

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT de 3^{ème} Cycle

Présentée par: Hamri Aida

Domaine : Science de la Matière.

Filière : Sciences des Matériaux,

Intitulé de la formation : Modélisation et simulation numérique.

Intitulée

***Etude de l'interaction magnétique dans les composés
hexafluorés à base des métaux de transition et des terres
rares par des calculs de premier principe***

Soutenu le 2015 devant le jury :

M ^f	Bouhafs Bachir	Prof. (Université de Sidi Bel-Abbès)	Président
M ^{me}	Dridi Zoulikha	Prof. (Université de Sidi Bel-Abbès)	Encadreur
M ^f	Ferhat Mohamed	Prof. (Université des sciences et technologie USTO, Oran)	Examineur
M ^f	Abbar Boucif	Prof. (Université de Sidi Bel-Abbès)	Examineur
M ^{me}	Benosman Nabila	Prof. (Université de Sidi Bel-Abbès)	Examineur

2014-2015

Dédicace

A mes parents.

A mon mari Abbas, mes enfants Alaa et Abdennour

A mes sœurs Imane et Asma.

*A mes frères Bouabdallah, Abdelhamid, Abdelkarim, Abdassalame et
Abdelwahedu*

A toute ma famille.

A tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de Modélisation et de Simulation en Sciences des Matériaux (LMSSM) de l'Université de Sidi Bel-Abbes.

Je remercie **ALLAH** le Tout-puissant de m'avoir donné la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Je suis tout particulièrement très reconnaissant au Professeur **Zoulikha Dridi** de m'avoir orienté tout au long de ce travail et de m'avoir encouragé sans relâche. C'est grâce à ses qualités scientifiques et humaines que j'ai pu faire de mon mémoire une priorité et de le mener à bien. Je la remercie pour toute l'attention et la compréhension dont elle a fait preuve.

Je tiens à exprimer également ma gratitude aux professeurs **M, Ferhat, B. Abbar, N. Benossman** et particulièrement le professeur **B. Bouhafs**, qui ont accepté de faire partie du jury.

Je remercie encore une fois le professeur **Zoulikha Dridi** d'avoir supervisé ce travail.

Je voudrais remercier l'ensemble des personnes qui m'ont aidée et qui ont participé à ce travail, et en particulier Mr. **B. Hamri** et **O. Baraka**, et mon époux **A. Hallouche** ainsi que tous mes collègues sans citer des noms.

Et la touche finale !!! Merci à tous mes proches, mes parents qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance, tous les membres de ma famille, et tous mes amis qui grâce à eux j'ai développé mes objectifs dans cette vie.

Merci...

Table des matières

Introduction générale	01
Chapitre I : Généralités sur les alliages Heusler	07
I.1 Matériaux magnétiques	07
I.1.1 Les différentes formes de magnétisme	07
I.1.1.1 Diamagnétisme	07
I.1.2 Paramagnétisme	08
I.1.3 Ferromagnétisme	08
I.1.4 Antiferromagnétisme	10
I.1.5 Ferrimagnétisme	10
I.1.2 Matériaux magnétiques pour la spintronique	10
I.1.2.1 Magnéto-résistance Géante	11
I.1.2.2 Magnéto-résistance Tunnel	11
I.1.2.3 Systèmes logiques à base d'ondes de spin	12
I.2 Les alliages Heusler	13
I.2.1 Nomenclature des composés Heusler	13
I.2.1.1 Les composés demi-Heusler	13
I.2.1.2 Les composés Heusler	13
I.2.2 Structure cristalline	14
I.2.3 Les propriétés structurales et les phénomènes ordre-désordre	15
I.2.3.1. Les composés Semi-Heusler	15
I.2.3.2 Les composés Heusler	17
I.2.4 Les Les ferrimagnétiques compensés	18
I.2.4.1 Les composés Semi-Heusler	19
I.2.4.2 Les composés Heusler	20
I.2.5 Les applications des alliages heusler	21
I.2.6 Heusler vers nano.....	22
Référence.....	24
Chapitre II : Méthode et concept	28
II.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité	28
II.1.1. Introduction	28
II.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer	29
II.1.3. Approximation de Hartree (électrons libres)	30

II.1.4. Théorèmes de Hohenberge et Kohn	31
II.1.5. Les équations de Kohn et Sham	32
II.1.6. La fonctionnelle d'échange et de corrélation	33
II.1.6.1 L'approximation de la densité locale (LDA)	34
II.1.6.2 L'approximation de la densité locale de Spin.....	35
II.1.6.3 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	36
II.1.6.4 L'approximation LSDA +U	36
II.1.7. Résolution des équations de Kohn-Sham	37
II.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées	40
II.2.1. Introduction	40
II.2.2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées	41
II.2.3. La méthode LAPW+LO	46
II.2.4. La méthode APW+lo	46
II.2.5. Le concept de la méthode FP-LAPW	47
II.2.6. Le code Wien2k	48
Références	51
Chapitre III : Résultats & discussions.....	53
Partie 1. Étude des propriétés structurales, magnétiques et Electroniques	53
III.1.1. Détails de calcul	53
III.1.2. Enthalpies de formation	55
III.1.3. Energies totales et paramètres structuraux	56
III.1.4. Les propriétés magnétiques.....	67
III.1.5. Les propriétés électroniques	68
III.5.1. La structure de bandes électronique	68
III.5.2 La densité de charge électronique.....	76
Partie 2. L'incorporation d'un élément de terre rare et de métaux de transition dans le réseau des alliages Heusler.	83
III.2. Étude des effets de dopage de Fer et Gadolinium sur la structure électronique et les propriétés magnétiques du Ru₂TiGe avec la composition Ru₂Ti_{1-x}Fe_xGe et Ru₂Ti_{1-x}Gd_xGe (x=,0.25, 0.5, 0.75, 1).....	83
III.2.1 Procédure de calcul	83
III.2.2 L'effet de dopage sur la cohésion de cristal et les propriétés magnétiques ...	84
III.2.3 L'effet de dopage sur les propriétés électroniques.....	87

Références	95
Conclusion générale	97

Liste des tableaux

I.1.	Occupations des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés semi Heusler.....	15
I.2.	Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés Heusler	18
III.1.	Les valeurs des enthalpies de formation pour Ru_2TiZ ($Z=Si, Ge, Sn$ et Pb) et Ti_2YGe ($Y=V, Cr, Mn, Fe, Co$ et Ni).....	56
III.2.	Propriétés d'équilibre : constante du réseau, a ; module de compressibilité B ; première dérivée du module de compressibilité B' ; et l'énergie de cohésion via la GGA des Ru_2TiZ ($Z= Si, Ge, Sn$ et Pb)	56
III.3	Propriétés d'équilibre : constante du réseau a ; module de compressibilité B ; première dérivée du module compressibilité, B' ; et l'énergie de cohésion via la GGA pour les matériaux Ti_2YGe ($Y= V, Cr, Mn, Fe, Co$ et Ni).....	66
III.4	les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_B	67
III.5	Les paramètres structuraux calculés pour la configuration ferromagnétique par la GGA pour les systèmes $Ru_2Ti_{1-x}Fe_xGe$	84
III.6	Les paramètres structuraux calculés pour la configuration ferromagnétique par la GGA pour les systèmes $Ru_2Ti_{1-x}Gd_xGe$	86

Liste des figures

I.1.	Image des domaines magnétiques faite par Microscopie Electronique par Transmission en mode Lorentz d'un échantillon ferromagnétique de Co_2MnSi	09
I.2.	Schéma d'un cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du Champ magnétique. M_s est l'aimantation à saturation et H_c est le champ coercitif.	09
I.3.	Schéma d'un transducteur à ondes de spin	12
I.4.	Schémas représentatifs des mailles cubiques d'un Full-Heusler (gauche) et d'un Half-Heusler (droite)..	14
I.5.	Vue d'ensemble des plus importants types de désordre pouvant survenir dans la structure semi-Heusler: (a) désordre de type CaF_2 , (b) désordre de type NaTl , (c) désordre de type Cu_2MnAl , (d) désordre de type CsCl , et (e) désordre de type tungstène.....	16
I.6.	Présentation des différents types de désordre pouvant survenir dans la structure Heusler: (a) désordre de type CsCl , (b) désordre de type BiF_3 de type (c) désordre de type NaTl , et (d) désordre de type tungstène.....	17
I.7	(a) Composés semi-Heusler XYZ qui montrent un seul sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) composés Heusler X_2YZ qui ont deux sous-réseaux magnétiques pouvant se coupler ferromagnétiquement ou antiferromagnétiquement.	19
I.8	Image MET de nanoparticules Co_2FeGa ; (a) affiche une particule avec une taille de 18 nm, (b) montre une partie de la nanoparticule sur une plus grande échelle, et (c) est l'image de la transformée de Fourier	23
II.1	Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	39
II.2	Potentiel « Muffin-Tin » (MT)	41
II.3	Initialisation	49
II.4	Calcul.....	50
III.1.	représentation schématique de la structure $L2_1$ pour les alliages Full Heusler de type X_2YZ	54
III.2.	Variation du volume (Å^3) en fonction de l'énergie totale (eV) pour le composé Ru_2TiSi obtenue avec l'approximation GGA pour la configuration FM et NM.	58
III.3.	Variation du volume (Å^3) en fonction de l'énergie totale (eV) pour le composé Ru_2TiGe obtenue avec l'approximation GGA pour la configuration FM et NM. ...	58

Table des matières

III.4.	Variation du volume (\AA^3) en fonction de l'énergie totale (eV) pour le composé Ru_2TiSn obtenue avec l'approximation GGA pour la configuration FM et NM.	59
III.5.	Variation du volume (\AA^3) en fonction de l'énergie totale (eV) pour le composé Ru_2TiPb obtenue avec l'approximation GGA pour la configuration FM et NM.	59
III.6.	Dépendance du paramètre de maille (a) en fonction du rayon atomique de l'élément Z pour ces matériaux Ru_2TiZ	61
III.7.	Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn_2 dépendant de la position de l'élément Y.	62
III.8.	Variation du volume (\AA^3) en fonction de l'énergie totale (eV) pour le composé Ti_2VGe obtenue avec l'approximation GGA pour la configuration FM et NM.	63
III.9.	Variation du volume (\AA^3) en fonction de l'énergie totale (eV) pour le composé Ti_2CrGe obtenue avec l'approximation GGA pour la configuration FM et NM.	63
III.10.	Variation du volume (\AA^3) en fonction de l'énergie totale (eV) pour le composé Ti_2MnGe obtenue avec l'approximation GGA pour la configuration FM et NM.	64
III.11.	Variation du volume (\AA^3) en fonction de l'énergie totale (eV) pour le composé Ti_2FeGe obtenue avec l'approximation GGA pour la configuration FM et NM.	64
III.12.	Variation du volume (\AA^3) en fonction de l'énergie totale (eV) pour le composé Ti_2CoGe obtenue avec l'approximation GGA pour la configuration FM et NM.	65
III.13.	Variation du volume (\AA^3) en fonction de l'énergie totale (eV) pour le composé Ti_2NiGe obtenue avec l'approximation GGA pour la configuration FM et NM.	65
III.14	Structure de bande de Ru_2TiSi	69
III.15	Structure de bande de Ru_2TiGe	70
III.16	Structure de bande de Ru_2TiSn	70
III.17	Structure de bande de Ru_2TiPb	71
III.18	Structure de bande à spin polarisé pour le Ti_2VGe	72
III.19	Structure de bande à spin polarisé pour le Ti_2CrGe	73
III.20	Structure de bande à spin polarisé pour le Ti_2FeGe	73
III.21	Structure de bande à spin polarisé pour le Ti_2MnGe	74
III.22	Structure de bande à spin polarisé pour le Ti_2CoGe	74
III.23	Structure de bande à spin polarisé pour le Ti_2NiGe	75
III.24	La densité d'état totale et partielle pour le Ti_2VGe calculé par la MBJ-GGA	77
III.25	La densité d'état totale et partielle pour le Ti_2CrGe calculé par la MBJ-GGA	78
III.26	La densité d'état totale et partielle pour le Ti_2FeGe calculé par la MBJ-GGA	79
III.27	La densité d'état totale et partielle pour le Ti_2MnGe calculé par la MBJ-GGA	80

Table des matières

III.28	La densité d'état totale et partielle pour le Ti_2CoGe calculé par la MBJ-GGA.....	81
III.29	La densité d'état totale et partielle pour le Ti_2NiGe calculé par la MBJ-GGA	82
III.30	variations de paramètres de maille en fonction de la concentration x	86
III.31	variations du module de compressibilité en fonction de la concentration x	86
III.32	Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans la configuration non magnétique et ferromagnétique pour $Ru_2Ti_{1-x}Fe_xGe$	88
III.33	Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans la configuration non magnétique et ferromagnétique pour $Ru_2Ti_{1-x}Gd_xGe$	89
III.34	Structure de bande pour le Ru_2FeGe par la MBJ-GGA	89
III.35	Structure de bande pour le Ru_2GdGe par la MBJ-GGA	89
III.36	Structure de bande pour le $Ru_2Ti_{0.75}Fe_{0.25}Ge$ par la MBJ-GGA	91
III.37	Structure de bande pour le $Ru_2Ti_{0.75}Gd_{0.25}Ge$ par la MBJ-GGA	91
III.38	Densité d'état totale et partielle pour le $Ru_2Ti_{0.25}Fe_{0.75}Ge$ par la MBJ-GGA	94
III.38	Densité d'état totale et partielle pour le $Ru_2Ti_{0.25}Gd_{0.75}Ge$ par la MBJ-GGA.....	95

Introduction générale

Introduction

Le prix Nobel de Physique 2007, décerné conjointement à A. Fert et à P. Grünberg pour leur découverte de la magnétorésistance géante, a permis de couronner les efforts de recherche fondamentale et appliquée fournis par de nombreuses équipes à travers le monde et qui ont conduit au développement fulgurant de l'électronique de spin. Les besoins croissants de stockage de l'information et la nécessité d'un accès rapide aux données sont à l'origine d'une course à la miniaturisation qui a stimulé la recherche de nouveaux dispositifs et composants pour l'électronique de spin. Les plus originaux de ces composants contiennent et utilisent des objets de dimension nanométrique tels que les couches ultra minces, les fils quantiques ou les nano particules. Le comportement des électrons dans ces objets de taille nanométrique est gouverné par les lois de la physique quantique, qui expliquent en particulier le phénomène de transport des électrons par effet tunnel à travers une barrière isolante séparant deux électrodes magnétiques. Les jonctions tunnel magnétiques formées par un tel empilement de couches minces sont utilisées dans les mémoires magnétiques MRAM (Magnetic Random Access Memory). Dans ces dispositifs, et plus généralement dans les dispositifs de la nouvelle génération de matériaux pour l'électronique de spin, les propriétés sont en grande partie déterminées par la qualité des interfaces. La structure atomique est modifiée au voisinage des interfaces, conduisant à une variation locale de la structure électronique. Cette modification localisée concerne aussi les moments magnétiques. Elle influence la dépendance en spin du transport électronique à travers ces interfaces par le décalage des bandes de conduction des spins majoritaires et minoritaires. Ces effets deviennent de plus en plus importants avec la diminution en taille des composants et donc avec l'augmentation de la proportion d'atomes situés près d'une interface.

La demande importante, de nouveaux dispositifs de plus en plus performants et miniaturisés, conduit au développement de nouvelles fonctionnalités de l'électronique afin de faire face aux limites technologiques que l'on rencontre actuellement dans l'électronique basée sur le transport de charge. Ainsi des efforts sont déployés pour développer de nouveaux matériaux qui permettraient d'améliorer la capacité et la vitesse d'exécution.

Une des voies récemment empruntée par la recherche, est la manipulation du spin de l'électron qui ouvre la voie à une nouvelle électronique dite « **spintronique** ». En fait, l'électronique classique, basée sur le transport des électrons et des trous, se trouve enrichie par un nouveau degré de liberté fourni par le spin. De nouveaux dispositifs sont donc susceptibles de voir le jour

Introduction Générale

dans le domaine du transport et du traitement de l'information. De plus, une diminution de la consommation en énergie et une augmentation des performances peuvent être envisagées.

La première manifestation d'un effet caractéristique de la spintronique a été la magnétorésistance géante (Giant Magneto-Resistance, ou GMR), découverte en 1988 à Orsay par l'équipe d'A. Fert [1]. Dans des structures alternant un métal magnétique et un métal non magnétique, un changement de résistance important est observé lorsque, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle aligné. L'application principale développée dans les années 90 concerne les têtes de lecture pour disques durs d'ordinateurs.

Un effet de magnétorésistance similaire à la magnétorésistance géante, appelé magnétorésistance tunnel (TMR), a été observé dans des jonctions tunnel métal ferromagnétique/isolant/métal ferromagnétique. Ce type d'effets est maintenant exploité dans des mémoires non volatiles (Magnetic Random Access Memory : MRAM) [2].

La deuxième étape de cette révolution de l'électronique est l'intégration de ces propriétés dans les semiconducteurs. La possibilité de combiner, la fonction de stockage et de reconfiguration (à travers l'élément magnétique), à la fonction de manipulation et d'amplification (à travers l'élément semi-conducteur), devrait ouvrir la voie à une génération de composants électroniques ou optoélectroniques « intelligents » combinant des fonctions de mémoire, de traitement logique et de communication sur une même puce.

Mais les progrès ont été assez lents dans ce domaine, en raison de la difficulté à injecter efficacement des spins d'un métal vers un semi-conducteur, à cause de la grande différence de densité de porteurs dans les deux matériaux. Cette difficulté a conduit de nombreuses équipes à contourner l'obstacle en essayant d'élaborer des semi-conducteurs magnétiques dilués ou

« **Diluted Magnetic Semiconductors (DMS)** ». Ce sont souvent des semiconducteurs légèrement dopés par des ions magnétiques, par exemple du GaAs dopé avec du Mn [3]. Pour envisager sérieusement des applications, il est maintenant indispensable de trouver des semiconducteurs ferromagnétiques pouvant fonctionner à la température ambiante.

Un grand intérêt scientifique est attiré par les matériaux qui possèdent une polarisation de spin totale au voisinage de niveau de Fermi [4]. Tels que les matériaux qui sont des métaux pour le spin haut et un semi-conducteur (ou isolant) pour le spin bas, sont appelés ferromagnétiques demi-métalliques (HMF) [5, 6]. Déjà en 1983, les composés Heusler ont été considérés comme

des bon candidats pour montrer cette propriété. Les calculs théoriques prédisaient une énergie de gap pour les électrons minoritaires pour le composé demi-Heusler Ni_2MnSb [5, 7], qui a été discuté controversé plus tard [8-10]. En même temps, Kübler et al. [11] reconnu que la densité d'états de spin minoritaires sont disparu au voisinage de niveau de Fermi (ϵ_F) pour le Co_2MnAl et le Co_2MnSn , les auteurs ont conclu que cela devrait conduire à des propriétés de transport particulières dans ces composés Heusler, parce que seulement les états de spin majoritaires qui contribuent au voisinage de niveau de Fermi (ϵ_F). Généralement, les composés Heusler appartiennent à un groupe de composés ternaires intermétallique avec une composition stœchiométrique X_2YZ avec une structure de type $L2_1$. un grand nombre de ces matériaux sont ferromagnétiques [12]. X et Y sont des métaux de transition et Z est un généralement un élément non magnétique de groupe V. Y peut être également remplacé par un élément des terre rares. La structure $L2_1$ se compose d'une maille primitive *fcc* avec à base de quatre atomes. On remarque que le matériau Cu_2MnAl est ferromagnétique même que ses éléments constitutants ne sont pas magnétique [13]. Le tout nouveau domaine de recherche de soi-disant spintronique est un domaine multidisciplinaire. De nouveaux matériaux doivent être trouvées pour satisfaire les différents types de condition. La recherche pour trouver des matériaux demi-métalliques et semi-conducteurs ferromagnétiques stables à des températures de Curie plus élevées que la température ambiante est toujours un défi scientifique pour l'état solide. Une compréhension générale de la manière dont les structures sont liées aux propriétés est une condition nécessaire pour la conception du matériel. Les simulations informatiques sont un outil important pour une conception rationnelle de nouveaux matériaux. Les nouveaux développements dans ce nouveau domaine sont signalés à partir du point de vue de la science des matériaux. Le développement des composés Heusler ferromagnétiques est spécialement conçu comme des matériaux pour les applications spintronique fait d'énormes progrès dans le passé très récent.

Le boom sur les composés Heusler destinés pour des applications de spintronique fait augmenter à la fois le nombre des travaux théoriques et expérimentales (plus de 700 publications concernant les matériaux Heusler X_2YZ dans les huit à neuf dernières années en commençant en 2002/2003 avec l'observation du-à ce moment-grande valeur négative de la magnétorésistance dans le matériau $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ [14]. Un effet magnétorésistive de 30% dans un petit champ magnétique de 0,1 T à la température ambiante a été trouvé. Cette valeur a ensuite été optimisé en utilisant la poudre cristalline de $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ mixte avec l'isolant

Introduction Générale

Al_2O_3 , à une valeur maximum de magnétorésistance de 88% dans un champ de 0,125 T d'induction à 295 K [15]. Basant sur les calculs de la structure de bande et guidée par la suppression de fonctionnalités dans la structure électronique de plusieurs composés magnétiques Heusler, le matériau $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$, a été choisi pour obtenir un ferromagnétique demi-métallique avec une singularité van Hove aux voisinage de niveau de Fermi dans le canal de spin majoritaire et un vide dans le canal de spin minoritaire [14]. Suivant cette recherche, Inomata et al. [16] préparé une vanne de spin jonction de type tunnel en utilisant les couche mince du matériau heusler $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$. Ils ont trouvé un rapport de magnétorésistance tunnel de 16% à la température ambiante. Ensuite, les couches minces de ce composé heusler $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ ont été synthétisé avec succès par d'autres nombreuses méthodes [17-20]. Une magnétorésistance de pourcentage de 26,5 % à 5K [13] et à de 19 % à la température ambiante [21] a été trouvé pour une magnétorésistance tunnel (TMR) de même élément composé. Très récemment, Marukame et al. [22] ont rapporté que la jonction tunnel magnétique $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ -MgO-CoFe a une TMR de 74 % à 55 K.

Les matériaux heusler sont observés comme une classe prometteuse pour les applications spintronique et plus précisément celle des alliages Heusler ferrimagnétiques à base de Mn qui a reçu une attention considérable dans les études théoriques. Cette classe est de type Mn_2YZ , où $Y = \text{Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn}$, et Z représente les éléments du groupe III, IV ou V du tableau périodique [23-26]. Ces matériaux sont beaucoup plus souhaitables que l'autre classe des alliages ferromagnétiques dans des applications magnéto-électroniques [27]. Ceci est principalement dû à la compensation interne des spins menant à une petite valeur du moment magnétique total dans ces systèmes qui peut offrir des avantages supplémentaires. Dans ce travail, nous nous intéressons aux deux familles d'alliages Heusler à base de Ruthénium et à base de Cobalt, cette dernière représente le caractère ferrimagnétique.

L'objectif de cette thèse, est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, magnétiques, électroniques et élastiques des composés Heusler Ru_2TiZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn, et Pb}$) et Co_2ZnZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn, et Pb}$). A notre connaissance, il n'existe pas des travaux expérimentaux ou théoriques qui ont abordé nos matériaux étudiés

Ce manuscrit est développé en trois chapitre principales, nous présenterons dans le chapitre (I) un succinct historique sur les caractéristiques des alliages Heusler et leurs principales

applications dans le domaine spintronique. Dans le chapitre (II) nous présenterons le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail. Les fondements de la DFT sont exposés, et l'accent est porté sur la partie échange et corrélation de l'énergie, qui conditionne de façon cruciale la qualité des résultats obtenus. Le troisième chapitre résume nos résultats, leurs interprétations dans trois parties. La partie (1) fait le point sur l'étude électro-structurale. Après avoir décrit le protocole de calcul, nous présenterons les résultats de la caractérisation structurale et géométrique, complétés par l'analyse des propriétés électroniques des deux familles :Ru₂TiZ (Z= Si, Ge, Sn, et Pb) et Ti₂YGe (Y=V, Cr, Mn, Fe, Ni) incluant l'étude de ces propriétés sous pression de 0 à 25 GPa. Nous verrons dans la partie (2) du chapitre (III) le comportement électronique et magnétique de deux composés du Ru₂TiGe sous l'effet de dopage d'un élément de transition le Fer et un élément de terre rare le Gadolinium, et cela en utilisant une supercellule contenant 32 atomes. Nous terminerons ce mémoire par une conclusion.

Référence :

- [1]. G. A. Prinz, Science, **282** (1998)1660
- [2]. R. A. de Groot, Müller F. M, P. G. V. K. H. J. Engen, Buschow Phys Rev Lett **50** (1983)2024
- [3]. Coey JMD, Venkatesan M, Bari MA (eds) (2002) Half-metallic ferromagnets. Lecture notes in physics, vol 595. Springer, Heidelberg
- [4]. Youn SJ, Min BI (1995) Phys Rev B 51:10436
- [5]. Ristoiu D, Nozieres JP, Borca CN, Borca B, Dowben PA (2000) Appl Phys Lett 76:2349
- [6]. Ristoiu D, Nozieres JP, Borca CN, Komesu T, Jeong HK, Dowben PA (2000) Europhys Lett 49:624
- [7]. Zhu W, Sinkovic B, Vescovo E, Tanaka C, Moodera JS (2001) Phys Rev B 64:R060403
- [8]. Kübler J, Williams AR, Sommers CB (1983) Phys Rev B 28:1745
- [9]. Webster PJ, Ziebeck KRA (1973) J Phys Chem Solids 34:1647
- [10]. Heusler F (1903) Verh Dtsch Phys Ges 5:219
- [11]. Block T, Felser C, Jakob G, Ensling J, Mühling B, Gülich P, Beaumont V, Studer F, Cava RJ (2003) J Solid State Chem 176:646
- [12]. Block T, Wurmehl S, Felser C, Windeln J (2006) Appl Phys Lett 88:202504
- [13]. Inomata K, Okamura S, Goto R, Yezuka N (2003) Jpn J Appl Phys 42:L419

- [14]. Kelekar R, Clemens BM (2004) *J Appl Phys* 96:540
- [15]. Hirohata A, Kikuchi M, Tezuka N, Inomata K, Claydon JS, Xu YB (2005) *J Appl Phys* 97:10C308
- [16]. Hirohata A, Kurebayashi H, Okamura S, Kikuchi M, Masaki T, Nozaki T, Tezuka N, Inomata K (2005) *J Appl Phys* 97:103714
- [17]. Jakob G, Casper F, Beaumont V, Falka S, Auth N, Elmers HJ, Felser C, Adrian H (2005) *J Magn Magn Mater* 290–291:1104
- [18]. Inomata K, Tezuka N, Okamura S, Kurebayashi H, Hirohata A (2004) *J Appl Phys* 95:7234
- [19]. Marukame T, Kasahara T, Matsuda KI, Uemura T, Yamamoto M (2005) *Jpn J Appl Phys* 44:L521
- [20] S. Fujii, M. Okada, S. Ishida and S. Asano, *J. Phys. Soc. Jpn* 77 (2008) 74702.
- [22] H. Z. Luo, Z. Y. Zhu, G. D. Liu, S. F. Xu, G.H. Wu, H.Y. Liu, J.P. Qu and Y.X. Li, *J. Magn. Magn. Mater.* 320 (2008) 421.
- [23] S. Wurmehl, H. C. Kandpal, G. H. Fecher and C. Felser, *J. Phys. Condens. Matter.* 18 (2006) 6171.
- [24] H. Z. Luo, H. W. Zhang, Z. Y. Zhu, L. Ma, S. F. Xu, G. H. Wu, X. X. Zhu, C. B. Jiang and B. Xu, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 083908.
- [25] W. E. Pickett and J. S. Moodera, *Physics Today* 54 (2001) 39.
- [26] S. Ishida, S. Asano, J. Ishida, *J. Phys. Soc. Jap.* 53 (1984) 2718.
- [27] K. Ozdogan, I. Galanakis, E. Sasioglu, B. Aktas, *J. Phys. Condens. Matter.* 18 (2006) 2905.

