de faibles intensités. Cette couche est appelée "dure". D'une manière générale, des matériaux ferromagnétiques avec des coercitifs plus élevés que ceux de la couche douce sont utilisés, mais la différence de coercitif peut aussi être obtenue par "durcissement" à l'aide d'un couplage ferro-antiferro, permettant de décaler le cycle d'hystérésis des couches ferromagnétiques.

### **I.3.2. Magnéto-résistance Tunnel**

La TMR peut être observé dans les systèmes Ferro/Isolant/Ferro. Elle se manifeste comme une variation de résistance électrique, d'un courant traversant l'isolant par effet tunnel, en fonction de la configuration de matériaux ferromagnétiques. La conduction purement quantique entre les deux matériaux ferromagnétiques implique que la TMR est liée à la différence d'états disponibles pour les spins up et pour les spins down, de part et d'autre de la barrière.

Le dispositif le plus utilisé dans les technologies actuelles (mémoires MRAM par exemple), exploitant la TMR, est la Jonction Tunnel Magnétique (MTJ pour Magnetic Tunnel Junction). Elle est formée par deux électrodes ferromagnétiques, séparés par une barrière diélectrique, typiquement du MgO ou du Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bien que les premières observations de cet effet ont été faites en 1975 par Julliere [2], ce n'est qu'à partir de 1995, assisté par les travaux de Moodera et al. sur des empilements Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe [6], que la TMR a connu un regain d'intérêt.

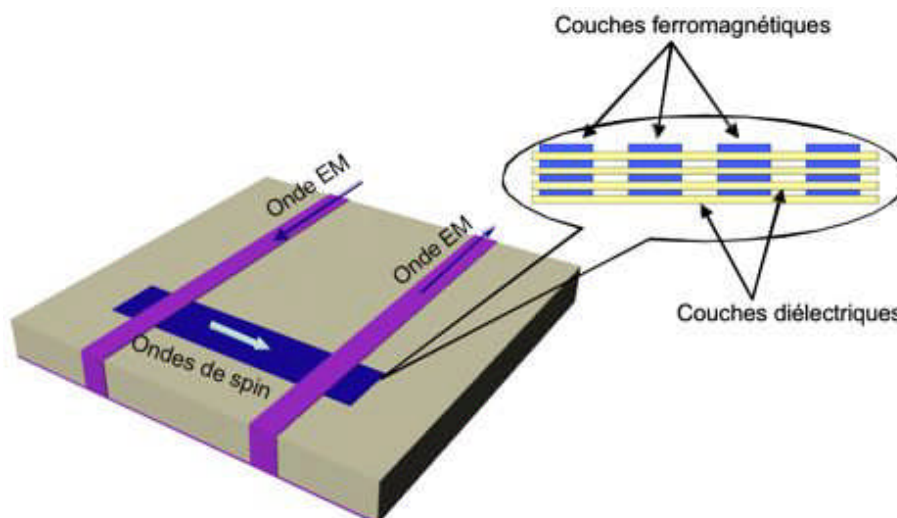
Depuis les années 2000, de nombreuses équipes se sont concentrées sur l'étude de la TMR avec différents types de matériaux ferromagnétiques. En 2004, Parkin et al. [7], et Yuasa et al. [8] ont observé une TMR de 200%, à température ambiante, pour un empilement Fe/MgO/Fe. Puis en 2009, Ikeda et al. [9], ont observé une TMR de 600%, à température ambiante, dans un empilement FeCoB/MgO/FeCoB.

Si un matériau présentait, à l'énergie de Fermi, une densité électronique nulle pour un type de spin et non nulle pour l'autre (matériaux demi-métalliques), la TMR serait théoriquement infinie et le courant serait polarisé à 100%. Les matériaux qui ont été prédits comme étant demi-métalliques les plus connus sont le  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , le  $\text{CrO}_2$  ou les alliages Heusler. Ces derniers ont suscité un grand intérêt ces dernières années. Même si des TMR élevées ont été observées dans des MTJ avec des électrodes d'alliage Heusler (330% à température ambiante [10]), les performances restent, à l'heure actuelle, éloignées des prédictions théoriques.

### I.3.3. Systèmes logiques à base d'ondes de spin

Toujours dans le besoin de miniaturisation des technologies actuelles, plusieurs groupes s'intéressent à remplacer des systèmes logiques, principalement à base de silicium, par de dispositifs logiques à base de matériaux magnétiques. Un dispositif à ondes de spin contrôlable a été proposé par Kostylev et al. [11]. Le principe est basé sur un transducteur à ondes de spin, c'est-à-dire, deux lignes de transmission (une entrée et une sortie) couplées par la propagation d'ondes de spin sur un matériau magnétique (figure I.3).

Un autre exemple de systèmes basés sur la propagation d'ondes de spin est les cristaux magnoniques. Ces derniers sont des méta-matériaux magnétiques dont les propriétés magnétiques (aimantation, susceptibilité) varient dans l'espace de façon périodique.



*Figure I.3 – Schéma d'un transducteur à ondes de spin.*

Ces types de systèmes sont généralement obtenus par des réseaux ordonnés de nano-aimants [12], ou alors par des réseaux ordonnés de trous dans une couche magnétique [13]. Les ondes de spin se propageant dans une telle structure voient leur relation de dispersion modifiée et cette modification dépendra de la périodicité du réseau. Des bandes de fréquence interdites apparaissent [14], et seules les ondes de spins de fréquence et vecteur d'onde déterminées peuvent se propager dans le milieu. Cette sélectivité en fréquence pourrait être mise à profit dans des systèmes logiques.

## **I.4. Les alliages Heusler**

### **I.4.1 Introduction**

L'électronique de spin profite du spin de l'électron pour transporter l'information. Les jonctions magnétiques tunnels sont considérées comme des candidats prometteurs pour la prochaine génération de composants spintroniques car elles présentent de larges taux de magnétorésistance tunnel (TMR) à température ambiante. Récemment, des taux de TMR excédant les 500% ont été obtenus en utilisant des barrières tunnels. D'autre part, ces dernières années le retournement de l'aimantation par courant polarisé en spin, en utilisant le couple de transfert de spin, a été mis en évidence. Dans ce mode de retournement à base de transfert de spin, la densité de courant est proportionnelle à la constante d'amortissement de Gilbert et inversement proportionnelle à la polarisation en spin. Le développement de la spintronique nécessite par conséquent l'utilisation de matériaux à forte polarisation en spin et ayant de faibles coefficients d'amortissement. Les demi-métaux, caractérisés par un taux de 100% de polarisation en spin au niveau de Fermi  $E_F$ . (Figure I.4) présentant ainsi une faible résistance pour un type de spin et une grande résistance pour l'autre type de spin, possèdent donc un énorme potentiel pour être utilisés dans les composants spintroniques comme la logique magnétique et les mémoires magnétiques à accès aléatoires (MRAM). Ces matériaux sont donc des sources idéales pour les courants fortement polarisés en spin permettant de réaliser des taux de magnétorésistance très élevés, une faible densité de courant de retournement d'aimantation dans les dispositifs à base de transfert de spin, et pour une injection efficace de spin dans les semi-conducteurs. Théoriquement, certains types de matériaux, tels que  $Fe_3O_4$  [15], [16]  $CrO_2$  [17] les perovskites à valence mixte [18] et les alliages de Heusler [19], [20], ont été prédits comme étant des demi-métaux. En outre, cette propriété demi-métallique a été démontrée expérimentalement à basse température. Toutefois, les oxydes demi-métaux ont une faible température de Curie et donc la polarisation en spin doit être dérisoire à température ambiante. Les alliages Heusler, par contre, sont des matériaux prometteurs pour les applications spintroniques, parce qu'un certain nombre d'entre eux ont généralement des températures de Curie très élevées [21] et offrent donc une possibilité de posséder le caractère demi-métallique même à



température ambiante. De plus, ils jouissent d'une structure cristallographique compatible avec celle des matériaux semi-conducteurs utilisés dans l'industrie et leurs champs coercitifs sont très faibles.

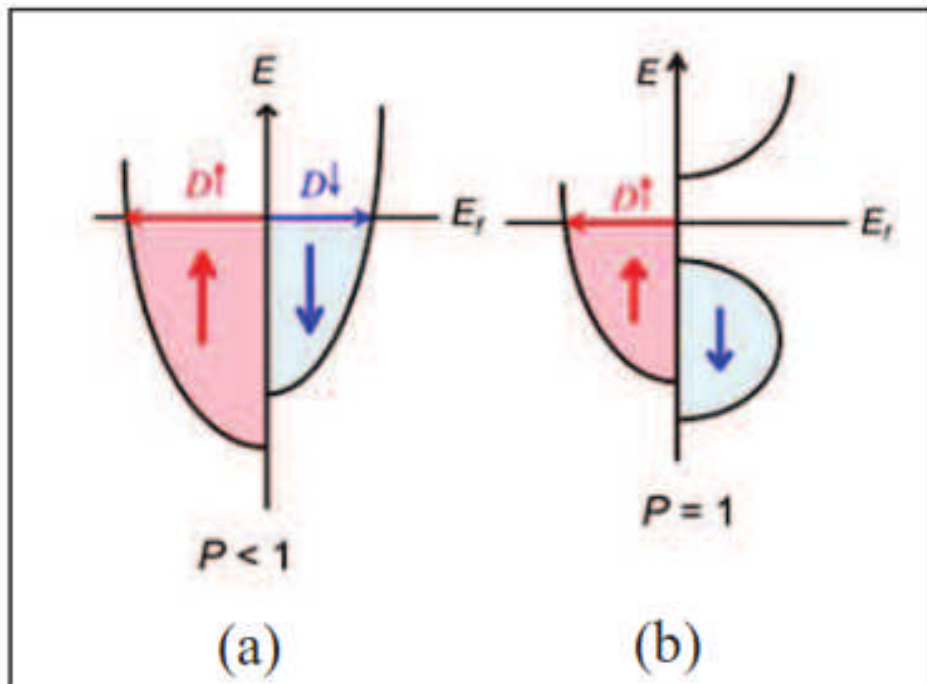
#### **I.4.2. Généralités sur les alliages Heusler**

Les alliages Heusler sont des composés ternaires de type ferromagnétique. Ils ont été découverts par Friedrich Heusler en 1903, en étudiant l'alliage  $\text{Cu}_2\text{MnSb}$ . La particularité de cette découverte vient du fait que trois matériaux non magnétiques présentent une aimantation non nulle en les combinant. C'est en 1963, qu'il a été montré que c'est principalement le Mn qui contribue au moment magnétique de spin dans ces alliages [22]. Il est intéressant de relever que le Mn pur présente un ordre de type antiferromagnétique. Les propriétés magnétiques des Heusler sont fortement dépendantes de la structure cristalline car c'est l'arrangement des atomes entre eux qui donne lieu au ferromagnétisme.

#### **I.4.3. Demi-métallicité des alliages Heusler**

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par Groot et al [23], en s'intéressant au calcul de la structure de bande d'alliages demi-Heusler :  $\text{NiMnSb}$  [23]. Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'états électronique ( $N(E_F)$ ) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (up :  $N\uparrow(E_F)$ ) et de spin minoritaires (down :  $N\downarrow(E_F)$ ).

Les matériaux demi-métalliques ( $P=1$ ) montrent des propriétés de conduction complètement différentes entre spins minoritaires et spins majoritaires. Ils présentent ainsi une propriété métallique pour une direction de spin (densité d'état non-nulle au niveau de Fermi) et une propriété semi-conductrice ou même isolante pour l'autre direction de spin et par conséquent un taux de polarisation en spin de 100%.



**Figure 1.4:** Densité d'état pour un matériau : (a) ferromagnétique conventionnel et (b) demi-métallique

Grâce aux propriétés de conduction, les matériaux demi-métalliques peuvent potentiellement posséder une polarisation en spin de 100%, envisageant alors de forts effets magnétorésistifs (magnétorésistance tunnel et magnétorésistance géante).

#### I.4.4. Alliages Heusler à base de $Mn_2$

La famille de composés Heusler de la classe  $Mn_2YZ$ , a attiré une attention considérable pour la mise en œuvre en tant que couche magnétique libre dans les dispositifs de couple de transfert de spin tels que la mémoire d'accès aléatoire à couple de transfert de spin (STT-MRAM) [24], un courant polarisé par spin passe par une couche magnétique dure dont l'aimantation est commutée par transfert de moment angulaire [25]. L'élément le plus célèbre de ce groupe de matériaux est  $Mn_3Ga$  tétragonal [26, 27]. À partir de sa prédiction comme une ferromagnétique cubique compensée, de nombreuses recherches dans le domaine ont été investies pour promouvoir la mise en œuvre de ce composé. On trouve dans ses propriétés des raisons, à savoir un faible moment magnétique expérimental, une haute anisotropie magnétocristalline perpendiculaire (PMA) en raison de sa structure tétragonal et une température élevée de Curie supérieure à 700 K [26,28], ce qui assure la stabilité thermique des informations stockées. Ces propriétés, en combinaison avec des éléments constitutifs abordables, rendent ce matériau plus attrayant pour l'utilisation de haute technologie. Malgré les difficultés dans la réalisation de ces dispositifs, d'autres membres de la famille  $Mn_2YZ$  ont démontré leur potentiel [24,29].

### **I.4.5. La règle de Slater-Pauling**

Dans le cas des métaux de transition et de leurs alliages, les atomes des niveaux d'énergie atomiques 3d et 4s s'élargissent pour former une structure de bande. La densité d'état de la bande d étant plus importante que celle de l'orbitale s au niveau de Fermi, l'aimantation des métaux de transition et leurs alliages provient ainsi essentiellement de la bande d. Il existe un recouvrement important des orbitales d des deux atomes voisins et il s'agit alors d'une compétition entre les corrélations électroniques qui tendent à localiser les électrons et leur énergie cinétique de bande qui tend à les délocaliser.

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

Le moment magnétique est donné par l'équation :

$$m = N_V - 2n_{\downarrow}$$

Où  $2n_{\downarrow}$  désigne le nombre d'électrons dans les états minoritaires, et  $N_V$  le nombre d'électrons de valence dans la maille élémentaire.

Dans le cas des alliages Heusler  $X_2YZ$ , il ya quatre atomes par maille conduisant à la formule :

$$m = N_V - 24.$$

Ce type de comportement a d'abord été observé pour les métaux et les alliages de transition 3d pur par Slater, Pauling et Friedel [30-32], et il a ensuite été appliqué sur des matériaux cubiques demi-métalliques Heusler [33]. Les types observables de commande magnétique dans la famille Heusler basée à  $Mn_2YZ$ .

D'après l'article publié par Wollmann, Lukas, et al [34]. Les résultats pour les moments magnétiques totaux sont affichés au moyen d'une courbe SP, qui est valable pour plusieurs des composés connus de Heusler. Comme on le voit sur la figure I.5, les moments magnétiques calculés pour chaque composé dans la série  $Mn_2Y^{(3d)}Ga$  sont bien reproduits. Pour les composés impliquant Al sur la position Z, les valeurs suivent de même la règle SP, même pour les composés formés avec des électrons de valence inférieurs à  $N_V = 24$ , le comportement SP est observé, bien que avec des moments magnétiques formellement négatifs. La raison en est que le nombre de spin de la minorité pour  $N_V > 24$  est de 12, ce qui reste vrai pour  $N_V < 24$ , bien qu'avec un changement du canal de spin, qui devient le nombre de spin de la majorité ; Cela se traduit par des moments formellement négatifs.

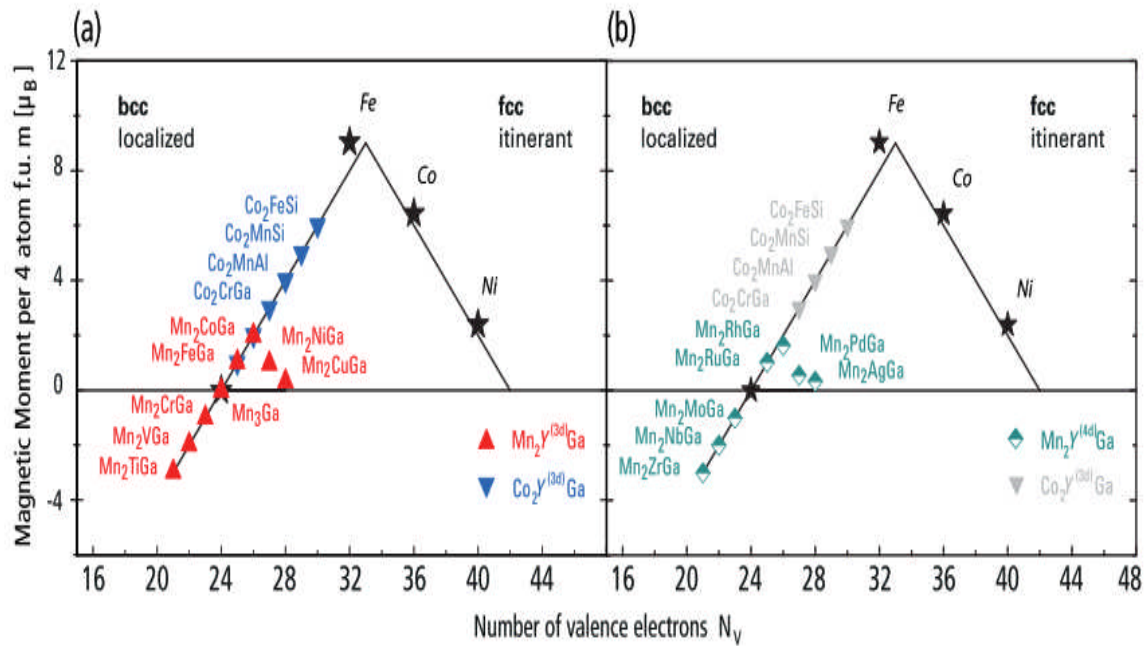


Figure 1.5 : Comportement SP pour les exemples des composés :

(a)  $Mn_2Y^{(3d)}Ga$  et  $Co_2Y^{(3d)}Ga$  et (b)  $Mn_2Y^{(4d)}Ga$

## I.4.6. Structure cristalline des composés Heusler

### I.4.6.1 Composés Full Heusler

Les  $Mn_2YZ$  ( $Y$  = métaux de transition,  $Z$  = élément du groupe principal) sont des composés Heusler intermétalliques ternaires avec une stœchiométrie 2: 1: 1 [36, 38]. Ces composés se cristallisent dans la structure cubique (groupe spatial  $Fm\bar{3}m$ ,  $n = 225$ ) avec  $Cu_2MnAl$  ( $L2_1$ ) comme prototype [35, 36, 38, 39, 40]. Les atomes  $Mn_2$  forment un sous-réseau cubique primitif et des cubes adjacents de ce sous-réseau  $Mn_2$  sont remplis par des atomes  $Y$  ou  $Z$  (voir la figure 1.6 (a)). La cellule primitive de la structure  $L2_1$  contient quatre atomes qui forment la base de la cellule primitive cfc. Le résultat est un réseau avec la symétrie  $Fm\bar{3}m$  et les atomes occupent les positions Wyckoff suivantes :  $Z$  :  $4a$  (0, 0, 0),  $Y$  :  $4b$  (1/2, 1/2, 1/2) et  $Mn$  :  $8c$  (1/4, 1/4, 1/4) respectivement.

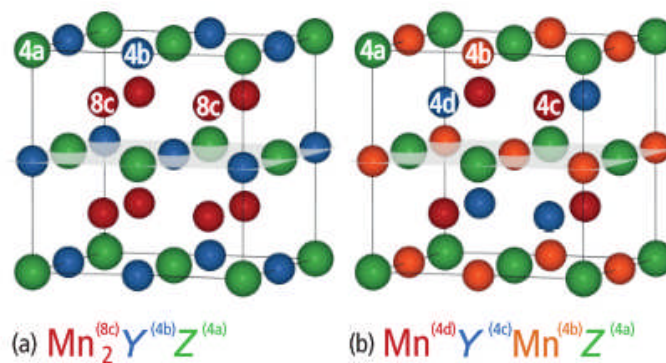
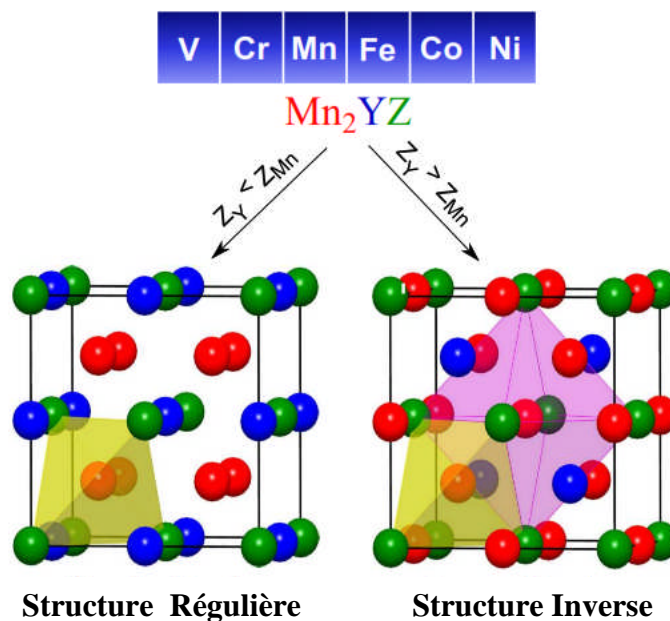


Figure 1.6 : Différents types de structures Heusler : (a) Full-Heusler régulière (type  $L2_1$ ), (b) Inverse-Heusler (type  $X_a$ ).

### I.4.6.2. Composés inversés de Heusler

Dans les composés  $Mn_2YZ$ , on peut observer une autre structure appelé structure inverse Heusler ( $F\bar{4}3m$ , groupe spatial n° 216) si le nombre atomique de Y, Z(Y) est supérieur à celui de Mn, Z(Mn), à partir de la même période ( $Z(Y) > Z(Mn)$ ). Il peut également apparaître dans des composés à métaux de transition à partir de différentes périodes [41]. Habituellement, l'élément Mn est plus électropositif que Y.

Contrairement à la structure Heusler normale où tous les atomes X remplissent les trous tétraédriques (voir la figure I.7), dans la structure inversée de Heusler, les atomes X et Z forment un réseau de NaCl pour obtenir une coordination octaédrique pour les atomes X et les atomes X restants et les atomes Y remplissent les trous tétraédriques avec une symétrie quadruple. Les trous octaédriques et tétraédriques à la fois pour la structure Heusler inverse sont affichés à la figure I.7. Cette structure est encore décrite par quatre sous-réseaux cfc interpénétrant, mais les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple. Au lieu de cela, ils sont placés sur les positions Wyckoff de telle façon que l'atome X occupe les sites atomiques suivantes 4b ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) et 4d ( $3/4, 3/4, 3/4$ ), tandis que les atomes Y et Z sont situés à 4c ( $1/4, 1/4, 1/4$ ) et 4a ( $0, 0, 0$ ) respectivement (voir la figure I.7 (b)).  $AgLi_2Sb$  est le prototype de cette structure [42] (la version imprimée ancienne de Parsons Herdbook a utilisé  $CuHg_2Ti$  [41], mais la version électronique utilise correctement  $AgLi_2Sb$  en tant que prototype [42, 43]). Il est également possible de souligner la différence entre les composés Heusler normaux en exprimant la formule comme (XY) XZ. La structure Heusler inverse est fréquemment observée pour les matériaux à base de  $Mn_2$  avec  $Z(Y) > Z(Mn)$  (voir la figure I.7).  $Mn_2CoSn$  ou  $(MnCo)MnSn$  est l'exemple le plus important pour cette structure [44, 45].



**Figure I.7 :** Structure inverse et régulière pour les composés Heusler à base de  $Mn_2$ . Les deux, la structure inverse et régulière peuvent être formés pour les composés Heusler à base de  $Mn_2$  en fonction du nombre atomique de l'élément sur la position Y.

### I.4.6.3. Composés Heusler distordus de manière tétragonale

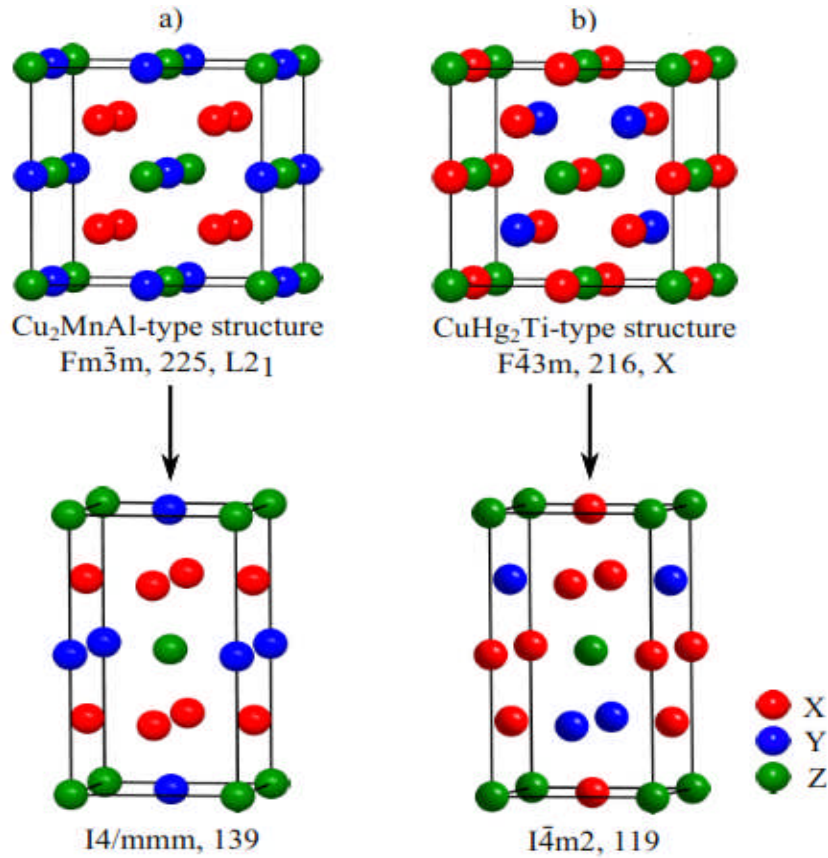
Jusqu'à présent, seuls quelques matériaux Heusler distordus tétragonaux ont été soigneusement étudiés,  $Rh_2YSn$  ( $Y = V, Cr, Fe$  ou  $Co$ ) [46] et  $Mn_{3-x}Ga$  [47, 48] sont les exemples les plus importants. Une distorsion tétragonale est observée pour les composés  $Mn_2YZ$  cristallisant dans la structure inverse Heusler. Dans cette structure, les atomes de Mn occupent deux sites de réseau différents, l'un avec une structure tétragonale et un avec une coordination octaédrique (voir la figure I.7). Kübler a montré que l'atome de Mn sur le site octaédrique possède un état d'oxydation de +3 ( $Mn^{3+}$ ,  $d^4$ ) [37]. Selon la théorie du champ de cristal, les orbitales triples dégénérées  $t_{2g}$  et l'une des orbitales doubles dégénérées  $e_g$ , sont occupées par un seul électron.

Pour un seul ion à haute rotation dans un environnement octaédrique. Cette configuration électronique énergétique n'est pas favorisée et l'énergie peut être obtenue par une distorsion de l'octaèdre. Les deux, un allongement et une compression sont possibles. Ces distorsions provoquent une diminution des niveaux d'énergie des orbitales occupées. Ce phénomène est souvent appelé distorsion de Jahn-Teller. Les rapports  $c/a$  pour les alliages Heusler indiquent habituellement une distorsion comparable ou supérieure à celle observée dans les spinelles tétragonaux contenant les ions Jahn-Teller  $Mn^{3+}$  et  $Cu^{2+}$  [46, 49]. L'apparition de cette distorsion tétragonale est attribuée à une instabilité électronique de bande effet de Jahn-Teller. Dans le type de bande l'effet de Jahn-Teller, les bandes qui sont dégénérées dans le système cubique ne sont plus dégénérées dans le système tétragonale, ce qui permet un repeuplement des électrons vers les bandes d'énergie inférieures. Contrairement à l'exemple habituel de Jahn-Teller qui montre un fractionnement des niveaux d'énergie, dans le band effect de Jahn-Teller, l'effet principal est une modification de la largeur des niveaux d'énergie, un rétrécissement des bandes dérivées des orbitales qui se chevauchent dans la direction de l'allongement des cristaux, et un élargissement des bandes qui se chevauchent en direction de la contraction. Par exemple, les orbitales de bande étroite  $3d$ ,  $e_g$ , sont dégénérées dans la structure cubique, mais dans la structure tétragonale, pour  $c/a > 1$ , la bande  $d_z^2$  se réduira et la bande  $d_x^2 - y^2$  s'élargira en raison de la diminution du chevauchement orbital respectivement [46, 50, 51]. Cela permet un transfert net d'électrons  $3d$  vers la bande  $d_x^2 - y^2$ .

La cellule de l'unité cubique subit un allongement le long de l'axe  $c$ , dans le cas des composés  $Mn_2YZ$  [40]. Par conséquent, similaire à la structure Heusler cubique, deux types de structures différentes sont connus pour la cellule tétragonale (voir la figure I.8). Comme le montre la figure I.8, une cellule tétragonale régulière (Figure I.8 (a)) dérivée de la structure de type  $Cu_2MnAl$  (structure Heusler complète) et d'une cellule tétragonale inverse (Figure I.8 (b)) dérivée de la structure de type  $CuHg_2Ti$  (inverse Structure Heusler). La symétrie de la structure tétragonale ordinaire est de  $I\bar{4}/mmm$  (groupe spatial n° 139). Dans cette structure, les atomes X occupent la position de Wyckoff  $4d$  (0, 1/2, 1/4), les atomes Y et Z sont situés à  $2b$  (0, 0, 1/2) et  $2a$  (0, 0, 0),



respectivement. Dans la structure tétragonal inverse ( $I\bar{4}m2$ , groupe spatial n° 119), deux atomes de Mn occupent deux sites de réseau différent, l'un avec une structure tétragonal et une avec une coordination octaédrique. Le premier atome de Mn est situé à la position de Wyckoff  $2b$   $(0, 0, 1/2)$ , tandis que le second atome de Mn et l'atome de Y sont placés à la position de Wyckoff  $4d$   $(0, 1/2, 1/4)$ . Enfin, l'atome Z occupe la position  $2a$   $(0, 0, 0)$ .



**Figure I.8 :** Structure régulière (a) et inverse (b) Heusler et leurs cellules unitaires déformées par la déformation tétragonique.

Les composés de  $\text{Mn}_2\text{YZ}$  sont des matériaux intéressants à la fois de la phase tétragonal et cubique. Les systèmes tétragonaux  $\text{Mn}_2\text{YZ}$  sont particulièrement intéressants en raison de leur anisotropie magnétique perpendiculaire qui peut être obtenue dans des films minces [52] ouvrants la porte aux dispositifs de rotation. Par conséquent, il est essentiel de concevoir de nouveaux matériaux répondant aux critères correspondants, à savoir la polarisation de rotation élevée et la température de Curie, mais une aimantation à faible saturation et un amortissement magnétique. Les systèmes cubiques  $\text{Mn}_2\text{YZ}$  attirent également beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés demi-métalliques. Il semble que les alliages cubiques  $\text{Mn}_2\text{YZ}$  soient la deuxième plus grande famille d'alliages Heusler après les composés  $\text{Co}_2\text{YZ}$  qui présentent une polarisation 100% et (ou demi-métaux) obéissant à la règle Slater-Pauling.

**Bibliographie**

- [1] D.C. Jiles. Chapman and Hall, 1998.
- [2] M. Julliere. *Physics Letters A*, 54 :225 –226, 1975.
- [3] M. Johnson and R. H. Silsbee. *Phys. Rev. Lett.*, 55 :1790–1793, Oct1985.
- [4] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. *Phys. Rev. Lett.*, 61 :2472–2475, Nov1988.
- [5] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. *Phys. Rev. B*, 39 :4828–4830, Mar 1989.
- [6] J. S. Moodera, L. R. Kinder, J. Nowak, P. LeClair, and R. Meservey. *Applied Physics Letters*, 69 :708–710, 1996.
- [7] S.S.P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P.M. Rice, B. Hughes, M. Samant, and S.H. Yang. *Nature materials*, 3 :862–867, 2004.
- [8] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando. *Nature materials*, 3: 868 871, 2004.
- [9] S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa, Y. M. Lee, K. Miura, H. Hasegawa, M. Tsunoda, F. Matsukura, and H. Ohno. *Applied Physics Letters*, 93 :082508, 2008.
- [10] W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, S. Mitani, and K. Inomata. *Applied Physics Letters*, 95 :182502, 2009.
- [11] M. P. Kostylev, A. A. Serga, T. Schneider, B. Leven, and B. Hillebrands. *Spin-wavelogical gates. Applied Physics Letters*, 87 :153501, 2005.
- [12] S. Tacchi, M. Madami, G. Gubbiotti, G. Carlotti, H. Tanigawa, T. Ono, and M. P. Kostylev. *Phys. Rev. B*, 82 :024401, 2010.
- [13] M. Kostylev, G. Gubbiotti, G. Carlotti, G. Socino, S. Tacchi, C. Wang, N. Singh, A. O. Adeyeye, and R. L. Stamps. *Journal of Applied Physics*, 103(7) :07C507, 2008.
- [14] Z. K. Wang, V. L. Zhang, H. S. Lim, S. C. Ng, M. H. Kuok, S. Jain, and A. O. Adeyeye. *Applied Physics Letters*, 94 :083112, 2009.
- [15] A. Yanase and K. Siratori, *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 53, no. 1, pp. 312–317, Jan. 1984.
- [16] Z. Zhang and S. Satpathy, *Phys. Rev. B*, vol. 44, no. 24, pp. 13319–13331, Dec. 1991.
- [17] K. Schwarz, “CrO<sub>2</sub> predicted as a half-metallic ferromagnet,” *J. Phys. F Met. Phys.*, vol. 16, no. 9, pp. L211–L215, Sep. 1986.
- [18] J.-H. Park, Vescovo E., Kim H.-J., Kwon C., Ramesh R., and Venkatesan T. *Nature*, vol. 392, pp. 794–796, Apr. 1998.
- [19] H. C. Kandpal, G. H. Fecher, and C. Felser, *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 6, pp. 1507–1523, Mar. 2007.
- [20] R. A. de Groot and F. M. Mueller, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, Jun. 1983.



- [21] S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, and B. Hillebrands, *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 19, p. 193001, May 2010.
- [22] K. Endo, T. Ohoyama, and R. Kimura. *Journal of the Physical Society of Japan*, 19 :1494–1495,1964.
- [23] R. A. de Groot and F. M. Mueller, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, Jun. 1983.
- [24] J. Winterlik, S. Chadov, A. Gupta, V. Alijani, T. Gasi, K. Filsinger, B. Balke, G. H. Fecher, C. A. Jenkins, F. Casper, J. Kübler, G.-D. Liu, L. Gao, S. S. P. Parkin, and C. Felser, *Adv. Materials* 24, 6283 (2012).
- [25] J. Slonczewski, *J. Magn. Magn. Materials* 159, L1 (1996).
- [26] B. Balke, G. H. Fecher, J. Winterlik, and C. Felser, *Appl. Phys. Lett.* 90, 152504 (2007).
- [27] F. Wu, S. Mizukami, D. Watanabe, H. Naganuma, M. Oogane, Y. Ando, and T. Miyazaki, *Appl. Phys. Lett.* 94, 122503 (2009).
- [28] J. Winterlik, B. Balke, G. H. Fecher, C. Felser, M. C. M. Alves, F. Bernardi, and J. Morais, *Phys.Rev.B*77, 054406 (2008).
- [29] S. Ouardi, G. H. Fecher, C. Felser, and J. Kübler, *Phys. Rev. Lett.* 110, 100401 (2013).
- [30] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 49, 931 (1936).
- [31] L. Pauling, *Phys. Rev.* 54, 899 (1938).
- [32] J. Friedel, *Il Nuovo Cim.* 7, 287 (1958).
- [33] J. Kübler, *Physica B + C* 127, 257 (1984).
- [34] Wollmann, L., Chadov, S., Kübler, J., & Felser, C. (2014). *Physical Review B*, 90(21), 214420.
- [35] F. Heusler, W. Starck, and E. Haupt. *Verh. der Deutsch. Phys. Ges.*, 5:220, 1903.
- [36] F. Heusler. *Verh. der Deutsch. Phys. Ges.*, 5:219, 1903.
- [37] J. Kübler, A. R. William, and C. B. Sommers. *Phys. Rev. B*, 28:1745, 1983.
- [38] O. Heusler. *Ann. Phys.*, 155:411, 1934.
- [39] A. J. Bradley and J. W. Rodgers. *Proc. Royal Soc. A.*, 144:340, 1934.
- [40] T. Graf, S. Parkin, and C. Felser. *IEEE Trans. Mag.*, 47:367, 2011.
- [41] M. Puselj and Z. Ban. *Croat. Chem. Acta*, 41:79, 1969.
- [42] H. Pauly, A. Weiss, and H. Witte. *Z. Metallk.*, 59:47, 1968.
- [43] X. Dai, G. Liu, L. Chen, J. Chen, and G. Wu. *Solid State Commun.*, 140:533, 2006.
- [44] V. V. Surikov, V. N. Zhordochkin, and T. Y. Astakhova. *Hyperfine Interact.*, 59:469, 1990.
- [45] N. Lakshmi, A. Pandey, and K. Venugopalan. *Bull. Mater. Sci.*, 25:309, 2002.
- [46] J.C. Suits. *Solid State Commun.*, 18:423, 1976.
- [47] Benjamin Balke, Gerhard H. Fecher, Jürgen Winterlik, and Claudia Felser. *Appl. Phys. Lett.*, 90:152504, 2007.
- [48] J. Winterlik, B. Balke, G. H. Fecher, C. Felser, M. C. M. Alves, F. Bernardi, and J. Morais. *Phys. Rev. B*, 77:054406, 2008.

[49] J. B. Goodenough. Interscience, NY, 1963.

[50] J. Labbe and J. Friedel. J. phys., 27:153, 1966.

[51] H. IHRIG, D. T. Vigen, J. Kübler, and S. Methfessel. Phys. Rev. B, 8:4525, 1973.

[42] F. Wu, S. Mizukami, D. Watanabe, H. Naganuma, M. Oogane, Y. Ando, and T. Miyazaki.  
Phys. Rev. Lett., 94:122503, 2009.

***Chapitre II:***  
*Méthodes de calcul*

## II.1. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

### II.1.1 Introduction :

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité a pris une place très importante dans la panoplie des méthodes utilisées pour caractériser la structure électronique des systèmes complexes. Elle présente l'avantage d'introduire de façon simple et efficace les effets électroniques à N corps, ce qui permet d'atteindre une description quantitative précise, très difficilement obtenue avec les méthodes ab-initio standard ou avec les fonctions de Green.

Son principal handicap vient du fait que l'expression de l'énergie en fonction de la densité électronique n'est pas connue explicitement et qu'il existe en conséquence une floraison abondante de différentes formes fonctionnelles, certaines sont prises par les physiciens du solide, d'autres par les chimistes quantifiés,... etc. Cependant, compte tenu de ses succès, la DFT s'impose de plus en plus comme une méthode privilégiée d'étude des systèmes complexes au niveau quantique.

Couplée à des approches où l'on prend en compte la dynamique des noyaux, elle est sans conteste la méthode de choix (sinon l'unique) pour étudier au niveau quantique les conformations, les évolutions dynamiques, les structures électroniques, la réactivité des systèmes moléculaires complexes comprenant plus de quelques dizaines d'atomes. Dans le cas des systèmes étendus tels que les systèmes périodiques, les surfaces, les films minces où les atomes sur des substrats, le nombre infini de degrés de liberté rend cette méthode pratiquement incontournable.

