

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 ABBÈS

THESE DE DOCTORAT

Présentée par KADJAOUD MOHAMED

Spécialité : Sciences Physique

Option : Physique des matériaux

Intitulée

*Étude des propriétés structurales, électroniques et
magnétiques des composés Heusler : Etude ab-initio.*

Devant le jury :

<i>Président</i>	BENKHATTOU Nouredine	Professeur	<i>Université de SBA.</i>
<i>Examineurs</i>	ABIDRI Boualem	Professeur	<i>Université de SBA.</i>
<i>Examineurs</i>	RACHED Habib	M C A	<i>Université Hassiba Benbouali de Chlef.</i>
<i>Examineurs</i>	BENNACER Hamza.	M C A	<i>Université Mohamed Boudiaf de M'sila.</i>
<i>Directeur de thèse</i>	DJOUDI Lakhdar	Professeur	<i>Centre Universitaire de Tissemsilt.</i>
<i>Co-Directeur de thèse</i>	RACHED Djamel	Professeur	<i>Université de SBA.</i>

Date de Soutenue le 10/09/ 2020

Année universitaire

2019/2020

Je dédie ce mémoire

*A mes très chers parents qui ont
largement contribué à mon éducation
et Ma chère femme et à
mon enseignement.*

A mes frères et sœurs.

*A tous ceux qui m'ont aidé de près
ou de loin.*

Kadjaoud Mohamed

Remerciements

*Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au (Laboratoire des Matériaux Magnétiques) dirigé par le Professeur **RACHED Djamel** que je tiens à remercier doublement, tout d'abord pour m'avoir accueilli dans le laboratoire (Laboratoire des Matériaux Magnétiques) de Sidi Bel Abbés. Je le remercie chaleureusement pour son aide, son écoute et ses conseils tout au long de cette étude, et pour faire partie de ce Co-Directeur de thèse.*

*Je remercie chaleureusement Professeur. **DJOUDI Lakhdar** d'avoir encadré ce travail de thèse, avec beaucoup de compétence, d'enthousiasme et de disponibilité. Je le remercie pour ses conseils, votre optimisme et la confiance qu'il m'avait accordée au cours de cette année.*

*Je tiens d'abord à remercier Mr. **BENKHATTOU Nouredine**, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbés, pour m'avoir ouvert la porte de la division et pour sa dynamique et précieuse contribution au bon fonctionnement de la division et aussi de m'avoir honoré de présider le jury.*

*Je tiens également à présenter mes remerciements à **M. ABIDRI Boualem**, Professeur à l'université de Sidi Bel Abbés, **M. RACHED Habib**, Maître de conférences de Classe A à l'Université Hassiba Benbouali de Chlef et **M. BENNACER Hamza**, Maître de conférences de Classe A à l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila, pour avoir accepté d'examiner ce travail et de me faire l'honneur de participer au jury. Veuillez trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Je tiens à remercier le **Dr. Mr Fethallah Dahmane** (enseignant à centre universitaire de tissemsilt) qui m'a aussi suivi tout au long de mon travail.*

*Je tien à remercier tout particulièrement le **Dr. Mr Khaled Mokhtari** (enseignant à centre universitaire de tissemsilt) qui m'a aussi suivi tout au long de mon travail.*

Je tiens à remercier mes collègues du TISSEMSILT et mes amis, chacun par son nom qui sont toujours soutenu mes effort.

Je tiens à remercier très sincèrement tous les membres de laboratoire (Laboratoire des Matériaux Magnétiques), et tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Merci ...

Kadjaoud Mohamed

ملخص:

في هذه المذكرة قمنا بدراسة سبائك هيسلر استنادًا إلى Rh-Cr باستخدام حساب *ab-initio* ، كجزء من نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ، لدراسة الخصائص الهيكلية ، الإلكترونية والمغناطيسية للمركبات ($Rh_2CrGe_{1-x}Al_x$) من خلال طريقة الموجة المستوية الخطي المعزز (FP-LAPW) التي تم تنفيذها في برنامج المحاكات Wien2k ، تم إجراء الحسابات باستخدام التقريب (GGA) ، كان الهدف الأولي هو العثور على الهيكل والمرحلة الأكثر استقرارًا لكل مركب ، عن طريق حساب الطاقة الإجمالية كدالة للحجم.

الكلمات المفتاحية: DFT ، Spintronics ، Heusler ، Wien2k ، GGA .

Résumé:

Nous avons étudié les Alliage Heusler à base du Rh-Cr en utilisant le calcul *ab-initio*, dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés ($Rh_2CrGe_{1-x}Al_x$) à travers la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code de calcul Wien2k. Les calculs ont été réalisés en utilisant l'approximation (GGA). Le but initial était de trouver la structure et la phase la plus stable pour chaque composé, moyennant le calcul de l'énergie totale en fonction du volume. Les résultats trouvés montrent que les composées $Rh_2CrGe_{1-x}Al_x$ préfèrent la structure full-Heusler (Cu_2MnAl) ferromagnétique.

Mots-clés : DFT, Spintronique, Heusler, Wien2k, GGA

Abstract:

First-principle calculations were performed within the framework of the density functional theory (DFT) using FP-LAPW method as implemented in WIEN2k code to determine the structural stability, electronic and magnetic properties of $Rh_2CrGe_{1-x}Al_x$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1). The results showed that for Rh_2CrGe , the Cu_2MnAl -type structure is energetically more stable than Hg_2CuTi -type structure at the equilibrium volume. The calculated densities of states for Rh_2CrAl and Rh_2CrGe show half-metallic and nearly half-metallic behavior, respectively. $Rh_2CrGe_{1-x}Al_x$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) these alloys show a half-metallic character, and these compounds are predicted to be good candidates for spintronic applications.

Keywords: Heusler alloys, structural properties, electrical properties, magnetic properties

Sommaire

Table des matières

Sommaire	I
La liste des figures	IV
La liste des tableaux	VI
Introduction générale	1

CHAPITRE I : LES ALLIAGES D'HEUSLER : MATÉRIAUX MAGNÉTIQUES PROMETTEURS POUR L'ÉLECTRONIQUE DE SPIN

I-1 Introduction	8
I-2 .Les matériaux magnétiques	9
I-2.1 .Les différentes formes de magnétisme	9
I-2.1.1 .Diamagnétisme	9
I-2.1.2 .Paramagnétisme	10
I-2.1.3 .Ferromagnétisme	10
I-2.1.4 .Antiferromagnétisme	11
I-2.1.5 .Ferrimagnétisme.....	11
I-2.2 .Les interactions magnétiques	12
I-2.2.1 .Echange direct	12
I-2.2.2 .Super-échange	13
I-2.2.3 .Echange dans les métaux 3d.....	14
I-2.2.4 .Double échange	14
I- 2.2.5 .Interaction dipolaire	16
I-2.2.6 .Interaction spin-orbite	16
I- 3 .Structure cristalline des alliages d'Heusler et applications	17
I- 3.1 .La Découverte	17

I-3.2. Structure cristalline	18
I-3.2.1. Demi-métallicité des alliages Heusler	18
I-3.2.2. Alliages semi-Heusler	20
I-3.2.3. Alliages Heusler	23
I- 3.2.4. Les alliages d'Heusler quaternaires.....	25
I- 4. Propriétés électroniques et magnétiques des alliages full-Heusler du comportement de type Slater-Pauling généralisé	26
I- 4.1. Utilisation d'alliages full-Heusler en tant qu'électrodes de transistors de spin ...	31
REFERENCES Bibliographie	33

CHAPITRE II : THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ DFT

II-1- Introduction	38
II- 2. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	39
II- 2.1. L'équation de Schrödinger	39
II- 2.2. L'approximation de Born-Oppenheimer	40
II- 2.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	41
II- 2.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	41
II- 2.3.2. Les équations de Kohn et Sham.....	42
II- 2.3.3. La fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	44
II- a) L'approximation de la densité locale (LDA)	44
II- 1) Approximation de Ceperley et Alder	45
II- 2) Approximation de Hedin et Lundqvist	46
II- b) L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	47
II- 2.3.4. Résolution des équations de Kohn et Sham.....	47
II- 3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	52
II- 3.1. Introduction.....	52
II- 3.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	52

II- 4. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	56
II- 4.1. Principe de la méthode LAPW	56
II- 4.2. Les rôles des énergies de linéarisation El	57
II- 5. Construction des fonctions radiales	58
II- 5.2. Les fonctions radiales relativistes	58
II- 6. Résolution de l'équation de Poisson.....	66
II- 7. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)	68
II- 7.1. Les fenêtres d'énergie multiple	68
II- 7.2. Développement en orbital local	69
II- 8. Traitement des effets de spin-orbite	70
II- 9. Le code Fleur	70
II- 10. Le code WIEN2k	71
REFERENCES Bibliographie	75

CHAPITRE III : PROPRIÉTÉS PHYSIQUE DE HEUSLER

Résultats et discussions

Résultats et discussions	78
III-1. Introduction	79
III-2. Détails et techniques	79
III-2.1. Les alliages Heusler	79
III-2.2. Détails de calcul	81
III-2.3. Test de convergence	82
III- 3. Propriétés structurales	84
III- 4. Propriétés mécaniques.....	87
III-4.1. Coefficients élastiques	87
III-4.2. Critère de stabilité:	91

III-5. Les propriétés électroniques	93
III-5.1. La structure de bande	94
III-5.2. Densité d'état	98
III-6. Propriétés magnétiques	100
III-7. Etude des alliages $Rh_2CrGe_{1-x}Al_x$	101
III-7.1. Propriétés structurales	101
III-7.2. Propriétés élastiques et mécaniques	103
III-7. 3. Propriétés électroniques	103
III-7.3.1. Structure de bande	104
III- 7.3.2. Densité d'état	107
III-7.4. Propriétés magnétiques :	108
REFERENCES Bibliographie	109
Conclusion Générale	114

La liste des Figures

I- 1: types du magnétisme.....	9
I-2: La courbe de Bethe-Slater présente J_{ij} en fonction de $r/2r_a$, r est la distance interatomique et r_a est le rayon atomique.....	11
I-3: Ordre magnétique en fonction du type d'orbitale des cations avoisinants. L'angle entre deux cations est fixé à 180°	15
I-4: Calculée la densité des états de spin (DOS) pour Co_2MnSi et Co_2MnGe . Le band gap au niveau Fermi pour la bande de spins minoritaires et spins majoritaires	19
I-5 : Structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) demi-métallique	20
I.6 : (a) la structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d).....	22
I.7 : (a) structure de type CsCl, (b) une structure Heusler décalée de $(1/4, 1/4, 1/4)$ par rapport à la cellule standard pour rendre la superstructure de CsCl visible.....	24
I.8 : Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn_2 dépendant de la position de l'élément Y.....	25
I.9: Structure Heusler inverse CuHg_2Ti (a), structure quaternaire LiMgPdSn (b).	25
I-10: Structure Heusler quaternaire (LiMgPdSn). Les positions des atomes X, X', Y et Z sont en coordonnées Wyckoff.....	26
I-11: Hybridation entre orbitales d des atomes de Co (à gauche), et entre orbitales d des atomes de Co et orbitales d des atomes de Y (à droite)	27
I-12: Illustration du comportement de type Slater-Pauling pour les alliages full Heusler: moment magnétique de spin par formule unité calculé ab-initio en fonction du nombre d'électrons de valence.....	46

II-1 : Schéma de cycle auto-cohérent (SCF) pour la résolution des équations de Kohn-Sham.	50
II-2 : Régions de calculs des approximations de la MTA et de l'ASA, rayon de la sphère muffin-tin : rayon de la sphère atomique de Wigne.-Seitz	53
II-3 : les fenêtres d'énergie multiple	69
II-4 : Schéma du code WIEN2k.	81
III.1 Structures des alliages Heusler. (a) structure Semi Heusler C1b, (b) structure full Heusler L21 et structure Inverse Heusler XA	81
III-2 – Test de convergence de calcul de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux sélectionnés dans la première zone irréductible de Brillouin.....	84
III-3 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les matériaux Rh ₂ CrGe, Rh ₂ CrAl.	86
III-4 : Relation entre la position des bandes d'énergies et le niveau de Fermi donnant un métal, semi-conducteur ou un isolant	94
III-5 : Première zone de Brillouin d'un réseau cfc. Les points de haute symétrie sont indiqués.	95
III. 7 : Densité d'états totale et partielle des composés Rh ₂ CrGe et Rh ₂ CrAl.....	99
III-8 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les matériaux Rh ₂ CrGe _{1-x} Al _x (x= 0.25, 0.5 et 0.75).	102
III.9 : Structure de band pour Rh ₂ CrGe _{0.25} Al _{0.75}	105
III.10 : Structure de band pour Rh ₂ CrGe _{0.5} Al _{0.5}	105
III.11 : Structure de band pour Rh ₂ CrGe _{0.75} Al _{0.25}	106
III.12 : Densité d'états totale et partielle des composés Rh ₂ CrGe _{1-x} Al _x	107

La liste des Tableaux

I.1: Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b.....	21
III-1: Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.....	80
III.2 : Distance entre proche voisin (NN), Nombre de points k, les rayons muffin-tin(RMT).....	83
III.3 : paramètre de maille $a(\text{Å})$, module d'incompressibilité B (GPa), et sa dérivée B' des alliages Heusler Rh ₂ CrGe et Rh ₂ CrAl, comparés aux valeurs d'autres travaux théoriques.	87
III.4 : Valeurs calculées des constantes élastiques pour Rh ₂ CrGe et Rh ₂ CrAl.....	90
III-5 le module de Young (E en GPa), le module de cisaillement (G en GPa) et le coefficient de poisson (ν) pour Rh ₂ CrGe et Rh ₂ CrAl.....	93
III.6: Calcul des énergies de gap de Rh ₂ CrGe et Rh ₂ CrAl	96
III.7: Moment magnétique total et partiel des matériaux Rh ₂ CrGe et Rh ₂ CrAl.	100
III-8: paramètre de maille $a(\text{Å})$, module d'incompressibilité B (GPa), et sa dérivée B' des composés Rh ₂ CrGe _{1-x} Al _x ($x=0.25, 0.5$ and 0.75).	103
III.9 : Les constantes élastiques C _{ij} (GPa), les modules de cisaillement G(GPa) et de Young E, le quotient de Poisson γ et l'anisotropie A calculés pour les composés Rh ₂ CrGe _{1-x} Gex.	103
III.10 : Calcul des énergies de gap de RhCrGe _{1-x} Al _x	106
III.11: Contribution de chaque atome et la zone interstitielle dans le moment magnétique total pour chaque concentration..	108

Introduction
générale

Pendant les trois dernières décennies, l'électronique a connu un développement drastique, mais peu d'attention a été dédiée à l'incorporation de matériaux magnétiques dans les dispositifs électroniques intégrés. Toutefois, un nouveau champ en électronique, la spintronique (1), a largement attiré l'attention récemment. Le fondement étant la vérité de base qu'un électron a un spin en plus de sa charge. Dans le contexte de l'électronique de spin, les spins des électrons et pas uniquement leur charge électrique, sont contrôlés dans l'opération de transfert d'information dans les circuits. Les matériaux magnétiques et les semi-conducteurs se sont développés séparément pendant longtemps avec les matériaux magnétiques (2) principalement utilisés pour le stockage de données comme dans les disques durs et les dispositifs à base de semi-conducteurs pour le traitement de ces données comme dans les processeurs. C'est un défi de taille que d'intégrer les deux classes de matériaux pour le développement de dispositifs spintroniques. Les dispositifs de spintronique combinent les avantages des matériaux magnétiques et des semi-conducteurs pour être multilatéraux, rapides, et non volatiles. Ce fût la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) au début des années 80 (3) qui a initié les recherches en spintronique et qui a donné lieu à la première génération des dispositifs spintroniques dans la forme de valves de spin basées sur des structures de multicouches magnétiques ; ces valves sont utilisées dans les têtes de lecture de la majorité des supports rigides de stockage d'information (disques durs). La seconde génération des dispositifs spintroniques (1) intégrant des matériaux magnétiques et des semi-conducteurs permettra encore plus de flexibilité (spin-transistors, spin-logique..). Cette seconde génération ne sera pas une simple amélioration des capacités des dispositifs actuellement disponibles, mais apportera de nouvelles fonctionnalités qui permettront aux ordinateurs du futures d'être plus rapides tout en consommant moins, et aura donc le potentiel de révolutionner l'industrie de la technologie de l'information de manière similaire à ce qu'a provoqué l'introduction du transistor il y a plusieurs décennies. Il existe actuellement plusieurs voies exploitées : (i) les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) (ex. le $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ et le ZnO avec différents éléments de dopage), (ii) les alliages Heusler (ex. NiMnSb et Co_2MnGa) (4), (iii) les oxydes semi-métalliques magnétiques (ex. CrO_2 et

Fe_3O_4) et (iv) les points quantiques. Les semi-métaux ferromagnétiques (5) (HMFs) ont attiré l'attention pour leurs applications potentielles en spintronique. Ils ont un gap énergétique dans une direction de spin au niveau de Fermi et un caractère métallique pour l'autre direction de spin. Ceci résulte de la polarisation de spin des électrons de conduction. Ils présentent de ce fait de bons candidats pour être utilisés comme des injecteurs de spin pour les MRAM (Magnetic Random Access Memories) et d'autres dispositifs spintroniques. Dans notre travail, nous nous intéressons aux alliages Heusler. Différentes références théoriques et expérimentales proposent des résultats visiblement très distincts. Tous sont d'accord sur le fait que sa polarisation de près de 100% , ce qui fait que ces alliages font n candidat idéal pour les jonctions tunnel, alors que le moment magnétique important et la température de Curie élevée du sont plus intéressants . Ainsi, dans ce travail, nous nous sommes proposé d'examiner l'effet de l'addition des éléments dans l'alliage Heusler en utilisant le calcul ab-initio. Nous avons en premier lieu fait usage de la méthode des ondes planes linéairement augmentées à potentiel totale (FP-LAPW) de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour étudier la structure électronique des alliages Heusler. Toutefois, la simulation de leur composé s'est avérée plus abordable en utilisant une technique moins coûteuse en temps de calcul, à savoir la technique du pseudo potentiel ab-initio. Nous avons fait appelle à la techniques des relaxations structurales et estimé l'effet sur les propriétés calculées.

Dans ce travail, nous nous intéressons les composés Heusler : Rh_2CrGe et Rh_2CrAl , et leurs alliages $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Al}_x$. Différentes références théoriques et expérimentales proposent des résultats visiblement très distincts. Tous sont d'accord sur le fait que sa polarisation de 100% fait du Rh_2CrZ un candidat idéal pour les jonctions tunnel, alors que le moment magnétique important. Nous avons en premier lieu fait usage de la méthode des ondes planes linéairement augmentées à potentiel totale (FP-LAPW) de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour étudier la structure électronique des alliages Heusler Rh_2CrGe et Rh_2CrAl . Toutefois, la simulation de leurs composés, $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Al}_x$ s'est avérée plus abordable en utilisant la technique de la super cellule pour simuler des concentrations entre 0 et 1 avec un pas de 1/4.

Cette recherche s'articule autour de trois chapitres.

- **Le premier chapitre**, débute par la présentation des propriétés générales des systèmes étudiés à savoir les demi-Heuslers suivi par une synthèse de travaux remarquables effectués jusqu'à présent sur cette classe de matériaux.

- **Le deuxième chapitre**, détail du formalisme de calcul des propriétés structurales et électroniques basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que les résultats de l'optimisation, de la structure de bande et de la densité d'état sont donnés.

- **Le troisième chapitre** nous effectuons une étude des propriétés structurales (paramètre de réseau, module de compressibilité et sa dérivée première) des composés Rh_2CrGe et Rh_2CrAl ainsi que ses alliages $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Al}_x$ pour des concentrations de 0.25, 0.5, 0.75. Nous étudions les propriétés électroniques (Structure de bande et densité d'états) des alliages. Nous étudions aussi les propriétés magnétiques des alliages.

Cela nous permet de déduire l'état magnétique le plus stable à l'équilibre.

Finalement notre travail est achevé par une conclusion générale.

Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées :

ZB: Zone de Brillouin (Brillouin zone)

DFT: Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory)

LDA: Approximation de la densité locale (Local density approximation)

GGA: Approximation du gradient généralisée (Generalized gradient approximation)

PP: Pseudo-potentiel (Pseudo-potential)

PAW: Pseudo-potentiel et onde augmentée (Projector augmented wave)

E_f Niveau de Fermi (Fermi level)

VASP: Vienna ab initio Simulation Package

DOS: Densité d'états (Density of States)

PW91: Perdew-Wang 91

W_{ad} : Travail d'adhésion (Work of adhesion)

B: Module de compressibilité (Bulk modulus)

NM: Non-magnétique (Non-magnetic)

FM: Ferrimagnétique (Ferrimagnetic)

Bibliographie

1. I.Galanakis, P.Mavropoulos, P.H.Dederichs, J.Phys. D.Appl. Phys. 39: 765 (2006).
2. G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange". Physical Review B, 39(7): 4828–4830, March 1989.
3. R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. "New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets". Physical Review Letters, 50(25): 2024–2027, June 1983.
4. A. Kellow, N.E. Fenineche, T. Grosdidier, H. Aourag, C. Coddet, J. Appl. Phys. 94(2003) 3292.
5. F.Heusler, W.Starck, E.Haupt, Verh DPG 5: 220 (1903).

Chapitre I

*Généralités sur les
Alliages d'Heusler :
matériaux magnétiques
prometteurs pour
l'électronique de spin*

1. Introduction:

L'ingénieur allemande Friedrich Heusler en a découvert la famille des alliages d'Heusler remonte à 1903 (1), s'aperçoit alors que le composé Cu_2MnAl qu'il étudie présente un caractère ferromagnétique, alors qu'aucun des atomes le constituant n'est ferromagnétique. C'est en 1934 qu'une étude par rayons X, menée par Bradley et Rodger, montre que la phase ferromagnétique de ce type d'alliages cristallise dans une structure ordonnée à température ambiante (2). Cette famille de composés revient au premier plan en 1983, avec la prédiction théorique de la propriété de semi-métallicité pour le semi-Heusler NiMnSb (3). Les propriétés électroniques et caractérisées par la présence d'une bande interdite autour du niveau de Fermi dans le diagramme de bandes pour une des deux directions de spins, est intensément recherchée dans la communauté de l'électronique de spin, car elle pourrait maximiser l'efficacité de nombreux dispositifs de la spintronique. Depuis lors, une intense activité de recherche existe autour de ces matériaux. En a plus de 1000 composés identifiés de cette vaste famille exhibe un grand nombre de comportements magnétiques diérents. Nous allons, dans ce chapitre, nous attacher à introduire ces alliages. Nous recenserons les résultats précédemment obtenus dans la littérature et expliquerons en quoi ces composés sont potentiellement de parfaits matériaux pour la réalisation de dispositifs hyperfréquences ou spintroniques.

Les alliages d'Heusler ternaires sont classés en deux principales catégories : les alliages full-Heusler et les alliages half-Heulser. Même si, initialement, Les alliages full-Heusler aujourd'hui de plus en plus étudiés pour des applications thermoélectriques ou solaires (4; 5), ces derniers sont illustrés pour leur intérêt potentiel pour l'électronique de spin, Ces dispositifs n'étant pas au centre de cette thèse, les alliages half-Heusler ne seront donc décrits que succinctement dans la section 1.2. Une description plus détaillée sera présente dans le manuscrit dans les rares cas où nous étudierons un alliage half-Heusler non magnétique, comme dans la partie III. Certains alliages full-Heusler exhibent, en plus d'une semi-métallicité théorique (6), un très faible coefficient d'amortissement de Gilbert théorique (7) ($\alpha < 10^{-3}$), une grande température de Curie (> 900 K), ainsi qu'un faible désaccord paramétrique avec les substrats habituellement utilisés dans la communauté de la spintronique (MgO , AlOx , Cr , Ag , ...) (8). Toutes ces propriétés font que cette famille de composés est encore actuellement intensivement étudiée, en vue d'applications en électronique de spin. Les

alliages full-Heusler magnétiques seront le sujet principal de cette thèse. Le fonctionnement des dispositifs technologiques pour l'électronique de spin cités dans ce chapitre sera rappelé dans la section 1.1.5.

2. Les matériaux magnétiques:

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.

2.1. Les différentes formes de magnétisme:

Le magnétisme représente un ensemble de phénomènes physiques dans lesquels les objets exercent des forces attractives ou répulsives sur d'autres matériaux de 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.

Tous les matériaux sont influencés, de manière plus ou moins complexe, par la présence d'un moment magnétique d'un matériau dépend de sa température (et d'autres variables telles que la pression et le champ magnétique extérieur) de sorte qu'un matériau peut présenter différentes formes de magnétisme selon sa température.

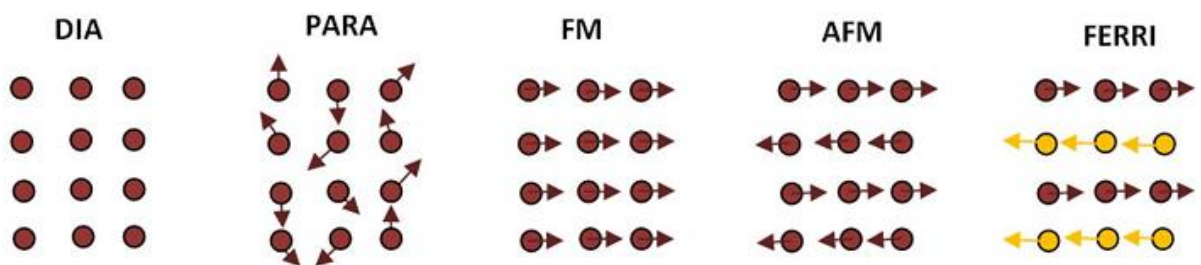


Figure I-1: types du magnetism

2.1.1. 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.

2.1.2. Paramagnétisme:

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

2.1.3. 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.1) 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.

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 (9). A l'instar des paramagnétiques, l'agitation thermique joue un rôle important dans les matériaux ferromagnétiques. Au-delà d'une température critique, appelée *température de Curie*, l'interaction d'échange n'est pas suffisante pour maintenir alignés les moments magnétiques entre eux, et le matériau se comporte alors comme un paramagnétique. Le nickel, le cobalt et le fer, et certains de ses alliages comme le NiFe ou le CoFe, sont les matériaux ferromagnétiques les plus couramment utilisés.

2.1.4. Antiferromagnétisme:

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

2.1.5. Ferrimagnétisme:

Les matériaux ferrimagnétiques sont également composés de deux sous-réseaux, mais à la différence des ferromagnétiques, le moment total de chaque sous-réseau est différent. Au-dessus d'une température critique (température de Curie), l'ordre magnétique est perdu et le matériau se comporte comme un paramagnétique. Les ferrites comme la magnétite (Fe_3O_4), les grenats magnétiques comme le YIG (grenat d'Yttrium et de Fer) et les hexaferrites comme le $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ sont des exemples de matériaux ferrimagnétiques.

Dans les deux premiers types, les matériaux ne présentent pas d'interaction magnétique collective ou un ordre magnétique alors que dans les trois derniers types cités plus haut ils présentent un ordre magnétique au-dessous d'une température critique (température de transition de phase).

2.2. Les interactions magnétiques:

On vient de voir que le matériau ferromagnétique possède un moment magnétique non nul et une aimantation spontanée même en l'absence du champ magnétique. Dans un matériau antiferromagnétique, il existe un motif ordonné entre les moments magnétiques même si le moment total est nul. En fait, l'orientation globale des moments dans un solide due à une interaction entre eux. Cette interaction est responsable de l'alignement des spins parallèlement (*matériau ferromagnétique*) ou antiparallèlement (*matériau antiferromagnétique*). Cette interaction est appelée interaction d'échange qui est un phénomène purement quantique découvert par Heisenberg. Dans la suite de cette section, nous allons présenter les mécanismes essentiels les plus utilisés pour décrire les interactions d'échange magnétiques.

2.2.1. Echange direct:

L'interaction d'échange direct est une interaction de courte distance, où son origine physique vient de principe de Pauli et de l'interaction coulombienne à courte portée (*premiers voisins atomiques*) entre les moments magnétiques individuels. Pour un atome i dans un solide, l'interaction due à ses plus proches voisins est définie par l'Hamiltonien de Heisenberg:

$$H = -2 \sum_j J_{ij} S_i S_j \quad (I-1)$$

Le terme J_{ij} s'appelle intégrale d'échange reliée au recouvrement des orbitales et décrit le couplage entre les deux spins qui sont représentés par les opérateurs S_i et S_j . Cette intégrale dépend beaucoup de la distance interatomique entre les atomes. On voit que si J_{ij} est positive le terme d'énergie sera minimum lorsque tous les moments magnétiques de spin s'alignent parallèlement (*matériaux ferromagnétiques*). Par contre, si J_{ij} est négative, les moments de spin s'alignent de façon antiparallèle (*matériaux antiferromagnétiques*). L'évolution de l'intégrale d'échange en fonction du rapport $r/2r_a$, où r est la distance interatomique et r_a le rayon atomique peut être observée sur la courbe de Bethe-Slater figure (I-2).

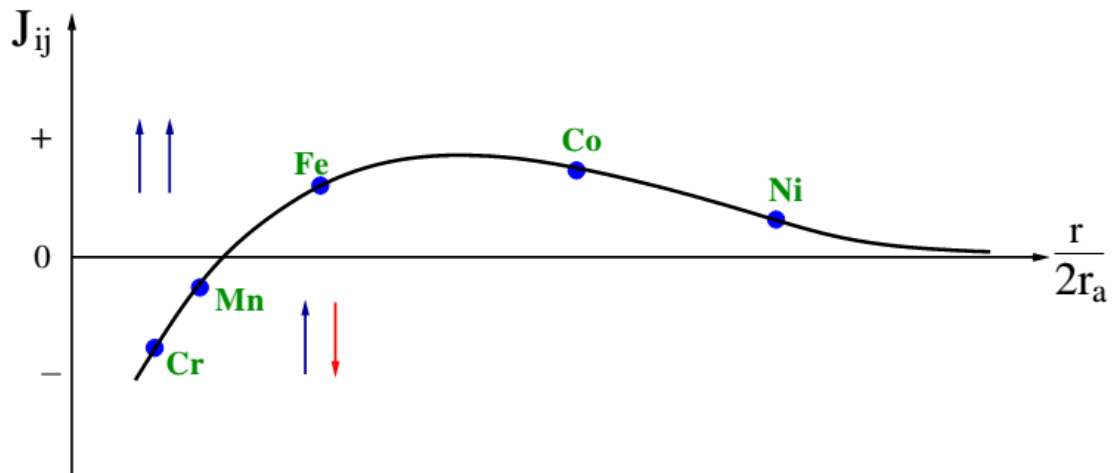


Figure I-2: La courbe de Bethe-Slater présente J_{ij} en fonction de $r/2r_a$, r est la distance interatomique et r_a est le rayon atomique.