Généralité

I.1. 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.

I.1.1. Les différentes formes de magnétisme

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

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

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\delta \vec{M}}{\delta \vec{H}} \quad (1.1)$$

D'une manière générale, χ est un tenseur, mais si le matériau est isotrope, la susceptibilité devient un scalaire. A présent, les différentes catégories de matériaux magnétiques sont présentées.

I.1.1.1 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.

I.1.1.2 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.

I.1.1.3 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 1.1)). 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 1.2) étroits, et par conséquent, par des champs coercitifs faibles. Généralement, les matériaux doux possèdent des susceptibilités élevées du fait qu'ils réagissent facilement avec le champ. Si le matériau nécessite des champs importants pour aligner son aimantation, on dit alors qu'il est dur. Ces matériaux sont caractérisés par des cycles d'hystérésis larges et par des champs coercitifs élevés. Ils sont souvent utilisés pour faire des aimants permanents.

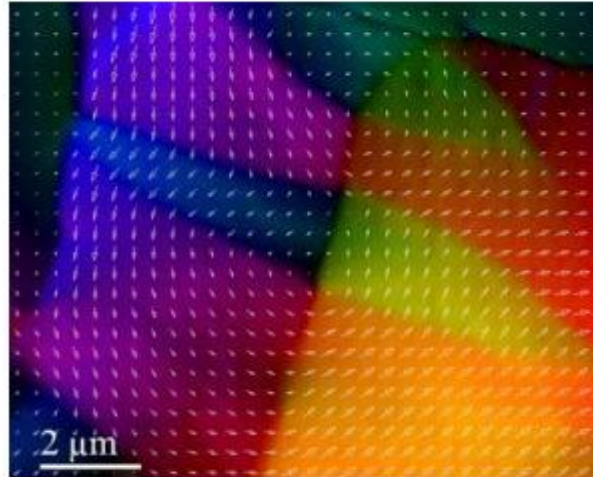


Figure 1.1: Image des domaines magnétiques faite par Microscopie Electronique par Transmission en mode Lorentz d'un échantillon ferromagnétique de Co_2MnSi .

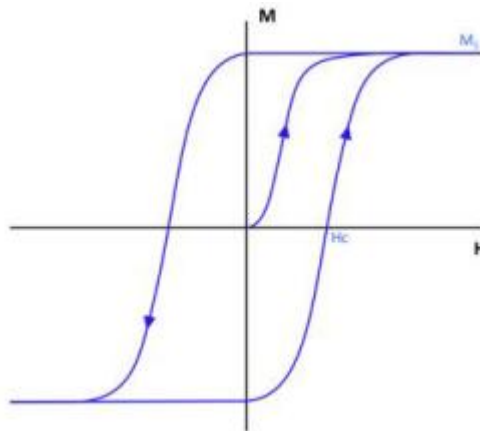


Figure 1.2: Schéma d'un cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du Champ magnétique. M_s est l'aimantation à saturation et H_c est le champ coercitif.

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

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

se comporte alors comme un paramagnétique. 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.

I.1.1.4 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.

I.1.1.5 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.

I.1.2 Matériaux magnétiques pour la spintronique

Ces dernières années, la spintronique, ou électronique de spin, est devenue incontournable dans le domaine du stockage de l'information. Bien que cette thèse se focalise principalement sur l'étude de matériaux magnétiques pour les applications spintroniques, nous avons décidé de présenter cette section en raison de l'importance de la spintronique dans le développement de nouveaux matériaux magnétiques.

La spintronique est une nouvelle technologie qui met à profit le spin de l'électron et plus précisément, le phénomène de courant polarisé en spin. Les travaux fondateurs de la spintronique concernent la Magnétorésistance Tunnel (TMR pour Tunneling MagnetoResistance), découverte par Jullière en 1975 [2], l'injection de courant polarisé en spin d'un matériau ferromagnétique vers un métal non-magnétique, observé par Johnson and Silsbee en 1985 [3], et notamment, la Magnétorésistance Géante (GMR pour Giant MagnetoResistance) découvert par Fert. et al. en 1988 [4], et Grünber et al. en 1989 [5]. Dans les matériaux ferromagnétiques comme le Fe ou le Co, les bandes d, des électrons up et des électrons down, sont dissymétriques, c'est-à-dire que la densité d'états électroniques pour les spin up et pour les spin down sont différentes. On parle alors de spin majoritaires et spin minoritaires. Cela implique qu'un électron traversant un matériau ferromagnétique aura une probabilité de diffusion différente selon son état de spin,

se traduisant par une différence de résistivité électrique des spin up et des spin down. Ainsi, un courant électrique, passant à travers un matériaux ferromagnétique, voit sa quantité d'électrons avec spin up et spin down modifiée : on dit que le courant est polarisé en spin. Cet effet est à la base des phénomènes de MagnétoRésistance Géante (GMR) et de MagnétoRésistance Tunnel (TMR).

I.1.2.1 MagnétoRésistance Géante

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

$$MR = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}}$$

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

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

I.1.2.2 MagnétoRésistance Tunnel

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

Le dispositif le plus utilisé dans les technologies actuelles (mémoires MRAM par exemple), exploitant la TMR, est la Jonction Tunnel Magnétique (MTJ pour Magnetic Tunnel Junction). Elle est

formée par deux électrodes ferromagnétiques, séparés par une barrière diélectrique, typiquement du MgO ou du Al_2O . Bien que les premières observations de cet effet ont été faites en 1975 par Julliere [4], ce n'est qu'à partir de 1995, assisté par les travaux de Moodera et al. sur des empilements $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoFe}$ [6], que la TMR a connu un regain d'intérêt.

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

Si un matériau présentait, à l'énergie de Fermi, une densité électronique nulle pour un type de spin et non nulle pour l'autre (matériaux demi-métalliques), la TMR serait théoriquement infinie et le courant serait polarisé à 100%. Les matériaux qui ont été prédits comme étant demi-métalliques les plus connus sont le Fe_3O_4 , le CrO_2 ou les alliages Heusler. Ces derniers ont suscité un grand intérêt ces dernières années. Même si des TMR élevées ont été observées dans des MTJ avec des électrodes d'alliage Heusler (330% à température ambiante [10]), les performances restent, à l'heure actuelle, éloignées des prédictions théoriques.

I.1.2.3 Systèmes logiques à base d'ondes de spin

Toujours dans le besoin de miniaturisation des technologies actuelles, plusieurs groupes s'intéressent à remplacer des systèmes logiques, principalement à base de silicium, par de dispositifs logiques à base de matériaux magnétiques. Un dispositif à ondes de spin contrôlable a été proposé par Kostylev et al. [11]. Le principe est basé sur un transducteur à ondes de spin, c'est-à-dire, deux lignes de transmission (une entrée et une sortie) couplées par la propagation d'ondes de spin sur un matériau magnétique (figure 1.5). Un autre exemple de systèmes basés sur la propagation d'ondes de spin sont les cristaux magnoniques. Ces derniers sont des métamatériaux magnétiques dont les propriétés magnétiques (aimantation, susceptibilité) varient dans l'espace de façon périodique.

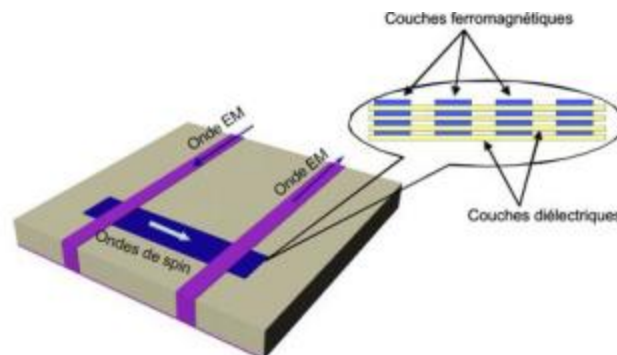


Figure 1.3: Schéma d'un transducteur à ondes de spin.

Ces types de systèmes sont généralement obtenus par des réseaux ordonnés de nanoaimants[12], ou alors par des réseaux ordonnés de trous dans une couche magnétique [13]. Les ondes de spin se propagent dans

une telle structure voient leur relation de dispersion modifiée et cette modification dépendra de la périodicité du réseau. Des bandes de fréquence interdites apparaissent [14], et seules les ondes de spins de fréquence et vecteur d'onde déterminées peuvent se propager dans le milieu. Cette sélectivité en fréquence pourrait être mis à profit dans des systèmes logiques.

I.2. Les alliages Heusler

Les alliages Heusler sont des composés ternaires de type ferromagnétique. Ils ont été découverts par Friedrich Heusler en 1903, en étudiant l'alliage CuMnSb. La particularité de cette découverte vient du fait que trois matériaux non magnétiques présentent une aimantation non nulle en les combinant. C'est en 1963, qu'il a été montré que c'est principalement le Mn qui contribue au moment magnétique de spin dans ces alliages [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.

I.2.1. Nomenclature des composés Heusler

I.2.1.1 Les composés demi-Heusler

En général, les matériaux demi-Heusler XYZ peuvent être considérés comme composés comprenant une liaison covalente et une partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme une contrepartie anionique. La nomenclature dans la littérature varie, allant de trier les éléments par ordre alphabétique, selon leur électronégativité ou de façon aléatoire, et donc, tous les trois permutations possibles peuvent être trouvées. L'élément le plus électropositif est placé au début de la formule. Il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares. L'élément le plus électronégatif placé à la fin est un élément du groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple, LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn [16-18].

I.2.1.2 Les composés Heusler

Dans le passé, les composés Heusler ont souvent été interprétés comme alliages intermétalliques, bien que cette description soit plus appropriée à cause de leur ordre atomique caractéristique. Les composés ternaires d'Heusler ont une formule générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe principal. Cependant, dans certains cas, Y

est remplacé soit par un élément des terres rares ou un métal d'alcalino-terreux. Traditionnellement, le métal, qui existe en double, est placé au début de la formule, alors que l'élément du groupe principal est placé à l'extrémité, par exemple, Co_2MnSi , Fe_2VAl [19, 20].

I.2.2 Structure cristalline

Les alliages Heusler sont classés en deux familles en fonction de leur composition chimique. La première famille est la famille des Full-Heuslers. Les alliages appartenant à cette famille ont une formule chimique de la forme X_2YZ , où X est souvent un métal de transition comme Cu, Ni ou Co, Y est souvent Mn ou Fe, et Z est souvent un semiconducteur ou Al. La deuxième famille est la famille des Half-Heuslers. Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ . La maille cristalline des alliages Heusler est cubique. Dans le cas des Full-Heusler, elle est formée par quatre mailles cubiques faces centrées (deux mailles d'atomes X, une d'atomes Y et une d'atomes Z). Un schéma des mailles d'un Full-Heusler et d'un Half Heusler sont présentées sur la figure 1.4.

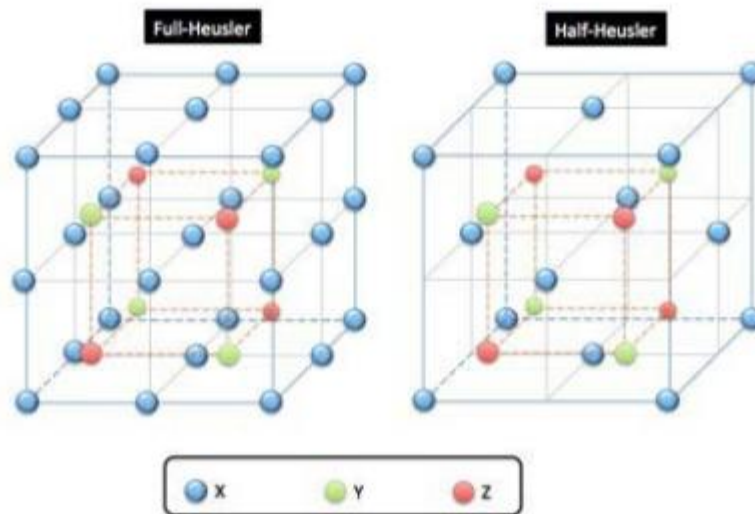


Figure 1.4 : Schémas représentatifs des mailles cubiques d'un Full-Heusler (gauche) et d'un Half-Heusler (droite).

Une nouvelle classification se fait en fonction de l'ordre des atomes au sein de la maille cristalline. Les atomes peuvent s'arranger sous trois phases cristallographiques différentes. La première phase, est la phase L_{21} où tous les atomes sont parfaitement arrangés. La deuxième phase, est la phase B_2 où les sites correspondants aux atomes Y et Z sont occupés de façon aléatoire par ces deux atomes. Finalement, la troisième phase, est la phase A_2 où tous les sites atomiques sont occupés aléatoirement par les trois types d'atomes. Les trois phases sont représentées sur la figure 1.7. L'ordre cristallographique peut modifier significativement les propriétés magnétiques des alliages Heusler comme l'aimantation à saturation ou la température de Curie.

I.2.3 Les propriétés structurales et les phénomènes ordre-désordre

Les propriétés des matériaux Heusler sont fortement dépendantes de l'arrangement atomique des atomes. Une intermixture partielle peut modifier la structure électronique distinctement. Le désordre structural conduisant à une occupation du site vacant de réseau ne se produit que rarement dans les composés demi-Heusler, alors que les phases X_2YZ montrent souvent des états considérables de désordre atomique.

I.2.3.1 Les composés Semi-Heusler

Dans la structure semi-Heusler différents types de désordre atomique sont possibles (tableau I.2). Un aperçu des types potentiels de désordre apparaît dans la Figure I.11, et une description détaillée de tous les arrangements atomiques possibles avec la structure Heusler peut être trouvée dans Référence [21].

Tableau 1.1 : Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés semi Heusler

Occupation des sites	Formule générale	Type de structure ICSD	SB	Pearson	Groupe d'espace
4a, 4b, 4c	XYZ	LiAlSi (MgAgAs) ^a	C1 _b	cF16	F-43m (N°. 216)
4a=4b, 4c	XZ ₂	CaF ₂	C1	cF12	Fm-3m(N°. 225)
4a, 4b, 4c=4d,	X ₂ YZ	Cu ₂ MnAl	L2 ₁	cF16	Fm-3m(N°. 225)
4a=4b, 4c=4d	XZ	CsCl	B2	cP2	Pm-3m(N°. 221)
4a=4c, 4b=4d	YZ	NaTl	B32a	cF16	Fd-3m (N°. 227)
4a=4b=4c=4d	X	W	A2	cI2	Im-3m (N°. 229)

Un mélange dans les positions de Wyckoff 4a et 4b des atomes donne une structure de type CaF₂ (C₁, groupe d'espace Fm-3m, n ° 225). Contrairement à cela, les sites vacants peuvent devenir partiellement occupés, alors que dans le même temps, les positions vacantes sont introduites dans les autres sous-réseaux. Ainsi, une occupation partielle des sites 4d accompagnée par des vides sur les sites 4c donne une structure de type Cu₂MnAl (L2₁, groupe d'espace Fm-3m, n° 225), et un mélange supplémentaire des atomes sur les positions 4a et 4b conduit à un désordre de type CsCl (B2, Pm-3m, n° 221). D'autre part, si le site du réseau vacant est occupé partiellement par des atomes à partir du site 4b accompagné par un brassage des positions de 4a et 4c, on obtient une structure de type NaTl (B32a, Fd-3m, n° 227). Enfin, une distribution

totalement aléatoire des trois atomes sur les quatre positions possibles donne lieu à un désordre de type tungstène (W, Im-3m, n° 229). Le **tableau 1.1** présente un résumé des différents types de structures, et différentes notations en fonction de la base de données structure de cristal inorganique « Inorganic crystal structure database » (ICSD), les Rapports de structure « Strukturberichte » (SB), la base de données Pearson, ainsi que le groupe d'espace.

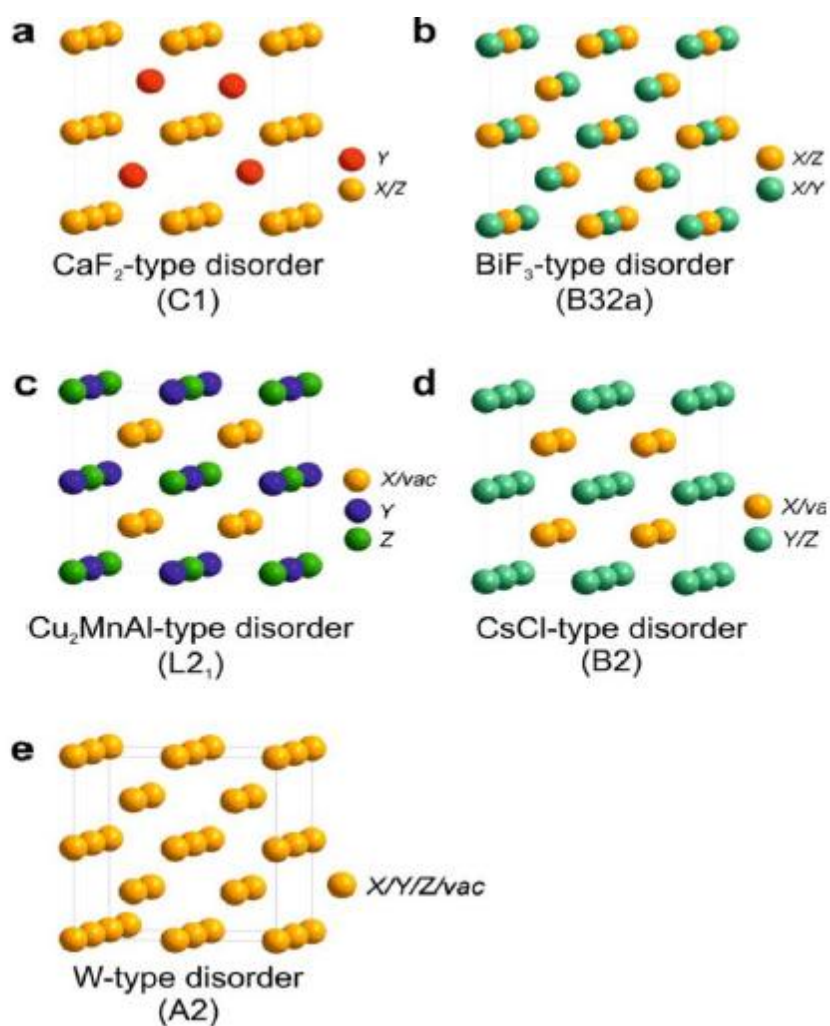


Figure 1.5 : Vue d'ensemble des plus importants types de désordre pouvant survenir dans la structure semi-Heusler: (a) désordre de type CaF_2 , (b) désordre de type NaTl, (c) désordre de type Cu_2MnAl , (d) désordre de type CsCl, et (e) désordre de type tungstène.

I.2.3.2. Composés Heusler

Comme pour les matériaux semi-Heusler, les propriétés des composés Heusler sont fortement dépendantes de l'ordre atomique. Les calculs de structure de bande montrent que de petites quantités de désordre au sein de la distribution des atomes sur les sites du réseau provoquent des changements notables dans leur structure électronique, et donc aussi dans leurs propriétés magnétiques et de transport [22-24]. Par conséquent, une analyse minutieuse de leur structure cristalline est essentielle pour comprendre la relation structure-propriété des composés Heusler

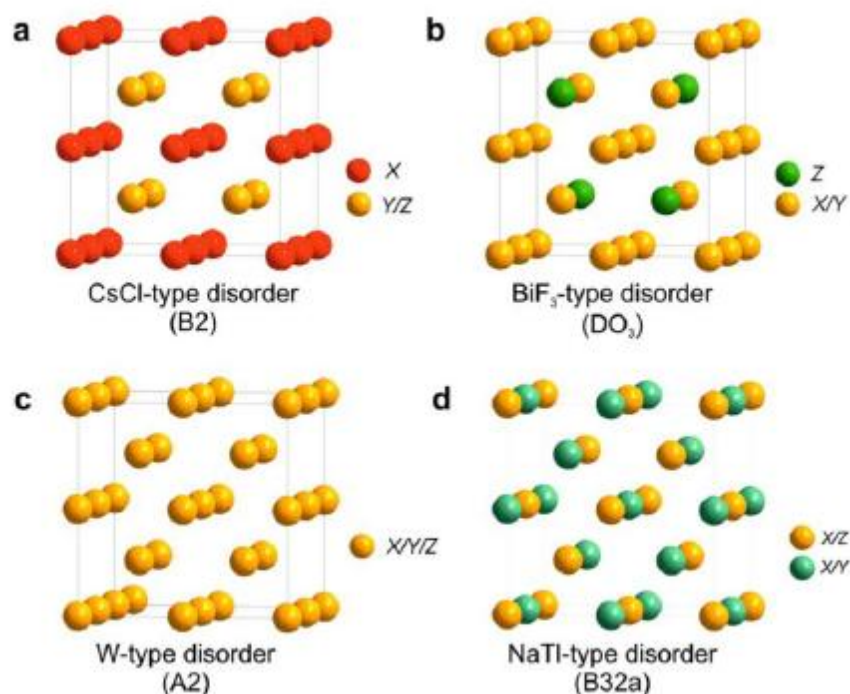


Figure 1.6 : Présentation des différents types de désordre pouvant survenir dans la structure Heusler: (a) désordre de type CsCl, (b) désordre de type BiF₃ de type (c) désordre de type NaTi, et (d) désordre de type tungstène.

La **figure 1.6** montre la transition de la structures Heusler ordonnée vers les structures désordonnées les plus importantes, qui seront expliquées dans ce qui suit [25, 21, 26-28]. Si les atomes Y et Z sont uniformément réparties, les positions 4a et 4b deviennent équivalentes. Ceci conduit à une structure de type CsCl, aussi appelé désordre de type B2. En conséquence, la symétrie est réduite et le groupe d'espace résultant est Pm-3m. D'autre part, la distribution aléatoire de X et Y ou X et Z conduit à un désordre de type BiF₃ (groupe d'espace Fm3m,

n° 216, DO3). D'autres types de désordre existent, tels que la structure de type NaTl, mais qui est très rarement observée. Dans ce type de structure les atomes X, qui occupent l'un des sous-réseaux cfc, sont mélangés avec les atomes Y, alors que les atomes X sur le second sous-réseau sont mélangés avec les atomes Z. Ce type de désordre est également connu comme le désordre B32a (groupe d'espace Fd-3m, n° 227). Ici, les atomes X sont placés dans la position de Wyckoff 8a (0, 0, 0), tandis que Y et Z sont réparties de façon aléatoire dans la position 8b (1/2, 1/2, 1/2). Contrairement à ces phénomènes de désordre partiel, toutes les positions deviennent équivalentes dans la structure de type tungstène avec un réseau bcc et une symétrie réduite (Im-3m (A2)). Le **tableau 1.2** résume les différentes structures des composés Heusler. Le taux d'occupation des sites est corrélé à la formule générale correspondante.

Tableau 1.2 : Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés Heusler

Occupation des sites	Formule générale	Type de structure ICSD	SB	Pearson	Groupe d'espace
X, X', Y, Z	XX'YZ	LiMgPdSn	Y	cF16	F-43m(N°. 216)
X=X, Y, Z	X ₂ YZ	Cu ₂ MnAl	L2 ₁	cF16	Fm-3m(N°. 225)
X, X'=Y, Z	XX ₂ 'Z	CuHg ₂ Ti	X	cF16	F-43m(N°. 216)
X=X'=Y, Z	X ₃ Z	BiF ₃	DO ₃	cF16	Fm-3m(N°. 225)
X=X', Y=Z	X ₂ Y ₂	CsCl	B2	cP2	Pm-3m(N°. 221)
X=Y, X'=Z	X ₂ X ₂ '	NaTl	B32a	cF16	Fd-3m(N°. 227)
X'=X'=Y=Z	X ₄	W	A2	cI2	Im-3m(N°. 229)

I.2.4 Les ferrimagnétiques compensés

Les matériaux ferrimagnétiques semi-métalliques sont de bons candidats pour l'application dans les appareils magnéto-électroniques. L'avantage d'une interaction ferrimagnétique est la réduction du moment magnétique résultant due à la compensation des moments portés par les différents sous-réseaux.

Ces matériaux offrent des avantages distincts par rapport à leurs homologues ferromagnétiques dus à leur faible moment magnétique. Le ferrimagnétique compensé idéal présenterait un moment magnétique total de valeur zéro, initialement nommé "compensé antiferromagnétique", phénomène observé par Pickett [29]. D'autres applications intéressantes peuvent être envisagées, car ces ferrimagnétiques ne donnent pas lieu à de forts champs parasites et sont moins affectés par les champs magnétiques externes. Un cas idéal pour l'application serait un ferrimagnétique compensé semi-métallique, puisqu'il serait une électrode à polarisation de spin parfaitement stable dans un dispositif à jonction, en particulier pour la commutation magnétique induite par un

courant qui utilise l'effet de transfert de spin. Le couple de transfert de spin (Spin-transfer torque-STT), qui fournit une solution de commutation de puissance ultra-faible (écriture) et rend une réduction d'échelle d'une la cellule binaire inférieure à 10 nm possible, est prévu pour être la prochaine étape clé pour le développement des dispositifs pratiques en spintronique.

Pour les appareils de radiofréquence un nouveau type d'un couple de transfert de spin nano oscillateur intégré (STTNO) a été proposé pour les télécommunications. Dans un tel dispositif le STT provoque une précession de l'aimantation des couches magnétiques libres, qui conduit à la génération de micro-ondes à des fréquences GHz.

1.2.4.1 Composés semi-Heusler

Les composés semi-Heusler ne possèdent qu'un seul sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent porter un moment magnétique, comme indiqué dans la **Figure 1.7**. Dans la littérature, il existe de nombreux exemples de composés ferrimagnétiques ou antiferromagnétiques, qui sont facilement supposés être des matériaux semi-Heusler. En fait, la plupart de ces matériaux, par exemple CrMnSb, FeMnSb, cristallisent dans des types de structure différente de la structure semi-Heusler [30].

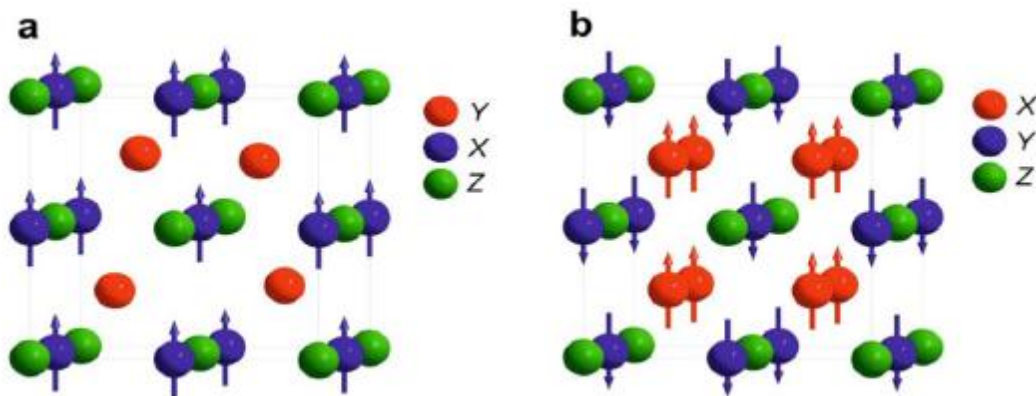


Figure 1.7 : (a) Composés semi-Heusler XYZ qui montrent un seul sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) composés Heusler X_2YZ qui ont deux sous-réseaux magnétiques pouvant se coupler ferromagnétiquement ou antiferromagnétiquement.