### II.1.2 L'équation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger est l'équation de base des physico-chimiques théoriciens. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Cette équation, dans le cas non relativiste, pour un système composé de  $N_e$  électrons liés, de coordonnées d'espace  $r_i$ , et de  $N_N$  noyaux de charge  $Z_N$ , de masse  $m_N$  et de position  $R_N$  s'écrit sous la forme :

$$H\Psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) = E_n\Psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) \quad (I.1)$$

Où (H) est l'hamiltonien du système, ( $\Psi_n$ ) la fonction d'onde associée au niveau d'énergie  $E_n$  avec ( $\Psi_n$ ) un nombre entier introduisant la quantification de l'énergie du système.

Le développement de l'hamiltonien H au système atomique ( $\hbar^2=c^2=m_e=4\pi\xi=1$ ) s'écrit :

$$H = -\frac{1}{2} \left[ \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} \right] + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j<1} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N'<N} \frac{Z_N Z'_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} \quad (I.2)$$

Les termes contenant les laplaciens  $\Delta_i$  et  $\Delta_N$  représentent l'énergie cinétique respectivement de  $N_e$  électrons et du  $N_N$  noyau. Les trois derniers termes d'écrivent respectivement les interactions électrostatiques électrons-électrons, noyaux-noyaux et noyaux-électrons. De plus, les électrons doivent être traités comme des fermions. D'après le principe de Pauli, la fonction d'onde doit être antisymétrique pour l'échange de deux fermions. Toutes les propriétés observables du système électrons-noyaux sont contenues dans l'équation de Schrödinger. Il suffit donc de la résoudre. Mais, il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système de  $(N_e+N_N)$  corps en interaction. Cette équation reste trop compliquée pour que des solutions analytiques soient données même dans les cas d'interactions d'un nombre de particules peu élevées. C'est pourquoi les nombreuses approches visant à résoudre cette équation font appel à quelques approximations fondamentales que nous allons exposer maintenant.

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

Etant donné que la masse des noyaux est beaucoup plus grande que celle des électrons, le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent [1]. A chaque instant le système électronique peut être considéré dans l'état fondamental de chaque configuration ionique instantané. Cette approximation, également connue sous le nom d'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) a permis de séparer les mouvements des électrons à ceux des noyaux. La fonction d'onde totale du système des électrons et des noyaux peut alors être factorisée comme produit de deux fonctions d'ondes, une pour les noyaux et l'autre pour les électrons seuls. L'hypothèse, considérée dans la plupart des cas intéressante mais il existe des situations où l'accouplement du mouvement électronique à celui des noyaux est important comme dans la théorie de plairons dans les manganites. L'approximation adiabatique échoue quand l'état fondamental électronique est presque dégénéré.

Dans l'approximation adiabatique, l'hamiltonien électronique est écrit comme :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} \quad (\text{II.3})$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique de l'électron  $i$ , le deuxième est l'interaction coulombienne entre l'électron  $i$  et les électrons restants marqués  $j$  et finalement le dernier terme est le potentiel externe, dû aux noyaux.  $Z_I$  sont les nombres atomiques de noyaux aux positions  $R_I$ .

L'équation de Schrödinger pour le système électronique est alors écrite comme suit :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{II.4})$$

Où  $\Psi$  est la fonction d'onde à plusieurs électrons et  $E$  l'énergie du système électronique dans le potentiel externe. La présence de l'interaction électron-électron, cependant, rend le problème trop compliqué et d'autres approximations sont nécessaires pour le résoudre. La plupart de ces

approximations visent à ramener le problème de N électrons agissants l'un sur l'autre à un problème de N quasi-particules indépendantes dans un champ effectif. La fonction d'onde à N corps est alors écrite en termes de fonctions d'onde à une particule.

### II.1.4 Approximation de Hartree :

Cette approximation, également connue sous le nom du champ moyen, consiste à réduire le problème de N électrons en interaction à un problème de N électrons indépendants se déplaçant dans le champ moyen dû à tous les autres électrons. Le champ est calculé à partir de la densité totale des électrons. Dans l'approximation de Hartree [2] la fonction d'onde à N corps  $\Psi(r)$  est remplacée par le produit de fonctions d'onde à une particule  $\psi_i(r_i)$  :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_i^N \psi_i(r_i) \quad (\text{II.5})$$

L'équation de Schrödinger devient :

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i^H(r) + V_i^{ext}(r) \right] \Psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II.6})$$

Où des maintenant, nous utilisons les unités atomiques en Rydberg ( $\hbar = 2m = e^2 = 1$ ).

Le potentiel de Hartree est :

$$V_i^H(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (\text{II.7})$$

La relation "densité - potentiel" est obtenue par l'équation de Poisson:

$$\Delta V_i^H(r) = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_0} \quad (\epsilon_0 \text{ est la constante diélectrique du vide}) \quad (\text{II.8})$$

Et le potentiel ionique externe :

$$V_i^{ext}(r) = -\sum_I \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \quad (\text{II.9})$$

Avec la densité électronique exprimée dans le potentiel de Hartree, définie par

$$\rho(r) = \sum_i \Psi_i^*(r) \Psi_i(r) \quad (\text{II.10})$$

En principe, en calculant le potentiel de Hartree pour l'électron i sa densité ne devrait pas être incluse, comme il est explicitement écrit ( $j \neq i$ ) dans la définition de  $\rho(r)$ . Dans la pratique, cette restriction rend les calculs très difficiles et la densité totale est utilisée à sa place. En faisant ainsi introduire une fausse interaction d'un électron avec lui-même. C'est, cependant, pas le seul inconvénient principal de l'approximation de Hartree. Enfin, maintenant nous avons les moyens de résoudre le problème électronique. Cependant nous sommes confrontés à un ensemble couplé d'équations, un pour les fonctions d'onde et la seconde pour le potentiel de Hartree. La manière de procéder est d'employer une procédure auto-cohérente : commencer par une densité d'essai  $\rho(r)$  et calculer le potentiel  $V^H(r)$  en utilisant l'équation de Poisson, puis résoudre l'équation de Schrödinger pour déterminer les fonctions d'onde et la densité électronique. La densité de sortie

(output) est comparée à celle d'essai, s'ils different sensiblement alors le cycle est continué avec la densité de sortie utilisée comme entrée (input) pour l'équation de Poisson.

La décence principale de l'approximation de Hartree est que les fonctions d'onde calculées dans cette approximation sont lionnes de représenter la réalité. Les électrons sont des fermions et par conséquent ils obéissent au principe d'exclusion de Pauli. Le principe déclare que la fonction d'onde totale d'un système des fermions est antisymétrique sous la permutation de deux particules quelconques et la fonction d'onde de Hartree  $\Psi(\mathbf{r})$  viole ce principe.

### II.1.5 Approximation de Hartree-Fock :

Afin de remédier à la déficience de l'approximation de Hartree, Fock [3] a construit une fonction d'onde à plusieurs électrons en tenant compte de la condition d'antisymétrie du au principe de Pauli. Dans l'approximation résultante de Hartree-Fock (HF) [3], la fonction d'onde est écrite sous forme d'un déterminant de Slater de fonctions d'onde à un électron :

$$\psi_c(r_1\sigma_1, \dots, r_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1\sigma_1) & \psi_1(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_1(r_N\sigma_N) \\ \psi_2(r_1\sigma_1) & \psi_2(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_2(r_N\sigma_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(r_1\sigma_1) & \psi_N(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_N(r_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.11})$$

Où  $r$  et  $\sigma$  sont les variables de position et de spin de l'électron, respectivement. Le principe variationnel nous permet de calculer la fonction d'onde en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'onde à un électron. Ce sont les paramètres de la procédure variationnel. Dans la pratique, les fonctions d'onde à une particule sont souvent écrites comme développements en termes d'orbitales gaussiennes ou de type Slater et les paramètres variationnels sont les coefficients de ces développements. Nous sommes alors menés à résoudre encore une équation d'onde à un électron qui est une généralisation de l'équation de Hartree :

$$[-\Delta_i + V_i^H(\mathbf{r}) + V_i^{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_i^X(\mathbf{r})]\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.12})$$

Où  $V^H(\mathbf{r})$  et  $V^{\text{ext}}(\mathbf{r})$  sont les mêmes potentiels définis précédemment, et le nouveau terme  $V^X(\mathbf{r})$  est l'opérateur d'échange de Fock défini par son action sur la fonction d'onde  $\psi_i(\mathbf{r})$  comme suit :

$$V_i^X\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \psi_j(\mathbf{r}) \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}')\psi_i^*(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (\text{II.13})$$

L'approximation d'HF surestime les solutions quand la symétrie est brisée et surestime aussi le gap énergétique des semi-conducteurs et des isolants. Elle peut également donner un isolant où des systèmes sont connus pour être métalliques. Elle vaut la peine de mentionner ici une approximation

locale présentée par Slater [4] pour résoudre les équations d'HF qui est un précédent important à l'approximation de densité locale discutée ci-dessous. Dans cette approximation dite le potentiel d'échange de Fock non local est remplacé par un potentiel local égal à celui d'un gaz homogène d'électron de densité  $n(r)$  :

$$V_x(r) = -6\alpha \left[ \frac{3n(r)}{2\pi} \right]^{1/2} \quad (\text{II.14})$$

### II.1.6 Théorie de la fonctionnelle de densité :

La quantité fondamentale dans la théorie de Hartree et de Hartree-Fock est la fonction d'onde électronique. Il y a une alternative, cependant, qui se consiste à utiliser la densité électronique comme quantité fondamentale pour résoudre le problème électronique. L'approximation de Thomas-Fermi était la première tentative à introduire la densité comme variable fondamentale au lieu de la fonction d'onde. Dans cette approximation les électrons sont traités comme des particules indépendantes et leurs interactions mutuelles sont d'écrites seulement par le terme de Hartree. L'énergie cinétique est écrite en tant que fonctionnelle de la densité électronique. Cependant, elle mène aux résultats qui n'ont pas une réalité physique pour la plupart des systèmes : densité infinie près du noyau d'un atome, affaiblissement lent de la charge loin du noyau, absence de la liaison chimique et de ferromagnétisme. Cet échec est dû à l'expression trop simplifiée pour la fonctionnelle énergie cinétique en termes de densité électronique. Le concept d'utiliser la densité comme quantité fondamentale plus tard a été formulé rigoureusement par Hohenberg et Kohn qui ont créé les bases de la théorie de fonctionnelle de densité (DFT en anglais).

En DFT toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système d'électrons sont exprimées en tant que fonctionnelles de la densité électronique de l'état fondamental. Hohenberg et Kohn [5] ont formulé deux théorèmes de base du DFT : Pour un système de  $N$  électrons en interaction avec un état fondamental non dégénéré

#### II.1.6.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

##### *Théorème 1 :*

Dans une première partie Hohenberg et Kohn ont montré que le potentiel extérieure est rigoureusement représenté par une fonctionnelle de l'état fondamentale de la densité électronique, Ainsi toutes les quantités physiques concernant cet état sont des fonctionnelles du potentiel externe. Donc la fonctionnelle de l'énergie s'exprime en fonction de  $\rho$  :

$$E = E(\rho). \quad (\text{II.15})$$

Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable  $\rho$  définie dans l'espace physique  $\mathbb{R}^3$ , au lieu de le faire dans l'espace de configuration à  $3N$  variables. Et puisque le nombre d'électrons est fixé par  $\rho$  alors il s'ensuit que



toutes les propriétés électroniques du système sont déterminées également par la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ . L'énergie est aussi obtenu à partir du potentiel, alors c'est une fonctionnelle unique de la densité, C'est le résultat fondamentale de la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT, et si le potentiel extérieure change, la densité change aussi, est une fonctionnelle inconnu à cause de  $E_{xc}(\mathbf{r})$  (l'énergie d'échange et de corrélation), cette énergie apparait comme la différence entre la vraie énergie cinétique et celle d'un gaz d'électron sans interaction d'une part, et la différence entre la vraie énergie d'interaction et celle de Hartree d'autre part, comprenant aussi toutes les contributions multi corps. Un aspect essentiel du premier théorème est que l'énergie totale et les propriétés physiques qui en découlent sont indépendantes de la base de fonction d'onde utilisée pour construire la densité.

**Théorème 2 :**

Et comme la valeur minimale de la fonctionnelle de l'énergie totale est l'énergie de l'état fondamentale du système. Hohenberg et Kohn montrent que la densité vraie de l'état fondamentale est la densité qui minimise, et que les autres propriétés de l'état fondamentale sont aussi fonctionnelle de cette densité. Ce théorème donne :

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (\text{II.16})$$

Sous-tend le principe vibrationnelle, Il est utile de noter que ce théorème s'applique également en l'absence d'interaction entre les électrons.

Et donc les fonctions d'ondes mono-électroniques s'écrivent :

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \varepsilon_i \right] \psi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{II.17})$$

Avec :

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{1}{r_i - r_j} \rho(\mathbf{r}_j) + V_{xc}(\mathbf{r}). \quad (\text{II.18})$$

$V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  est le potentiel que subit l'électron.

Où la densité est donné par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II.19})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.20})$$

### II.1.7. Les équations de Kohn et Sham

Dans sa formulation, la DFT est exacte puisque tous les effets multi corps sont sous-jacents du terme ( $E_{xc}(r)$ ). Mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham [6] deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formule pour  $E_{xc}$ , alors on y est obligé de passer par des approximations. Malheureusement le théorème de Hohenberg et Kohn ne fournit pas une expression bien définie de cette fonctionnelle  $E[\rho]$ . Et pour remédier, plusieurs approximations ont été rapportées sur la DFT. Les effets résultant des interactions entre les électrons sont répertoriés selon deux catégories : l'échange et la corrélation ; l'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde vis-à-vis de l'échange des coordonnées électronique. Il correspond au principe de Pauli. Ce terme est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte de façon exacte dans la théorie Hartree-Fock en conséquence de l'antisymétrie du déterminant de Slater.

En ce qui concerne l'effet de la corrélation, ce terme peut être subdivisé en deux catégories :

La corrélation dynamique et la corrélation non-dynamique :

- ✓ La partie dynamique désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en  $\frac{1}{|r-r'|}$ .
- ✓ La corrélation non-dynamique fait référence aux autres déficiences de la prise en compte des effets de corrélation électronique.

A partir des théorèmes de Kohn et Sham [7, 8] l'énergie totale définie comme :

$$E[\rho] = T_C[\rho] + E_H[\rho] + E_{ii}[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{ei}[\rho] \quad (\text{II.21})$$

Avec :

$$E_{ei}[\rho] = \int \rho(r)V(r)d^3r \quad \text{et} \quad (\text{II.22})$$

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad (\text{II.23})$$

$T_C[\rho]$  : l'énergie cinétique de l'électron ;

$E_H[\rho]$  : l'énergie de Hartree ;

$E_{ii}[\rho]$  : l'énergie des interactions des noyaux ;

$E_{XC}[\rho]$  : l'énergie d'échange et de corrélation ;

$E_{ei}[\rho]$  : l'énergie des interactions coulombien électron-noyau ;

Cependant le calcul de l'énergie ne pourrait s'effectuer car l'énergie d'échange et de corrélation était inconnu, pour cela Kohn et Sham utilisent l'approximation de la densité local (LDA).

### II.1.7.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation la plus simple de l'énergie d'échange-corrélation est celle de la densité locale (LDA). L'idée de LDA est de substituer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène. En autre terme, on suppose que dans une petite région spatiale, la distribution de charges d'un gaz non-homogène à une densité similaire à une distribution de charges d'un gaz homogène.

$$\varepsilon_{XC} = \int \varepsilon_{XC} [\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.24})$$

Où:  $\varepsilon_{XC}(\rho)$ : est l'énergie d'échange-corrélation d'une particule d'un gaz d'électrons homogène.

#### ➤ La méthode X $\alpha$ :

Cette approximation dite la méthode X $\alpha$  a été formulé par Slater [9] en 1951. Dans cette méthode l'énergie d'échange est donnée par :

$$E_{x\alpha}(\rho) = -\frac{9}{4} \alpha \left( \frac{3}{4\pi} \right) \int \rho^{4/3}(r) d\vec{r} \quad (\text{II.25})$$

L'énergie d'échange  $E_{x\alpha}(\rho)$  est donnée ici comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho$  et contient un paramètre ajustable. Ce paramètre  $\alpha$  a été optimisé empiriquement pour chaque atome [10] et sa valeur est entre 0.7 et 0.8 pour la plus part des atomes. Pour un gaz homogène, sa valeur est exactement 3/2 [11]. Avec la méthode X  $\alpha$ , Slater a pu exprimer l'énergie et le potentiel par une fonction proportionnelle à la puissance 1/3 de la densité électronique  $\rho(r)$ . Le potentiel (dit de Kohn-Sham-Gaspàr [11]), est donnée par :

$$V_x(\vec{r}) = -\frac{3}{2} 6\alpha \left[ \frac{3}{4\pi} \rho(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad (\text{II.26})$$

#### ➤ L'approximation de Ceperley et Alder :

Dans cette approximation l'énergie  $\varepsilon_{XC}(r)$  est considérée comme étant l'énergie de Dirac :

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -C_X \rho(\vec{r})^{1/3} \quad (\text{II.27})$$

Avec :

$$C_X = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II.28})$$

Ce qui donne :

$$V_X = -\frac{C_X}{3} \rho^{-2/3} \quad (\text{II.29})$$

L'énergie de corrélation  $\varepsilon_c(r)$  est paramétrée par Perdew et Zunger [12] par un calcul de Monté Carlo. Ainsi en posant :

$$r_s = \left( \frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3} \quad (\text{II.30})$$

$r$ : est le paramètre de séparation inter-électronique

Pour  $r_s < 1$ :

$$V_c = (0.03) \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0012 r_s \ln(r_s) - 0.084 r_s$$

Et pour  $r_s \geq 1$  :

$$V_c = -0.1423 \frac{1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.4445r_s}{(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334)^2}$$

### ➤ L'approximation de Hedin et Lunqvist :

L'approximation de H-L [13] est la plus utilisée, pour déterminer séparément les termes d'échange et de corrélation. Le terme d'échange est donné par :

$$\varepsilon_X = -\frac{3e^2}{4\pi} (2\pi^2\rho)^{1/3} = -\frac{3e^2}{4\pi\alpha r_s} \quad (\text{II.31})$$

Où : est le paramètre d'un gaz d'électrons vérifiant la condition

$$\frac{3\pi}{3} (r_s a_B)^3 = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II.32})$$

Le terme du potentiel d'échange prend la forme suivante :

$$V_X(r_s) = \varepsilon_X(r_s) - \frac{r_s}{3} \cdot \frac{d\varepsilon_X(r_s)}{dr} = \frac{4}{3} \varepsilon_X(r_s) \quad (\text{II.33})$$

L'énergie de corrélation de Hedin- Lunqvist est exprimée comme suit :

$$\varepsilon_c(r_s) = -\frac{ce^2}{2} \left[ (1 + X^3) \log(1 + 1/X) + \frac{X}{2} - X^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{II.34})$$

$$A= 21, C=0.045 \text{ et } X = \frac{r_s}{A}$$

Le potentiel de corrélation est donné par :

$$V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr_s} = -\frac{ce^2}{2} \log(1 + 1/X) \quad (\text{II.35})$$

### II.1.7.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans l'approximation du gradient généralisé, l'énergie d'échange-corrélation est une fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(r), \nabla \rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.36})$$

$E_{XC}^{GGA}[\rho]$ : exprimé le gradient de la densité électronique.

Les travaux de Perdew et Wang [14], et Perdew et al [15,16], qui sont appliqués sur plusieurs systèmes ont montré des résultats prometteurs. Par exemple pour le Fer la LDA a montré que le fcc-Fe non magnétique avait une énergie totale plus basse que celle du bcc-Fe ferromagnétique expérimentalement, ils ont observé que le bcc-Fe possède l'état fondamental la plus basse et qui a été confirmé par les calculs ab-initio avec l'utilisation de GGA. Ces travaux montrent que l'approximation GGA fait des améliorations importantes sur les résultats obtenus par rapport à ceux des LDA.

### II.1.8. L'auto-cohérence dans les calculs :

Pour simplifier les calculs, En résolvant les équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Fig. (II.1).

On commence par une densité d'essai  $\rho_{int}$  pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcul la matrice de Kohn-Sham, et en résolvant les équations pour les coefficient d'expansion pour obtenir les orbitales de Kohn-Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité  $\rho_{out}$ . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (Critère de convergence), on retourne à la premier étape, et en mélangeant les deux densités de charge  $\rho_{int}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (II.37)$$

$i$  : représente l' $i$ ème itération.

$\alpha$  : 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-dessous.

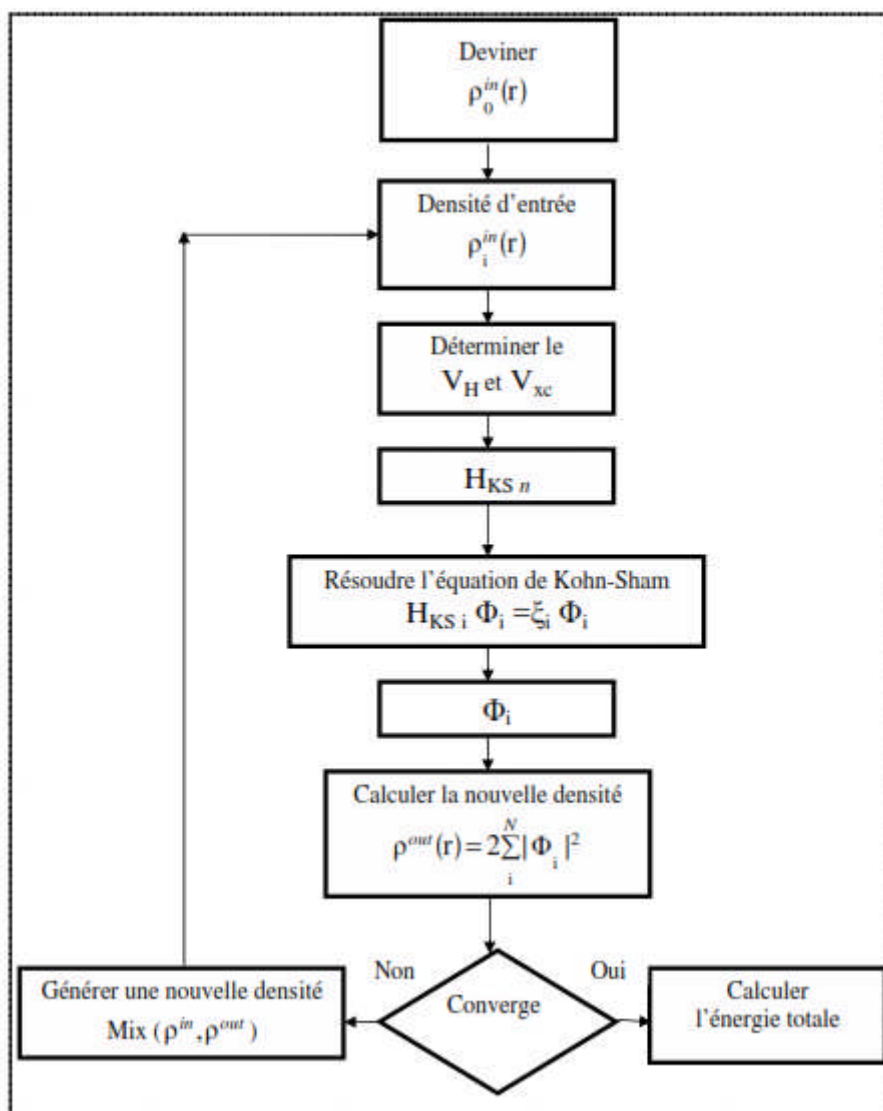


Figure II.1: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.



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

### II.2.1. Introduction

L'étude des différentes propriétés de la physique de la matière condensée, comme la détermination des structures de bandes, l'énergie de cohésion, la densité de charge,...etc., est l'un des problèmes les plus ardues. Cependant, Il existe plusieurs méthodes de calculs avec lesquelles on arrive à simuler ces propriétés et notamment la structure électronique des solides. Celles-ci possèdent des avantages et des inconvénients, en particulier sur le plans de la précision et les détails numériques (vitesse de calcul et mémoire de stockage d'informations) de fait qu'elles sont basées sur différentes approximations. Parmi ces méthodes utilisées pour la plupart des systèmes complexes :

- La méthode des liaisons fortes (LCAO) (combinaison linéaire des orbitales atomiques), où les orbitales atomiques sont exprimées comme le produit de fonctions propres du moment angulaire et d'orbitales radiales.
- La méthode OPW mise en œuvre par Herring [17], qui est fondée sur la séparation des potentiels du cœur ionique et du potentiel cristallin au-delà du cœur ionique. Elle est basée sur le principe d'orthogonalisation tiré du théorème d'annulation de Phillips (1958) [18].
- La méthode des ondes planes augmentées (APW) qui repose sur un principe où le potentiel est représenté dans une forme appelée «muffin-tin », et possédant une symétrie sphérique. Les méthodes ayant émergées de l'approche (APW) sont : la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) et La méthode linéaire des orbitales Muffin-Tin (LMTO). Dans le premier cas, la base est constituée d'ondes planes augmentées linéarisées, alors que dans le second cas la base est uniquement constituée de fonctions radiales (fonctions de Hankel).

### II-2.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode des ondes planes augmentées (APW) [19, 20] a été développée par Slater en 1937 [21]. Elle est issue du constat suivant : 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. Une façon de décrire un potentiel cristallin de type Muffin-tin (MT) (Les figures II-2 et II-3) est donc de diviser l'espace en deux régions :

- i. une première région (S) constituée de sphères centrées sur chaque site atomique dans lesquelles les fonctions d'ondes seront basées sur des fonctions radiales.
- ii. une seconde région (I), dite interstitielle, se situant entre les atomes et pour laquelle les fonctions de bases sont des ondes planes.



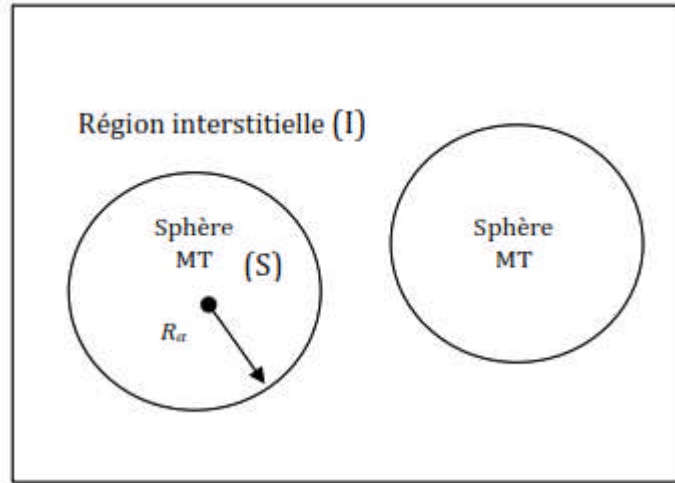


Figure II-2: Construction des différentes régions du cristal dans la méthode APW.

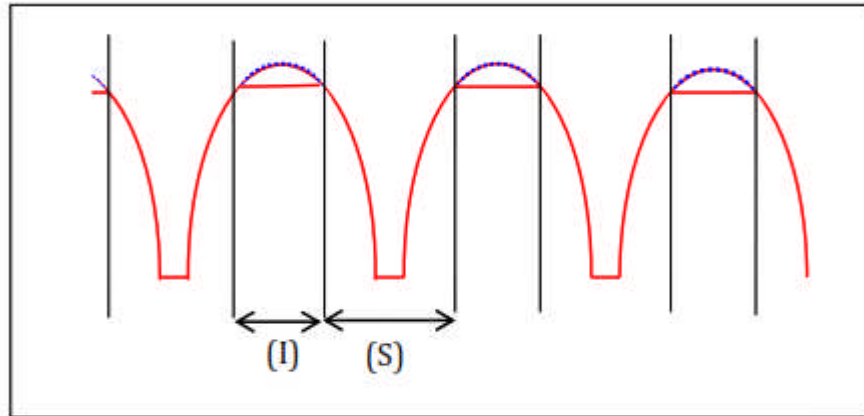


Figure II-3 : Approximation de la forme du potentiel (Muffin-tin).

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par les fonctions d'ondes :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II.38})$$

Où  $\Omega$  est le volume de la maille unitaire,  $C_G$  et  $A_{lm}$  sont les coefficients de développement,  $r$  est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère,  $K$  est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ),  $G$  est le vecteur de l'espace réciproque et  $U_l(r)$  est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger avec l'énergie  $E_l$ :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.39})$$

avec  $V$  : la composante sphérique du potentiel dans la sphère. Les fonctions radiales définies par cette équation sont automatiquement orthogonales à chaque état du même Hamiltonien qui disparaît à la frontière des sphères. Le chevauchement de ces dernières est construit à partir de :

$$(E_2 - E_1)r_{u_1 u_2} = u_2 \frac{d^2 r u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r u_2}{dr^2} \quad (\text{II.40})$$

Où  $u_1$  et  $u_2$  sont les solutions radiales aux différentes énergies  $E_1$  et  $E_2$ .

Pour assurer la continuité de la fonction  $\varphi(r)$  à la surface de la sphère muffin-tin MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans la région interstitielle :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i'}{\Omega^{1/2} u_l(R_{MT})} \sum_G C_G J_l(|k + G|R_{MT}) Y_{lm}(k + G) \quad (\text{II.41})$$

Où l'origine est prise au centre de la sphère dont le rayon de la sphère  $R_{MT}$ .

Les coefficients  $A_{lm}$  contiennent le terme  $u_l$  au dominateur, il est possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquelles  $u_l$  s'annule à la limite de la sphère, et par conséquent, les coefficients  $A_{lm}$  divergent. De plus, si les bandes se produisent près de l'asymptote, des difficultés numériques peuvent se produire, c'est le problème de l'asymptote.

### II.2.3. La méthode des ondes planes augmentées est linéarisées (LAPW)

La présence d'asymptotes dans la méthode APW était le principal inconvénient néanmoins elle fonctionne au mieux pour les systèmes simples avec seulement peu de valeurs propres. En 1975, Anderson [22] a proposé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continuées en les égalisant pour une énergie fixe. Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW.

#### II.2.3-1 Les fonctions de base de La méthode (LAPW)

Dans le cas de la méthode LAPW, les fonctions de base à l'intérieur de la sphère muffin-tin sont une combinaison linéaire des fonctions radiales  $[U(r)Y_{lm}(r)]$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $[\dot{U}(r)Y_{lm}(r)]$ . Les  $U_l$  sont définis comme dans la méthode APW, mais avec l'énergie  $E_l$  constante. Les fonctions de base sont alors données par :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II.42})$$

Où les  $B_{lm}$  sont les coefficients de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie, comme les coefficients  $A_{lm}$  pour la fonction radiale.

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées permet de construire  $U_l$  à l'énergie propre  $E = \varepsilon_n^k$  de l'état propre recherché et de récupérer  $U_l$  parmi les quantités connues.

La fonction radiale  $U_l$  pour une certaine énergie  $E_l$  est déterminée par:

$$U_l(\varepsilon, r) = U_l(E_l, r) + (\varepsilon - E_l)\dot{U}_l(\varepsilon, r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (\text{II.43})$$

$O((\varepsilon - E_l)^2)$  est l'erreur quadratique.

La méthode FP-LAPW entraîne une erreur quadratique sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(\varepsilon - E_l)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(\varepsilon - E_l)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec une seule  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans un grand intervalle d'énergie.

- Dans la méthode LAPW, l'énergie des bandes aux points  $k$  est obtenue par une simple diagonalisation.
- Le problème de l'asymptote est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie qui garantit le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales.
- La base de la méthode LAPW est plus flexible car il y a plus de liberté variationnelle que dans la méthode APW.

Ainsi, la synthèse des fonctions de base LAPW consiste à :

1. la détermination des fonctions radiales  $U(r)$  et leurs dérivées  $\dot{U}(r)$  par rapport à l'énergie.
2. la détermination des coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  en imposant la continuité de la fonction d'onde et sa dérivée à la limite de la sphère muffin-tin.

### II.2.3.2. Représentation de la densité de charge et du potentiel

La solution des équations de Kohn-Sham obtenue par la méthode LAPW se base sur l'utilisation de la double représentation des fonctions d'ondes, de la charge et du potentiel. Pour simplifier la synthèse de la charge et la matrice hamiltonienne, la symétrie est exploitée dans le but de réduire le nombre de paramètres à stocker.

Les symétries utilisées sont :

- A l'intérieur des sphères, la densité possède la symétrie du site.
- La densité dans la région interstitielle a la symétrie du groupe d'espace.

Les densités à l'intérieur des atomes, reliées par des opérations de symétrie, sont identiques.

### II.2.3-3 Définition des stars

Les stars sont utilisées dans la région interstitielle et sont définies comme suit :

$$\Phi_S = \frac{1}{N_{op}} \sum_R e^{iRG(r-t_R)} = \frac{1}{m_s} \sum_m \varphi_m e^{iR_m Gr} \quad (\text{II.44})$$

$R$  : sont les composants de rotation des opérations du groupe d'espace  $\left\{ \frac{R}{t} \right\}$ .

$N_{op}$ : le nombre des opérateurs du groupe d'espace.

$m_s$ : le nombre des ondes planes dans l'étoile.

$\varphi_m$  : est le facteur de phase qui assure la symétrie du réseau pour l'étoile.

On note que les stars sont orthogonales.

### II.2.3-4 Les harmoniques du réseau

Les harmoniques du réseau sont de symétrie sphérique, elles sont utilisées à l'intérieur des sphères. Cependant, Les harmoniques du réseau sont référencées au centre de la sphère car elles sont construites en exploitant la symétrie du site :

$$K_{v,\alpha}(r - R_\alpha) = \sum_m c_{v,m}^\alpha Y_{lm}(r - R_\alpha) \quad (\text{II.45})$$

Où  $R_\alpha$  est la position de l'atome.

Le calcul des coefficients  $C_{vm}$  est fait de telle manière que les harmoniques sphériques soient réelles et invariantes par les opérations de rotation que possède le site, et qu'elles soient orthogonales.

### II.2.3-5 La résolution de l'équation de Poisson

La densité de charge est donnée par un développement sur les harmoniques du réseau dans la région muffin-tin et par un développement sur les stars dans la région interstitielle.

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_s \rho_s(r) \phi_s(r) \\ \sum_v \rho_v(r) K_v(r) \end{cases} \quad (\text{II.46})$$

Le potentiel utilisé dans les équations de KS comprend le terme d'échange et de corrélation  $V_{xc}(r)$ , et le terme coulombien  $V_c(r)$ . Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree  $V_H(r)$  et du potentiel nucléaire. Il est calculé à partir de l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II.47})$$

L'intégration de cette équation est seulement possible dans l'espace réciproque. Elle est donnée par :

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (\text{II.48})$$

Les moments multipolaires à l'intérieur de la sphère sont calculés par l'expression ci-dessous :

$$q_{lm} = \sum_v C_{v,m} \int_0^{R_\alpha} r^{l+2} \rho_v(r) \delta_{l,l_v} dr \quad (\text{II.49})$$

Malheureusement, dans la méthode LAPW la densité  $\rho(r)$  contient la densité de cœur qui varie rapidement, le développement de Fourier pour  $\rho(G)$  ne converge pas. Wiener [23] a développé une méthode hybride, basée sur trois observations :

1. La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.
2. Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multipôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

3. Une combinaison linéaire d'ondes planes décrit complètement la densité de charge interstitielle.

Cette méthode est appelée la méthode de pseudo-charge.

Dans la région interstitielle, la densité de charge est développée en série de Fourier

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iG \cdot r} \quad (\text{II.50})$$

Et les ondes planes  $e^{iG \cdot r}$  sont calculées à partir de la fonction de Bessel  $J_l$

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} J_l(GR)}{GR} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II.51})$$

$$e^{iGr} = 4\pi e^{iGr_\alpha} \sum_{lm} i^l J_l(|G||r - r_\alpha| Y_{lm}^*(G)) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{II.52})$$

La pseudo-charge construite est égale à la charge originale dans la région interstitielle. Elle a les mêmes multipôles à l'intérieur de chaque sphère tout comme la vraie densité de charge sphérique. Cela est rendu possible grâce à l'ajout de fonctions lisses qui s'annulent à l'extérieur de la sphère et qui ont les mêmes multipôles, contrairement aux multipôles de charge sphérique et aux multipôles des ondes planes originales. Le choix de ces fonctions est arbitraire, on utilise donc une forme polynomiale:

$$\hat{\rho}_\alpha(r) = \sum_{lm} Q_{lm} \frac{1}{R_\alpha^{l+3}} \left(\frac{r}{R_\alpha}\right)^l \left(1 - \frac{r^2}{R_\alpha^2}\right)^N Y_{lm}(\hat{r}) \quad (\text{II.53})$$

Où  $r$  est la position par rapport au centre de la sphère. Cette forme a  $(N-1)$  dérivées continues. En utilisant l'expansion de la fonction de Bessel, les moments multipolaires s'écrivent sous la forme:

$$\hat{q}_{lm} = Q_{lm} \frac{\Gamma\left(l + \frac{3}{2}\right) \Gamma(N+1)}{2\Gamma\left(l + N + \frac{5}{2}\right)} = Q_{lm} \frac{2^N N! (2l+1)!!}{(2l+2N+3)!!} \quad (\text{II.54})$$

$l$  correspond à  $K_\nu$ .

Pour calculer le potentiel dans la sphère on utilise la fonction de Green car c'est un problème de condition aux limites :

$$V_\nu(r) = V_{lm}^{pw}(R) \left[ \frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_\nu(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{1-l} \rho_\nu(r') \right\} - \frac{4\pi r^l}{(2l+1)R^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_\nu(r') \quad (\text{II.55})$$

Où  $S$  est le rayon de la sphère,  $\rho_\nu(r)$  est la partie radiale du développement de la charge sur les harmoniques du réseau.

### II.2.3.6 Synthèse de L'hamiltonienne et de la matrice de chevauchement

La forme de la matrice de chevauchement  $S_{G,G'}$  et la matrice hamiltonienne  $H_{G,G'}$  peuvent être décomposées en deux parties, interstitielle et sphérique:

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G)r} \theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad (\text{II.56})$$

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \theta(r) e^{-i(G+K)r} [T + V_{pw}] e^{i(G'+K)r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \quad (\text{II.57})$$

Où T est l'opérateur de l'énergie cinétique,  $S_{\alpha}(G, G')$  est la contribution de la matrice de chevauchement de la sphère  $\alpha$ ,  $H_{\alpha}(G, G')$  est la contribution sphérique de l'hamiltonien.  $V_{\alpha}^{NS}(G, G')$  est la partie non sphérique du potentiel plus le potentiel d'échange-corrélation (à l'intérieur de la sphère du muffin-tin),  $V_{pw}$  est le potentiel à l'extérieur de la sphère plus le potentiel d'échange-corrélation et rest la fonction de saut usuelle.

## II. 2.4 Code WIEN2K

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [24, 25]. Les différents programmes qui s'exécutent lors d'un calcul auto-cohérent sont:

**NN** : un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins et qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

**SGROUP** : détermine le groupe d'espace de la structure définie dans le fichier case.struct.

**LSTART** : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bandes, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

**SYMMETRY**: Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

**KGEN**: Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

**DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF (Self Consistent Field) par la super position des densités atomiques générées dans **LSTART**.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW0**: Génère le potentiel à partir de la densité électronique.

**LAPW1**: Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2**: Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE**: Calcul les états du cœur et les densités.