2.2.2. Super-échange:

L'interaction de super-échange a été mise en évidence pour décrire l'antiferromagnétisme dans les cristaux de LaMnO_3 (10; 11). C'est un processus indirect où deux ions magnétiques sont séparés par un ion non magnétique. Ces deux ions magnétiques peuvent avoir une interaction médiate par leur voisin commun non magnétique, c'est-à-dire, les moments magnétiques des ions sont corrélés par une interaction d'échange entre eux et la bande de valence p . Cette interaction s'appelle super-échange.

L'interaction de super-échange a été formalisée par Goodenough *et al.* (11) dans les matériaux isolants d'après la configuration des orbitales d des ions magnétiques et l'angle de la liaison (*ion magnétique-oxygène*), ce qui a donné lieu aux règles de Goodenough Kanamori. En fait, un ion des métaux de transitions qui se trouve dans un champ cristallin de symétrie quadratique va subir une levée de dégénérescence des niveaux électroniques $3d$ en deux groupes séparés par l'énergie du champ cristallin. La figure (I-3), est une illustration des différentes configurations cation-anion-cation à 180° . Dans le premier cas où les deux cations ont une orbitale e_g à moitié pleine pointant dans la direction de l'anion. Dans ce cas le couplage est direct et donne l'antiferromagnétisme fort par les règles de Hund. Le cas où les deux orbitales e_g sont vides donne également l'antiferromagnétisme, mais faible parce que les électrons du cation ont une probabilité identique et non nulle de se trouver sur

l'orbitale vide e_g . Par contre, dans le troisième cas, un des cations a une orbitale e_g à moitié pleine et l'autre vide. Dans ce cas, l'électron en question peut virtuellement passer d'un cation à l'autre à condition que les deux cations aient leurs spins parallèles. Ce passage virtuel donne naissance à l'interaction ferromagnétique faible.

Dans les trois cas précédents, le champ cristallin est de symétrie octaédrique. Tandis que certain ions voient un champ cristallin tétraédrique c'est-à-dire les positions en énergie des orbitales e_g et t_{2g} sont inversées comme dans le cas des ions cobalt, qui substituent ceux de zinc, dans le ZnO dopé au Co. Pour une symétrie tétraédrique, le raisonnement sur l'ordre magnétique est toujours comme les cas précédents parce que la nature de couplage dépend de l'angle entre cations magnétiques et leurs concentrations. Donc, il est possible qu'il existe des cas où la concentration d'ions Co ainsi que l'angle entre eux donne une interaction ferromagnétique.

2.2.3. Echange dans les métaux 3d:

Dans les métaux de transition comme (*Co, Fe, Ni*), les moments magnétiques proviennent d'une différence d'occupation des bandes de spin majoritaires et spin minoritaires. L'interaction entre ces moments se produit grâce au recouvrement entre les fonctions d'onde $3d$ des sites voisins.

2.2.4. Double échange:

Le modèle de double échange a été introduit par Zener (12; 13) en 1951 pour expliquer le ferromagnétisme dans les manganites (*pérovskites*) comme $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$. Ce modèle fait intervenir les ions d'oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations manganèse d'états de charges différents qui sont séparés par une distance trop grande et pour lesquels l'échange direct (*cation cation*) est nul.

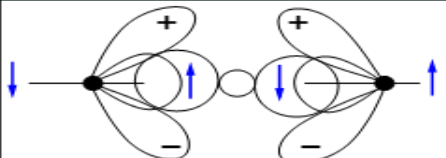
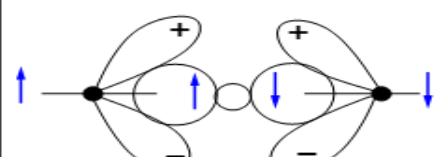
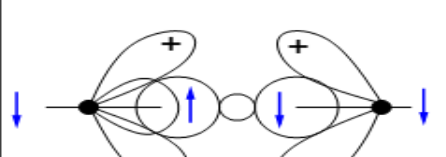
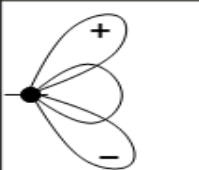
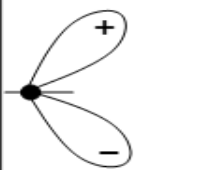
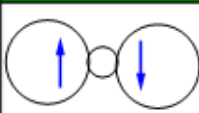
Cas	Configuration orbitale	Couplage par super-échange
1		Couplage antiferromagnétique fort
2		Couplage antiferromagnétique faible
3		Couplage ferromagnétique faible
Cation	Description	
	Orbitales t_{2g} remplies et une orbitale e_g à demi-remplie pointant dans la direction de l'anion	
	Orbitale t_{2g} remplie et une orbitale e_g vide pointant dans la direction de l'anion	
Anion	Description	
	Orbitale $P\sigma$	

Figure I-3: Ordre magnétique en fonction du type d'orbitale des cations avoisinants.

L'angle entre deux cations est fixé à 180° .

En utilisant les règles de Hund, Zener a considéré que l'état fondamental devrait être caractérisé par l'alignement parallèle des spins des électrons localisés. L'électron devrait donc se déplacer dans cet environnement de spins localisés parallèles conduisant ainsi à des

interactions ferromagnétiques et, en même temps, à une délocalisation des électrons. La configuration du système, avant et après le transfert électronique, peut être décrite par les fonctions d'onde dégénérées.

2.2.5. Interaction dipolaire :

Chaque moment magnétique de la substance subit, de la part des autres moments, une interaction dipolaire magnétique. Celle-ci décroît comme l'inverse de la distance entre moments ; l'interaction dipolaire, beaucoup plus faible que l'interaction d'échange entre moments proches voisins, devient prépondérante à grande distance. Pour éviter la formation de pôles, elle tend à renfermer les lignes de flux magnétique au sein de la matière aimantée et s'oppose à l'établissement d'une aimantation macroscopique résultante uniforme.

L'expression de la densité d'énergie de champ démagnétisant est :

$$F_{dip} = -\frac{1}{2}\mu_0 M H_d \quad (I-2)$$

Où $H_d = -NM$ est le champ démagnétisant de l'échantillon considéré. Comme le terme d'interaction avec le champ extérieur appliqué,

$$F_H = -\mu_0 M H_0 \quad (I-3)$$

F_{dip} exprime que l'énergie d'interaction avec le champ démagnétisant abaisserait l'énergie totale du système si le champ démagnétisant est parallèle à l'aimantation. Comme H_d est antiparallèle à M (ou fait avec M un angle supérieur à 90°), F_{dip} est un terme positif, proportionnel à M^2 , qui élève l'énergie du système.

2.2.6. Interaction spin-orbite :

Il s'agit d'une interaction entre les moments orbitaux et les moments de spins individuels de la forme :

$$-\lambda_{ij} l_i s_j \quad (I-4)$$

Appelée encore couplage Russel-Saunders. Le couplage des termes tels que $i \neq j$ est négligeable pour celui qui $i=j$. L'origine de ce couplage est la suivante : dans le référentiel d'un électron, le mouvement du noyau crée un champ magnétique qui interagit avec le moment magnétique de spin. En raison des couplages entre les orbites et les spins. Ces couplages individuels peuvent se réduire à l'énergie d'interaction suivante :

$$H_{so} = -\lambda LS \quad (I-5)$$

Où λ est négatif dans le cas d'une couche moins qu'à moitié pleine et positif dans le cas contraire, si bien que les moments cinétiques orbitaux et de spin, ont tendance à être respectivement, selon le cas, antiparallèles et parallèles. On peut montrer simplement que le coefficient λ est effectivement négatif dans le cas d'un seul électron, et positif pour des couches plus qu'à moitié pleines (14).

3. Structure cristalline des alliages d'Heusler et applications:

3.1. La Découverte:

Les alliages Heusler sont des composés ternaires de type ferromagnétique. Il a été découvert par Friedrich Heusler en 1903, en étudiant l'alliage Cu_2MnSb . La particularité de cette découverte vient du fait que trois matériaux non magnétiques présentent une aimantation non nulle en les combinant. En 1934, Bradley et Rogers ont montré que la phase ferromagnétique à température ambiante était une structure parfaitement ordonnée de type L_{21} (2). Il s'agit d'une structure cubique primitive formée par les atomes de cuivre, de paramètre de maille 5,95 Ångströms, dont le centre est occupé alternativement par les atomes de manganèse et d'aluminium. 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 (14; 15). 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.

Dans ce chapitre, nous prévoyons de donner une description détaillée de toutes les règles de base connues à propos de alliages Heusler et nous essayons de fournir un aperçu

général de cette classe exceptionnelle des matériaux, les relations qui existent entre leurs propriétés et envisager aussi les diverses applications possibles.

3.2. Structure cristalline:

Les alliages Heusler sont des alliages ternaires composés de deux métaux de transition et un élément *sp*. Il existe deux groupes: les alliages dit semi-Heusler de formule XYZ et ceux dit full-Heusler de formule X₂YZ où, dans les deux cas X et Y sont les métaux de transition et Z est l'élément *sp*. Les alliages Heusler cristallisent dans des structures cubiques du réseau de Bravais cubique à faces centrées.

3.2.1. Demi-métallicité des alliages Heusler:

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par Groot et al (3), en s'intéressant au calcul de la structure de bande d'alliages demi-Heusler : NiMnSb (3). 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 : $N_{\downarrow}(E_F)$). Nous pouvons alors définir la polarisation P en spin, qui mesure l'asymétrie en spin, par l'expression (16):
$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)}$$

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%(voir figure I.4).

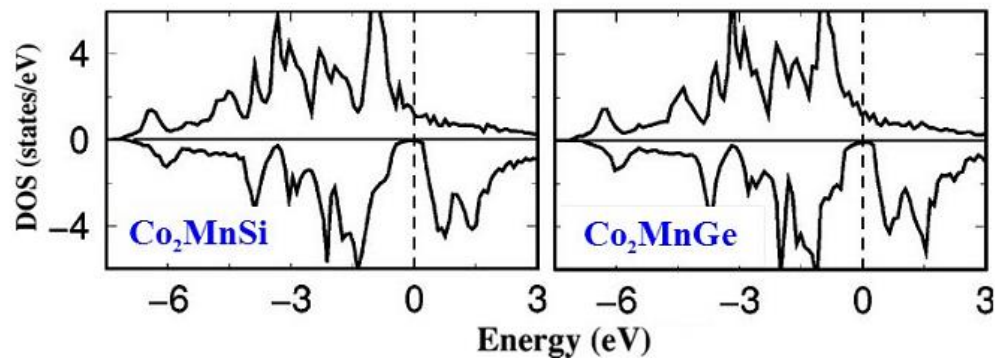


Figure I.4: Calculée la densité des états de spin (DOS) pour Co₂MnSi et Co₂MnGe. Le band gap au niveau Fermi pour la bande de spins minoritaires et spins majoritaires (17).

Depuis l'étude de Groot (3), un grand nombre de composés, tels que les alliages Heusler, CrO₂ (18) ou le graphène (19) sont prédits comme étant des demi-métaux. Grâce aux propriétés de conduction, les matériaux demi-métalliques peuvent potentiellement posséder une polarisation en spin de 100%, envisageant alors de forts effets magnéto-résistifs (magnéto-résistance tunnel et magnéto-résistance géante). La structure électronique joue un rôle important dans la détermination des propriétés magnétiques et de demi-métallicité des alliages Heusler, par conséquent, les calculs de structure de bande prennent une place importante. Après les premières synthèses des alliages Heusler à base de cobalt, dans les années 70, les premières indications de demi-métallicité sont rapportées sur les couches de Co₂MnAl et de Co₂MnSn par Kübler (20) et de Co₂MnSi, Co₂MnGe par Ishida (21). Le composé Co₂FeSi, présente aussi, expérimentalement et théoriquement, un comportement demi-métallique. Les alliages Heusler sont généralement connus sous la forme de composés ternaires mais ils peuvent aussi être sous forme quaternaire comme, par exemple, les alliages Co₂Fe(Al, Si) et Co₂(Fe, Cr). Al.Gercsi et al. ont étudié les alliages à base de cobalt, de forme quaternaire tel que le Co₂FeSi_{1-x}Al_x et ont montré que la largeur de la bande interdite (gap) de spin minoritaire diminue avec l'addition de l'Al.

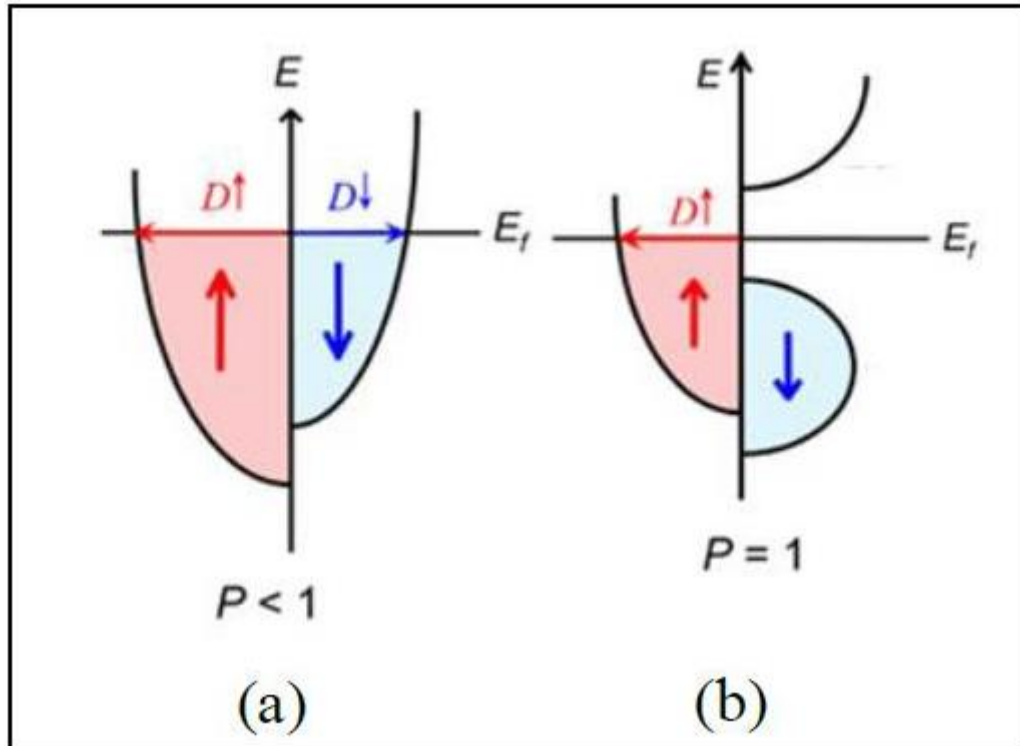


Figure I- 5 : Structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) demi-métallique

3.2.2. Alliages semi-Heusler:

La formule générale des alliages semi-Heusler ont XYZ sont cristallisent dans une structure cubique (groupe spatial numéro 216, F-43m, C_{1b}) qui peut être dérivée le type ZnS de la structure tétraédrique par un remplissage des sites octaédriques du réseau (Figure I.6). Les atomes de ce type de structure semi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc) est occupée par X, Y et Z (22). Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure telle que résumés dans le Tableau (I.1).

Tableau I.1 : Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C_{1b} .

	4a	4b	4c
I	X	Y	Z
II	Z	X	Y
III	Y	Z	X

Généralement, la structure semi-Heusler peut être considérée comme un sous-réseau ZnS (positions de Wyckoff 4a et 4c) dans lequel les sites octaédriques (4b) sont occupés. Cette description met l'accent sur l'interaction de liaison covalente entre deux des éléments contenus et qui joue un rôle majeur dans les propriétés électroniques du matériau. En revanche, il est intéressant de mentionner que les atomes sur les sites 4a et 4b construisent un sous-réseau de type NaCl, à savoir leur interaction a un fort caractère ionique. L'ordre spécifique des atomes dépend beaucoup de la nature chimique des éléments. En règle générale, l'ordre atomique selon deux types I et II (voir le tableau I.1) est fréquemment observé. Dans MgAgAs, les atomes Ag et As forment un sous réseau covalent de type ZnS, tandis que Mg et Ag construisent une maille de type NaCl (23). Même si MgAgAs est le prototype même de tous les composés semi-Heusler, il doit être précisé que ce matériau cristallise en fait avec un ordre atomique différent de la plupart des autres composés semi-Heusler (24).

Dans ce cas, une situation particulière se présente, le prototype attribué lui-même est une exception! MgCuSb est un exemple qui représente l'arrangement atomique dans la plupart des alliages semi-Heusler (23; 25), ici, le Cu et le Sb anionique forment le sous réseau ZnS, et le Mg (électropositif) et Sb (électronégatif) occupent le sous-réseau ionique de type NaCl.

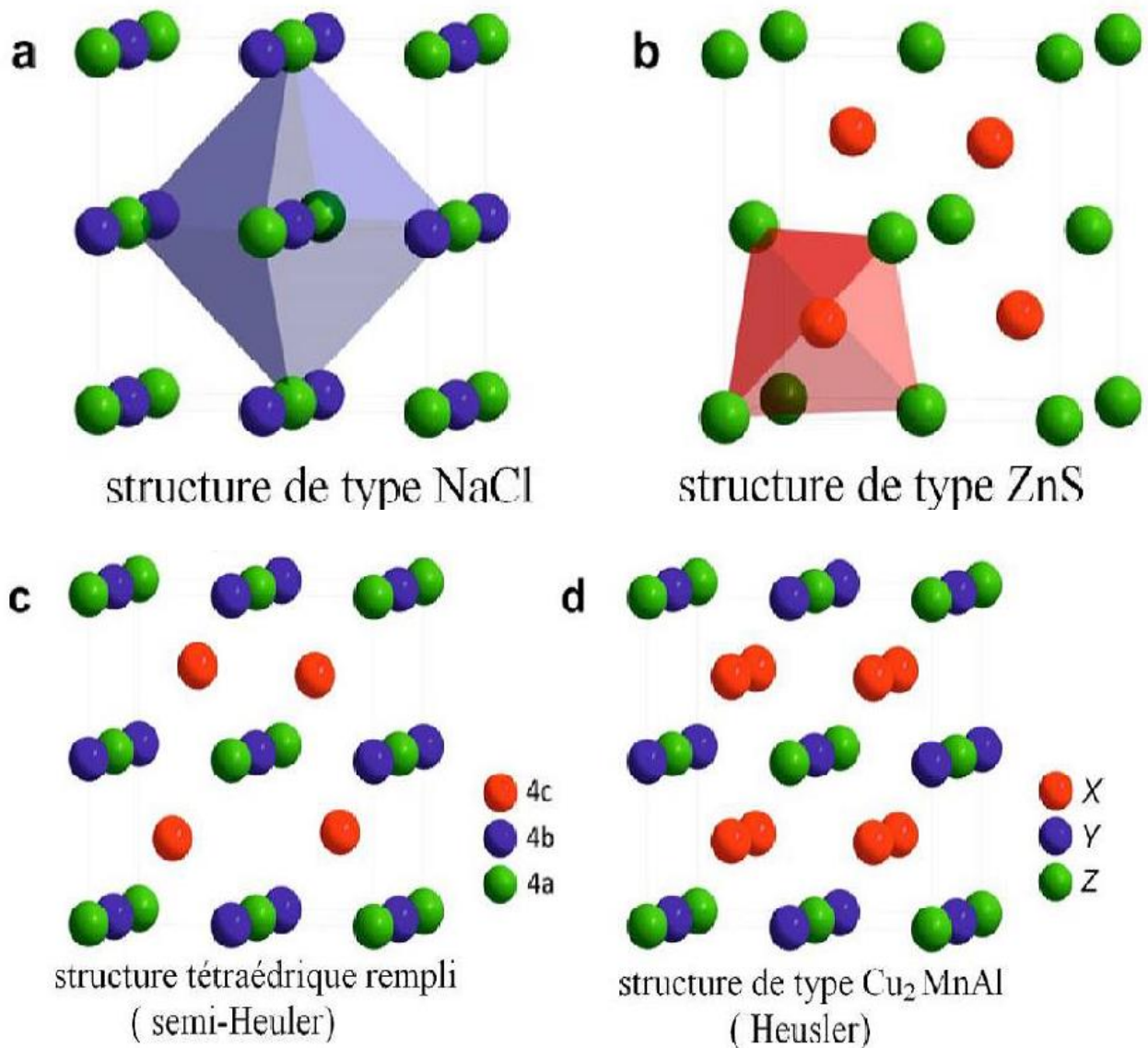


Figure I.6 : (a) la structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d).

Ainsi, Cu est entouré par quatre atomes Mg et quatre atomes Sb sous la forme d'un cube idéal. Ces deux arrangements atomiques préférés qui sont décrits dépendent d'une part de la différence de taille entre des atomes impliqués, et d'autre part du type des interactions interatomiques. Si la différence de taille des cations est plutôt petite (Mg, Ag), l'anion a huit cations dans cette coordination sphérique et chaque cation est entouré par quatre anions. L'anion (Sb) est entouré par quatre cations (Cu), l'atome Cu est entouré par quatre anions et quatre cations et l'atome Mg par quatre cations. D'autres exemples de ce genre d'ordre sont tous les composés semi-Heusler contenant deux métaux de transition. Dans la littérature, deux

variantes sont identifiées avec le même prototype LiAlSi (24). La plupart des composés semi-Heusler contenant deux métaux de transition, cependant, ils sont désignés par la structure de type MgAgAs (24), qui est en fait inexact. Nous tenons à souligner que la bonne affectation des positions du réseau est essentielle pour comprendre la relation entre les propriétés structurales de ces matériaux et un soin particulier doit être pris lors de la réalisation des études théoriques pour obtenir des résultats corrects.

3.2.3. Alliages Heusler:

Des alliages Heusler ou full-Heusler ont la formule générale X_2YZ qui cristallisent dans le groupe d'espace cubique Fm-3m (groupe d'espace N° 225) avec Cu_2MnAl (L_{21}) comme prototype (14; 26). Les atomes X occupent la position 8c (1/4, 1/4, 1/4), les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2), respectivement. Semblable aux semi-Heusler, cette structure se compose de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, deux sont occupés par l'atome X. Une structure de type rock salt est formée par les éléments les moins et les plus électropositifs (atomes Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments ont les coordonnées octaédriques. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome X. Cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende. Ces relations sont illustrées dans la figure (I-7). Dans la littérature, les composés Heusler sont souvent décrits par une superstructure CsCl. Ceci est raisonnable dans l'hypothèse de désordre sur les sites Z et Y, et si les arêtes des cellules unitaires de l'alliage Heusler sont déplacées de (1/4, 1/4, 1/4) par rapport à la cellule $Fm\bar{3}m$. La combinaison des deux réseaux cfc de site X conduit à un réseau cubique simple. Les atomes Y et Z occupent les centres du réseau cubique simple, ce qui conduit à la superstructure de type CsCl. Ce type de désordre entre les sites Y et Z est souvent observé dans les systèmes Heusler semi-métalliques mais heureusement il n'affecte pas les propriétés de manière significative. La cellule Heusler décalée, ainsi que la structure de CsCl, sont présentées dans la Figure (I.7). Cette description fournit une approche intuitive pour une règle de conception: La combinaison de deux alliages binaires qui cristallisent dans la structure de type CsCl conduit à la formation de composés Heusler (27).

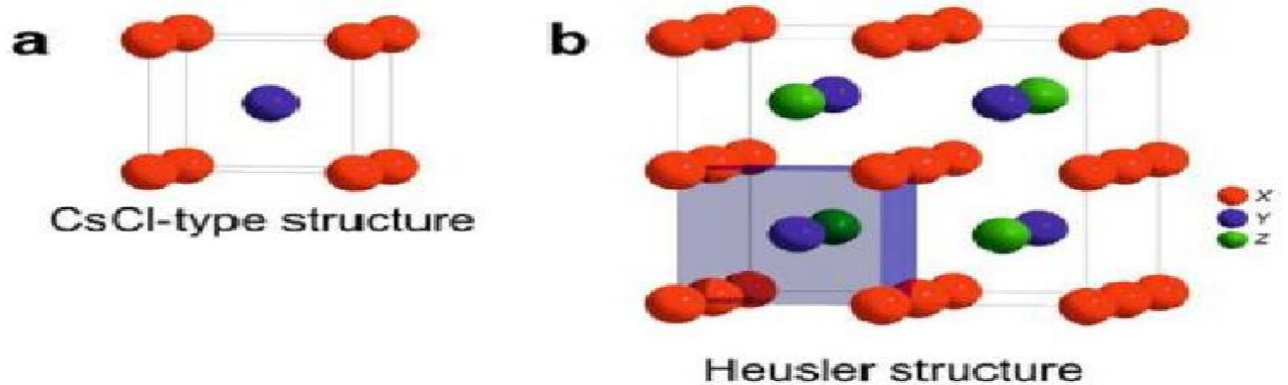


Figure I.7 : (a) structure de type CsCl, (b) une structure Heusler décalée de $(1/4, 1/4, 1/4)$ par rapport à la cellule standard pour rendre la superstructure de CsCl visible.

En plus de la structure décrite ci-dessus, une structure Heusler inverse est observée, si le numéro atomique de Y est plus élevé que celui de X de la même période ($Z(Y) > Z(X)$), mais il peut aussi apparaître dans les composés des métaux de transition de différentes périodes (28). Dans tous les cas, l'élément X est plus électropositif que Y. Par conséquent, X et Z forment une structure rock salt pour réaliser une coordination octaédrique pour X. Les atomes X et les atomes Y restants occupent les sites tétraédriques à symétrie d'ordre 4. La structure est encore décrite par quatre sous-réseaux cfc qui s'interpénètrent, mais les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple. Au lieu de cela, ils sont placés sur les positions 4a $(0, 0, 0)$ et 4d $(3/4, 3/4, 3/4)$, tandis que les atomes Y et Z sont situés à 4b $(1/2, 1/2, 1/2)$ et 4c $(1/4, 1/4, 1/4)$, respectivement.

Il est également possible de distinguer ces alliages Heusler inverses des alliages Heusler normaux par la formule $(XY) X'Z$. Cette structure Heusler inverse est souvent observée pour les matériaux à base de Mn_2 avec $Z(Y) > Z(Mn)$ comme illustré dans la figure (I.8). Un exemple qui a été bien étudié est le Mn_2CoSn ou $(MnCo)MnSn$ (29; 30).

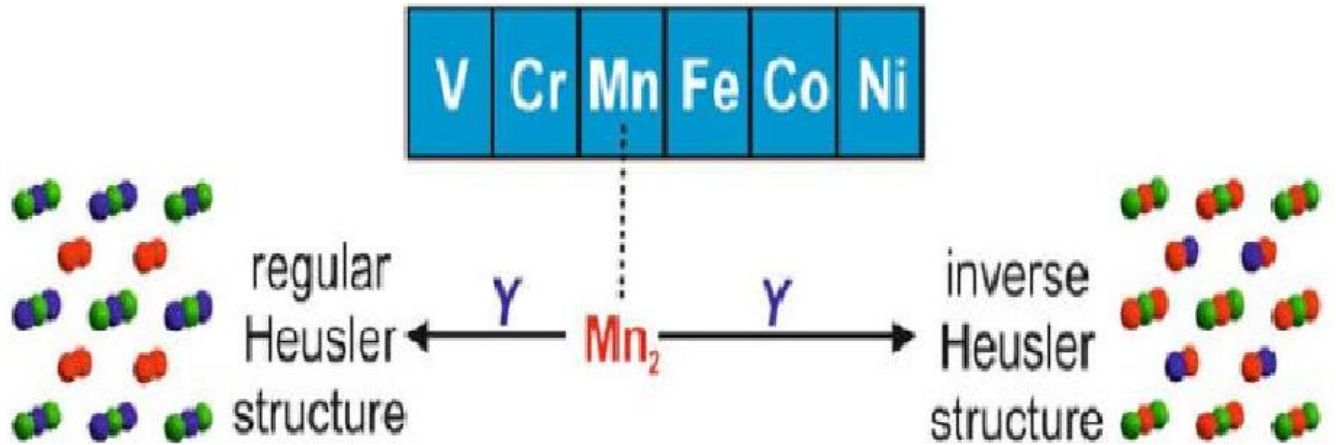


Figure I.8 : Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn_2 dépendant de la position de l'élément Y.

Dans le cas de composés Heusler quaternaires, il y a deux éléments différents X et X'. Ils sont situés dans les positions 4a et 4d, respectivement, Y est placé sur les positions 4b et Z sur les positions 4c. Cette structure présente le prototype $LiMgPdSn$. Une illustration de la structure Heusler inverse et l'alliage Heusler quaternaire est donné dans la figure (I.9).