I.2.4.2. Composés Heusler

Dans les alliages Heusler, deux sous-réseaux magnétiques permettent le couplage antiferromagnétique des moments magnétiques atomiques, ce qui conduit à des matériaux ferrimagnétiques ou ferromagnétiques voire complètement ferrimagnétiques compensés (voir **Figure 1.7**). Une combinaison de ce qui précède explique règle Slater-Pauling et la règle Kübler qui permet la prédiction du ferrimagnétisme semi-métallique complètement compensé dans les alliages Heusler avec 24 électrons de valence [31].

Dans ces composés, les deux atomes sur le site X doivent compenser le moment magnétique de l'atome du site Y (surtout Mn). La condition préalable à Mn d'être situé dans la position Y, c'est qu'il est le métal de transition le plus électropositif dans le composé. Les seuls éléments possibles pour occuper la position X sont, par conséquent, Fe, Co, Ni, Cu et Zn, ainsi que Mn lui-même. Le nombre total d'électrons de valence de 24 limite les combinaisons possibles pour les composés binaires Mn_2MnZ , avec Z étant un élément du troisième groupe principal de la classification périodique. Wurmehl et al. étaient les premiers à concevoir le matériau Mn_2MnGa (ou simplement Mn_3Ga). Ceci a conduit à un matériau ferrimagnétique semi-métallique totalement compensé avec la structure Heusler $L2_1$ dont Mn^{3+} occupe la position octaédrique (règle Kübler) [31]. Les deux moments magnétiques des atomes de manganèse sur des positions tétraédriques annulent le moment de Mn^{3+} donnant une aimantation de valeur zéro.

La synthèse de Mn_3Ga a toutefois révélé que ce composé ne cristallise pas dans la structure de Heusler ordonnée, mais dans une autre structure quadratique déformée de prototype [32, 33].

Les calculs ab initio pour cette structure cristalline déformée montrent que le Mn_3Ga est ferrimagnétiquement ordonné de moment magnétique total d'environ 1.7 μB .

Une densité d'état électronique des spins minoritaires supérieure à la densité d'état électronique des spins majoritaires au niveau de Fermi E_F indique une différence distincte dans la conductivité entre les deux directions de spin. En outre, une anomalie magnétique prononcée a été observée, ce qui suggère que Mn_3Ga est un ferrimagnétique magnétique frustré. En raison de la distorsion tétragonale, ce composé est un candidat prometteur en tant qu'électrode avec une anisotropie magnétique perpendiculaire pour les dispositifs de couple de spin.

Un comportement ferrimagnétique est également observé dans les composés Mn_2YZ avec un nombre d'électrons de valence différent de 24. Si la structure Heusler inverse est formée et un atome de Mn est situé dans un site du réseau à coordination octaédrique, le moment magnétique

local de Mn est fortement localisé (règle de Kübler) et peut être partiellement compensé par les atomes dans les positions de X. La structure Heusler inverse est formée si la charge nucléaire de Y est supérieure à celle de Mn, soit seulement pour $Z(Y) \geq Z(Mn)$.

Cependant, une structure en spirale magnétique incommensurable avec aimantation zéro a été observée pour le composé Mn_3Si [34, 35]. Ceci s'explique par un échange direct entre les atomes de Mn sur les positions Y stimulant la formation d'une configuration antiferromagnétique colinéaire des moments de ce sous-réseau [36] et une interaction d'échange avec les atomes de Mn sur les positions X2, qui stimulent une orientation parallèle d'autres moments Mn. Ainsi, une compétition entre les interactions ferromagnétique et antiferromagnétique efficace conduit à la formation de la configuration colinéaire en spirale.

I.2.5 Les applications des alliages heusler

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 [37]. Plus tard, en 2002, Galanakis et al. [38, 39] 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 [40], et Ishikawa et al. une valeur de 182% avec des électrodes de Co_2MnSi et une barrière de MgO [41]. 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-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 vacants, 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 [42]. 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. [43], 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} [44], et l'alliage Co_2MnSi avec une valeur de 3×10^{-3} [45]. 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 champ relativement faibles.

En 2010, Trudel et al. [46] 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.

I.2.6 Heusler vers nano

L'évolution de la nanotechnologie a eu un impact énorme sur de nombreux domaines scientifiques. La raison de cette circonstance est le fait que les matériaux nanocristaux présentent des propriétés physiques qui sont très différents de leurs contreparties compressible. Les effets de taille limitée, qui proviennent du confinement quantique à l'intérieur des cristallites de taille nanométrique, conduisent à l'évolution des phénomènes magnétiques novatrice qui peuvent être exploitées dans une grande variété d'applications. En particulier, les nanoparticules magnétiques ont acquis un énorme intérêt pour des applications dans divers domaines tels que les périphériques de stockage de données, de la catalyse, la livraison de médicaments et l'imagerie biomédicale [46-52]. L'aimantation de la sonde nanoparticulaire diminue, si la taille des particules est réduite, par suite de la réduction de la taille de domaine correspondant et, par conséquent, le nombre de spins magnétiques. Récemment, des nanoparticules ternaires de Heusler ont été synthétisées avec succès à partir de précurseurs et de leurs propriétés magnétiques

et structurales [53]. Des nanoparticules Co_2FeGa ont une structure ordonnée $L2_1$ avec un paramètre de maille légèrement réduit par rapport à la matière compressible. La structure cristalline a également été étudiée par microscopie électronique par transmission à haute résolution (HR-TEM), une image typique HR-TEM est représentée sur la figure I.15. La nanoparticule Co_2FeGa complète comme indiqué en (a) est pratiquement sphérique avec un diamètre de $d=18$ nm. Une partie de la particule à échelle agrandie est représentée en (b) pour visualiser les plans réticulaires. La distance du réseau d_{220} des plans-220 d'environ 0,2 nm, en accord avec la valeur attendue. En outre, Fig.2.13(c) affiche l'image de la transformée de Fourier, révélant une symétrie sextuple. Elle correspond à six plans (110) perpendiculaires à la forme de direction (111) de la maille cubique. Les mesures magnétiques ont révélé que les particules sont de faible magnétisme à une température de Curie au-dessus de la température ambiante. L'aimantation de saturation à basse température est proche de la valeur majeure, ce qui indique que les propriétés semi-métalliques sont conservées dans le matériau nanostructuré.

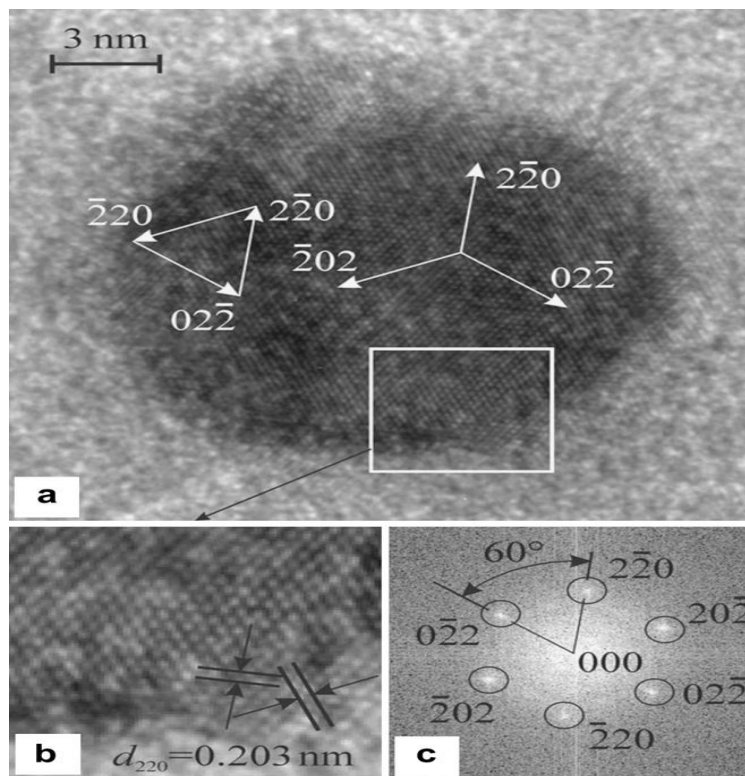


Figure 1.8 : Image MET de nanoparticules Co_2FeGa ; (a) affiche une particule avec une taille de 18 nm, (b) montre une partie de la nanoparticule sur une plus grande échelle, et (c) est l'image de la transformée de Fourier.

Référence :

- [1] D.C. Jiles. *Introduction to magnetism and magnetic materials*. Chapman and Hall, 1998.
- [2] M. Julliere.. *Physics Letters A*, 54 :225 – 226, 1975.
- [3] M. Johnson and R. H. Silsbee.. *Phys. Rev. Lett.*, 55 :1790–1793, Oct1985.
- [4] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas.. *Phys. Rev. Lett.*, 61 :2472–2475, Nov1988.
- [5] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. *Phys. Rev. B*, 39 :4828–4830, Mar 1989.
- [6] J. S. Moodera, L. R. Kinder, J. Nowak, P. LeClair, and R. Meservey. *Applied Physics Letters*, 69 :708–710, 1996.
- [7] S.S.P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P.M. Rice, B. Hughes, M. Samant, and S.H. Yang.. *Nature materials*, 3 :862–867, 2004.
- [8] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando. *Nature materials*, 3 :868–871, 2004.
- [9] S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa, Y. M. Lee, K. Miura, H. Hasegawa, M. Tsunoda, F. Matsukura, and H. Ohno. *Applied Physics Letters*, 93 :082508, 2008.
- [10] W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, S. Mitani, and K. Inomata. *Applied Physics Letters*, 95 :182502, 2009.
- [11] M. P. Kostylev, A. A. Serga, T. Schneider, B. Leven, and B. Hillebrands. *Applied Physics Letters*, 87 :153501, 2005.
- [12] S. Tacchi, M. Madami, G. Gubbiotti, G. Carlotti, H. Tanigawa, T. Ono, and M. P. Kostylev.. *Phys. Rev. B*, 82 :024401, 2010.

- [13] M. Kostylev, G. Gubbiotti, G. Carlotti, G. Socino, S. Tacchi, C. Wang, N. Singh, A. O. Adeyeye, and R. L. Stamps.. *Journal of Applied Physics*, 103(7) :07C507, 2008.
- [14] Z. K. Wang, V. L. Zhang, H. S. Lim, S. C. Ng, M. H. Kuok, S. Jain, and A. O. Adeyeye.. *Applied Physics Letters*, 94 :083112, 2009.
- [15] K. Endo, T. Ohoyama, and R. Kimura. *Journal of the Physical Society of Japan*, 19 :1494–1495,1964.
- [16] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, *Z Naturforsch B* 31 (1976)1540.
- [17] H. Hohl, A.P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wolfing, E. Bucher, *J Phys Condens Matter* 11 (1999) 1697.
- [18] P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Solid State Sci* 8 (2006) 560.
- [19] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, *Phys Rev B* 68 (2003)104330.
- [20] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, *Phys Rev Lett* 79 (1997) 1909.
- [21] G.E. Bacon, J.S. Plant, *J Phys F Met Phys* 1 (1971) 524.
- [22] Y. Miura, K. Nagao, M. Shirai, *Phys Rev B* 69 (2004) 144413.
- [23] H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, M. Wojcik, R. Seshadri, C. Felser, *J Phys D Appl Phys* 40 (2007) 1587.
- [24] S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman, *Phys Rev B* 69 (2004) 094423.
- [25] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, *Landolt-Börnstein - group III condensed matter*, vol. 19C. Berlin: Springer; 1988. 75-184.
- [26] P.J. Webster, *Contemp Phys* 10 (1969) 559.
- [27] R.A. Ziebeck, K.U. Neumann, *Landolt-Börnstein - group III condensed matter*, vol. 32C.

Berlin: Springer; 2001. pp. 64-314.

[28] T. Graf, F. Casper, J. Winterlik, B. Balke, G.H. Fecher, C. Felser, *Z Anorg Allg Chem* 635 (2009) 976.

[29] W.E. Pickett, *Phys Rev Lett* 77 (1996) 3185.

[30] F. Casper, C. Felser, *Z Allgem Anorg Chem* 634 (2008) 2418.

[31] S. Wurmehl, H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, *J Phys Condens Matter* 18 (2006) 6171.

[32] J. Winterlik, B. Balke, G.H. Fecher, C. Felser, *Phys Rev B* 77 (2008) 054406.

[33] B. Balke, G.H. Fecher, J. Winterlik, C. Felser, *Appl Phys Lett* 90 (2007) 152504.

[34] C. Pfleiderer, J. Beouf, H. Lohneisen, *Phys Rev B* 65 (2002) 172404.

[35] S. Tomiyoshi, Y. Yamaguchi, M. Ohashi, *Phys Rev B* 36 (1987) 2181.

[36] M. Hortami, L. Sandratskii, P. Zahn, I. Mertig, *J Appl Phys* 105 (2009) 07E506.

[37] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. New class of materials : Half-metallic ferromagnets. *Phys. Rev. Lett.*, 50 :2024–2027, Jun 1983.

[38] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. *Phys. Rev. B*, 66 :134428, 2002.

[39] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. *Phys. Rev. B*, 66 :174429, 2002.

[40] W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, S. Mitani, and K. Inomata. *Applied Physics Letters*, 95 :182502, 2009.

[39] T. Ishikawa, N. Itabashi, T. Taira, K. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto. *Journal of Applied Physics*, 105 :07B110, 2009.

[40] P. J. Brown, K. U. Neumann, P. J. Webster, and K. R. A. Ziebeck. *Condensed Matter*, 12 :1827, 2000.

[41] Chunsheng Liu, Claudia K. A. Mewes, Mairbek Chshiev, Tim Mewes, and William H. Butler. of low Gilbert damping in half metals. *Applied Physics Letters*, 95 :022509, 2009.

[42] S. Mizukami, D. Watanabe, M. Oogane, Y. Ando, Y. Miura, M. Shirai, and

- T. Miyazaki. *Journal of Applied Physics*, 105 :07D306, 2009.
- [43] R. Yilgin, Y. Sakuraba, M. Oogane, S. Mizukami, Y. Ando, and T. Miyazaki. *Japanese journal of applied physics*, 46 :L205–L208, 2007.
- [44] S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, and B. Hillebrands. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 43 :193001, 2010.
- [45] Raj K, Moskowitz RJ. *J Magn Magn Mater* 85, 233-45 (1990).
- [46] Sun S, Murray CB, Weller D, Folks L, Moser A. *Science* 287, 1989-92 (2000).
- [47] Hyeon T. *Chem Commun*, 927-34 (2003).
- [48] Sun S. *Adv Mater* 18, 393-403 (2006).
- [49] Jun Y-W, Lee J-H, Cheon J. *Angew Chem Int Ed* 47, 5122-35 (2008).
- [50] Schladt T, Shukoor I, Schneider K, Tahir MM, Natalio F, Ament I, et al. *Angew Chem Int Ed* 49, 3976-80 (2010).
- [51] Schladt T, Schneider K, Shukoor I, Natalio F, Tahir MM, Weber S, et al. *J Mater Chem* 20, 8297-304 (2010).
- [52] Wang CH, Guo YZ, Casper F, Balke B, Fecher GH, Felser C, et al. *Appl Phys Lett* 97, 103106 (2010).
- [53] Basit L, Wang C, Jenkins CA, Balke B, Ksenofontov V, Fecher GH, et al. *J Phys D Appl Phys* 42, 084018 (2009).

Méthode et Concepts

II.1. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

II.1.1. Introduction

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes *ab-initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes ; elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont pu parfois remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

La compréhension des propriétés des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constituent. Malheureusement la résolution de l'équation Schrödinger (équation I.1) pour un tel système est extrêmement difficile, comme l'a déclaré Dirac en 1929.

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

Où :

E : Energie totale du système

Ψ : Fonction d'onde (fonction propre)

\hat{H} : Hamiltonien.

Un solide est une collection de particules lourdes, chargées positivement (noyaux) et de particules légères, chargées négativement (électrons). Si nous avons N noyaux, nous sommes confrontés à un problème de N particules en interaction électromagnétique. C'est un problème à plusieurs corps. L'hamiltonien exact pour ce système est :

$$\hat{H}_{\text{tot}} = T_{\text{noy}} + T_{\text{él}} + V_{\text{noy-noy}} + V_{\text{noy-él}} + V_{\text{él-él}} \quad \text{I.2}$$

Où, T_{noy} l'énergie cinétique des noyaux, $V_{\text{noy-noy}}$ l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, $V_{\text{noy-él}}$ l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, $V_{\text{él-él}}$ l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et $T_{\text{él}}$ l'énergie cinétique des électrons. La solution de l'équation (I.2) conduit à la résolution d'un problème à N corps. Il est hors de question de résoudre ce problème exactement. Afin de trouver des états propres approximés acceptables,

nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de *Born-Oppenheimer* [1].

II.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Selon *Born et Oppenheimer* [1], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et 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 qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (I.2) devient :

$$\hat{H}_{\text{tot}} = T_{\text{él}} + V_{\text{noy-él}} + V_{\text{él-él}} \quad \text{I.3}$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau; ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre.

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (I.3) dont les premières sont les méthodes de *Hartree-Fock* basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Son histoire revient à la première trentaine du 20^{ème} siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de *Hohenberg et Khon* [2]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ au lieu de sa fonction d'onde.

II.1.3. Approximation de Hartree (électron libre)

L'approximation de *Hartree* [3] consiste à chercher les fonctions propres de \hat{H} sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad \text{I.4}$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et les états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- ✓ La répulsion coulombienne totale $V_{\text{él-él}}$ du système électronique est surestimée.
- ✓ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de *Hartree-Fock* [4] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad \text{I.5}$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde $\Psi_i(r)$ doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne $\langle H \rangle$, être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule. Dans la suite du texte, nous utiliserons les unités atomique ($\hbar^2 = 2m = e^2/2 = 1$) avec la correspondance 1 u.a. de longueur = 0.529177 Å et 1 Ry=13.605814 eV.

$$[-\nabla^2 + W(r) + U_i(r)]\Psi_i(r) = E_i \Psi_i \quad \text{I.6}$$

Le premier terme de cette équation est le potentiel $W(r)$, il est issu directement du l'Hamiltonien \hat{H} . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme de l'équation (I.6), $U_i(r)$ appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état Ψ_j :

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^2\mathbf{r}' \quad \text{I.7}$$

Avec la densité électronique au point r'

$$\rho_i(r') = \sum_{j \neq ci} |\Psi_j(r')|^2 \quad \text{I.8}$$

Il existe N équations de la forme **(I.6)** (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(r)$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par des approximations successives :

II.1.4. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de *Hohenberg et Kohn*.

Premièrement, *Hohenberg et Kohn* ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$:

$$E = E[\rho(r)] \quad \text{I.9}$$

Deuxièmement, *Hohenberg et Kohn* montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad \text{I.10}$$

ρ_0 : densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \hat{V}_{\text{ext}}(r) \rho(r) d^3r \quad \text{I.11}$$

Où :

$$F[\rho(r)] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad \text{I.12}$$

La fonctionnelle $F[\rho]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons puisqu'elle ne dépend que de la densité des électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer

l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de *Hohenberg et Kohn* ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho]$.

II.1.5. Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham [5] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres. Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{V_{ext}}[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad \text{I. 13}$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, V_H désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons), V_{xc} le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et V_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de *Hartree* sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \right] |\phi_i(\vec{r})\rangle = \epsilon_i |\phi_i(\vec{r})\rangle \quad \text{I. 14}$$

Tel que : $i = 1, \dots, N$

Où :

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\partial V_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad \text{I. 15}$$

et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}) * \phi_i(\vec{r}) \quad \text{I. 16}$$

La détermination de l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (I.14), appelé équations de *Kohn et Sham*. La somme des trois termes $V_H + V_{xc} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

II.1.6. La fonctionnelle d'échange et de corrélation

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories :

L'effet d'échange

Encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de *Hartree-Fock* [4] le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde ϕ .

La corrélation de coulomb

Elle est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{|r-r'|}$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*.

La correction de self-interaction

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de self-interaction, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

L'approche de *Kohn-Sham* [5] impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la

densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde.

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations parmi eux : L(S)DA, GGA et LDA+U...ect.

II.1.6.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$; C'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad I.17$$

Où :

$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$: est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons homogène avec une densité constante ρ . Où le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} est obtenu par l'équation (I.18).

L'énergie d'échange-corrélation du gaz d'électrons homogène est connue avec grande précision.

$$V_{xc}[\rho(r)] = \epsilon_{xc}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \epsilon_{xc}}{\delta \rho} \quad I.18$$

L'approximation de la densité locale suppose que la fonctionnelle $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ est purement local. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \epsilon_x[\rho(r)] + \epsilon_c[\rho(r)] \quad I.19$$

Où :

$\epsilon_x[\rho(r)]$: est l'énergie d'échange.

$\epsilon_c[\rho(r)]$: est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle ϵ_{xc} peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de *Wigner* [6], *Ceperly et Alder* [7], *Perdew et Zunger* [8], *Kohn et Sham* [5], *Hedin et Lundqvist* [9] et *Perdew et Wang* [10].

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation),

II.1.6.2. L'approximation de la densité locale de Spin L(S)DA

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit naturellement à la LSDA où S désigne le spin électronique.

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

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad I. 20$$

Il y a donc deux équations de *Kohn-Sham*, qui sont de la forme :

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + V_{\text{eff}}^{\uparrow} \right] \Psi_i = \epsilon_i^{\uparrow} \Psi_i \quad I. 21$$

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + V_{\text{eff}}^{\downarrow} \right] \Psi_i = \epsilon_i^{\downarrow} \Psi_i \quad I. 22$$

Avec :

$$V_{\text{eff}}^{\uparrow}[\rho(r)] = V_{\text{ext}}[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_{\uparrow}}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] \quad I. 23$$

Et :

$$V_{\text{eff}}^{\downarrow}[\rho(r)] = V_{\text{ext}}[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_{\downarrow}}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] \quad I. 24$$

On peut ensuite définir l'aimantation M en tout point r de l'espace, laquelle est donnée par la différence entre les densités de spin haut et de spin bas :

$$M(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) \quad \text{I. 25}$$

La L(S)DA décrit correctement les systèmes physiques dont la densité électronique varie faiblement, comme dans le cas des métaux alcalins mais donne des résultats moins convaincants pour les isolants et les semi-conducteurs. L'application de la LDA à ces systèmes conduit à une sous-estimation de la valeur de la bande interdite, ce qui est un défaut bien connu de la DFT [11, 12]. la L(S)DA est particulièrement insuffisante pour décrire correctement les systèmes fortement corrélés. Pour ces systèmes, des techniques ont été élaborées.

II.1.6.3. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres, elle été moins exacte avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consiste de tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|] d^3\mathbf{r} \quad \text{I. 26}$$

Où : $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|]$, étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient, et si on tenant compte de spin, l'équation (I.19) s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d^3 \varepsilon_{xc} [\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}] \quad \text{I. 27}$$

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de *Perdew et al.* (1992) [13], et *Perdew et al.* (1996) [14]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de *Perdew et Wang* [15] et *Perdew* [16].

II.1.6.4. L'approximation LSDA +U

Par sa construction, il est clair que la LSDA traite correctement les effets de la corrélation pour les systèmes dont la densité électronique est presque homogène comme les métaux alcalins. Ce n'est pas le cas pour des composés comme les isolants de Mott tels que les oxydes de métaux de transition et de terres rares pour lesquels la LSDA est insuffisante. La LSDA ne prend pas en compte des effets de corrélation existant dans les couches $3d$ (métaux de transition) et $4f$ (terres rares) partiellement remplies. Dans ces systèmes, une modification de la LSDA est nécessaire. Pour ce faire, on ajoute aux fonctionnelles de la LSDA l'interaction coulombienne de type Hubbard plus explicitement. Ce terme est ajouté au potentiel d'échange-corrélation des électrons des couches d et f incomplètes.

Le modèle d'Hubbard est l'un des modèles les plus répandus en physique d'électrons fortement corrélés. Il fournit probablement la description quantique la plus simple incluant le mouvement des électrons et leurs interactions mutuelles sur le réseau. En dépit de cette simplicité structurelle, des résultats exacts sont seulement connus dans des conditions très particulières, par exemple à une dimension [17]. Depuis son introduction par Hubbard jusqu'à nos jours, ce terme représente un modèle robuste pour la recherche de nouvelles méthodes à N corps. Alors, nous devons expliquer le lien entre le problème électronique dans un solide réaliste et le modèle d'Hubbard.

Ce paramètre de Hubbard [18, 19] est ajouté à l'Hamiltonien de *Kohn-Sham* :

$$E_U = \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad 1.28$$

Où :

E_U : ajouté au terme d'échange et de corrélation E_{xc} , de la DFT.

n_i : le nombre d'occupation des orbitales $i = \{m_i, \sigma\}$ dans l'état l .

A l'origine, cette méthode est connue sous le nom LDA+U, fut développé pour rendre compte aussi du caractère isolant dans les isolants de Mott.

II.1.7. Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de *Kohn-Sham*, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelé orbitales de *Kohn-Sham* (KS) :

$$\Psi_j(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = \sum C_{ji} \Phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad \text{I. 29}$$

Où :

$\Phi_i(\mathbf{K}, \mathbf{r})$: sont les fonctions de base.

C_{ji} : sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* revient à déterminer les coefficients C_{ji} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent (figure I.1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad \text{I. 30}$$

Où :

H : représente la matrice Hamiltonienne

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.16**).

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad \text{I. 31}$$

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

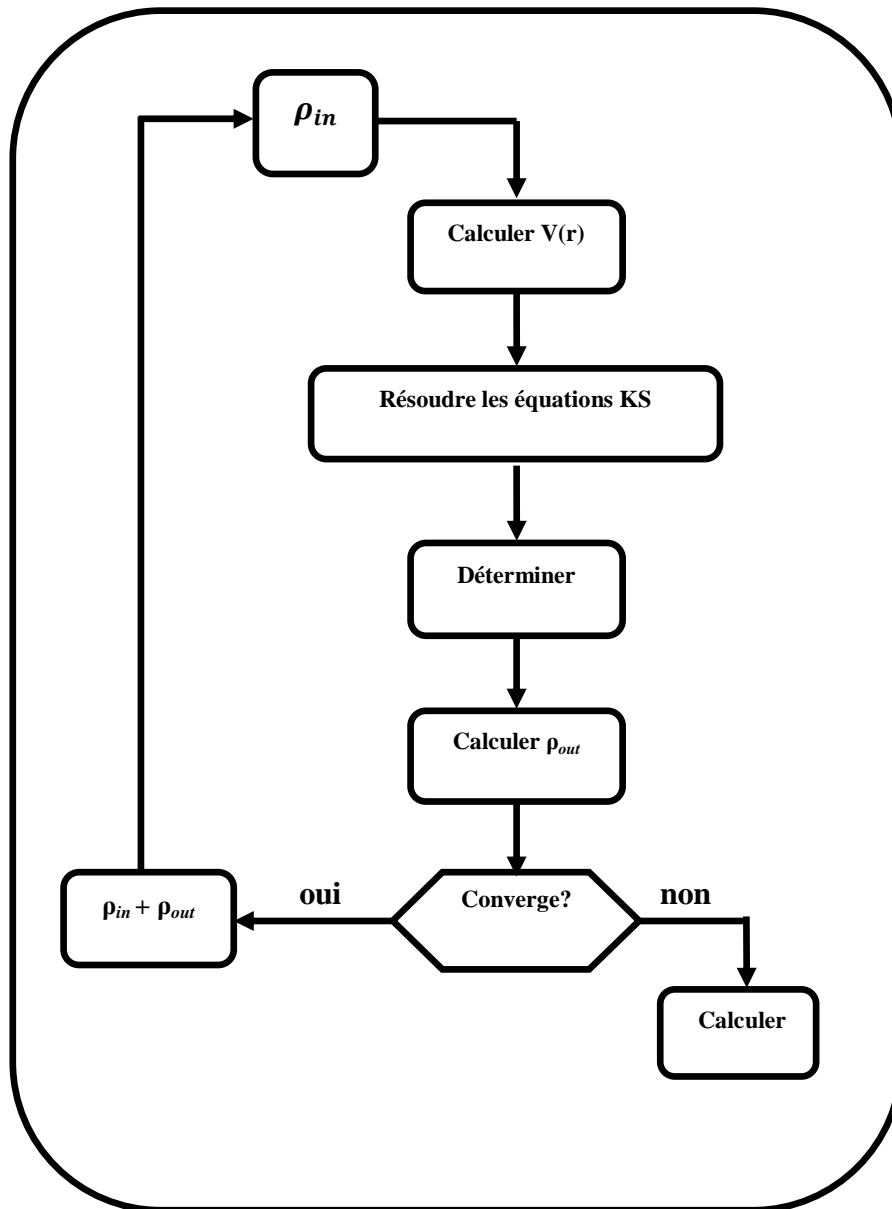


Figure (II.1) : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées

II.2.1. Introduction

Afin de mieux comprendre les propriétés électroniques, optiques, thermiques, mécaniques ou magnétiques des matériaux, plusieurs et différentes méthodes de calcul des structures électroniques ont été élaborées et mises à la disponibilité de tout chercheur physicien, chimiste ou biologiste.