**MIXER** : Mélange les densités d'entrées et de sorties.

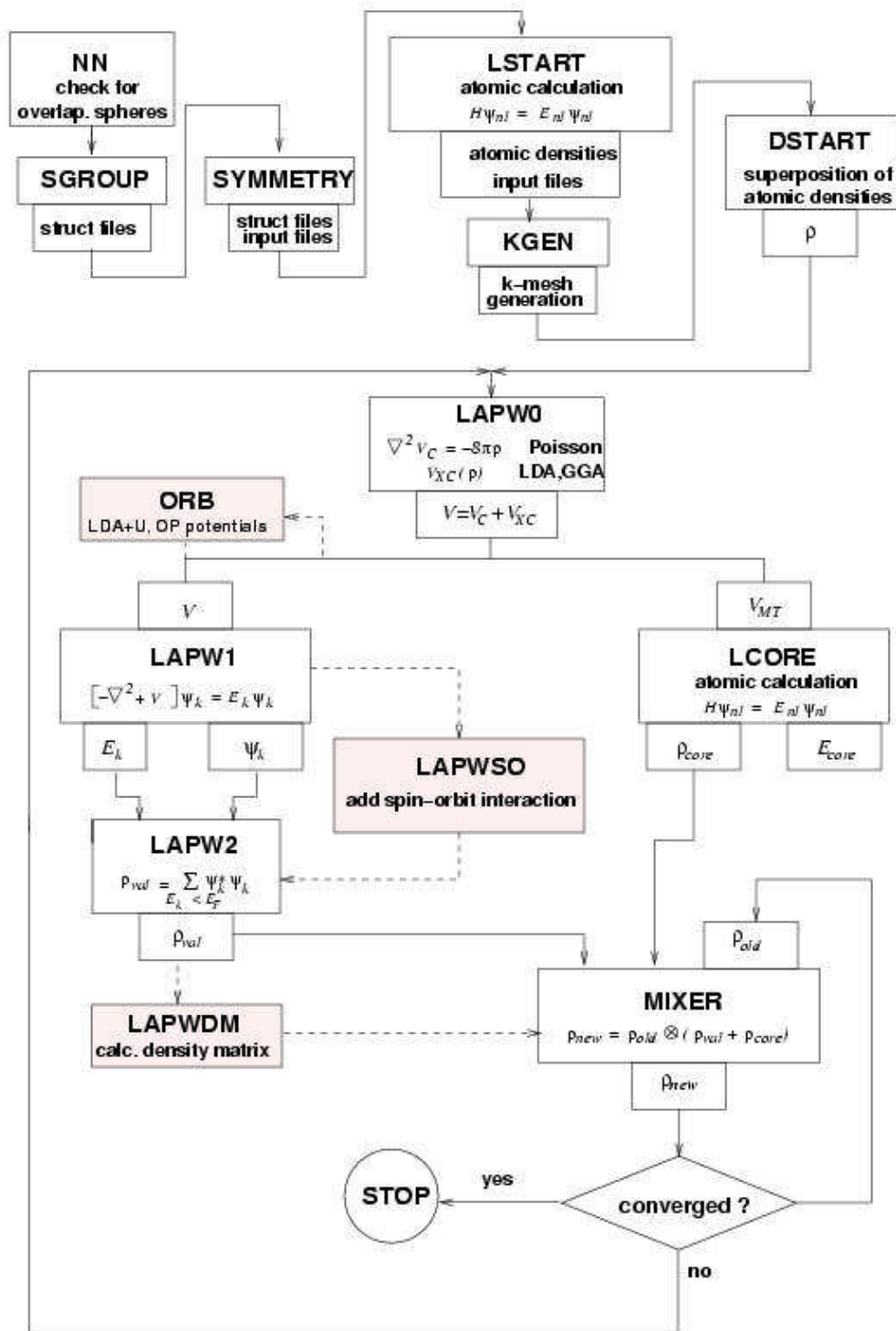


Figure II.4 : Structure du programme WIEN2k.

Nous avons présenté dans le chapitre deux, la méthodologie qui nous servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Sa mise en œuvre est faite à l'aide du code de calcul WIEN2K.

Comme nous l'avons vu dans l'exposé de ces chapitres, cette méthode nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans la majeure partie des simulations.

Certaines de ces approximations sont peu contrôlables durant les calculs comme le maillage de la première zone de Brillouin ou la taille de la base d'onde.



**Bibliographie**

- [1] M. Born and J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84, 1927, p 457.
- [2] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24, 1928, p 89.
- [3] V. Fock, *Z. Physik* 61, 1930, p 126.
- [4] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 1951, p 385.
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, (B), 1964, p 864.
- [6] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, (A), 1965, p 1133.
- [7] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140,A 1133 (1965).
- [8] R.David.Yarkony, *Modern electronic structure theory*, part II,1026 (1995).
- [9] J. C. Slater , *Phys. Rev.*,81,385(1951).
- [10] K. Schwartz. *Phys. Rev. B* 5,2466 (1972).
- [11] R. Gaspar ,*Acta Phys. Hung.* 3, 85 (1954).
- [12] J. P. Perdew, A. Zunge. *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [13] L. Hedin and B.I. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, 2064 (1971).
- [14] J.P.perdew, J.A.Chevary,S .H.Vosko, K.A.Jackson,M.R Pederson,
- [15] .J.P.perdew, K.Burke and M. Erenzehof,*Phys. Rev. Lett.*77, 3865 (1996).
- [16] J.P.perdew and Y.Wang, *Phys. Rev.B* 33, 8800(1986).
- [17] C. Herring, *Phys. Rev.*7,1169(1940).
- [18] J.C. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev. Lett.*116,287(1959).
- [19] T. L. Loucks, *The Augmented-Plane-Wave Method* (Benjamin, NewYork) (1967).
- [20] ImTsidilkovski, *Band structure of semi-conductors*,19,35(1982).
- [21] J.C. Slater, *The Self-Consistent Field for S. Molecules and Solids* (McGraw- Hill, NewYork, 1974).
- [22] O.K. Anderson, *Phys. Rev. B*12, 3060(1975).
- [23] M. Wienert: *J. Math. Phys.* 22.2433(1981)
- [24] P. Blaha, K. Schwartz, P. Sorantin. and S. BTrickey, *Comput. Phys. Commun.* 59(1990) 399.
- [25] P. Blaha, K. Schwartz,G. Madesen, KvasnickaandJ. Luits, *Wien2k*,Vienna University of Technology, 2000.

***Chapitre III :***  
*Résultats et discussions*

### III.1.Introduction

Les Alliages Heusler sont des systèmes ternaires de composition stœchiométrique avec une formule générale  $X_2YZ$ . Dans cette classe, X et Y représentent des métaux de transitions, et Z est un élément des colonnes (III, IV et V). Ils ont connu un regain d'intérêt ces dernières années aussi bien pour leurs applications possibles dans le domaine de l'électronique de spin ou Spintronique [1-5], magnétorésistance géante (GMR) [6] et magnétorésistance tunnel (TMR)[7].

La plupart de ces matériaux sont des demi-métalliques et magnétiques, en particulier le cas des ferromagnétiques d'où leur appellation par demi-métaux ferromagnétiques traduction de Half-Metallic Ferromagnets ou HMFs en abrégé [10-14].

Parmi ces composés, citons les Heusler à base de Manganèse :  $Mn_2RhZ$  ( $Z=Ge, Si$  et  $Sn$ ) et  $Mn_2YGa$  ( $Y=Pt$  et  $Ir$ ) d'où ils possèdent des propriétés intéressantes notamment leur température de Curie relativement élevée. Nous nous proposons ici de présenter une étude de leurs propriétés structurales, électroniques et magnétiques dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)[15, 16].en utilisant la méthode FP-LAPW que nous avons décrit dans le chapitre précédent. Celle-ci est implémentée dans le code de calcul Wien2K [17]. Nous comparerons nos résultats avec ceux disponibles qui sont obtenus expérimentalement et par d'autres méthodes de calcul.

### III.2. Détail de calcul :

Les calculs sont effectués en utilisant le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) dans la méthode d'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel (FP LAPW) telle que mise en œuvre dans le paquet WIEN2K. Le potentiel de corrélation d'échange a été traité en utilisant l'approximation de gradient généralisée (GGA) dans le paramétrage de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [19]. Les rayons muffin tin (RMT) ont été choisis pour assurer la proximité des sphères et minimiser l'espace interstitiel.  $R_{MT} \times K_{max} = 7$  (où  $K_{max}$  est l'amplitude du plus grand vecteur K dans l'onde plane et  $R_{MT}$  est le rayon moyen des sphères de muffin tin) a été utilisé pour le nombre d'ondes planes et l'expansion des fonctions d'onde a été fixé à  $l_{max} = 10$  à l'intérieur des sphères de muffin tin, tandis que la densité de charge a été étendue à Fourier jusqu'à  $G_{max} = 12 \text{ au}^{-1}$ , où  $G_{max}$  est le plus grand vecteur dans l'expansion de Fourier. L'énergie de séparation a été choisie comme  $-7 \text{ Ry}$ , ce qui définit la séparation des états de valence et les états de cœur. Nous avons effectué l'intégration sur les points  $k$  spéciaux de la zone de Brillouin par l'utilisation du schéma de Monkhorst et Pack [20,21] de  $(14 \times 14 \times 14)$ , où la convergence auto-cohérente de l'énergie totale était de  $10^{-5} \text{ Ry}$ .

Le tableau III.1 regroupe les valeurs des rayons RMT prises pour chaque position atomique, le nombre des K points et les énergies de coupure en Rydberg utilisées dans nos calculs.

Composés	RMT	K points(ZB)
<b>Mn<sub>2</sub>RhSi</b>	Mn(1.93)Rh(2.03)Ge(1.98)	84
<b>Mn<sub>2</sub>RhGe</b>	Mn(1.93)Rh(2.03)Ge(2.05)	84
<b>Mn<sub>2</sub>RhSn</b>	Mn(1.93)Rh(2.03)Sn(2.23)	84
<b>Mn<sub>2</sub>PtGa</b>	Mn(1.8)Pt(2.13)Ga(1.9)	72
<b>Mn<sub>2</sub>IrGa</b>	Mn(1.8)Ir(2.13)Ga(1.9)	72

*Tableau III.1 : Différents paramètres introduits dans nos calculs réalisés par la méthode FP-LAPW*

### III.3. Propriétés structurales

#### III.3.1 Introduction

Avant d'accéder à l'étude des propriétés physiques notamment les propriétés électroniques, magnétiques...) d'un matériau, il est nécessaire de connaître d'abord ses propriétés structurales. C'est une étape très importante pour obtenir des informations sur ses paramètres de structures [22], en particulier son paramètre de maille ( $a_0$ ), son module de compressibilité  $B$  et sa dérivé  $B'$ . Cette première procédure permet de prédire la phase la plus stable ou d'équilibre du matériau. Ces paramètres sont déduits systématiquement à partir des courbes de variation de l'énergie totale en fonction du volume. En effet en ajustant les courbes obtenues par nos calculs par l'équation d'état de Murnaghan [23] donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = E_0 + \left[ \frac{B_0 V}{B'(B'-1)} \right] \cdot \left[ B' \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (\text{III.1})$$

Dans cette expression  $E_0$ ,  $B_0$  et  $V_0$  sont respectivement l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume à l'équilibre. A partir du minimum de la courbe  $E(V)$  le module de compressibilité se déduit par la relation suivante :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

Les résultats obtenus concernant le paramètre de maille  $a_0$ , le module de compressibilité  $B_0$  et son dérivé  $B'$ , sont déduit à partir d'un ajustage « Fitting » de l'équation d'état (III.1) [24].

C'est bien connu que les propriétés des composés à base des métaux de transition sont étroitement liées à leur structure électronique. L'énergie de cohésion moyenne c'est l'énergie nécessaire pour séparer ses composantes en atomes libres neutres. C'est une mesure de l'intensité de la force, qui se lie à l'ensemble des atomes à l'état solide qui sont en corrélation avec la stabilité structurale à l'état fondamental. L'énergie de cohésion par cellule unitaire et donner par :

$$E_{coh} = 2E_{atom}^X + E_{atom}^Y + E_{atom}^Z - E_{total}^{X_2YZ} \tag{III.3}$$

Ou  $E_{total}^{X_2YZ}$  se réfère à l'énergie totale du composé à l'équilibre et  $E_{atom}^X, E_{atom}^Y, E_{atom}^Z$  sont les énergies totales des atomes libres.

### III.3.2 Résultats de l'étude structurale

Les alliages de Heusler sont aujourd'hui divisés de manière informelle en deux types de structure, les types dits réguliers et inverses, se référant au composé original Heusler  $Cu_2MnAl$  [25]. Les matériaux associés au nom de Fritz Heusler étaient des phases cubiques analogues à  $Cu_2MnAl$ , avec la stœchiométrie  $X_2YZ$ . Dès lors, des matériaux similaires ont été étiquetés (composé de Heusler), étendant la définition originale des composés de Heusler à la famille de Matériaux Heusler incorporant une variété de structures similaires, dérivées du composé d'origine, avec occupation des positions Wyckoff, 8c, 4b et 4a, dans le groupe d'espace (SG) 225 par l'introduction de lacunes ou de légers changements structurels Ces modifications modifient la structure en brisant la symétrie d'inversion lors du passage d'une phase Heusler normale à une phase inverse, comme indiqué dans le [tableau III.2](#).

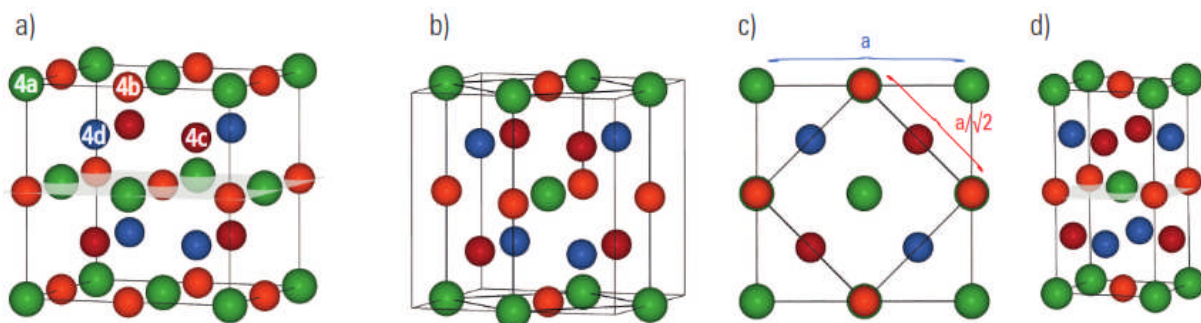
Heusler		SG	4d	4c	4b	4a
Régulier	$L2_1$	225	Mn	Mn	Y	Z
Inverse	$X_a$	216	Mn	Y	Mn	Z

**Tableau III.2.** Relation structurelle des types de structure régulière et inverse pour  $Mn_2YZ$ .

D'autres structures liées à Heusler [26] sont les dérivées tétraгонаux des phases parentes cubiques, qui ont été largement traitées dans le contexte des alliages à mémoire de forme magnétiques. La relation et la transformation d'unité cellulaire entre les phases cubique et tétraгонаl sont illustrées à la [Fig.III.1](#). On voit qu'une cellule à unité cubique conventionnelle

peut être décrite en termes de réseau tétragonal présentant un rapport  $c/a$  de  $\sqrt{2}$ . Les paramètres de cellule sont liés entre eux selon la relation  $c_{tet} = c_{cub}$ ,  $a_{tet} = a_{cub} / \sqrt{2}$ .

La conversion d'une structure cubique de Heusler en une phase tétragonal est une transformation non explicite d'un système de composition générale. Il subit une conversion de structure cubique à haute température en une structure tétragonal à basse température.



**Fig.III. 1.** La conversion d'une structure cubique de Heusler (a) en une phase dérivée tétragonal (b) dans le réseau cfc. (c) Relation des paramètres de réseau sous la forme  $a_{tet} = a_{cub} / \sqrt{2}$  [31].

Dans cette étude, un ensemble de matériaux à base de  $Mn_2$ , y compris les métaux de transition des périodes Rh, Pt et Ir, est considéré, à savoir  $Mn_2RhZ$  ( $Z= Si, Ge$  et  $Sn$ ) et  $Mn_2Pt(Ir)Ga$ .

### III.3.2.1 $Mn_2RhZ$ ( $Z= Si, Ge$ et $Sn$ )

Généralement, les matériaux Heusler cubiques commandés, il existe deux types de structures prototypiques. Le type dit "régulier" (prototype  $Cu_2MnAl$ ,  $L2_1$ ) cristallise dans le groupe spatial (SG) 225, avec trois positions Wyckoff inévitables ( $8c$ ,  $4b$  et  $4a$ ) incorporant quatre atomes par unité de cellule. La position  $8c$  Wyckoff ( $1/4, 1/4, 1/4$ ) est occupée par deux atomes de Mn, de sorte que les positions  $4b$  ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) et  $4a$  ( $0, 0,0$ ) sont remplis d'atomes Y et Z. Y représente tout métal de transition (TM) et Z représente un élément de groupe principal. La coordination du voisinage le plus proche se trouve à la figure III.2(a). Un autre prototype apparaissant souvent dans le contexte des composés de Heusler est la structure de type  $Hg_2CuTi$  [parfois appelée "Heusler inversée", Fig.III.2(b)], qui peut être dérivée du type Heusler "régulier" en échangeant la moitié des atomes sur la position  $8c$  avec l'élément occupant la position  $4b$ . Cela réduit la symétrie de la cellule, ce qui conduit au groupe d'espaces 216 (type  $X_d$ ) avec quatre positions inéquivalentes dans la cellule unitaire. Dans ce cas, ceux-ci sont occupés par Mn à  $4d$  ( $1/4, 1/4, 1/4$ ), Y à  $4c$  ( $3/4, 3/4, 3/4$ ), Mn à  $4b$  ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) et Z à  $4a$  ( $0, 0,0$ ).

Dans le cas des composés  $Mn_2YZ$  la maille primitive cubique subit un allongement suivant l'axe  $c$ . pour nos matériaux on remarque que  $Z (Y) > Z (Mn)$  qui indique l'existence d'une structure dérive de type tétragonal inverse. La structure tétragonal inverse  $I\bar{4}m2$  (groupe d'espace n°119); dans cette structure, deux atomes de Mn occupent deux sites de réseau différents, l'un avec une coordination tétragonal et l'autre avec une coordination octaédrique, qui sont représentés par Mn dans les sites 2b (0, 0, 1/2) et 2c (0, 1/2, 1/4) et Rh et Z se localisent dans 2d (0, 1/2, 3/4) et 2a (0, 0, 0) respectivement, comme indiqué sur la figure.III.2(c).

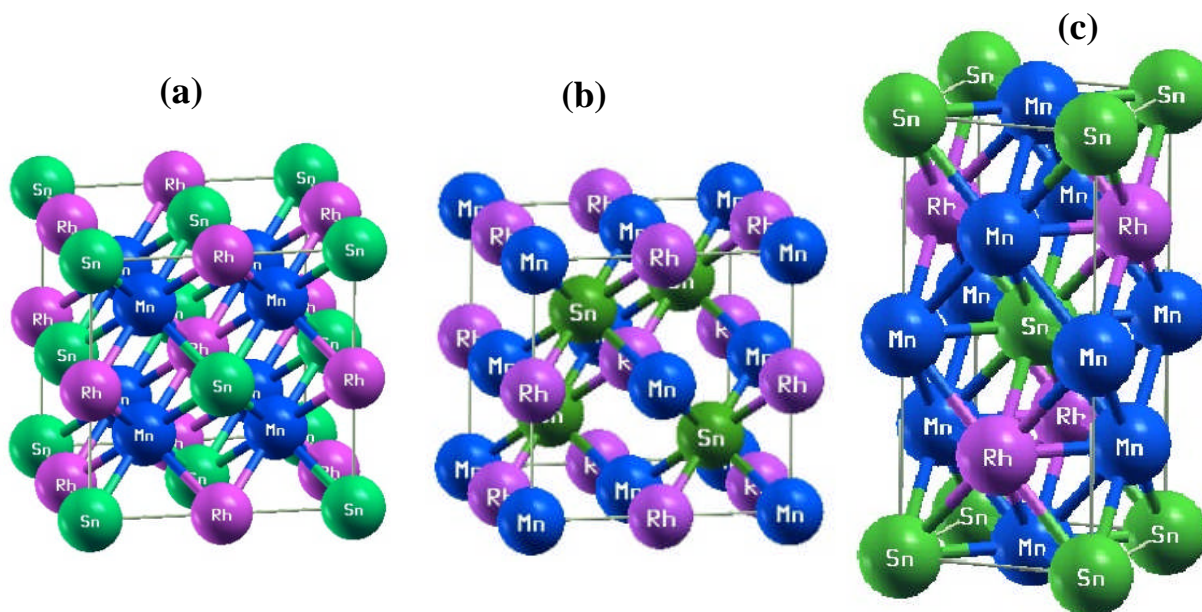


Fig. III.2. Structures cristallines de composés de Heusler  $Mn_2RhZ$  ( $Z = Si, Ge$  et  $Sn$ ) :

a) Le type  $L2_1(Fm\bar{3}m)$ . b) Le type  $X_a(F\bar{4}3m)$ . c) La structure tétragonal( $I\bar{4}m2$ ).

Nous avons calculé les courbes d'énergie optimisées pour les trois composés dans les deux structures cubique de Heusler (régulier et inverse) et dans la structure tétragonal. Pour la structure tétragonal on optimisé l'énergie totale avec la variation du rapport  $c/a$  afin de calculer la variation de l'énergie avec la variation de volume. Les figures ci dessous représentent les courbes énergétiques de  $Mn_2RhZ$  ( $Z = Si, Ge$  et  $Sn$ ).

Ces figures montrent bien que la structure la plus stable pour les trois matériaux étudiés correspondent bien à la structure de type  $Cu_2MnAl (Fm\bar{3}m)$  (L21).

➤ La structure de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}(\text{Fm}\bar{3}\text{m}) (\text{L}2_1)$

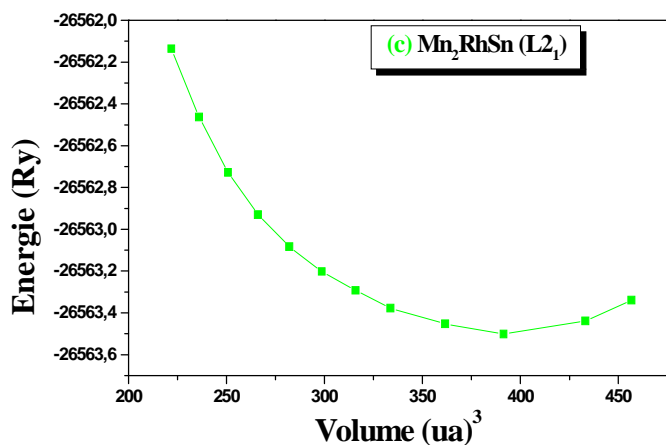
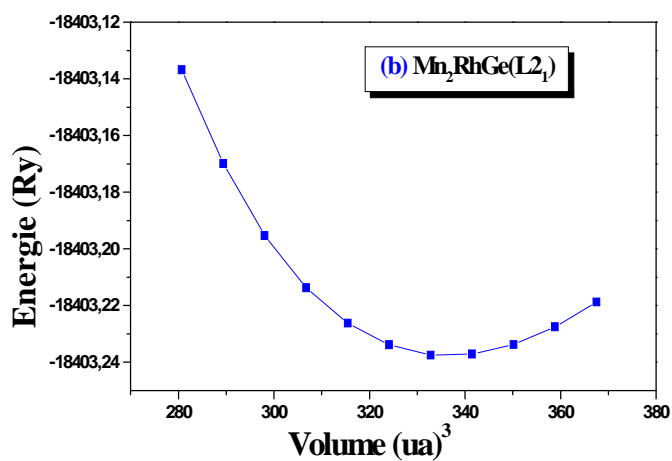
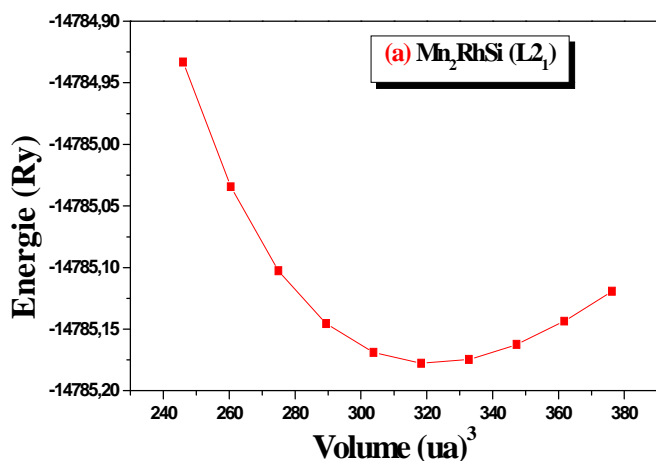


Fig. III.3. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour  $\text{Mn}_2\text{RhZ}$  ( $Z = \text{Si}, \text{Ge}$  et  $\text{Sn}$ ) dans la structure  $\text{L}2_1$  par GGA.

➤ La structure type  $\text{Hg}_2\text{CuTi} (\text{F}\bar{4}3\text{m}) (\text{ZB})$

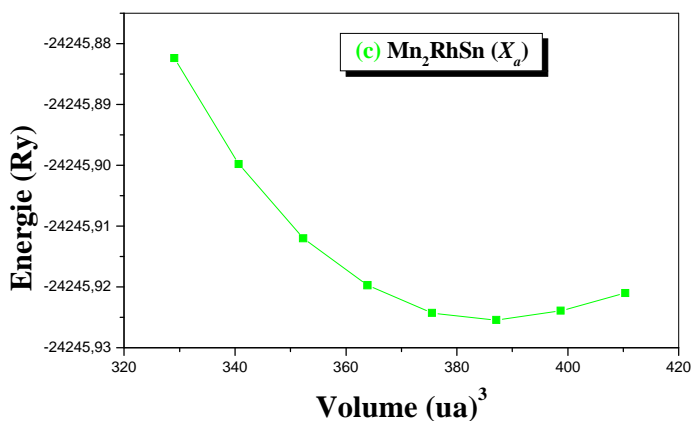
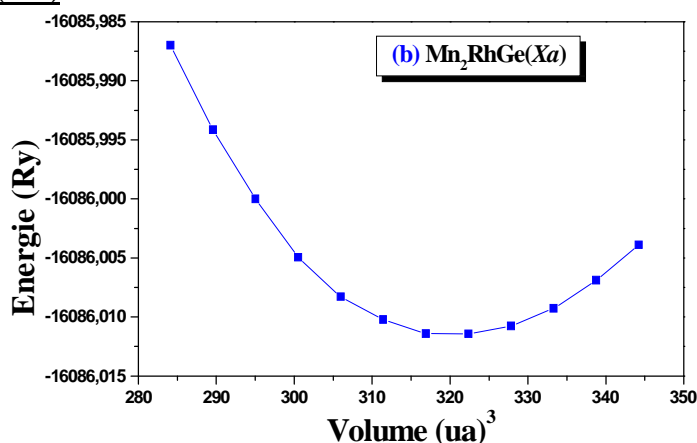
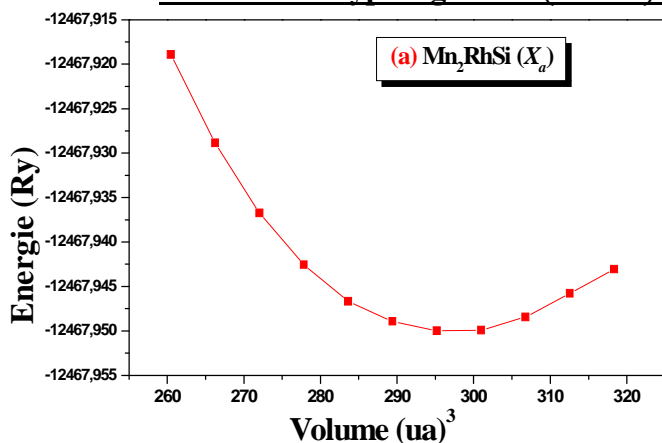


Fig. III.4. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour  $\text{Mn}_2\text{RhZ}$  ( $Z = \text{Si}, \text{Ge}$  et  $\text{Sn}$ ) dans la structure  $\text{X}_a$  par GGA.



➤ la structure Tetragonal ( $I\bar{4}m2$ )

Pour cette structure, premièrement on fait l'optimisation de rapport  $c/a$ . on étudie la variation de l'énergie totale avec ce rapport et après l'ajustement polynomial on extrait la valeur minimale  $(c/a)_{min}$ .

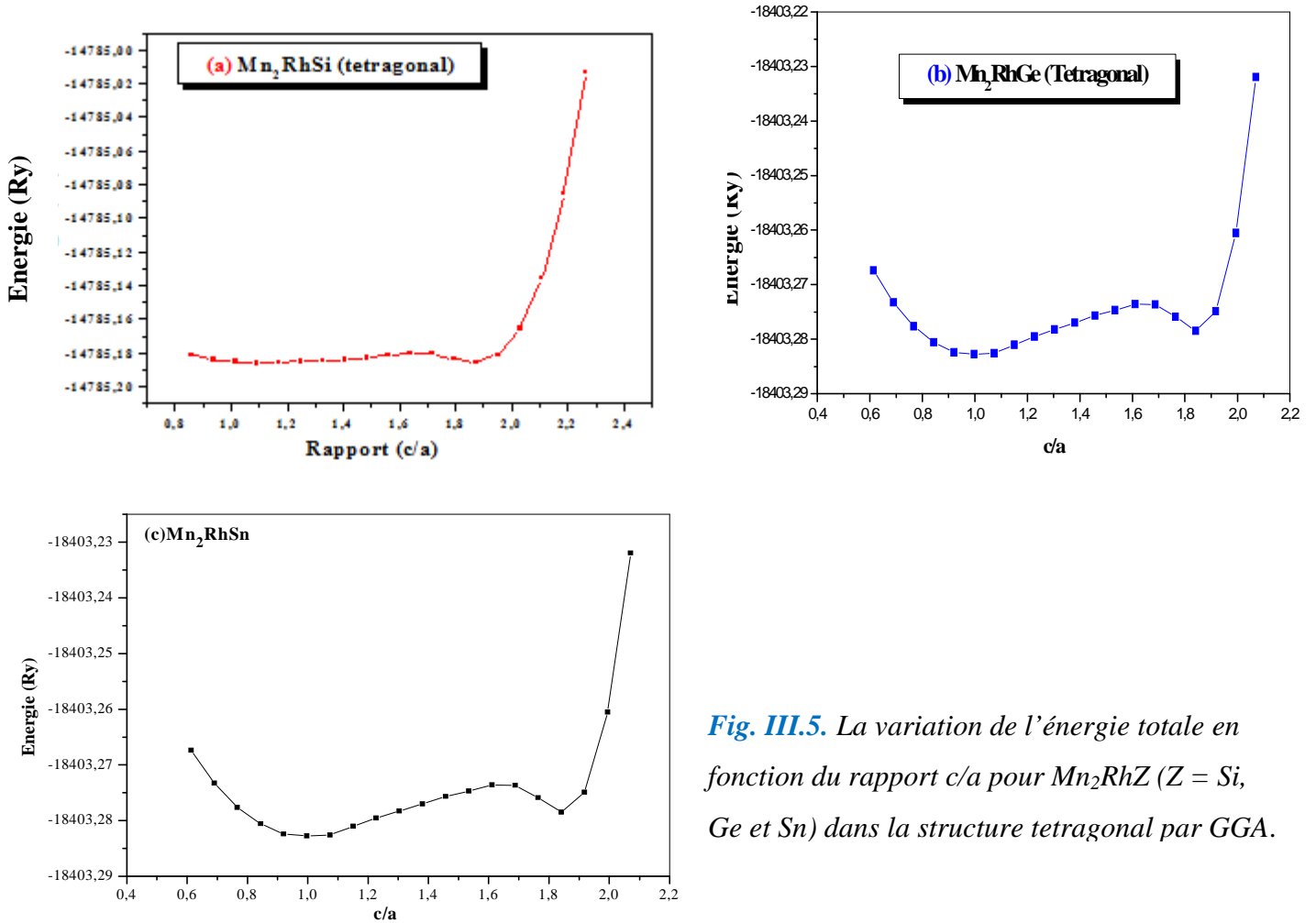
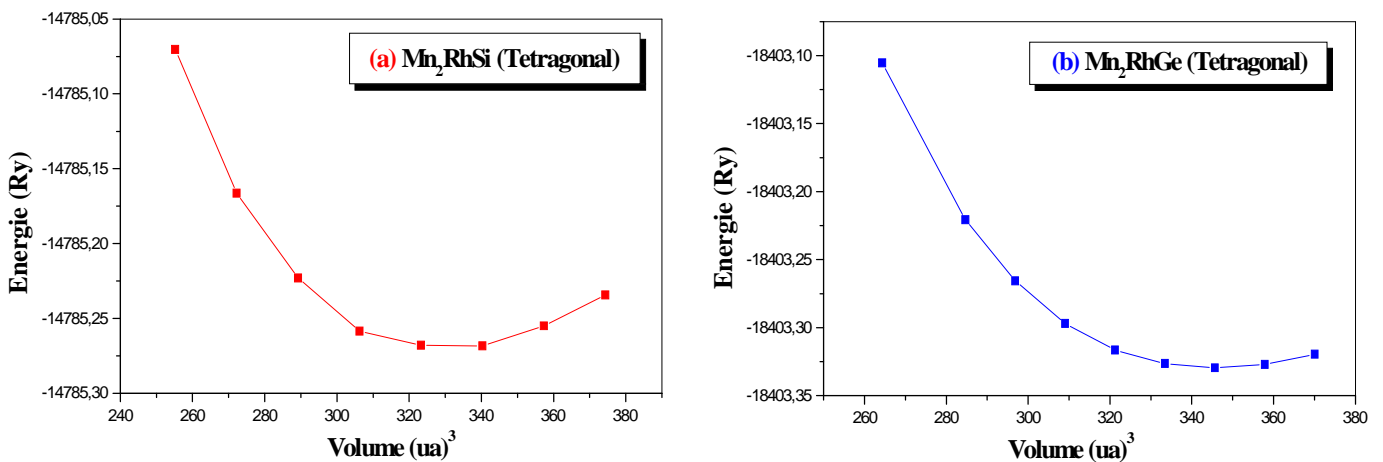


Fig. III.5. La variation de l'énergie totale en fonction du rapport  $c/a$  pour  $Mn_2RhZ$  ( $Z = Si, Ge$  et  $Sn$ ) dans la structure tetragonal par GGA.

Donc on fixe la valeur  $(c/a)_{min}$  dans les fichiers de structure et on étudie la variation de l'énergie totale avec le volume et par l'ajustement de l'équation de Murnaghan et on extrait les propriétés structurales de cette phase.



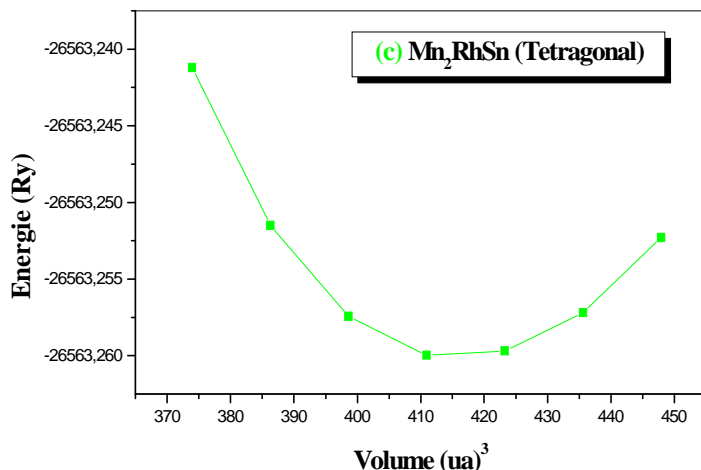


Fig. III.6. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour  $Mn_2RhZ$  ( $Z = Si, Ge$  et  $Sn$ ) dans la structure Tetragonal par GGA.

Tableau III.3 : La constante du réseau  $a_0$ , le module de compressibilité  $B$ , sa première dérivée  $B'$  et le rapport  $c/a$  pour les matériaux  $Mn_2RhZ$  ( $Z = Si, Ge$  et  $Sn$ ) dans les structures  $L2_1, X_a$  et tetragonal.

Composés	Phase	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$c/a$	$B(\text{GPa})$	$B'$
<b>Mn<sub>2</sub>RhSi</b>	Cu <sub>2</sub> MnAl-type ( $Fm\bar{3}m$ )	5.7551	6.198		244.39	4.35
	Hg <sub>2</sub> CuTi-type ( $F\bar{4}3m$ )	5.6042			156.79	4.911
	Autres	5.73 <sup>a</sup>				
	Tetragonal ( $I\bar{4}m2$ )	3.968		1.561	215.8	4.44
<b>Mn<sub>2</sub>RhGe</b>	Cu <sub>2</sub> MnAl-type ( $Fm\bar{3}m$ )	5.8425			226.87	4.55
	Hg <sub>2</sub> CuTi-type ( $F\bar{4}3m$ )	5.7486			144.86	3.74
	Autres	5.79 <sup>a</sup>				
	Tetragonal ( $I\bar{4}m2$ )	4.057	6.223	1.533	204.88	4.49
<b>Mn<sub>2</sub>RhSn</b>	Cu <sub>2</sub> MnAl-type ( $Fm\bar{3}m$ )	6.0679			199.94	4.35
	Exp	6.22				
	Hg <sub>2</sub> CuTi-type ( $F\bar{4}3m$ )	6.1222			104.44	4.77
	Autres	6.01 <sup>a</sup>				
	Exp	6.28 <sup>b</sup> [596.1 °C]				
	Mn <sub>1.8</sub> Rh <sub>1.2</sub> Sn	6.2035 <sup>c</sup>				
	Tetragonal ( $I\bar{4}m2$ )	4.262	6.782	1.485	108.89	4.53
Exp	4.298 <sup>b</sup>	6.593 <sup>b</sup>	1.53 <sup>b</sup>			
	4.2945	6.0655	1.54			

<sup>a</sup> Ref [27]. <sup>b</sup> Ref [29]. <sup>c</sup> Ref [28].

On remarque que les paramètres de maille des composés  $Mn_2RhZ$  augmente avec le déplacement de l'élément  $Z$  ( $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn$ ) (voir tableau III.3) dans la même colonne du tableau périodique c.à.d. une augmentation avec le nombre atomique. Tandis que le rapport calculé  $c/a$  et le module de compressibilité  $B$  est diminué pour les éléments  $Z$ . Nos résultats sont comparés aux données expérimentales et calculs théoriques antérieurs. Notre valeur calculée pour le composé  $Mn_2RhSn$  est en bon accord avec les données expérimentales.

III.3.2.2.  $Mn_2YGa$  (Y= Pt et Ir)

Nous avons effectué un calcul auto cohérent pour la détermination de l'énergie totale pour nos composés ternaire  $Mn_2PtGa$  et  $Mn_2IrGa$  dans les différents types de structures cristallines et pour deux phases magnétiques (ferromagnétique et antiferromagnétique).

$Mn_2PtGa$  et  $Mn_2IrGa$  cristallisent dans la structure cubique de inverse Heusler (type  $Hg_2CuTi$ -type, SG ( $F\bar{4}3m$ )). Cette structure est encore décrite par quatre sous-réseaux cfc interpénétrant, mais les atomes Mn ne forment pas un simple réseau cubique. Au lieu de cela, ils sont placés sur les positions Wyckoff  $4b$  ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) et  $4d$  ( $3/4, 3/4, 3/4$ ), tandis que les atomes Pt(Ir) et Ga sont situés à  $4c$  ( $1/4, 1/4, 1/4$ ) et  $4a$  ( $0, 0, 0$ ) respectivement, Fig.III.7(a)

Mais dans la structure tétragonal inverse (SG( $I\bar{4}m2$ )), deux atomes Mn occupent deux sites de réseau différents, l'un avec une coordination tétragonal et l'autre avec une coordination octaédrique, qui sont représentés par Mn dans les sites  $2b$  ( $0, 0, 1/2$ ) et  $2c$  ( $0, 1/2, 1/4$ ), Pt (Ir) et Ga localiser dans le  $2d$  ( $0, 1/2, 3/4$ ) et  $2a$  ( $0, 0, 0$ ), respectivement, comme indiqué à la Fig. III.7 (b) avec un aperçu schématique du type d'ordre magnétique. Les électrons de valence de Mn, Pt et Ga sont  $7$  ( $3d^54s^2$ ),  $10$  ( $5d^96s^1$ ) et  $3$  ( $4s^24p^1$ ), respectivement.