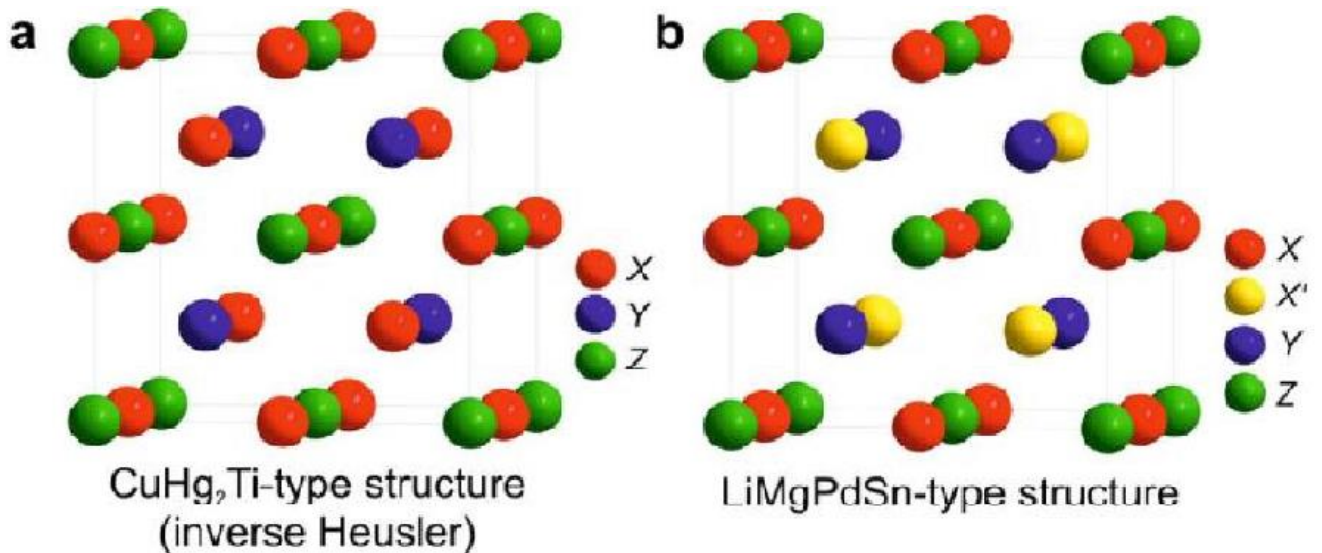


Figure I.9: Structure Heusler inverse $CuHg_2Ti$ (a), structure quaternaire $LiMgPdSn$ (b).

3.2.4. Les alliages d'Heusler quaternaires:

Dans une structure full-Heusler X_2YZ , où chaque site de sous-réseau est occupé par un élément différent c'est-à-dire l'un des éléments X est substitué par un autre élément de métal de transition X' . L'alliage Heusler formé est un quaternaire avec la formule chimique $XX'YZ$. Cette structure présente le prototype $LiMgPdSn$ (Space group no. 216; F43m) (31). Dans cette optique, les deux éléments différents X et X' situent dans les positions $4a$ et $4d$, respectivement, Y est placé sur les positions $4b$ et Z sur les positions $4c$ comme illustrer la figure (I-10).

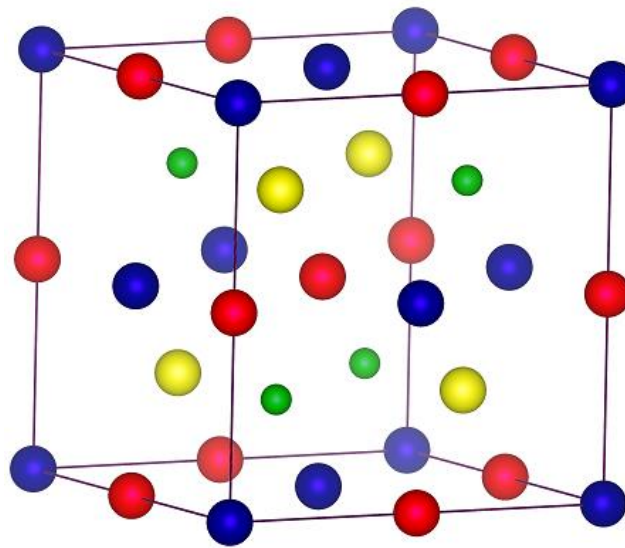


Figure I-10: Structure Heusler quaternaire ($LiMgPdSn$). Les positions des atomes

$X=$ ●, $X'=$ ●, $Y=$ ● et $Z=$ ● sont en coordonnées Wyckoff.

4. Propriétés électroniques et magnétiques des alliages full-Heusler du comportement de type Slater-Pauling généralisé

Plusieurs Heusler de type Co_2YZ sont prédits semi-métalliques ferromagnétiques. Les premières épreuves théoriques de la semi-métallicité du Co_2MnSi ont été rapportées par Ishida *et al.* (31) et ont été confirmées par des études théoriques plus récentes. En particulier Galanakis *et al.* (17; 32). Proposent un modèle décrivant l'origine du gap pour les spins minoritaires. En regardant les bandes au point Γ , l'arrangement énergétique et les symétries peuvent être compris en utilisant la théorie des groupes (17).

Pour bien comprendre, il convient de considérer dans un premier temps le type d'orbitales électroniques des 3 atomes présents, à savoir les états s , p et d . L'atome Z possède une configuration $ns^2 np^2$, les métaux (Co, Mn et Fe) une configuration $3p 3d 4s$. Les états s et p de l'atome Z vont s'hybrider avec les états s et p de Co et Mn (Co et Fe) pour donner 4 niveaux pleins pour chaque spin. Reste le cas des électrons d . Dans un premier temps, on examine uniquement les états de spin minoritaires.

En s'aidant de la figure (I-11), on considère l'hybridation des états $3d$ du Co (t_{2g} et e_g) entre les atomes de Co distingués par leur appartenance à un réseau cfc distinct (une moitié des atomes Co occupe les sites c1 formant un réseau cfc et l'autre moitié un autre réseau cfc en occupant les sites c2 décalés d'un vecteur $(1/2, 0, 0)$). Les états e sont dégénérés deux fois ($d_{x^2-y^2}$ et d_z^2) et les états t sont dégénérés trois fois (d_{xy} , d_{xz} , et d_{yz}). Les états des atomes de Co se mélangent entre eux par symétrie donnant (dans l'ordre croissant d'énergie) des états e_g , t_{2g} , t_{1u} et e_u . Ces états hybridés sont alors mélangés avec les états $3d$ de l'élément Y figure(I-11). Par symétrie, les états Co (e_g) et Y (e_g) s'hybrident, de même pour les états Co (t_{2g}) et Y (t_{2g}). Or Y ne possédant pas d'états de symétrie e_u et t_{1u} , ces états restent alors non liants et ne s'hybrident avec aucun état d de Y. L'atome Z , de par ses bas états énergétiques s et p , ne contribue pas directement à la formation du gap pour les spins minoritaires. Cependant, il contribue au nombre total d'états occupés et vacants.

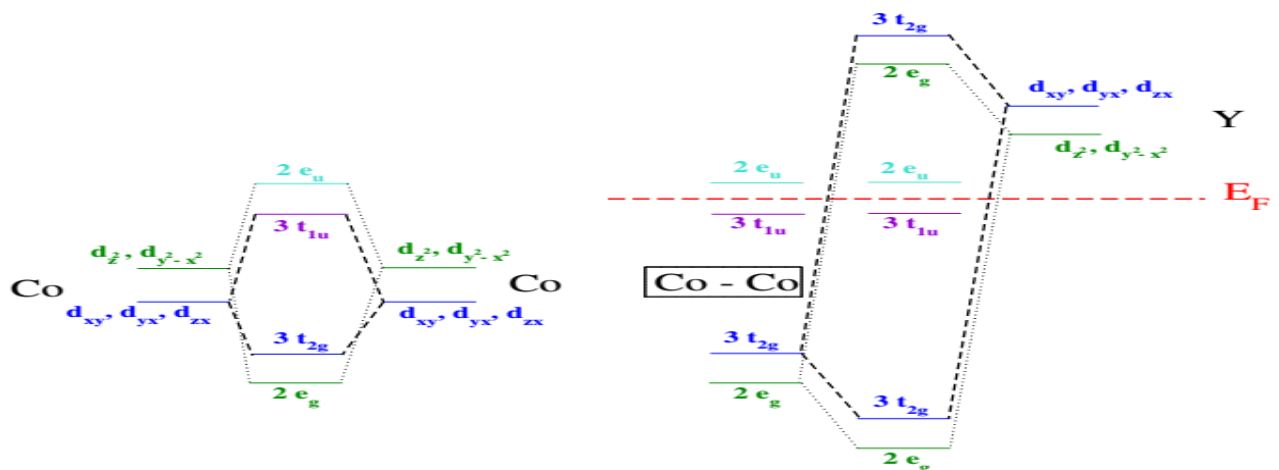


Figure I-11: Hybridation entre orbitales d des atomes de Co (à gauche), et entre orbitales d des atomes de Co et orbitales d des atomes de Y (à droite)

Finalement, les 5 orbitales restantes des Co (t_{1u} et $2e_u$), ne pouvant s'hybrider avec aucune orbitale du Y c'est à dire aucune orbitale du Y ne se transforme par rapport à la

représentation u , vont créer 5 orbitales non liantes et le niveau de Fermi va se situer dans le gap entre les états t_{1u} et e_u . Nous avons donc 8 états d de spin minoritaire occupés ($2e_g$, $3t_{2g}$ et $3t_{1u}$), plus 4 états sp ($1s$ et $3p$), ce qui donne au total 12 états de spin minoritaire occupés par formule unité.

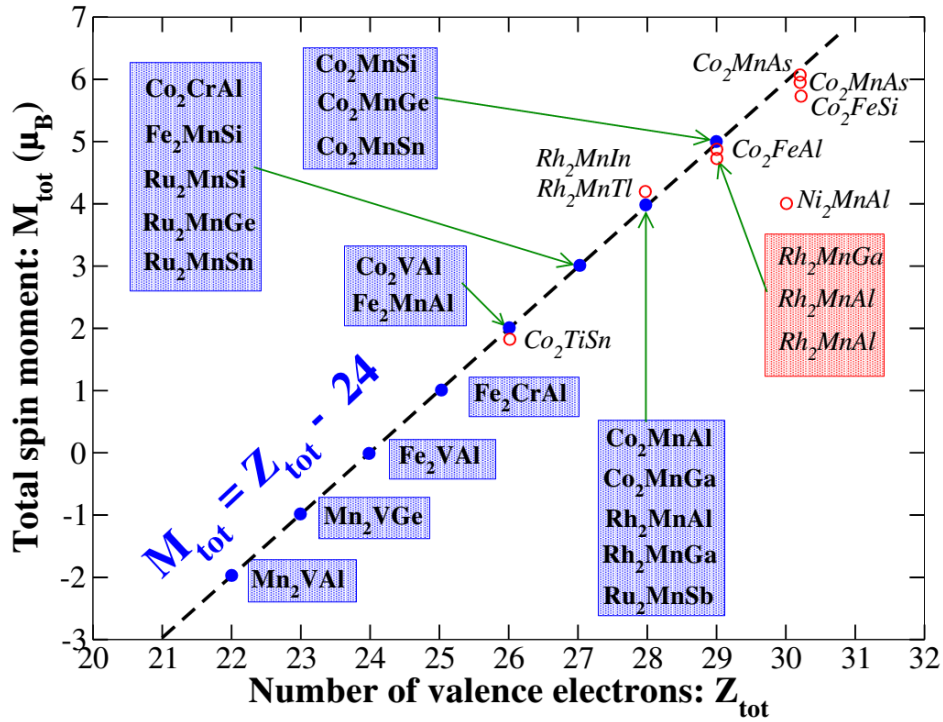


Figure I-12: Illustration du comportement de type Slater-Pauling pour les alliages full Heusler: moment magnétique de spin par formule unité calculé ab-initio en fonction du nombre d'électrons de valence.

Nous considérons ici que le moment magnétique de spin par formule unité des alliages full-Heusler obéit à une loi de Slater-Pauling (33; 20). Dans ce cadre, le nombre d'électrons de spin minoritaire est fixe et chaque électron de valence ajouté ou retiré va être comptabilisé dans le nombre d'électrons de spin majoritaire, à cause de la semi-métallicité. Vu que le moment magnétique de spin par formule unité M_{tot} (en μ_B) est proportionnel au nombre d'électrons non compensés par des électrons de direction de spin opposée, dès que le nombre d'électrons de spin majoritaire par formule unité diffère de 12, c'est à dire quand le nombre d'électrons de valence par formule unité Z_{tot} diffère de 24, le moment magnétique de spin est non-nul. Nous aboutissons donc à la célèbre règle suivante: $M_{tot} = (Z_{tot} - 24) \mu_B$ par

formule unité. Suivant cette règle, nous pouvons aussi prédire que le moment magnétique de spin maximal d'un full-Heusler est de $7 \mu B$ par f.u., c'est en effet le cas limite où toutes les orbitales d des électrons de spin majoritaire sont occupées et non compensées par des électrons de spin minoritaire.

En extension de l'explication faite en amont pour les composés de type Co_2YZ , Galanakis et al ont tracé le moment magnétique de spin par formule unité de nombreux alliages d'Heusler en fonction du nombre d'électrons de valence, ainsi que la loi $M_{tot} = (24 - Z_{tot}) \mu B$ par f.u. sur la figure (I-12). Ces résultats numériques sont globalement en bon accord avec la loi empirique de Slater-Pauling, les déviations plus ou moins importantes à cette loi étant rationalisées dans la Ref (34). Nous pouvons cependant noter que le cas limite de la loi prédisant un moment magnétique de spin par formule unité de $7 \mu B$ n'est atteint par aucun composé. En regardant de plus près la courbe. On peut même s'apercevoir que les alliages d'Heusler supposés avoir un moment magnétique de $6 \mu B$ par formule unité ont en réalité un moment magnétique de spin inférieur. Cela est dû à l'hybridation des états d avec les états sp des atomes X et Y . Cette hybridation tend à rendre certaines orbitales d inaccessibles, en les éloignant du niveau de Fermi et en réduisant donc le nombre possible d'électrons non-compensés.

Ces dernières décennies, les alliages Heusler ont reçu un grand intérêt qui s'explique par différentes propriétés qui sont bien adaptées pour des applications dans des dispositifs. L'une des propriétés qui a contribué à la multiplication des travaux sur ces alliages est le caractère demi-métallique. Ce caractère a été prédit par de Groot et al. en 1983, pour les Half-Heusler (3). Plus tard, en 2002, Galanakis et al. (17; 35) ont prédit que les alliages Full-Heusler sont également des demi-métaux. En effet, ce caractère les place comme des candidats idéaux pour des électrodes dans des Jonctions Tunnel Magnétiques. Des travaux récents ont montré qu'en utilisant des matériaux Heusler comme des électrodes dans des MTJ permettent d'atteindre des valeurs élevées de TMR. Wang et al. ont mesuré une valeur de 330% avec une électrode de Co_2FeAl (36), et Ishikawa et al. une valeur de 182% avec des électrodes de Co_2MnSi et une barrière de MgO (35). Bien que ces valeurs de TMR soient élevées, elles restent éloignées des attentes d'après la théorie. Cela montre que les mécanismes qui prennent place dans les Heusler ne sont pas totalement compris et justifie l'intérêt d'une recherche actuelle sur ces alliages. Une autre caractéristique importante de ces

alliages est leur température de Curie élevée, notamment dans les alliages Full-Heusler. Cela s'explique par un couplage interatomique robuste entre les différentes espèces formant l'alliage, d'où le fait que les Full-Heusler, dont la maille ne possède pas de site vacant, montrent des températures de Curie plus élevées que les Half-Heusler. Comme exemple, dans l'alliage Co_2MnSi , la température de Curie a été déterminée égale à 985 K et dans l'alliage Co_2FeGa , supérieure à 1100 K (37). A différence d'autres demi-métaux comme la magnétite (Fe_3O_4), dont la température de Curie est proche de la température ambiante, la température de Curie élevée des alliages Heusler les rend intéressants, d'un point de vue de la stabilité thermique, pour les applications dans des dispositifs. En plus de ces avantages, il a été prédit théoriquement que les alliages Heusler possèdent un facteur d'amortissement magnétique faible. En effet, Liu et al. (38), ont montré théoriquement, que le paramètre d'amortissement magnétique de l'alliage Co_2MnSi est de $0,6 \times 10^{-4}$. Le facteur d'amortissement est étroitement lié à la réponse en fréquence du matériau, ainsi, ces alliages pourraient remplacer le YIG dans les dispositifs hyperfréquences actuels. Les valeurs expérimentales les plus faibles rapportées concernent l'alliage Co_2FeAl , avec une valeur de 1×10^{-3} (39), et l'alliage Co_2MnSi avec une valeur de 3×10^{-3} (40). Bien que faibles, les valeurs observées sur les alliages Heusler sont loin des prédictions théoriques. Cette différence est souvent attribuée à des défauts cristallins ou à du désordre présent dans les matériaux élaborés. Cependant, il reste beaucoup de mécanismes mal compris dans ces alliages et une meilleure compréhension devrait permettre de les rendre mieux adaptés aux besoins des technologies actuelles. Une autre caractéristique qui mérite d'être mentionné est la capacité de certains alliages Heusler à modifier leur forme avec un champ appliqué. Sous l'effet d'un champ magnétique, la maille cristalline se déforme et lorsque le champ est enlevé, l'alliage reprend sa forme originelle. Cette caractéristique, appelée mémoire à forme magnétique, a beaucoup été étudiée dans l'alliage Ni_2MnGa qui peut atteindre jusqu'à 9% de déformation sous des champs relativement faibles. En 2010, Trudel et al. (41) ont effectué un article compilant la plupart des travaux concernant les alliages Full-Heusler à base de Co. Nous invitons tout lecteur intéressé pour ces alliages à regarder ce travail.

Ces dernières décennies, les alliages Heusler ont reçu un grand intérêt qui s'explique par différentes propriétés qui sont bien adaptées pour des applications dans des dispositifs. L'une des propriétés qui a contribué à la multiplication des travaux sur ces alliages est le caractère demi-métallique. Ce caractère a été prédit par de Groot et al. en 1983, pour les Half-

Heuslers . Plus tard, en 2002, Galanakis et al. (18; 34) Ont prédit que les alliages Full-Heusler sont également des demi-métaux. En effet, ce caractère les place comme des candidats idéaux pour des électrodes dans des Jonctions Tunnel Magnétiques. Des travaux récents ont montré qu'en utilisant des matériaux Heusler comme des électrodes dans des MTJ permettent d'atteindre des valeurs élevées de TMR. Wang et al. ont mesuré une valeur de 330% avec une électrode de Co_2FeAl (18), et Ishikawa et al. une valeur de 18.2% avec des électrodes de Co_2MnSi et une barrière de MgO. Bien que ces valeurs de TMR soient élevées, elles restent loignées des attentes d'après la théorie. Cela montre que les mécanismes qui prennent place dans les Heusler ne sont pas totalement compris et justifie l'intérêt d'une recherche actuelle sur ces alliages. Une autre caractéristique importante de ces alliages est leur température de Curie élevée, notamment dans les alliages Full-Heuslers. Cela s'explique par un couplage interatomique robuste entre les différentes espèces formant l'alliage, d'où le fait que les Full-Heuslers, dont la maille ne possède pas de site vacant, montrent des températures de Curie plus élevées que les Half-Heuslers. Comme exemple, dans l'alliage Co_2MnSi , la température de Curie a été déterminée égale à 985 K et dans l'alliage Co_2FeGa , supérieure à 1100 K . A différence d'autres demi-métaux comme la magnétite (Fe_3O_4), dont la température de Curie est proche de la température ambiante, la température de Curie élevée des alliages Heusler les rend intéressants, d'un point de vue de la stabilité thermique, pour les applications dans des dispositifs.

4.1. Utilisation d'alliages full-Heusler en tant qu'électrodes de transistors de spin :

Grâce à leur demi-métallicité théorique, les alliages full-Heusler pourraient être utilisés comme électrodes pour injecter du spin dans des semi-conducteurs, à condition que le caractère demimétallique de l'alliage soit conservé à l'interface. La structure électronique des interfaces suivantes a donc été étudiée : $\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{GaAs}$ (42), $\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{Ge}$ (43), $\text{Co}_2\text{CrAl}/\text{GaAs}$ (100) et (110) (44), $\text{Co}_2\text{CrAl}/\text{InP}$ (100) (45), $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{GaAs}$ (46) et $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{GaAs}(001)$ (47). En 2005, une injection de spin pionnière depuis Co_2MnGe vers $\text{Al}_0.1\text{Ga}_0.9\text{As}/\text{GaAs}$ a été réalisée expérimentalement (48). Plus généralement, il a été prouvé que l'injection de spin directe depuis un métal ferromagnétique vers un semi-conducteur est rendue délicate par le désaccord de conductivité entre ces deux types de matériaux (49). Rashba, Fert et Jarès (50; 51) ont donc proposé l'ajout d'une barrière (tunnel ou Schottky) entre

le métal ferromagnétique et le semi-conducteur, pour surmonter ce désaccord de conductivité. Une autre méthode pourrait être l'utilisation d'un alliage d'Heusler demi-métallique comme électrode et d'un second alliage d'Heusler semi-conducteur. Les deux alliages d'Heusler ayant la même structure la conduction pourrait être optimisée. Numériquement, les structures électroniques d'interfaces issues de la supercellule "tout-Heusler" $\text{Co}_2\text{MnAl}/\text{CoMnVAl}$ ont été étudiées dans ce but (52). Les auteurs obtiennent des interfaces fortement polarisés en spin, qui permettraient de mesurer expérimentalement d'important taux d'injection de spin. Une description détaillée de l'article est disponible dans le chapitre 6 consacré aux interfaces "tout-Heusler" entre un demi-métal et un semi-conducteur.

Bibliographie

1. Friedrich Heusler. Über magnetische Manganlegierungen. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 5 .219, 1903.
2. A.J. Bradley and J.W. Rogers, « The Crystal Structure of the Heusler Alloys » vol. A144, no 852, 1934, p. 340–359.
3. R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. New Class of Materials : Half-Metallic Ferromagnets. Physical Review Letters, 50(25) .20242027, June 1983.
4. F Casper, T Graf, S Chadov, B Balke, and C Felser. Half-Heusler compounds : novel materials for energy and spintronic applications. Semiconductor Science and Technology, 27(6) .063001, 2012.
5. Kilian Bartholomé, Benjamin Balke, Daniel Zuckermann, Martin Köhne, Michael Müller, Karina Tarantik, and Jan König. Thermoelectric Modules Based on Half-Heusler Materials Produced in Large Quantities. Journal of Electronic Materials, 43(6) .17751781, June.
6. S. Fujii, S. Sugimura, Ishida, and S. Asano. Hyperne elds and electronic structures of the Heusler alloys Co_2MnX (X=Al, Ga, Si, Ge, Sn). Journal of Physics : Condensed Matter, 2 .8583, 1990.
7. Chunsheng Liu, Claudia K. A. Mewes, Mairbek Chshiev, Tim Mewes, and William H. Butler. Origin of low Gilbert damping in half metals. Applied Physics Letters, 95 .022509, 2009.
8. P. J. Webster. Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 32 .1221, 1971.
9. D.C. Jiles. Introduction to magnetism and magnetic materials. Chapman and Hall, 1998.
10. G. H. Jonker and J. H. Van Santen. Ferromagnetic compounds with manganese and perovskites structur. Physica, vol. 16 issue.3, pp.337–349, 1950.
11. J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnot, and N. Menyuk. "Relationship Between Properties Physical Review, 124, 373–384, October 1961.
12. C. Zener. "Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure". Physical Review, 82, 403–405, May 1951.
13. C. Zener. "Interaction between the d shells in the transition metals". Physical Review, 81, 440–444, February 1951.

14. F. Heusler, « Über magnetische Manganlegierungen », dans *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, vol. 5, 1903, p. 219.
15. R.M. Bozorth, *Ferromagnetism*, pp. 992 . Wiley-VCH, August 1993. 1 (1993) 625.
16. M. Hehn, F. Montaigne, and A. Schuhl, "Magnétorésistance géante et électronique de Réf : E2135 v1, nov. 2002.
17. I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. "Slater–Pauling behavior and origin of the half–metallicity of the full–Heusler alloys". *Physical Review B*, 66(17): 174429, November 2002.
18. J. M. D. Coey and M. Venkatesan, "Half–metallic ferromagnetism. Example of CrO₂ (invited)," *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 10, p. 8345, 2002.
19. Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, "Half–metallic graphenenanoribbons," *Nature*, vol. 444, no. 7117, pp. 347–349, Nov. 2006.
20. J. Kübler. "First principle theory of metallic magnetism". *Physica B+C*, 127(1): 257–263, December 1984.
21. S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii, and S. Asano, "Theoretical search for half–metallic films of Co₂MnZ (Z= Si, Ge)," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 245, no. 1, pp. 1–8, Jan. 1998.
22. P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, *Landolt–Börnstein – group III condensed matter*, vol. 19C. Berlin, Springer and 75–184., 1988.
23. H. Nowotny, W. Sibert, *Z. Metallkunde* 33 (1941) 391.
24. P. Villars, L.D Calvert. *Pearson’s handbook of crystallographic data for intermetallic phases*. American Society of Metals and 1991.
25. J. Nuss, M. Jansen, *Z Anorg Allg Chem* 628 (2002) 1152.
26. O. Heusler, *Ann Phys* 19 (1934) 155.
27. W.H. Butler, C.K.A. Mewes, C. Liu, T. Xu, arXiv:1103.3855v1.
28. M. Pusej, Z. Ban, *Croat Chem Acta* 41 (1969) 79.
29. V.V. Surikov, V.N. Zhordochkin, T.Y. Astakhova, *Hyperfine Interact* 59 (1990)469.

30. N. Lakshmi, A. Pandey, K. Venugopalan, *Bull Mater Sci* 25 (2002) 309. [28] R. Juza, F. Hund, *Naturwiss* 33 (1946) 121.
31. S. Ishida, S. Akazawa, Y. Kubo, and J. Ishida. "Band theory of Co₂MnSn, Co₂TiSn and Co₂TiAl". *Journal of Physics F: Metal Physics*, 12(6): 1111–1122, 1982.
32. S. Picozzi, A. Continenza, and A. Freeman. "Role of structural defects on the half metallic character of Co₂MnGe and Co₂MnSi Heusler alloys". *Physical Review B*, 69(9): 094423, March 2004.
33. J. C. Slater. "The Ferromagnetism of Nickel. II. Temperature Effects". *Physical Review*, 49(12): 931–937, June 1936.
34. Claudia Felser and Atsufumi Hirohata. "Heusler Alloys–Properties Growth, Applications". *Springer Series in Materials Science*, 1st ed. 2016 Edition, Kindle Edition, , 486 pages, 2016.
35. T. Ishikawa, N. Itabashi, T. Taira, K. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto. *Journal of Applied Physics*, 105 .07B110, 2009.
36. W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, S. Mitani, and K. Inomata. *Applied Physics Letters*, 95 .182502, 2009.
37. P. J. Brown, K. U. Neumann, P. J. Webster, and K. R. A. Ziebeck. *Journal of Physics .Condensed Matter*, 12 .1827, 2000.
38. Chunsheng Liu, Claudia K. A. Mewes, Mairbek Chshiev, Tim Mewes, and William H. Butler.. *Applied Physics Letters*, 95 .022509, 2009.
39. S. Mizukami, D. Watanabe, M. Oogane, Y. Ando, Y. Miura, M. Shirai, and T. Miyazaki . *Journal of Applied Physics*, 105 .07D306, 2009.
40. R. Yilgin, Y. Sakuraba, M. Oogane, S. Mizukami, Y. Ando, and T. Miyazaki. *Japanese journal of applied physics*, 46 .L205–L208, 2007.
41. S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, and B. Hillebrands. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 43 .193001, 2010.
42. S. Picozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman. First principles study of electronic and magnetic properties of Co₂MnGe/GaAs interfaces. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(9/10) .1697–1701, September 2003.

43. S. Picozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman. Spin injection at Heusler/semiconductor interfaces : First-principles determination of potential discontinuity and half-metallicity. *Journal of Applied Physics*, 94(7) :4723–4725, October 2003.
44. Kazutaka Nagao, Masafumi Shirai, and Yoshio Miura. Ab initio calculations of spin polarization at Co₂CrAl/GaAs interfaces. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16(48) :S5725, 2004.
45. Iosif Galanakis. Towards half-metallic interfaces : Co₂CrAl/InP contacts. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16(45) :8007, 2004.
46. S. V. Eremeev, S. S. Kul'kov, and S. E. Kul'kova. Investigation of Heusler alloysemiconductor interfaces. *Physics of the Solid State*, 50(2) :259–269, February 2011.
47. Sh. Khosravizadeh, S. Javad Hashemifar, and Hadi Akbarzadeh. First-principles study of the Co₂FeSi (001) surface and Co₂FeSi/GaAs (001) interface. *Physical Review B*, 79(23) :235203, June 2009.
48. X. Y. Dong, C. Adelman, J. Q. Xie, C. J. Palmstrøm, X. Lou, J. Strand, P. A. Crowell, J.-P. Barnes, and A. K. Petford-Long. Spin injection from the Heusler alloy Co₂MnGe into Al_{0.1}Ga_{0.9}As/GaAs heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* 86, 102107 (2005).
49. G. Schmidt, D. Ferrand, L. W. Molenkamp, A. T. Filip, and B. J. van Wees. Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a di usive semiconductor. *Physical Review B*, 62(8) :R4790 R4793, August 2000.
50. E. I. Rashba. Theory of electrical spin injection : Tunnel contacts as a solution of the conductivity mismatch problem. *Physical Review B*, 62(24) :R16267 R16270, December 2000.
51. A. Fert and H. Ja rès. Conditions for e cient spin injection from a ferromagnetic metal into a semiconductor. *Physical Review B*, 64(18) :184420, October 2001.
52. Stanislav Chadov, Tanja Graf, Kristina Chadova, Xuefang Dai, Frederick Casper, Gerhard H. Fecher, and Claudia Felser. E cient spin injector scheme based on heusler materials. *Phys. Rev. Lett.*, 107 :047202, Jul 2011.

Chapitre II

*Théorie de la fonctionnelle
de la densité (DFT) et La
méthode des ondes planes
augmentées linéarisées
(FP-LAPW)*

1. Introduction:

A la différence de la méthode des orbitales atomiques (*AO's*), de celles des ondes planes (*PWs*) et du Pseudo-potential (*PP*), *Koelling*, *Arbman* et *Anderson et al* ont développé les deux méthodes linéarisées [*LAPW & LMTO*]. Elles se distinguent en premier lieu, par une technique commune de construction de leurs fonctions de base à travers le recours au concept des ondes partielles, un concept appliqué aussi par les méthodes rigoureuses *APW* et *KKR*. En second lieu, ces deux méthodes linéarisées sont caractérisées par une utilisation d'éléments de matrices linéaires en énergie offrant ainsi un gain conséquent en temps de calculs, à l'opposé des méthodes *APW* et *KKR* servant des éléments de matrices non-linéaires (en énergie) très coûteux en temps de calculs (1).