✓ Les méthodes empiriques : qui utilisent l'expérience pour trouver les valeurs des paramètres, et qui peuvent être appliquées à des processus de formation des matériaux (écoulements, pulvérisation, cristallisation).

✓ Les méthodes semi-empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement et qui permettent d'étudier également des systèmes complexes et parfois, quelques propriétés moléculaires

✓ Les méthodes *ab-initio* (ou du premier-principes) : utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger et qui sont plus limitées par la taille du système à étudier, mais permettent de déterminer avec précision les propriétés spectroscopiques, structurales et énergétiques.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principes, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

✓ Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [20, 21], utilisable, par exemple, pour les bandes «*d*» des métaux de transition.

✓ Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [21, 22] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère «*s-p*» des métaux simples.

✓ Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [23] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [24,25] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [26] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II.2.2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [24], [28], [29]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

II.2.2.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [26]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses.

En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure I-2).

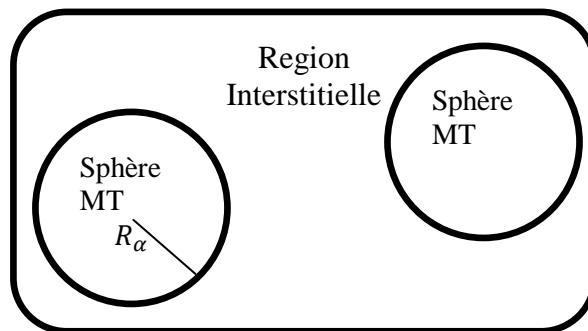


Figure II.2 : Potentiel « Muffin-Tin » (MT)

Alors la fonction d'onde $\phi(r)$ est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{I. 32}$$

Où, Ω : Le volume de la cellule. C_G et A_{lm} : les coefficients du développement en Harmoniques sphériques Y_{lm} . La fonction $U_1(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_1 \right\} rU_1(r) = 0 \quad \text{I. 33}$$

Où :

$V(r)$: représente le potentiel muffin-tin.

E_1 : représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par **(I.2)** sont orthogonales à tout état propre du cœur mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère **[26]** comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2r.U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad \text{I. 34}$$

Où :

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

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation **(I.3)** et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_1 est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\Psi(r)$ à la surface de la sphère muffin-tin, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_1(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad \text{I. 35}$$

L'origine est pris au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (I.4). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère muffin-tin, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par *Koelling* [29] et par *Andersen* [26]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Psi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.2.2.2. Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères muffin-tin sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (I.3) et la fonction $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad \text{I. 36}$$

Dans les cas non relativiste, ces fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère muffin-tin, la continuité avec les ondes planes à l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad \text{I. 37}$$

Où :

Les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O[(E - E_l)^2] \quad \text{I. 38}$$

Où :

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

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère muffin-tin. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent de précision, par rapport à la méthode APW, qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, 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 représente 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.

Takeda et *Kubler* [30] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N - 1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N = 2$ et E_{l_1} proche de E_{l_2} , tandis que pour $N >$

2 les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [31] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

II.2.2.3. 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 muffin-tin. 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 semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le 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 unes 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 .

II.2.2.4. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [26]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [28, 29] et les métaux de transition [32, 33]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.2.3. La méthode LAPW+LO

Dans notre cas le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes des bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Singh [31] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO:

$$\Phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r,E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r,E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r,E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad r < R_\alpha \quad \text{I. 39}$$

Où, les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

II.2.4. La méthode APW+lo

Le problème de la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO, au prix d'un plus grand ensemble de fonctions de base.

Récemment, une approche alternative est proposée par *Sjösted et al* [34] nommée la méthode APW+lo. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Dans ce sens, APW+lo combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

L'ensemble des fonctions de base de APW+lo contient deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{I. 40}$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{I. 41}$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [35].

II.2.5. Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [36] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles, ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère muffin-tin et le développe sous la forme suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{I. 42}$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} \rho_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{I. 43}$$

II.2.6. Le code WIEN 2k

Le code Wien2k [37] représente une implémentation réussie de la méthode FP-LAPW. Il a été développé par Blaha, Schwarz et ses collaborateurs (voir figure(2.12)). La première version date de 1995 et était intitulée Wien95. Depuis l'année 2000 les versions s'intitulent désormais Wien2k, suivi du numéro de la version (le « k » pour kilo (donc 2k=2000) et donc notre millénaire. C'est un code multiplateformes, il marche bien sous PC (voir figure(2.15)) que sous station ou toute architecture parallèle(voir figure(2.15)).

Il permet actuellement de calculer les propriétés structurales (Paramètres du réseau, bulk modulus, constantes élastiques), électroniques (Structures de bande, densité d'état, densité de charge, etc), magnétiques (Ferromagnétisme, antiferromagnétisme, le magnétisme non collinéaire) et optiques (Optique, optique non-linéaire, spectroscopie) de la plus part des matériaux. Chaque nouvelle version intègre de nouvelles fonctionnelles (L(S)DA, GGA, LDA+U, GGA+U). Wien2K est en cette année 2008 à sa version 8.2. D'autres améliorations sont à venir selon ses concepteurs

WIEN 2k est battit en différents sous-programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT.

I. Initialisation : Pour effectuer le calcul des propriétés d'un matériau donné, il faut générer les données de départ tels que : le rayon muffin-tin, les opérations de symétrie du groupe, etc. Ces éléments sont générés par une série de petits programmes :

NN Un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART Un programme qui génère les densités atomiques et, détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, 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.

KGEM Il génère une maille k dans la zone de Brouillin.

DSTART Il génère une densité de départ pour le cycle SCF, par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

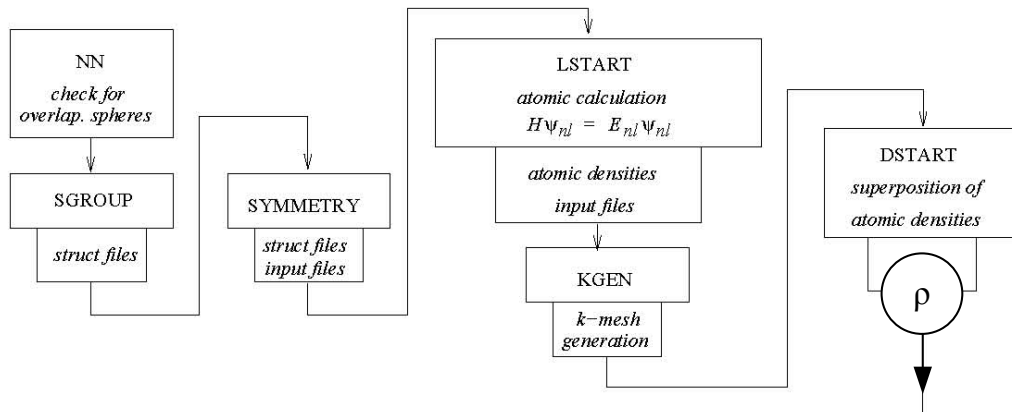


Figure II.3 : Initialisation

II. Calcul des propriétés : Un cycle self consistant est initialisé et, répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 Génère le potentiel pour la densité.

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

LAPW2 Calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER Mélange les densités de valence et du cœur pour produire une nouvelle densité.

Le cycle s'arrête lorsque le critère de convergence sur la nouvelle densité de charge est atteint.

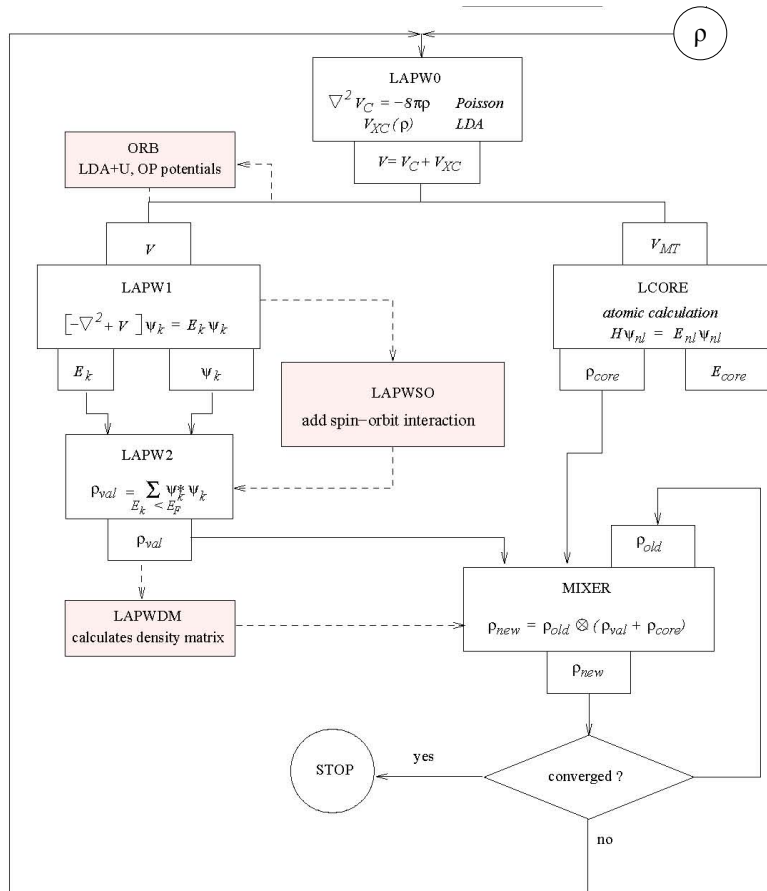


Figure II.4 : Calcul

Références

- [1]. M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **87**, 457 (1927).
- [2]. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [3]. D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos.Soc.* **24**,89 (1928).
- [4]. V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930) ;*ibid* **62**, 795 (1930).
- [5]. W. Kohn L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [6] E. Wigner, , *Phys. Rev.* **46**, 1001 (1934).
- [7]. D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [8]. J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [9]. L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
- [10]. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [11]. J. P. Perdew, M. Levy, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1884 (1983).
- [12]. L. J. Sham, M. Schlüter, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1888 (1983).
- [13]. J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C.Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [14]. J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [15]. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [16]. J. P. Perdew in ‘*Electronic Structure of Solids*’, Academic Verlag, Berlin, 11(1991).
- [17]. E. H. Lieb, F. Y. Wu, *Phys.Rev. Lett.* **20**, 1445 (1968).
- [18]. D. Singh and L. Nordstrom, *planes waves, pseudopotentials and the LAPW method*, second edition, Springer (2006).
- [19]. V. Antonov, B.Harmon énd A. Yarekon, *Electronic structure and magneto-Optical Properties of Solids*.Kluwer Academic Publishers (2004).
- [20]. F. Bloch, *Z. Phys.* **52**, 555(1928).
- [21]. J. C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965).
- [22]. C. Herring, *Phys. Rev.* **57**, 1169 (1940).
- [23]. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [24]. J. Koringa, *Physica* **13**, 392 (1947).
- [25]. F. S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* **124**, 1786 (1961).
- [26]. O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [27]. D. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
- [28] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **44**, 7451 (1991).

- [29]. S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* **42**, 8858 (1990).
- [30]. T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* **5**, 661 (1979).
- [31]. D. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
- [32]. D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* **43**, 1441 (1991).
- [33]. D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* **46**, 5849 (1992).
- [34]. E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* **114**, 15 (2000).
- [35]. G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, *Phys. Rev. B.* **64**, 195134 (2001).
- [36]. D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **212**, 662 (1979).

Résultats et discussions

Partie 1. Étude des propriétés structurales, magnétiques et Electroniques

Une compréhension approfondie des propriétés électroniques des matériaux exige une étude de l'environnement physique qui abrite le mouvement des porteurs de charge, c'est-à-dire, savoir dans lequel sont placés et disposés les atomes. A ce moment, la connaissance des propriétés structurales des composés est d'une importance primordiale dans les calculs pour la prédiction et la compréhension de leurs différentes propriétés physiques. Ce chapitre est consacré à l'analyse de diverses propriétés physiques des deux familles des matériaux ternaires Ru_2TiZ ($Z=Si, Ge, Sn$ et Pb) et Ti_2YGe ($Y=V, Cr, Mn, Fe, Co$ et Ni). Nous avons aussi considéré les systèmes modèles de matériaux dopés tels que $Ru_2Ti_{1-x}Y_x Ge$ avec cinq concentrations ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1). Y représente un élément de transition le Fer (Fe) et un élément de terre rare le gadolinium (Gd), qui sont présentés dans la dernière partie de ce chapitre. Pour ce faire, nous avons utilisé le code de calcul Wien2K.

III.1.1. Détail de calcul :

Dans notre travail, nous avons étudié des matériaux Heusler de deux familles Ru_2TiZ ($Z=Si, Ge, Sn$ et Pb) et Ti_2YGe ($Y=V, Cr, Mn, Fe, Co$ et Ni) en utilisant la méthode hybride basées sur les ondes planes augmentées linéarisées en ajoutant des orbitales locales (FP-(L) APW+lo) avec le potentiel total.

Cette méthode de premiers principe basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [17] est implémentée dans le code Wien2k [18]. Nous avons utilisé l'approximation GGA-PBE tel que développé par (Perdew, Burk et Ernzerhof) [19] pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation. Pour toutes les autres ondes partielles, l'arrangement de LAPW est employé.

Dans nos calculs, pour la première série, nous avons traité les états Ru : $[Kr] 4d^6 5s^2$, Ti : $[Ar] 3d^2 4s^2$, Si : $[Ne] 3s^2 2p^2$, Ge : $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^2$, Sn : $[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^2$, Pb : $[Xe] 5d^{10} 6s^2 6p^2$, et pour la deuxième série, nous avons traité les états Ti : $[Ar] 3d^2 4s^2$, V : $[Ar] 3d^3 4s^2$, Cr : $[Ar] 3d^4 4s$, Mn : $[Ar] 3d^5 4s^2$, Fe : $[Ar] 3d^6 4s^2$, Co : $[Ar] 3d^7 4s^2$, Ni : $[Ar] 3d^8 4s^2$, Ge : $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^2$.

Les valeurs des rayons muffin-tin utilisées dans le calcul sont de 2.34 pour les métaux de transition et 2.30 pour les éléments non magnétiques du groupe V. En plus, nous avons considéré le produit $R_{min} * K_{max}$ égale à 9 d'où R_{min} représente le plus petit rayon muffin tin et K_{max} le cutt-off des ondes planes. Ce produit détermine les fonctions de base ou la

taille de la matrice, et le nombre des points « k » utilisés dans l'intégration de la première zone de Brillouin. En fin le nombre de points spéciaux dans la zone de Brillouin opté dans le calcul est de 256 k-points. L'approximation du gradient Généralisé est l'approximation suivi durant le calcul.

Les alliages dits Full Heusler cristallisent dans la structure $L2_1$ et ont une composition stoechiométrique de type X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition, et Z représente les éléments non magnétiques du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. En général, les alliages Heusler cristallisent dans des structures cubiques du réseau de Bravais cubique à faces centrées, dans lequel les atomes X occupent les sites A (0, 0, 0) et C (1/2, 1/2, 1/2), l'atome Y occupe le site B (1/4, 1/4, 1/4), et l'atome de Z occupe le site D (3/4, 3/4, 3/4) comme le montre la figure III.1

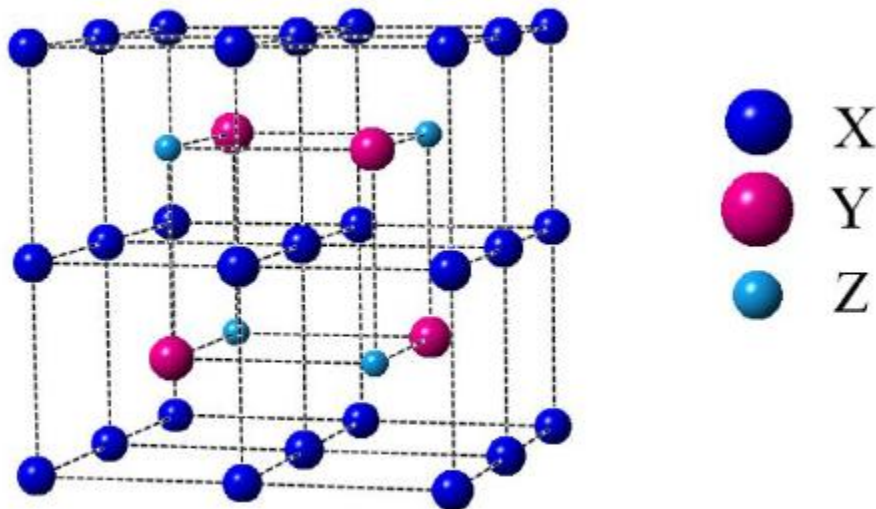


Figure III.1: représentation schématique de la structure $L2_1$ pour les alliages Full Heusler de type X_2YZ

Une classe intéressante d'alliages Heusler est celle des alliages Heusler ferrimagnétiques à base de Mn qui a reçu une attention considérable dans les études théoriques, cette classe est de type Mn_2YZ , où $Y = Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn$, et Z représente les éléments du groupe III, IV ou V de le tableau périodique [1-12]. Ces matériaux sont beaucoup plus souhaitables que l'autre classe des alliages ferromagnétiques dans des applications magnéto-électroniques [13]. Ceci est principalement dû à la compensation interne des spins menant à une petite valeur du moment magnétique total dans ces systèmes qui peut offrir des avantages supplémentaires. En effet, ils ne donnent pas lieu à de forts champs parasites dans les appareils et sont moins affectés par les champs magnétiques externes.

Parmi les alliages Heusler de type Mn_2YZ , nous avons le Mn_2VAl qui fut le premier à être proposé comme un semi-métal ferrimagnétique (HMF) et a été étudié en détail expérimentalement et théoriquement [14] et [15]. Plus tard, les structures de bande ont été étudiées dans la série d'alliages de type Mn_2VZ ($Z = Al, Ga, In, Si, Ge, \text{ et } Sn$) [16].

Dans ce travail, nous présentons les résultats de notre étude ab-initio sur les propriétés mécaniques, magnétiques et électroniques de la série des deux familles des matériaux ternaires Ru_2TiZ ($Z=Si, Ge, Sn \text{ et } Pb$) et Ti_2YGe ($Y=V, Cr, Mn, Fe, Co \text{ et } Ni$). Aucune donnée expérimentale ou théorique n'est disponible pour ces deux systèmes.

III.1.2. Enthalpies de formation :

L'enthalpie de formation d'un cristal ΔH_{form} est définie comme étant la différence entre l'énergie du cristal et la somme des énergies des éléments constituant ce cristal dans leurs états standards (un corps est dit à l'état standard lorsqu'il est pur, non mélangé et dans son état physique le plus stable). Afin de déterminer la stabilité thermodynamique et estimer la possibilité de synthétiser ces alliages, l'enthalpie de formation peut être calculée en utilisant la relation suivante:

$$\Delta H_{form}(X_2YZ) = E_{Tot}(X_2YZ) - [2 E_{Tot}(X) + E_{Tot}(Y) + E_{Tot}(Z)] \dots \dots \dots (1)$$

où $E_{Tot}(X_2YZ)$ est l'énergie totale des composés présents dans la phase $L2_1$, et $E_{Tot}(X)$, $E_{Tot}(Y)$ et $E_{Tot}(Z)$ sont les énergies totales calculées (par atome à $T= 0 \text{ K}$) des atomes dans leurs états standards.

Les valeurs des enthalpies de formations pour les alliages étudiés sont représentées dans le tableau III.1. Nous pouvons constater que les enthalpies de formation prennent des valeurs négatives, pour tout les composés étudiés, calculées à partir de l'équation (1), ce qui signifie l'existence et la stabilité et qu'il est possible de synthétiser ces alliages expérimentalement.

Tableau III.1 : Les valeurs des enthalpies de formation pour Ru₂TiZ (Z=Si, Ge, Sn et Pb) et Ti₂YGe (Y=V, Cr, Mn, Fe, Co et Ni)

Composés	ΔH_{form} (eV\ atomes)
Ru ₂ TiSi	-0.763
Ru ₂ TiGe	-0.931
Ru ₂ TiSn	-1.183
Ru ₂ TiPb	-1.213
Ti ₂ Vge	-0.882
Ti ₂ CrGe	-0.754
Ti ₂ MnGe	-0.796
Ti ₂ FeGe	-1.045
Ti ₂ CoGe	-1.056
Ti ₂ NiGe	-0.943

III.1.3. Energies totales et paramètres structuraux :

L'étape fondamentale dans tout calcul c'est la détermination des structures d'équilibre. Le volume d'équilibre V_0 (et donc la constante du réseau a), le module de compressibilité B ainsi que la première dérivée du module de compressibilité B' . Le calcul de l'énergie totale comme fonction du volume en faisant varier le paramètre de maille, nous donne accès aux propriétés d'équilibre statiques mentionnées ci-dessus. L'optimisation de la géométrie de l'énergie du cristal pour la structure cubique est calculée pour une grille de valeurs de volume V , chaque point de la grille impliquant la minimisation par rapport à la géométrie interne des cellules. La géométrie de l'équilibre, le module de compressibilité et l'équation d'état sont alors obtenus en fournissant les courbes $E(V)$.

Pour déterminer le paramètre de maille d'équilibre et trouver comment l'énergie totale varie en fonction de ce paramètre, nous avons effectué des optimisations structurales sur les alliages intermétalliques pour les deux séries pour deux états à la fois, l'état non magnétique (NM) et l'état ferromagnétique (FM) pour Ru₂TiZ (Z=Si, Ge, Sn et Pb) et l'état non magnétique (NM) et l'état ferrimagnétique (FM) pour Ti₂YGe (Y=V, Cr, Mn, Fe, Co et Ni). L'optimisation structurale s'effectue en minimisant l'énergie totale en fonction du volume V . Le cycle d'optimisation est reproduit jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Le module

de compression à l'équilibre est évalué en ajustant la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue en fin de cycle à l'équation de Murnaghan [20] donnée par :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right)^{1/B'}$$

où B et B' sont le module de compressibilité et sa première dérivée, respectivement. B est donné par l'équation suivante:

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

et B' est déterminé par :

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

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(a)$.

Les figures (III.2 au III.5) présentent les énergies totales calculées en fonction du volume dans les deux configurations spin polarisé (magnétique) et spin non polarisé (non magnétique NM), pour les composés heusler Ru_2TiZ ($Z=\text{Si, Ge, Sn, et Pb}$) en utilisant l'approximation du potentiel d'échange et de corrélation GGA « approximation du gradient généralisé ». Les résultats obtenus par la méthode FP-LAPW indiquent que les différences d'énergies totales obtenues $E_{\text{NM}}-E_{\text{FM}}$ sont respectivement les suivantes: 134, 147, 182 et 150 mRy pour Ru_2TiSi , Ru_2TiSn , Ru_2TiGe et Ru_2TiPb , montrant que ces composés sont stables dans la phase paramagnétique. Il est convient de noter que la différence d'énergie entre les états FM et NM dans leurs paramètres de maille d'équilibre augmente avec le nombre atomique des atomes de Z. Cela signifie que atome Z joue un rôle très important dans la stabilisation de l'état NM. Du point de vue de la littérature, nous sommes, à notre connaissance, les premiers à avoir établi l'ordre d'existence des phases magnétiques en utilisant une approche *ab-initio*, basée sur l'approximation du gradient généralisé.

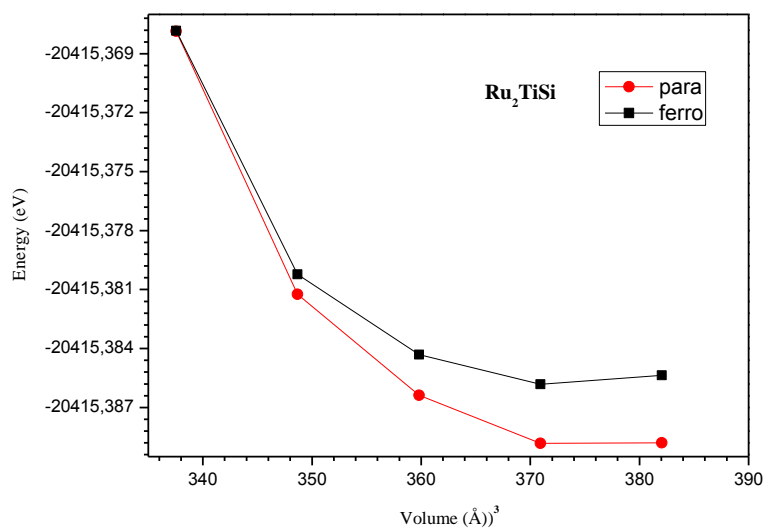


Fig.III.2 : Variation du volume (\AA^3) en fonction de l'énergie totale (eV) pour le composé Ru_2TiSi obtenue avec l'approximation GGA pour la configuration FM et NM.

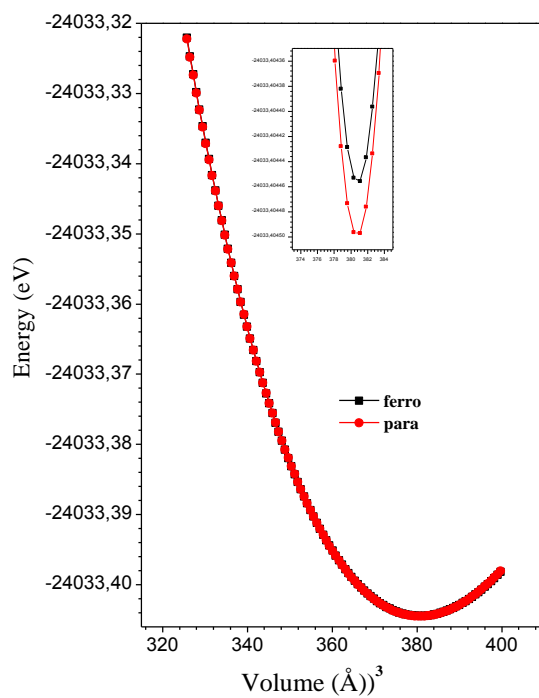


Fig.III.3 : Variation du volume (\AA^3) en fonction de l'énergie totale (eV) pour le composé Ru_2TiGe obtenue avec l'approximation GGA pour la configuration FM et NM.