Fig.III.7 donne un aperçu schématique du type d'ordre magnétique.  $Mn_2IrGa$  et  $Mn_2PtGa$  cristallisent dans la structure inverse de Heusler, où les moments de manganèse situés sur deux sites différents sont couplés parallèlement les uns aux autres.

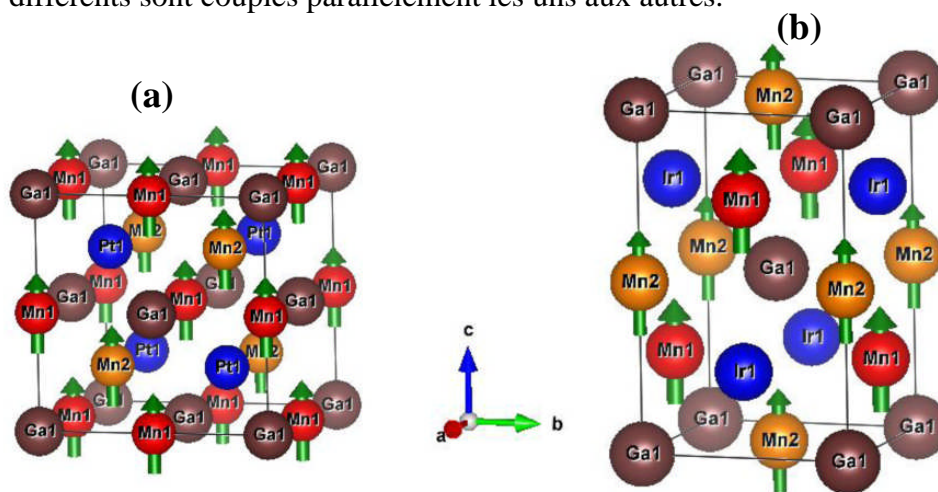


Fig.III.7. l'ordre ferromagnétique de Heusler  $Mn_2Pt$  (Ir) Ga, pour les deux structures:

a) structure cubique inverse ( $F\bar{4}3m$ ), b) structure tétragonal inverse( $I\bar{4}m2$ ).

D'autre part, la figure.III.8 (a, b) montre que les moments magnétiques sur les différents sites sont couplées antiparallèlement.

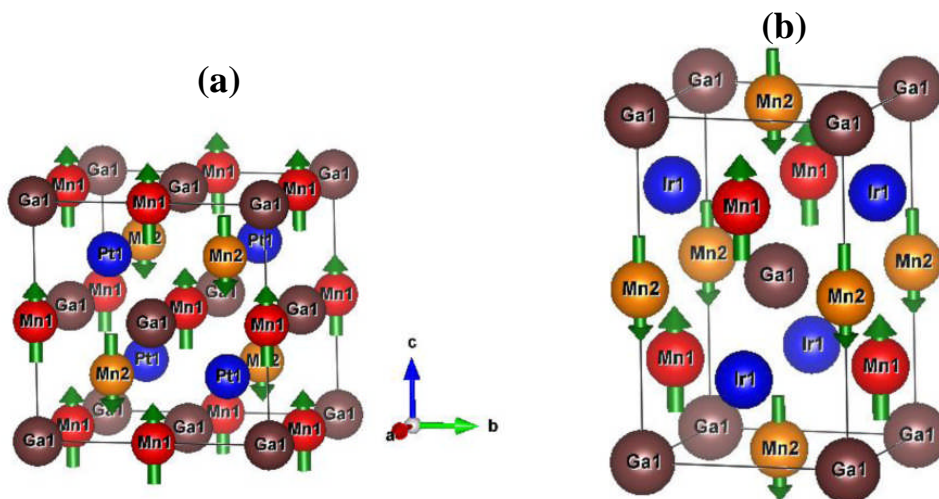


Fig.III.8 L'ordre antiferromagnétique de Heusler  $Mn_2Pt(Ir)Ga$ , pour les deux structures: a) structure cubique inverse( $F\bar{4}3m$ ), b) structure tétragonale inverse( $I\bar{4}m2$ ).

Les figures (III.9, 14) représentent les variations de l'énergie totale du système en fonction du volume pour le  $Mn_2PtGa$  et  $Mn_2IrGa$ , dans les deux structures (cubique, tétragonale) et pour les deux configurations magnétiques FM et AFM.

- La structure  $Hg_2CuTi$ -type( $F\bar{4}3m$ )

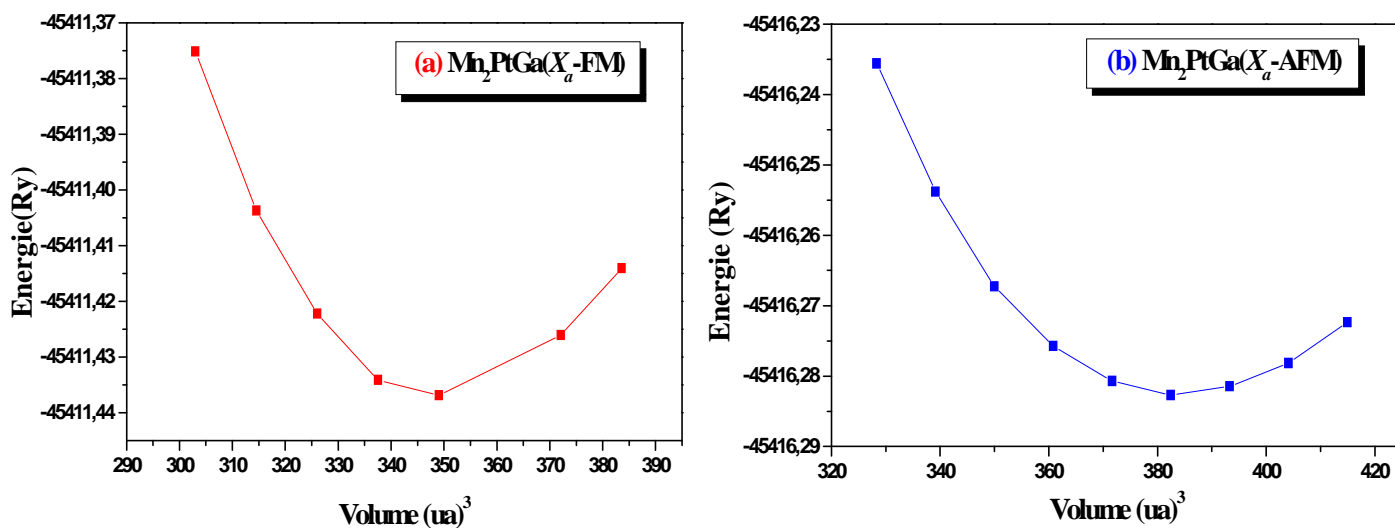


Figure III.9: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de  $Mn_2PtGa$  avec l'approximation GGA dans l'ordre a) FM, b) AFM

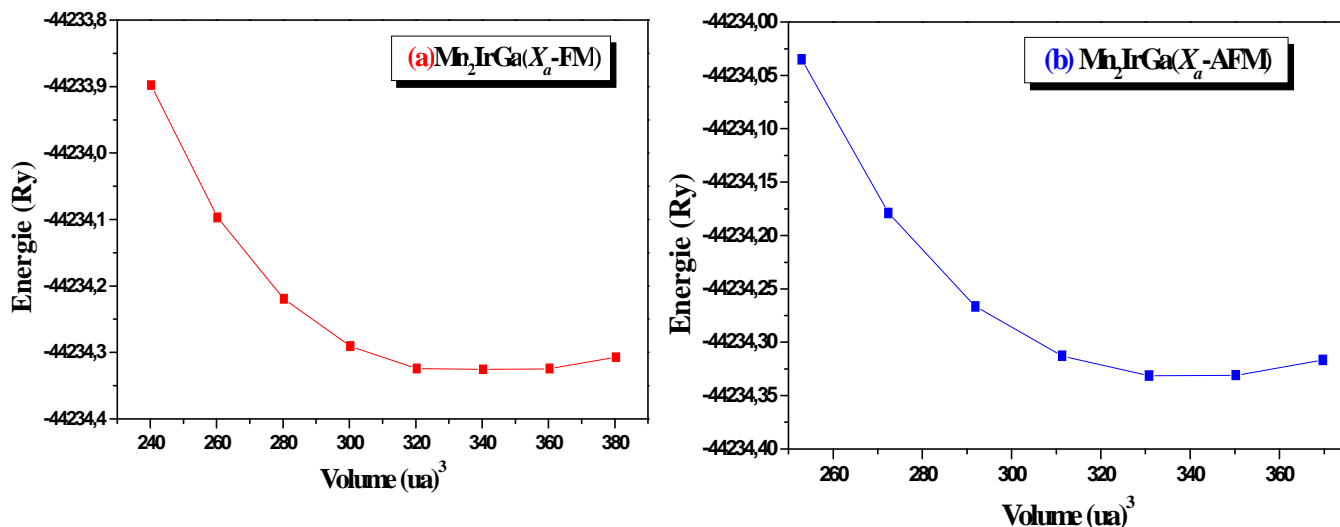


Figure III.10: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de  $Mn_2IrGa$  avec l'approximation GGA dans l'ordre a) FM, b) AFM

- **la structure Tetragonal ( $I\bar{4}m2$ )**

Pour cette structure, premièrement on fait l'optimisation de rapport  $c/a$ . on étudie la variation de l'énergie totale avec ce rapport et après l'ajustement polynomial on extrait la valeur minimale  $(c/a)_{min}$ .

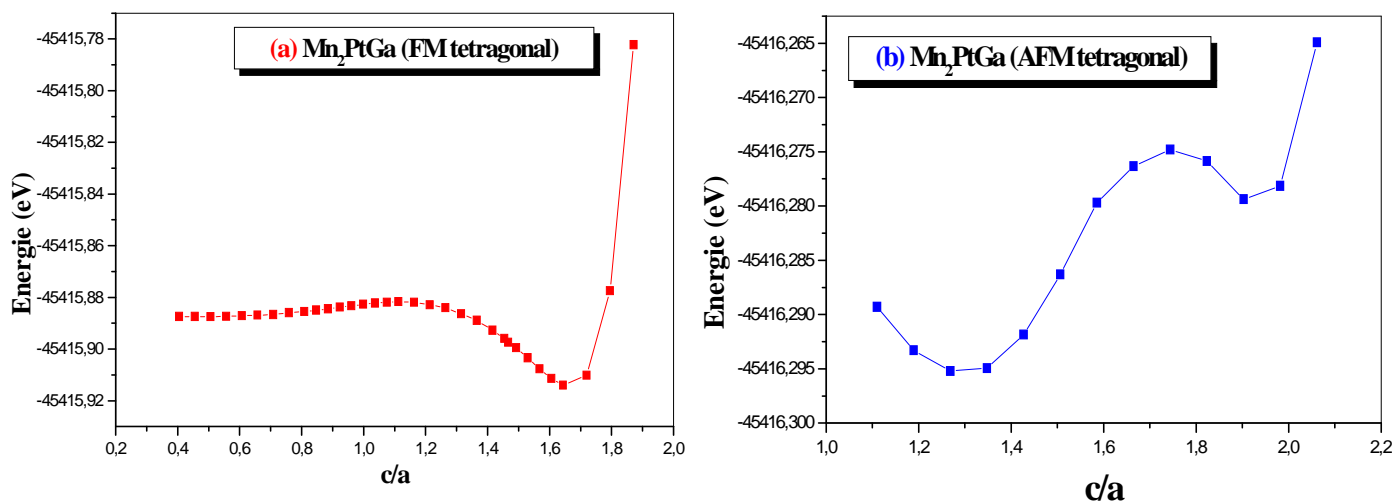


Figure III.11: La variation de l'énergie totale en fonction du rapport  $c/a$  de  $Mn_2PtGa$  avec l'approximation GGA dans l'ordre a) FM, b) AFM

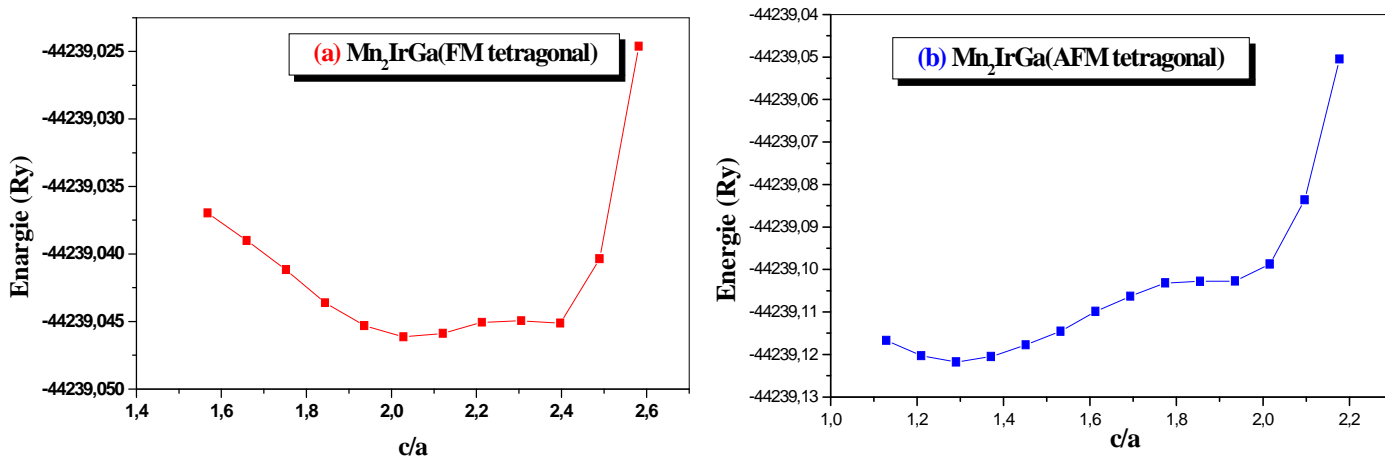


Figure III.12: La variation de l'énergie totale en fonction du rapport  $c/a$  de  $Mn_2IrGa$  avec l'approximation GGA dans l'ordre a) FM, b) AFM

Donc on fixe la valeur  $(c/a)_{min}$  dans les fichiers de structure et on étudie la variation de l'énergie totale avec le volume et par l'ajustement de l'équation de Murnaghan on extrait les propriétés structurales de cette phase.

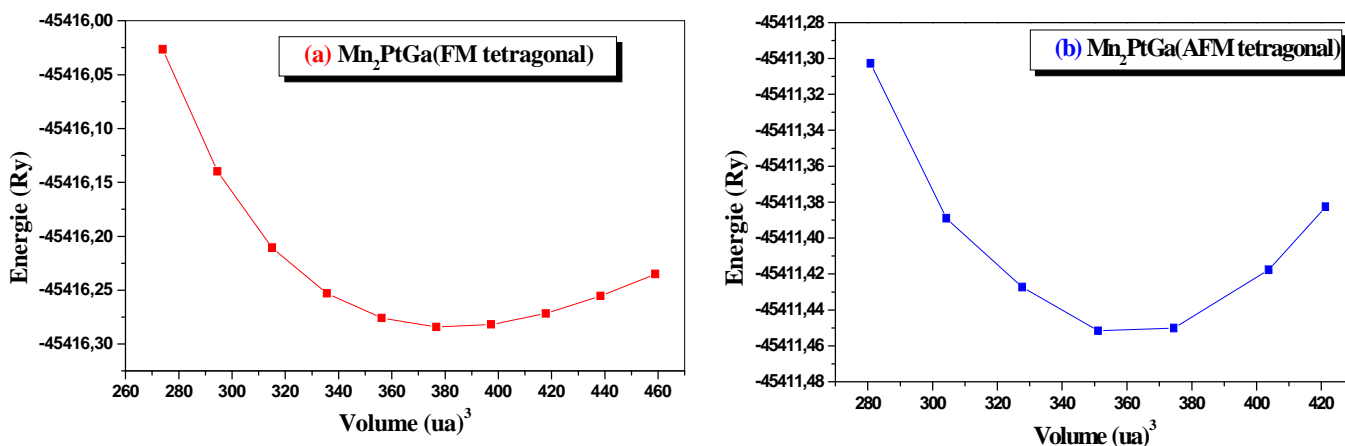


Figure III.13: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de  $Mn_2PtGa$  avec l'approximation GGA dans l'ordre a) FM, b) AFM

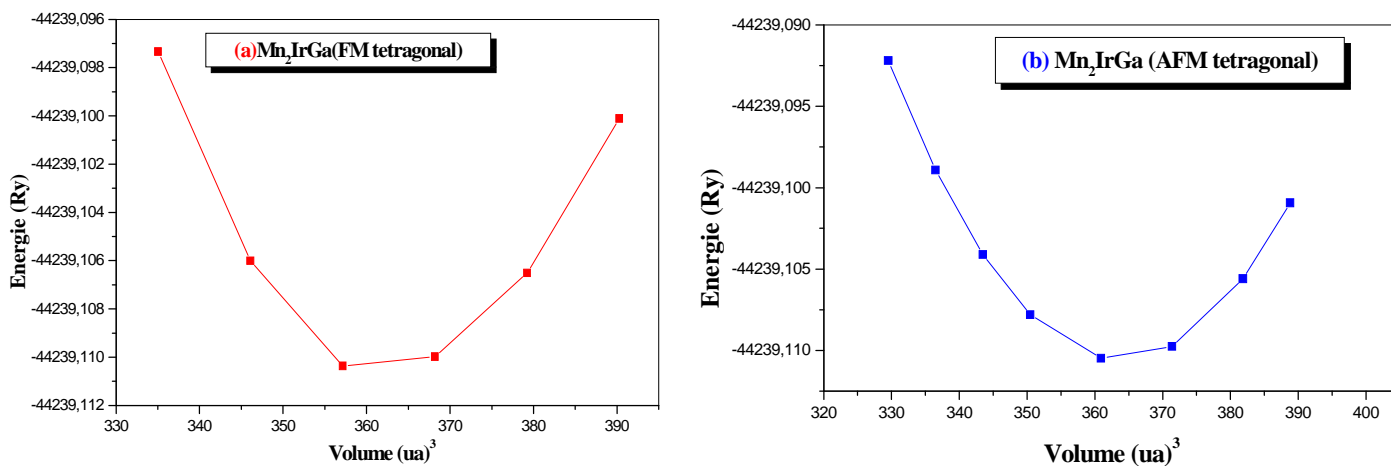


Figure III.14: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de  $Mn_2IrGa$  avec l'approximation GGA dans l'ordre a) FM, b) AFM

Les résultats obtenus pour les valeurs de paramètre de maille, module de compressibilité et la différence d'énergie ( $\Delta E$ ) entre l'état FM et l'état AFM des composés étudiés sont regroupés dans le [tableau \(III.4\)](#) avec la comparaison aux résultats théoriques et expérimentaux disponible. Nos résultats sont en bon accord avec les résultats théoriques citées dans les références [30, 31, 32, 33].

Composés	Phase		$a(\text{Å})$	$c/a$	$B(\text{GPa})$	$B'$	$C_{v/c}$	$\Delta E(\text{Ry})$	$T_M$
<b>Mn<sub>2</sub>PtGa</b>	Hg <sub>2</sub> CuTi-type(F $\bar{4}3m$ )	FM	5.91	1.00	236.4	3.37	-1.76	0.00178	280.65
		AFM	6.103		132.97	4.01			
	Tetragonal	Autrs	6.13 <sup>a</sup>						
			5.88 <sup>b</sup>						
		FM	3.507	1.73	128.7	4.58			
		AFM	3.822	1.904					
		Autrs	3.91 <sup>a</sup>	1.87 <sup>a</sup> ,1.31 <sup>b</sup>			-		430.24 <sup>c</sup>
			4.37 <sup>d</sup>	1.33 <sup>c</sup> ,1.38 <sup>d</sup>			3.13 <sup>a</sup>		
<b>Mn<sub>2</sub>IrGa</b>	Hg <sub>2</sub> CuTi-type(F $\bar{4}3m$ )	FM	5.868	1.00	202.81	4.89	6.66	0.0023	362.8
		AFM	5.861		220.63	4.59			
	Tetragonal	Autrs	5.97 <sup>a</sup>				2.44 <sup>b</sup>		
			FM	4.053	1.613	163.95	4.57		
		AFM	3.942	1.9458					
		Autrs	3.83 <sup>b</sup>	1.95 <sup>b</sup>					

<sup>a</sup> Ref [30]. <sup>b</sup> Ref [31]. <sup>c</sup> Ref [32]. <sup>d</sup> Ref [33].

**Tableau III.4 :** Paramètre du réseau  $a_0$ , module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'$  pour les matériaux  $Mn_2PtGa$  et  $Mn_2IrGa$  dans les deux types de structures (cubique et tetragonal) pour les deux ordres magnétiques (ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM))

La variation relative du volume entre la phase cubique et la phase tétragonal en pourcentage,  $C_{v/c} = (V_{tet} - V_{cub}). 100 / V_{cub}$ .

Les structures comprimées tétragonalement sont décrites par  $c/a < \sqrt{2}$ , alors que les réseaux allongés tétragonalement sont caractérisés par  $c/a > \sqrt{2}$ , par rapport à la phase parent cubique. L'allongement se produit avec une augmentation de la longueur de l'axe c, alors que l'axe a est comprimé, laissant le volume approximativement inchangé.

### III.4. Propriétés électroniques :

#### III.4.1. La structure de bande :

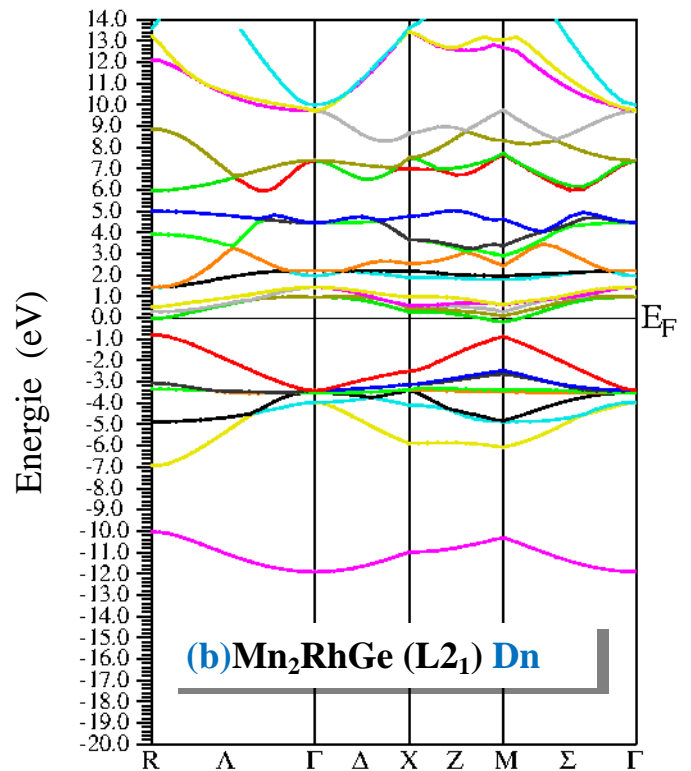
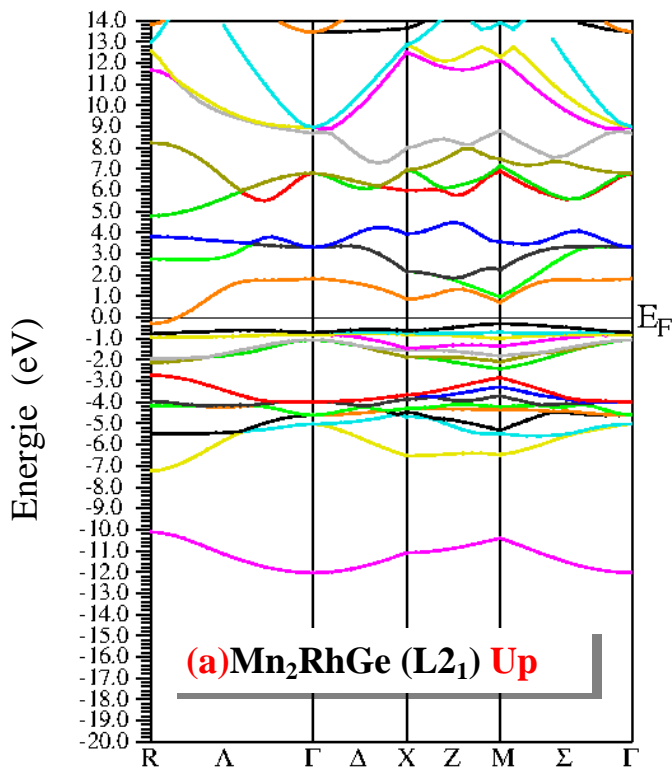
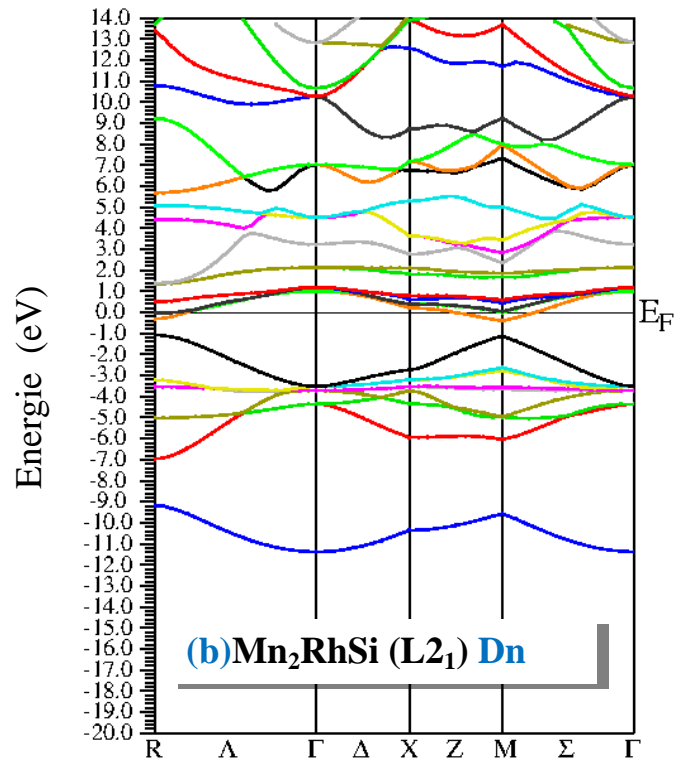
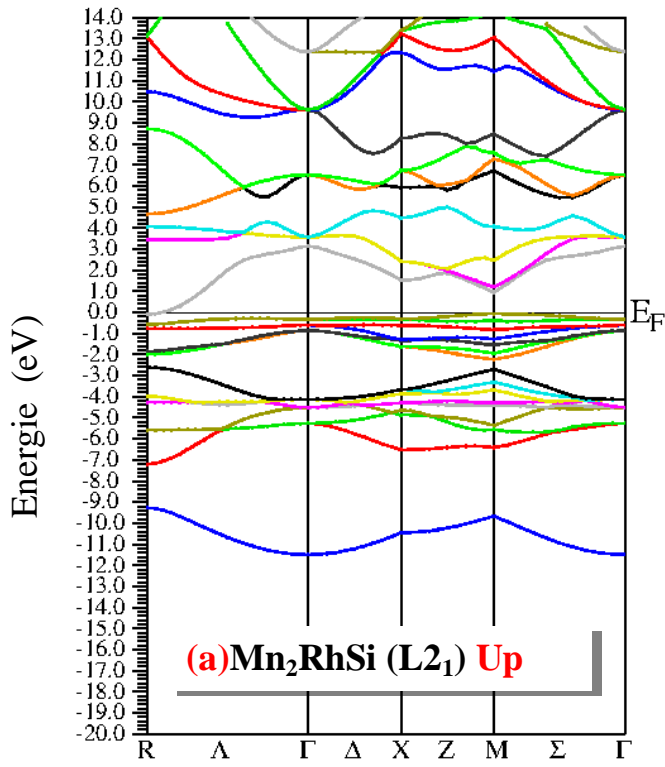
La structure électronique joue un rôle important dans la détermination des propriétés magnétiques et demi métallicité des alliages Heusler, par conséquent les calculs de structure de bande prennent une place importante.

Nous avons calculé les structures de bande électronique des  $Mn_2RhSi$ ,  $Mn_2RhGe$ ,  $Mn_2RhSn$ ,  $Mn_2PtGa$  et  $Mn_2IrGa$  dans la structure cubique pour le spin majoritaire (up) et spin minoritaire (down) à leur constantes de réseau d'équilibre aux différents points de haute symétrie dans la zone Brillouin en utilisant l'approximation GGA.

##### III.4.1.1 $Mn_2RhZ$ (Z= Si, Ge et Sn)

Les structures électroniques calculées des composés  $Mn_2RhZ$  (Z = Si, Ge et Sn) indiquent que ces alliages sont typiques des ferromagnétiques demi-métalliques, car une bande de gap autour d' $E_F$  a été observée dans le spin minoritaire au point M de haute symétrie dans la zone de Brillouin pour les trois composés (voir figures.III. 15 et 16). L'énergie de gap ( $E_g$ ) est située entre le maximum de bandes de valence et le minimum de bandes de conduction. De plus, nous décrivons que la bande interdite de  $Mn_2RhSi$  est supérieur à celui de  $Mn_2RhGe$  et de  $Mn_2RhSn$ . Pour cette raison, les alliages Heusler basés a  $Mn_2$  semblent être un candidat potentiel pour l'injection de spin, la commutation par transfert de spin, les dispositifs de couple de spin, la magnétorésistance tunnel (TMR) et la magnétorésistance colossale (CMR). Tous les alliages présentent une hybridation typique entre les bandes de faible énergie et la partie restante des bandes de valence de haute énergie, qui contiennent principalement des états p et d. Les états d'hybridation sp de trois composés sont différent, mais ne dépendent pas beaucoup du caractère des bandes de spin en raison de la faible division d'échange des états s. La caractéristique la plus importante de la structure électronique est de faire pivoter les composés en ferromagnétiques demi-métalliques. Cette bande interdite dans les états minoritaires dérive d'une bande de remplissage particulière par 9 électrons de valence, ceci en raison du remplissage successif des bandes minoritaires par 1 électron de s, et  $t_{2g}$  par deux électrons de p,  $e_g$  et  $t_{2g}$  par un total de trois électrons d, suivi par le remplissage complet ultérieur d'une bande  $t_{2g}$  supplémentaire par trois électrons d (voir M point de haute symétrie de la zone de Brillouin pour trois composés (voir Fig.III. 15b et 16b)).





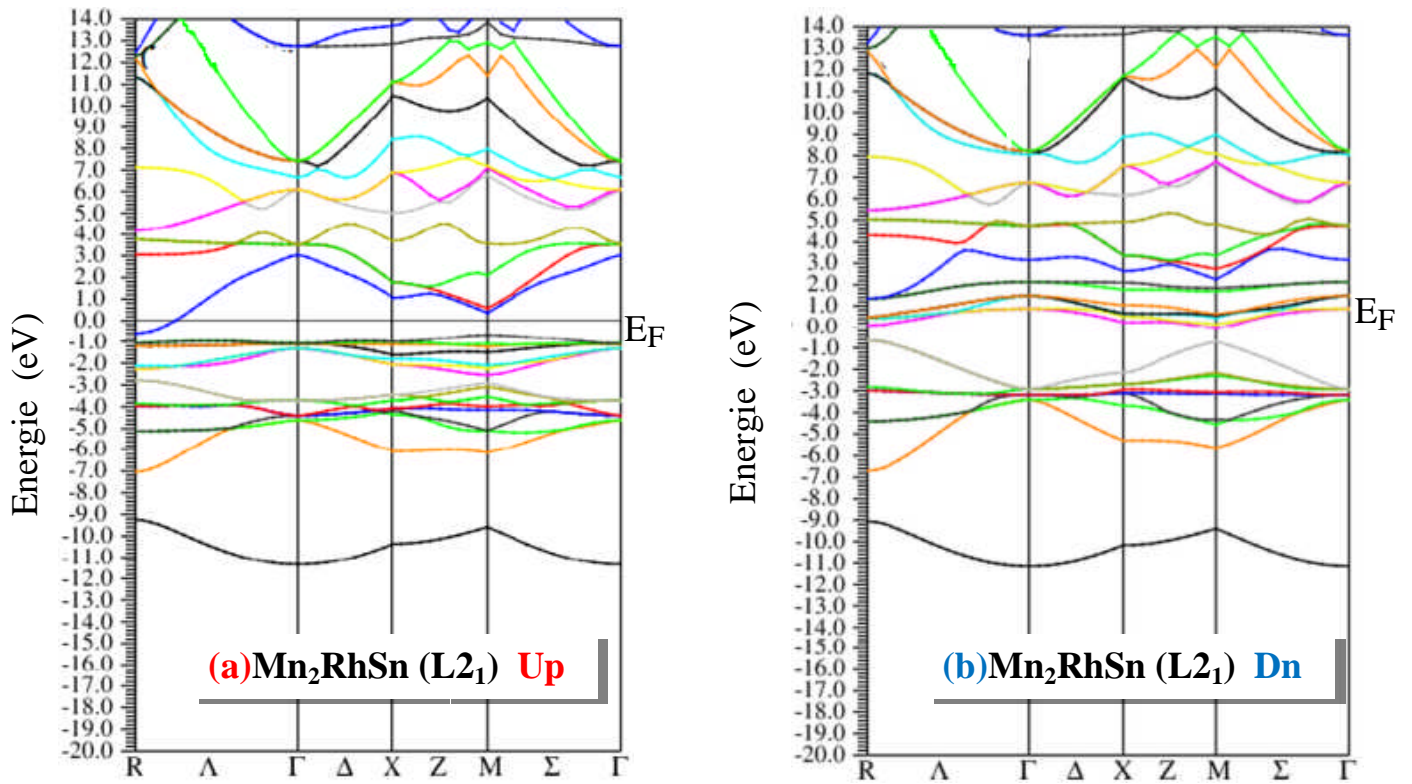
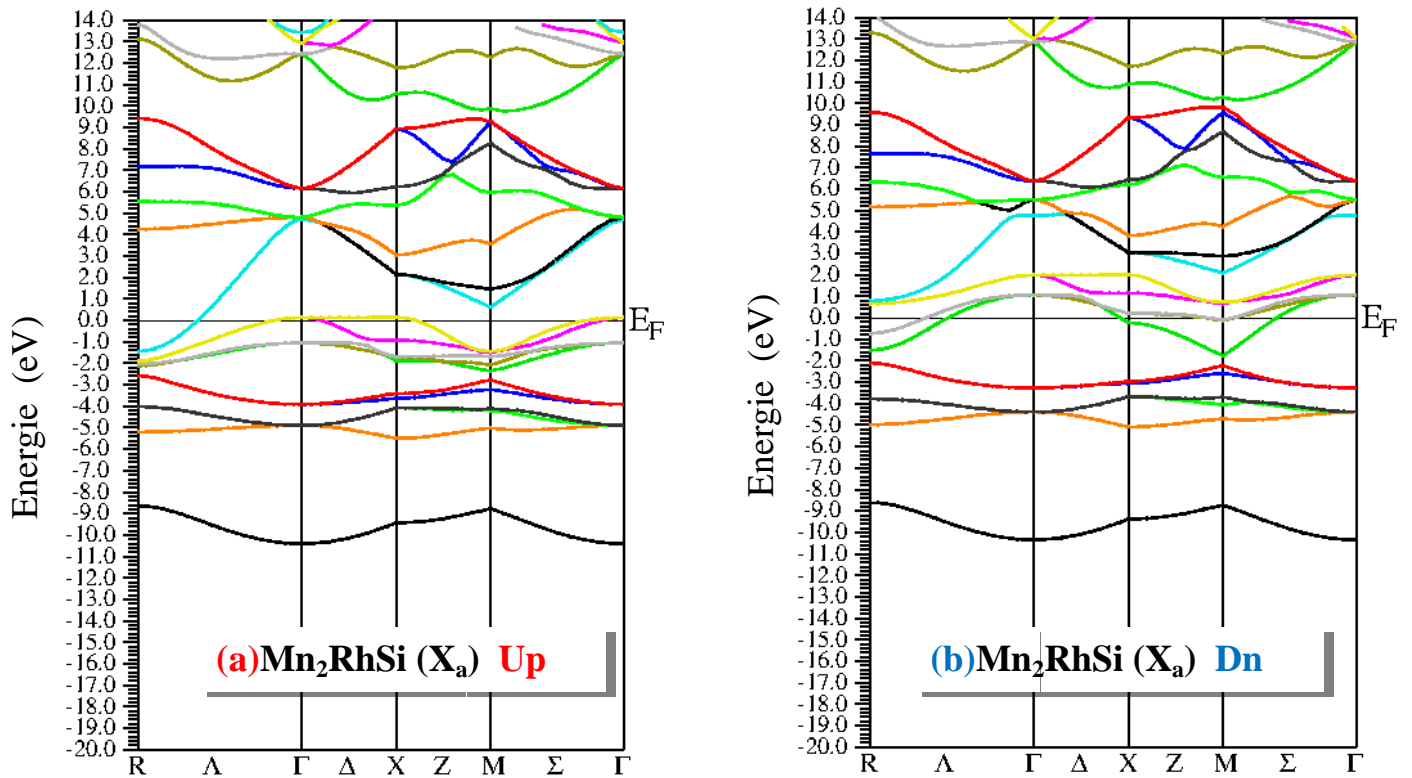