La méthode de calcul utilisée dans notre travail est la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées. (**FP-LAPW**). Le potentiel self consistant utilisé dans cette méthode est basé sur l'approximation de la densité locale pour le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation utilisée dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces approximations sont standards et sont largement utilisées comme approche pour l'étude des propriétés « électriques des matériaux. L'objectif le plus important de la physique c'est la description des systèmes à plusieurs particules. Les solutions analytiques de l'équation de Schrödinger sont possibles à quelques systèmes très simples, et numériquement des solutions exactes peuvent être trouvées pour un nombre restreint d'atomes et de molécules. Cependant, la plupart des cas, tels que la réaction des surfaces, les interactions électron-électron dans les solides exigent l'utilisation du modèle Hamiltonien ou des arrangements de calcul informatique simplifiés.

La Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées. (FP-LAPW) est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points:

1. L'utilisation des fonctions de base d'atome centre qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.
2. L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base a proximité de chaque noyau. De façon générale, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début. Pour la méthode (LAPW), l'équilibre n'est aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique est employée.

2. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

2.1. L'équation de Schrödinger :

Le calcul de l'énergie totale d'un système composé d'ions et d'électrons en interaction est obtenu dans le cas général par la résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires:

$$H\psi = E\psi \quad (II.1)$$

Avec H l'Hamiltonien, ψ une fonction d'onde décrivant l'état du système et E son énergie totale.

Généralement, l'Hamiltonien H est donné par :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \quad (II.2)$$

avec T_e l'énergie cinétique des électrons, T_N l'énergie cinétique des noyaux, V_{ee} l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons, V_{eN} l'énergie potentielle d'interaction entre électrons-noyaux et V_{NN} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

D'où on peut écrire :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (II.3)$$

m_i la masse de l'électron i , M_α la masse du noyau α et Z_α sa charge.

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (II-1) n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes. Dans tous les autres cas (systèmes poly-électroniques), il faut faire recours à des approximations, en particulier à celle de Born-Oppenheimer.

2.2.L'approximation de Born-Oppenheimer:

Selon Born et Oppenheimer (2), et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons, donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante.

Nous pouvons donc définir un nouveau Hamiltonien, c'est celui des électrons H_e donné par:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (II.4)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad (II.5)$$

À ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (I-5) dont les premières sont celles de Hartree (3) et Hartree-Fock (4) basées sur l'hypothèse des électrons libres (individuels) interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

2.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre-elles, sont exprimées en fonction de la densité électronique. Historiquement, les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas (5) et Fermi (6) en 1927. Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964 (7) qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

2.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn:

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (7). Dans le premier théorème, les auteurs ont montré que l'énergie totale E d'un système à N électrons dans son état fondamental en

présence d'un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ peut être déterminée uniquement par sa densité électronique $\rho(r)$ et peut être écrite sous la forme:

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r) V_{\text{ext}}(r) d^3r \quad (\text{II.6})$$

Ou

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] \quad (\text{II.7})$$

$F(\rho)$ est une fonction universelle de la densité électronique ρ , T est l'énergie cinétique et V_{e-e} l'énergie d'interaction électron-électron.

Dans le second, Hohenberg et Kohn montrent que la vraie densité de l'état fondamental n'est que celle qui minimise l'énergie $E(\rho)$ et toutes les autres propriétés sont également une fonctionnelle de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.8})$$

ρ_0 est la densité de l'état fondamental.

Malheureusement, la fonctionnelle $F(\rho)$ n'est pas connue et les équations correspondantes ne peuvent pas être résolues.

2.3.2. Les équations de Kohn et Sham:

En 1965 Kohn et Sham (KS) (8) proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces auteurs ont considéré l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V(r)$ et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif V_{eff} . Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(r)\rho(\vec{r})d^3r \quad (II.9)$$

où : $T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction, $E_H[\rho(\vec{r})]$ désigne le terme de Hartree des électrons, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons sans interaction ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

Donc l'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham de façon cohérente est de la forme :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (II.10)$$

où le potentiel effectif est défini par:

$$V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (II.11)$$

avec $V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$ est le potentiel de Hartree des électrons.

$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$ est le potentiel d'échange et de corrélation.

et $\varphi_i(r)$ sont les états d'une seule particule et la densité électronique $\rho(r)$ est donnée par la somme des orbitales occupées comme suit :

$$\rho(r) = \sum_{occup} \varphi_i^*(r) \varphi_i(r) \quad (II.12)$$

Pour résoudre le système d'équations (II-10) il faut donner une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} .

2.3.3. La fonctionnelle d'échange et de corrélation:

La résolution des équations de Kohn et Sham n'est possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation. Les approximations les plus utilisées sont: l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

a) L'approximation de la densité locale (LDA):

L'approximation de la densité locale (LDA) (9; 10) consiste à traiter un système inhomogène, comme localement homogène (gaz uniforme d'électrons en interaction où ρ est constante); par suite l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un point r , négligeant toute influence de l'inhomogénéité du système (on considère que la densité varie très lentement).

Elle s'exprime en fonction de l'énergie d'échange et de corrélation par particule ε_{xc} :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)]\rho(r)d^3r \quad (II.13)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle de ε_{xc} est purement locale. Cette énergie est divisée en:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (II.14)$$

où ε_x est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation.

Il existe plusieurs formes pour le terme d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons homogène, entre autre celles de Kohn et Sham (8), Wigner (11), Ceperly et Alder (12), Perdew et Wang (13) Hedin et Lundqvist (14).

1) Approximation de Ceperley et Alder:

Dans cette approximation (12) l'énergie $\varepsilon_x(\rho)$ est considérée comme étant l'énergie de

Dirac :

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho \right)^{1/3} \quad (II.15)$$

ce qui donne :

$$V_x = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (II.16)$$

L'énergie de corrélation $\varepsilon_c(\rho)$ est paramétrisée par Perdew et Zunger (15) par un calcul de Monte Carlo.

Ainsi en posant : $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3}$, ou r_s est le paramètre de séparation interélectronique.

On a :

$$V_c = 0.0311 \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0013 r_s \ln(r_s) - 0.0084 r_s \quad r_s < 1 \quad (II.17)$$

$$V_c = -0.1423 \frac{1 + 1.2284 \sqrt{r_s} + 0.4445 r_s}{(1 + 1.0529 \sqrt{r_s} + 0.3334)^2} \quad r_s \geq 1 \quad (II.18)$$

2) Approximation de Hedin et Lunqvist:

Cette approximation (14) est la plus utilisée, pour déterminer séparément les termes d'échange et de corrélation.

Le terme d'échange est donné par :

$$\varepsilon_x = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} = -\frac{3e^2}{4\pi \alpha r_s} \quad (II.19)$$

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

$$\frac{4\pi}{3} (r_s a_B)^3 = \frac{1}{\rho} \quad (II.20)$$

Ainsi le terme du potentiel d'échange prend la forme suivante :

$$V_x(r_s) = \varepsilon_x(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_x(r_s)}{dr_s} = \frac{4}{3} \varepsilon_x(r_s) \quad (II.21)$$

L'énergie de corrélation est exprimée par la relation:

$$\varepsilon_c(r_s) = -\frac{Ce^2}{2} \left[(1+x^3) \log\left(1+\frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (II.22)$$

où $C = 0.045$ et $x = \frac{r_s}{21}$

Et le potentiel de corrélation est donné par :

$$V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr_s} = -\frac{Ce^2}{2} \log\left(1+\frac{1}{x}\right) \quad (II.23)$$

b) L'approximation du gradient généralisé (GGA):

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA.

Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ mais aussi de son gradient $|\nabla\rho(r)|$ pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Elle s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (II.24)$$

La GGA est donnée pour différentes paramétrisations parmi elles celle de Perdew et ses collaborateurs (16; 17).

2.3.4. Résolution des équations de Kohn et Sham:

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et particulièrement les orbitales de Kohn et Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le coût de calcul en maintenant une précision suffisante.

Les orbitales de Kohn et Sham sont données par:

$$\varphi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (II.25)$$

où $\phi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base et les $C_{i\alpha}$ sont les coefficients de l'expansion.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Son application aux points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin simplifie énormément le calcul. Elle se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent (figure II-1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \tag{II.26}$$

où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I-12).

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \tag{II.27}$$

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

Pour la résolution des équations de Kohn-Sham plusieurs méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont utilisées :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) (18; 19) utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) (19; 20) mieux adaptées, aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.

- Les méthodes cellulaires du type d'ondes planes augmentées (APW) (21) et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) (22; 23) applicables à une plus grande variété de matériaux.

- Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen (24) : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

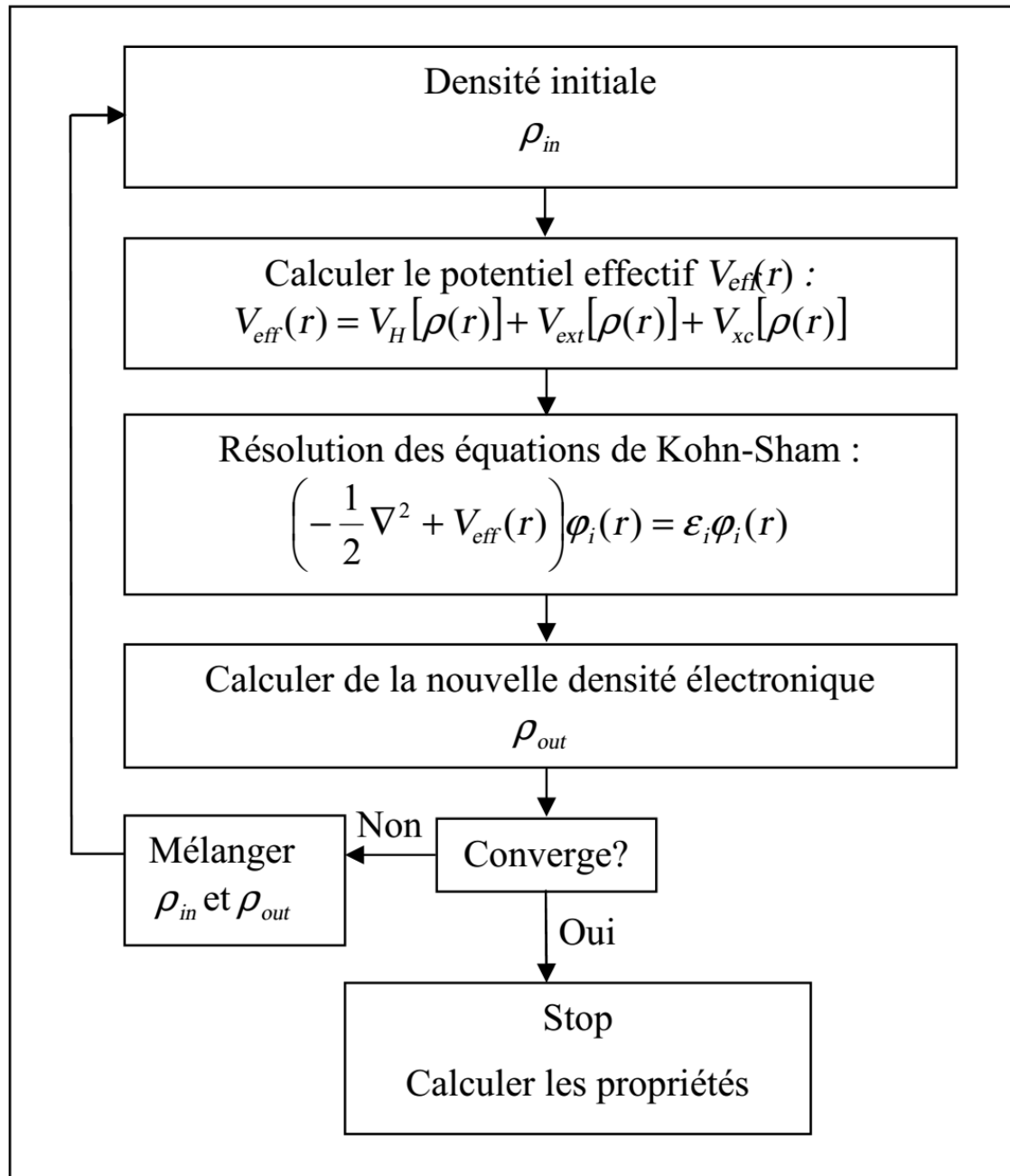


Figure II-1 : Schéma de cycle auto-cohérent (SCF) pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

LA METHODE DES ONDES PLANES

AUGMENTEES LINEARISEES

(FP-LAPW)

3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW):

3.1.Introduction:

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises.

Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: linearized augmented plane wave), développée par Andersen (24), est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater, donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

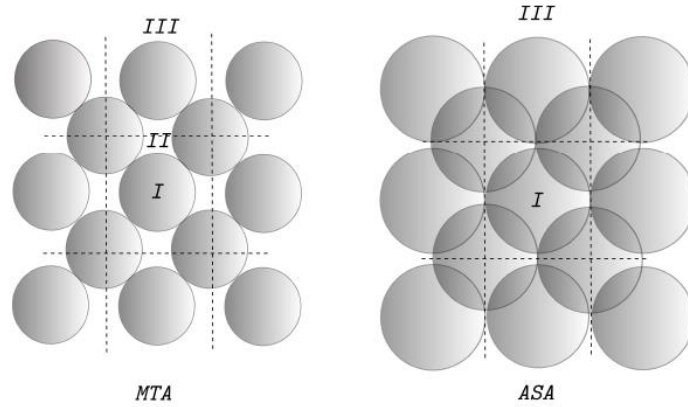
3.2.La méthode des ondes planes augmentées (APW):

En 1937, Slater (25) proposa comme base, les fonctions d'ondes planes augmentées (APW: Augmented Plane Wave) pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT. Pour faciliter la résolution de l'équation de Schrödinger nous considérons un cristal représenté par un réseau de sphères sans recouvrement centrées sur les différents sites atomiques. Dans cette sphère le potentiel cristallin est remplacé sa moyenne sphérique périodique $V(r)$ (approximation muffin-tin). Dans la zone interstitielle entre les sphères, le potentiel est supposé constant, égale à sa valeur moyenne V_0 (zéro muffin-tin):

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(r) & r \leq r_0 \\ 0 & r > r_0 \end{cases} \quad (II.28)$$

Avec $r = |\vec{r}|$

En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères MT et ondes planes dans la région interstitielle figure (II.2).



I : Région des sphères

II : Région Interstitielle

III : Région du vide

Figure II-2: Régions de calculs des approximations de la MTA et de l'ASA, S_R rayon de la sphère muffin-tin : rayon de la sphère atomique de Wigne.-Seitz (26).

Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \succ r_0(I) \\ \sum_{lm} A U_l(r) Y_{lm}(r) & r \prec r_0(MT) \end{cases} \quad (II.29)$$

où :

r_0 : Représente le rayon de la sphère muffin-tin.

Ω : est le volume de la cellule élémentaire.

G : est le vecteur du réseau réciproque.

C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmonique sphériques Y_{lm} .

Notons que l'origine des coordonnées sphériques est prise aux centres des sphères atomiques.

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

$$E_l \left\{ -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (II.30)$$

Où E_l est l'énergie de linéarisation et $V(r)$: Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales sont définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère (25). Comme le montre l'équation suivante:

$$(E_2 - E_1) rU_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (II.31)$$

U_1 et U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergies E_1 et E_2 respectivement.

Dans cette méthode, Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que E_l est égale à la valeur propre E .

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les A_{lm} coefficients doivent être développés en fonction des coefficients des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques (27), nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(r_1)} \sum_G C_G J_l(|K+G|r_0) Y_{lm}^*(K+G) \quad (II.32)$$

J_l : La fonction de Bessel.

où l'origine est pris au centre de la sphère.

R : est le rayon de la sphère.

A partir de l'équation (II-32), les A_{lm} sont déterminés par les coefficients C_G des ondes planes et les paramètres de l'énergie E_l . Ces deux termes sont des coefficients variationnels dans la méthode APW. Les fonctions d'ondes qui sont représentées par l'indice G et qui possèdent les deux formes, une onde plane dans la région interstitielle et une fonction radiale dans la région sphérique, sont appelées les ondes planes augmentées (APW's).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales. Pour l'énergie; E_l . Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec E_l es égale à la bande d'énergie indicée par G . ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction

de l'énergie. La fonction qui apparaît dans l'équation (II.31) est dépendante de, et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson (28), ainsi que celui de Koelling (29). La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie.

4. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW):

4.1.Principe de la méthode LAPW:

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivés $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (II.33)$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\phi(r) \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_0(l) \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < r_0(MT) \end{cases} \quad (II.34)$$

Où:

A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction $U_l(r)$.

B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction $\dot{U}_l(r)$.

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l (27) comme suit :

$$U_l(r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + O((E - E_l)^2) \quad (II.35)$$

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

Avec cette procédure la précision est moins bonne que celle de la méthode APW. Les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie, sont de l'ordre $(E - E_l)^2$, $(E - E_l)^4$ respectivement. Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

4.2. Les rôles des énergies de linéarisation E_l :

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semicœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans

tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

5. Construction des fonctions radiales:

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continuées à la surface de la sphère MT. Ainsi la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$.
- Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cut-off du moment angulaire l_{max} et pour la représentation du cut-off G_{max} des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon a . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cut-off, tels que $R_s G_{max} = l_{max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FPLAPW est assurée pour $R_s G_{max}$.

On note aussi qu'il y a deux types de fonctions radiales : les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

5.1. Les fonctions radiales non relativistes:

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales $U_l(r)$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et une énergie fixe E_l .

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

où $V(r)$: est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT.

La dérivée par rapport à l'énergie E_l donne l'équation différentielle suivante:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (II.37)$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\int_0^{r_0} [rU_l(r)]^2 dr = 1 \quad (II.38)$$

U_l est une solution homogène de l'équation inhomogène (II.38) de la forme:

$$h\dot{U}_l - EU_l = U_l$$

En utilisant la condition de normalisation (Eq (II.38)), il apparait immédiatement que

la fonction $U_l(r)$ et sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ sont orthogonales :

$$\int_0^{r_0} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (II.39)$$

La fonction $\dot{U}_l(r)$ est normalisée :

$$N_l = \int_0^{r_0} [r\dot{U}_l(r)]^2 dr = 1 \quad (II.40)$$

Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante :

$$r_0^2 [U_l'(R_s)\dot{U}_l(R_s) - U_l(R_s)\dot{U}_l'(R_s)] = 1 \quad (II.41)$$

Avec

$$U'_l(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_l(E, r)}{\partial r} \right)$$

$$\dot{U}_l(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_l(E, r)}{\partial E} \right)$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$. Avec cette normalisation on peut développer $U_l(r)$ sous la forme :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (II.42)$$

Avec ce choix, la norme de $\dot{U}_l(r, \text{soit } (\|\dot{U}_l(r)\|))$, indique l'ordre de la grandeur de l'énergie. En particulier, selon Anderson [7] les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables quand :

$$\|\dot{U}_l\| |E_l - E| \leq 1$$

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- 1- On divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.
- 2- On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).
- 3- On réduit la taille de la sphère, donc, on réduit la norme de la dérivée.

Les deux premières options sont les plus utilisées $\dot{U}_l(r)$.

5.2. Les fonctions radiales relativistes:

Dans le cas des éléments lourds qui ont un nombre atomique élevé, on tient compte de l'effet relativiste.

Les effets relativistes concernent seulement les fonctions radiales dans les sphères MT. Pour introduire cet effet, il faut remplacer les équations (II.36) et (II.37) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Dans le but de résoudre ces équations, Koelling et Harman (8) trouvaient une technique qui néglige l'effet spin-orbit (Roskey (30), Wood et Boring (31) Tekeda (32), Macdonald et al (33)).

L'Hamiltonien de Dirac pour une seule particule est donné par :

$$H_D = C \alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (II.43)$$

où C ; est la vitesse de la lumière, p est l'impulsion, $V(r)$ est la partie sphérique du potentiel, m est la masse de l'électron et les deux matrices α et β sont données par :

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix} \quad ; \quad \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (II.44)$$

Si Ψ sont les vecteurs propres de H_D , ils s'écrivent à l'aide des deux fonctions ϕ et χ :

$$\psi = \begin{bmatrix} \phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad (II.45)$$

ϕ est appelé la grande composante de la fonction d'onde et χ la petite. L'équation de Schrödinger conduit à :

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\phi \quad (II.46)$$

$$c(\sigma p)\phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad (II.47)$$

A partir de ces deux équations, il vient

$$\frac{1}{2m}(\sigma p)\left(1+\frac{\varepsilon-V}{2mc^2}\right)^{-1}(\sigma p)\phi+V\phi=\varepsilon\phi \quad (II.48)$$

En utilisant l'approximation

$$\left(1+\frac{\varepsilon-V}{2mc^2}\right)^{-1}\approx 1-\frac{\varepsilon-V}{2mc^2} \quad (II.49)$$

Avec

$$pV=Vp-i\hbar\nabla V \quad (II.50)$$

$$(\sigma\nabla V)(\sigma p)=(\sigma\nabla p)+i\sigma[\nabla,p] \quad (II.51)$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par Φ

$$\left[\left(1-\frac{\varepsilon-V}{2mc^2}\right)\frac{p^2}{2m}-V\right]\phi-\frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\nabla V\nabla\phi)+\frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\sigma[\nabla V,p])\phi=\varepsilon\phi \quad (II.52)$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation devient :

$$\left[\frac{p^2}{2m}+V-\frac{p^4}{8m^3c^2}-\frac{\hbar^2}{8m^3c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(\vec{L}\vec{S})\right]\phi=\varepsilon\phi \quad (II.53)$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de Schrödinger non relativiste, les deux derniers proviennent respectivement de la correction de masse et de Darwin. Quant au dernier terme, il correspond au couplage spin-orbite. A cause de ce dernier terme, Ψ n'est plus une fonction propre du moment de spin.

La solution de l'équation de Dirac à l'intérieur de la sphère MT devient :

$$\Psi_{k,\mu} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{k,\mu} \\ -if_k \sigma_r \chi_{k,\mu} \end{bmatrix} \quad (II.54)$$

et les fonctions f_k et g_k vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_k}{dr} \equiv f'_k = \frac{1}{c}(V - E)g_k + \left(\frac{k-1}{r}\right)f_k \quad (II.55)$$

$$\frac{dg_k}{dr} \equiv g'_k = -\frac{k-1}{r}g_k + 2Mcf_k \quad (II.56)$$

Ou

$$M \equiv m + \frac{1}{2c^2}(E - V) \quad (II.57)$$

k : le nombre quantique relativiste.

$\chi_{k,\mu}$: représente les deux composantes spin-orbite.

m et c , la masse et la vitesse de la lumière.

Le traitement des deux équations couplées (II.55) et (II.56) donne :

$$\left(\frac{-1}{2M}\right) \left[g_k'' + \frac{2}{r}g_k' - \frac{l(l+1)}{r^2}g_k \right] - Vg_k' / 4M^4c^2 + Vg_k - \frac{k+1}{r}Vg_k' / 4M^4c^2 = Eg_k \quad (II.58)$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de k ($k=1$ ou $k=-(1+1)$) est négligeable dans un premier temps et sera pris en compte par la suite.

Pour résoudre ces équations pour un potentiel sphérique on utilise une technique présentée par Koelling et Harmon, Takeda, Macdonald et al (34). Dans cette technique on utilise une nouvelle fonction :

$$\phi_k \equiv \frac{1}{2Mc} g'_k \quad (II.59)$$

Qui donne, compte tenu de l'équation (II.56) :

$$f_k = \phi_k + \frac{1}{2Mc} (k+1)g_k \quad (II.60)$$

A partir de l'équation (II.34), on négligeant le dernier terme et en remplaçant ϕ_k par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\phi'_l = -\frac{2}{r} \phi_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mc r^2} + \frac{1}{c} (V - E) \right] g_l$$

Dans la quelle on a remplacé l'indice k par l. Les équations (II.59) et (II.60) forment un système d'équations couplées. On peut le résoudre de la même façon que pour l'équation radiale standard de Dirac. L'équation (II.54) devient :

$$\Psi_{k\mu} \equiv \begin{bmatrix} \tilde{\phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l \chi_{k\mu} \\ -i \left(-\phi_l + \frac{(k+1)}{2Mc r} g_l \right) \sigma_r \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (II.61)$$

et l'équation (II.61) écrite avec les nombres quantiques lm :

$$\Psi_{lms} = \begin{bmatrix} g_l y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot L \right) y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad (II.62)$$

Où χ_s est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (II.60), (II.61) Louks

(35) définit les fonctions suivantes :

$$\begin{cases} p_l = r g_l \\ Q_l = r C \phi_l \end{cases} \quad (II.63)$$

Qui donne:

$$p'_l = 2M\dot{Q}_l + \frac{1}{r} p_l \quad (II.64)$$

$$Q'_l = -\frac{1}{r} Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] p_l \quad (II.65)$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement de la même façon que pour l'équation de Schrödinger non relativiste à l'aide de la condition aux limites suivantes :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{p} = c \frac{1}{(2Z/C)} \left(\left[l(l+1) + 1 - (2Z/C)^2 \right]^{1/2} - 1 \right) \quad (II.66)$$

Le terme de spin-orbite $\left(\frac{V'}{4M^2 C^2} \right) (k+1)P$ est alors ajouté à l'équation (II.65). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit :

$$\dot{P}'_l = 2(M\dot{Q}_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r} \dot{P}_l \quad (II.67)$$

$$\dot{Q}_l = -\frac{1}{r} Q_l \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2 r^2} + 1 \right] P_l \quad (II.68)$$

Les composantes g_l et f_l peuvent être déterminées en utilisant les définitions de P_l , Q_l et ϕ_l .

Les deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou l'évaluation des éléments de matrice (pour les composantes non sphériques de

l'Hamiltonien, par exemple). Ainsi la quantité U_i^2 est remplacée dans l'équation (II.34) de normalisation par le terme $g^2 + f^2$.

6. Résolution de l'équation de Poisson:

Dans l'équation de Kohn et Sham, le potentiel utilisé contient le potentiel d'échange corrélation et le potentiel de Coulomb (une somme du potentiel de Hartree et le potentiel nucléaire).

À l'aide de l'équation de Poisson, on peut déterminer le potentiel coulombien.

On a:

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (II.69)$$

On peut résoudre cette équation dans le réseau réciproque. Pour faire cela Hamann (36) et Weinert (37) ont proposé une méthode de résolution dite "pseudo-charge", elle est essentiellement basée sur les deux observations suivantes.

1- la densité de charge est continuée et varié lentement dans les régions interstitielles. Par contre, elle varié rapidement dans la région de cœur.

2- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle ne dépend pas seulement des charges dans cette région, mais aussi, des charges dans la région de cœur.

La densité de charge est décrite par une série de Fourier dans la région interstitielle comme suit:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_G \rho(G) e^{i.G.r} \quad (II.70)$$

Et les ondes planes $e^{i.G.r}$ sont calculées à partir de la fonction de Bessel J_1 .

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(Gr)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (II.71)$$

$$e^{iG \cdot r} = 4\pi e^{iG \cdot r_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (II.72)$$

Où r est la coordonnée radiale, r_α la position de la sphère α et R_α son rayon.

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_V V_D^{PW}(r) K_\nu(r) \quad (II.73)$$

Où : V_{PW} : Le potentiel interstitiel.

Soit

$$K_\nu(r) = \sum_{lm} C_{\nu,m} V_{lm}^{PW}(r) \quad (II.74)$$

Donc

$$V_\nu(r) = \sum_{lm} C_{\nu,m} T_{lm}(r) \quad (II.75)$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green.

$$V_\nu(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_\nu(r') \right. \\ \left. + r^l \int_0^R dr' r'^{l-1} \rho_\nu(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{l+2} \rho_\nu(r') \right\} \quad (II.76)$$

Où, $\rho_\nu(r')$: sont les parties radiales de la densité de charge.

7. Amélioration de la méthode (FP-LAPW) :

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E_l au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie: par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f (38; 39) et les éléments des métaux de transition (40; 41). C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales

7.1. Les fenêtres d'énergie multiple:

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtre dont chacune correspond à une énergie E_l cette procédure de traitement est illustrée dans la figure (II.3).

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de ϵ_0 est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la

surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

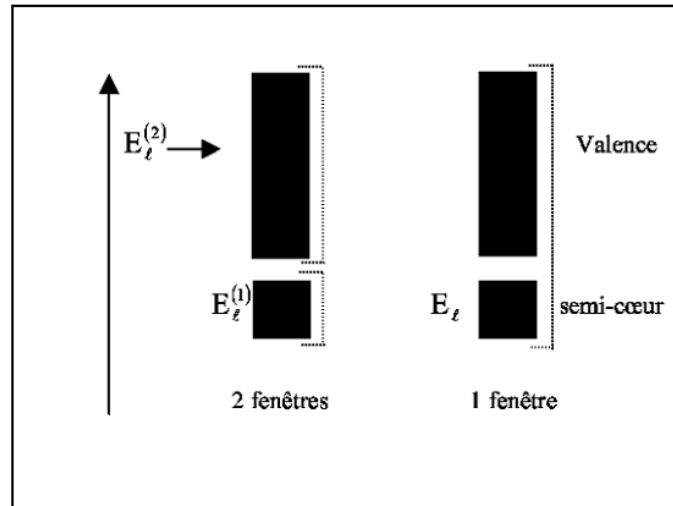


Figure II-3: les fenêtres d'énergie multiple

7.2. Développement en orbital local:

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda (42), Perta (43), smrka (44), Shaughnessy (45) et Singh (46) proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes. La fonction propre a la forme suivante :

$$\phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (II.77)$$

Où C_{lm} : sont ses coefficients possédant la même nature de coefficients A_{lm} et B_{lm} .

8. Traitement des effets de spin-orbite:

Le terme de spin-orbite (négligé dans l'approximation relativiste) est important pour le calcul de la structure de bandes et des propriétés électroniques des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou les substances magnétiques.

Les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère peuvent être calculés, à priori, comme suit :

$$\begin{aligned}
 \langle \varphi_G^\sigma | H^{so} | \varphi_{G'}^{\sigma'} \rangle = & \sum_{lm l'm'} \left[A_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G) \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \right] \\
 & + B_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G) \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \\
 & + A_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \\
 & + B_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{so} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle
 \end{aligned} \tag{II.78}$$

$$\text{Avec } \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle = 4\pi\sigma u' \left(\chi_\sigma^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot L Y_{l'm'} \chi_{\sigma'} \right) \int dr P_l P_{l'} \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \tag{II.79}$$

Où P_l est la partie la plus importante de la fonction radiale U_l et V la partie sphérique du potentiel.