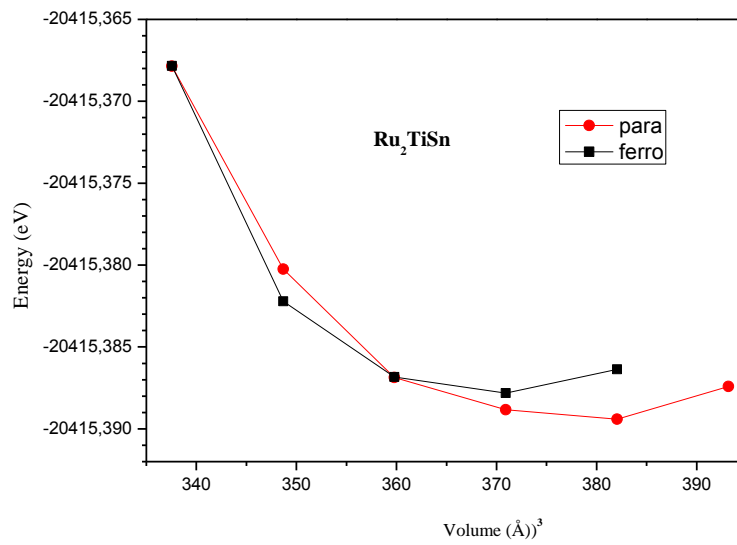


Fig.III.4 : Variation du volume (Å³) en fonction de l'énergie totale (eV) pour le composé Ru₂TiSn obtenue avec l'approximation GGA pour la configuration FM et NM.

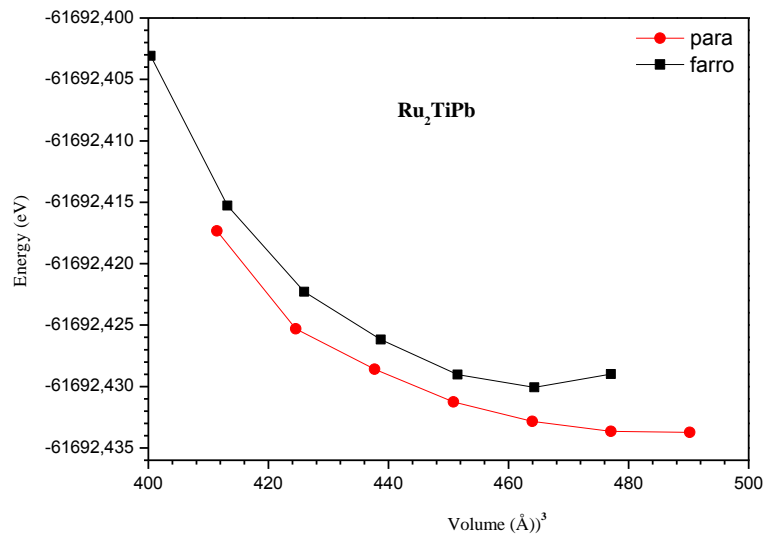


Figure.III.5 : Variation du volume (Å³) en fonction de l'énergie totale (eV) pour le composé Ru₂TiPb obtenue avec l'approximation GGA pour la configuration FM et NM.

Tableau. III.2: Propriétés d'équilibre : constante du réseau, a ; module de compressibilité B ; première dérivée du module de compressibilité B' ; et l'énergie de cohésion via la GGA des Ru_2TiZ ($Z= Si, Ge, Sn$ et Pb).

	a (Å)	B (GPa)	B'	E_{cohe}
Ru_2TiSi	6,0089 ^a	249.9595	4.6014	-20415.389839
Ru_2TiGe	6.0885 ^b	219.6081	4.237	-28965.678435
Ru_2TiSn	6,2984	209.2329	4.5659	-32193.496125
Ru_2TiPb	6,3937	181.9971	3.1276	-61692.431891

^a Ref [21]

^b Ref [22]

A notre connaissance, il n'existe pas de travaux expérimentaux explorant les paramètres structuraux de nos composés étudiés.

Les paramètres structuraux, tels que le paramètre de réseau a , le module de compressibilité B , première dérivée du module de compressibilité B' , et l'énergie de cohésion des Ru_2TiZ ($Z= Si, Ge, Sn$ et Pb) sont donnés dans le tableau III.2. Nous remarquons que le paramètre de réseau augmente avec le numéro atomique de l'élément Z , contrairement au module de compressibilité

Il faut aussi signaler que les paramètres de maille des alliages étudiés suivent une dépendance linéaire avec le rayon atomique de l'élément Z avec un coefficient de corrélation de $r = 0,97$, comme nous pouvons le remarquer dans la figure III.6.

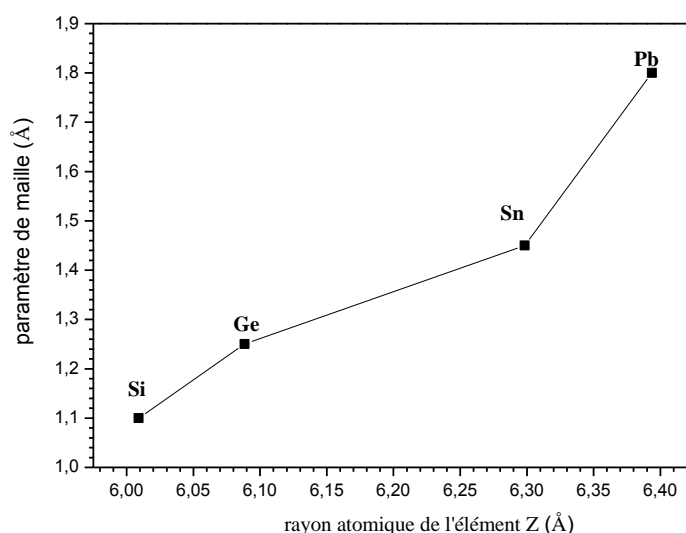


Figure III.6 : Dépendance du paramètre de maille (a) en fonction du rayon atomique de l'élément Z pour ces matériaux Ru_2TiZ

Nous avons aussi calculé l'énergie de cohésion des composés Ru_2TiZ à partir de la différence entre l'énergie totale des cellules primitives calculées aux constantes de réseau d'équilibre, et l'énergie atomique calculée pour les configurations de l'état fondamental de Ru, Ti, Si, Ge, Sn et Pb dans leurs structures. Les énergies de cohésion obtenues pour Ru_2TiSi , Ru_2TiGe , Ru_2TiSn et Ru_2TiPb calculées en utilisant la GGA sont données dans le tableau III.2. Nous notons que la valeur de Ru_2TiPb est inférieure à celle de Ru_2TiSi , Ru_2TiSn et Ru_2TiGe . Par conséquent, à 0 K, la structure cristalline de Ru_2TiPb est inférieure à celle de Ru_2TiSi , Ru_2TiSn et Ru_2TiGe .

Dans le présent travail, nous avons abordé aussi une autre série de composés heusler, Ti_2YGe ($Y=V, Cr, Mn, Fe, Co$ et Ni). En plus de la structure heusler Cu_2MnAl , 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 [23].

Dans tous les cas, l'élément X est plus électropositif que Y . Par conséquent, X et Z forment une structure rocksalt 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 Mn₂ avec Z (Y)>Z (Mn) comme illustré dans la **Figure III.7**. Un exemple qui a été bien étudié est le Mn₂CoSn ou (MnCo)MnSn [24,25].

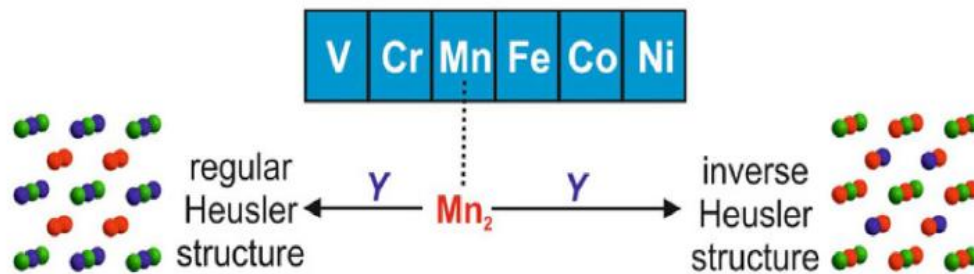


Figure III.7 : Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn₂ dépendant de la position de l'élément Y.

Nous avons étudié ces composés heusler Ti₂YGe (Y=V, Cr, Mn, Fe, Co et Ni). dans la structure Hg₂TiSn. **Les figures (III.1.8 au III.13)** présentent les énergies totales calculées en fonction du volume dans les deux configurations spin polarisé (magnétique) et spin non polarisé (non magnétique NM), pour les composés heusler Ti₂YGe (Y=V, Cr, Mn, Fe, Co et Ni) en utilisant l'approximation du potentiel d'échange et de corrélation GGA « approximation du gradient généralisé ». Nos résultats obtenus par la méthode FP-LAPW indiquent que les différences d'énergies totales obtenues E_{NM}-E_{FM} sont tous positive : 0.0012, 0.009, 0.0134, 0.0289, 0.0534 et 0.0387 pour Ti₂VGe, Ti₂CrGe, Ti₂MnGe, Ti₂FeGe, Ti₂CoGe et Ti₂NiGe respectivement, ce qui montre que ces composés sont stables dans la phase ferrimagnétique. Du point de vue de la littérature, nous sommes, à notre connaissance, les premiers à avoir établi l'ordre d'existence des phases magnétiques en utilisant une approche *ab-initio*, basée sur l'approximation du gradient généralisé.

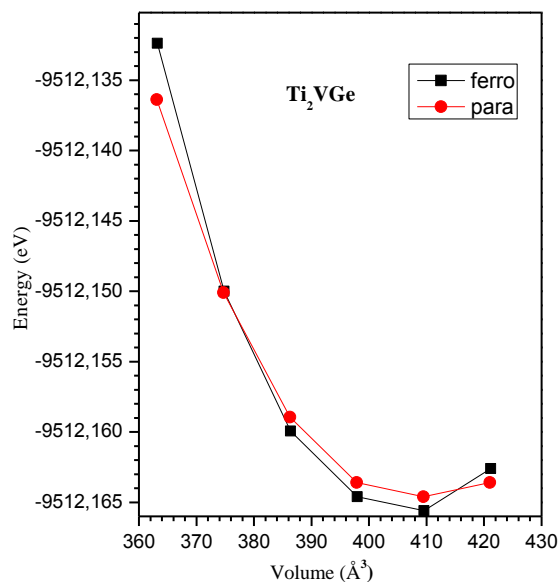


Figure.III.8 : Variation du volume (Å³) en fonction de l'énergie totale (eV) pour le composé Ti₂VGe obtenue avec l'approximation GGA pour la configuration FM et NM.

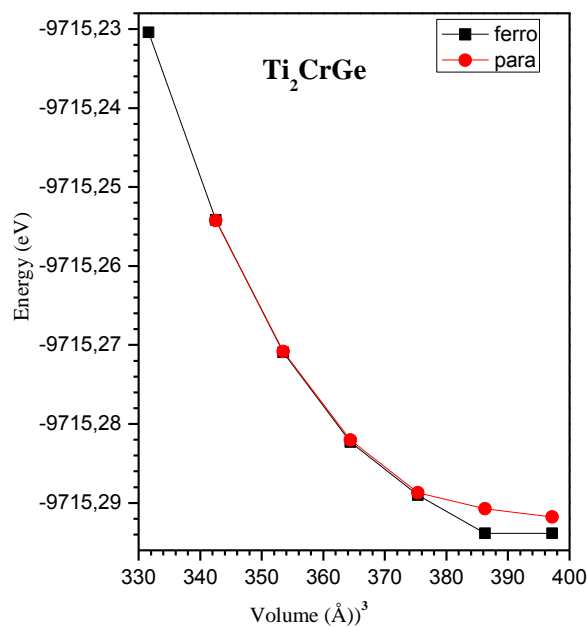


Figure.III.9 : Variation du volume (Å³) en fonction de l'énergie totale (eV) pour le composé Ti₂CrGe obtenue avec l'approximation GGA pour la configuration FM et NM.

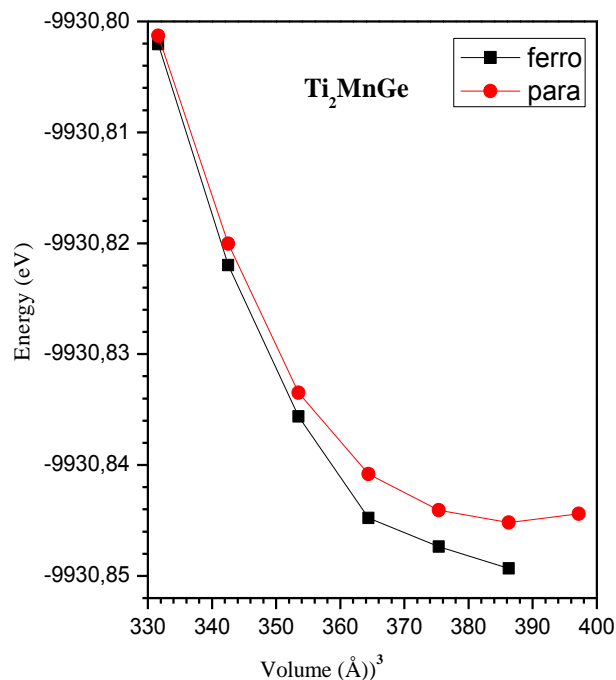


Fig.III.10 : Variation du volume (Å³) en fonction de l'énergie totale (eV) pour le composé Ti₂MnGe obtenue avec l'approximation GGA pour la configuration FM et NM.

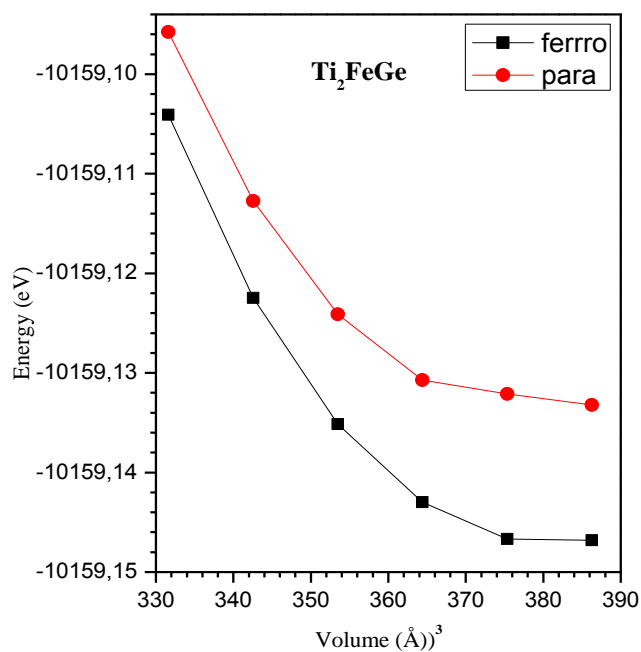


Fig.III.11 : Variation du volume (Å³) en fonction de l'énergie totale (eV) pour le composé Ti₂FeGe obtenue avec l'approximation GGA pour la configuration FM et NM.

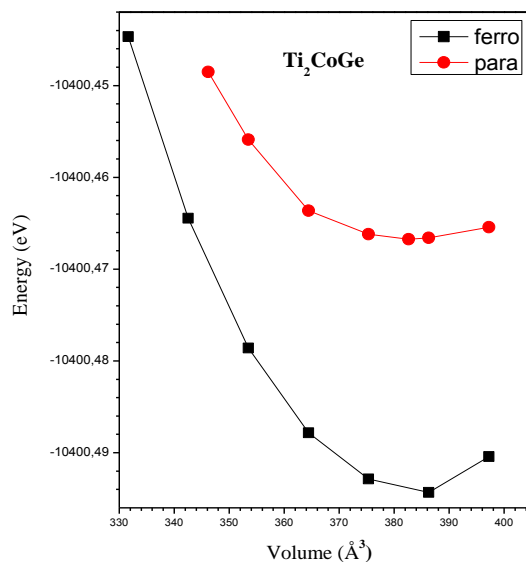


Fig.III.1.12 : Variation du volume (Å³) en fonction de l'énergie totale (eV) pour le composé Ti₂CoGe obtenue avec l'approximation GGA pour la configuration FM et NM.

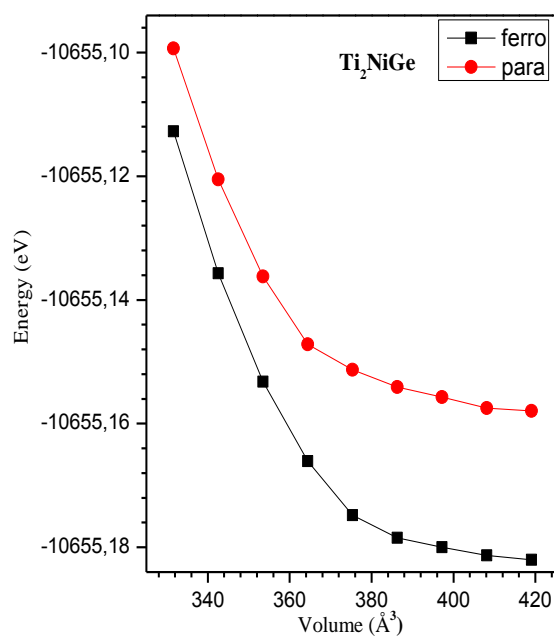


Fig.III.1.13 : Variation du volume (Å³) en fonction de l'énergie totale (eV) pour le composé Ti₂NiGe obtenue avec l'approximation GGA pour la configuration FM et NM.

Tableau. III.3: Propriétés d'équilibre : constante du réseau a ; module de compressibilité B ; première dérivée du module compressibilité, B' ; et l'énergie de cohésion via la GGA pour les matériaux Ti_2YGe ($Y= V, Cr, Mn, Fe, Co$ et Ni).

	a (Å)	B (GPa)	B'	E_{cohe}
Ti_2VGe	6,2518	135.8538	3.7919	-9512.171387
Ti_2CrGe	6,1408	140.9864	3.3916	-9715.292121
Ti_2MnGe	6,0606	315.4303	4.4999	-9930.848688
Ti_2FeGe	6,0906	153.4210	4.1969	-10159.147156
Ti_2CoGe	6,1136	150.4842	3.9035	-10400.494319
Ti_2NiGe	6,3924	128.6595	3.7739	-10655.182117

Les paramètres structuraux, tels que le paramètre de réseau; le module de compressibilité; la première dérivée du module compressibilité; et l'énergie de cohésion sont donnés dans le tableau III.2. Selon nos connaissances, il n'existe pas de travaux expérimentaux ou théoriques explorant les paramètres de maille ou le module de compressibilité de ces composés.

Il est convient de noter que la différence d'énergie entre les états FM et NM dans leurs paramètres de maille d'équilibre correspondent aux variations du nombre atomique des atomes de Y . Cela signifie que l'atome Y joue un rôle très important dans la stabilisation de l'état FM. Pour l'énergie de cohésion, nous remarquons que le Ti_2NiGe possède la plus basse des énergies de cohésion, ce qui indique qu'il est le plus stable dans la structure Hg_2CuTi .

III.1.4. Propriétés magnétiques :

La première série des matériaux étudiés Ru_2TiZ ($Z= Si, Ge, Sn, Pb$) sont tous des paramagnétiques, alors que la deuxième série du Ti_2YGe ($Y=V, Cr, Mn, Fe, Co$ et Ni) sont des ferrimagnétiques.

Comme la DFT+U nous permettait d'obtenir des valeurs des paramètres de mailles beaucoup plus proches des valeurs expérimentales par rapport à la DFT conventionnelle, nous avons décidé d'en calculer les moments magnétiques afin de les comparer. Pour observer le comportement des moments magnétiques des spins dans les alliages Ti_2YGe ($Y=V, Cr, Mn, Fe, Co$ et Ni), nous avons listés dans le tableau III.3 les moments magnétiques totaux et partiels calculés avec spin polarisé dans les sphères muffin-tin et dans les sites interstitiels. En fait le moment magnétique est un facteur très important lors d'une étude des propriétés magnétiques d'un matériau, car il nous informe sur le taux du champ magnétique que le matériau possède ou les éléments qu'ils le constituent, pour cela il est indispensable de montrer les résultats obtenus pour chaque matériau.

Galanakis et al. [26] ont montrés que dans le cas des alliages Heusler semi-métalliques, le moment magnétique total suit une relation bien définie dite règle de Slater Pauling $M_t=N_v-24$, où N_v est le nombre total des électrons de valence, même pour les composés contenant moins de 24 électrons tels que les alliages étudiés dans notre travail.

Tableau III.4 : les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_B

Ti_2YGe	$m_{Tot} (\mu_B)$	$m_{Ti} (\mu_B)$	$m_Y (\mu_B)$	$m_{Ge} (\mu_B)$
Ti_2VGe	1	-0.57577	-0.04600	-0.00099
Ti_2CrGe	0.61	0.0317	-0.03319	0.0043
Ti_2MnGe	-1.02	-1.06115	-0.71615	-0.01412
Ti_2FeGe	2	1.16511	0.56235	0.00143
Ti_2CoGe	3	1.37478	0.4042	0.00468
Ti_2NiGe	3.58	1.36698	0.45438	-0.008511

L'analyse de la distribution des densités de spin dans la structure indique que le moment magnétique est localisé principalement d'une façon inattendue au niveau de l'atome de Titane qui est un élément non magnétique.

III.1.5. Les propriétés électroniques

La physique moderne est capable de fournir une description théorique des propriétés électroniques de solides à partir des lois microscopiques qui gouvernent le comportement des électrons, en calculant le taux d'occupation de chaque état atomique et par conséquent le transfert de charge entre les atomes. Ceux ci nous permettent de comprendre la nature des liaisons chimiques qui se forment entre les différents éléments d'un matériau. Ici, nous nous intéressons aux propriétés électroniques pour les deux séries Ru_2TiZ ($Z= Si, Sn, Ge$ et Pb) Ti_2YGe ($Y=V, Cr, Mn, Fe, Co$ et Ni). En ce sens, nous avons calculé plusieurs propriétés physiques du système ferromagnétique telles que la structure de bandes, la densité d'états et la densité de charges.

III.1.5.1 Structure de bande :

Dans cette partie, on va calculer la structure de bande pour les deux séries étudiées, en commençant par les composés Ru_2TiZ ($Z= Si, Sn, Ge$ et Pb). On a prouvé que ces matériaux se préfèrent la phase non magnétique dans la structure Cu_2MnAl . Dans cette section on présente leurs structures de bande sont présentées (**Figures III.14** au **III.17**). Ces courbes ont été obtenues dans la configuration paramagnétique avec les paramètres de maille théoriques obtenues par nos calculs. Pour mieux montrer leur structures de bandes, on a décidé d'utiliser l'approximation MBJ-GGA pour le potentiel d'échange et de corrélation pour mieux décrire la bande interdite si se trouve.

Nous donne les structures de bandes le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin. Pour les trois matériaux étudiés Ru_2TiSi , Ru_2TiGe et Ru_2TiSn le maximum de la bande de valence est au point Γ (000) et le minimum de la bande de conduction est au point X avec une énergie de 0.18eV, 0.11eV et 0.05eV pour le Ru_2TiSi , Ru_2TiGe et Ru_2TiSn respectivement, ce qui indique que ces composés sont des matériaux paramagnétiques à gap indirect, alors que le Ru_2TiPb possède un caractère métallique. Nous remarquons que les courbes des quatre matériaux obtenues par la MBJ-GGA ont presque la même allure. Nous

pouvons voir pour les quatre cristaux qu'ils ont étudiés ont des bandes situées approximativement entre 0 et -6 eV fortement hybridées, qui sont principalement dues aux orbitales 3d du titane et 4d de l'élément Ru avec une légère contribution des états p de l'élément Z, pour les états de conduction sont fortement dominés par les états d pour des deux éléments Ru et Ti.

Les principaux caractères de nos résultats sont similaires à plusieurs autres calculs de structure électronique pour les alliages Heusler semi-conducteurs [27, 28].

Il est clair que la valeur de la bande interdite diminue en augmentant le numéro atomique Z, jusqu'à qu'il disparaît en arrivant à l'atome Pb qui possède le plus grand numéro atomique.

La perte de la semi-conductivité de ces matériaux peut être attribuée à la constante du réseau. Il a été constaté que la largeur du gap est très sensible aux paramètres du réseau et diminue avec l'expansion de ce paramètre [29].

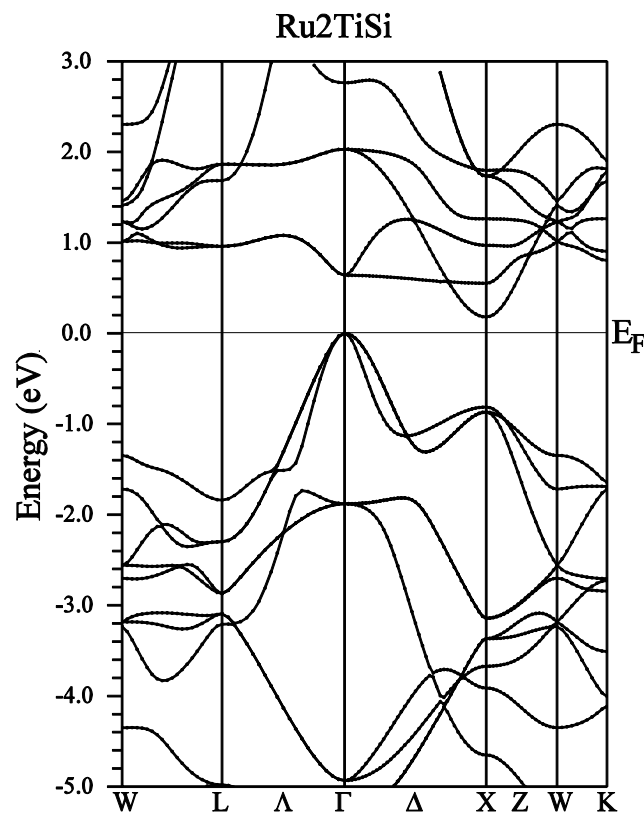


Figure III.14 : Structure de bande de Ru₂TiSi par la MBJ-GGA.

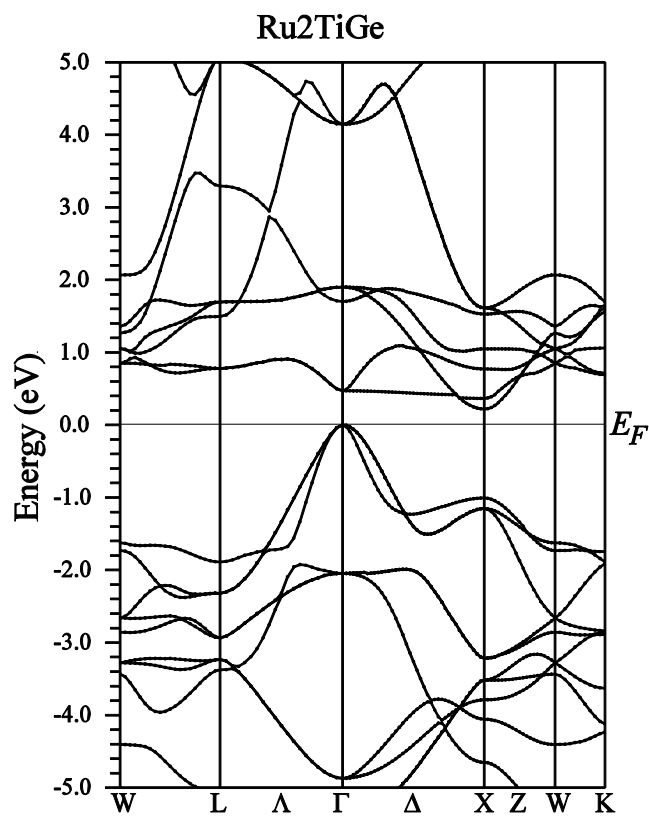


Figure III.15 : Structure de bande de Ru₂TiGe par la MBJ-GGA.