Figure III.15 : Structures de bandes de  $Mn_2RhZ$  ( $Z= Si, Ge$  et  $Sn$ ) dans la structure  $L2_1$  :

a) spin Up, b) spin down



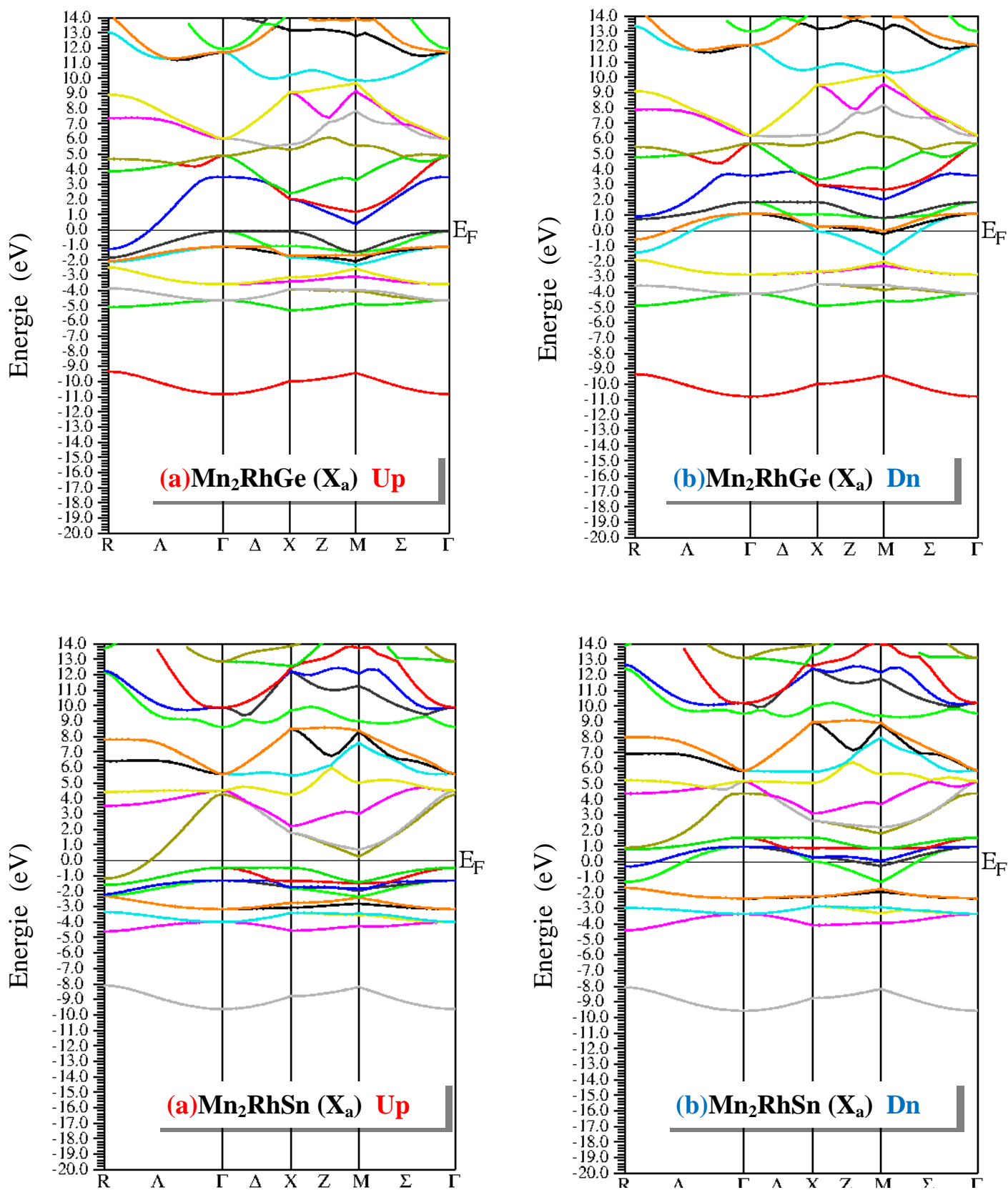


Figure III.16 : Structures de bandes de  $Mn_2RhZ$  ( $Z= Si, Ge$  et  $Sn$ ) dans la structure  $X_a$  :

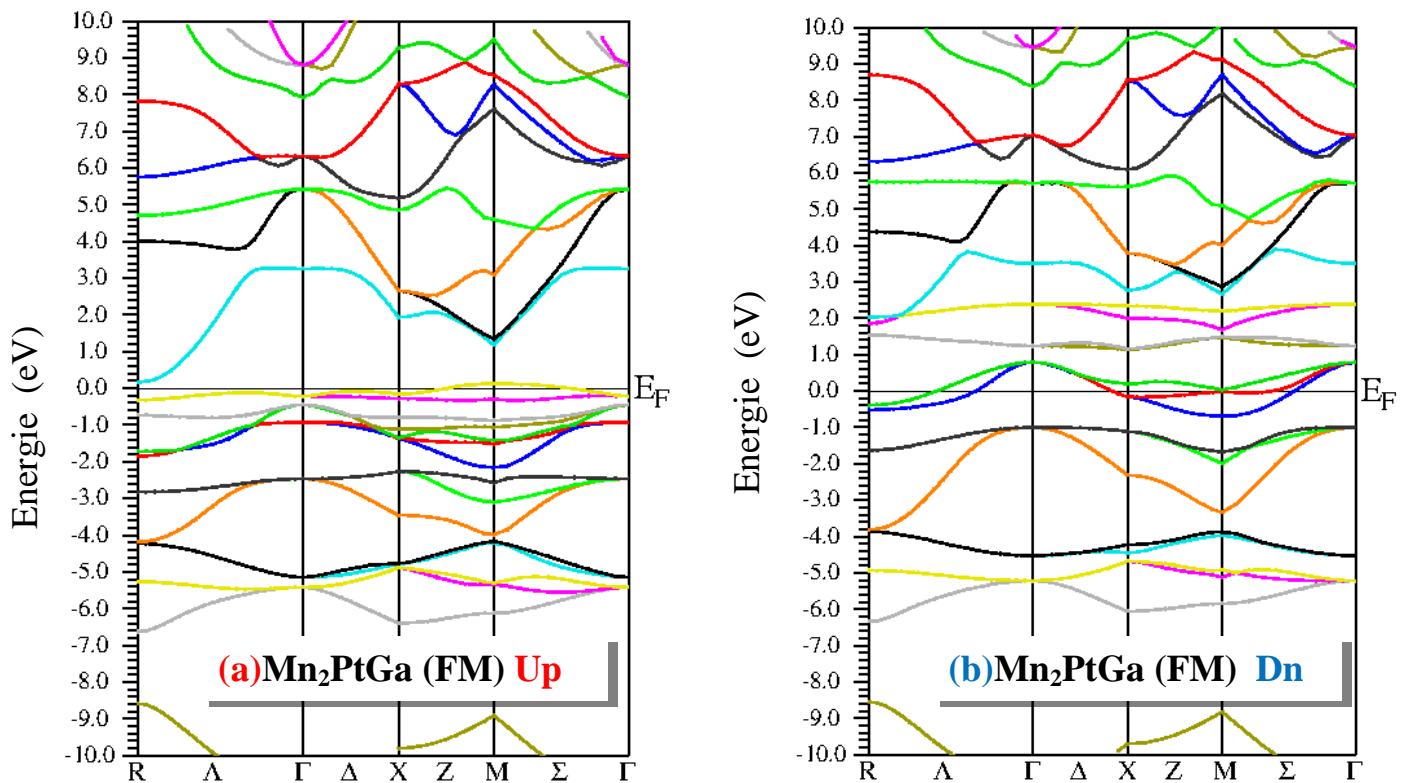
a) spin Up, b) spin down

### III.4.1.2. $Mn_2YGa$ (Y= Pt et Ir)

Nous présentons dans les figures III.17 et 18, les structures de bandes des composés  $Mn_2Pt(Ir)Ga$  dans la structure cubique (ferromagnétique et antiferromagnétique) pour les spins majoritaires (spin-up) et les spins minoritaires (spin-down). Il est clair que les deux composés présentent un caractère semi métallique.

La topologie des structures des bandes des alliages étudiées montre la nature en le comportent comment se comportent chaque alliage. D'après nos résultats obtenus nous constatons que pour les électrons de spin up (spins majoritaires) dans le cadre de l'approximation GGA, le composé  $Mn_2PtGa$  a un comportement d'un semi-conducteur avec un gap indirect  $\Gamma$ -X. Tandis que pour le composé  $Mn_2IrGa$  nous avons remarqué un gap indirect dans la direction  $\Gamma$ -X, mais en plus le niveau  $E_F$  coupe la BV dans la direction des spins majoritaires. Pour les deux composés la structure de bande des électrons de spin minoritaire montre un caractère métallique à cause du chevauchement direct entre la BV et la BC.

Ces constatations nous ont amené à affirmer que les alliages  $Mn_2PtGa$  et  $Mn_2IrGa$  ont un comportement demi-métallique (le terme demi-métal est utilisé pour décrire tout matériau ayant une asymétrie de spin dans les bandes de structure). Pour confirmer la demi-metalicité en forme une cartographie de ces alliages à travers de la densité d'état.



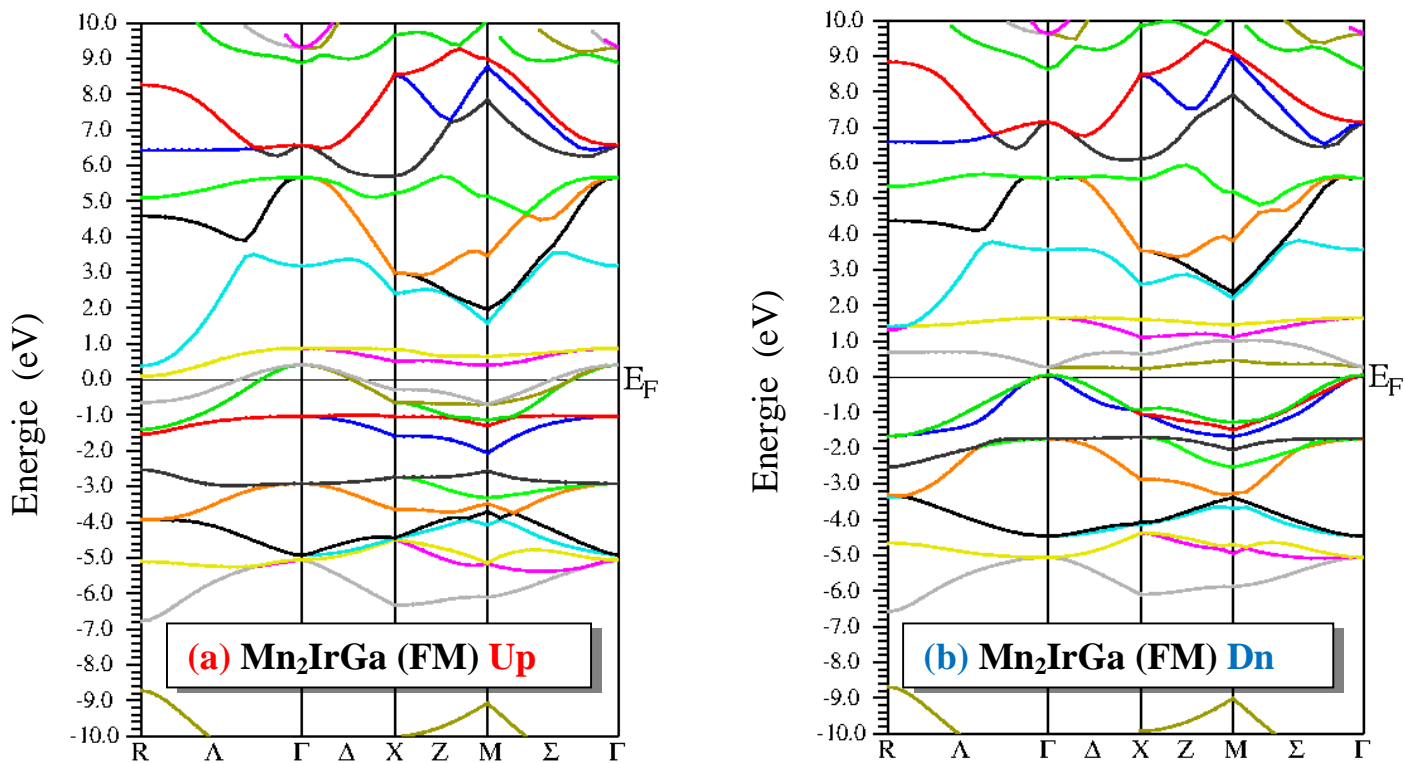
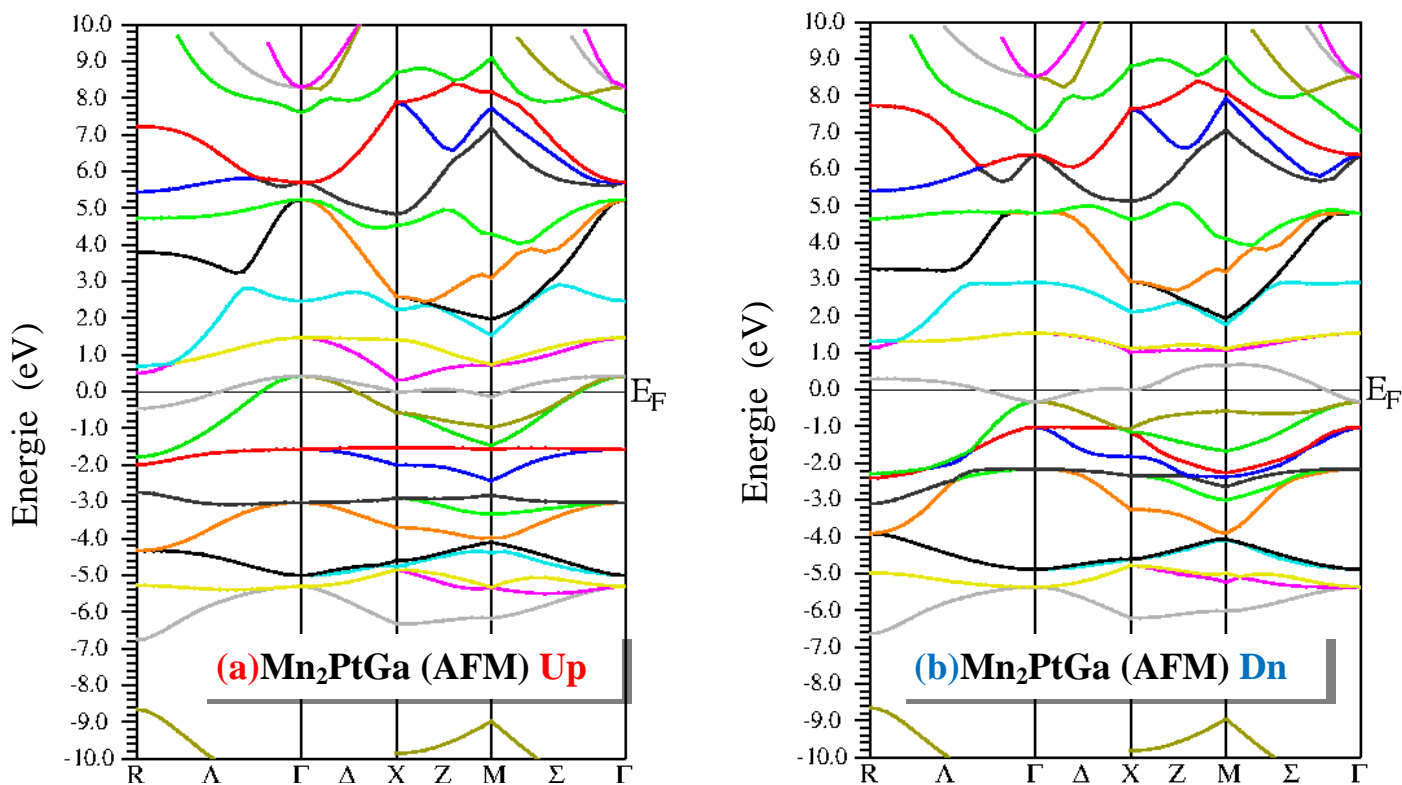
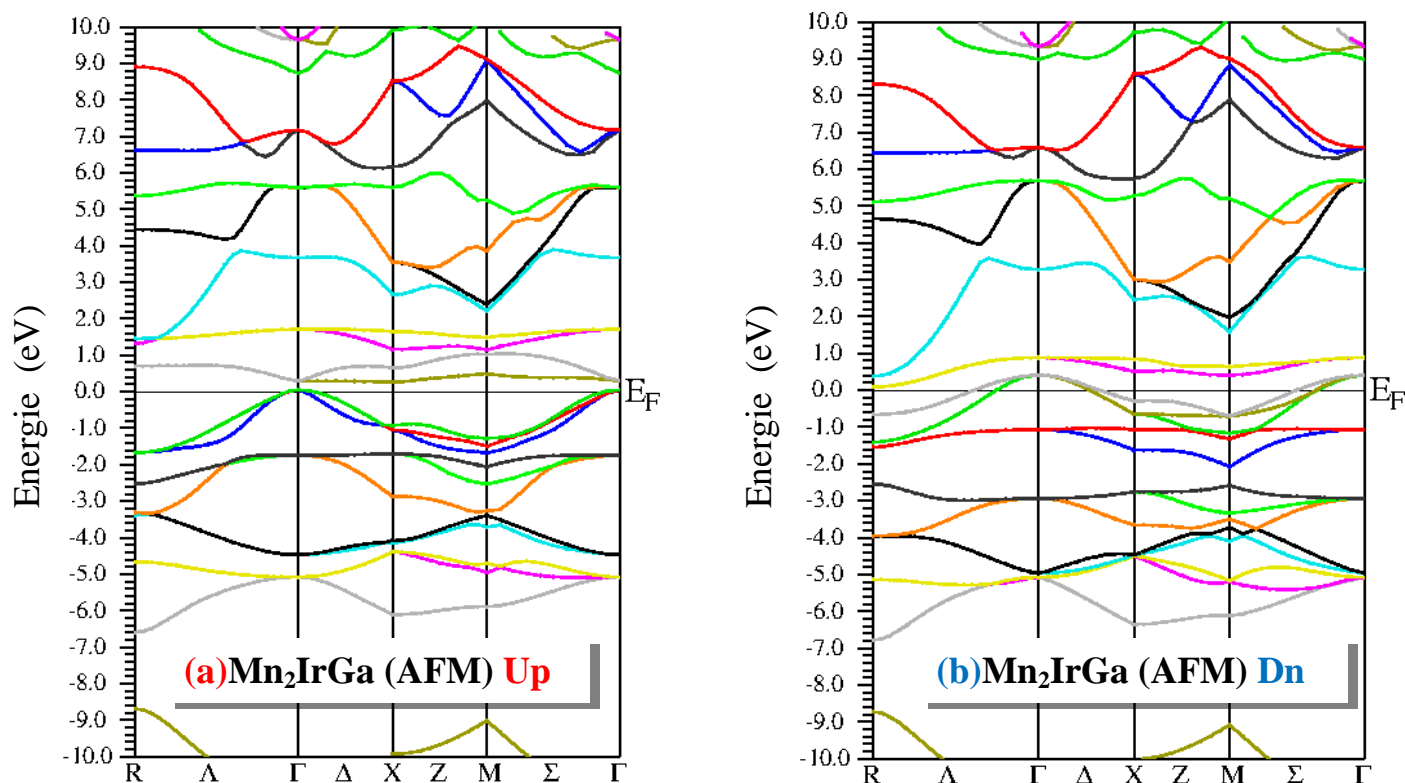


Figure III.17 : Structures de bandes de  $Mn_2YGa$  ( $Y = Pt$  et  $Ir$ ) dans la structure  $X_a$  ferromagnétique : a) spin Up, b) spin down





**Figure III.18** : Structures de bandes de  $Mn_2YGa$  ( $Y=Pt$  et  $Ir$ ) dans la structure  $X_a$  antiferromagnétique : a) spin Up, b) spin down

### III.4.2 : La densité d'état électronique :

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour la compréhension des propriétés physiques des matériaux, la plupart des propriétés électroniques sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimique dans un matériau (calculant le taux d'occupation de chaque état électronique) et par conséquent le transfert de charge entre les atomes.

La stabilité de phase du système cristallin est fortement influencée par les hybridations orbitales entre l'état p des éléments du groupe principal et l'état d des métaux de transition [34].

Dans les composés Heusler à base de  $Mn_2$ , la forte hybridation p-d donnera lieu à des interactions covalentes robustes et stabilisera la structure. La stabilité de phase sera influencée de manière sensible par la structure électronique autour du niveau de Fermi. Le problème de la série  $Mn_2YZ$  est l'instabilité de la phase cubique. Il y a plusieurs explorations pour résoudre



ce problème dans la littérature [35-40]. Parmi ces explorations, le traitement et la comparaison des densités d'états pour les phases cubique et tétragonal.

Pour l'atome Z (Z pour full Heusler  $X_2YZ$ ) l'état énergétique s-p il ne contribue pas directement au DOS et à la formation du gap. Cependant, il contribue au nombre total d'états occupés et vacants. Cet atome est important puisqu'il va déterminer la position du niveau de Fermi, de plus les états s-p de Sn jouent un rôle important dans la distribution des électrons dans les différents états de symétrie distincts aux sites de X et de l'élément Y.

### III.4.2.1. $Mn_2RhZ$ (Z= Si, Ge et Sn)

Les densités totales d'états (TDOS) ainsi que les densités partielles d'états spécifiques (PDOS) pour les composés  $Mn_2RhZ$  (Z = Si, Ge et Sn) sont représentés sur les figures III.19, 20, 21. Il est évident que tous les composés présentent des lacunes à l'énergie de Fermi dans les canaux de spin minoritaires et que toutes les structures électroniques sont proches de HMF. Un pic autour de -10 eV a été observé dans le spectre TDOS. Les spectres PDOS ont révélé que le pic à -10 eV provient en grande partie du site Z = groupe principal (Z = Si, Ge et Sn) avec une contribution mineure du site Rh. La bande de valence semble être divisé en deux parties: la partie supérieure de bande de valence et la partie inférieure de bande de valence séparées par une différence d'énergie de 1,91, 2,8 et 1,87 eV pour Z = Si, Ge et Sn respectivement.

La stabilité comparative de la phase tétragonal et cubique est effectivement associée à leurs structures électroniques autour du niveau de Fermi. Pour  $Mn_2RhZ$  (Z = Si, Ge et Sn), la nature du DOS total est principalement déterminée par les états d de l'atome Mn, qui sont essentiellement autour du niveau de Fermi dans l'intervalle [-2,5 à 3 eV]. Dans le spin minoritaire le TDOS du  $Mn_2RhSi$  et  $Mn_2RhGe$  dans la structure tetragonal à l'intervalle [-2.9 eV, -6.8 eV] est principalement contribue par l'atome de Rh. De l'autre côté dans la même gamme d'énergie dans le spin majoritaire, il y a une forte hybridation entre les états d du site Mn1 et Rh, comme on peut l'observer dans Fig.III.21, et un pic très fort à -1.28 eV est principalement apparu le site de manganèse (Mn2). La majorité des TDOS pour le  $Mn_2RhSn$  tétragonal est similaire pour  $Mn_2RhGe$ , mais le TDOS minoritaire est principalement de l'atome de Rh dans la bande de valence. Nous observons une similarité entre les deux matériaux  $Mn_2RhSi$  et  $Mn_2RhGe$  dans la bande de conduction, avec une hybridation entre Mn et Rh dans le niveau de spin minoritaire. La partie de la bande de conduction du spectre TDOS pour  $Mn_2RhSn$  provient principalement du site Mn, alors que les sites Rh et Sn ont des contributions mineures.

La [figure III.19](#) montre que le spectre (TDOS) est subdivisé en deux régions: la première région représente la bande de valence dans le spin majoritaire montre la contribution forte des états (d) des atomes (Mn) en plus de faible contribution des états (d) des atomes (Rh). De l'autre côté dans la même région dans le spin minoritaire, il y a un pic très fort à -3.59 eV est principalement apparu le site de l'atome (Rh). La deuxième région représente la bande de conduction provient principalement du site Mn, alors que les sites Rh, Si, Ge et Sn ont des contributions mineures.

En ce qui concerne le spectre (TDOS) représenté sur la [Figure III.20](#), il peut également être divisé en deux sections principales: La première région dans le spin minoritaire du  $\text{Mn}_2\text{RhSi}$ ,  $\text{Mn}_2\text{RhGe}$  et  $\text{Mn}_2\text{RhSn}$  dans la structure  $X_a$  à l'intervalle [-0.85 eV, -4.35 eV] est principalement contribue par l'atome de Rh. Et dans la même gamme d'énergie dans le spin majoritaire, il y a une forte hybridation entre les états d du site Mn et Rh. La deuxième région représente la bande de conduction; Il montre dans le spin minoritaire, il y a un pic très fort à 0.79 eV est principalement apparu le site de l'atome (Mn).



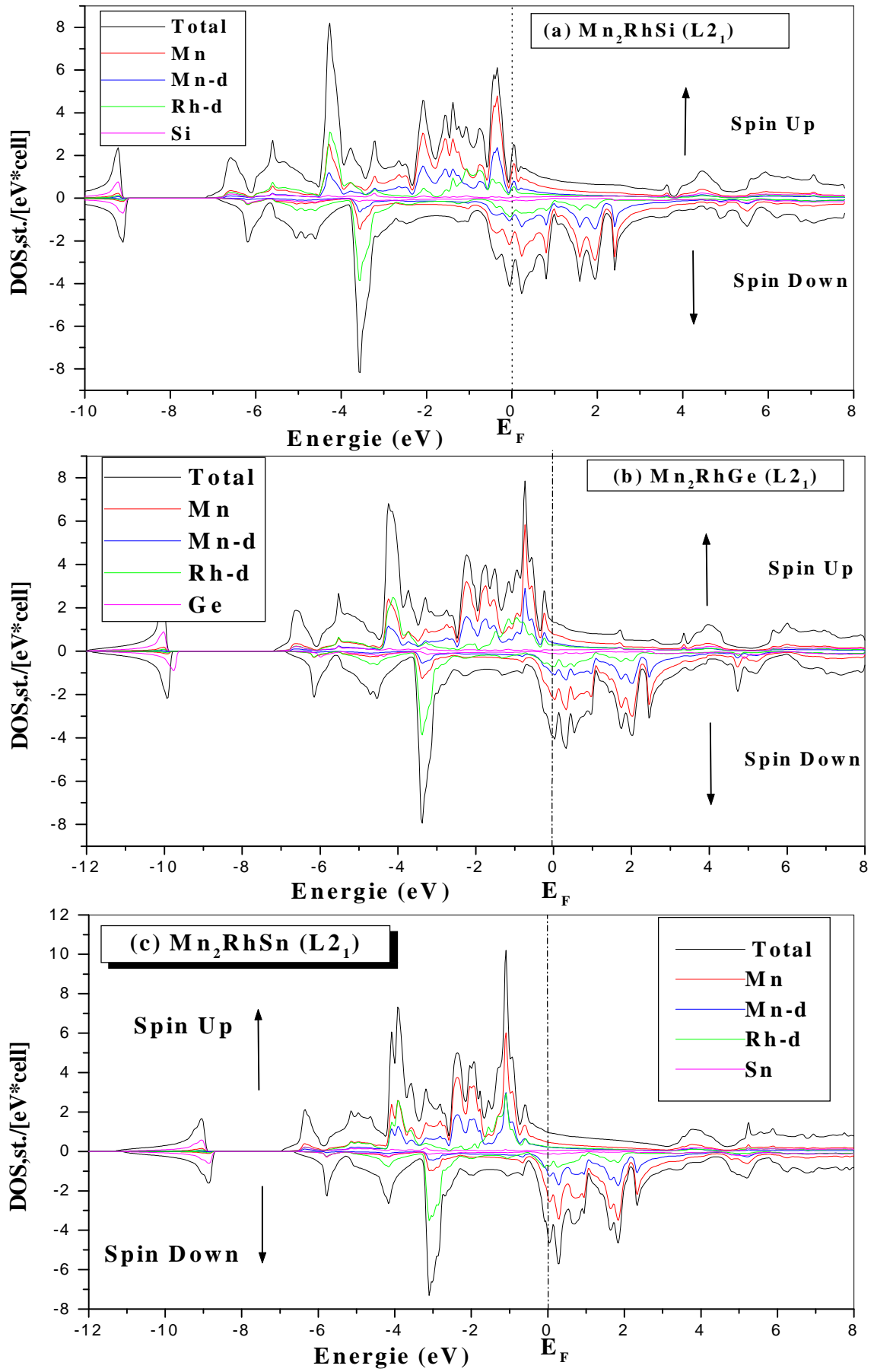


Figure III.19: La densité d'état totale et partielle de  $Mn_2RhZ$  ( $Z= Si, Ge$  et  $Sn$ ) dans la structure  $L2_1$  obtenu par GGA.

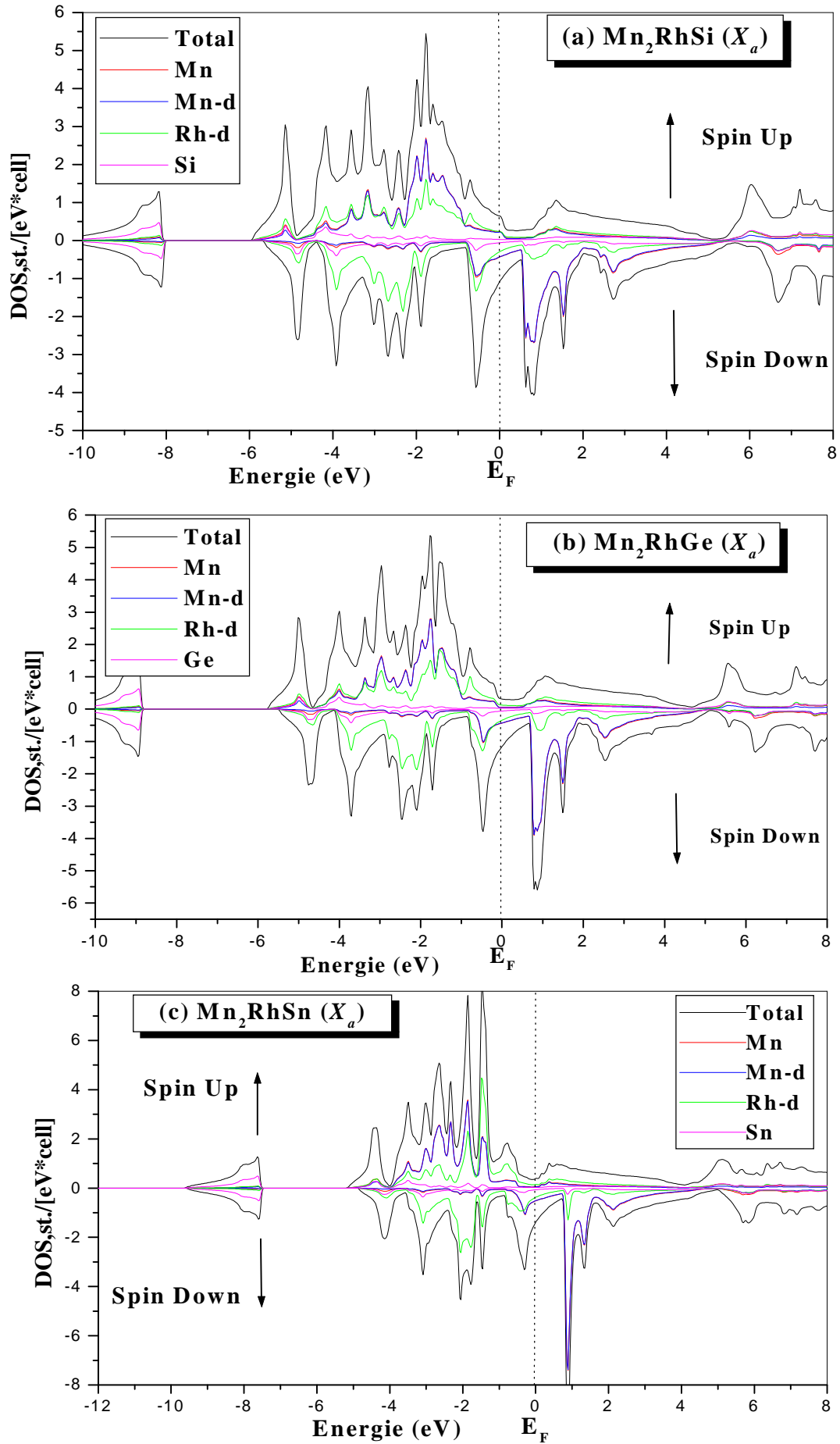


Figure III.20: La densité d'état totale et partielle de  $Mn_2RhZ$  ( $Z= Si, Ge$  et  $Sn$ ) dans la structure  $X_a$  obtenu par GGA.

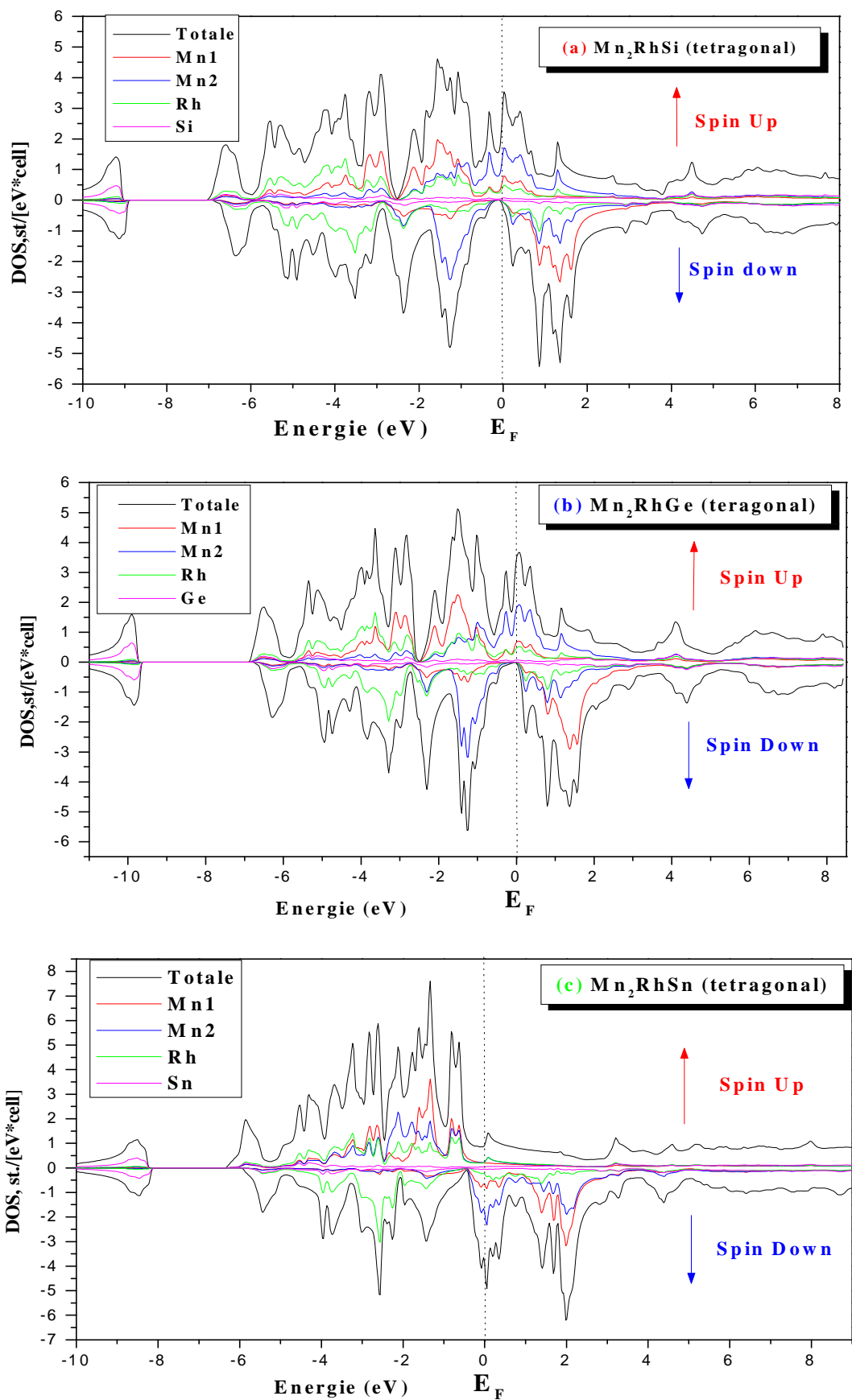


Figure III.21: La densité d'état totale et partielle de  $Mn_2RhZ$  ( $Z= Si, Ge$  et  $Sn$ ) dans la structure Tetragonal obtenu par GGA.

### III.4.2.2. $Mn_2YGa$ (Y= Pt et Ir)

Dans cette section suivante, nous étudions les résultats de la densité totale des états (TDOS) et les densités partielles décomposées des états atomiques projetés par le site atomique (PDOS) pour les alliages  $Mn_2PtGa$  et  $Mn_2IrGa$  dans les deux types de structures ( $X_a$  et tetragonal) pour les deux ordres magnétiques (ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM)) sont affichées sur les [Fig.III.22, 23, 24 et 25](#).

La théorie du champ des ligands considère un recouvrement entre les orbitales atomiques de valence des ligands et les orbitales atomiques de valence de l'atome centrale pour obtenir des orbitales moléculaire liante et anti-liante. Dans la structure Zinc Blende, l'environnement tétraédrique scinde l'état d des atomes Mn en deux états, un doublet  $e_g$  (un couplage d'orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ ) et un triplet  $t_{2g}$  (couplage les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ ), et transforme p de l'anion en présentation  $t_{2g}$ . Les interactions entre les états anioniques et cationiques de même symétrie  $t_{2g}$  produisent un état liant et un état anti-liant connu comme le couplage p-d. Les signes  $e_g$ ,  $t_{2g}$  sont utilisés comme nomenclature chimique qui décrit la forme (moment angulaire) de l'orbitale hybride.

Les [figures III.22 et 23](#) le spectre TDOS du  $Mn_2PtGa$  dans les deux structures ( $X_a$  et tetragonal) et les deux phases (FM ET AFM) à l'intervalle [-3.5 eV, -6 eV] est principalement contribue par l'atome de Rh.

Nous observons entre les deux matériaux  $Mn_2PtGa$  ( $X_a$ -FM) et  $Mn_2PtGa$  ( $X_a$ -AFM) les états  $e_g$  occupés se situent dans l'intervalle entre -3,2 et -1,36 eV dans la bande de valence, mais dans la bande de conduction trouvé entre 0,65 eV et 2,85 eV, tandis que le  $t_{2g}$  dans PDOS appartient entre - 3.5 eV et -1,4 eV dans BV et entre 0.3 eV et 1.8 eV dans la BC. Dans la même gamme d'énergie, il y a une forte hybridation entre les états d du site Mn(A) et Mn(B).

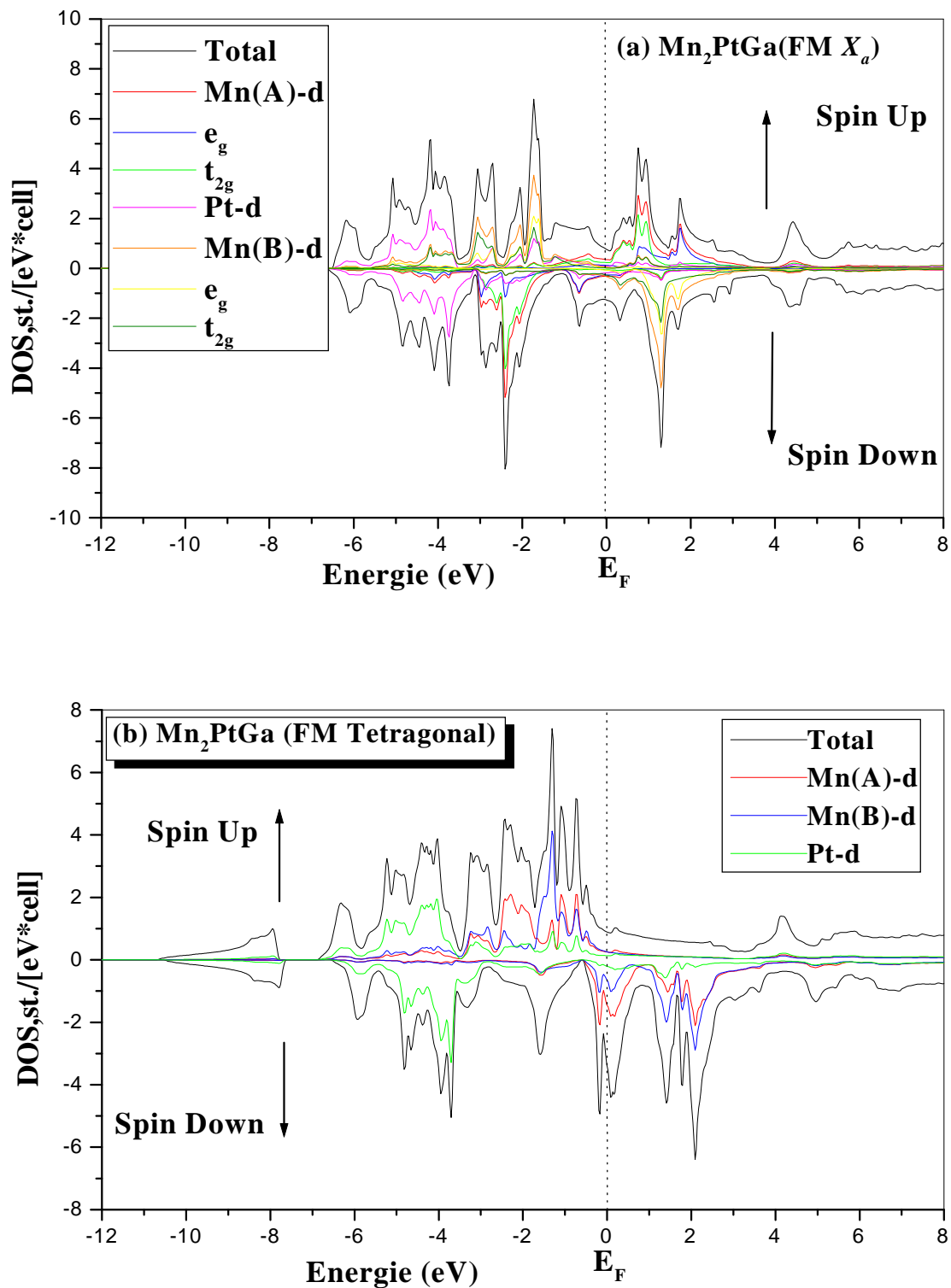
Pour le composé  $Mn_2PtGa$  (tetragonal-FM), on peut remarquer que la région d'énergie entre - 0.5eV et -2.5 eV (spin Up) et la région entre 0 eV et 2.6 eV (spin down) provient principalement attribué à l'hybridation entre les états Mn (A) et Mn (B).