9. Le code Fleur:

Développé essentiellement à Juelich par le groupe de Stefan Blügel et Gustav Bilhmayr, le code Fleur est une implémentation de la méthode FLAPW mais en s'intéressant au système de dimension réduite surface et chaîne par exemple. Dans notre cas on a étudié les couches minces, Fleur est plus performante car il ajoute aux deux régions (interstitielle+Muffin-tin) une région de vide où la fonction d'onde décroît exponentiellement.

10. Le code WIEN2k:

Le code WIEN2k est un programme de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) basé sur la méthode FPLAPW. Il a été développé par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz (47) (Vienna University of Technology, Austria).

Le code WIEN2k est formé de plusieurs programmes indépendants (figure (II-4)) qui sont liés par C. Shell Script :

NN: C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère MT.

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 par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle auto-cohérent 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.

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

LAPW2: Calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

LCORE: Calcule les états du cœur et les densités.

MIXER: Mélange les densités d'entrée et de sortie.

La plus importante étape dans le calcul est l'initialisation. Un bon calcul qui donne un bon résultat nécessite un choix judicieux des paramètres de calcul ($R_{mt} \times k_{max}$, G_{max} et N_{kpt}). Ces paramètres jouent un rôle important dans le calcul notamment dans la précision et le temps de calcul.

$R_{mt} \times k_{max}$: le cut-off des fonctions d'ondes qui limite le nombre des vecteurs du réseau réciproque qui entre dans le développement des fonctions d'ondes de Kohn-cham sur les fonctions de la base LAPW, donc il limite la taille de la matrice de l'Hamiltonien. Le nombre de la base LAPW est proportionnel à $(k_{max})^3$ et le temps nécessaire pour résoudre l'équation séculaire est proportionnel à $(k_{max})^9$.

G_{max} : le cut-off dans l'espace réciproque qui limite le nombre d'ondes planes utilisées dans le développement de la densité de charge et le potentiel dans la région interstitielle.

l_{max} : limite le nombre des harmoniques du réseau utilisé pour le développement de la densité de charge et le potentiel dans les sphères muffin-tin.

R_{mt} : le rayon de la sphère muffin-tin.

N_{kpt} : le nombre de points spéciaux (de haute symétrie) dans la zone irréductible de Brillouin utilisés pour l'intégration par la méthode des tétraèdres.

E_l : l'énergie de linéarisation.

Une fois l'autocohérence atteinte, il est possible de calculer les différentes propriétés du solide telles que la densité d'états totale (DOS), les densités d'états partielles ou projetées (par type d'atome et d'orbitale), la structure de bandes électroniques, les constantes élastiques et les propriétés magnétiques.

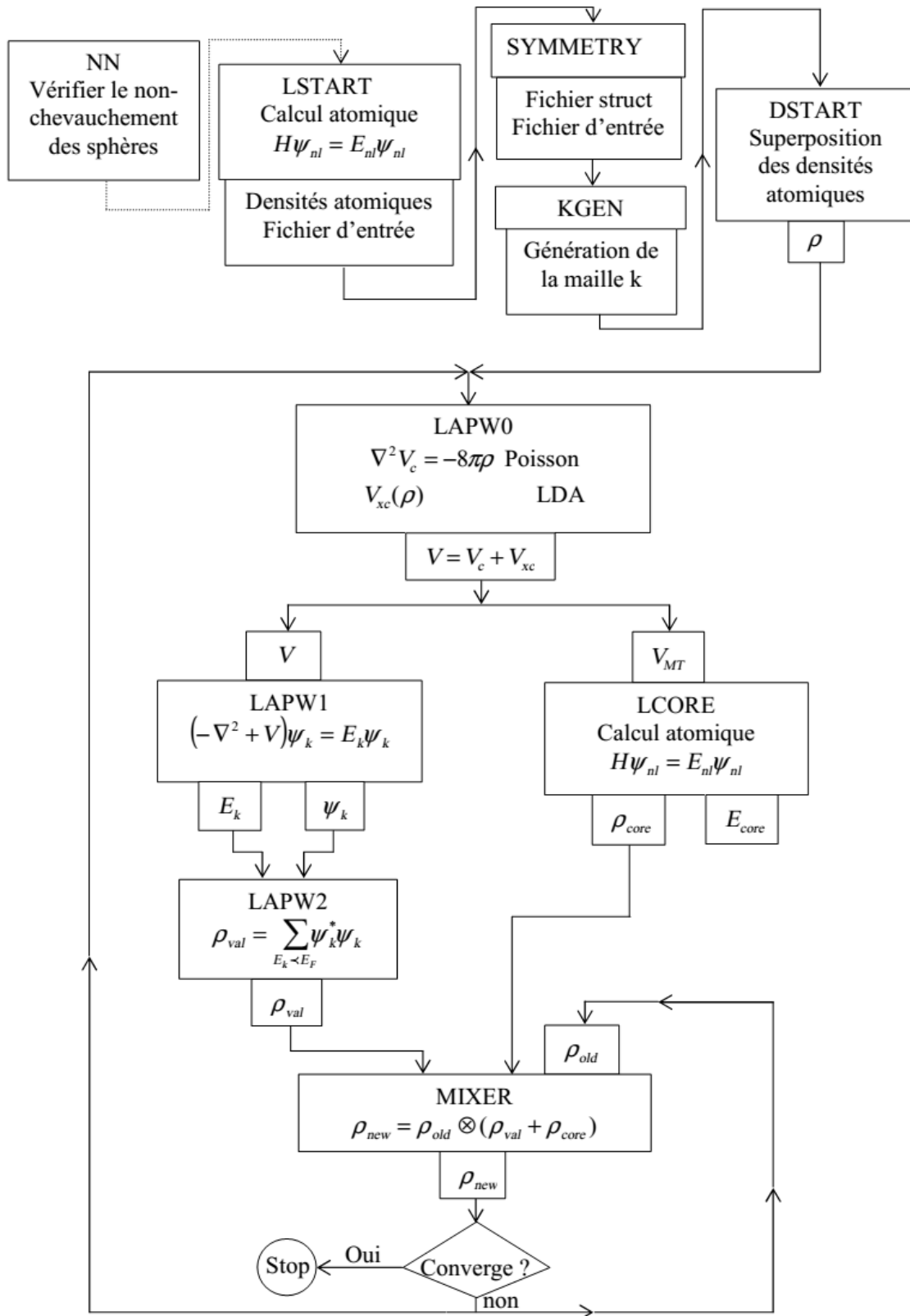


Figure II-4: Schéma du code WIEN2k.

Bibliographie

1. O. K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060 (1975).
2. M. Born, J.R. Oppenheimer, ann. Phys .87. 457 (1927).
3. D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
4. V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930) et 62, 795 (1930).
5. L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Sos. 23, 542 (1927).
6. E.Z. Fermi, Phys. 48,73 (1928).
7. P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev. B 136. 864 (1969).
8. W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
9. K. Schwarz and P. Blaha : Lecture Notes in Chemistry 67, 139 (1996).
10. R.M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics (Plenum, New York) (1985).
11. E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
12. D.M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
13. J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
14. L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
15. J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
16. J.P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
17. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
18. F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).
19. J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
20. C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).

21. J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
22. J. Korryng, Physica 13, 392 (1947).
23. F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
24. O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
25. J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
26. E. P. Wigner and F. Seitz, Phys. Rev. 43, 804 (1933), Phys. Rev. 46, 509 (1934), Phys. Rev. 46, 1002 (1934). 4, 7, 15.
27. M. B. Kanoun. thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN: Mn systems, univesité de Tlemcen. (2004).
28. D.D. Koelling and G.O. Arberman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
29. M.Z. Huang, W. Y. Ching, J. Phys. Chem Solids. 46. 977 (1985).
30. F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, J. Phys. B 9, 2971 (1976).
31. J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B18, 2701 (1978).
32. T. Takeda, J. Phys. F 9, 815 (1979).
33. A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C 13, 2675 (1980).
34. D.D. Koelling and B. Harmon, J. Phys. C 10, 3107 (1977).
35. T. L. Loucks, «The augmented Plane Wave Method» Benjamin, New York (1967).
36. D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979).
37. M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).
38. W. Kohn, Phys. Rev. 74, 1763 (1948).
39. D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
40. S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).

41. D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* **43**, 1441 (1991).
42. T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* **5**, 661 (1979).
43. J. Petru and L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* **35**, 62 (1985).
44. L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* **34**, 694 (1984).
45. [24] G.R. Evans, M.I. Drby, *J. Phys. F* **14**, 1671(1987).
46. D.J. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
47. P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 2001.

Chapitre III

Résultats et discussions

1. Introduction:

Dans le cadre de la DFT, les méthodes de type ab initio autorisent la prédiction des propriétés physico-chimiques des matériaux solides sous haute pression. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et plus récemment, de prédire de nouveaux effets dans un souci de conception de nouveaux matériaux.

L'objectif de cette thèse est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés élastiques, structurales, mécaniques, électroniques, magnétiques de ces composés de type X_2YZ et leurs alliages $Rh_2CrGe_{1-x}Al_x$ (Les alliages Heusler).

L'analyse de la littérature concernant les alliages d'Heusler montre qu'il existe deux phases cubiques L_{21} de Type Cu_2MnAl et La phase de Type $CuHg_2Ti$.

Avant d'exposer nos résultats, nous allons, tout d'abord, faire des études sur les paramètres qui conditionnent de manière cruciale toutes les simulations ab initio dans un formalisme DFT+ FP-LAPW. En général, il y a deux ajustements à effectuer qui sont : La taille de la base d'ondes planes par le choix du cutoff E_c (énergie de coupure) qui permet une approximation correcte des fonctions propres, et la qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin (par le nombre de points k).

2. Détails et techniques :

2.1. Les alliages Heusler:

Les alliages Full-Heusler X_2YZ sont des composés intermétalliques ternaires avec la stoechiométrie. Ces composés cristallisent dans une maille cubique L_{21} ($Fm\bar{3}m$, groupespatial $n^{\circ}:225$), où les trois différents éléments chimiques s'arrangent sur un réseau cubique comportant 4 sites cristallographiques différents. L'atome X se trouve sur les sites C quel'on peut différencier en deux autres sites C1 et C2 qui s'alternent périodiquement, l'atome Y sur les sites B et l'atome Z sur les sites A de la structure L_{21} . Cette structure peut être également vue comme une maille cubique centrée, dont le paramètre de maille est deux fois plus petit que la maille globale, formée par des atomes X et en son centre, on y trouve une fois sur deux, l'élément Y ou Z. Les principales combinaisons des alliages Heusler sont présentées dans le Tableau III-1.

X₂YZ Heusler compounds

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89	Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn		
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

Tableau III-1: Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

Dans les composés X₂YZ, si le nombre de valence de l'atome X est plus élevé que celui de de l'atome Y, suivant la même période du tableau périodique, la séquence atomique observée est X-Y-X-Z avec Cu₂MnAl comme structure prototype. Cette structure est dite Heusler régulière. Cependant, si la valence de l'atome Y est plus élevée que la valence de l'atome X, les composés cristallisent dans une structure dite XA où la séquence des atomes observée est X-X-Y-Z et la structure Hg₂CuTi comme prototype. Ces derniers composés sont également connus sous le nom de composés Heusler inverses (1). Contrairement à la structure d'Heusler régulière où les atomes X occupent les sites tétraédrique, dans la structure Heusler inverse, des atomes X et Z forment un réseau NaCl pour obtenir une coordination octaédrique. Alors que les atomes X et les atomes Y remplissent les sites tétraédriques.

Les alliages d'Heusler, il est constaté que la préférence de site des atomes X et Y est fortement influencée par le nombre de leurs électrons 3d dans le processus de cristallisation. La règle régissant l'occupation des sites des atomes a été confirmée. Pour les métaux de transition 3d, les éléments avec plus d'électrons 3d occupent préférentiellement les sites A (0,

0, 0) et C (0.5, 0.5, 0.5) et ceux avec moins d'électrons 3d ont tendance à occuper les sites B (0.25, 0.25, 0.25) (2). Dans la suite de cette section, nous allons montrer que la structure de type Hg_2CuTi est plus favorable que la structure de type Cu_2MnAl dans les composés $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Al}_x$. Ceci est conforme à la précédente règle parce que l'atome Cr est plus électronégatif que l'atome Rh puisque le Chrome a plus d'électrons de valence que les atomes de Rhodium. Ces relations sont illustrées dans la figure III.1.

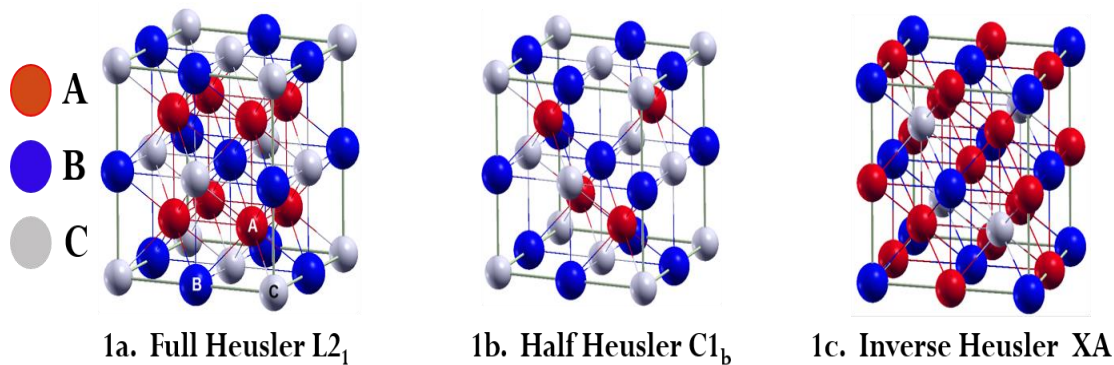


Figure III.1 Structures des alliages Heusler. (a) structure Semi Heusler $C1_b$, (b) structure full Heusler $L2_1$ et structure Inverse Heusler XA

L'objectif de cette thèse est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés élastiques, structurales, mécaniques, électroniques, magnétiques de ces composés de type X_2YZ et leurs alliages $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Al}_x$ (Les alliages Heusler).

2.2.Détails de calcul:

Dans ce travail, les calculs sont effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (3) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code WIEN2k (4). Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé par l'approximation de la densité locale (LDA) (5) et par l'approximation du gradient généralisé (GGA) (6). Dans cette méthode l'espace est divisé en sphères muffin-tin (MT) qui ne se chevauchent pas et en région interstitielle. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en harmoniques sphériques autour des sites atomiques et en série de Fourier dans la région interstitielle. Dans ce travail les ondes planes sont limitées à $Rk_{\max} = 7$ ou (R_{mt} est le plus petit rayon des sphères MT et k_{\max} est le maximum du vecteur d'onde K) et le développement des fonctions d'ondes se fait jusqu'à

$l_{\max}=10$ à l'intérieur des sphères muffin-tin. Pour l'intégration on a utilisé une maille de $8 \times 8 \times 8$ points-k dans la première zone de Brillouin. Les valeurs des rayons des sphères muffin-tin (R_{mt}) des atomes Rh, Cr, Ge et Al dans les composés $Rh_2CrGe_{1-x}Al_x$ sont respectivement 2.5, 2.09 et 1.85 Bohr.

La configuration électronique de chaque élément est:

Rh ($4d^85s^1$), *Al* ($3s^23p^1$), *Cr* ($3d^54s^1$) et *Ge* ($3d^{10}4s^24p^2$).

Il est important de noter que dans tous les calculs ab-initio, le choix de certains paramètres est crucial pour l'obtention de fiables résultats. Ainsi dans nos calculs le rayon de coupure ($R_{k_{\max}}$) et le nombre de points spéciaux (N_{kpt}) utilisés pour l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin ont été choisis après des tests de convergence. Nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction du paramètre $R_{k_{\max}}$ et le nombre de points spéciaux (N_{kpt}). Nous avons trouvé que l'énergie totale converge à partir de $R_{k_{\max}}=7$ et de 35 k-points dans la zone irréductible de Brillouin.

Les valeurs de la distance des atomes plus proches voisins, du rayon de sphère muffin-tin RMT et du nombre d'ondes planes utilisées pour le composé $Rh_2CrGe_{1-x}Al_x$ sont illustrées dans le tableau (III.2).

2.3. Test de convergence:

De même pour l'alliage $Rh_2CrGe_{1-x}Al_x$ avec ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) on a testé la convergence des paramètres, les Figures (III-2) présente l'énergie totale (Ry) en fonction du nombre de points k, en fonction du $R_{k_{\max}}$ et en fonction des R_{mt} respectivement en utilisant l'approximation GGA pour le $Rh_2CrGe_{1-x}Al_x$ avec ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75).

L'intégration de zone de Brillouin est effectuée en utilisant les mailles de K-point : de $14 \times 14 \times 14$ pour ($x=0.25, 0.5, 0.75$) k-point de 2000 de $Rh_2CrGe_{1-x}Al_x$. La self-consistance est considérée comme atteinte quand la différence d'énergie totale est moins de 10^{-5} Ry par unité de formule.

Matériaux	NN(u.a)	Nombre de point	$R_{MT}(u.a)$				
			Rh1	Rh2	Cr	Ge	Al
Rh_2CrGe	(Rh,Cr)= 5.137 (Ge,Rh)=5.166	200	2.35	2.35	2.3	2.3	
Rh_2CrAl	(Rh,Cr)= 5.191 (Al,Rh)= 5.200	200	2.34	2.34	2.28		2.16

Tableau III.2 : Distance entre proche voisin (NN), Nombre de points k, les rayons muffin-tin(RMT)

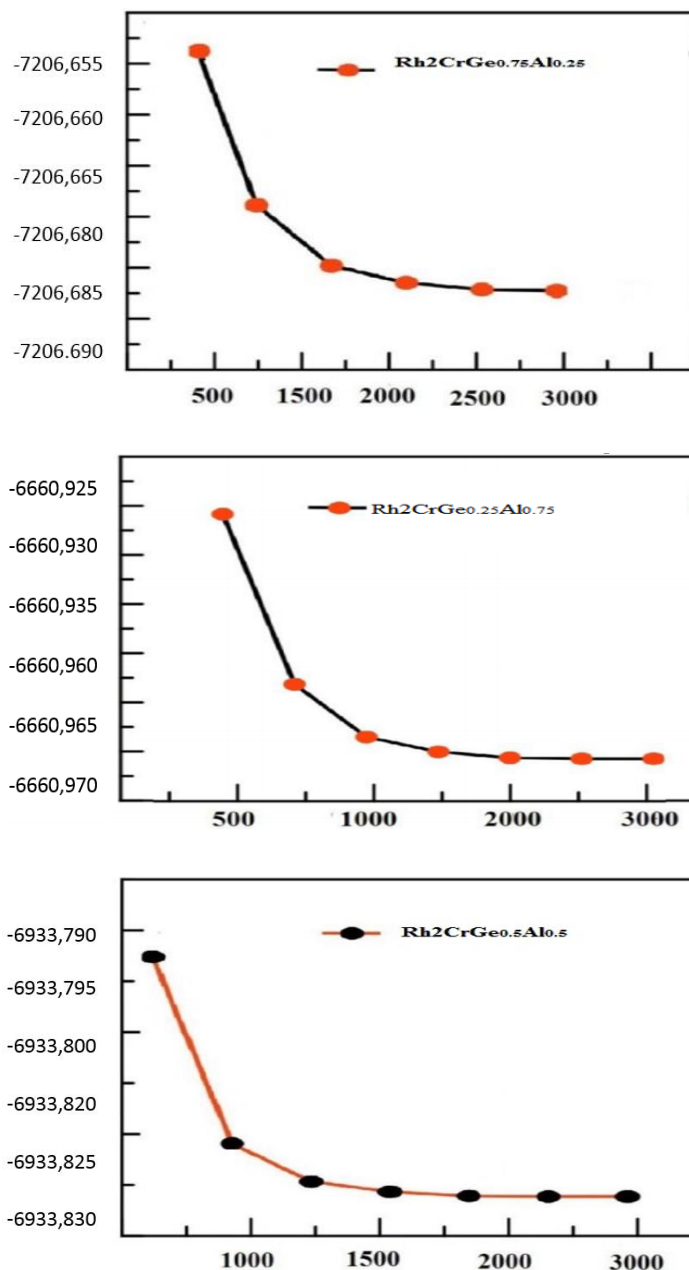


Figure III-2 – Test de convergence de calcul de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux sélectionnés dans la première zone irréductible de Brillouin.

3. Propriétés structurales :

L'étape la plus importante dans un calcul de premier principe est la détermination de la structure la plus stable et le paramètre de maille d'équilibre du matériau étudié. Nous avons effectué un calcul auto-cohérent pour déterminer l'énergie totale en fonction de paramètre de maille de la cellule unitaire de nos composés $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Al}_x$ ce genre d'étude présente un intérêt majeur, car il permet de recueillir des informations sur la structure microscopique des

matériaux et aura donc un impact relativement important sur la prédiction des autres propriétés.

Les propriétés de l'état fondamental de nos matériaux sont obtenues en utilisant un calcul scalaire relativiste basé sur la méthode FPLAPW, en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par la GGA.

Nous utilisons le code WIEN2k (7) qui fait référence pour le traitement de la méthode FPLAPW.

Le calcul de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du volume de la maille élémentaire a pour but de déterminer les propriétés structurales de ces matériaux dans deux types de structure à savoir la structure Heusler inverse Hg_2CuTi et la structure Heusler régulière Cu_2MnAl . Pour chaque structure, nous avons étudié les configurations magnétiques pour la structure Heusler régulière. La courbe représentative de son évolution est ajustée à l'aide de l'équation de Murnaghan (1944) (8) qui est donnée par l'expression suivante:

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

Où V_0 est le volume à l'état fondamental.

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

B' désigne la dérivée du module d'incompressibilité.

$$B' = \frac{\partial B}{\partial p} \quad (\text{III} - 3)$$

V_0 est le volume de l'état fondamental correspondant au paramètre a_0

E_0 Représente l'énergie correspondant au volume V_0 .

Dans la figure (III.3) nous représentons la variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume, à température nulle, dans l'état magnétique des composés

La figure (III-3) présente les résultats de l'optimisation structurale et magnétique effectuée pour chaque composé. Les résultats obtenus montrent bien que la configuration magnétique la

plus stable est la configuration ferrimagnétique pour les composés. On peut aussi remarquer que pour les composés l'énergie d'équilibre de type Hg_2CuTi est supérieure à celle du type Cu_2MnAl , ce qui indique que la dernière structure est énergétiquement plus stable. Par conséquent, les atomes Rh occupent de préférence les sites 4a (0.0, 0.0, 0.0) et 4c (0.25, 0.25, 0.25) alors que les atomes Cr et Z (Z=Al et Ge) préfèrent occuper les sites 4b (0.5, 0.5, 0.5) et 4d (0.75, 0.75, 0.75), respectivement.

Ce résultat ainsi que le paramètre de maille obtenue pour Rh_2CrGe et Rh_2CrAl sont en très bons accord avec d'autres résultats théoriques. Dans ce qui suit, tous les calculs seront liés à la structure de type Cu_2MnAl (L_{21}) dans la configuration ferromagnétique avec les paramètres d'équilibres calculés.

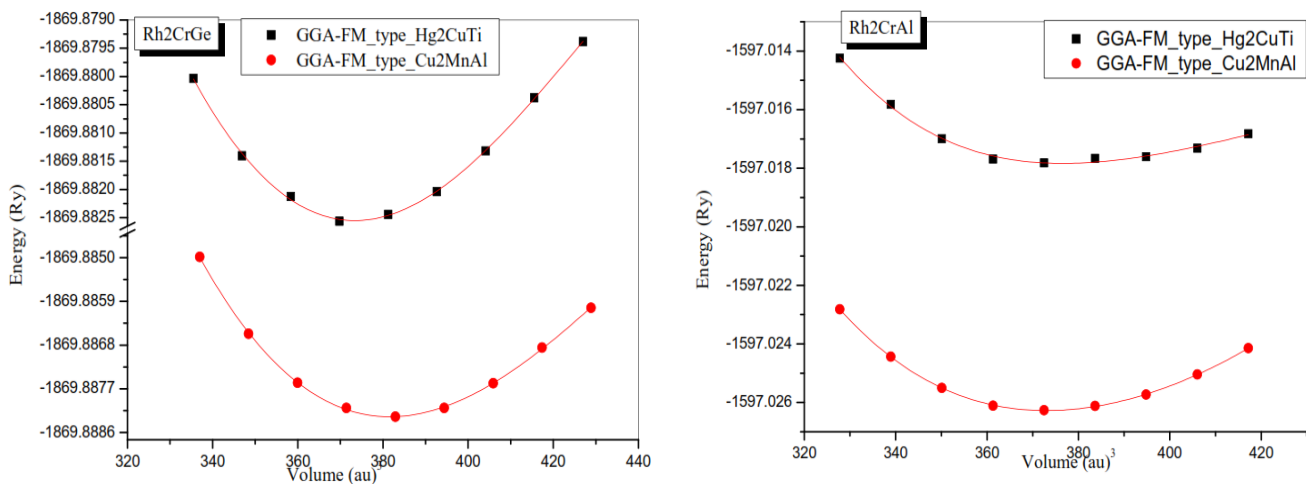


Figure III-3: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les matériaux Rh_2CrGe , Rh_2CrAl .

Le tableau (III.3) regroupe les résultats des valeurs obtenues pour le paramètre de maille à l'équilibre, le module d'incompressibilité ainsi que sa dérivée, pour nos matériaux Rh_2CrGe et Rh_2CrAl . On y a aussi consigné des résultats obtenus par d'autres travaux théoriques .

Il est clair que l'état magnétique (ferro) est la plus stable pour les composés vu que l'énergie correspondante est la plus basse.

On peut déduire à partir du tableau que nos résultats sont en bon accord avec ceux trouvés lors de précédentes investigations théoriques.

tableau III.3 : les paramètres structurales (a, B and B') pour Rh₂CrGe, Rh₂CrAl

Rh ₂ YZ			a (Å)			B (Gpa)		B'	
			Prés trav	Autres	Exp.	Prés. trav	Autres	Prés. trav	Autres
Rh ₂ CrGe	GGA_Type Cu ₂ MnAl	FM	6.936	6.102 (9)	6.03 (10) 6.044 (11)	193.715	195.56 (12)	4.95	6.49 (12)
	GGA_Type Hg ₂ CuTi	FM	6.046			227.177		4.155	
Rh ₂ CrAl	GGA_Type Cu ₂ MnAl	FM	6.306	6.04 (12)	6.022 (13)	176.087	189.85 (12)	4.712	5.16 (12)
	GGA_Type Hg ₂ CuTi	FM	6.046			200.36		4.476	

Tableau III.3 : paramètre de maille a(Å), module d'incompressibilité B (GPa), et sa dérivée B' des alliages Heusler Rh₂CrGe et Rh₂CrAl, comparés aux valeurs d'autres travaux théoriques.

4. Propriétés mécaniques :

4.1. Coefficients élastiques:

Les propriétés du semi-métal (les Heusler) dépendent dans une large mesure de leur état de contrainte et des déformations locales ou globales du réseau cristallin qui y sont liées. En effet, toute déformation entraîne une modification des positions relatives des atomes les uns par rapport aux autres et donc du recouvrement des orbitales atomiques. Il s'ensuit une modification du diagramme de bandes et en particulier de la largeur de la bande interdite (gap).

Dans le domaine d'élasticité, les contraintes sont reliées par la loi de Hooke qui fait intervenir les coefficients d'élasticité du matériau. Ceci fait encore l'objet de controverses et les différentes mesures donnent des résultats parfois très différents.

La détermination des constantes Élastiques exige la connaissance de la courbure de l'énergie en fonction de la contrainte pour des déformations choisies de la cellule unité. Certaines de ces déformations changent le volume de la cellule unité mais maintiennent la symétrie tétragonale, tandis que d'autres déformations brisent cette symétrie tétragonale.

Nous avons considéré les contraintes avec et sans la conservation du volume, parce que les contraintes avec conservation du volume seules ne peuvent pas fournir assez de contraintes pour déterminer les constantes élastiques.

Pour un système cubique il y'a trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} . Le module de compressibilité B de ce système peut être exprimé comme combinaison linéaire de C_{11} et C_{12} . La condition pour la stabilité élastique est que B , C_{11} , C_{12} et C_{44} sont tous positifs (14).

Les constantes élastiques peuvent être obtenues par le calcul de l'énergie totale en fonction des contraintes qui cassent la symétrie cubique en conservant le volume. Pour calculer C_{11} et C_{12} nous appliquons un tenseur de contraintes tétragonale (15; 16) qui transforme les vecteurs de réseau R en R_0 comme suit:

$$R' = \varepsilon R \quad (III - 4)$$

Et le tenseur de contraintes est exprimé en termes du paramètre de déformation tétragonale δ par :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/(1-\delta^2) \end{pmatrix} \quad (III - 5)$$

Où δ est la contrainte appliquée.

L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V \delta^2 + O[\delta^4] \quad (III - 6)$$

Avec $E(0)$ est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte).

$$\text{On a : la formule après la courbe} \quad E(\delta) = b\delta^2 + E(0) \quad (III - 7)$$

b c'est la pente.

On compare la relation (III – 6) et (III – 7) , il donne l'expression suivante :

$$C_{11} + 2C_{12} = \frac{b}{v_0} \quad (III - 8)$$

Pour le cristal cubique isotrope, le module de compressibilité B est donne par:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (III - 9)$$

Pour le coefficient CM , on utilise un tenseur de contrainte monoclinique a volume conserve donne par l'expression suivante :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} 0 & \delta/2 & 0 \\ \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/(4 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (III - 10)$$

La forme finale de ce tenseur diagonale est donne par :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & -\delta/2 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/(4 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (III - 11)$$

L'énergie totale devient:

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2}C_{44}V\delta^2 + O[\delta^4] \quad (III - 12)$$

Et l'équation: $E(\delta) = E(0) + b\delta^2 \quad (III - 13)$

En combinant l'équation- (III – 12) et (III – 13) , on peut déterminer facilement le constant élastique C_{44} par l'équation suivante :

$$C_{44} = \frac{2b}{V_0} \quad (III - 14)$$

Ou b indique la pente

C_{11} , C_{12} , et C_{44} forment l'ensemble compte des constantes pour un système cubique, et le module de cisaillement G , le module de Young E et le rapport de poisson γ peuvent être dérivés à partir des relations suivantes :

$$G = \frac{1}{5}(3C_{44} + C_{11} - C_{12}) \quad (III - 15)$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (III - 16)$$

$$\gamma = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{3B} \right) \quad (III - 17)$$

Pour les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , et C_{44} pour cela, on a utilisé les approximations de la GGA pour les matériaux Rh_2CrGe et Rh_2CrAl dans la structure (L_{21}) respectivement.