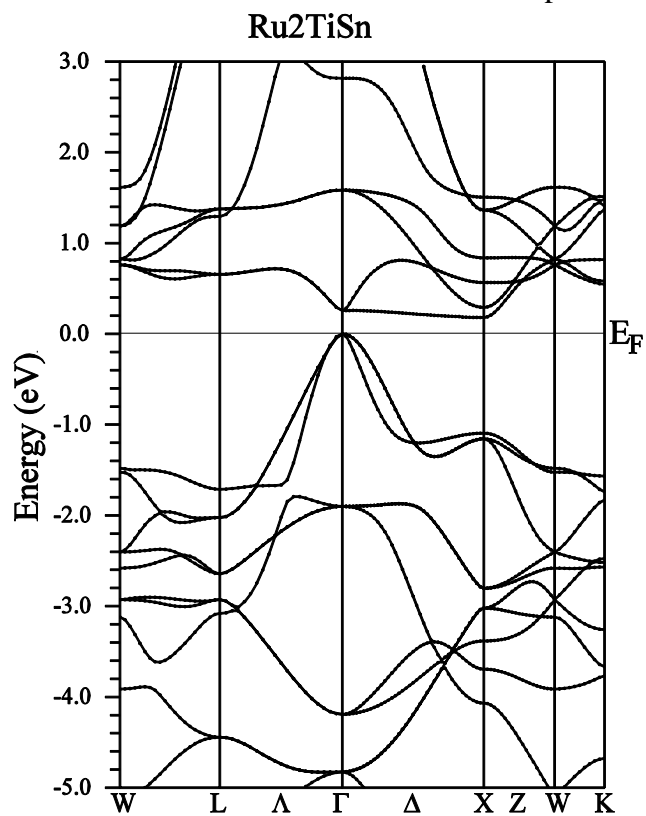


Figure III.16 : Structure de bandes de Ru₂TiSn par la MBJ-GGA.

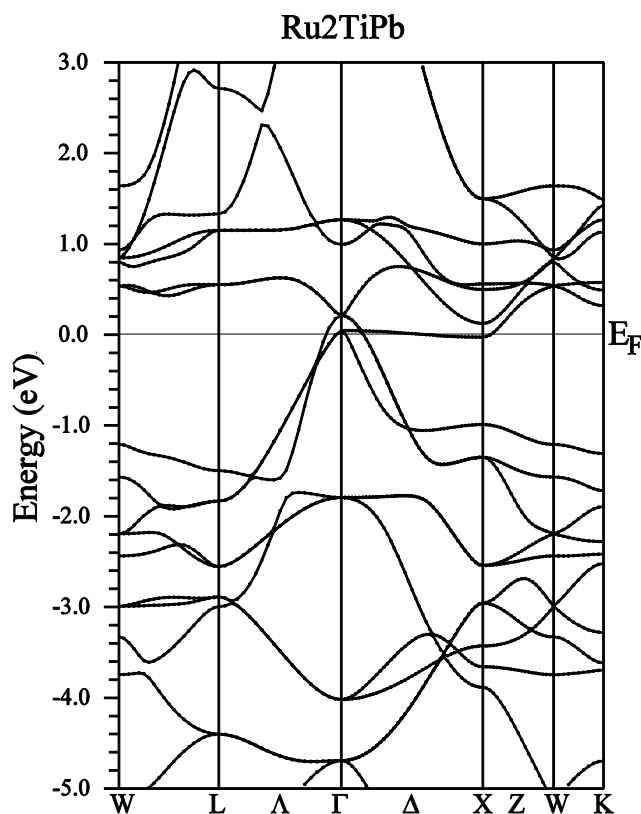


Figure III.17 : Structure de bandes de Ru₂TiPb par la MBJ-GGA.

Concernant, la deuxième série Ti₂YGe (Y=V, Cr, Mn, Fe, Co et Ni) nous présenterons aussi leur structures de bandes le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin.

Ces courbes ont été obtenues dans la configuration ferrimagnétique en utilisant la structure Hg₂CuTi avec les paramètres de maille d'équilibre obtenues par nos calculs. Pour mieux montrer leur structures de bandes, on a décidé aussi d'utiliser l'approximation MBJ-GGA pour le potentiel d'échange et de corrélation pour mieux décrire la bande interdite si se trouve. Les structures de bandes sont représentées par les figures (**Figure III.18** au **III.23**). Il est clair que les composés Ti₂Vge, Ti₂MnGe, Ti₂FeGe et Ti₂CoGe sont des demi-métaux, tandis que Ti₂CrGe est un semi-conducteur avec un gap de 0.18 eV et le Ti₂NiGe est un métal c.-à-d. un ferrimagnétique ordinaire. D'après les figures (**Figure III.18, III.20** au **III.22**), on peut dire que pour les quatre ferrimagnétiques demi-métaux, le maximum de la bande de valence est au point Γ (000) et le minimum de la bande de conduction est entre W et L, ce qui induit un gap indirect de valeur 0.83eV, 0.68 eV, 0.71eV et 0.75eV pour Ti₂Vge, Ti₂MnGe, Ti₂FeGe et Ti₂CoGe respectivement. Mais si on voit la position du gap pour ces quatre matériaux, on remarque pour le Ti₂FeGe et Ti₂CoGe, que la bande interdite se trouve dans le canal des spin

minoritaires, donc ces composés ne suivent pas la règle de Slater-Pauling, tandis que les deux reste demi-métaux Ti_2VGe , Ti_2MnGe leurs bande interdite se trouvent dans le canal des spin majoritaires, on peut conclut que ces matériaux obéissent la règle de Slater-Pauling, on les appelle des « demi-métaux ordinaires », tandis que pour les deux premiers on les appelle des « demi-métaux anormaux ». Ce renversement de gap du spin haut au spin peut être expliqué bas par l'augmentation du nombre d'électrons d dans l'atome Y qui provoque une diminution dans la largeur de la bande interdite dans les états de spin majoritaires jusqu'à la disparition du gap pour le Ti_2NiGe qui est un métal, avec un déplacement de niveau de Fermi vers les états de spin minoritaires en créant un gap.

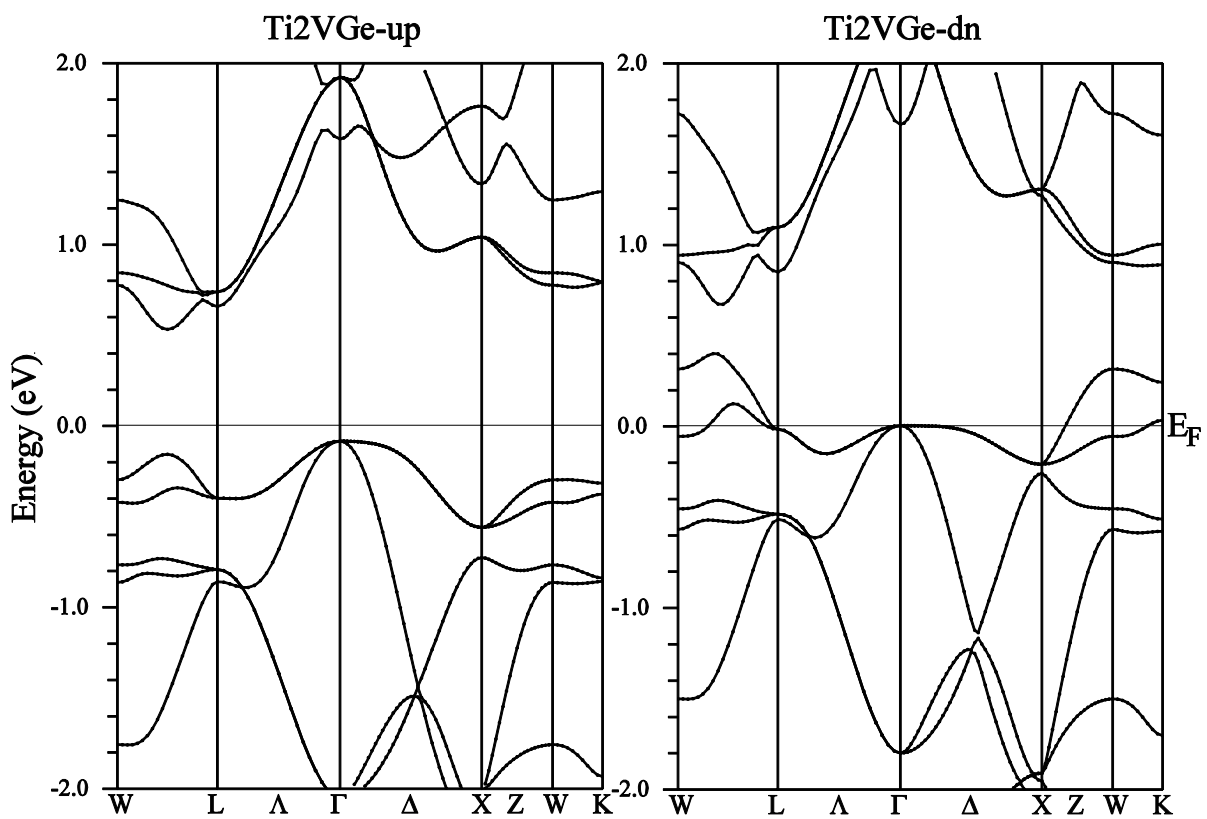


Figure III.18 : Structure de bandes de Ti_2VGe par la MBJ-GGA.

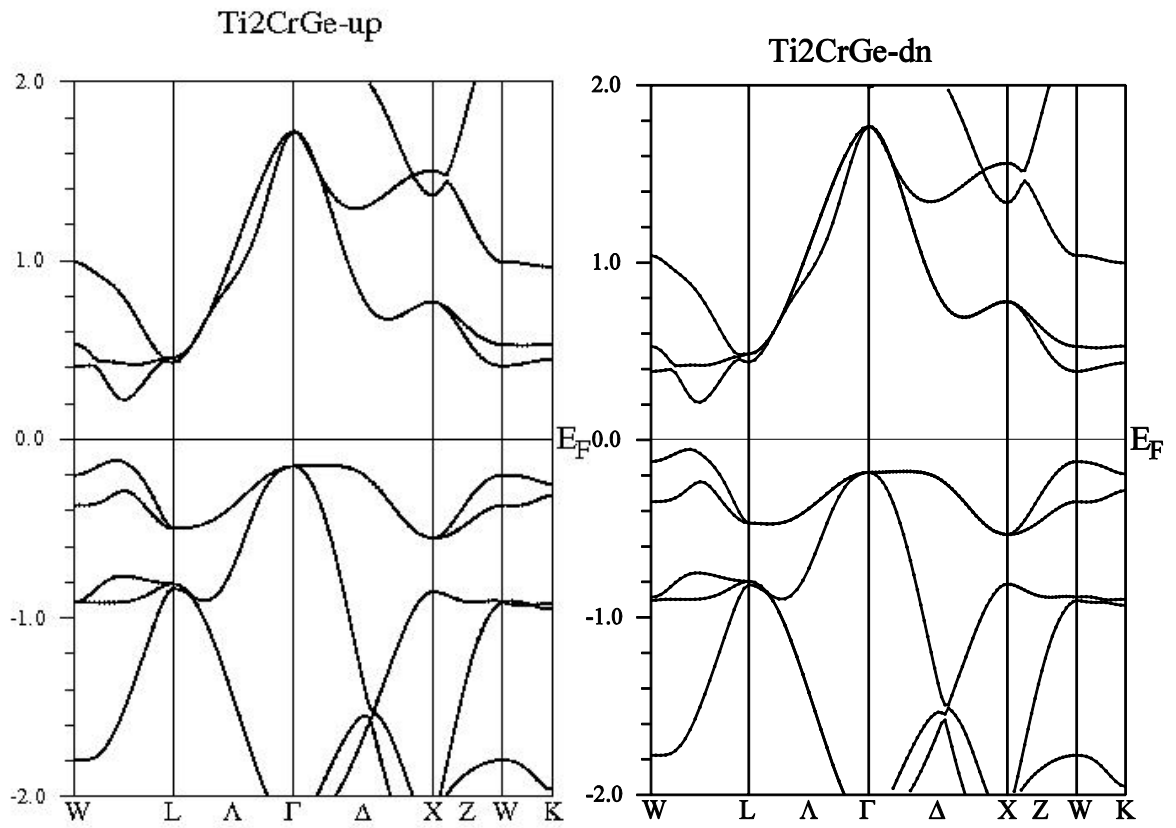


Figure III.19 : Structure de bandes de Ti_2CrGe par la MBJ-GGA.

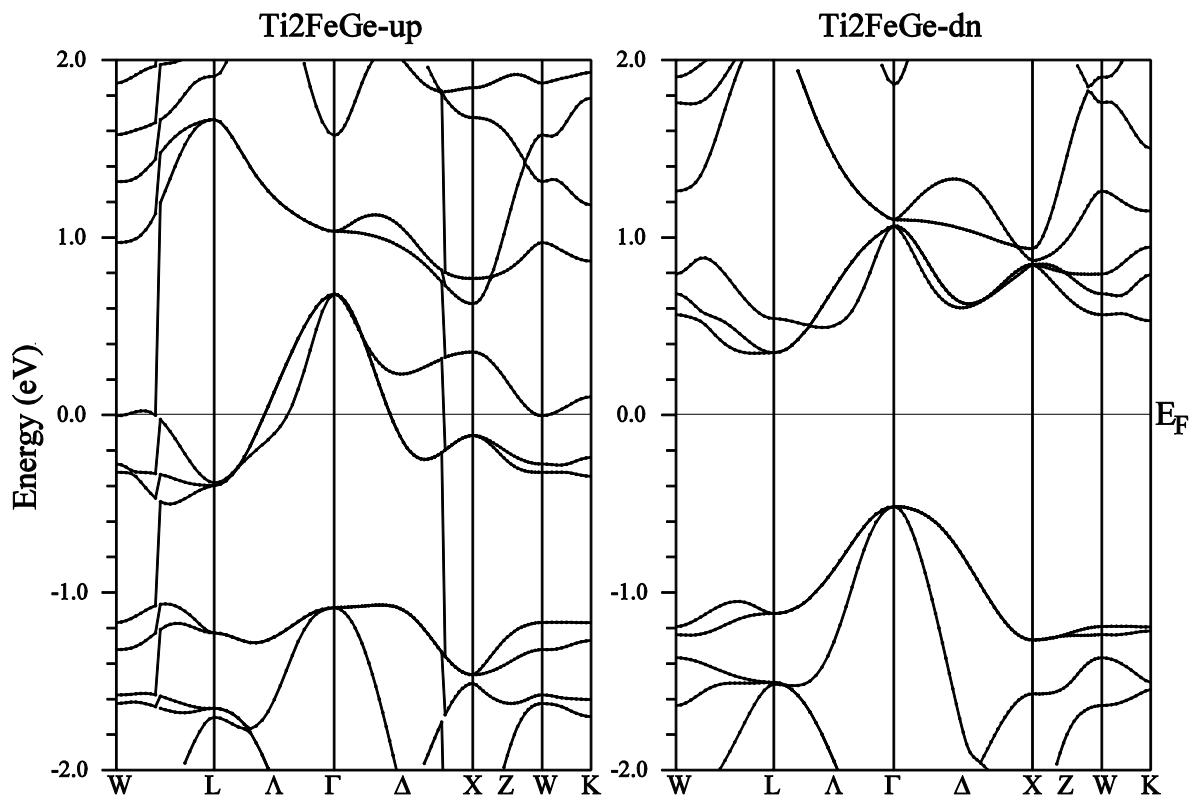


Figure III.21 : Structure de bandes de Ti_2FeGe par la MBJ-GGA.

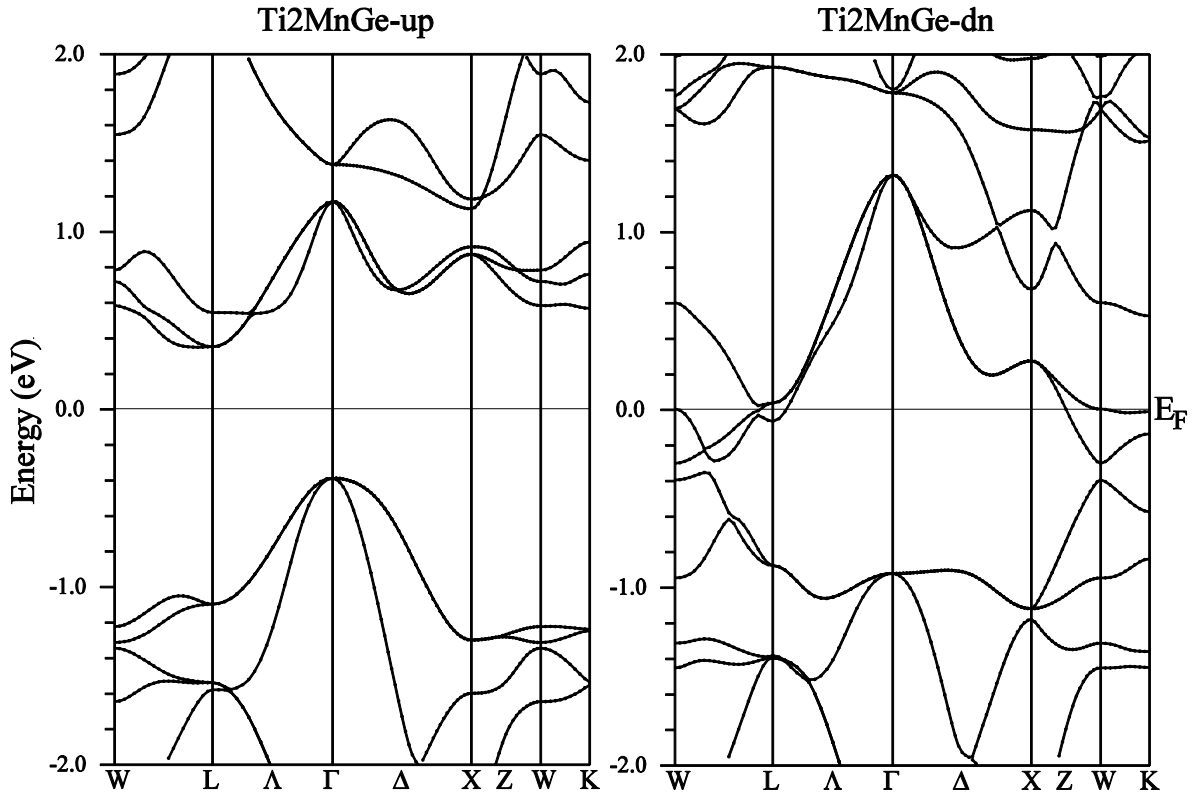


Figure III.21 : Structure de bandes de Ti_2MnGe par la MBJ-GGA.

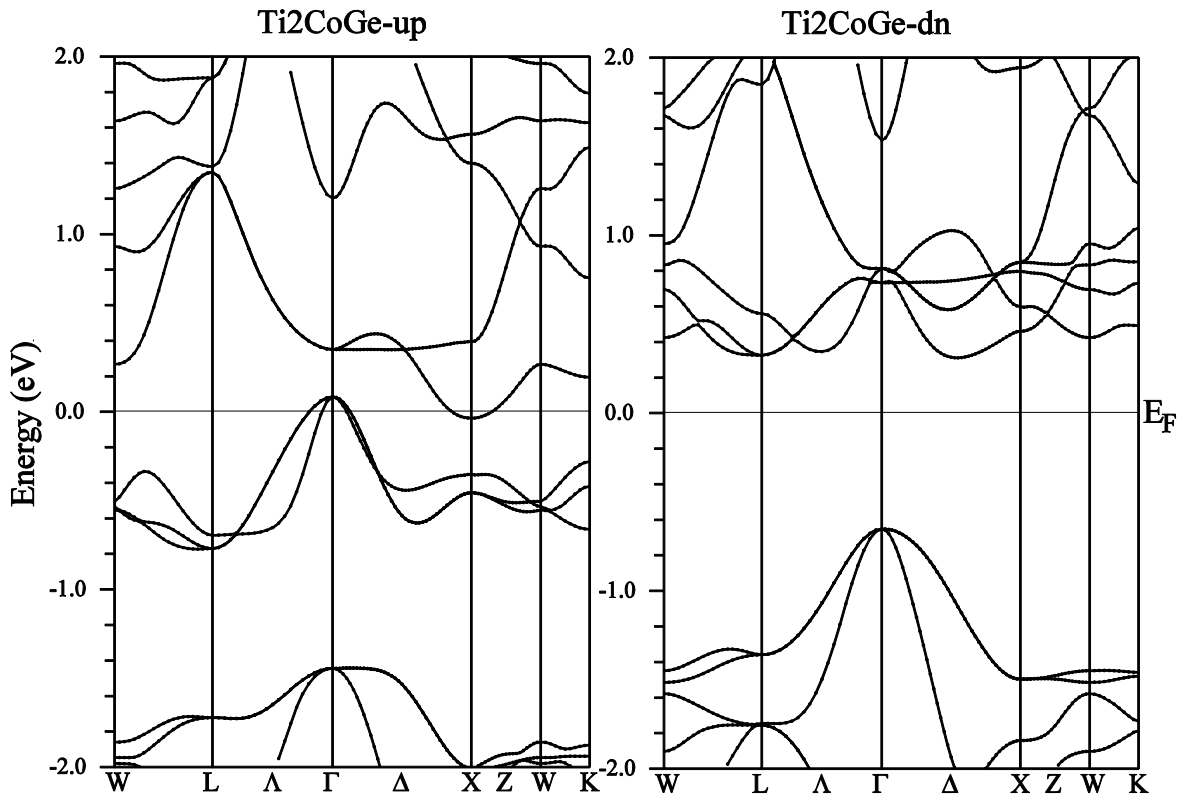


Figure III.22 : Structure de bandes de Ti_2CoGe par la MBJ-GGA.

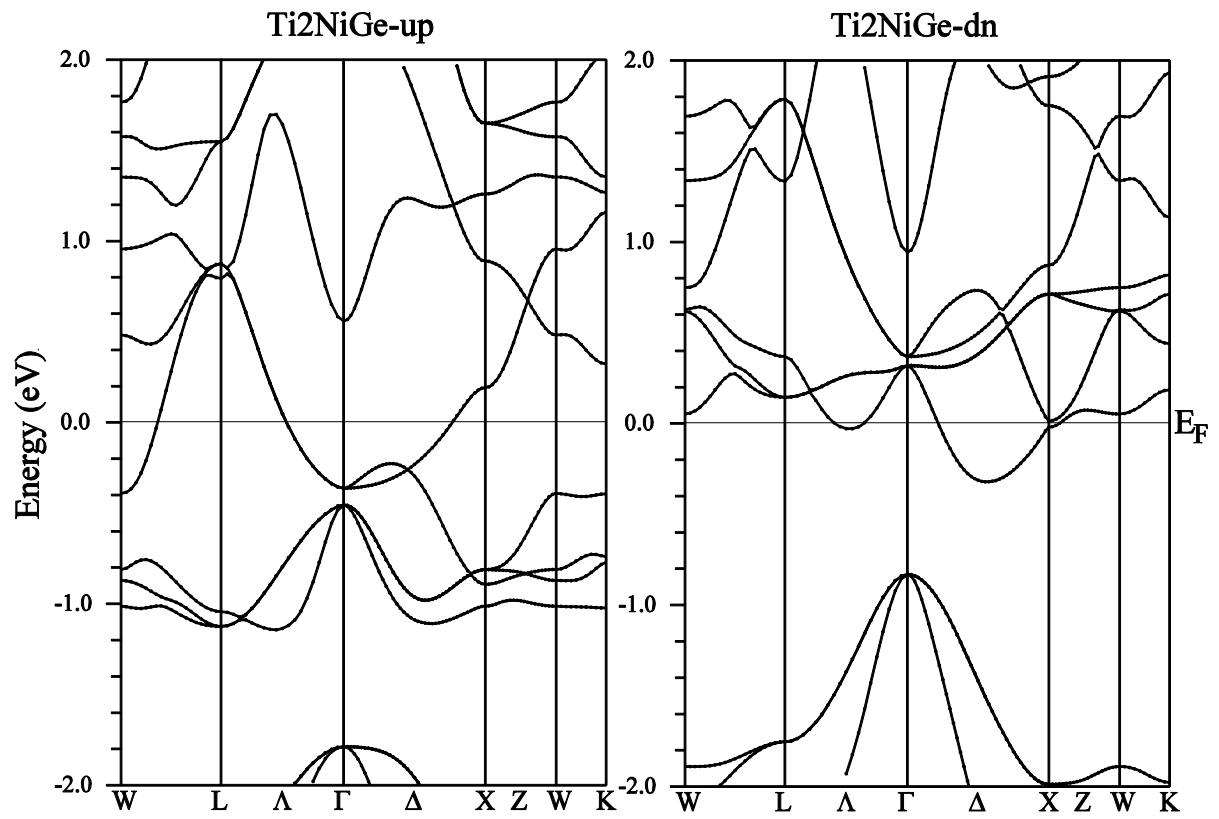


Figure III.23 : Structure de bandes de Ti₂NiGe par la MBJ-GGA.

III.1.5.2 Densité d'état :

Il est facile de voir que les structures électroniques sont similaires pour tous les matériaux ferrimagnétiques étudiés. Ils ont tous une largeur de bande interdite dans une direction de spin, qui est dans la direction des spins majoritaires pour le Ti_2VGe et Ti_2MnGe ou dans la direction des spins minoritaires pour Ti_2FeGe et Ti_2CoGe . Ceci explique pourquoi dans le **tableau III.2** nous avons un moment magnétique total négatif. Tous les alliages Ti_2YGe ($Y=V, Cr, Mn, Fe, Co$ et Ni) étudiés ont un caractère semi-métallique, à l'exception de Ti_2NiGe , qui a une petite valeur de DOS dans la bande de spin majoritaire et minoritaire ce qui conduit à une polarisation de spin non parfaite. La perte de la semi-métallicité de ces matériaux peut être attribuée à la constante du réseau. Il a été constaté que la largeur du gap est très sensible aux paramètres du réseau et diminue avec l'expansion de ce paramètre [29]. Comme l'atome Y varie de l'élément V jusqu'à l'élément Ni, nous avons un accroissement dans le nombre d'électrons de valences quand on se déplace dans la période du tableau périodique, les états de spin majoritaires et minoritaires sont décalés à faible énergie par rapport au niveau de Fermi, ce qui conduit à un changement à la fois dans leur état demi-métallique et aussi dans leur propriétés magnétiques.