Pour les composés  $Mn_2IrGa$  dans la structure cubique, on associe un écart dans les densités d'état majoritaires (DOS) qui révèle que les deux composés sont au moins pseudo-demi-métalliques, du fait d'avoir un nombre d'électrons de valence supérieur à 24. Peut clairement voir un pic aigu autour du niveau de Fermi pour la phase cubique. L'analyse du PDOS pour les deux composés (représenté sur la [Figure .III.24](#)) montre que le pic dans la bande de valence est principalement attribué à l'hybridation entre les états Ir-d, Mn(A) (spin down) et Mn(B) (spin Up), alors que le pic DOS dans la bande de conduction est principalement attribué aux états Mn(A)-d et Mn(B)-d.

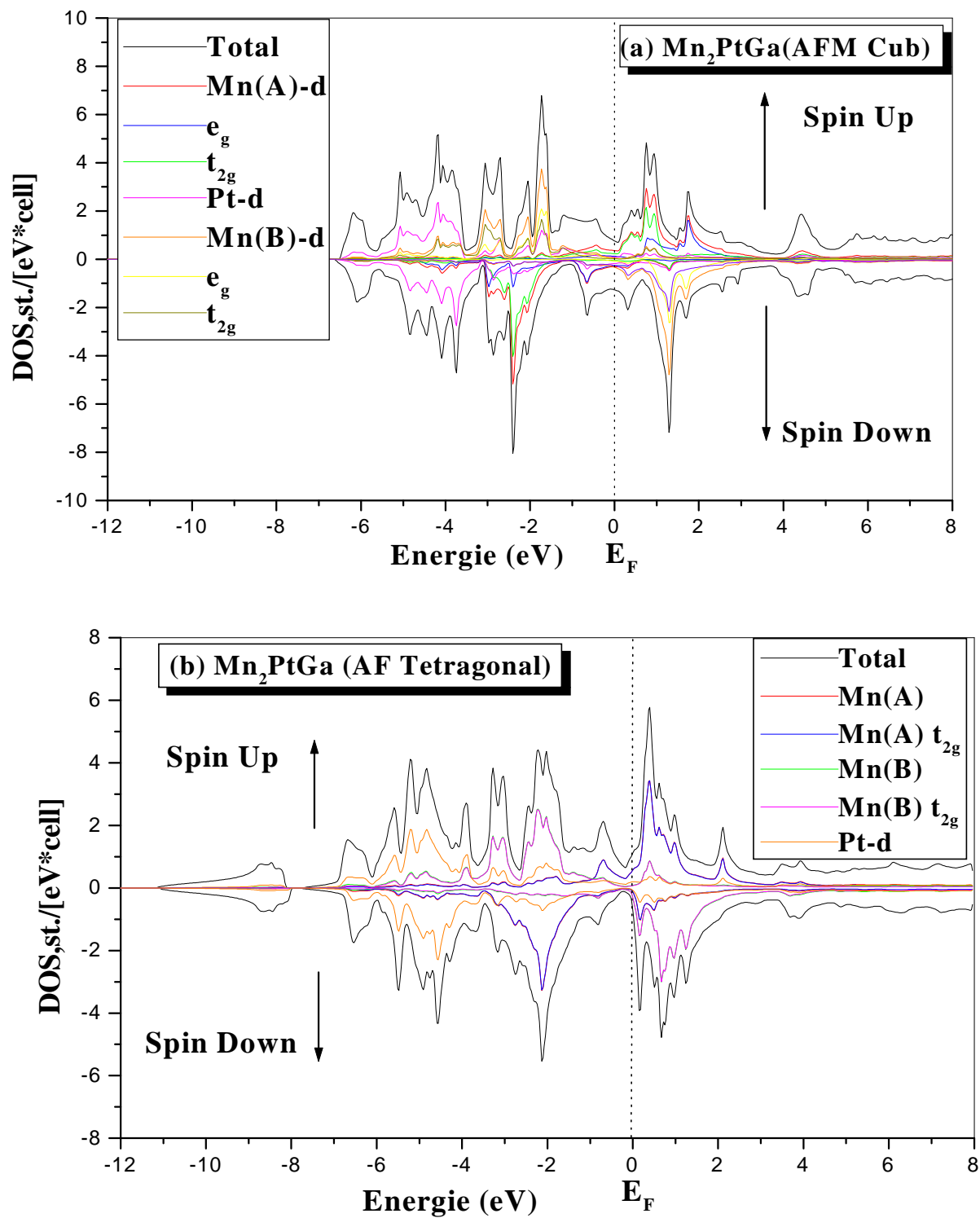
D'un autre côté, nous remarquons un écart de 0,3 eV dans le spin majoritaire pour la phase  $Xa$  de  $Mn_2IrGa$ . Sur la [figure III.25a](#), nous observons que les états d de l'atome Mn sont compris entre -2,6 eV et -0,5 eV, dans le spin majoritaire avec la bande de valence, une autre contribution pour les états d de Mn est autour du niveau de Fermi dans la bande de conduction avec l'hybridation la plus forte des états d de l'atome Ga.

L'atome Ga (Z pour full Heusler  $X_2YZ$ ) de par son bas état énergétique s-p il ne contribue pas directement au DOS et à la formation du gap. Cependant, il contribue au nombre total d'états occupés et vacants. Cet atome est important puisqu'il va déterminer la position du niveau de Fermi.

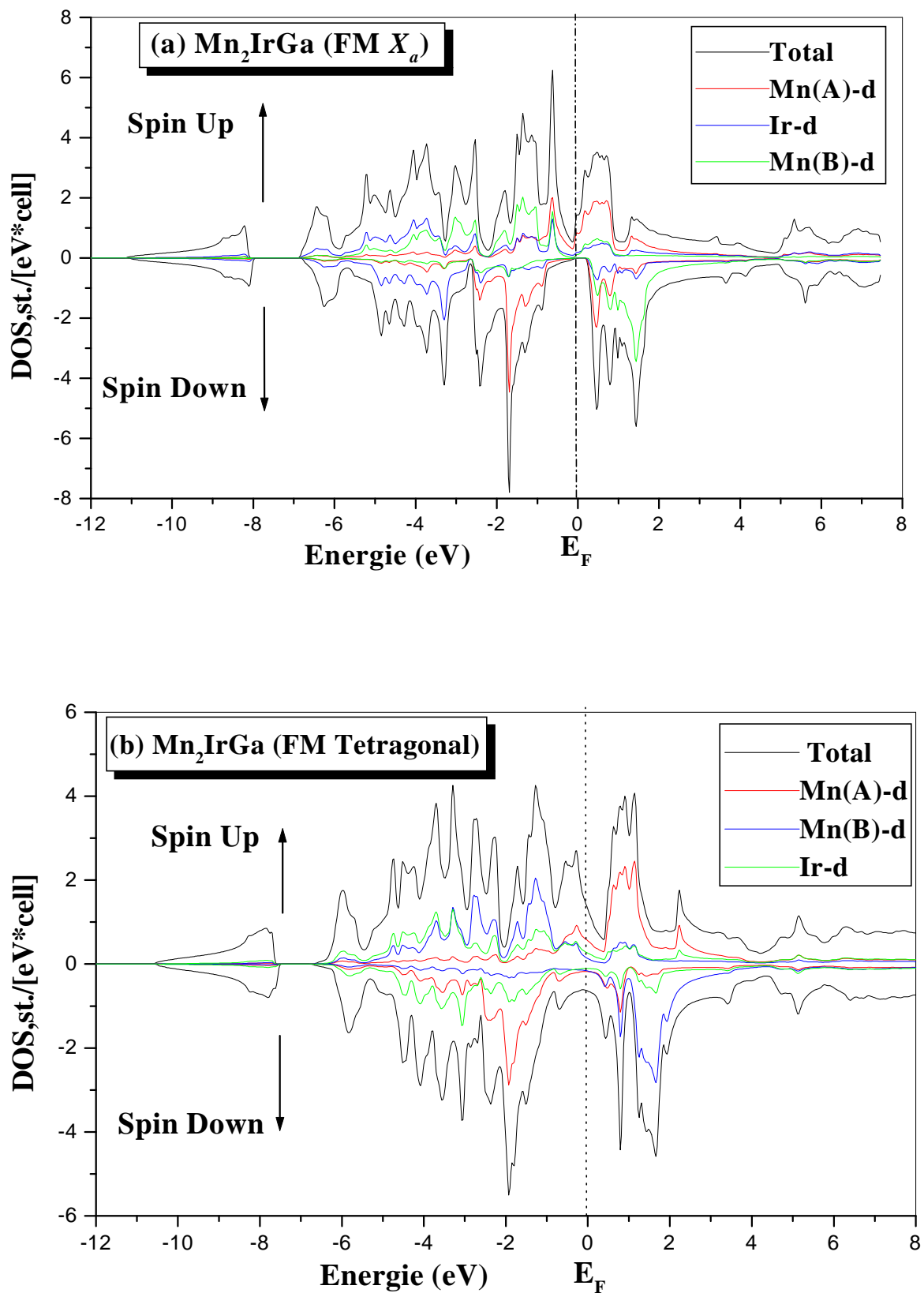
La situation est complètement différente pour le matériau  $Mn_2IrGa$ . L'analyse de la densité partielle montre qu'il a un caractère demi-métallique pour la phase cubique; le pic des états Mn-d à -1,6 eV se déplace vers la bande de conduction, qui recouvre le niveau de Fermi, et le caractère demi-métalliques disparaît.



**Figure III.22:** La densité d'état totale et partielle de  $\text{Mn}_2\text{PtGa}$  dans la phase ferromagnétique obtenu par GGA. : a) la structure  $X_a$ , b) la structure tetragonal



**Figure III.23:** La densité d'état totale et partielle de Mn<sub>2</sub>PtGa dans la phase antiferromagnétique obtenu par GGA. : a) la structure X<sub>0</sub>, b) la structure tetragonal



**Figure III.24:** La densité d'état totale et partielle de  $\text{Mn}_2\text{IrGa}$  dans la phase ferromagnétique obtenu par GGA. : a) la structure  $X_a$ , b) la structure tetragonal



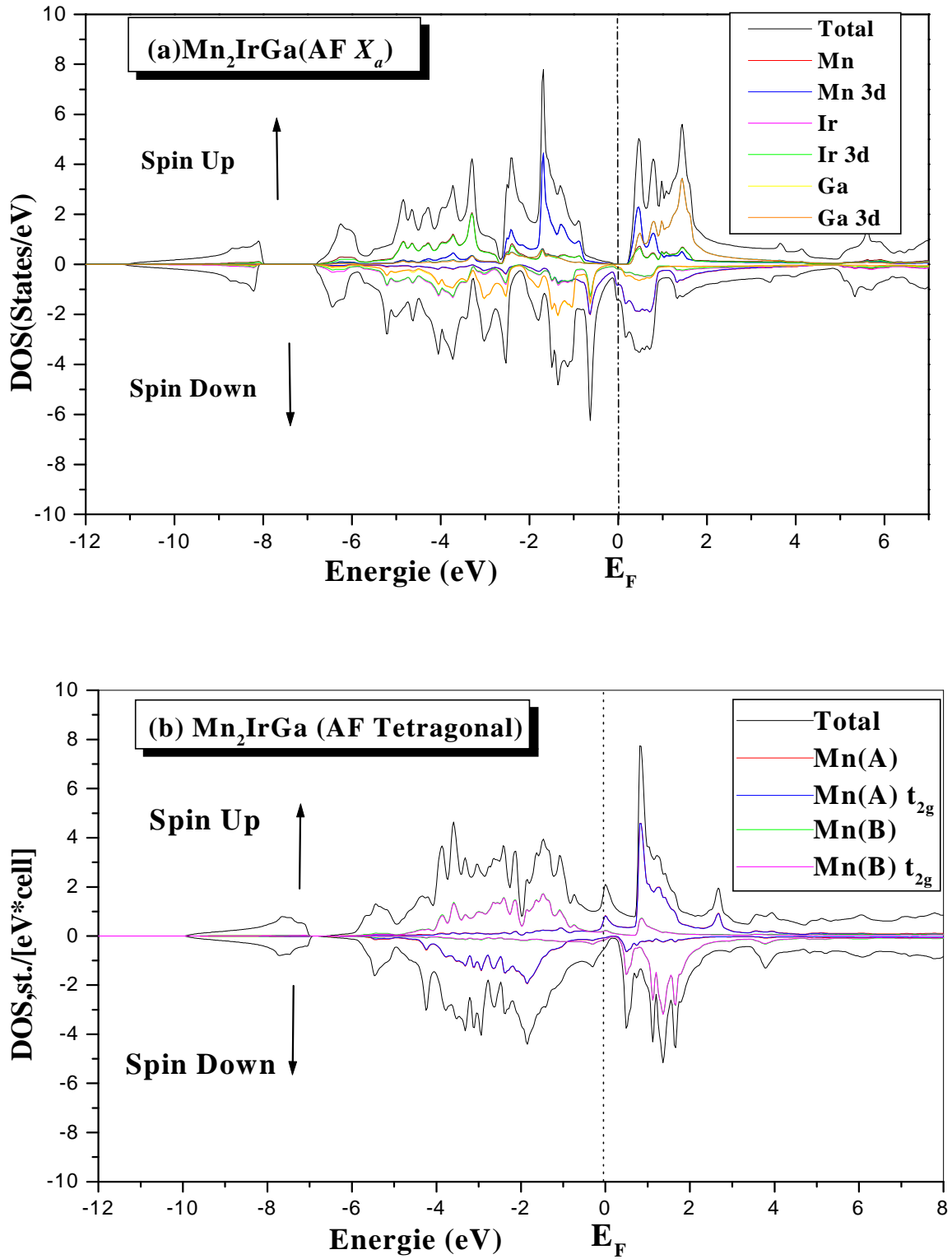


Figure III.25: La densité d'état totale et partielle de  $Mn_2IrGa$  dans la phase antiferromagnétique obtenu par GGA. : a) la structure  $X_a$ , b) la structure tetragonal

### III.5. Propriétés magnétiques

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés magnétiques de la phase cubique et tétragonal pour les composés  $Mn_2RhZ$  ( $Z= Si, Ge$  et  $Sn$ ) et  $Mn_2YGa$  ( $Y= Pt$  et  $Ir$ ).

Dans la plupart des composés  $Mn_2YZ$  dans la structure inverse de Heusler, les moments de manganèse situés sur deux sites différents sont couplés parallèlement ou anti parallèlement les uns aux autres. La famille des systèmes Heusler basés à  $Mn_2YZ$  est relativement nouvelle par rapport à d'autres groupes tels que  $Co_2YZ$ ,  $Fe_2YZ$  et  $Ni_2YZ$ , qui ont été soigneusement étudiés au cours des dernières décennies. Dans le contexte du magnétisme, la caractéristique distincte des systèmes  $Mn_2$  est que leur aimantation ne dépasse généralement pas  $2 \mu_B / f.u.$  (dans certains cas rares, il peut atteindre  $4 \mu_B$ ). Ceci est différent des groupes "anciens", où la magnétisation atteint des valeurs de  $5-6 \mu_B/f.u.$  parce que ces matériaux sont connus pour présenter un ordre ferromagnétique et pour incorporer des éléments avec un nombre plus élevé d'électrons de valence d sur la position X, conduisant à un plus haut l'aimantation selon la règle SP. La règle SP pour quatre atomes par unité de formule décrit la relation entre  $N_V$  des alliages Heusler  $X_2YZ$ , et son moment magnétique mesurable, qui est donné par :

$$M_t = N_V - 24. \quad (III.4)$$

Avec  $N_V$  le nombre d'électrons de valence dans la maille élémentaire.

Similaire à la transition structurelle, une transition magnétique de l'alignement parallèle à antiparallèle des spins de Mn a lieu en raison du site d'occupation Mn (4b). Cela commence au point de transition  $N_V^C$ , où l'aimantation disparaît [41].

Comme le nombre d'électrons augmente d'un seul, les moments magnétiques des systèmes, suivant la courbe SP, augmentent. L'augmentation du nombre d'électrons conduit donc à un remplissage de la chaîne minoritaire ( $N_V \leq 24$ ) ou de la chaîne majoritaire ( $N_V \geq 24$ ).

Nos résultats de calculs sont comparés aux valeurs expérimentales ainsi que ceux issus d'autres calculs. A noter que le moment magnétique total de la cellule élémentaire est la somme non seulement les moments des atomes mais aussi la contribution de la zone interstitielle. On voit clairement que le moment magnétique de l'atome Mn contribuent largement au moment magnétique total avec une contribution remarquable de l'atome Rh, Pt et Ir. Par contre les atomes Si, Ge, Sn, Ga portent un moment magnétique négligeable, qui ne contribue pas beaucoup au moment global. Nous notons que la magnétisation totale dans les composés étudiés est composée de contributions des différents états des sites atomiques Mn1 et Mn2 pour chaque phase.

Les valeurs sont regroupées dans les [Tableau III.5 et 6](#). Tous les moments magnétiques indiqués sont donnés en unité de magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ) et par cellule unitaire.

Composés	Phase	$m_{tot}$	$m_{Mn1}$	$m_{Mn2}$	$m_{Rh}$	$m_Z$	P%
<b>Mn<sub>2</sub>RhSi</b>	Cu <sub>2</sub> MnAl-type ( $Fm\bar{3}m$ )	5.062	2.123		0.591	-0.063	100
	Hg <sub>2</sub> CuTi-type ( $F\bar{4}3m$ )	3.096	2.865		0.1	-0.08	
	Tetragonal ( $I\bar{4}m2$ )	3.025	2.653	-0.145	0.293	0.01	
<b>Mn<sub>2</sub>RhGe</b>	Cu <sub>2</sub> MnAl-type ( $Fm\bar{3}m$ )	6.18	3.627		0.58	-0.065	100
	Hg <sub>2</sub> CuTi-type ( $F\bar{4}3m$ )	3.26	3.06		0.067	-0.083	
	Tetragonal ( $I\bar{4}m2$ )	2.996	2.822	-0.36	0.293	0.017	
<b>Mn<sub>2</sub>RhSn</b>	Cu <sub>2</sub> MnAl-type ( $Fm\bar{3}m$ )	7.015	2.956		0.0614	-0.049	93
	Hg <sub>2</sub> CuTi-type ( $F\bar{4}3m$ )	3.353	3.243		-0.007	-0.074	
	Exp	4.14 <sup>a</sup>					
	Tetragonal ( $I\bar{4}m2$ )	6.909	3.211	2.849	0.362	-0.05	
	Exp	1.97 <sup>b</sup>					
	Autres	1.9 <sup>c</sup>	3.51 <sup>c</sup>	3.08 <sup>c</sup>	0.14 <sup>c</sup>		

<sup>a</sup> Ref [42]. <sup>b</sup> Ref [29]. <sup>c</sup> Ref [43].

**Tableau III.5 :** les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en ( $\mu_B$ ) et la polarisation de spin pour les alliages Mn<sub>2</sub>RhZ (Z= Si, Ge et Sn).

Composés	phase	$m_{tot}$	$m_{Mn1}$	$m_{Mn2}$	$m_Y$	$m_{Ga}$	P%	
<b>Mn<sub>2</sub>PtGa</b>	FM	4.638	2.42	1.58	0.24	-0.019	22.41	
		Autres						23 <sup>b</sup> ,
	Hg <sub>2</sub> CuTi-type ( $F\bar{4}3m$ )	AFM	0.468	-2.855	3.122	0.074	0.017	24.18 <sup>c</sup>
		Autres	0.56 <sup>a</sup> , 0.44 <sup>b,c</sup>	-2.63 <sup>a</sup> , -3.13 <sup>c</sup>	2.73 <sup>a</sup> , 3.6 <sup>c</sup>	0.08 <sup>c</sup>		
	Tetragonal	FM	6.701	2.746	2.978	-	0.3	31.36
		Autres	7.12 <sup>d</sup>			0.033		26 <sup>b</sup> ,
		AFM	0.86	-	2.812		0.0104	20.75 <sup>c</sup>
		Autres	0.85 <sup>a</sup> ,0.75 <sup>b</sup>	2.2078	3.5 <sup>c</sup>	0.115		
			-2.87 <sup>c</sup>		0.14 <sup>c</sup>			
<b>Mn<sub>2</sub>IrGa</b>	FM	3.898	2.614	1.021	0.167	0.012	99.3	
		Autres						74 <sup>c</sup>
	Hg <sub>2</sub> CuTi-type ( $F\bar{4}3m$ )	AFM	2.011	2.644	-	0.185	0.013	
		Autres	2.00 <sup>b</sup>		1.057			
	Tetragonal	FM	0.975	-2.243	2.895	0.134	0.019	52.94
		Autres						51 <sup>c</sup>
		AFM	0.048	-2.968	3.014	0.002	0.0038	
		Autres	0.11 <sup>b</sup>					

<sup>a</sup> Ref [29]. <sup>b</sup> Ref [30]. <sup>c</sup> Ref [31]. <sup>d</sup> Ref [32].

**Tableau III.6 :** les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en ( $\mu_B$ ) et la polarisation de spin pour les alliages Mn<sub>2</sub>YGa (Y= Pt et Ir) avec la phases X<sub>a</sub> et tétragonal.

La demi-métallicité [44,45] a été observée dans des composés de Heusler à base de  $Mn_2$  cubique, c'est-à-dire une polarisation de spin complète (P) ou presque complète P ( $E_F$ )  $\approx$  100%.

La polarisation de spin (P) au niveau de Fermi  $E_F$  (en relation avec les densités d'états électroniques DOS), d'un matériau est définie par l'équation suivant :

$$P = \frac{\rho^{\uparrow}(E_F) - \rho^{\downarrow}(E_F)}{\rho^{\uparrow}(E_F) + \rho^{\downarrow}(E_F)} \quad (III.5)$$

Où  $\rho^{\uparrow}(E_F)$  et  $\rho^{\downarrow}(E_F)$  sont la densité d'états des spins au niveau de fermi ( $E_F$ ). Le  $\uparrow$  et  $\downarrow$  indiquent le spin majoritaire et minoritaire, respectivement. Les électrons au niveau de fermi  $E_F$  sont entièrement polarisé en spin (P = 100%) lorsque  $\rho^{\uparrow}(E_F)$  ou  $\rho^{\downarrow}(E_F)$  est égal à zéro. nos résultats sont présentés dans le [Tableau III.5 et 6](#).

Les valeurs de Polarisation de spin P (E) des alliages  $Mn_2RhZ$  dans la structure  $Cu_2MnAl$ -type ( $Fm\bar{3}m$ ) sont représentées dans le [tableau III.5](#). On peut constater que, pour les alliages étudiés, la polarisation de spin au niveau de Fermi est supérieure à 95% et peut atteindre jusqu'à 100% pour  $Mn_2RhSi$  et  $Mn_2RhGe$ , sauf pour  $Mn_2RhSn$ , qui ont de polarisation de spin de 93%.

Les polarisations de spin dans la structure inverse de Heusler (SG 216 ( $F\bar{4}3m$ ) et la structure tétragonal inverse (SG 119 ( $I\bar{4}m2$ )) pour  $Mn_2Pt(Ir)Ga$  sont de 22,41% (99,3%) et 31,36% (52,94%), respectivement (voir [Tableau III.6](#)) La structure cubique est une structure extrêmement symétrique et les propriétés électroniques particulières dues à la liaison covalente apportent à l'apparition d'une lacune dans la minorité DOS [31]. La polarisation pour la distorsion tétragonal réduit la polarisation de spin des phases d'origine cubique demi-métalliques (Pt ( $Mn_2Pt$  (Ir) Ga) <Pc ( $Mn_2Pt$  (Ir) Ga).

La faible valeur de la polarisation de spin pour quelques alliages peut être expliquée par l'absence de gap dans la bande des spins minoritaires.

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

Les interactions d'échange et les températures de Curie pour les systèmes cubiques et tétragonaux des composés  $Mn_2PtGa$  et  $Mn_2IrGa$  ont été calculées en utilisant la formule de Liechtenstein [46] qui incorpore une approche «espace réel» des paramètres d'interaction d'échange dans le modèle de Heisenberg (où l'échange total  $J_{tot} = J_{indirect} + J_{direct}$ ). La contribution des interactions d'échange dans les composés de Heusler basés sur  $Mn_2$  montre un comportement beaucoup plus complexe. L'ordre magnétique est principalement formé par les interactions indirectes ( $J_{indirect}$ ) entre les sous-réseaux de Mn-Mn à partir d'un seul réseau

magnétique de Mn. La médiation des interactions d'échange dans ces composés par les électrons de conduction (*sp*) joue un rôle critique décrit par le modèle (*sd*) d'Anderson, et  $J_{indirect}$  est exprimé en termes de l'interaction Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) [47]. L'interaction d'échange  $J_{ij}$ , est donnée par la relation:

$$J_{ij} = \frac{E_{FM} - E_{AFM}}{2} \tag{III.6}$$

Où  $E_{FM}$  est l'énergie totale de l'état ferromagnétique (spins parallèles),  $E_{AFM}$  est celui de l'état antiferromagnétique (spins adjacents antiparallèles). La relation qui relie la température de Curie  $T_c$  et l'interaction d'échange  $J_{ij}$  est donnée par ce qui suit [48]:

$$K_B T_C = \frac{2}{3} \sum_{i \neq j} J_{ij} \tag{III.7}$$

Où  $J_{ij}$  est l'interaction d'échange et  $K_B$  est la constante de Boltzmann ( $K_B = 1,380 \times 10^{-23} \text{ j / k}$ ).

Dans le [tableau III.7](#), nous listons la température de Curie pour les phases cubique et tétragonal pour le  $Mn_2Pt$  (Ir) Ga en comparaison avec les données expérimentales et théoriques.

Nous avons remarqué que le  $T_c$  est réduit sur la distorsion tétragonal pour  $Mn_2PtGa$ . La réduction significative est provoquée par une interaction Mn (4d) -Mn (4b) affaiblie, ce qui peut indiquer un état fondamental magnétique instable [31]. Les températures de Curie pour les deux systèmes magnétiques dans notre travail sont élevées par rapport à la température ambiante pour les phases cubique et tétragonal.

**Tableau III.7:** Températures de Curie (en K) des composés parents tétragonaux ( $T_{C,t}$ ) et cubiques ( $T_{C,c}$ ). Les changements dus à la distorsion tétragonal sont listés comme  $\Delta T_{C,t-c}$ .

Composé	$T_{C,c}$	$T_{C,t}$	$\Delta T_{C,t-c}$
<b>Mn<sub>2</sub>PtGa</b>	974.5	320.5	- 653.93
	799 <sup>a</sup>	326 <sup>a</sup>	- 472 <sup>a</sup>
	583 <sup>b</sup>		
<b>Mn<sub>2</sub>IrGa</b>	243.93	368.27	118.55
	411 <sup>b</sup>	1122 <sup>b</sup>	711 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ref [31].

<sup>b</sup> Ref [32].

**Bibliographie**

- [1] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnar, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger, *Science* 294 (2001) 1488.
- [2] G.A. Prinz, *Science* 282 (1998) 1660.
- [3] Y. Ohno, D.K. Young, B. Beshoten, F. Matsukura, H. Ohno, D. D. Awschalom, *Nature* 402 (1999) 790.
- [4] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* 287 (2000) 1019.
- [5] J.H. Park, E. Vescovo, H.J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, T. Venkatesh, *Nature* 392 (1998) 794.
- [6] B. Dieny, V.S. Speriosu, S.S.P. Parkin, B.A. Gurney, D.R. Wilhoit, D. Mauri, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1297.
- [7] Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier  
J.C. Slonczewski, 1989.
- [8] J. Winterlik, S. Chadov, A. Gupta, V. Alijani, T. Gasi, K. Filsinger, B. Balke, G. H. Fecher, C. A. Jenkins, F. Casper, J. Kübler, G.-D. Liu, L. Gao, S. S. P. Parkin, and C. Felser, *Adv. Materials* 24, 6283 (2012).
- [9] J. Slonczewski, *J. Magn. Magn. Materials* 159, L1 (1996).
- [10] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, L.W. Molenkamp, *Nature (London)* 402 (1999) 787.
- [11] J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 1745.
- [12] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 2024.
- [13] F. Heusler, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* 5 (1903) 219.
- [14] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* 12 (1903) 220.
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [16] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [17] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Vienna University of Technology, Vienna, 2001.
- [18] F. Heusler: *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* 5 (1903) 219.
- [19] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [20] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [21] J.D. Pack, H.J. Monkhorst, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 1748.
- [22] E. Deligoz, K. Colakogul, Y.O. Ciftci, and H. Ozisik, *J. Phys. : Condens. Matter* 19 (2007) 436204
- [23] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30, 5390, (1944).
- [24] Z. Charifi, A.H. Reshak, H. Baaziz, *Solid State Commun.* 148 (2008) 139-144
- [25] F. Heusler, *Verh. d. DPG* 5, 219 (1903).
- [26] J. C. Suits, *Phys. Rev. B* 14 (1976).
- [27] Ren, Z., Liu, Y., Li, S., Zhang, X., & Liu, H. (2016). *Materials Science-Poland*, 34(2), 251-259.
- [28] Ohno, H.: *Science* 281, 951 (1998)
- [29] Alijani, V., Meshcheriakova, O., Winterlik, J., Kreiner, G., Fecher, G.H., Felser, C.: *J. Appl. Phys.* 113, 063904 (2013)

- [30] L. Feng , et al. , J. Magnet. Mater. 377 (2015) 40–43 .
- [31] L. Wollmann , S. Chadov , J. Kübler , C. Felser , Phys. Rev. B 92 (2015) 064417 .
- [32] Tufan Roy , J. Magnet. Mater. 423 (February1) (2017) 395–404.
- [33] A.K. Nayak , M. Nicklas , S. Chadov , C. Shekhar , Y. Skourski , J. Winterlik , C. Felser , Phys. Rev. Lett. 110 (2013) 127204.
- [34] C.D. Gelatt Jr. , A.R. Williams , V.L. Moruzzi , Phys. Rev. B 27 (1983) 2005 .
- [35] J. Winterlik , B. Balke , G.H. Fecher , C. Felser , M.C.M. Alves , F. Bernardi , J. Morais , Phys. Rev. B 77 (2008) 054406 .
- [36] T. Gasi , A.K. Nayak , J. Winterlik , V. Ksenofontov , P. Adler , M. Nicklas , C. Felser , Appl. Phys. Lett. 102 (2013) 202402 .
- [37] S. Paul , B. Sanyal , S. Ghosh , J. Phys. Condens. Matter 27 (2015) 035401 .
- [38] A.T. Zayak , P. Entel , K.M. Rabe , W.A. Adeagbo , M. Acet , Phys. Rev. B 72 (2005) 054113 .
- [39] P. Entel , V.D. Buchelnikov , V. Khovailo , A.T. Zayak , W.A. Adeagbo , M.E. Gruner , H.C. Herper , E.F. Wassermann , V , J. Phys. D 39 (2006) 865 .
- [40] S.R. Barman , S. Banik , A. Shukla , C. Kamal , A. Chakrabarti , Europhys. Lett. 80 (2007) 57002.
- [41] S. Wurmehl , H. C. Kandpal , G. H. Fecher , and C. Felser , J. Phys.: Condens. Matter 18, 6171 (2006).
- [42] Uhl, E.: J. Magn. Mater. 49, 101 (1985)
- [43] Meshcheriakova, O., et al.: Phys. Rev. Lett. 113, 087203 (2014)
- [44] J. Kübler , A.R. Williams , C.B. Sommers , Phys. Rev. B 28 (1983) 1745 .
- [45] R.A. de Groot , F.M. Mueller , P.G. van Engen , K.H.J. Buschow , Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 2024.
- [46] A.I. Liechtenstein , M.I. Katsnelson , P.V. Antropov , A.V. Gubanov , J. Magn. Mater. 67 (1987) 65.
- [47] E. Sasioglu , L.M. Sandratskii , P. Bruno , Phys. Rev. B 77 (2008) 064417 .
- [48] J. Kübler , G.H. Fecher , C. Felser , Phys. Rev. B 76 (2007) 024414 .

# *Conclusion Générale*



## **Conclusion Générale**

Cette étude à par les objectifs suivantes :

- 1- étudier les propriétés structurales, électroniques, et magnétiques des matériaux  $Mn_2RhSi$ ,  $Mn_2RhGe$ ,  $Mn_2RhSn$ ,  $Mn_2PtGa$ ,  $Mn_2IrGa$ . Ces derniers à un intérêt technologique bien particulier dans la technologie de Spintronique.
- 2- développer les propriétés magnétiques et la structure de bande.
- 3- prouver la demi-métallicité lors de la distorsion tétragonal.
- 4- contrôler et suivie le magnétisme dans les alliages Heusler à base de  $Mn_2$

Étude les propriétés est réalisée par la méthode des ondes plane augmentée linéarisée à plein potentiel (FP LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT implémentée dans le code de calcul Wien2K, et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation on a utilisé l'approximation du gradient généralisée (GGA) pour les systèmes fortement corrélés.

Nous avons commencé par étudier les propriétés structurales qui montrent que nos matériaux sur le plan énergétique dans la phase ferromagnétique sont stables, un calcul systématique est ainsi réalisé, pour déterminer les paramètres de réseaux, le module de compressibilité (B) et sa dérivé (B').

L'optimisation des structures montre que le type  $Cu_2MnAl$  est favorisé sur le plan énergétique pour  $Mn_2RhZ$  ( $Z = Si, Ge$  et  $Sn$ ) et la possibilité d'une transformation martensitique tétragonal. Dans  $Mn_2RhSn$  tétragonal, le minimum d'énergie global confondu pour  $c/a=1,48$ , nous remarquons que l'excès de Sn augmente la stabilité de la structure cubique dans les alliages de Heusler et modifie le minimum d'énergie de la phase martensitique en petites distorsions tétraogales. On détecte dans la courbe  $E(c/a)$  une anomalie autour de  $c/a = 1$ , qui est liée à une tendance à la distorsion très légèrement tétragonal dans  $Mn_2RhZ$ .

Pour les composés  $Mn_2PtGa$  et  $Mn_2IrGa$ , l'étude révèle que les deux composés traités sont les plus stables dans leurs structure tétragonal allongées, avec  $c/a > \sqrt{2}$ , d'autre part la structure cubique est instable.

En ce qui concerne les propriétés électroniques telles que la structure de bande et la densité d'états. Les résultats de la structure de bandes obtenus montrent bien un comportement demi-métallique à cause de présences un gap dans les bands minoritaire avec une polarisation 100% à les composés  $Mn_2RhSi$  et  $Mn_2RhGe$ .

Les DOS de tous nos composés à un significatif important des orbitales d de l'atome Mn.

Nous avons aussi étudié les propriétés magnétiques, en particulier le moment magnétique total de chaque composé ainsi que le moment magnétique de chaque atome, sont conformes à la règle de Slater-Pauling. Il est à noter que le moment magnétique des atomes de manganèse (Mn) est la contribution la plus importante au moment magnétique total, de sorte que les atomes des éléments chimiques (Rh, Pt, Ir, Si, Ge, Sn, Ga) des nos composés sont considérés comme non magnétiques.

Pour déterminer l'énergie d'interaction d'échange  $J_{ij}$  on a calculé la différence d'énergie entre la configuration de spin parallèle et spin antiparallèle et les intervenir dans le modèle de Heisenberg afin de estimer la température de cuire ( $T_c$ ) par la théorie du champ moyen.

D'une façon générale, nos matériaux ne change pas beaucoup avec la croissante de la pression, indiquant la robustesse de la structure électronique et magnétique. Par cette fonction, nos composés deviennent des matériaux succès en particulier dans des dispositifs magnétorésistifs tunnel (TMR).