Nous avons appliqué la méthode FP-LAPW pour étudier les constantes élastiques .

Les premiers calculs numériques de principes des constants élastiques ont été employés, pour calculer les constants élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de ces derniers des composés. Nos calculs de FP-LAPW ont été exécutés pour évaluer toute l'énergie en fonction de la contrainte, après quoi les données ont été adaptées à une fonction polynôme de la contrainte pour déterminer le module.

Le tableau (III.4) donne les valeurs calculées des propriétés élastiques pour nos deux matériaux

		Méthode	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
Nos calculs	Rh_2CrGe	GGA	265.71204	181.40184	41.61261
	Autre calcul (17)		277.50	125.14	117.48
Nos calculs	Rh_2CrAl	GGA	265.87061	177.8749	54.01518
	Autre calcul		-	-	-

Tableau III.4 : Valeurs calculées des constantes élastiques pour Rh_2CrGe et Rh_2CrAl

Les constantes élastiques sont regroupées dans le tableau III.4, Nous n'avons trouvé aucune donnée expérimentale sur les propriétés élastiques des matériaux Rh_2CrGe et Rh_2CrAl .

On généralement nos résultats sont en bon accord.

Les présents résultats constituent alors une approche prédictive pour ce type de matériaux.

La stabilité mécanique des cristaux a été le sujet des études théoriques extensives. L'étude systématique de la stabilité du réseau a été faite par Born et Huang (18) qui ont formulé le critère de la stabilité, il est exprimé en termes de constantes d'élasticité C_{ij} par (III -12).

4.2. Critère de stabilité:

D'après ces résultats, nous constatons que les critères de stabilité (19; 20) .

Résumé que : $C_{44} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{11} > B_0 > C_{12}$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$ et $C_{11}^2 - C_{12}^2 > 0$,
 $C_{11} - C_{12} > 0$;

A partir des constantes élastiques nous obtenons le paramètre d'anisotropie A donné par l'expression :

$$A = \left(\frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \right) \quad (III -18)$$

Pour un cristal isotropique A est égal à 1, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope. D'après les valeurs de A listées dans le Tableau (III-4) les composés Rh_2CrGe et Rh_2CrAl sont anisotropes.

On peut obtenir d'autres propriétés élastiques importantes pour les différentes applications technologiques:

γ : le coefficient de Poisson qui permet de caractériser la traction du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.

E : le module de Young qui mesure la résistance du solide au changement de sa longueur.

G : le module de cisaillement qui mesure la résistance au mouvement du glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ces derniers. À partir des équations suivantes (21) :

$$\nu = \frac{1}{2} \left[\frac{(B - (2/3)G)}{(B + (1/3)G)} \right] \quad (III - 19)$$

$$E = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (III - 20)$$

Tel que :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (III - 21)$$

B est le module de compressibilité qui mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrostatique, B' sa dérivée par rapport à la pression.

Il existe deux méthodes pour le calcul du module de cisaillement isotrope d'un matériau monophasique, polycristallin et statistiquement isotrope, définies par Voigt en 1928 (22) et Reuss en 1929 (18) .

La méthode de Voigt correspond à l'application d'une contrainte uniforme (σ) sur la maille, et donne le module de cisaillement comme fonction des constantes élastiques :

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \text{ (Dans le cas d'un système cubique)} \quad (III - 22)$$

La méthode de Reuss correspond à l'application d'une déformation uniforme (ε) de la maille, et donne le module de cisaillement comme fonction des constantes élastiques :

$$\frac{5}{G_R} = \frac{4}{(C_{11} - C_{12})} + \frac{3}{C_{44}} \quad (III - 23)$$

Le module de cisaillement G est donné par la moyenne arithmétique de G_V et G_R :

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (III - 24)$$

Nos résultats concernant les modules de Young (E), le module de cisaillement (G) et le coefficient de Poisson (ν) des trois composés en utilisant la GGA.

Il est clair que la condition sur les critères de stabilité mécanique est satisfaite pour les deux matériaux Rh_2CrGe et Rh_2CrAl .

	Approche	G	E	A	ν
Rh_2CrGe	GGA	82,556	223,884	0,55111	0,3559
Rh_2CrAl	GGA	67,261	183,568	0,45085	0,3645

Tableau III-5 le module de Young (E en GPa), le module de cisaillement (G en GPa) et le coefficient de poisson (ν) pour Rh_2CrGe et Rh_2CrAl .

D'après le tableau III.5, Le coefficient de Poisson également fournit des informations sur le type de liaison chimique, qui est généralement au voisinage de 0,25 pour les matériaux ioniques et environ 0,1 pour les matériaux covalents, ce qui nous permet de dire que nos composés sont des matériaux ioniques.

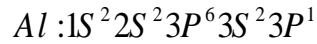
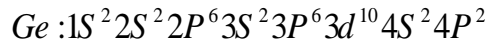
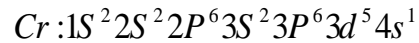
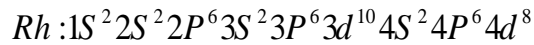
Il est clair que le paramètre Anisotropie A est proche de l'unité pour les deux matériaux Rh_2CrGe et Rh_2CrAl ce qui nous permet de dire que ces composés sont isotropes.

Du point de vue ductilité et fragilité, le rapport B/G pour les deux matériaux est en général en dessus de la valeur critique 1.75 qui sépare les comportements ductile/ fragile ($\text{fragile} < 1.75 < \text{ductile}$) ce qui nous permet de classer les composés comme des matériaux ductiles.

5. Les propriétés électroniques :

Il apparaît nécessaire de mettre en œuvre une description de la structure d'électroniques qui rende compte de la différence de nature chimique et leur liaison. Dans les calculs traditionnels structures électroniques basés sur la méthode GGA, il est possible d'obtenir des propriétés plus ou moins précises (structure de bande, densité d'état,.....)

Pour les matériaux, on a adopté pour notre calcul les configurations électroniques suivantes :



5.1.La structure de bande :

Le comportement des Heusler est décrit par la théorie de bandes.

Cette théorie stipule que les électrons ne peuvent occuper que certains niveaux d'énergies appelés bandes permises séparés par d'autres bandes appelées bandes interdites ou gaps.

Les bandes d'énergie se remplissent par les électrons d'atomes. Ceux –ci vont remplir les états jusqu'à une énergie appelée énergie de Fermi.

En fonction de la largeur des bandes et la position du niveau de Fermi, on aura soit un métal, soit un semi-conducteur, soit un isolant.

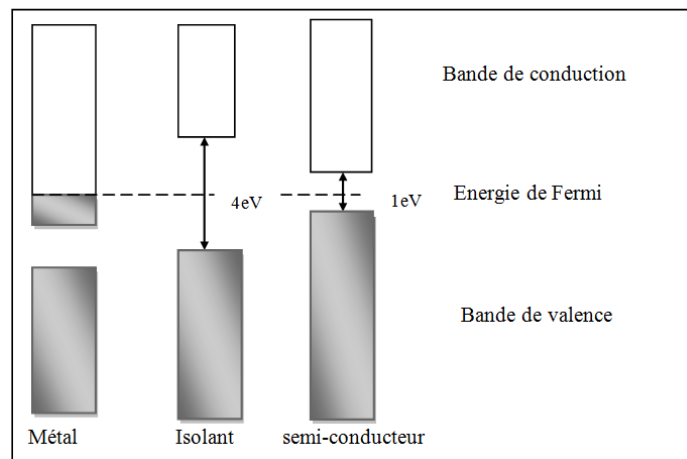


Figure III-4: Relation entre la position des bandes d'énergies et le niveau de Fermi donnant un métal, semi-conducteur ou un isolant

Nous avons étudié la structure des bandes des Heusler $Rh_2CrGe_{1-x}Al_x$.

Les résultats sont présentés dans la figure suivante.

Les propriétés des électrons dans un solide qui contient 10^{23} atomes/cm³ sont très compliquées. Pour simplifier la résolution des équations d'ondes des énergies il est nécessaire d'utiliser la symétrie de translation et de rotation du solide.

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

La figure (III.5) représente les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à l'état fondamental..

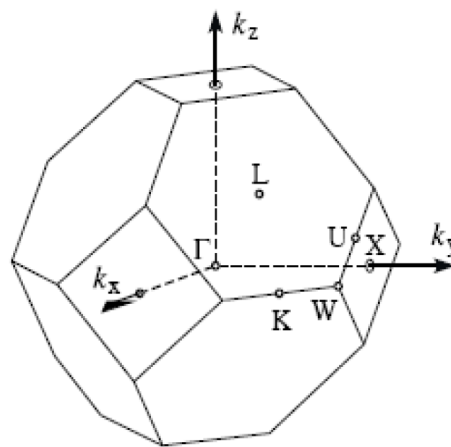


Figure III-5: Première zone de Brillouin d'un réseau cfc. Les points de haute symétrie sont indiqués.

Des points importants de la structure de bande est la valeur de l'énergie de gap, de point de vue théorique, plusieurs méthodes ont été utilisées au cours des dernières décennies pour calculer la structure électronique,

On a calculé la structure de bande par la méthode FP-LAPW qui est basée sur l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Nos résultats de structure de bande des composés sont schématisés dans les figures suivantes :

Le centre de la zone de Brillouin est noté Γ , les trois directions de haute symétrie sont [100], [110] et [111].

Direction [100] : $\Gamma \rightarrow X$ (Δ)

Direction [110] : $\Gamma \rightarrow L$ (Λ)

Direction [111] : $\Gamma \rightarrow K$ (Σ)

Les structures de bandes obtenues pour chaque composé par l'utilisation de la GGA.

Les résultats sont présentés sur les figures (III.6). La topologie des structures de bandes pour les deux composés.

Comme pour tous les conducteurs, ils se caractérisent par un chevauchement des bandes de valence et de conduction. On peut dire que les deux matériaux Rh_2CrGe et Rh_2CrAl sont des conducteurs dans l'état spin-up. Alors la remarque la plus importante est la présence d'états électroniques au niveau de Fermi dans la structure de bandes des électrons à spin-up. Ce qui signifie que le système présente un caractère métallique, Par contre elle est minime pour le spin down, dans cette état on remarque que le maximum de la bande de valence est situé au point Γ et le minimum de la bande de conduction est situé au point X, il s'agit donc d'un gap indirect. Les valeurs de l'énergie de gap pour les matériaux Rh_2CrGe et Rh_2CrAl sont respectivement 0.572(eV), 0.427(eV).

On peut dire que les matériaux Rh_2CrGe et Rh_2CrAl sont des semi-conducteurs dans l'état spin-dn. Ce qui signifie que le système présente un caractère semi-métallique.

Les résultats obtenus de la structure de bandes montrent bien un comportement semi-métallique pour les deux projections de spin.

Composés	Energie du gap (eV)	Notre calcul (eV)	Autres
Rh_2CrGe	$\Gamma \rightarrow X$	0.57	0.82 (23)
Rh_2CrAl	$\Gamma \rightarrow X$	0.42	-

Tableau III.6: Calcul des énergies de gap de Rh_2CrGe et Rh_2CrAl

Il nous semble important de souligner qu'il n'existe aucune donnée expérimentale concernant le gap de ces deux composés.

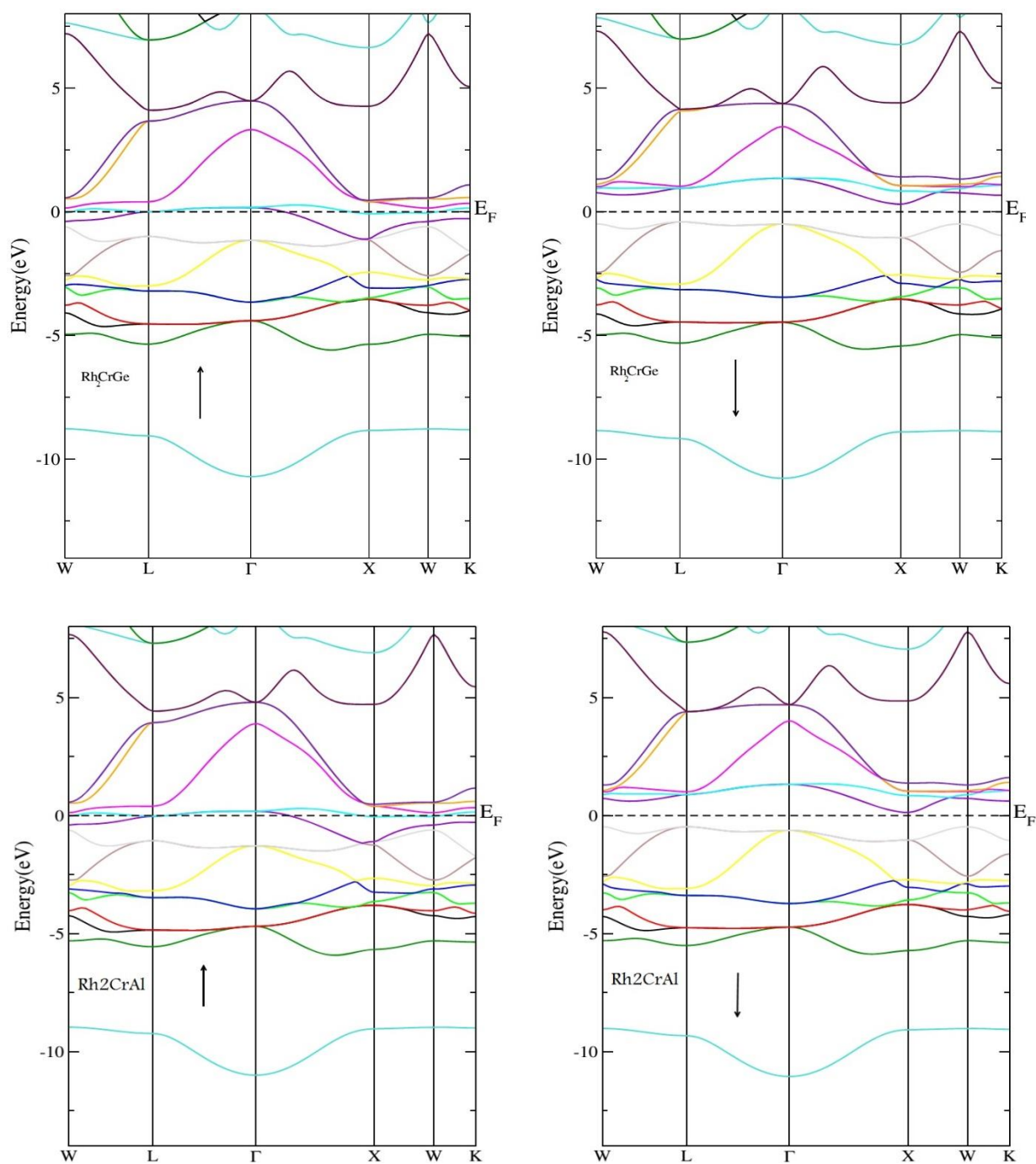


Figure III.6 : Structure de bandes pour Rh_2CrGe et Rh_2CrAl

5.2. Densité d'état:

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

À partir des figures (III. 7), il ressort clairement l'existence de régions distinctes dans l'état spin-up et dans l'état spin-down pour les matériaux Rh_2CrGe et Rh_2CrAl il y-a trois régions distinctes séparées par des gaps.

-Dans l'état spin-up:

La première région est localisée de -12 eV à -7 eV au-dessous du niveau de fermi. Cette région est composé entièrement des états 's' du Ge et Al , au-dessus d'elles, des bandes des états 'd' du Rh et localisées aux environs de -7 eV à -1.8 eV pour matériaux Rh_2CrGe et Rh_2CrAl respectivement, la troisième région de -1.8 eV à 0eV , les bandes de valences sont dominées par les états 'd' du Cr respectivement pour Rh_2CrGe et Rh_2CrAl

La région est localisée de 0 eV à 8 eV La bande de conduction est constituée principalement des orbitales 'd' de Cr et 'd' de Rh respectivement pour Rh_2CrX .

-Dans l'état spin-down:

La première région est localisée de -12 eV à -7 eV au-dessous du niveau de fermi. Cette région est composé entièrement des états 's' du Ge et Al, au-dessus d'elles, des bandes des états 'd' du Rh et localisées aux environs de -7 eV à -0 eV pour matériaux Rh_2CrGe et Rh_2CrAl respectivement, la troisième région de 0 eV à 9 eV : la bande de conduction est constituée principalement des orbitales 'd' de Cr et 'd' de Rh respectivement pour Rh_2CrX . Les Densités d'état confirment le caractère métallique pour les spins majoritaires et une absence d'états électroniques au niveau de Fermi pour les spins minoritaires ce qui nous rapproche du caractère semi-conducteur. Ceci indique un comportement semi-métallique pour les deux projections de spin pour les deux alliages.

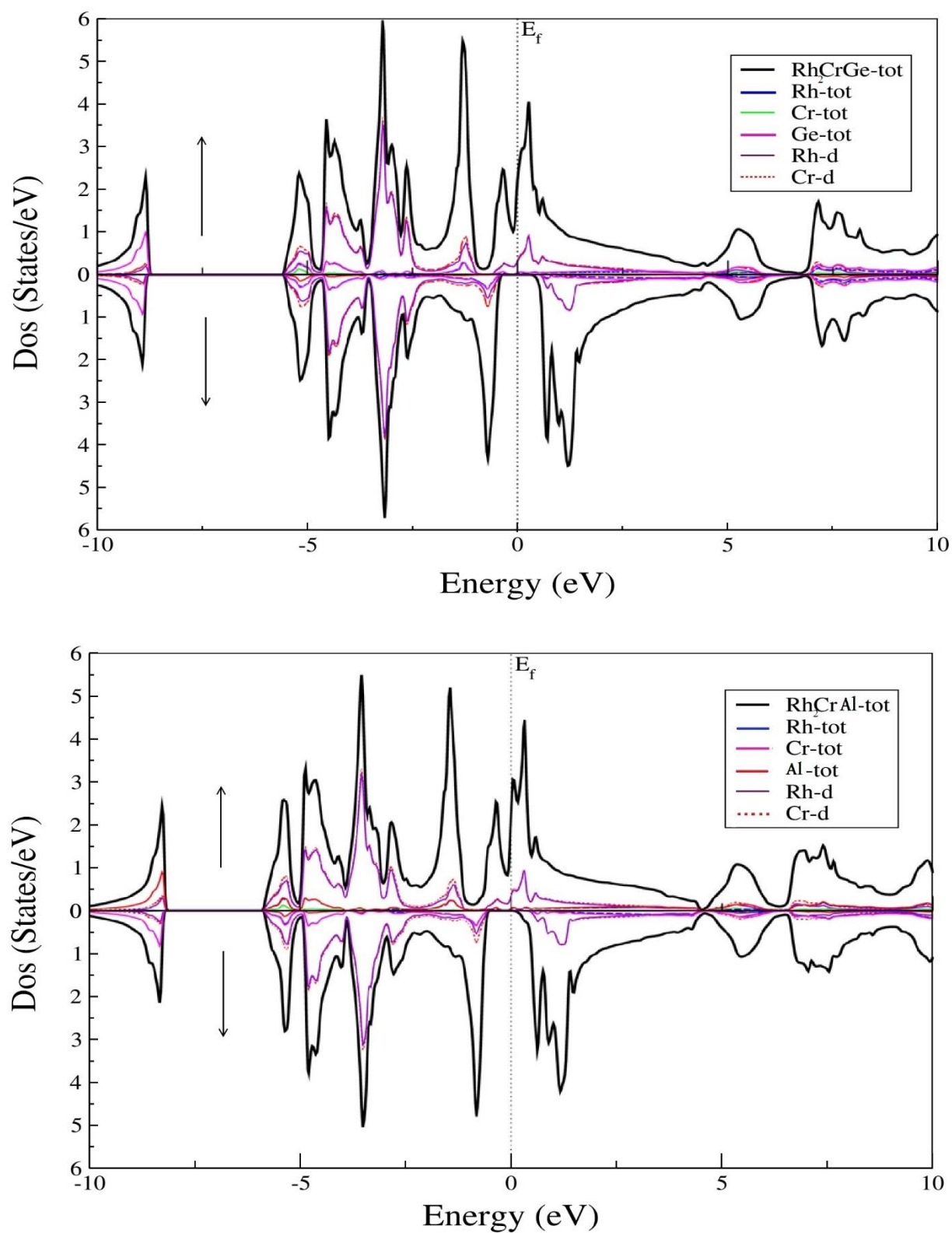


Figure III. 7 : Densité d'états totale et partielle des composés Rh_2CrGe et Rh_2CrAl

6. Propriétés magnétiques :

Le moment magnétique est représenté par le moment magnétique de spin défini par le nombre d'occupation total des orbitales à spin majoritaires diminué du nombre d'occupation total des orbitales à spin minoritaires. La structure de bandes énergétiques d'un matériau semi-métallique présente une asymétrie entre les états de spin up et de spin down avec un gap ou un pseudo gap énergétique au niveau de Fermi. Ceci donne lieu à des polarisations des électrons de conduction au niveau de Fermi qui peuvent atteindre les 100%. La polarisation P de spin à E_F est exprimée en termes de densité d'états de spin haut et de spin bas, $\rho \uparrow (E_F)$ et $\rho \downarrow (E_F)$ par la relation (24)

$$P = \frac{\rho \uparrow (E_F) - \rho \downarrow (E_F)}{\rho \uparrow (E_F) + \rho \downarrow (E_F)}$$

Dans les composés semi-métalliques, le moment de spin par unité de formule est un nombre entier (en μ_B), Le moment magnétique porté étant égal à la différence entre le nombre d'électrons de spin up et le nombre d'électron de spin down, on retrouve une valeur entière du moment magnétique porté.

Les résultats du tableau (III. 7) montrent que les deux composés montrent que Rh_2CrGe possèdent un moment magnétique total de 4.00 μ_B et aussi pour la dixième composés Rh_2CrAl ont la même valeur de moment magnétique total de 3.00 μ_B .

Nos résultats sont en bon accord avec résultats théoriques.

La polarisation en spin est importante pour les deux composés Rh_2CrGe et Rh_2CrAl , $P=100\%$.

Rh_2YZ		μ (Rh)	μ (Rh)	μ (Cr)	μ (Ge)	μ (Al)	$\mu_{interstitial}$	μ_{Total}
Rh_2CrGe	Prés.trav	0.35055	0.35055	3.03681	-	-----	0.24537	3.97579
Rh_2CrAl	Prés.trav	0.19516	0.19516	2.57815	-0.0284	0.06126	-----	3.00125

Tableau III.7: Moment magnétique total et partiel des matériaux Rh_2CrGe et Rh_2CrAl

La contribution principale dans le moment magnétique est due à l'atome Cr en remarque aussi une contribution importante due à l'atome Rh. On voit que les valeurs de la polarisation sont importantes. une polarisation de 100% qui est caractéristique d'un demi-métal. Il est

important de souligner que, à notre connaissance, la communauté scientifique ne dispose d'aucune valeur expérimentale des moments magnétiques pour ces matériaux.

7. Etude des alliages $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Al}_x$:

L'objectif de notre étude est d'examiner l'évolution des propriétés magnétiques, structurales, élastiques, Mécaniques et électroniques des alliages $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Al}_x$ en fonction de la concentration \mathbf{X} . Pour ce faire, nous sommes amenés à utiliser la technique de la super cellule contenant 16 atomes pour simuler des concentrations entre 0 et 1 avec un pas de 0.25.

7.1. Propriétés structurales:

Dans ce but, nous avons utilisé une super cellule de 16 atomes, ceci permet d'examiner des concentrations pour $x = 0, 1/4, 1/2, 3/4$ et 1.

les alliages Heusler actuels il n'y a pas de données expérimentales ou théoriques accessibles pour commencer nos calculs. Pour obtenir leurs paramètres de réseau approximatifs, nous avons appliqué une combinaison linéaire des constantes de réseau des alliages et la concentration associée \mathbf{X} d'atome d'Al incorporé permettant la loi de Vegard law (25; 26; 27).

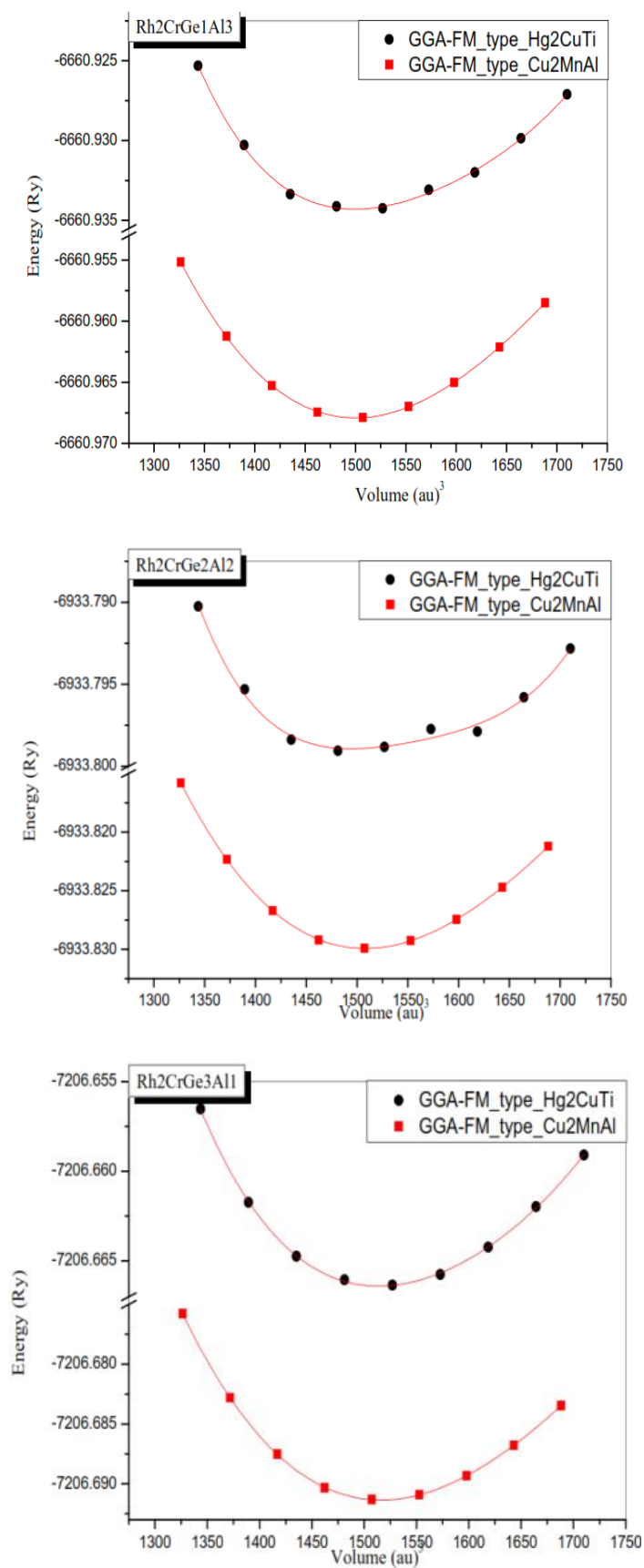
$$\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.75}\text{Al}_{0.25} : a = (6.088 * 0.75) + (6.044 * 0.25) = 6.077 \text{ \AA}$$

$$\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.5}\text{Al}_{0.5} : a = (6.088 * 0.5) + (6.044 * 0.5) = 6.066 \text{ \AA}$$

$$\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.25}\text{Al}_{0.75} : a = (6.088 * 0.25) + (6.044 * 0.75) = 6.055 \text{ \AA}$$

Les valeurs de paramètre de treillage obtenues dans le Cu_2MnAl (L_{21}) - la structure de type pour l'alliage heusler $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$, $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ and $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$, sont bien concordés avec les valeurs légales de Vegard law.

Nous avons encore réalisé une optimisation structurale pour les alliages $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Al}_x$ en calculant la variation de l'énergie totale en fonction du volume avec un ajustement nos résultats à l'équation d'état de Murnaghan. Les figures (III-8) présentent les courbes de variation E (eV) pour $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Al}_x$ respectivement et le Tableau (III.8) présente les propriétés structurales calculées pour les alliages.



Figures III-8: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les matériaux $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75).

Tableau III-8: paramètre de maille $a(\text{Å})$, module d'incompressibilité B (GPa), et sa dérivée B' des composés $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x=0.25, 0.5$ and 0.75).

Rh2YZ			$a(\text{Å})$	B (Gpa)	B'
			Prés.trav	Prés.trav	Prés.trav
$\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$	GGA_Type Cu ₂ MnAl	FM	6.0580	199.0289	4.7142
	GGA_Type Hg ₂ CuTi	FM	6.0602	200.2964	4.7663
$\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$	GGA_Type Hg ₂ CuTi	FM	6.0692	200.0788	4.6488
	GGA_Type Hg ₂ CuTi	FM	6.0633	201.2598	4.7250
$\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$	GGA_Type Cu ₂ MnAl	FM	6.0804	199.6756	4.7420
	GGA_Type Hg ₂ CuTi	FM	6.0771	200.8346	4.8458

7.2. Propriétés élastiques et mécaniques :

Comme précisé plus haut, la finalité de notre travail est aussi d'examiner la variation des propriétés élastiques et mécaniques des composés $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Al}_x$ en fonction de la concentration X . Le tableau (III.9) résume les résultats obtenus pour les constantes élastiques et mécaniques calculées pour les matériaux. Nous n'avons trouvé aucune donnée expérimentale sur les propriétés élastiques des matériaux.