On peut définir le caractère des états de bande pour ces matériaux par le calcul des densités d'état totales et partielles DOS en utilisant la méthode du Tétraèdre, qui a été développée par Blöck et al [30]. Les figures (III.24 au III.29) présentent les densités d'état totales et partielles des composés ferrimagnétiques étudiés Ti_2YGe ($Y=V, Cr, Mn, Fe, Co$ et Ni) respectivement dans la configuration FM via la GGA . Les contributions de densités d'états partielles caractérisent l'apport à la densité d'états totale des différentes orbitales atomiques. La structure de bande de Ti_2YGe montre une première bande de basse énergie due aux états s du Ge pour spin bas et haut comme on peut le voir sur la densité d'état partielle de la figure III.9. Un gap en énergie sépare ces niveaux des niveaux des états d des atomes Ti et Y. Cependant, près du niveau de Fermi l'hybridation principale concerne les états d Y et d Ti. Il est bien clair sur les **figures (III.24 au III.29)** que les états Y présentent une structure avec deux pics (liant et antiliant), séparés par un minimum dans la DOS autour du niveau de Fermi. Les états d du Ti montrent trois pics, l'effet d'hybridation est fort pour les états d du Ti et on peut bien voir cet effet par la présence d'un grand pic au niveau de Fermi de sorte que l'on peut supposer que la DOS au niveau de Fermi est essentiellement liée à l'atome de Ti.

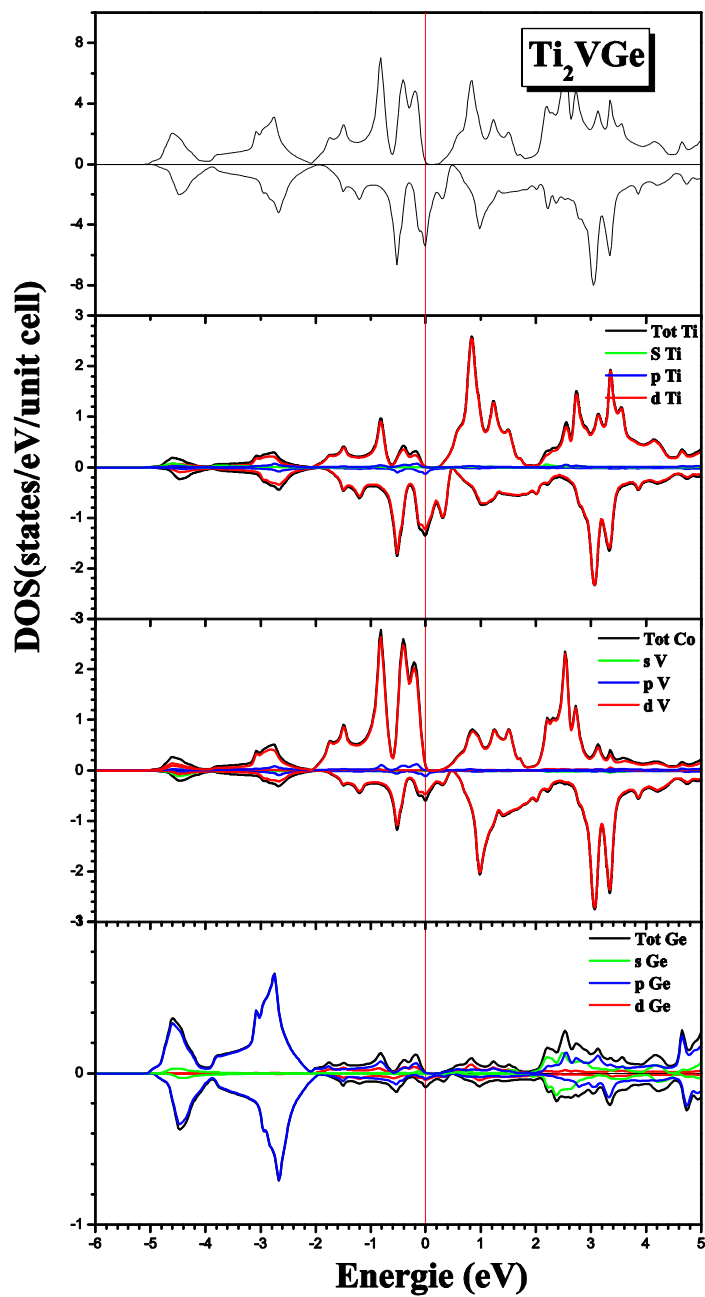


Figure III.24 : La densité d'état totale et partielle pour le Ti_2VGe calculé par la MBJ-GGA.

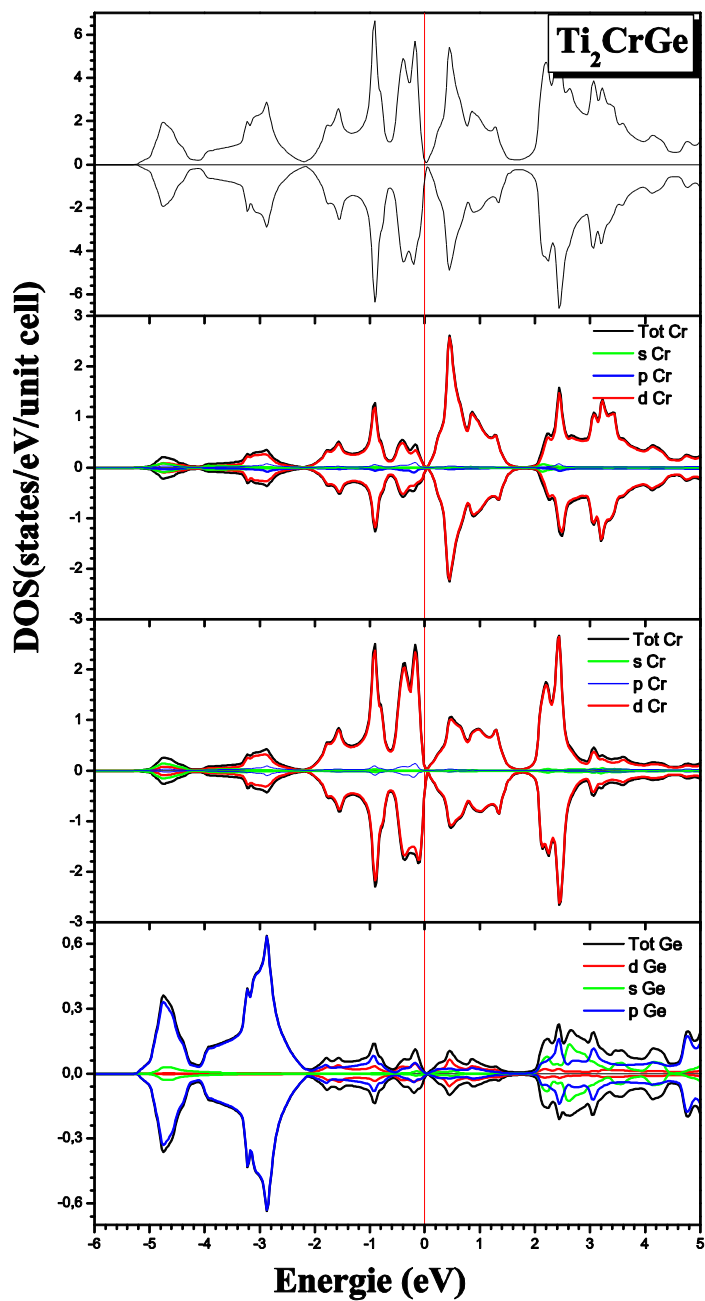


Figure III.25 : La densité d'état totale et partielle pour le Ti_2CrGe calculé par la MBJ-GGA.

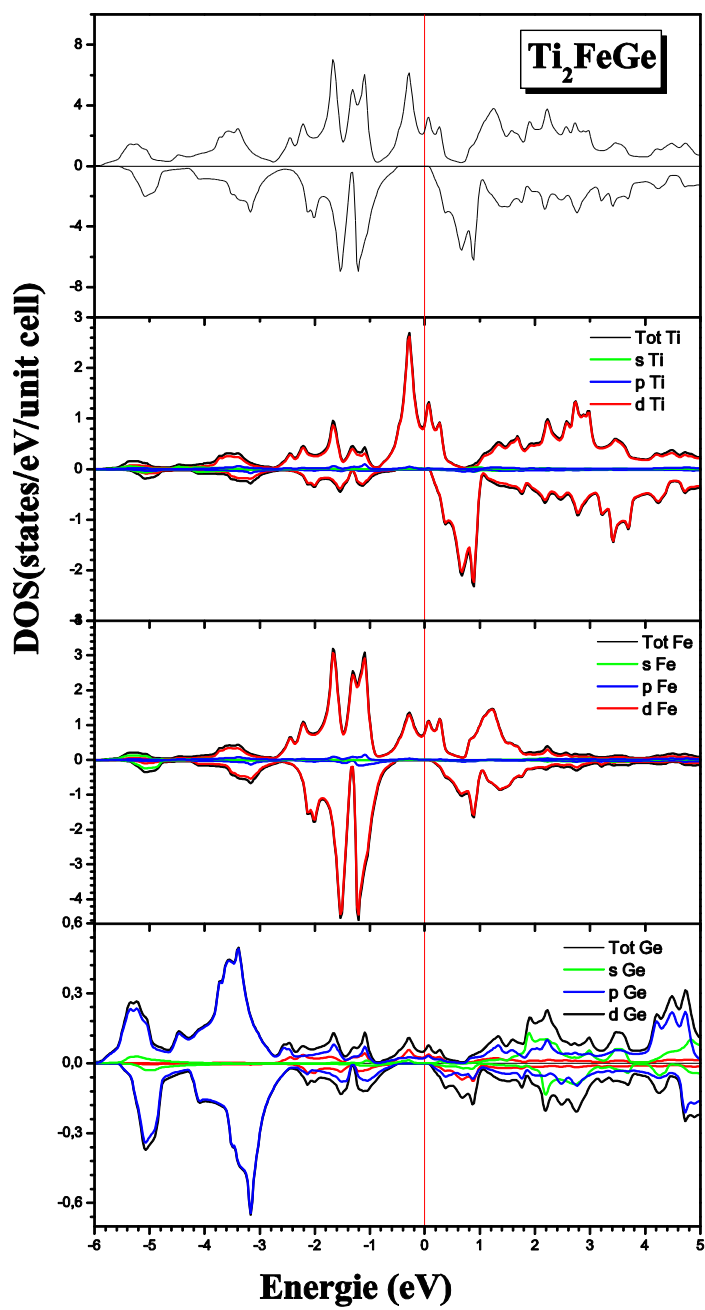


Figure III.26 : La densité d'état totale et partielle pour le Ti_2FeGe calculé par la MBJ-GGA.

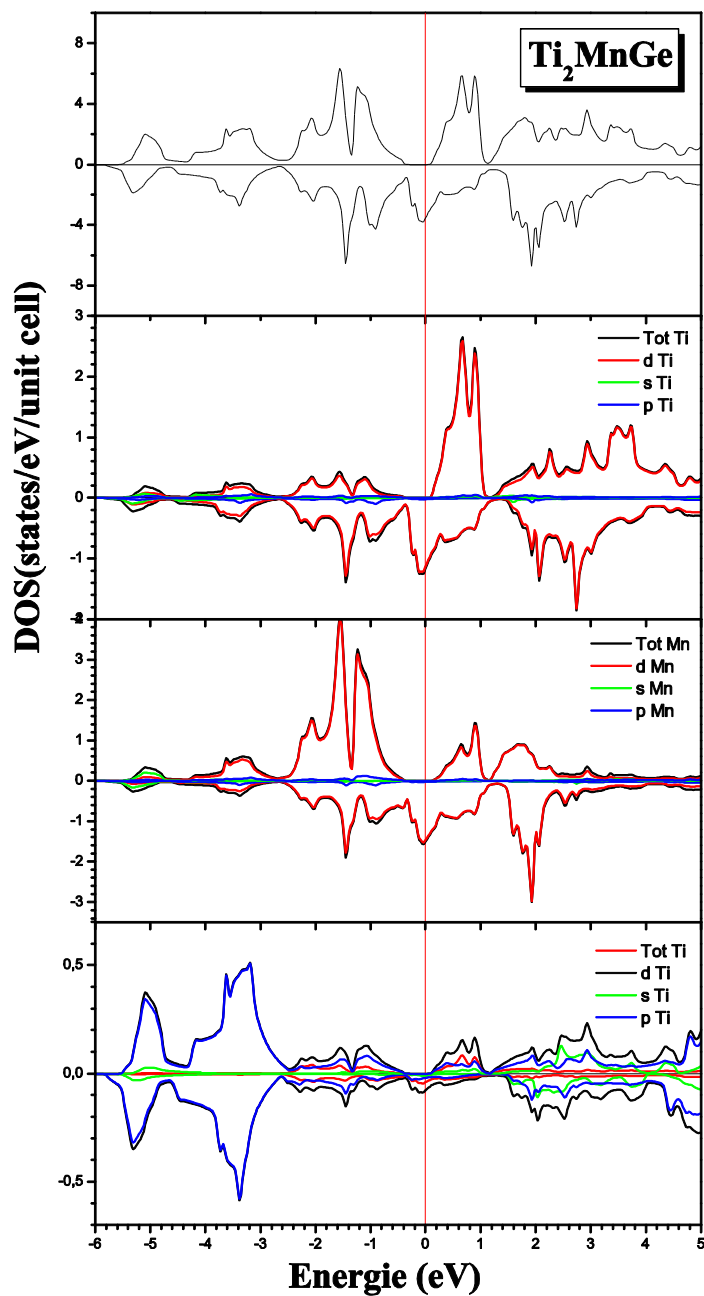


Figure III.27 : La densité d'état totale et partielle pour le Ti_2MnGe calculé par la MBJ-GGA.

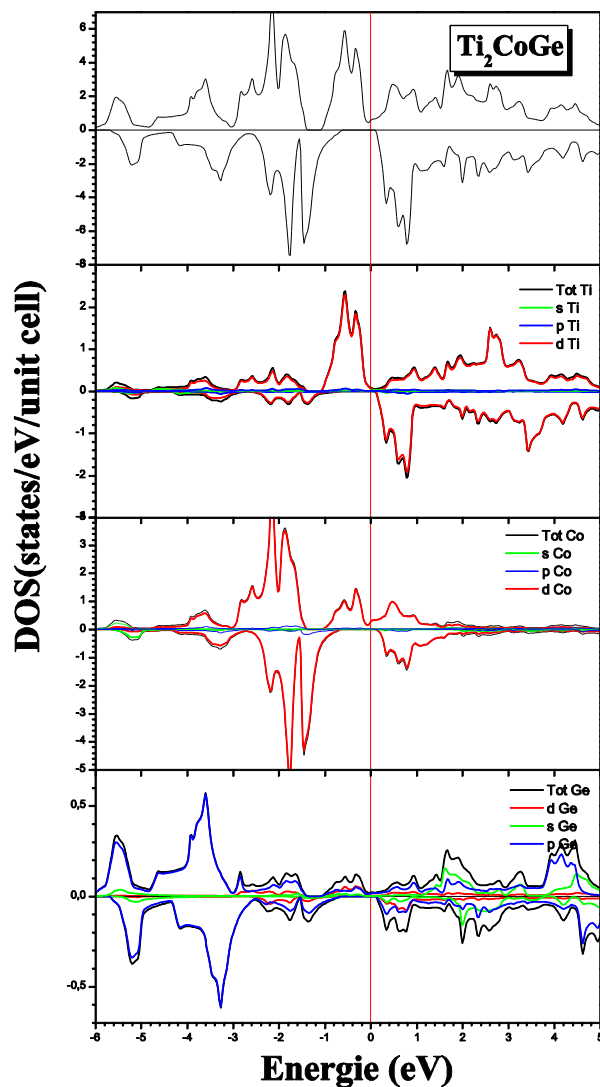
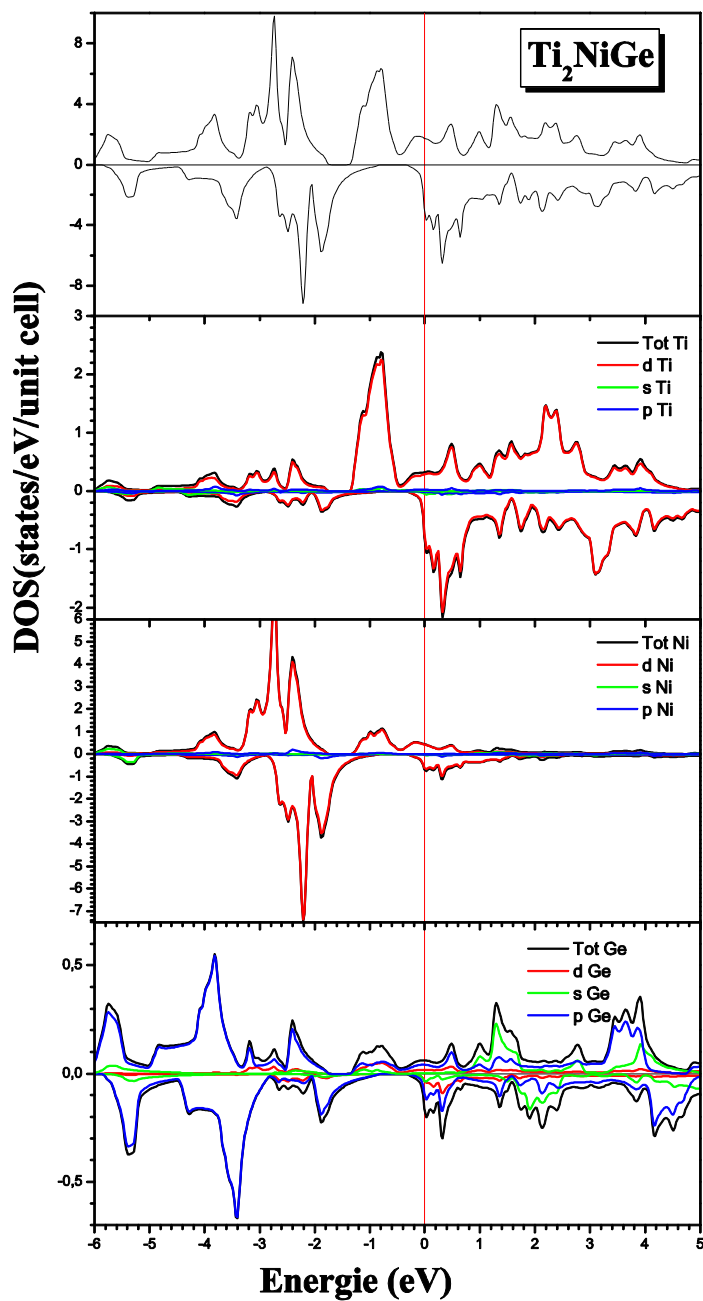


Figure III.28 : La densité d'état totale et partielle pour le Ti_2CoGe calculé par la MBJ-GGA.



Figures III.29: La densité d'états totale et partielle de Ti_2NiGe calculé par la MBJ-GGA.

Partie 2. L'incorporation d'un élément de terre rare et de métaux de transition dans le réseau des alliages Heusler

Il est très important de fonder de nouveaux matériaux pour la poursuite du développement de dispositifs spintroniques. Par exemple, une jonction magnétique à effet tunnel (MTJ), avec une électrode à film mince d'alliage Heusler $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ montre une grande magnétorésistance à effet tunnel (TMR) à température ambiante [31-37]. Les éléments terres rares semblent être des candidats favorables à minimiser l'effet de la température limitée induite par la présence d'excitations magnon. Dans ce contexte, le couplage des impuretés de terres rares et de spin des électrons 3d a été calculé pour le NiMnSb [37]. Dans ce contexte, nous rapportons des investigations systématiques sur les effets de dopage d'un élément de terre rare (Yttrium) et des métaux de transition sur la structure électronique et les propriétés magnétiques de Ru_2TiGe

III.2 Étude des effets de dopage de Fer et Gadolinium sur la structure électronique et les propriétés magnétiques du Ru_2TiGe avec la composition $\text{Ru}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ et $\text{Ru}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ge}$ ($x=0,25, 0,5, 0,75, 1$)

III.2.1 Procédure de calcul

Les calculs présentés dans ce chapitre sont réalisés encore une fois avec la méthode des ondes planes augmentées linéairement plus les orbitales locales (FP-L/APW + lo), basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) couplée à l'approximation du gradient généralisé (GGA), implémentée dans le code WIEN2K. Les paramètres de calcul sont pris identiques à ceux utilisés pour les composés Ru_2TiZ ; à savoir les mêmes rayons muffin-tin ($R_{\text{MT}} = 2,34$ u.a. pour tous les atomes). Les paramètres de coupure des harmoniques sphériques et des ondes planes ainsi que la taille des bases ($R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{max}}$) sont pris respectivement égaux à 9. En présence d'un dopage, il est nécessaire de restaurer la périodicité de translation ; c'est pourquoi, on utilise la technique de la supercellule qui consiste à construire une grande maille élémentaire contenant le défaut ou le dopage. Cette maille est répétée dans les trois directions de l'espace à fin d'obtenir une maille de 32 atomes. Le système numérique est donc constitué d'une infinité de défauts; la taille de la supercellule doit être suffisamment grande pour éviter les interactions artificielles entre eux. Cependant, la maille doit être aussi la plus petite possible pour pouvoir faire le calcul. Il faut

donc trouver un compromis. Dans notre cas, nous avons choisi une supercellule de 32 atomes désigner par la structure désordonnée (structure B2) pour traiter le système $Ru_2Ti_{1-x}Y_xGe$ avec des concentrations en composition x égales à 0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1. Pour toutes les compositions, la structure de ce système quaternaire est cubique.

Cette étude est purement prédictive pour un matériau de transition ou des terres rares, cependant la littérature fait allusion aux composés $Co_2Fe_{1-x}V_xAl$ (x variant entre 0 et 1) synthétisés par Qing Fang Li *et al.* [38]. Leur étude s'est portée sur l'effet de la composition et du magnétisme, les résultats indiquaient que la polarisation de spin augmente avec le dopage de V dans $Co_2Fe_{1-x}V_xAl$ avec la structure ordonnée et désordonnée, et pour la composition $x \geq 0,75$ les alliages ordonnés montrent 100% de polarisation de spin.

III.2.2 L'effet de dopage sur la cohésion de cristal et les propriétés magnétiques

Afin de calculer les structures d'équilibre, nous avons effectué une optimisation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille des composés Ru_2TiGe , $Ru_2Ti_{1-x}Y_xGe$, avec $Y = Fe$ et Gd pour les concentrations $x = 0.25, 0.50, 0.75$ et 1. Les paramètres de maille, les modules de compressibilité et ses dérivées calculés pour chaque matériau, sont donnés dans les tableaux III.5 et III.6. Nous reportons aussi dans les deux tableaux, la variation du paramètre du réseau ainsi que celle du module de compressibilité en fonction de la concentration x .

Tableau III.5 : Les paramètres structuraux calculés pour la configuration ferromagnétique par la GGA pour les systèmes $Ru_2Ti_{1-x}Fe_xGe$

	a (Å)	B (GPa)	E_{HM} (eV)	μ_{tot}	μ_{Fe}
Ru_2TiGe	6.0885 ^a	219.6081	0.24	0	0
$Ru_2Ti_{0.75}Fe_{0.25}Ge$	6.0652	228.4160	0.18	3.9917	3.0049
$Ru_2Ti_{0.50}Fe_{0.50}Ge$	6.0439	231.0797	0.11	3.9983	3.0086
$Ru_2Ti_{0.25}Fe_{0.75}Ge$	6.0217	233.0102	0.067	4.0100	3.0135
Ru_2FeGe	6.006 ^b	233.1119	0	4.0257	3.0722

^a Ref [18]

^b Ref [39]

Tableau III.6 : Les paramètres structuraux calculés pour la configuration ferromagnétique par la GGA pour les systèmes $\text{Ru}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ge}$

	a (Å)	B (GPa)	μ_{tot}	μ_{Gd}
Ru_2TiGe	6.0885 ^a	219.6081	0	0
$\text{Ru}_2\text{Ti}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{Ge}$	6.1819	217.7581	6.93640	6.72579
$\text{Ru}_2\text{Ti}_{0.50}\text{Gd}_{0.50}\text{Ge}$	6.2639	209.7051	6,985935	6.73717
$\text{Ru}_2\text{Ti}_{0.25}\text{Gd}_{0.75}\text{Ge}$	6.3437	174.3750	7,16336	6.74107
Ru_2GdGe	6.4252	163.5700	7.24374	6.88873

.^a Ref [18]

Nos résultats indiquent que, avec l'augmentation de la concentration de Fer, le module de compressibilité augmente linéairement, tandis que le paramètre de maille diminue linéairement avec la concentration x de 6.0885 Å au 6.006 Å, car le rayon ionique de l'atome Fe (1,61 Å) est plus faible que celui de l'atome Ti (2.12 Å). Dans ce cas les atomes tendent à s'écarter entraînant à une diminution de l'espace vide créé dans le réseau. Les interactions entre les atomes devenant plus importantes, elles conduisent alors à une plus forte cohésion du cristal. Celle-ci se traduit par une augmentation remarquable dans la compressibilité du matériau, alors que la substitution de l'élément de Ti par un élément de terre rare Gd provoque une diminution linéaire du module de compressibilité avec l'augmentation de la concentration de Gadolinium, tandis que le paramètre de maille (Fig III.31) augmente car le rayon atomique de Ti est plus faible que celui de Gd ce qui conduit à une faible cohésion de cristal ce qui explique la diminutions de la compressibilité des systèmes.

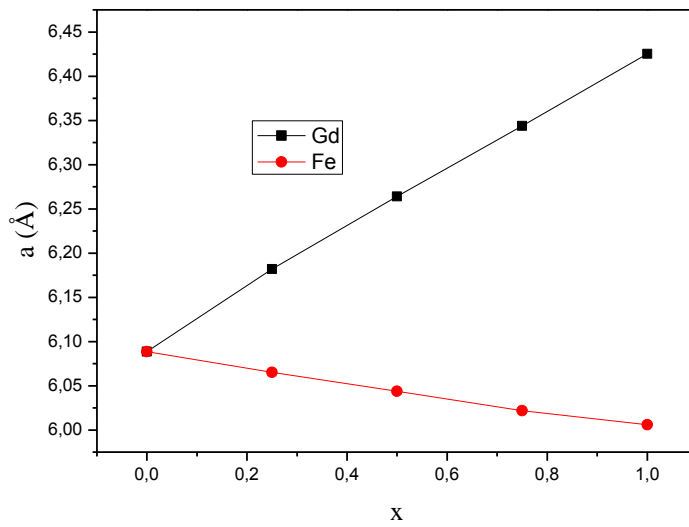


Figure III.30 : variations de paramètres de maille en fonction de la concentration x

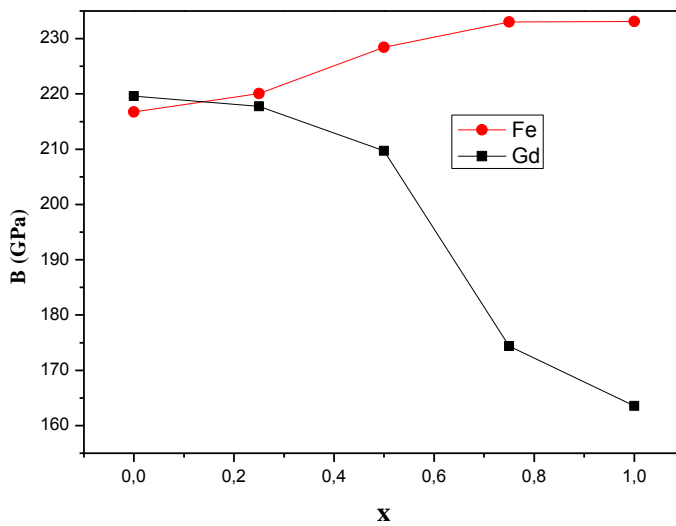


Figure III.31 : variations du module de compressibilité en fonction de la concentration x.