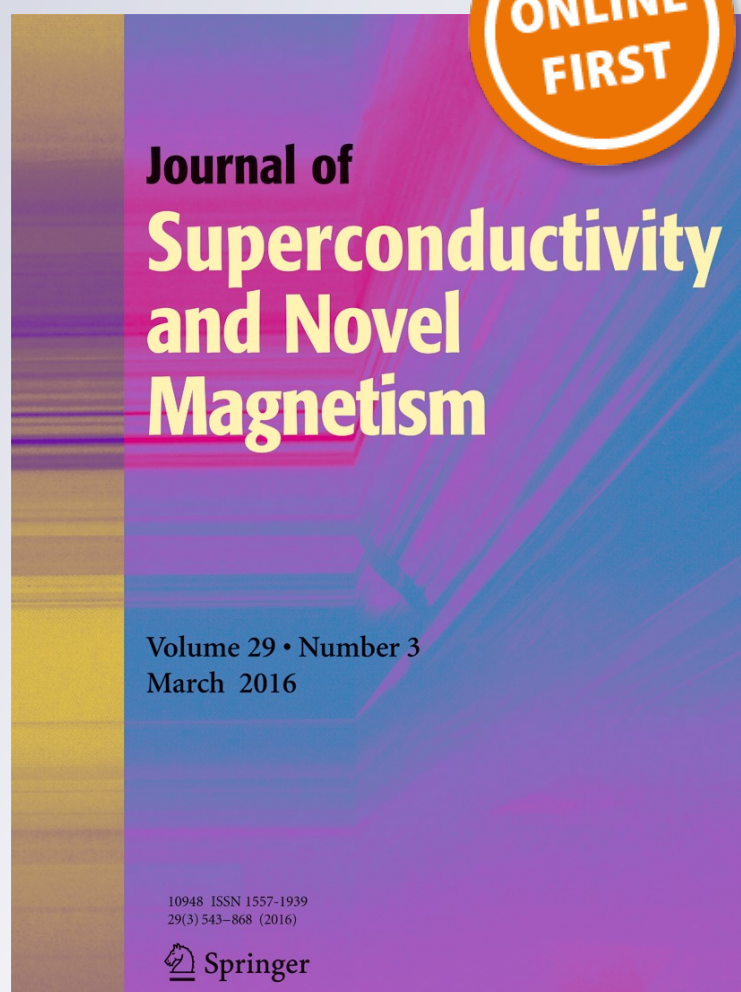
*First-Principle Investigation of Structural, Electronic and Magnetic Properties in  $Mn_2RhZ$  ( $Z = Si, Ge, \text{ and } Sn$ ) Heusler Alloys*

**Djillali Bensaid, Tayeb Hellal,  
Mohammed Ameri, Yahia Azzaz,  
Bendouma Doumi, Yarub Al-Douri,  
Bennadji Abderrahim & Fethi Bennadji**

**Journal of Superconductivity and  
Novel Magnetism**  
Incorporating Novel Magnetism

ISSN 1557-1939

J Supercond Nov Magn  
DOI 10.1007/s10948-016-3390-9



**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)".**

# First-Principle Investigation of Structural, Electronic and Magnetic Properties in $Mn_2RhZ$ ( $Z = Si, Ge, \text{ and } Sn$ ) Heusler Alloys

Djillali Bensaid<sup>1</sup> · Tayeb Hellal<sup>2</sup> · Mohammed Ameri<sup>1</sup> · Yahia Azzaz<sup>1</sup> · Bendouma Doumi<sup>3</sup> · Yarub Al-Douri<sup>4</sup> · Bennadji Abderrahim<sup>2</sup> · Fethi Benzoudji<sup>2</sup>

Received: 4 January 2016 / Accepted: 6 January 2016  
© Springer Science+Business Media New York 2016

**Abstract**  $Mn_2$ -based Heusler compounds exhibit different types of anti-site disorder. The electronic structure and magnetism of Heusler alloys  $Mn_2RhZ$  ( $Z = Si, Ge, \text{ and } Sn$ ) have been studied by first-principle calculations.  $Mn_2RhSi$  and  $Mn_2RhGe$  are ordinary half-metallic ferrimagnetic metals at equilibrium lattice constants, with a magnetic spin moments obeys to the Slater-Pauling rule and spin polarization of 100 % at the Fermi energy. The tetragonal phase transformation is studied for  $Mn_2RhSn$ . The total magnetic moment of  $Mn_2RhSn$  in the tetragonal structure is higher compared to the other materials, which results in a large  $\Delta M$  between the saturation moments of tetragonal and a cubic. The tetragonal  $Mn_2RhSn$  predicted to a high spin polarization ratio of 93 %. These properties of these materials are particularly interesting due to their perpendicular magnetic anisotropy

(PMA), which was realized in thin films opening the door for application in STT magnetic random access memories (STT-MRAMs)

**Keywords**  $Mn_2$ -based Heusler alloys · Electronic structure · Half-metallic ferrimagnetism · FP-LAPW method · Cubic and inverse tetragonal phase

## 1 Introduction

The half-metallic full Heusler compounds have attracted much attention for their potential applications in spintronics devices [1–3], for example, new magnetic shape-memory alloys (MSMA), the magnetic random access memory (MRAM) and the spin-transfer torque (STT) [4, 5]. The first ferromagnetic shape memory alloy (FSMA) is  $Ni_2MnGa$  and large magnetic field-induced strain (MFIS) has been observed in it [6–9] and  $Ni_2FeGa$  [10]. These compounds exhibit high spin polarization at the Fermi energy [11], which are classic example of the half-metallic ferromagnet materials. The cubic  $Co_2$ -based compounds represent the class of materials exhibiting the typical 100 % spin polarized Heusler half-metallic electronic structure and obeying the Slater-Pauling rule. However, the situation in the  $Mn_2$ -based compound behavior is expected to be more complex because of different magnetic coupling and electronic correlations, which may be important due to highly localized magnetic moments of Mn atoms in the octahedral environment [12]. A  $Mn_2$ -based Heusler family is especially attractive due to the presence of two ferrimagnetically aligned Mn sublattices, which result in a small net magnetization and an additional possibility which can be integrated in an all-optical switching.

✉ Djillali Bensaid  
djizer@yahoo.fr  
djillali.bensaid@cuniv-aintemouchent.dz  
<http://univ-sba.dz/lpcma/>

<sup>1</sup> Laboratory of Physical Chemistry of Advanced Materials, University of Djillali Liabes, BP 89, Sidi-Bel-Abbes 22000, Algeria

<sup>2</sup> Department of Physics, Faculty of Exact Sciences, Djillali Liabes University, PO Box 089, Sidi Bel Abbes 22000, Algeria

<sup>3</sup> Physics Department, Faculty of Sciences, Dr. Moulay Tahar University of Saïda, 20000 Saïda, Algeria

<sup>4</sup> Institute of Nano Electronic Engineering, University Malaysia Perlis, 01000 Kangar, Perlis, Malaysia



Generally, the Heusler compounds crystallize in the  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ -type structure (space group 225,  $Fm\bar{3}m$ ), with positions described with the Wyckoff coordinates as  $A(0, 0, 0)$ ,  $B(1/4, 1/4, 1/4)$ ,  $C(1/2, 1/2, 1/2)$ , and  $D(3/4, 3/4, 3/4)$ ; see Fig. 1a, but in many cases, certain types of disorder structures are observed. The  $\text{Mn}_2\text{RhZ}$  ( $Z = \text{Si, Ge}$  and  $\text{Sn}$ ) compounds exhibit a  $B2$  phase, tetragonal and  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$ -type (space group 216,  $F\bar{4}3m$ ) structure; see Fig. 1b. For example, a  $\text{Mn}_2\text{RhSn}$  crystallizes in the inverse tetragonal Heusler cell (so-called  $I\bar{4}m2$ , 119 symmetry type, Fig. 1c) at the room temperature ( $T = 25.4^\circ\text{C}$ ), with lattice parameters are  $a = 4.298\text{\AA}$  and  $c = 6593\text{\AA}$  with the corresponding tetragonal distortion  $a/\sqrt{2}c$  of 8 % [13] and cubic structure,  $F\bar{4}3m$ , 216 symmetry type of the high temperature ( $T = 596.1^\circ\text{C}$ ).

The isoelectronic  $\text{Rh}_2\text{MnGe}$  alloy is given by the smaller width of the Rh  $4d$  states and the smaller hybridization between the Rh and Mn atoms compared to the  $\text{Co}_2\text{MnGe}$ . B. Balke et al. have confirmed that  $\text{Rh}_2\text{MnGe}$  has a single cubic phase [14] and the possibility to occupy  $A2$ ,  $B2$  structures.

In this paper, we focus our interest on the electronic and magnetic properties and predicted a possible tetragonal transformation in Heusler  $\text{Mn}_2\text{RhZ}$  ( $\text{Si, Ge}$  and  $\text{Sn}$ ) alloys. However, we note here the cubic (tetragonal) structure called the austenitic (martensitic) phase in all the manuscript. These results can help to discover and prepare new FSMAs.

## 2 Calculation Methods

The electronic structure was calculated by means of WIEN2K package [14], based on full-potential linearized augmented plane-wave (FP-LAPW). The exchange-correlation functional was taken within the generalized

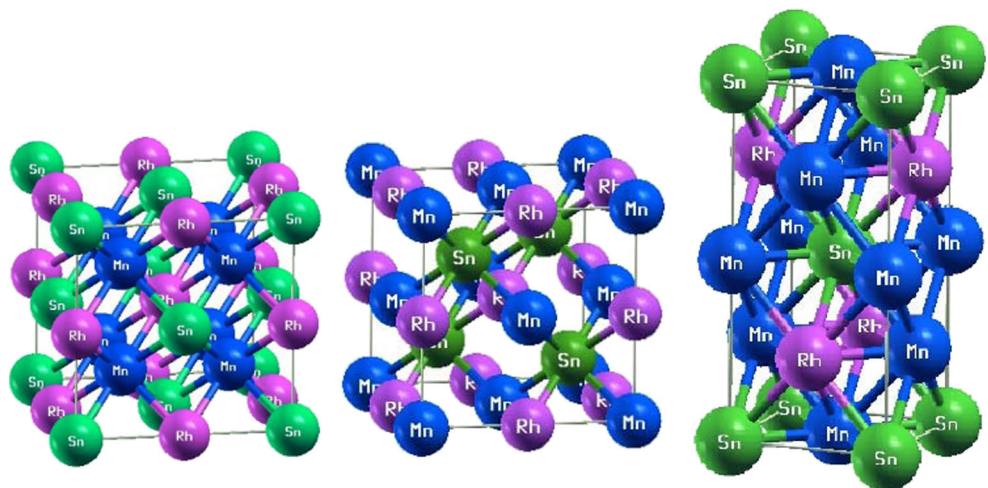
gradient approximation (GGA) in the parametrization of Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [15]. The muffin tin radii ( $R_{\text{MT}}$ ) were chosen to ensure nearly touching spheres and minimizing the interstitial space.  $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}} = 7$  was used for the number of plane waves, and the expansion of the wave functions was set to  $l_{\text{max}} = 10$  inside of the muffin tin spheres, while the charge density was Fourier expanded up to  $G_{\text{max}} = 12\text{ a.u.}^{-1}$ , where  $G_{\text{max}}$  is the largest vector in the Fourier expansion. The energy cutoff was chosen as  $-7\text{ Ry}$ , which defines the separation of valence and core states. The sampling of the Brillouin zone was done with a  $k$ -point ( $25 \times 25 \times 25$ ) Monkhorst-Pack mesh, where the self consistent convergence of the total energy was at  $10^{-5}\text{ Ry}$ .

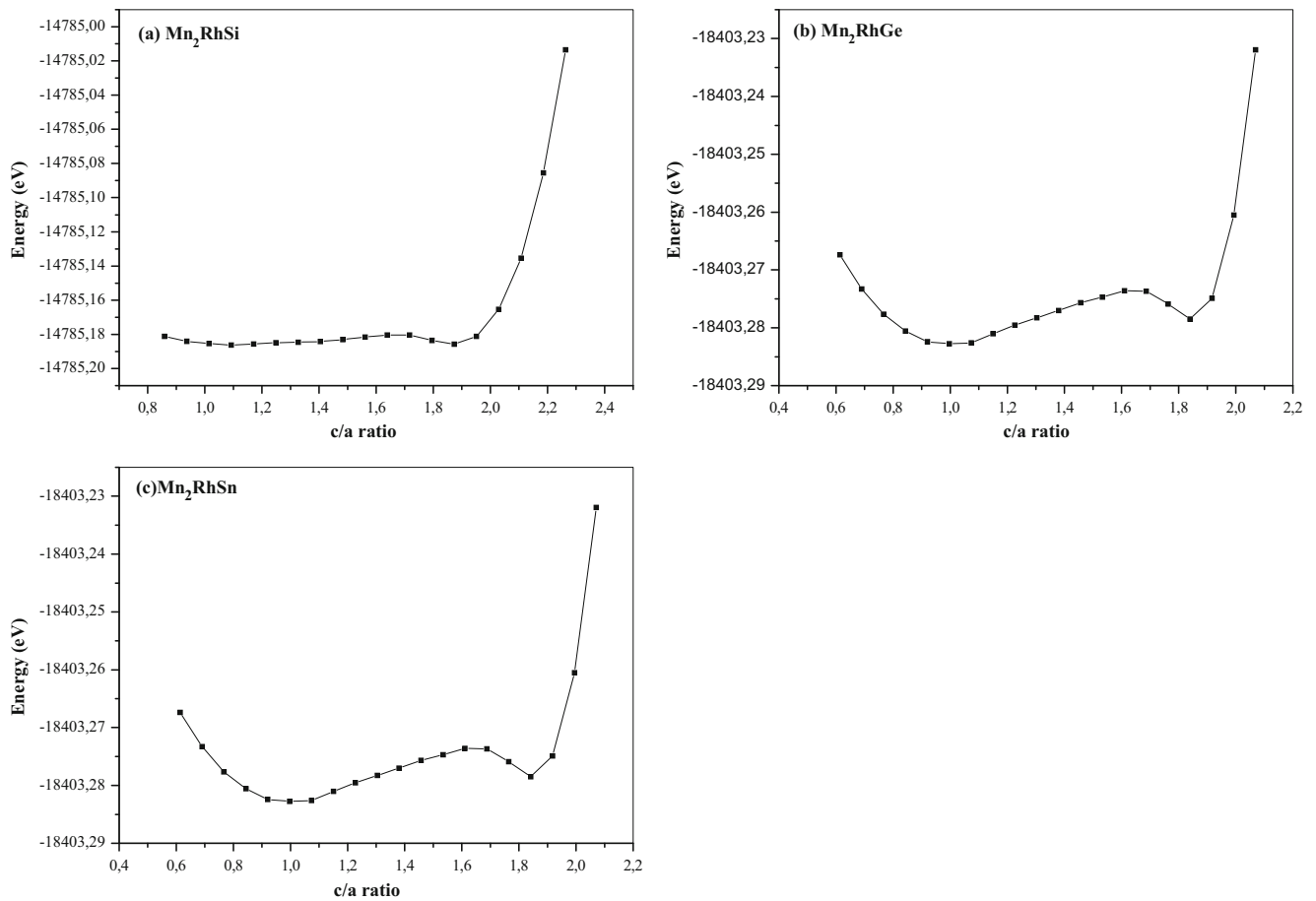
## 3 Results and Discussion

### 3.1 Structural Properties

We study the crystal structure of  $\text{Mn}_2\text{RhZ}$  ( $\text{Si, Ge}$  and  $\text{Sn}$ ) in the different phase structural, starting with the Wyckoff positions in the regular full-Heusler compound for  $\text{Mn}_2\text{RhZ}$  where Mn is equal in  $(1/4, 1/4, 1/4)$ , Rh in  $(1/2, 1/2, 1/2)$  and Z in  $(0, 0, 0)$  and inverse full-Heusler compound has its Mn element sitting in two different places. This structure is frequently observed for  $\text{Mn}_2$ -based materials with  $Z(\text{Rh}) > Z(\text{Mn})$ . Here Mn is in  $(1/2, 1/2, 1/2)$  and  $(3/4, 3/4, 3/4)$ , Rh in  $(1/4, 1/4, 1/4)$  and Z in  $(0, 0, 0)$  respectively as depicted in Fig. 1. But for the  $\text{Mn}_2\text{RhSn}$  alloys we study in the inverse tetragonal structure  $I\bar{4}m2$  (space group no. 119); in this structure two Mn atoms occupy two different lattice sites, one with tetragonal and one with octahedral coordination, which are represented by Mn in 2b  $(0, 0, 1/2)$  and 2c  $(0, 1/2, 1/4)$  sites; and Rh and Sn locate in 2d  $(0, 1/2, 3/4)$  and 2a  $(0, 0, 0)$  respectively as shown in Fig. 1.

**Fig. 1** Crystal structures of  $\text{Mn}_2\text{RhZ}$  ( $Z = \text{Si, Ge, and Sn}$ ) Heusler compounds. **a** The  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ -type. **b**  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$ -type. **c** The inverse structure tetragonal ( $I\bar{4}m2$ )





**Fig. 2** Total energy as functions of the  $c/a$  ratio for tetragonal  $Mn_2RhZ$  ( $Z = Si, Ge, \text{ and } Sn$ )

We calculated the optimized energy curves for the three Heusler compounds in the three types of full-Heusler structures, and a graph of total energy versus  $c/a$  ratio is plotted

in Fig. 2. The equilibrium lattice constant, bulk modulus ( $B$ ), and its pressure derivative ( $B'$ ) for the  $Hg_2CuTi$ -type, the  $Cu_2MnAl$ -type and tetragonal structures are listed in

**Table 1** The calculated lattice constants  $a, c$  (Å), and bulk modulus (GPa) with  $L2_1, B3$  (ZB), and tetragonal structure

Compound	Phase	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	$B$ (GPa)	$B'$
$Mn_2RhSi$	$Cu_2MnAl$ -type ( $Fm\bar{3}m$ )	5.7551			244.39	4.35
	$Hg_2CuTi$ -type ( $F\bar{4}3m$ )	5.6042			156.79	4.911
	Tetragonal ( $I\bar{4}m2$ )	3.968	6.198	1.561	215.8	4.44
$Mn_2RhGe$	$Cu_2MnAl$ -type ( $Fm\bar{3}m$ )	5.8425			226.87	4.55
	$Hg_2CuTi$ -type ( $F\bar{4}3m$ )	5.7486			144.86	3.74
	Tetragonal ( $I\bar{4}m2$ )	4.057	6.223	1.533	204.88	4.49
$Mn_2RhSn$	$Cu_2MnAl$ -type ( $Fm\bar{3}m$ )	6.0679			199.94	4.35
	Exp	6.22				
	$Hg_2CuTi$ -type ( $F\bar{4}3m$ )	6.1222			104.44	4.77
	Exp [16]	6.28 [596.1 °C]				
	$Mn_{1.8}Rh_{1.2}Sn$ [3]	6.2035				
	Tetragonal ( $I\bar{4}m2$ )	4.262	6.782	1.485	108.89	4.53
	Exp [16]	4.298	6.593	1.53		
		4.2945	6.0655	1.54		

Table 1, respectively. It is clear that the lattice constant of  $Mn_2RhZ$  increases with the increasing atomic number of  $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn$  due to the increasing size of atomic radius, though the bulk modulus decrease with atomic number. The total energy differences  $\Delta E = E_{Fm\bar{3}m} - E_{F\bar{4}3m}$  are negative for both compounds  $Mn_2RhSi$  and  $Mn_2RhGe$  which indicate that the  $Cu_2MnAl$ -type structure is more favorable; however the compound  $Mn_2RhSn$  accepts the  $Hg_2CuTi$  - type structure. Our results are in good agreements with the results in literature.

In Fig. 2a–c, we see two minima in the  $E_{tot} - c/a$  curve for the three alloys: a shallow one at  $c/a = 1.008, 1.109$  and  $1.046$  for ( $Z = Si, Ge$  and  $Sn$ ) and a profound one at  $c/a = 1.561, 1.533$  and  $1.485$  for  $Mn_2RhSi, Mn_2RhGe$  and  $Mn_2RhSn$ , respectively, in under proper conditions (pressure, tension exerted, or temperature, for example) The austenitic phase ( $c/a = 1$ ) is located in a region below the two minima but this ratio is closer to the first minimum which indicates the existence of this phase. The cubic austenitic phase can transform to the tetragonal martensitic phase in  $Mn_2$ -based Heusler compounds, for example, during the possible tetragonal martensitic transformation in  $Mn_2RhSn$  the structure with  $c$ -axis lattice elongation and  $a, b$ -axis lattice contraction is more stable. This genre of structural transformation has been confirmed in  $Mn_2RhSn$  experimentally [17].

In the experiments, the cubic for phase for  $Mn_2RhSn$  was detected at elevated temperatures ( $596.1^\circ C$ ), while our calculation shows a local energy maximum for this cubic phase at 0 K temperature. Despite the fact that the calculated energy differences are tiny and within the accuracy of the DFT, there is no doubt a flat region and a tilt toward tetragonal distortions. The electronic original of the predicted phase transition is the band Jahn-Teller effect.

For both materials  $Mn_2RhSi$  and  $Mn_2RhGe$ , we mention that we do not find the results in literature to compare our calculations.

### 3.2 Electronic Structure and Half-Metallicity

The following calculations are based on the favorable structure and its theoretical equilibrium lattice constant is used. The compound  $Mn_2RhZ$  ( $Z = Si, Ge$  and  $Sn$ ) has 27 valence electrons, and therefore, we accept the Slater-Pauling rule a magnetic moment of  $3\mu_B$  for half-metallicity. Although, our calculations indicate  $3.09, 3.26$  and  $3.35 \mu_B$  for ( $Z = Si, Ge$  and  $Sn$ ) respectively, for  $Cu_2MnAl$ -type structure. The calculated total and partial spin moments for  $Mn_2RhZ$  ( $Z = Si, Ge$  and  $Sn$ ) are listed in Table 2 It is clear that the total spin moment is in the proximity of the half-metallic states. We note that the most part mainly contribution to magnetic moment total is due to the magnetic moment of Mn.

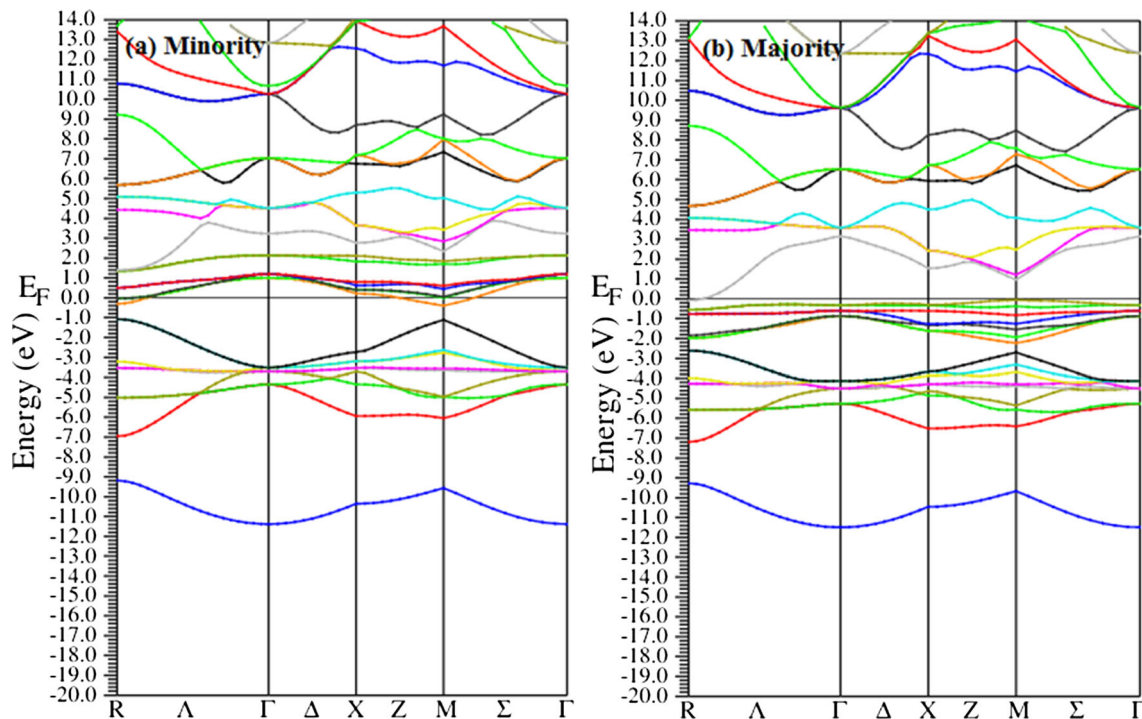
The contribution of the spin magnetic moment is small for Rh elements with spin magnetic moments of  $0.59, 0.58$ , and  $0.61$  in the three alloys  $Mn_2RhZ$  ( $Z = Si, Ge$  and  $Sn$ ) for  $Cu_2MnAl$ -type structure. But the ( $Z = Si, Ge$ , and  $Sn$ ) elements have smaller and negative magnetic moments. For the three alloys  $Mn_2RhZ$  ( $Z = Si, Ge$  and  $Sn$ ) in different structures,  $Cu_2MnAl$ -type  $Hg_2CuTi$ -type, and tetragonal, the magnetic moment increases with increasing atomic number of ( $Z = Si, Ge$ , and  $Sn$ ) going from Si to Sn due to the increasing size of atomic radius.

The calculated electronic structures of the  $Mn_2RhZ$  ( $Z = Si, Ge$  and  $Sn$ ) compounds indicate that these alloys show typical of the half-metallic ferromagnets, because a band gap was observed in the minority channel. The HMF gaps ( $E_g$ ) are located between maximum of valence bands and minimum of conduction bands at M high-symmetry point

**Table 2** Calculated total and local magnetic moment (in Bohr magneton  $\mu_B$ ) with  $L2_1, B3$  (ZB), and tetragonal structure

Compound	Phase	$m_{tot}$	$m_{Mn1}$	$m_{Mn2}$	$m_{Rh}$	$m_Z$	$m_{SP}$
$Mn_2RhSi$	$Cu_2MnAl$ -type ( $Fm\bar{3}m$ )	5.062	2.123		0.591	-0.063	
	$Hg_2CuTi$ -type ( $F\bar{4}3m$ )	3.096	2.865		0.1	-0.08	3.0
	Tetragonal ( $I\bar{4}m2$ )	3.025	2.653	-0.145	0.293	0.01	
$Mn_2RhGe$	$Cu_2MnAl$ -type ( $Fm\bar{3}m$ )	6.18	3.627		0.58	-0.065	
	$Hg_2CuTi$ -type ( $F\bar{4}3m$ )	3.26	3.06		0.067	-0.083	3.0
	Tetragonal ( $I\bar{4}m2$ )	2.996	2.822	-0.36	0.293	0.017	
$Mn_2RhSn$	$Cu_2MnAl$ -type ( $Fm\bar{3}m$ )	7.015	2.956		0.0614	-0.049	
	$Hg_2CuTi$ -type ( $F\bar{4}3m$ )	3.353	3.243		-0.007	-0.074	3.0
	Exp [18]	4.14					
	Tetragonal ( $I\bar{4}m2$ )	6.909	3.211	2.849	0.362	-0.05	
	Exp [16]	1.97					
Other [19]	1.9	3.51	3.08	0.14			





**Fig. 3** Band structure of  $Mn_2RhSi$  with  $Hg_2CuTi$ -type ( $F\bar{4}3m$ ) phase. **a** Minority bands. **b** Majority bands

of the Brillouin zone for three compounds (see Figs. 3b, 4b, and 5b), revealing that minority-spin has direct band gap. In addition, we depict that HMF gap of  $Mn_2RhSi$  is higher than that of  $Mn_2RhGe$  and  $Mn_2RhSn$ . For this reason,  $Mn_2$ -based Heusler alloys seems to be a more potential candidate for spin injection, spin-transfer switching, spin torque devices, tunnel magnetoresistance (TMR), and colossal magnetoresistance (CMR) in spintronics applications (Table 3).

All alloys exhibit a typical hybridization between stripes of low energy and the remaining portion of high energy of the valence bands, which mainly contain p and d states. The gaps sp hybridization of three compounds differ but do not depend much on the spin character of the spin bands because of the small exchange splitting of the s states. The most important feature of the electronic structure is swiveling the compounds to half-metallic ferromagnets. This band gap in minority states derived from a particular filler strip 9 by valence electrons, this on account of by successive filling of the minority bands a1 by one s electron, t2 by too p electrons, e and t2 by a total of three d electrons, followed by

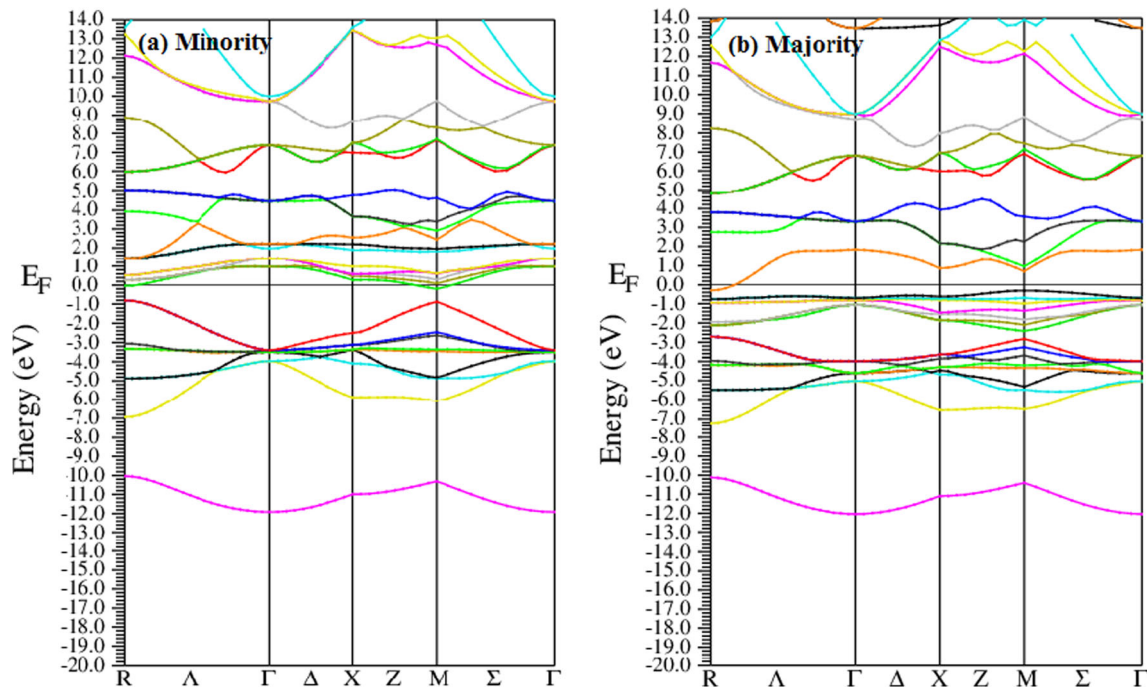
subsequent complete filling of an additional t2 band by three d electrons (see M high-symmetry point of the Brillouin zone for three compounds (see Figs. 3b, 4b, and 5b)).

The total densities of states (TDOS) along with the site specific partial densities of states (PDOS) for the tetragonal  $Mn_2RhZ$  ( $Z = Si, Ge$  and  $Sn$ ) compounds are shown in Fig. 6. It is evident that all compounds exhibit gaps at the Fermi energy in the minority spin channels and that all electronic structures are close to HMF. A peak around  $-10$  eV was observed in TDOS spectrum. The PDOS spectra revealed that the peak at  $-10$  eV for the most part from the  $Z =$  main group element ( $Z = Si, Ge$  and  $Sn$ ) site with minor contribution of Rh site. The VB seems to be divided into two parts: the upper part of VB and the lower part of VB separated through energy difference of 1.91, 2.8, and 1.87 eV for  $Z = Si, Ge$  and  $Sn$  respectively.

The comparative stability of the tetragonal and cubic phase is effectively associated to their electronic structures around the Fermi level. For  $Mn_2RhZ$  ( $Z = Si, Ge$  and  $Sn$ ), the nature of total DOS is mostly determined by the d states of Mn, which are essentially around the Fermi level in the interval  $[-2.5$  to  $3$  eV]. In the minority, total DOS of tetragonal  $Mn_2RhSi$  and  $Mn_2RhGe$  below the Fermi level in the interval  $[-2.9$  eV,  $-6.8$  eV] is mainly atom of Rh contributes in the TDOS. On the other side in the same range of energy in the majority spin, there is a strong hybridization between the d states of Mn site and Rh, as can be observed in Fig. 6, and a very strong peak at  $-1.28$  eV

**Table 3** Calculated half-metallic ferromagnetic band gap  $E_g$  and spin polarization

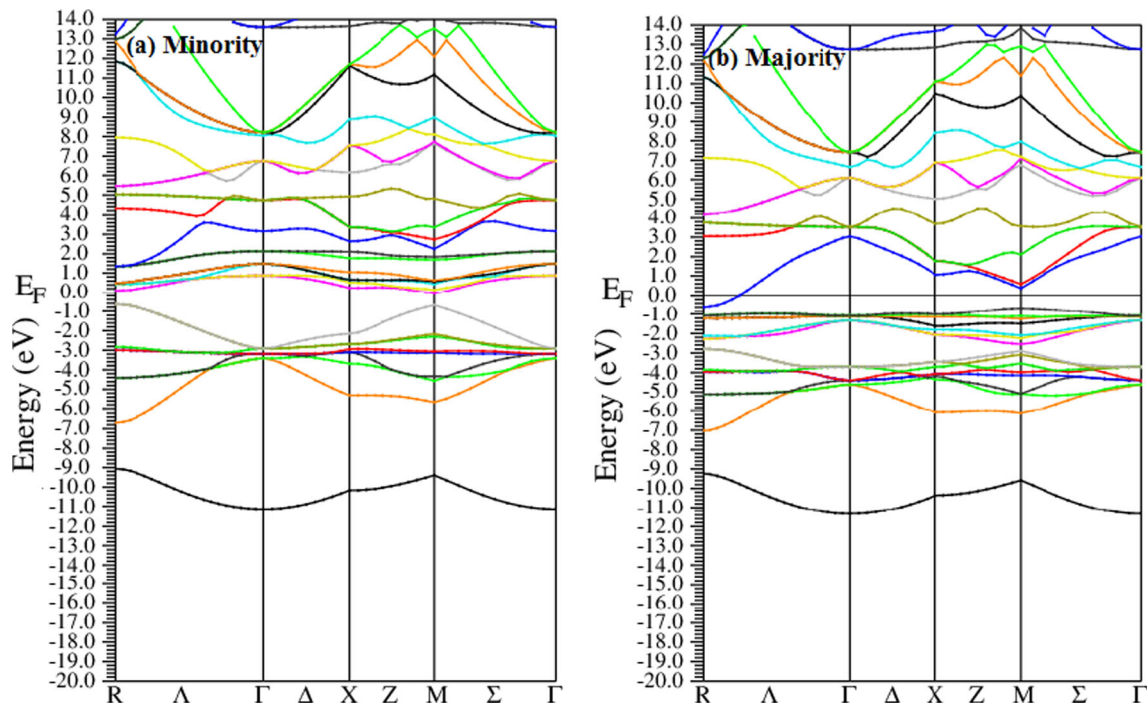
Compound	Phase	$E_g$ (eV)	$P$ (%)
$Mn_2RhSi$	$Cu_2MnAl$ -type ( $Fm\bar{3}m$ )	0.768	100
$Mn_2RhGe$	$Cu_2MnAl$ -type ( $Fm\bar{3}m$ )	0.604	100
$Mn_2RhSn$	$Cu_2MnAl$ -type ( $Fm\bar{3}m$ )	0.63	93



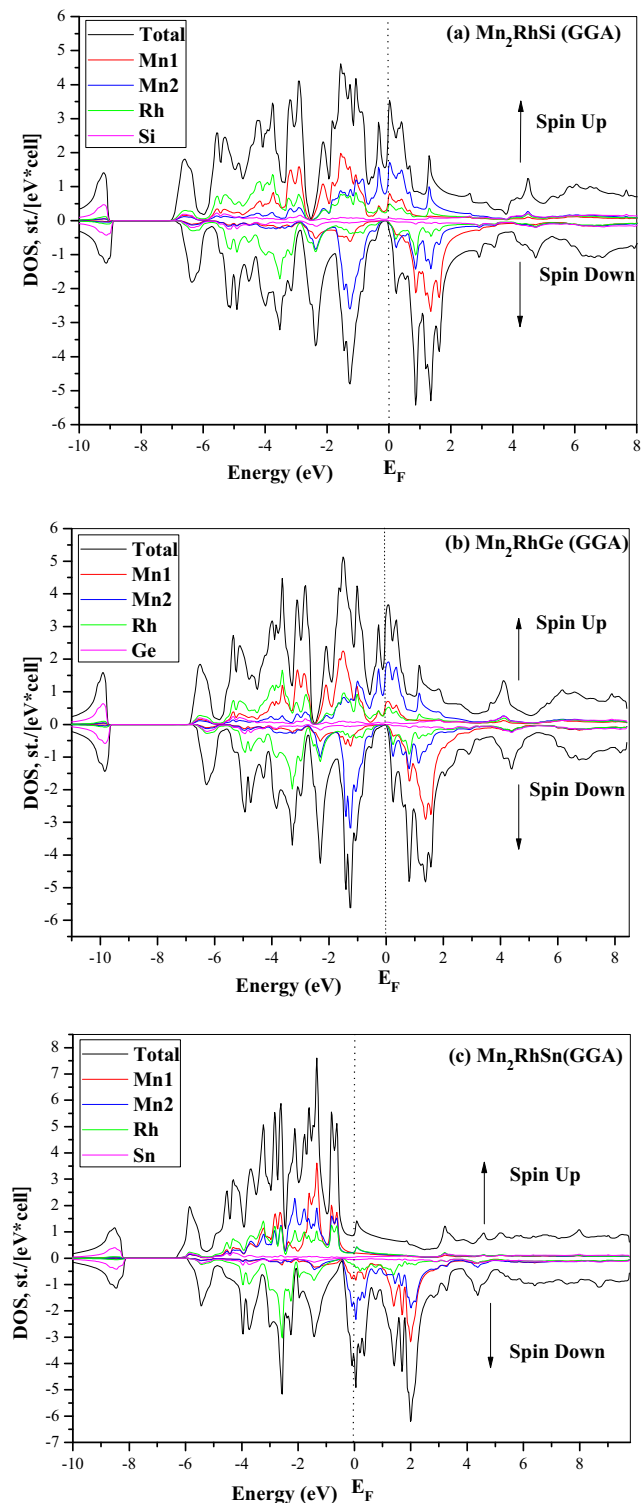
**Fig. 4** Band structure of  $Mn_2RhGe$ . **a** Minority bands. **b** Majority bands

is mainly appeared from the manganese ( $Mn_2$ ) site. The majority total TDOS for the tetragonal  $Mn_2RhSn$  is similar for  $Mn_2RhGe$ , but the minority TDOS is mainly of Rh atom in the valence band. We see a similarity between the both material  $Mn_2RhSi$  and  $Mn_2RhGe$  in the conduction

band, with hybridization between Mn and Rh in the minority spin level. The CB part of TDOS spectrum for  $Mn_2RhSn$  happens mainly from Mn site, while Rh and Sn sites have minor contributions. In this material, we notice that the conduction band bottom moves to low energy and a direct gap



**Fig. 5** Band structure of  $Mn_2RhSn$  with **a** minority bands and **b** majority bands



**Fig. 6** The calculated spin-projected total and partial DOS plot for tetragonal

is opened around Fermi level  $E_F$ . So with lessening of the lattice parameter, the  $Mn_2RhSn$  becomes a half-metal with 100 % spin polarization.

Moreover, most Heusler alloys are stable in the cubic structure but the tetragonal distortion is an essay of the system to offset for the instability, which arise at the Fermi energy. As a result, tetragonally strained compounds do not form an energy gap in the minority spin channel [20] as observed in Fig. 6c.

## 4 Conclusion

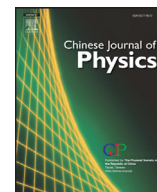
The electronic structure and magnetic properties of Heusler alloys  $Mn_2RhZ$  ( $Z = Si, Ge$  and  $Sn$ ) have been studied by first-principle calculations of density functional theory.

The optimization of structures shows that the  $Cu_2MnAl$ -type is energetically favored for  $Mn_2RhZ$  ( $Z = Si$  and  $Ge$ ) and the possibility of tetragonal martensitic transformation. In tetragonal  $Mn_2RhSn$ , the global energy minimum takes place at  $c/a = 1.48$ ; we note that  $Sn$  excess elevated the stability of the cubic structure in the regular Heusler alloys and changed the energy minimum of the martensitic phase toward smaller tetragonal distortions. For the time, around  $c/a = 1$ , an anomaly is detected in the  $E-c/a$  curve, which is related to a very lightly tetragonal distortion tendency in  $Mn_2RhZ$ . The electronic structure of these compounds exhibit half-metallicity for both cubic and tetragonal structures and their total magnetic moments agree with the Slater–Pauling rule. The  $Mn_2RhZ$  ( $Z = Si, Ge$  and  $Sn$ ) are predicted to be potential candidates for near future spintronics applications.