Grandeurs Mécanique	$\text{Rh}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x$		
	X=0.25	X=0.5	X=0.75
C11	270.719	268.582	266.87
C12	177.069	174.440	177.151
C44	46.748	50.908	52.916
γ	0.394	0.384	0.376
E	130.022	143.366	153.782
A	0.937	0.992	0.993
G	47.993	49.373	49.69

Tableau III.9 : Les constantes élastiques C_{ij} (GPa), les modules de cisaillement G (GPa) et de Young E , le coefficient de Poisson γ et l'anisotropie A calculés pour les composés $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Ge}_x$

D'après le tableau (III.9), on voit clairement que le coefficient A est proche de l'unité pour les alliages, ce qui nous permet de dire que ces composés sont isotropes. Du point de vue ductilité et fragilité, le rapport B/G pour les matériaux est en général en dessus de la valeur critique 1.75 qui sépare les comportements ductile/ fragile ($\text{fragile} < 1.75 < \text{ductile}$) ce qui nous permet de classer les composés comme des matériaux ductiles. Le coefficient de Poisson également fournit des informations sur le type de liaison chimique, qui est généralement au voisinage de 0,25 pour les matériaux ioniques et environ 0,1 pour les matériaux covalents, ce qui nous permet de dire que nos composés sont des matériaux ioniques. Il est clair que la condition sur les critères de stabilité mécanique est satisfaite pour les alliages $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Al}_x$.

7.3. Propriétés électroniques :

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ces composés, les paramètres de réseaux des alliages sont utilisés pour calculer la structure de bandes dans l'état spin (up) et spin (dn). L'objectif de cette partie est d'étudier l'évolution des propriétés électroniques d'alliages $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Al}_x$.

7.3.1. Structure de bande:

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Les figures III.(9, 10, 11) représentent les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à l'état fondamental.

Nous remarquons au regard les figures III.(9, 10, 11) que les caractéristiques générales des structures de bande pour les alliages étudiés sont qualitativement semblables en raison de la similarité de leur structure cristalline et leur environnement chimique. Pour les alliages étudiés, la chaîne de spin majoritaire est métallique qui présente des intersections des états au niveau de Fermi E_F alors qu'un gap d'énergie existe autour de E_F dans la chaîne de spins minoritaires indiquant un caractère semi-conducteur. Ainsi, nos résultats montrent que $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Al}_x$ sont des matériaux demi-métalliques dans la structure L_{21} à leur paramètre de maille d'équilibre.

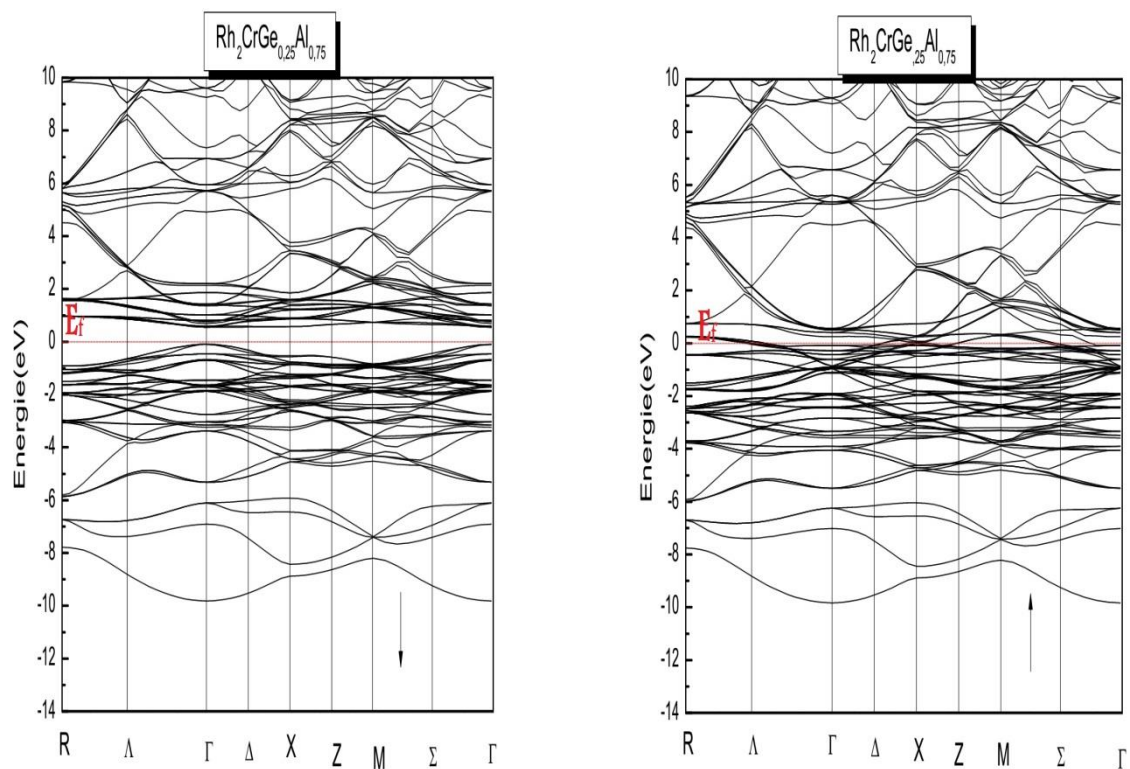


Figure III.9: Structure de band pour $Rh_2CrGe_{0.25}Al_{0.75}$

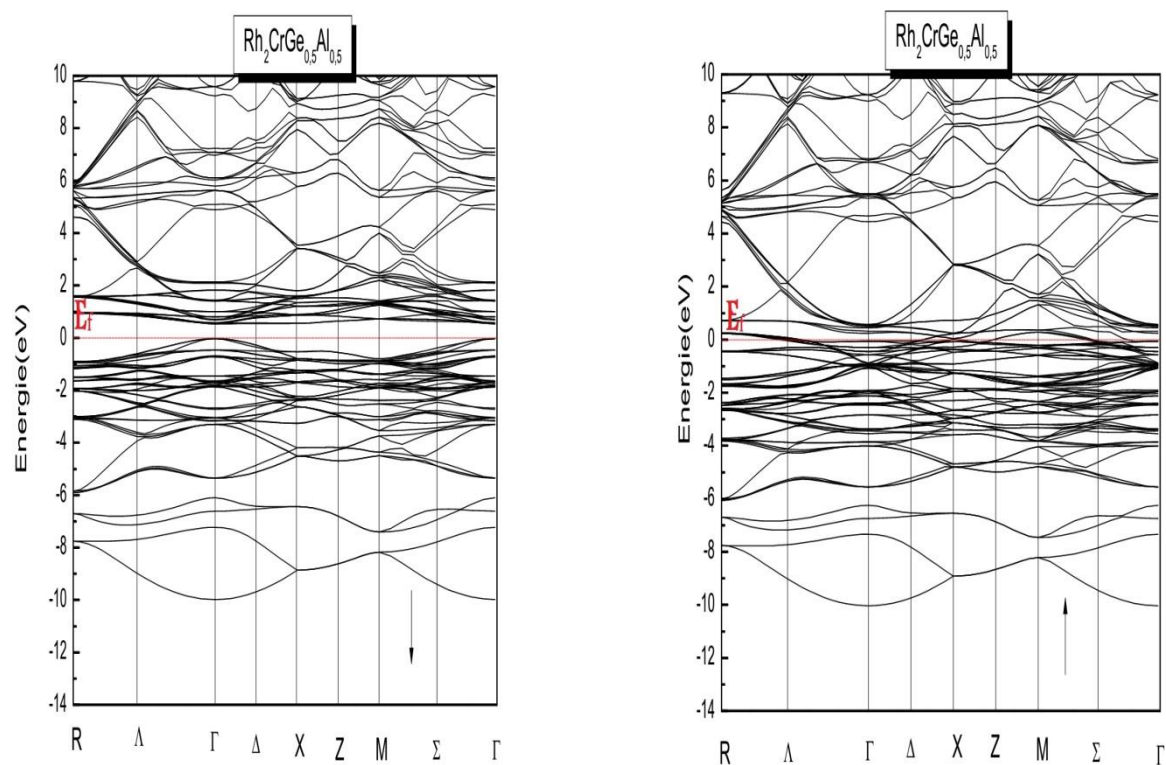


Figure III.10: Structure de band pour $Rh_2CrGe_{0.5}Al_{0.5}$

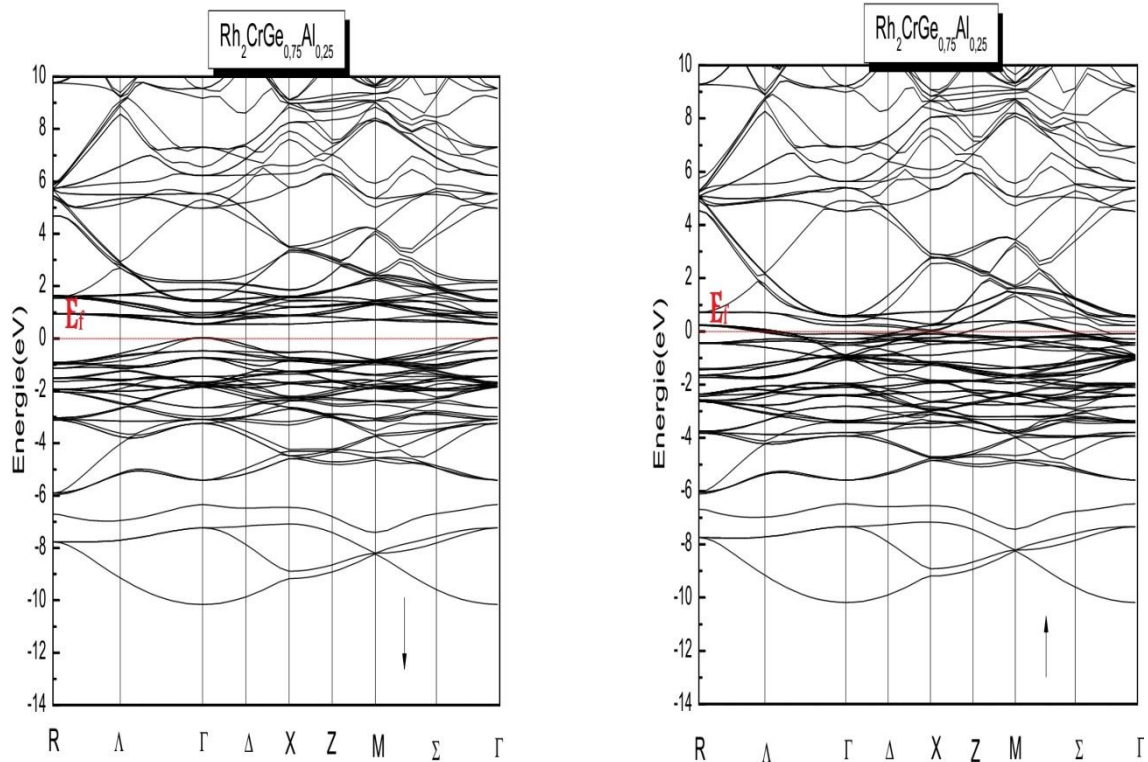


Figure III.11: Structure de band pour $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$

D'après les figures (III. 9, 10, 11), dans la chaîne de spins minoritaires, les gaps indirects autour de E_F , le long de la symétrie Γ -X. Les gaps sont indirects à cause du fait que la bande de valence maximale (au point Γ) ne coïncide pas avec la bande de conduction minimale (au point X) pour $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Al}_x$, indiquant le caractère semi-conducteur au niveau de Fermi. Il n'y a pas de données expérimentales pour la comparaison. Ces gaps conduisent à une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi entraînant le caractère demi-métallique à l'état d'équilibre. Les valeurs de l'énergie de gap pour les composés $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$, $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$, et $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$ sont respectivement 0.12 (eV), 0.28 (eV), 0.037 (eV).

Composés	Notre calcul (eV)
$\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$	0.12
$\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$	0.28
$\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$	0.037

Tableau III.10 : Calcul des énergies de gap de $\text{RhCrGe}_{1-x}\text{Al}_x$

Il nous semble important de souligner qu'il n'existe aucune donnée expérimentale ou théorique concernant le gap de ces six composés.

7.3.2. Densité d'état:

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique important pour la compréhension des propriétés physique d'un matériau. La plupart des propriétés de transport sont déterminée sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaitre la nature des liaisons chimiques dans un matériau (en calculant le taux d'occupation de chaque état atomique) et par conséquence, le transfert de charge entre les atomes.

Les calculs de la densité d'état totale et partielle pour les alliages $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Al}_x$ sont représentés sur la Figure III.12 On peut voir que les graphes de la densité totale ont plusieurs pics qui sont dus à la plupart des états d du Rh et d du Cr dans la bande de conduction et la bande de valence pour les spins majoritaires et les spins minoritaires pour les alliages $\text{Rh}_2\text{CrGr}_{1-x}\text{Al}_x$.

Les Densités d'état confirment le caractère métallique pour les spins majoritaires et une absence d'états électroniques au niveau de Fermi pour les spins minoritaires ce qui nous rapproche du caractère semi-métallique, alors un comportement demi-métallique pour les projections de spin pour les alliages.

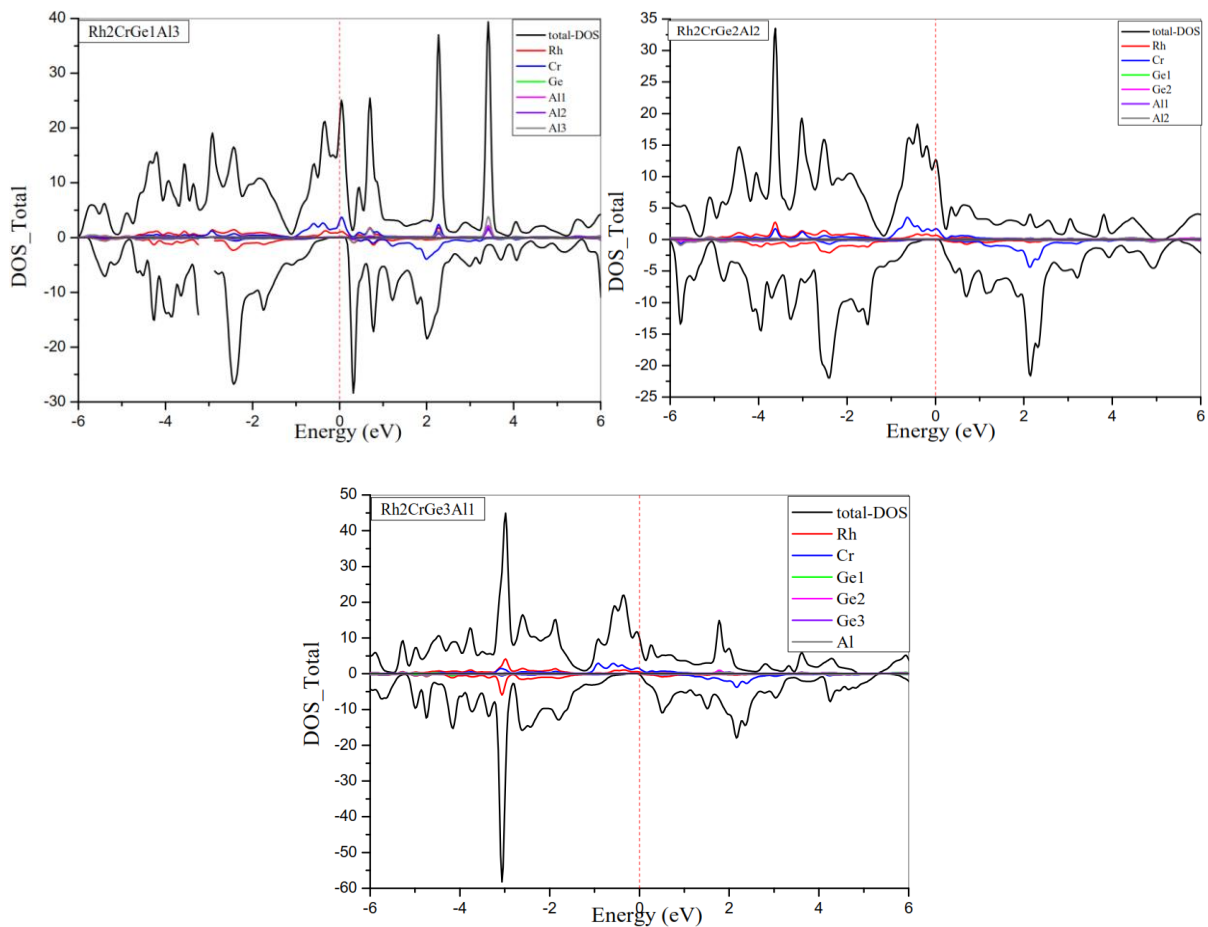


Figure III.12: Densité d'états totale et partielle des composés $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Al}_x$

7.4. Propriétés magnétiques :

Comme précisé plus haut, parmi les buts de notre travail est d'examiner la variation des propriétés magnétiques des composés $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Al}_x$ en fonction de la concentration x .

Alliages	$\mu(\text{Rh})$	$\mu(\text{Rh})$	$\mu(\text{Cr})$	$\mu(\text{Ge})$	$\mu(\text{Al})$	$\mu_{\text{interstitiel}}$	μ_{Total} de 16 atomes avec la cellule d'unité	Polarisati on de spin %/o
$\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$	0.24261	0.24261	2.69551	-0.0059	-0.0256	0.34582	12.99083	100
$\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$	0.29814	0.29815	2.81287	-0.0041	-0.0240	0.43532	14.00174	100
$\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$	0.35669	0.35723	2.91783	-0.00014	-0.0237	0.51850	15.00682	100

Tableau III.11 Contribution de chaque atome et la zone interstitielle dans le moment magnétique total pour chaque concentration.

La valeur du moment magnétique égale 12.99083 (μB), 14.00174 (μB), 15.00682 (μB), pour $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$, $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.50}\text{Al}_{0.50}$ et $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$ respectivement. Nous ne remarquons aucune variation du moment magnétique dans les alliages. La contribution principale dans le moment magnétique est due à l'atome Cr en remarque aussi une contribution importante due à l'atome Rh. On voit que les valeurs de la polarisation sont importantes. En exerçant une pression on pourra atteindre une polarisation de 100% qui est caractéristique d'un demi-métal. Il est important de souligner que, à notre connaissance, la communauté scientifique ne dispose d'aucune valeur expérimentale ou théorique des moments magnétiques pour ces matériaux.

Bibliographie

1. E. Şaşıoğlu S. Skaftouros, K. Özdoğan and I. Galanakis. "Generalized Slater-Pauling rule for the inverse Heusler compounds". *Physical Review B*, 87(2-1): 024420, January 2013.
2. A. Abada, K. Amara, S. Hiadsi, and B. Amrani. "First principles study of a new half metallic ferrimagnets Mn₂-based full Heusler compounds: Mn₂ZrSi and Mn₂ZrGe". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 388: 59–67, April 2015.
3. D. Singh, *Planes Waves, Pseudo-Potentials and the LAPW Method*, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 1994.
4. P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, *An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology, Austria, 2001.
5. J.R. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1996).
6. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
7. R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Wiley, New York, (1963).
8. F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 5390(1944).
9. M. Pugacheva, A. Jezierski, *J. Magn. Magn. Mater.* 151 (1995) 202.
10. Y. Adachi, H. Morita, T. Kanomata, A. Sato, H. Yoshida, T. Kaneko, H. Nishihara, *J. Alloys Compd.* 383 (2004) 37.
11. K.H.J. Buschow, P.G. van Engen, R. Jongebreur, *J. Magn. Magn. Mater.* 38 (1983) 1.
12. Saadi Berri, D. Maouche, M. Ibrir, F. Zerarga, L. Louail, Y. Medkour *Physica B* 418 (2013) 58–64.
13. H. Masumoto, K. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* 32, 1972, 281–281.
14. D.C.Wallace, *thermodynamics of crystals*, wiley, Newyour,(1972).
15. M. Dacorogna, J. Ashkenazi and M. Peter, *Phys. Rev. B* 26, 1982, p (1527).
16. N. E. Christensen, *Solid State Commun.* 49, p 701. (1984).
17. 2017, Nasir Mehmood· Rashid Ahmad· G. Murtaza *J Supercond Nov Magn Springer Science+Business Media New York.*
18. A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.*, 9, 49 (1929).
19. M. Born, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 36, 160 (1940).

20. **M. Born et K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, édité par Clarendon, L.R. Testardi et al., *Phys. Rev.Lett.* 15, 250 (1956).**
21. **Schreiber E, Anderson O L and Soga N 1973 *Elastic Constants and Their Measurements* (New York: McGraw-Hill).**
22. **W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, édité par Taubner, Leipzig (1929).**
23. **Nasir Mehmood, Rashid Ahmad, G. Murtaza2 *J Supercond Nov Magn Springer Science+Business Media New York* 2017.**
24. **D P Rai^{1*}, A Shankar¹, Sandeep¹, M P Ghimire² and R K Thapa¹. *Journal of Theoretical and Applied Physics* (2013).**
25. **F. Dahmane, R. Khenata, B. Doumi, S. Bin Omran, I.V.Kityk, Sandeep, A. Tadjer, S. V. Syrotyuk, D. P. Rai, *J Supercond Nov Magn.*29(9), 2016.**
26. **F. Dahmane, F. Semari, B. Doumi, S. Bin Omran, Deo Parkash, K.D. Verma, R. Khenata, *Chinese Journal of Physics* (2018).**
27. **F. Semaria, F. Dahmane, N. Baki, Y. Al-Douri, S. Akbudak, G. Uğur Ş. Uğur, A. Bouhemadou, R. Khenata, C.H. Voon, *Chinese Journal of Physics* 56 (2018) 567–573.**
28. **T. Graf, C. Felser, S.S.P. Parkin, *Simple rules for the understanding of Heusler compounds*, *Prog. Solid State Chem.* 39 (2011) 1e50.**
29. **F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Magnetic-chemical studies*, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* 5 (1903) 219e223.**
30. **C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 668.**
31. **N. Shutoh, S. Sakurada, *J. Alloys Compd.* 289 (2005) 204.**
32. **C.S. Lue, Y.-K. Kuo, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 085121.**
33. **J. Winterlik, G.H. Fecher, C. Felser, *Solid State Commun.* 145 (2008) 475.**
34. **B. Hillebrands, C. Felser, *Editorial: high-spin polarization of Heusler alloys*, *J. Phys. D: Appl. Phys* 39 (5) (2006).**
35. **M. Yamamoto, T. Marukame, T. Ishikawa, K. Matsuda, T. Uemura, M. Arita, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2006) 824.**
36. **D.C. Gupta, I.H. Bhat, *J. Alloys Compd.* 575 (2013) 292 and 303., *Mater. Chem. Phys.* 146 (2014).**
37. **J.C. Slater, *Adv. Quantum Chem.* 1 (1964) 5564.**
38. **P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2K, An Augmented Plane Wave pLocal Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Technische Universität, Wien, Austria, 2001.**
39. **P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.**

40. *W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.*
41. *J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.*
42. *J. Kübler, G.H. Fecher, C. Felser, Phys. Rev. B 76 (2007) 024414.*
43. *N. Xing, Y. Gong, W. Zhang, J. Dong, H. Li, Comput Mater Sci. 45 (2009) 489.*
44. *Murnaghan, F.D.: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944).*
45. *H.Z. Luo, Z.Y. Zhu, G.D. Liu, S.F. Xu, G.H. Wu, H.Y. Liu, J.P. Qu, Y.X. Li, J. Magn. Magn. Mater. 320 (2008) 421.*
46. *I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66 (2002) 134428.*
47. *Ziebeck, K.R.A., Neuman, K.-U.: In: Wijn, H.P.J. (ed.) Magnetic Properties of Metals. Landolt-Börnstein New Series Group III, vol. 32, p. 64. Springer, Berlin (2001).*
48. *Webster, P.J., Ziebeck, K.R.A.: In: Wijn, H.P.J. (ed.) Magnetic Alloy and Compounds of d-Elements with Main Group Elements. Landolt-Börnstein New Series Group III, vol. 19c, p. 75. Springer, Berlin (1988).*
49. *J.C. Suits, Solid State Commun. 18 (1976) 423.*
50. *Luo, H.Z., Zhu, Z.Y., Liu, G.D., Xu, S.F., Wu, G.H., Liu, H.Y. Qu, J.P., Li, Y.X.: J. Magn. Magn. Mater. 320, 421 (2008).*
51. *M. Pugaczowa-Michalska, A. Jezierski, Physica B 253 (1998) 163—167.*
52. *Mohammed El Amine Monir, Hayat Ullah, Hadj Baltach, Younes Mouchaal, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 31(7), 2233–2239.*
53. *MICHAEL GILLEßEN, RICHARD DRONSKOWSKI, J Comput Chem 30: 1290–1299, 2009.*

*Conclusion
générale*

Dans ce travail, on a étudié les composés Rh_2CrGe et Rh_2CrGeAl et leurs alliages $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Al}_x$. Nous avons en premier lieu étudié les propriétés du Rh_2CrZ . Les propriétés structurales, élastiques, mécaniques et magnétiques de ces matériaux ont été intensivement étudiés par la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW), avec la considération d'une approximation dans le traitement du terme d'échange et de corrélation (la GGA).

Notre but initial dans ce travail était de trouver la structure la plus stable pour le composé par l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume. Dans deux structures la structure Heusler régulière de type Cu_2MnAl et la structure Heusler inverses de type Hg_2CuTi dans différentes configurations magnétiques Ferromagnétique et non magnétique. Le résultat montre que l'état ferromagnétique (FM) est la plus stable par rapport à celle non magnétique (NM) et plus stable pour le type Cu_2MnAl .

Nous avons calculé les constants élastiques de nos matériaux. Nous n'avons trouvé aucune valeur expérimentale pour faire la comparaison. On considère que nos valeurs serviront comme base de données pour la prévision dans l'étude dynamique de ces matériaux. Les calculs de ces constantes nous ont permis de déterminer d'autres grandeurs mécaniques telles que le facteur d'anisotropie, le module de cisaillement, le module de Young ainsi que le coefficient de poisson. Il est clair que le paramètre anisotrope A est proche de l'unité pour les matériaux Rh_2CrGe et Rh_2CrAl ce qui nous permet de dire qu'ils sont isotropes, Du point de vue ductilité et fragilité, le rapport B/G pour les deux matériaux est en général en dessus de la valeur critique 1.75 qui sépare les comportements ductile/ fragile ($\text{fragile} < 1.75 < \text{ductile}$) ce qui nous permet de classifier les composés comme des matériaux ductiles.

Le Rh_2CrGe et Rh_2CrAl sont présentes aucuns gap dans l'états spins majoritaires par contres il y'a un chevauchement de bande qui nous distingue que notre matériaux il a un aspect métallique et dans l'états spins minoritaires nous avons permis de conclure que le gap est indirect au point M ($\Gamma \rightarrow X$) pour Rh_2CrZ on distingue un comportement semi – métallique . L'analyse de la densité d'états donne une explication détaillée de la contribution des caractères atomiques des différentes orbitales dans les bandes d'énergie. Les Densités d'état confirment le caractère métallique pour les spins majoritaires et une absence d'états électroniques au niveau

de Fermi pour les spins minoritaires ce qui nous rapproche du caractère demi-métallique. Les valeurs du moment magnétique sont des nombres entiers et les valeurs importantes de la polarisation nous rapprochent d'un caractère demi-métallique nos résultats sont en bon accord avec les autres travaux et confirme la règle de Slater-Pauling $Mt = Nv-24$.

En second lieu nous avons entamé l'étude des propriétés des alliages $Rh_2CrGe_{1-x}Al_x$, nous avons fait usage de la technique de la super cellule pour étudier l'évolution des propriétés structurales, élastiques, mécaniques et magnétiques de ces alliages en fonction de la concentration X, nous avons utilisé une super cellule de 16 atomes . Ceci permet d'examiner des concentrations pour ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1). Nous sommes arrivés à conclure que :

Nous n'avons trouvé aucune donnée expérimentale sur les propriétés structurales, élastiques, mécaniques, magnétiques des alliages $Rh_2CrGe_{1-x}Al_x$.

Nous remarquons dans notre étude que la configuration la plus stable correspond à l'état ferromagnétique. Nous avons remarqué que la variation du paramètre de réseau en fonction de la concentration de X obéit à la loi de Végard.

Nous avons calculé les constants élastiques de nos matériaux. Nous n'avons trouvé aucune valeur expérimentale pour faire la comparaison. On considère que nos valeurs serviront comme base de données pour la prévision dans l'étude dynamique de ces matériaux. Les calculs de ces constantes nous ont permis de déterminer d'autres grandeurs mécaniques telles que le facteur d'anisotropie, le module de cisaillement, le module de Young ainsi que le coefficient de poisson.

Les résultats obtenus de la structure de bandes montrent bien un comportement demi-métallique pour les projections de spin. Les Densités d'état confirment le caractère métallique pour les spins majoritaires et une absence d'états électroniques au niveau de Fermi pour les spins minoritaires ce qui nous rapproche du caractère demi-métallique.

Les valeurs du moment magnétique étant proches d'un nombre entier et les valeurs importantes de la polarisation nous rapprochent d'un caractère demi-métallique. Il suffit pour cela d'exercer une pression.

Theoretical study of phase stability, electronic and magnetic properties of $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1) Heusler alloys by FP-LAPW method

M. Kadjaoud¹, M. Mokhtari^{2,3}, L. Djoudi^{1,3}, M. Merabet^{1,3}, S. Benalia^{1,3}, D. Rached¹, R. Belacel¹, F. Zami⁴, F. Dahmane³

¹ Magnetic Materials Laboratory, Physics Department, Sidi-Bel-Abbes University, Algeria

² Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, USTO-MB, LEPM, BP 1505, El M' Naouar, 31000 Oran, Algeria

³ Département de SM, Institut des Sciences et des Technologies, Centre Universitaire de Tissemsilt, 38000 Tissemsilt, Algeria

⁴ Condensed Matter and Sustainable Development Laboratory, Physics Department, Sidi-Bel-Abbes University, Algeria

Received July 12, 2019, in final form August 29, 2019

First-principle calculations were performed within the framework of the density functional theory (DFT) using FP-LAPW method as implemented in WIEN2k code to determine the structural stability, electronic and magnetic properties of $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1). The results showed that for Rh_2CrAl and Rh_2CrGe , the Cu_2MnAl -type structure is energetically more stable than Hg_2CuTi -type structure at the equilibrium volume. The calculated densities of states for Rh_2CrAl and Rh_2CrGe show half-metallic and nearly half-metallic behavior, respectively. $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) these alloys show a half-metallic character, and these compounds are predicted to be good candidates for spintronic applications.

Key words: Heusler alloys, structural properties, electrical properties, magnetic properties

1. Introduction

Heusler alloys have been a subject of unprecedented research since their discovery in 1903 by the German engineer F. Heusler [1, 2]. The experimental works showed that the majority of Heusler alloys are ferromagnetic ordered in stoichiometric compositions [3, 4]. In the very recent past, Heusler compounds have received a great deal of interest, due to their potential applications in many fields. In particular, magnetic Heusler alloys are mostly used in spin-based electronic devices [5], thermoelectric [6, 7] and superconductors [8]. Both high-spin polarizations and half-metallicity are lately considered as the key factors in such type of materials [9, 10]. It is well known that most of Heusler alloys have the spin polarization near Fermi level which is as high as 100% [11]. Some of the Heusler alloys have only one spin channel for conduction at the Fermi level, while for the other spin channel, a semiconducting gap appears between the valence band and the conduction band [9, 12, 13].

The possibility of tuning the electronic and magnetic properties, especially the spin polarization, many of X_2YZ full, half and inverse Heusler compounds have been explored. For example, Rh_2YZ represent an interesting family in the world of Heusler compounds which has been intensively studied during the recent decades. The crystal structure and magnetic properties have been determined for a new series of compounds of the form Rh_2TSn for $T = \text{Mn, Ni, or Cu}$ [11]. In their work, M. Pugaczowa-Michalska and A. Jezierski *et al.* studied the magnetic properties of Rh_2TSn Heusler alloys ($T = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ and Cu) [14]. Mohammed El Amine Monir *et al.* studied half-metallic ferromagnetism in the novel Rh_2 -based

full-Heusler alloys Rh_2FeZ ($Z = \text{Ga}$ and In) [15]. Rh_2CrSb , Rh_2MnBi , Rh_2MnAl , Rh_2CrAl and Rh_2CrIn , another series of full heusler alloys, were studied by first-principles computational methods [16].

In the present work, we focused our study on the structural, electronic and magnetic properties of $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$) compounds. The rest of the paper is arranged as follows: section 2 includes computational details and the method of calculation, section 3 is devoted to the results and discussion, and section 4 is a summary of our conclusions.

2. Computational method

We have carried out first principles calculations using the full potential linear augmented plane wave (FP-LAPW) methods [17] as implemented in the WIEN2k code [18] in the framework of the density functional theory (DFT) [19, 20] within the generalized gradient approximation (GGA-PBE) [21]. In this method, the space is divided into non-overlapping muffin-tin (MT) spheres separated by an interstitial region. In this context, the basic functions are expanded in combinations of spherical harmonic functions inside the muffin-tin spheres and Fourier series in the interstitial region. In the calculations, the Rh ($4d^8 5s^1$), Al ($3s^2 3p^1$), Cr ($3d^5 4s^1$) and Ge ($3d^1 04s^2 4p^2$) states are treated as valence electrons.

The valence wave functions inside the MT spheres are expanded in terms of spherical harmonics up to $l_{\text{max}} = 10$. We set the parameter $RMT \cdot K_{\text{max}} = 7$ (where RMT is the average radius of the MT spheres and K_{max} is the largest reciprocal lattice vector used in the plane wave expansion). The magnitude of the largest vector in charge density Fourier expansion (G_{max}) was 14 (a.u.)^{-1} . Both the plane wave cut-off and the number of k-points were varied to ensure total energy convergence. Our calculations for valence electrons were performed in a scalar-relativistic approximation, while the core electrons were treated relativistic. The self-consistent calculations were considered to converge only when the calculated total energy of the crystal converges to less than 10^{-4} Ry.

In order to simulate the $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) quaternary alloy, we generate a supercell with 16 atoms. For $x = 0.25$, we substituted one atom of Ge by one atom of Al; for $x = 0.50$, we substituted two atoms of Ge by two atoms of Al; for $x = 0.75$, we substituted three atoms of Ge by three atoms of Al.

3. Results and discussion

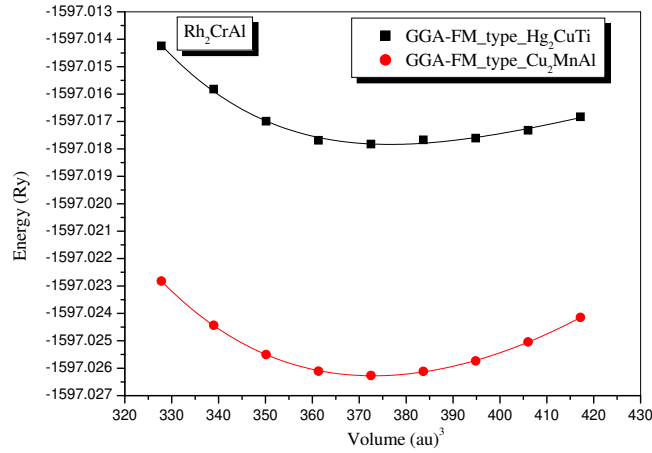
3.1. Structural properties

Heusler alloys can be classified into two main groups, namely, half-Heusler XYZ alloys and full-Heusler X_2YZ alloys. Here, X and Y denote transition metal elements, and Z is a sp -element. Full Heusler X_2YZ alloys generally have two types of structures [22, 23]. The first one is $L21$ (regular cubic phase, prototype Cu_2MnAl in which the two X atoms occupy A (0, 0, 0) and C (1/2, 1/2, 1/2) positions, and Y, Z atoms occupy B (1/4, 1/4, 1/4) and D (3/4, 3/4, 3/4) positions, respectively. The second one is XA (“inverted cubic phase”, prototype Hg_2CuTi), in which the two X atoms occupy A (0, 0, 0) and B (1/4, 1/4, 1/4) positions, and Y, Z atoms occupy C (1/2, 1/2, 1/2) and D (3/4, 3/4, 3/4) positions, respectively [23]. According to Luo *et al.* [24], the site preference of the X and Y atoms is strongly influenced by the number of their $3d$ electrons. Those elements with more $3d$ electrons prefer to occupy the A and C sites and those with fewer ones tend to occupy the B sites. As a first step, we studied the phase stability of Rh_2CrGe and Rh_2CrAl in the two types of structures and we found that Cu_2MnAl ($L21$) is more stable as shown in figure 1.

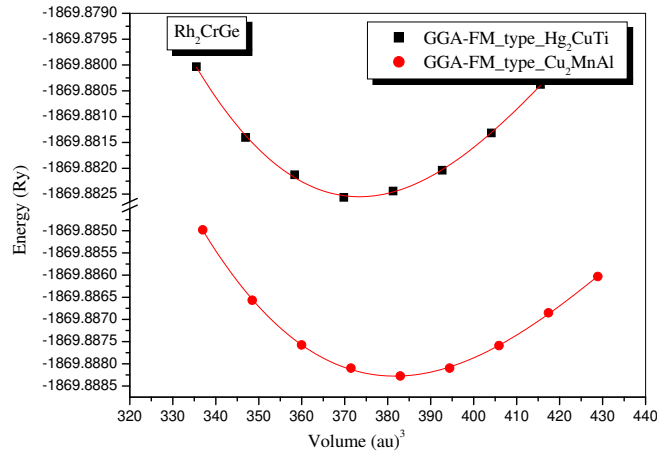
The total energy as a function of the cell volume curves was fitted to the Murnaghan equation of [25], in order to determine the ground state properties

$$E(V) = E_0(V) + \frac{BV}{B'(B' - 1)} \left[B \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right]. \quad (3.1)$$

Here, E_0 , V_0 , B and B' are the equilibrium energy, volume, bulk modulus and its first derivative,



(a)



(b)

Figure 1. (Colour online) Variation of the total energy as a function of the unit-cell volume of Rh_2CrGe , Rh_2CrAl for both Hg_2CuTi and Cu_2MnAl type structure.

respectively. The equilibrium structural parameters (a , B and B') of $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Al}_x$ Heusler alloys in both Hg_2CuTi and Cu_2MnAl phases are given in table 1.

Note that for the present Heusler alloys [$\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$)], there are no experimental or theoretical data accessible to get our calculations started. In order to obtain their approximate lattice parameters, we have applied a linear combination of the lattice constants of the $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Al}_x$ alloys and the associated concentration x of Al incorporated atom allowing for the so-called Vegard's law [26–28].

$$\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.75}\text{Al}_{0.25}: a = (6.088 \times 0.75) + (6.044 \times 0.25) = 6.077 \text{ \AA},$$

$$\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}: a = (6.088 \times 0.5) + (6.044 \times 0.5) = 6.066 \text{ \AA},$$

$$\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.25}\text{Al}_{0.75}: a = (6.088 \times 0.25) + (6.044 \times 0.75) = 6.055 \text{ \AA}.$$

The obtained lattice parameter values for the $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$, $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ and $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$ Heusler alloys are well accorded with Vegard's law values, which are higher by 0.34%, 0.32% and 0.3%, respectively.

By analyzing the present results, we can see the direct proportion between the lattice parameters

Table 1. Structural parameters (a , B and B') of Rh_2CrGe , Rh_2CrAl and $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0.25, 0.5$ and 0.75).

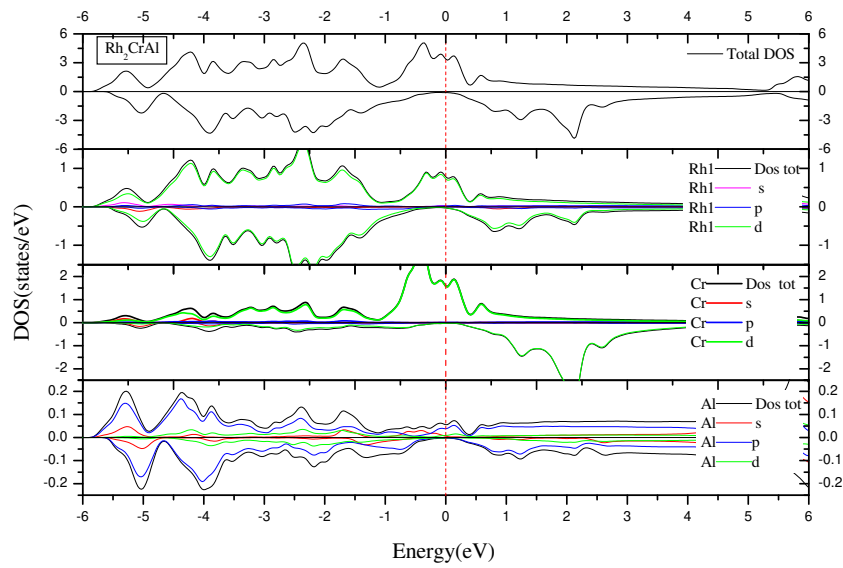
Rh_2YZ			$a(\text{\AA})$	$B(\text{GPa})$	B'
Rh_2CrGe	Cu_2MnAl Type	FM	6.936	193.715	4.95
	Hg_2CuTi Type	FM	6.046	227.177	4.155
Rh_2CrAl	Cu_2MnAl Type	FM	6.306	176.087	4.712
	Hg_2CuTi Type	FM	6.0468	200.36	4.4762
$\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$		FM	6.0580	199.0289	4.7142
$\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.50}\text{Al}_{0.50}$		FM	6.0692	200.0788	4.6488
$\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$		FM	6.0804	199.6756	4.7420

[obtained by GGA for the Cu_2MnAl ($L21$) structure and calculated by Vegard's law] of the three Heusler alloys and the concentration (x) of Al atom. This occurs owing to the Ge (125 pm) large atomic radius compared to the Al (118 pm) radius, respectively. It is clearly seen that the GGA offers greater values than the Vegard's law ones. At the same time, the corresponding bulk modulus values are 199.6756 GPa, 200.0788 GPa and 199.0289 GPa, respectively. We can conclude that $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$ is the most compressible full Heusler alloy.

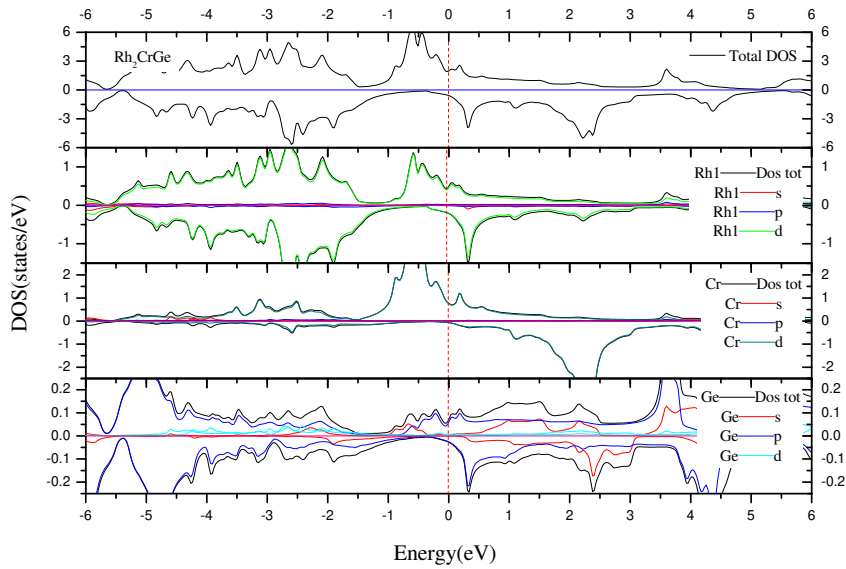
3.2. Electronic and magnetic properties

The calculated densities of states for Rh_2CrGe and Rh_2CrAl are presented in figure 2, the responsibility of transition metals $3d$ -states is very significant in the description of density of states calculations. The magnetic moments of the materials depend on the interactions of $3d$ -band structure with other states [29]. Coey *et al.* [30] have proposed a large classification scheme for half-metallic ferromagnets: A material with conducting electrons (metallic behavior) at one for the spin channels and an integer moment at $T = 0$ is a good candidate for A type-I half-metallic ferromagnet. This is the phenomenon described by de Groot *et al.* [31]. Type-IA half-metals are metallic in spin up, and semiconducting in spin down; the opposite is true for the type-IB half-metals [32]. For the Rh_2CrGe Heusler alloy, the majority-spin bands are metallic due to the overlap between the conduction and valence bands around E_F , but the minority-spin bands are nearly semiconductors because the conduction band minimum cut little the E_F at the Γ symmetry point. Thus, Rh_2CrGe is nearly half-metallic.

For Rh_2CrAl full Heusler alloys, we can see that spin up present a metallic behavior while spin down is semiconductor which indicates a half-metallic behavior. Slater and Pauling [33, 34] had exposed that for a binary magnetic alloy, when we add one valence electron in the compound, this occupies spin-down states only and the total spin magnetic moment decreases by about $1 \mu\text{B}$. For $L21$ full-Heusler, the relation between the total spin magnetic moment in the unit cell M_t and total number of valence electrons Z_t is $M_t = Z_t - 24$ [35]. The number "24" in this formula comes from the number of completely occupied minority states which consist of one s , three p and eight d states and gives total 12 states [35]. These Slater and Pauling rules join the electronic properties directly to the magnetic properties, and present a powerful tool to the study of HM Heusler compounds. The number of valence electrons Z_t for Rh_2CrAl and Rh_2CrGe is 27 [$Z_t = (9 \times 2) + 6 + 3 = 27$] and 28 [$Z_t = (9 \times 2) + 6 + 4 = 28$], respectively, their total spin magnetic moments are $3.000 \mu\text{B}$ (integer value which confirms a half-metallic behavior) and $3.97579 \mu\text{B}$ (nearly integer which confirms a nearly half-metallic behavior), respectively. The basis of the HM gap is discussed in herein below. The HM gaps frequently take place from three aspects [36]: 1) charge transfer band gap [36] which is frequently seen in CrO_2 and double perovskites [36], 2) covalent band gap which is present in the half-Heusler with $C1b$ structure, and 3) $d-d$ band gap, that is the origin



(a)



(b)

Figure 2. (Colour online) Densities of states of Rh_2CrGe and Rh_2CrAl .

of the HM band gap in the full-Heusler alloys with Cu_2MnAl structure. In the latter case, there is a quite strong hybridization between d orbitals of transition metals which makes the d -orbitals split into bonding e_g and t_{2g} orbitals below the Fermi level and anti-bonding e_g^* and t_{2g}^* orbitals above the Fermi level. This hybridization is known as $d-d$ hybridization [37].

The calculated total and partial densities of state of $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) compounds within the GGA approach are shown in figure 3. One can observe the absence of the gap at Fermi level in the spin (\uparrow) and its presence in spin (\downarrow), which confirms the metallic behavior for spin (\uparrow)

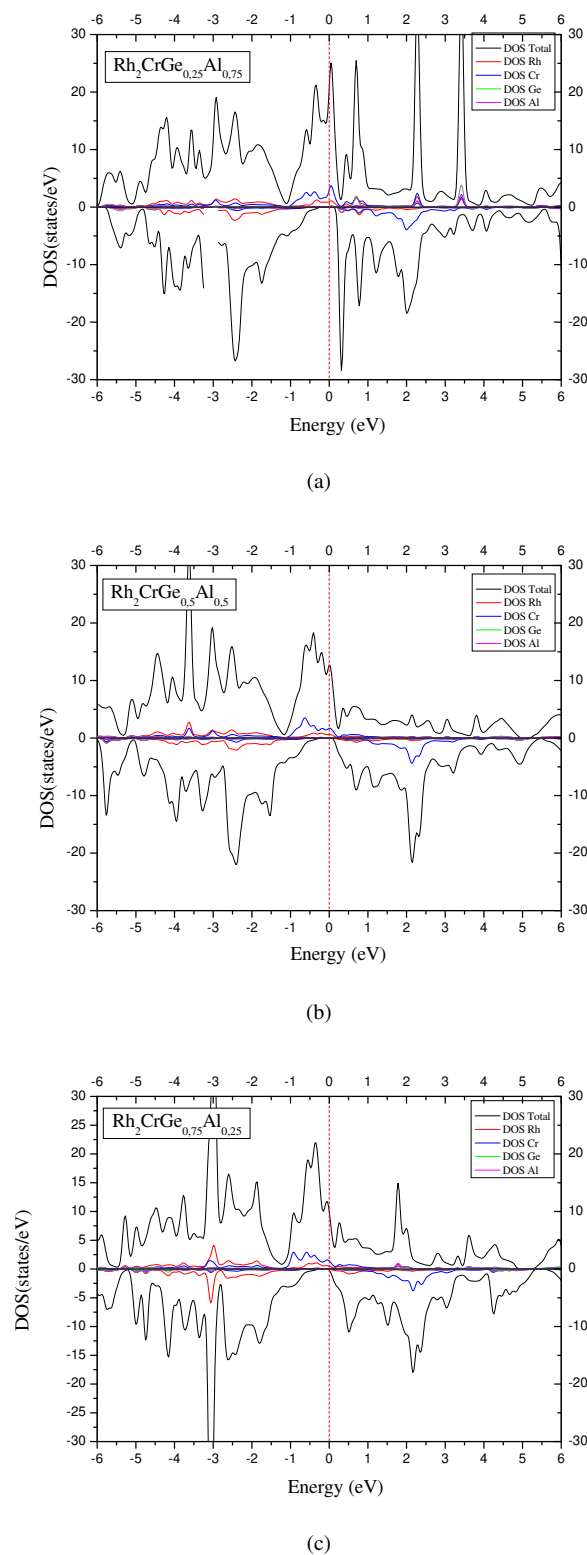


Figure 3. (Colour online) Total and partial densities of states of $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0.25, 0.5$ and 0.75) compounds.

Table 2. The calculated total and partial magnetic moments (in μB) for Rh_2CrGe , Rh_2CrAl and $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0.25, 0.5$ and 0.75) compounds.

		$M(\text{Rh}_1)$	$M(\text{Rh}_2)$	$M(\text{Cr})$	$M(\text{Ge})$	$M(\text{Al})$	M_{int}	μ Total
Rh_2CrGe	GGA-PBE	0.35055	0.35055	3.03681	-0.00748	-	0.24537	3.97579
Rh_2CrAl	GGA-PBE	0.19516	0.19516	2.57815	-0.0284	-0.06126	-	3.000
$\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$	GGA-PBE	0.24261	0.24261	2.69551	-0.0059	-0.0256	0.34582	12.99083 (with unit cell of 16 atoms)
$\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$	GGA-PBE	0.29814	0.29814	2.81287	-0.0041	-0.0240	0.43532	14.00174 (with unit cell of 16 atoms)
$\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$	GGA-PBE	0.35669	0.35669	2.91783	-0.00014	-0.0237	0.51850	15.00682 (with unit cell) of 16 atoms)

and the semi-conducting behavior for spin (\downarrow). As a result, the $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$, $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ and $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$ are full Heusler are half-metallic compounds. The DOS is characterized by a large domination of the Cr-3d states, which leads to the large spin moments at their sites, which are around 12.99083 μB , 14.00174 μB and 15.00682 μB for the $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$, $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ and $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$ compounds, respectively as shown in table 2. It is seen that the total magnetic moment per unit cell decreases as a function of x concentration (4 μB , 15.00682 $\mu\text{B}/16$ atoms, 14.00174 $\mu\text{B}/16$ atoms, 12.990 $\mu\text{B}/16$ atoms, and 3 μB , for $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$, and 1, respectively), for $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1). The calculated spin magnetic moments for the $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$, $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ and $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$ alloys show that the total magnetic moment which includes the contribution from the interstitial region, comes mainly from the Cr ion with a small contribution of Rh sites. The Ge and Al atoms have a small anti-parallel spin moment to that of the Rh atom occupying the X sites in the lattice.

4. Conclusion

In this paper, we have presented theoretical results of structural, electronic and magnetic properties of $\text{Rh}_2\text{CrGe}_{1-x}\text{Al}_x$ Heusler alloys. Calculations were performed using the FP-LAPW method as implemented in WIEN2k code within GGA-PBE. The most important results are as follows:

The alloys studied are more stable in Cu_2MnAl ($L21$) structure.

The ground state properties of the materials studied are determined in the two phases.

The calculated density of state of the ferromagnetic configuration for Rh_2CrGe and Rh_2CrAl show that the first one is nearly half-metallic and the second one is half-metallic.

For $x = 0.25, 0.50$ and 0.75 , the materials have a metallic behavior for spin-up and a semi-conducting behavior for spin-down, so these materials are half-metallic compounds which are most functional in spintronic.

The magnetic moments were mostly contributed by the 3d orbital of Cr and 4d orbital of Rh ions. In the absence of experimental and theoretical works, the present results for the alloys studied provide an estimate of these materials which can be useful for further studies.

References

1. Heusler F., Starck W., Haupt E., Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1903, **5**, 219–223.
2. Graf T., Felser C., Parkin S.S.P., Prog. Solid State Chem., 2011, **39**, 1–50, doi:10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001.
3. Webster P.J., Ziebeck K.R.A., In: Magnetic Alloy and Compounds of d -Elements with Main Group Elements, Wijn H.P.J. (Ed.), Landolt-Bornstein New Series Group III, **19c**, Springer, Berlin, 1988, 75.

4. Ziebeck K.R.A., Neuman K.-U., In: *Magnetic Properties of Metals*, Wijn H.P.J. (Ed.), Landolt-Bornstein New Series Group III, **32**, Springer, Berlin, 2001, 64.
5. Felser C., Fecher G.H., Balke B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 668, doi:10.1002/anie.200601815.
6. Shutoh N., Sakurada S., *J. Alloys Compd.*, 2005, **389**, 204, doi:10.1016/j.jallcom.2004.05.078.
7. Lue C.S., Kuo Y.-K., *Phys. Rev. B*, 2002, **66**, 085121, doi:10.1103/PhysRevB.66.085121.
8. Winterlik J., Fecher G.H., Felser C., *Solid State Commun.*, 2008, **145**, 475, doi:10.1016/j.ssc.2007.12.020.
9. Hillebrands B., Felser C., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2006, **39**, 5, doi:10.1088/0022-3727/39/5/E01.
10. Yamamoto M., Marukame T., Ishikawa T., Matsuda K., Uemura T., Arita M., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2006, **39**, 824, doi:10.1088/0022-3727/39/5/S08.
11. Suits J.C., *Solid State Commun.*, 1976, **18**, 423, doi:10.1016/0038-1098(76)90040-5.
12. Gupta D.C., Bhat I.H., *J. Alloys Compd.*, 2013, **575**, 292–303, doi:10.1016/j.jallcom.2013.05.185.
13. Gupta D.C., Bhat I.H., *Mater. Chem. Phys.*, 2014, **146**, 303, doi:10.1016/j.matchemphys.2014.03.027.
14. Pugaczowa-Michalska M., Jezierski A., *Physica B*, 1998, **253**, 163–167, doi:10.1016/S0921-4526(98)00364-0.
15. El Amine Monir M., Ullah H., Baltach H., Mouchaal Y., *J. Supercond. Novel Magn.*, 2018, **31**, 2233–2239, doi:10.1007/s10948-017-4499-1.
16. Gilleßen M., Dronskowski R., *J. Comput. Chem.*, 2009, **30**, 1290–1299, doi:10.1002/jcc.21152.
17. Slater J.C., *Adv. Quantum Chem.*, 1964, **1**, 5564, doi:10.1016/S0065-3276(08)60374-3.
18. 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, Technische Universität, Wien, Austria, 2001.
19. Hohenberg P., Kohn W., *Phys. Rev. B*, 1964, **136**, B864, doi:10.1103/PhysRev.136.B864.
20. Kohn W., Sham L.J., *Phys. Rev. A*, 1965, **140**, A1133, doi:10.1103/PhysRev.140.A1133.
21. Perdew J., Burke K., Ernzerhof M., *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865, doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865.
22. Wang X., Cheng Z., Khenata R., Rozale H., Wang J., Wang L., Guo R., Liu G., *J. Magn. Magn. Mater.*, 2017, **423**, 285–290, doi:10.1016/j.jmmm.2016.09.043.
23. Kübler J., Fecher G.H., Felser C., *Phys. Rev. B*, 2007, **76**, 024414, doi:10.1103/PhysRevB.76.024414v.
24. Luo H.Z., Zhu Z.Y., Liu G.D., Xu S.F., Wu G.H., Liu H.Y., Qu J.P., Li Y.X., *J. Magn. Magn. Mater.*, 2008, **320**, 421, doi:10.1016/j.jmmm.2007.06.021.
25. Murnaghan F.D., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1944, **30**, 5390.
26. Dahmane F., Khenata R., Doumi B., Bin Omran S., Kityk I.V., Sandeep C., Tadjer A., Syrotyuk S.V., Rai D.P., *J. Supercond. Novel Magn.*, 2016, **29**, 3193, doi:10.1007/s10948-016-3711-z.
27. Dahmane F., Semari F., Doumi B., Bin Omran S., Parkash D., Verma K.D., Khenata R., *Chin. J. Phys.*, 2018, **56**, 1764, doi:10.1016/j.cjph.2018.05.005.
28. Semari F., Dahmane F., Baki N., Al-Douri Y., Akbudak S., Uğur G., Uğur Ş., Bouhemadou A., Khenata R., Voon C.H., *Chin. J. Phys.*, 2018, **56**, 567–573, doi:10.1016/j.cjph.2018.01.015.
29. Rauf S., Arif S., Haneef M., Amin B., *J. Phys. Chem. Solids*, 2015, **76**, 153–169, doi:10.1016/j.jpcs.2014.07.021.
30. Coey J.M.D., Venkatesan M., Bari M.A., In: *Lecture Notes in Physics*, Vol. 595, Springer, Heidelberg, 2002, 377.
31. De Groot R.A., Mueller F.M., van Engen P.G., Buschow K.H.J., *Phys. Rev. Lett.*, 1983, **50**, 2024, doi:10.1103/PhysRevLett.50.2024.
32. Felser C., Fecher G.H., Balke B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 668–699, doi:10.1002/anie.200601815.
33. Slater J.C., *Phys. Rev.*, 1936, **49**, 537, doi:10.1103/PhysRev.49.537.
34. Pauling L., *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 899, doi:10.1103/PhysRev.54.899.
35. Galanakis I., Dederichs P.H., Papanikolaou N., *Phys. Rev. B*, 2002, **66**, 174429, doi:10.1103/PhysRevB.66.174429.
36. Ahmadian F., *J. Alloys Compd.*, 2013, **576**, 279–284, doi:10.1016/j.jallcom.2013.04.159.
37. Esteki S., Ahmadian F., *J. Magn. Magn. Mater.*, 2017, **438**, 12–19, doi:10.1016/j.jmmm.2017.03.081.

Теоретичне дослідження фазової стійкості, електронних і магнітних властивостей сплавів Хеслера $Rh_2CrGe_{1-x}Al_x$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ і 1) методом FP-LAPW

М. Каджауд¹, М. Мохтарі^{2,3}, Л. Джоуді^{1,3}, М. Мерабе^{1,3}, С. Беналья^{1,3}, Д. Рачед¹, Р. Белачел¹, Ф. Замі⁴, Ф. Дахман³

¹ Лабораторія магнітних матеріалів, фізичний факультет, університет Сіді-Бель-Аббес, Алжир

² Університет природничих наук і технологій ім. Муххамеда Будіафа, 31000 Оран, Алжир

³ Інститут природничих наук і технологій, університетський центр м. Тіссемсілт, 38000 Тіссемсілт, Алжир

⁴ Лабораторія конденсованої речовини і сталого розвитку, фізичний факультет, університет Сіді-Бель-Аббес, Алжир

Проведено першопринципні обчислення в рамках теорії функціоналу густини з використанням методу лінеаризованих приєднаних плоских хвиль з повним потенціалом та коду WIEN2k з метою визначення структурної стійкості електронних і магнітних властивостей $Rh_2CrGe_{1-x}Al_x$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ і 1). Результати показали, що для Rh_2CrAl і Rh_2CrGe , структура типу Cu_2MnAl є енергетично більш стійкою, ніж структура типу Hg_2CuTi при рівноважному об'ємі. Обчислені густини станів для Rh_2CrAl і Rh_2CrGe показали, відповідно, напівметалеву та майже металеву поведінку. $Rh_2CrGe_{1-x}Al_x$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) цих сплавів показали напівметалеву поведінку. Ці сполуки можна вважати хорошими кандидатами для спінтронних застосувань.

Ключові слова: сплави Хеслера, структурні властивості, електричні властивості, магнітні властивості