## References

1. Wurmehl, S., Fecher, G.H., Kandpal, H.C., Ksenofontov, V., Felser, C.: Appl. Phys. Lett. **88**(03), 2503 (2006)
2. Miura, Y., Nagano, K., Shirai, M.: Phys. Rev. B **69**, 144413 (2004)
3. Ohno, H.: Science **281**, 951 (1998)
4. Slonczewski, J.C.: Current-driven excitation of magnetic multilayers. J. Magn. Magn. Mater., 159 (1996)
5. Berger, L.: Emission of spin waves by a magnetic multilayer traversed by a current. Phys. Rev. B **54**, 9353 (1996)
6. Webster, P.J., Ziebeck, K.R.A., Town, S.L., Peak, M.S.: Philos. Mag. B **49**, 295 (1984)
7. Ullakko, K., Huang, J.K., Kanter, C., Kokorin, V.V., O'Handley, R.C.: Appl. Phys. Lett. **69**, 1966 (1996)
8. Sozinov, A., Likhachev, A.A., Lanska, N., Ullakko, K.: Appl. Phys. Lett. **80**, 1746 (2002)
9. Kanomata, T., Nunoki, S., Endo, K., Kataoka, M., Nishihara, H., Khovaylo, V.V., et al.: Phys. Rev. B **85**, 134421 (2012)
10. Liu, Z.H., Zhang, M., Cui, Y.T., Zhou, Y.Q., Wang, W.H., Wu, G.H., et al.: Appl. Phys. Lett. **82**, 424 (2003)
11. Prinz, G.A.: Science **282**, 1660 (1998)
12. Chadov, S., Fecher, G.H., Felser, C., Minar, J., Braun, J., Ebert, H.: J. Phys. D **42**, 084002 (2009)
13. Meshcheriakova, O., Köhler, A., Ouardi, S., Kondo, Y., Kubota, T., Chandra, S., Karel, J., Barbosa, C.V., Stinshoff, R., Sahoo, R., Ueda, S., Ikenaga, E., Mizukami, S., Chadov, S., Ebke, D., Fecher,

- G.H., Felser, C.: Structural, electronic, and magnetic properties of perpendicularly magnetized Mn<sub>2</sub>RhSn thin films. Submitted to J. Phys. D: Appl. Phys. (2014)
14. Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., Luitz, J.: WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Karlheinz Schwarz, Techn. Universitaet Wien, Wien, Austria (2001)
  15. Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996)
  16. Alijani, V., Meshcheriakova, O., Winterlik, J., Kreiner, G., Fecher, G.H., Felser, C.: J. Appl. Phys. **113**, 063904 (2013)
  17. Meshcheriakova, O., et al.: Submitted to J. Phys. D: Appl. Phys. (2014)
  18. Uhl, E.: J. Magn. Magn. Mater. **49**, 101 (1985)
  19. Meshcheriakova, O., et al.: Phys. Rev. Lett. **113**, 087203 (2014)
  20. Chadov, S., Kiss, J., Felser, C.: Improving spin-transport by disorder. Adv. Funct. Mater. **23**, 832 (2013)



# Mn<sub>2</sub>YGa (Y=Ir and Pt), a promising shape memory alloy by DFT methods



Tayeb Hellal<sup>a</sup>, Djillali Bensaid<sup>b,\*</sup>, Bendouma Doumi<sup>c</sup>, Assia Mohammedi<sup>d</sup>, Fethi Benzoudji<sup>a</sup>, Yahia Azzaz<sup>b</sup>, Mohammed Ameri<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Faculty of Sciences, Djillali Liabes University, PO Box 089, Sidi Bel Abbes 22000, Algeria

<sup>b</sup> Laboratory Physico-Chemistry of Advanced Materials, Djillali Liabes University of Sidi Bel-Abbes, 22000 Sidi Bel-Abbes, Algeria

<sup>c</sup> Faculty of Sciences, Department of Physics, Dr. Tahar Moulay University of Saida, 20000 Saida, Algeria

<sup>d</sup> Institut des Sciences, Département Sciences de la Matière, Centre Universitaire Ain temouchent, 46000 Ain temouchent, Algérie

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 5 August 2016

Revised 2 November 2016

Accepted 16 January 2017

Available online 8 March 2017

### Keywords:

Mn<sub>2</sub>-based Heusler alloys

Half-metallic ferrimagnetism

FP-LAPW method

Magnetic transformation

## ABSTRACT

Manganese-rich Heusler compounds attract much interest in the context of spin transfer torque, spin Hall Effect and rare earth free hard magnets. The Mn<sub>2</sub>-Heusler compounds crystallize in the inverse cubic and tetragonal structure and are typified by antiparallel coupling of the magnetic moments on the Mn atoms. We give a comprehensive overview of the electronic and magnetic properties of both the cubic and tetragonal phases for Mn<sub>2</sub>-based Heusler materials, i.e., (Mn<sub>2</sub>IrGa and Mn<sub>2</sub>PtGa) in the ferromagnetic and antiferromagnetic ordering. Our calculation predicts that both the compounds have an inverse cubic structure in their ground states. Application of tetragonal distortion reduces the energy with respect to the cubic phase for both the materials. The equilibrium volumes of both the phases are nearly the same. The Curie temperatures and the magnetic moments of both the materials in both the cubic as well as tetragonal phases have been calculated. We find that the two materials have a high value of magnetocrystalline anisotropy for the tetragonal structure with low magnetic moments, which shows that these materials are promising candidates for spin-transfer-torque magnetization-switching applications.

© 2017 The Physical Society of the Republic of China (Taiwan). Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Heusler ferromagnetic shape memory alloys have drawn considerable attention considering their diverse functional properties. The Mn<sub>2</sub>-based Heusler family has especially attracted great attention in the magnetic material field, possessing a small magnetic moment, high Curie temperature, large coercivity, large exchange bias and remarkable magnetocrystalline anisotropy [1–3]. The Mn<sub>2</sub>-based Heusler families have the magnetic noncollinearity of noncentrosymmetric ferromagnetics. Mn<sub>2</sub>YZ compounds crystallize in the inverse cubic Heusler structure ( $F\bar{4}3m$ , space group no. 216) and the tetragonal noncentrosymmetric structure (No. 119,  $I\bar{4}m2$ ), both phases are interesting. Mn<sub>2</sub>YZ tetragonal systems are particularly interesting due to their perpendicular magnetic anisotropy, which can be achieved in thin films [4]. Ferromagnetic shape-memory Heusler alloys are a class of materials that show a first-order structural transition from a high temperature austenite phase to a low temperature martensite phase [5,6], with a variation in the magnetization having been observed across the tran-

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [djizer@yahoo.fr](mailto:djizer@yahoo.fr), [djillali.bensaid@cuniv-aintemouchent.dz](mailto:djillali.bensaid@cuniv-aintemouchent.dz) (D. Bensaid).



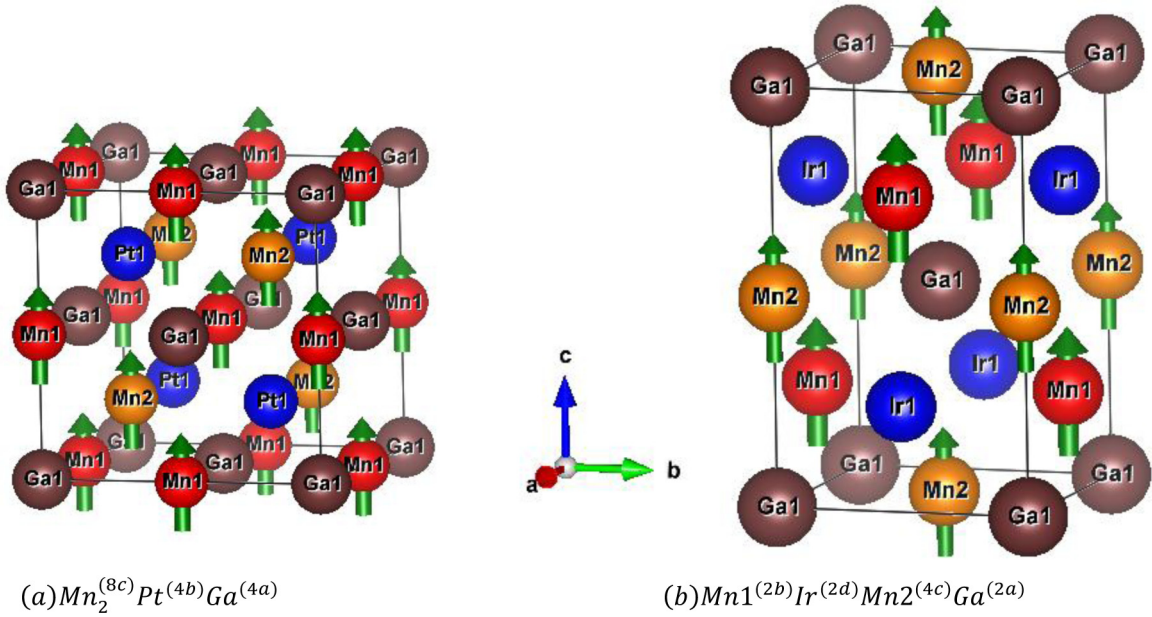


Fig. 1. Ferromagnetic Heusler compounds  $Mn_2Pt(Ir)Ga$ , for the two structures: inverse cubic structure ( $F\bar{4}3m$ ) and the inverse tetragonal structure ( $I\bar{4}m2$ ).

sition. In  $Mn_2PtGa$  there has been observed a first-order ferromagnetic (FM or FI) to anti-ferromagnetic (AFM) transition (without structural transition) caused by intrinsic disorder [7,8]. This compound shows a first-order FI-AFM transition without any structural transition, in contrast to the magneto-structural transition observed in the Heusler shape memory alloys.  $Mn_2PtGa$  undergoes a paramagnetic (PM) to FM (FI) transition at  $T_C = 230$  K, and undergoes a first-order FM (FI) to AFM transition at 150 K.

In this work, we investigate the phase stability, electronic structure and magnetic properties of Heusler  $Mn_2PtGa$  alloys using the first-principles calculations. This paper is arranged as follows. In Section 2 we give a brief description of the computational methodology employed in this study. Section 3 deals with the results and their discussion. In Section 4 we summarize the conclusions drawn from our study

## 2. Method of calculations

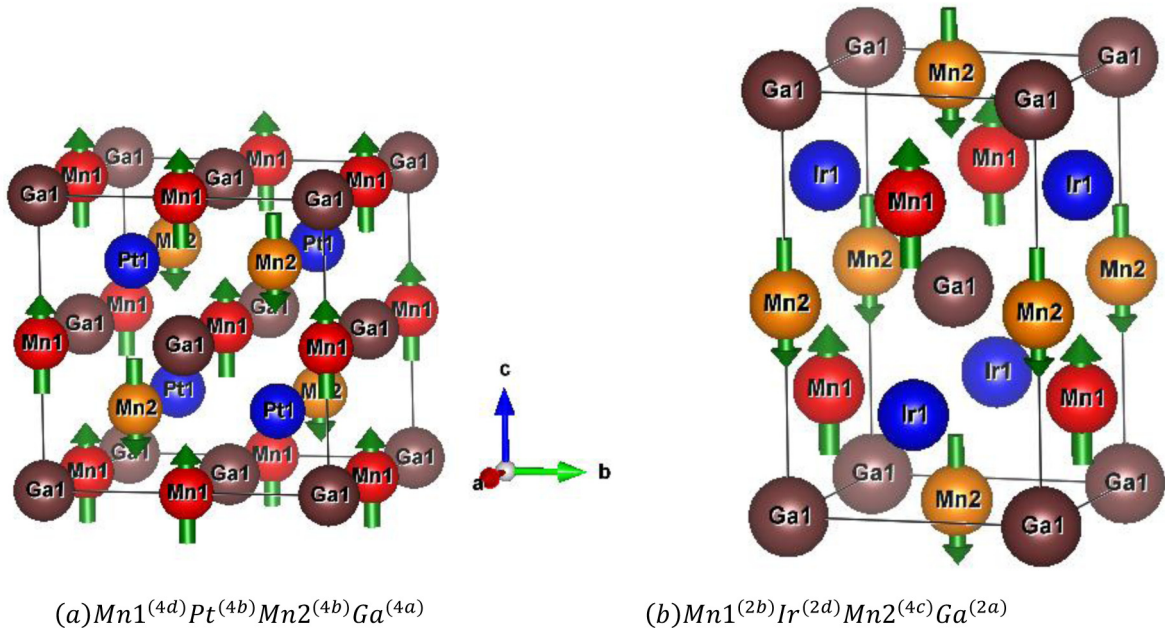
The calculations are carried out using the framework of the density functional theory (DFT) [9,10] within the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method as implemented in the WIEN2K package [11]. The exchange correlation potential was treated by using the generalized gradient approximation (GGA) in the parameterization of Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [12]. The muffin tin radii (RMT) were chosen to ensure nearly touching spheres and minimizing the interstitial space.  $R_{MT} \times K_{max} = 7$  (where  $K_{max}$  is the magnitude of the largest  $K$  vector in the plane wave and  $R_{MT}$  is the average radius of the muffin tin spheres) was used for the number of plane waves, and the expansion of the wave functions was set to  $l_{max} = 10$  inside of the muffin tin spheres, while the charge density was Fourier expanded up to  $G_{max} = 12$  a.u.<sup>-1</sup>, where  $G_{max}$  is the largest vector in the Fourier expansion. The energy cutoff was chosen as  $-7$  Ry, which defines the separation of valence and core states. The sampling of the Brillouin zone was done with a  $k$ -point ( $25 \times 25 \times 25$ ) Monkhorst-Pack mesh [13,14], where the self consistent convergence of the total energy was at  $10^{-5}$  Ry.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Structural properties

$Mn_2PtGa$  in the cubic phase crystallizes in the inverse Heusler type ( $Li_2AgSb$ -type) structure, in which Mn atoms occupy the A(0,0,0) and B(0.25,0.25,0.25) sites, while the Pt(Ir) and Ga atoms occupy the C(0.5,0.5,0.5) and D(0.75,0.75,0.75) sites, respectively. For  $Mn_2PtGa$  in the inverse tetragonal structure (SG  $I\bar{4}m2$ ), two Mn atoms occupy two different lattice sites, one with tetragonal and one with octahedral coordination, which are represented by Mn in the 2b (0, 0, 1/2) and 2c (0, 1/2, 1/4) sites, and Pt(Ir) and Ga locate in the 2d (0, 1/2, 3/4) and 2a (0, 0, 0), respectively, as shown in Fig. 1 with a schematic overview of the type of magnetic order. The valence electrons of Mn, Pt and Ga are  $7(3d^54s^2)$ ,  $10(5d^96s^1)$  and  $3(4s^24p^1)$ , respectively.

Fig. 1 provides a schematic overview of the type of magnetic order.  $Mn_2IrGa$  and  $Mn_2PtGa$  crystallize in the inverse Heusler structure, where the manganese moments sitting on two different sites are coupled parallel to one another. For the



**Fig. 2.** Antiferromagnetic Heusler compounds  $Mn_2Pt(Ir)Ga$ , for the two structures: inverse cubic structure ( $F\bar{4}3m$ ) and the inverse tetragonal structure ( $I\bar{4}m2$ ).

**Table 1**

Calculated lattice parameters of the cubic parent phases and corresponding tetragonal structures compared with examples from the existing literature data. The lattice parameters  $a$ ,  $c/a$ , bulk modulus  $B$  (GPa), relative volume change between the cubic and tetragonal phases  $C_{t/c}$  and tetragonal transition temperature  $T_M$  for  $Mn_2Pt(Ir)Ga$  compounds.

Compounds	Phase		$a(\text{\AA})$	$c/a$	$B(\text{GPa})$	$B'$	$C_{t/c}$	$\Delta E(\text{Ry})$	$T_M$
$Mn_2PtGa$	Cubic	FM	5.91	1.00	236.4	3.37	-1.76	0.00178	280.65
		AFM	6.103		132.97	4.01			
			6.13 <sup>a</sup>						
	Tetragonal	FM	3.507	1.73	128.7	4.58	-3.13 <sup>a</sup>		430.24 <sup>c</sup>
		AFM	3.822	1.904					
			3.91 <sup>a</sup>	1.87 <sup>a</sup> , 1.31 <sup>b</sup>					
$Mn_2IrGa$	Cubic	FM	5.868	1.00	202.81	4.89	6.66	0.0023	362.8
		AFM	5.861		220.63	4.59	2.44 <sup>b</sup>		
			5.97 <sup>a</sup>	1.33 <sup>c</sup> , 1.38 <sup>d</sup>					
	Tetragonal	FM	4.053	1.613	163.95	4.57			
		AFM	3.942	1.9458					
			3.83 <sup>b</sup>	1.95 <sup>b</sup>					

<sup>a</sup> Ref [16].

<sup>b</sup> Ref [17].

<sup>c</sup> Ref [18].

<sup>d</sup> Ref [7].

manganese moments for the cubic structure (phase austenitic  $F\bar{4}3m$ ) and tétragonal structure  $I\bar{4}m2$  see Fig. 1(a,b). On the other hand, Fig. 2(a,b) shows that the magnetic moments on the different sites have different magnetization directions.

We present in this manuscript a detailed study of the properties: structural, electronic and magnetic, of materials based on the  $Mn_2$ -based Heusler compounds, in the both phase structures and the two magnetic configurations.

The calculated total equilibrium lattice constant  $a$ , the  $c/a$  ratio, bulk modulus  $B$  and its pressure derivatives  $B'$  for both the cubic and tetragonal phase have been computed. The minimizing energies as a function of volume in addition to the  $c/a$  ratio were fitted to the Murnaghan equation of state (EOS) [15] and are listed in Table 1 for the  $Mn_2(Ir,Pt)Ga$  compounds. The study reveals that both the compounds treated are most stable in their elongated tetragonal structures, with  $c/a > \sqrt{2}$ . Heusler  $Mn_2IrGa$  has a valence electron count ( $N_V = 26$ ) exhibiting a global energy minimum for the tetragonal structure, compared to Heusler  $Mn_2PtGa$ , which has a number of valence electrons ( $N_V = 25$ ). We mention that according to the works of Wollmann et al. [17], the tetragonal structure is more stable for the two materials, on the other hand the cubic structure  $L2_1$  is unstable. It is clear that the lattice constant of the cubic and tetragonal  $Mn_2(Ir,Pt)Ga$  increases and the bulk modulus  $B$  decreases with an increasing number of valence electrons. Comparisons with known literature values, emphasize

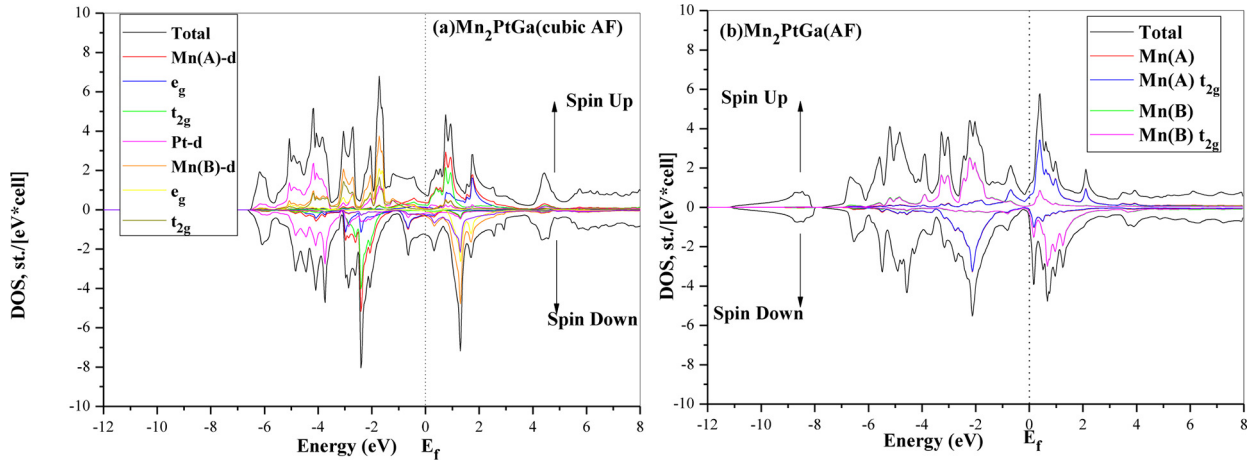


Fig. 3. DOS of a) cubic ( $F\bar{4}3m$ ) and b) tetragonal ( $I\bar{4}m2$ )  $Mn_2PtGa$ .

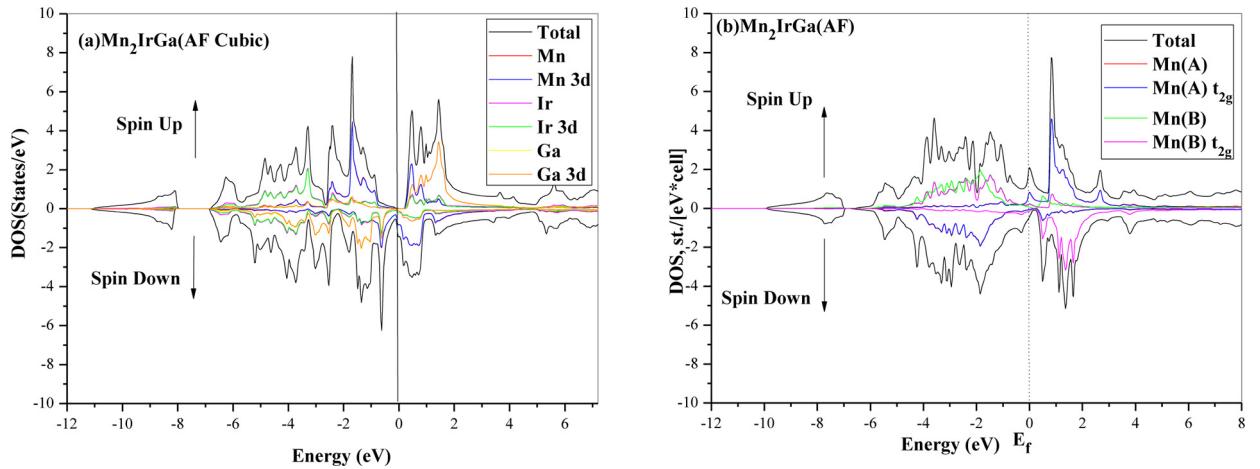


Fig. 4. DOS of a) cubic ( $F\bar{4}3m$ ) and b) tetragonal ( $I\bar{4}m2$ )  $Mn_2IrGa$ .

the accord of our work with previous research in the field. Minor discords are generally related to either deviations in the applied theoretical methods or to the comparison of high-temperature measurements with zero-temperature ground-state calculations. The comparison of the energies of the cubic and tetragonal phases  $\Delta E$  may give an estimate of the trend of the tetragonal transition temperature  $T_M$ . We observe that  $Mn_2IrGa$  is likely to have a higher  $T_M$  than  $Mn_2PtGa$  and possesses a tetragonal transition temperature which is well above room temperature. The  $T_M$  values are listed in Table 1.

### 3.2. Analysis of the electronic and magnetic structure

The phase stability of the crystalline system is strongly influenced by the orbital hybridizations between the p state of the main-group elements and the d state of the transition metals [19].

In the  $Mn_2$ -Heusler compound, the strong p-d hybridization will give rise to sturdy covalent interactions and stabilize the structure. The phase stability will be sensitively influenced by the electronic structure around the Fermi level. The problem of the  $Mn_2Y(3d)Z$  series is the instability of the cubic phase. There are several explorations for solving this problem in the literature [20–25]. Among these explorations, the processing and comparison of the densities of states for the cubic and tetragonal phases.

The electronic structure was investigated by an analysis of the density of states (DOS) obtained from the optimized wave function. From the total and atom-resolved DOS projected, as shown in Figs. 3 and 4, of the cubic as well as tetragonal phase for both alloys  $Mn_2PtGa$  and  $Mn_2IrGa$ , respectively.

For the  $Mn_2IrGa$  compounds in the cubic structure, there is associated a gap in the majority densities of state (DOS) which reveals that both compounds are at least pseudo-half-metallic, because of having a number of valence electrons than more 24. We can clearly see a sharp peak around the Fermi level for the cubic phase. Analyzing the partial DOS for both compounds in the cubic phase shows that the peak in the spin minority channel is principally assigned to the hybridization



**Table 2**

Calculated total and local magnetic moment (in Bohr magnetons  $\mu_B$ ) for both the cubic and tetragonal phases in the ferromagnetic and antiferromagnetic order.

Compound	Phase		$M_{\text{tot}} (\mu_B)$	$M_{\text{Mn1}} (\mu_B)$	$M_{\text{Mn2}} (\mu_B)$	$M_{\text{Pt/Ir}} (\mu_B)$	$M_{\text{Ga}} (\mu_B)$
Mn <sub>2</sub> PtGa	Cubic	FM	4.638	2.42	1.58	0.24	-0.019
		AFM	0.468	-2.855	3.122	0.074	0.017
	Tetragonal	FM	0.56 <sup>a</sup> , 0.44 <sup>b,c</sup>	-2.63 <sup>a</sup> , -3.13 <sup>c</sup>	2.73 <sup>a</sup> , 3.6 <sup>c</sup>	0.08 <sup>c</sup>	
		AFM	6.701 7.12 <sup>d</sup>	2.746	2.978	-0.033	0.3
Mn <sub>2</sub> IrGa	Cubic	FM	0.86	-2.2078	2.812	0.115	0.0104
		AFM	0.85 <sup>a</sup> , 0.75 <sup>b</sup>	-2.87 <sup>c</sup>	3.5 <sup>c</sup>	0.14 <sup>c</sup>	
	Tetragonal	FM	3.898	2.614	1.021	0.167	0.012
		AFM	2.011 2.00 <sup>b</sup>	2.644	-1.057	0.185	0.013
	Tetragonal	FM	0.975	-2.243	2.895	0.134	0.019
		AFM	0.048 0.11 <sup>b</sup>	-2.968	3.014	0.002	0.0038

<sup>a</sup> Ref [16].

<sup>b</sup> Ref [17].

<sup>c</sup> Ref [18].

<sup>d</sup> Ref [7].

between the Pt(Ir)-5d and Mn(B) - 3d states, whereas the DOS peak in the majority spin channel is mainly attributed to the Mn(A) - 3d and Mn(B) - 3d states (see Figs. 3a and 4a).

The peaks in the PDOS of Mn(B) are well separated. On the one hand, this separation is due to the strong crystal-field interaction of the Mn(B) d states, where the occupied  $e_g$  states are located in the interval between -3.2 and -1.36 eV in the valence band with canal spin majority, but in the conduction band with canal spin minority  $e_g$  is found between 0.65 eV and 2.85 eV, while the  $t_{2g}$  PDOS belongs between -4 eV and -1.4 eV. The strong exchange split of the Mn(B) d states is because of the separation of occupied and empty states.

On the other hand, we notice a gap of 0.3 eV in the majority channel for the cubic phase of Mn<sub>2</sub>IrGa. In Fig. 3a, we observe that the Mn d-states is in the range of energy between -2.6 eV and -0.5 eV in the majority channel with the valence band for Mn<sub>2</sub>IrGa; another contribution for the Mn d states is around the Fermi level in the conduction band with the strongest hybridization of Ga d states.

For Mn<sub>2</sub>PtGa, the peak originates from the spin-down d-states of the tetrahedrally coordinated Mn(B) atom in the cubic phase. Due to the crystal field effects, the degenerated  $t_{2g}$  (Mn(B)) in the spin down and the degenerated  $t_{2g}$  (Mn(A)) in the spin up orbital tend to split into two more favorable energy levels: upper xy and lower xz, yz. Such a splitting is accompanied by the nuclear displacement and a tetragonal strain along the c-axis favored moving  $E_f$  to the valence band, which causes an energy opening in the spin down around the Fermi level (see Fig. 4b), which increases the polarization of this structure by 7% (see Table 3), a small change in volume of the unit cell ( $C_{t/c} = -1.76$ ); it was proved that the cubic phase is not stable at room temperature due to the peaked characteristic at the  $E_f$ .

The situation is completely different for the Mn<sub>2</sub>IrGa material. The analysis of the partial density shows that has a half metallic character for the cubic phase; the peak of the Mn d states at -1.6 eV moves to the conduction band, which is covering the Fermi level, and the half metallic character disappeared.

Half metallicity [26,27] has been observed in cubic Mn<sub>2</sub>-based Heusler compounds, i.e., complete or almost complete spin polarization  $P(E_f) \approx 100\%$ . The degree of spin polarization at the Fermi level is calculated by the density of states (DOS) and is given by the relation

$$P = (N(E_f) \uparrow - N(E_f) \downarrow) / (N(E_f) \uparrow + N(E_f) \downarrow)$$

The spin polarizations for the inverse Heusler structure (SG 216 (F $\bar{4}3$ m)) and the inverse tetragonal (SG 119( $I\bar{4}m2$ )) phase for Mn<sub>2</sub>Pt(Ir)Ga, are 22.41% (99.3%) and 31.36% (52.94%), respectively (see Table 3). The cubic structure is an extremely symmetric structure and the particular electronic properties due to covalent bonding bring to the appearance of a gap in the minority DOS [17]. It is clear that the calculated spin polarization for the tetragonal distortion reduces the spin polarization of the half-metallic cubic origin phases ( $P_t(\text{Mn}_2\text{Pt}(\text{Ir})\text{Ga}) < P_c(\text{Mn}_2\text{Pt}(\text{Ir})\text{Ga})$ ).

The situation for the inverse Heusler is to consider the Mn atoms as the nearest neighbors, and one of the Mn atoms is in the position site (4b) presenting a strong localized moment. The coupling for the Mn<sub>2</sub>Y(5d)Ga compounds is a short-range direct exchange, i.e., the Mn in the 4b and 4d sites is antiparallel.

In this work we investigated the magnetic properties of the cubic and tetragonal phases for Mn<sub>2</sub>Ir(Pt)Ga compounds. The total magnetic moment per formula unit and atomic magnetic moment are listed in Table 2.

In most of the Mn<sub>2</sub>YZ compounds in the inverse Heusler structure the manganese moments sitting on two different sites are coupled parallel to one another. However, one can find phase coexistence of ferromagnetic with ferromagnetic coupling between the two manganese atoms for Mn<sub>2</sub>PtGa in both the cubic and tetragonal phases. This is important, the mixture of FM and AFM regions is called magnetic-glass; the cubic phase shows a smaller magnetization than the tetragonal

phase. We note that the total magnetization in ferromagnetic Mn<sub>2</sub>PtGa is made up of contributions of the Mn(A) and Mn(B) states for both the phases. We find dissimilarity in the tetragonal phase, the localized moment of Mn(4b) is approximately  $\approx 3\mu_B$  for Mn<sub>2</sub>Ir(Pt)Ga compounds. The action of extension along the c axis and reduction of the ab plane has a stronger effect on the moments of itinerant character for the 4d and 4c sites which are located in the same lattice plane. In the tetrahedral sites for the cubic phase the local moments indicate a strong coupling of the nearest-neighbor manganese atoms, we observed that the magnetic moment for the 2b site is greater than the magnetic moment in the 2c site. However, the total magnetic moment of the antiferromagnetic cubic (tetragonal) phase for Mn<sub>2</sub>PtGa is  $0.468\mu_B/\text{fu}$  ( $0.86\mu_B/\text{fu}$ ). This value is in good agreement with the experimental value ( $0.8\mu_B/\text{fu}$  in 7T at 1.9K) obtained by Nayak et al. [7]. This value is different from zero because the magnetic moments of Mn(A) and Mn(B) are antiferromagnetically coupled in both phases and not equal. On the other hand the magnetic moment for Mn<sub>2</sub>IrGa is  $2.011\mu_B/\text{fu}$  ( $0.048\mu_B/\text{fu}$ ) in the cubic and tetragonal phases. This value is very close to the literature value  $2.00\mu_B/\text{fu}$  ( $0.11\mu_B/\text{fu}$ ) obtained by Lukas Wollmann et al. [17]. The total magnetic moment of the tetragonal phase is a little larger than that of the cubic phase for both compounds. Our results differ considerably from those given by Roy et al. [18], who used another approach. The total magnetic moments are in very good agreement, but the atomic moments are smaller in our calculations by 0.275 (0.663)  $\mu_B$  for Mn(A) and larger for Mn(B) by 0.48 (0.69)  $\mu_B$  in the cubic(tetragonal) phase, respectively. In contrast, the magnetic moments of the Pt atoms are nearly equal for both structures.

The modification in the local moments designates the specific effect of the distortion on the tetrahedral sites. The local moments reacting most powerfully to elongation/compression of the crystal axes are members of the magnetic sublattices formed by the Mn(8c), Mn(4d), and Pt(Ir) (4c) sites [4], following the characters of the local moments, which are either itinerant or localized in nature [26,28], the localized moment of Mn(4b) has a positive value of the magnetic moment equal  $3.12\mu_B$  ( $2.81\mu_B$ ) for the cubic (tetragonal) phase. Manganese on position 4b presents a large localized moment of  $\approx 3\mu_B$  and thus is usually much less touched.

We remark that the variation quantity of the magnetic moment of Mn(A) across the tetragonal distortion is larger than that of Mn(B). This phenomenon is explained by the fact that Mn(A) is the nearest neighbor of Ga while Mn(B) is the next nearest neighbor of Ga; the p–d hybridization of Mn(A)–Ga is more delicate to structural distortion than that of Mn(B)–Ga.

The volume change  $C_{t/c}$  is on the order of  $-1.76$  (6.66) for Mn<sub>2</sub>Pt(Ir)Ga, which implies that the distance from the nearest neighbor essentially does not change much and even the direction of the nearest-neighbor interaction. The contribution of the spin magnetic moment is small for Pt/Ir elements with values of  $0.07(0.11)/0.185(0.002)$  for the cubic (tetragonal) antiferromagnetic phase.

### 3.3. Exchange coupling and curie temperatures

Exchange interactions and Curie temperatures for the cubic and tetragonal systems were calculated using the Liechtenstein formula [29] that incorporates a “real-space” approach to the exchange interaction parameters in the Heisenberg model (where the total exchange  $J_{\text{tot}} = J_{\text{indirect}} + J_{\text{direct}}$ ). The contribution of the exchange interactions in the Mn<sub>2</sub> based Heusler compounds exhibit a much more complex behavior. The conduction sp electrons plays a critical role described by Anderson’s sd model, and  $J_{\text{indirect}}$  is phrased in terms of the Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida (RKKY) interaction [30]. The exchange interaction  $J_{ij}$ , is given by the relation:

$$J_{ij} = \frac{E_{FM} - E_{AFM}}{2},$$

where  $E_{FM}$  is the total energy of the ferromagnetic state (parallel spins),  $E_{AFM}$  is that for the antiferromagnetic state (anti-parallel adjacent spins). The relation that links the Curie temperature  $T_c$  and the exchange interaction  $J_{ij}$  is given by the following [31]:

$$K_B T_c = \frac{2}{3} \sum_{i \neq j} J_{ij},$$

where  $J_{ij}$  is the exchange interaction and  $K_B$  is the Boltzmann constant ( $K_B = 1.38064852 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ).

In Table 3 we list the Curie temperature for both the cubic and tetragonal phases for the Mn<sub>2</sub>Pt(Ir)Ga in comparison with the experimental and theoretical data.

We remarked that the  $T_c$  is reduced upon the tetragonal distortion for Mn<sub>2</sub>PtGa. The significant reduction is caused by a weakened Mn(4d)–Mn(4b) interaction, which may indicate an unstable magnetic ground state [17]. The Curie temperatures for both the magnetic systems in our work are observed to be elevated compared to room temperature for the cubic and tetragonal phases, the spin polarization (P) at the Fermi level for Mn<sub>2</sub>IrGa is higher than that of Mn<sub>2</sub>PtGa in both the cubic and tetragonal phases.

## 4. Conclusion

In conclusion, we have studied the electronic and magnetic properties for Mn<sub>2</sub>Pt(Ir)Ga alloys using first-principles density functional theory based calculations. The Mn<sub>2</sub>PtGa compound has a metastable magnetic behavior and favors a tetragonal structure. It shows a first-order FI-AFM transition without any structural transition, in contrast to the magneto-structural

**Table 3**

The calculated spin polarization at the Fermi level  $P_c$  and  $P_t$ , the Curie temperatures (in K) of the tetragonal ( $T_{C,t}$ ) and cubic ( $T_{C,c}$ ) parent compounds. The changes due to the tetragonal distortion are listed as  $\Delta T_{C,t-c}$ .

Compound	$P_c$	$P_t$	$T_{C,c}$	$T_{C,t}$	$\Delta T_{C,t-c}$
Mn <sub>2</sub> PtGa	22.41	31.36	974.5	320.57	−653.93
	23 <sup>a</sup>	26 <sup>a</sup>	799 <sup>a</sup>	326 <sup>a</sup>	−472 <sup>a</sup>
	24.18 <sup>b</sup>	20.75 <sup>b</sup>	583 <sup>b</sup>		
Mn <sub>2</sub> IrGa	99.3	52.94	243.93	368.27	118.55
	74 <sup>b</sup>	51 <sup>b</sup>	411 <sup>b</sup>	1122 <sup>b</sup>	711 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ref [17].

<sup>b</sup> Ref [18].

transition observed in the Heusler shape memory alloys. We predict that Mn<sub>2</sub>Pt(Ir)Ga possesses a low temperature tetragonal transition ( $T_M$ ) and Curie temperature ( $T_C$ ), both well above room temperature. The magnetic properties are also investigated for the ferromagnetic and antiferromagnetic configuration, and we found that the total magnetic moment of the tetragonal phase is a little larger than that of the cubic phase for Mn<sub>2</sub>PtGa, which indicates that these materials may be promising candidates for spin-transfer-torque applications. As a consequence, our work supplies an orientation for searching for new-type ferromagnetic shape memory alloys.

## References

- [1] H.Z. Luo, P.Z. Jia, G.D. Liu, F.B. Meng, H.Y. Liu, E.K. Liu, W.H. Wang, G.H. Wu, *Solid State Commun.* 170 (2013) 44.
- [2] L. Feng, L. Ma, E.K. Liu, G.H. Wu, W.H. Wang, W.X. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 152401.
- [3] A.K. Nayak, M. Nicklas, S. Chadov, C. Shekhar, Y. Skourski, J. Winterlik, C. Felser, *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013) 127204.
- [4] F. Wu, S. Mizukami, D. Watanabe, H. Naganuma, M. Oogane, Y. Ando, T. Miyazaki, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2009) 122503.
- [5] V.V. Khovaylo, V.D. Buchelnikov, R. Kainuma, V.V. Koledov, M. Ohtsuka, V.G. Shavrov, T. Takagi, S.V. Taskaev, A.N. Vasiliev, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 224408.
- [6] T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 014412.
- [7] A.K. Nayak, M. Nicklas, S. Chadov, C. Shekhar, Y. Skourski, J. Winterlik, C. Felser, *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013) 127204.
- [8] A.K. Nayak, M. Nicklas, C. Shekhar, C. Felser, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 17E308.
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [10] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [11] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program For Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, 2001.
- [12] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [13] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [14] J.D. Pack, H.J. Monkhorst, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 1748.
- [15] F. D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, in: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States*, vol. 30, 1944, pp. 244–247.
- [16] L. Feng, et al., *J. Magnet. Magnet. Mater.* 377 (2015) 40–43.
- [17] L. Wollmann, S. Chadov, J. Kubler, C. Felser, *Phys. Rev. B* 92 (2015) 064417.
- [18] Tufan Roy, *J. Magnet. Magnet. Mater.* 423 (February1) (2017) 395–404.
- [19] C.D. Gelatt Jr., A.R. Williams, V.L. Moruzzi, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 2005.
- [20] J. Winterlik, B. Balke, G.H. Fecher, C. Felser, M.C.M. Alves, F. Bernardi, J. Morais, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 054406.
- [21] T. Gasi, A.K. Nayak, J. Winterlik, V. Ksenofontov, P. Adler, M. Nicklas, C. Felser, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 202402.
- [22] S. Paul, B. Sanyal, S. Ghosh, *J. Phys. Condens. Matter* 27 (2015) 035401.
- [23] A.T. Zayak, P. Entel, K.M. Rabe, W.A. Adeagbo, M. Acet, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 054113.
- [24] P. Entel, V.D. Buchelnikov, V. Khovailo, A.T. Zayak, W.A. Adeagbo, M.E. Gruner, H.C. Herper, E.F. Wassermann, V. J. *Phys. D* 39 (2006) 865.
- [25] S.R. Barman, S. Banik, A. Shukla, C. Kamal, A. Chakrabarti, *Europhys. Lett.* 80 (2007) 57002.
- [26] J. Kubler, A.R. Williams, C.B. Sommers, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 1745.
- [27] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 2024.
- [28] M. Meinert, J.-M. Schmalhorst, C. Klewe, G. Reiss, E. Arenholz, T. Böhner, K. Nielsch, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 132405.
- [29] A.I. Liechtenstein, M.I. Katsnelson, P.V. Antropov, A.V. Gubanov, *J. Magn. Magn. Mater.* 67 (1987) 65.
- [30] E. Sasioglu, L.M. Sandratskii, P. Bruno, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 064417.
- [31] J. Kubler, G.H. Fecher, C. Felser, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 024414.