Les résultats obtenus pour différentes concentrations de Fe ou de Gd dans les composés dopés montrent que les moments magnétiques locaux sont représentés dans les deux tableaux III.5 et III.6. D'après la figure III.2.3 tous les composés sont ferromagnétique sauf le Ru_2TiGe qui est un para c'est-à-dire l'incorporation de l'élément Fe ou Gd dans le full heusler Ru_2TiGe lui engendre un moment magnétique d'une valeur autour de 4 pour le fer et autour de 7 pour le Gadolinium comme il est indiqué dans les tableaux (III.5 et III.6). il est

clair aussi que cette valeur est dominée par le moment magnétique de l'atome Fe qui sa valeur reste inchangée pour tous nos composés ferromagnétique étudiés.

Nous avons aussi étudié la stabilité magnétique de ces matériaux. Nous avons reporté dans les figures III.32 et III.33 la variation de l'énergie totale en fonction du volume dans la phase non magnétique et la phase ferromagnétique.

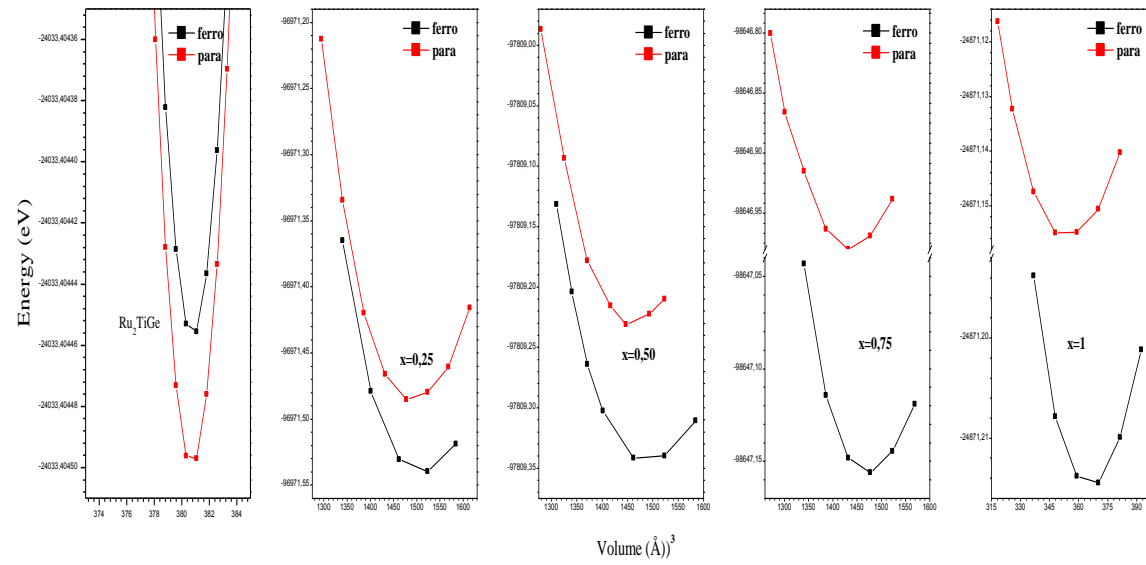


Figure III.32 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans la configuration non magnétique et ferromagnétique pour $\text{Ru}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$.

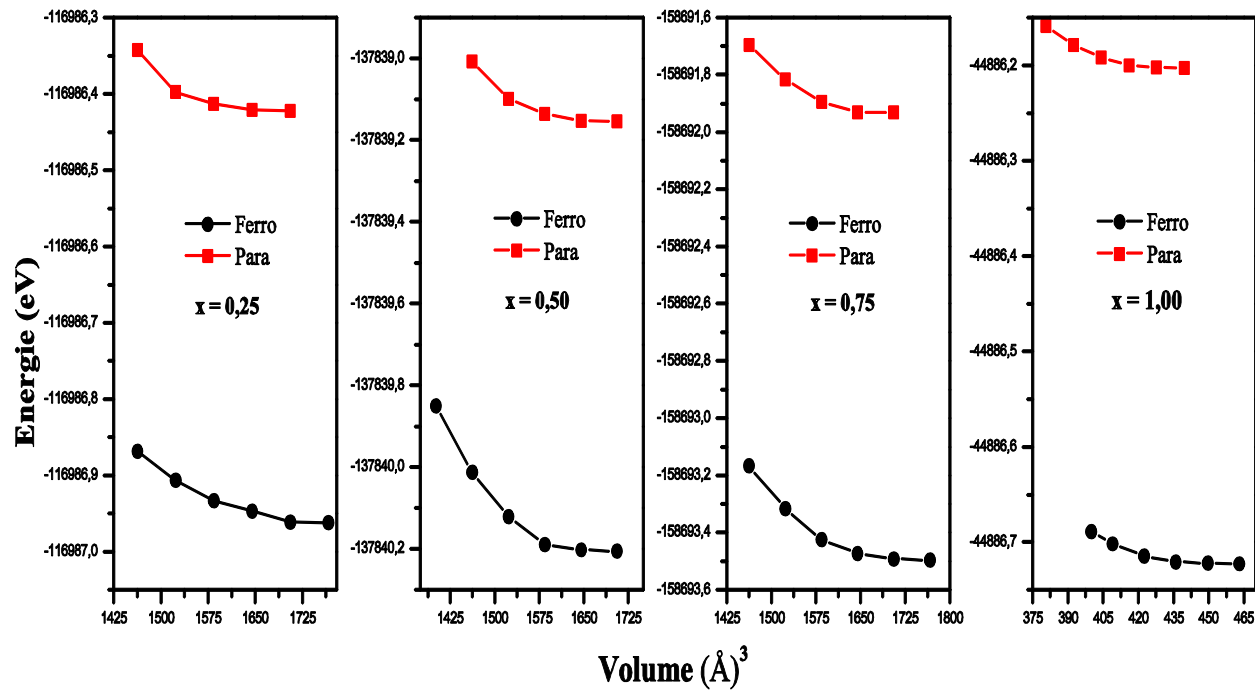


Figure III.33 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans la configuration non magnétique et ferromagnétique pour $\text{Ru}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ge}$.

III.2.3 L'effet de dopage sur les propriétés électroniques :

Dans ce travail, on a calculé aussi les propriétés électroniques du $\text{Ru}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ et $\text{Ru}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ge}$ avec $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1 . Le calcul de la structure de bandes en utilisant l'approximation MBJ-GGA, qui donne des valeurs du gap très proche de celle de l'expérimentale, pour les différents points de haute symétrie dans la zone de Brillouin. Les structures de bandes pour Ru_2FeGe , Ru_2GdGe , ainsi que les alliages $\text{Ru}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ et $\text{Ru}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ge}$ sont données dans les figures III.34 au III.36

Il est clair que le Ru_2TiGe est un semi-conducteur qui possède un gap indirect ($\Gamma-X$) de valeur de 0.24eV alors que le Ru_2FeGe et Ru_2GdGe sont des métaux. Concernant les alliages $\text{Ru}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$, ils apparaissent similaires pour toutes les concentrations, pour cela on a choisis l'alliage $\text{Ru}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ pour la concentration $x=0.25$ comme une référence. Cette structure de bande est plus compacte que celle du Ru_2TiGe présente un caractère demi-métallique, métallique pour les spins majoritaires et semi-conducteurs pour les spins minoritaires et toujours avec un gap indirect ($\Gamma-X$) de valeur 0.18eV , mais cette valeur diminue en augmentant la valeur de la concentration de 0.25 au 1 jusqu'à qu'il sera un métal comme il est indiqué dans les tableaux III.5 et III.6. Pour l'incorporation du Gadolinium, les alliages $\text{Ru}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ge}$ apparaissent semblables et possèdent un caractère métallique pour toutes les concentrations ($x=0.25, 0.50, 0.75$ et 1), pour cette raison on a choisi aussi la concentration 0.25 comme une référence comme il est indiqué dans la figure III.36.

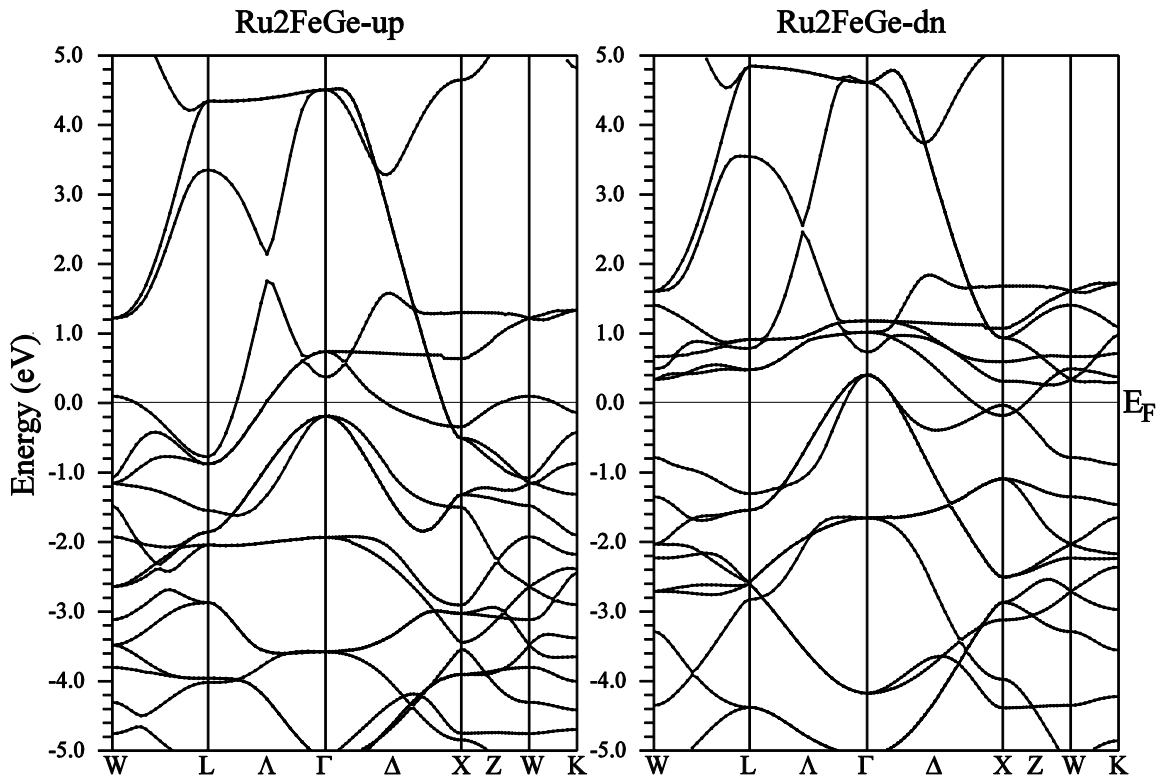


Figure III.35 : structure de bande pour le Ru_2FeGe par la MBJ-GGA.

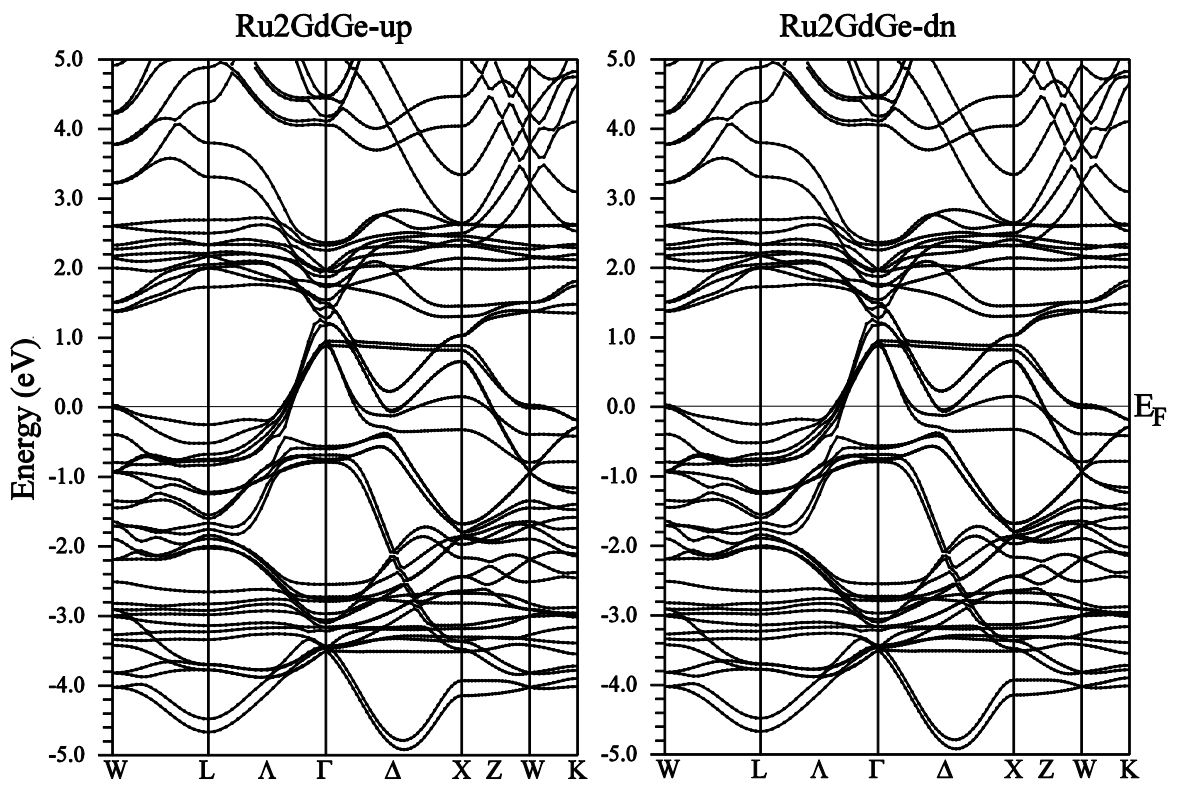


Figure III.36 : Structure de bande pour le Ru_2GdGe par la GGA-MBJ.

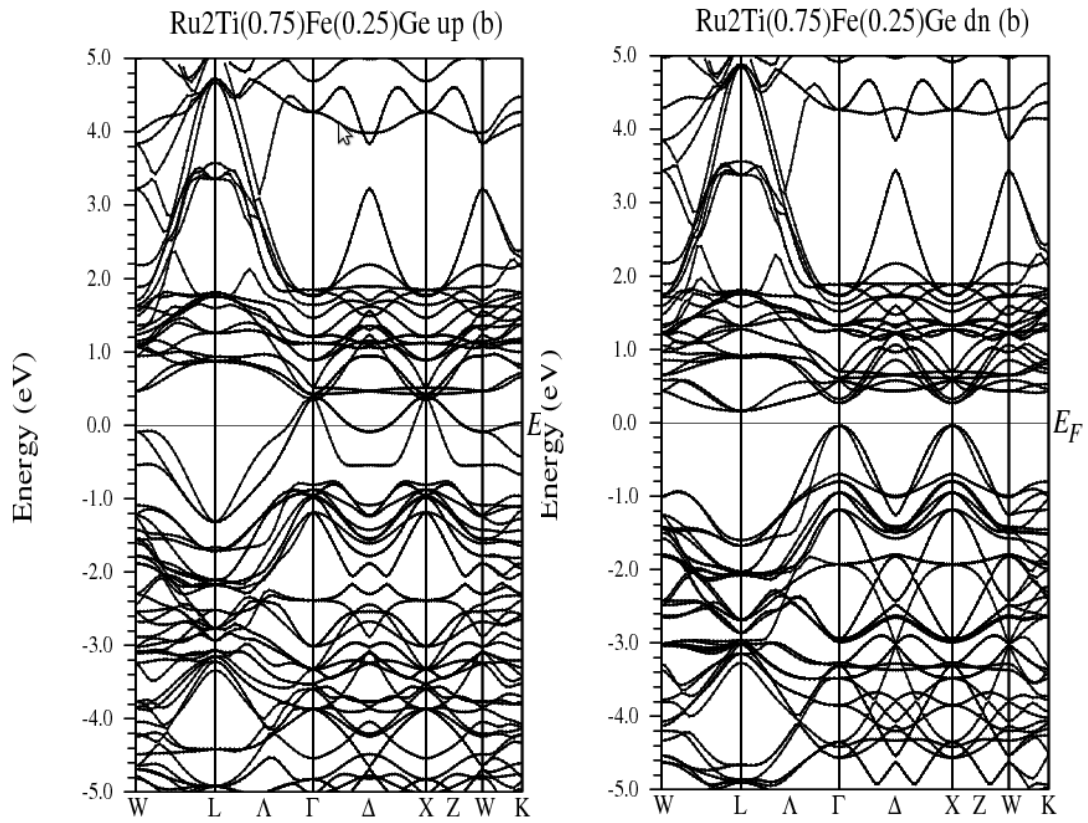


Figure III.36 : structure de bande pour le $\text{Ru}_2\text{Ti}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Ge}$ par la MBJ-GGA

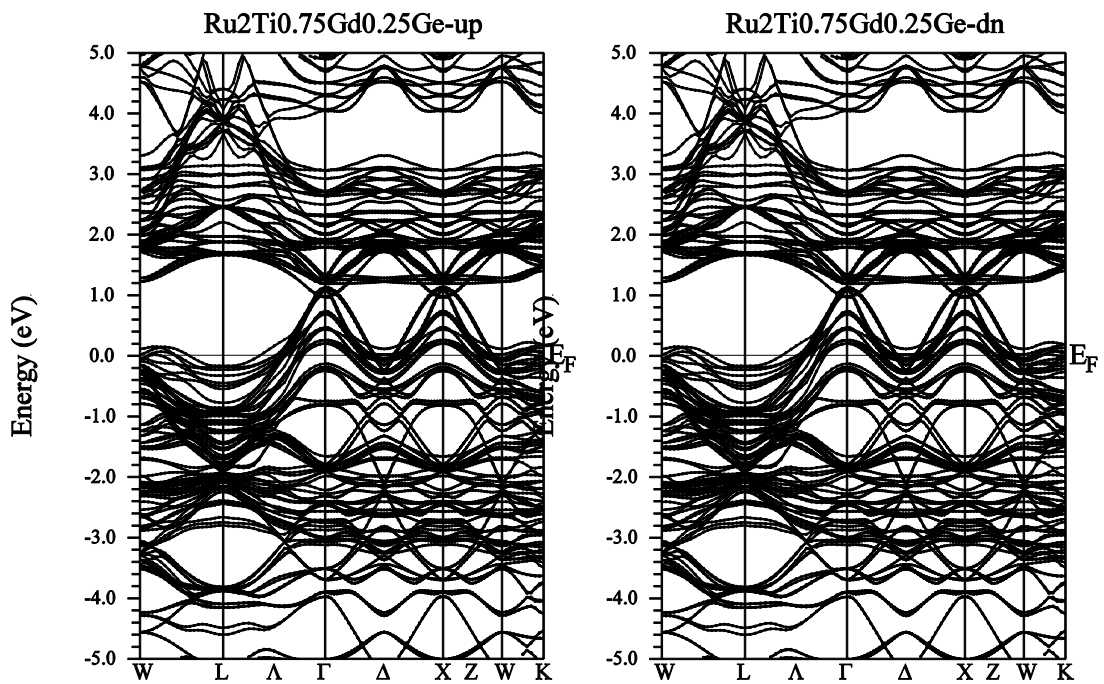


Figure III.37 : structure de bande pour le $\text{Ru}_2\text{Ti}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{Ge}$

Nous avons aussi calculé la densité d'état totale et partielle des alliages quaternaires $\text{Ru}_2\text{Ti}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Ge}$ et $\text{Ru}_2\text{Ti}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{Ge}$ représentés dans les figures III.38 et III.39, qui représentent ainsi la variation de la densité d'état totale en fonction de la concentration x . Nous pouvons remarquer que la DOS totale des bandes de spins majoritaires autour de E_F augmente d'intensité avec l'augmentation de la concentration de Fe et Gd comme il est illustré dans les figures III.38 et III.39, tandis que la DOS des bandes de spins minoritaires sont moins affectées. Il s'agit principalement d'un petit déplacement de la DOS des bandes majoritaires par rapport au niveau de Fermi. Nous avons calculé les densités d'états partielles des deux alliages quaternaires $\text{Ru}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ et $\text{Ru}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ge}$, généralement les DOS pour les quatre concentrations sont similaires, et pour cela on a choisit le $\text{Ru}_2\text{Ti}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Ge}$ et $\text{Ru}_2\text{Ti}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{Ge}$ c.-à-d. la concentration 0.25 comme un exemple typique pour interpréter la distribution des charges. On voit que la contribution de la DOS majoritaire autour de l'énergie de Fermi est dominante par les états d du Ru d et d du Ti, alors que les états d du Fe présentent des faibles contributions. Pour la contribution des états f du Gd, elle apparait dans les spins majoritaires de -4eV à -2eV alors pour les spins minoritaire il se trouvent dans l'intervalle de 2eV à 4eV .

Ainsi la contribution qui provient des orbitales s des atomes Ge est très faible contrairement aux états p . Dans l'ensemble, la augmentation de la DOS totale de spins majoritaires de $\text{Ru}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ et $\text{Ru}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ge}$ autour de E_F peut être clairement attribuée à l'augmentation de la concentration de l'élément dopé (le Fer et le gadolinium) par rapport au Titane. Toutefois, la DOS partielle de Ge reste presque inchangée et est assez indépendante de la concentration de Fe et Gd sauf pour un petit changement d'énergie. Il est clair que les régions de l'énergie de -10 à $-12,5$ eV consistent principalement aux électrons s de Sn mais avec une faible énergie. Par conséquent, les électrons s ont peu d'influence sur le moment magnétique.

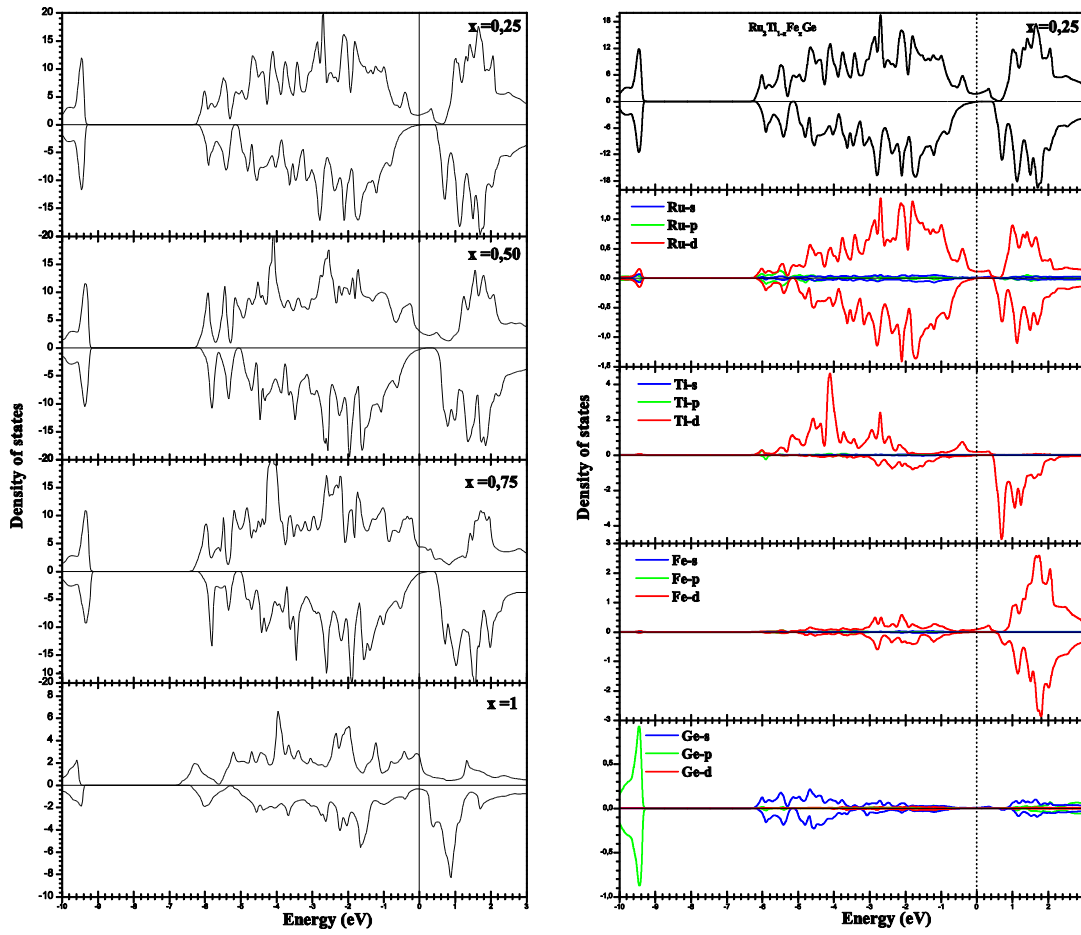


Figure III.38 : Densité d'état totale et partielle pour le $\text{Ru}_2\text{Ti}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{Ge}$ par la MBJ-GGA

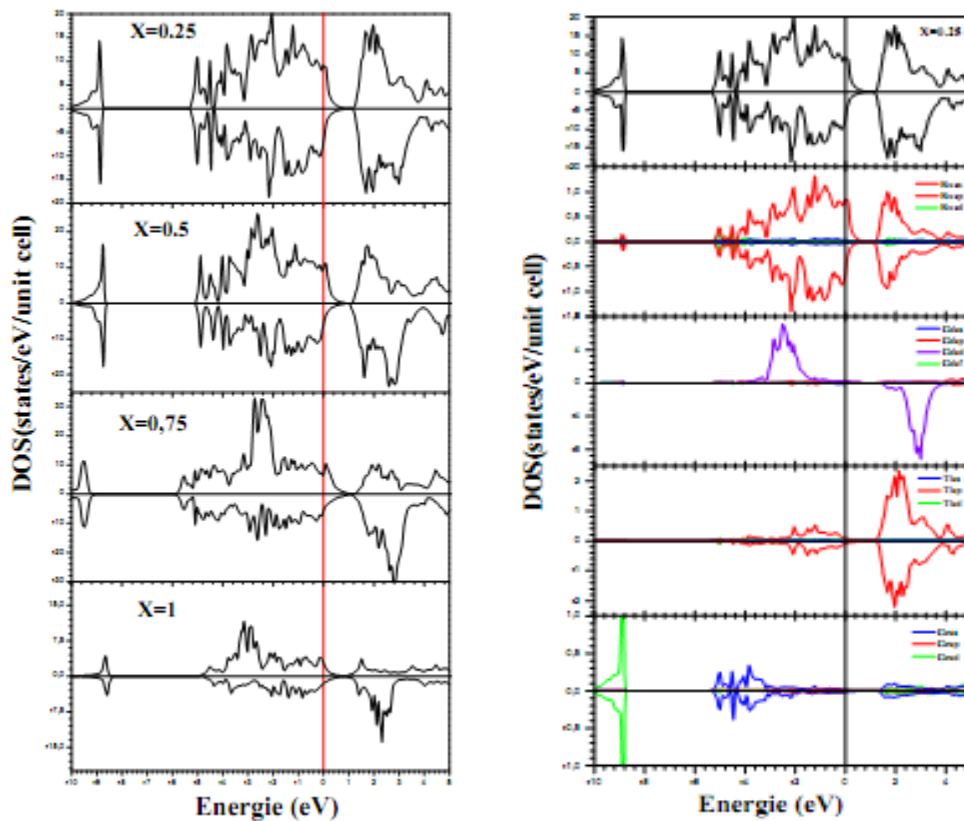


Figure III.39 : Densité d'état totale et partielle pour le $\text{Ru}_2\text{Ti}_{0.25}\text{Gd}_{0.75}\text{Ge}$ par la MBJ-GGA

References:

- [1] S. Fujii, M. Okada, S. Ishida and S. Asano, *J. Phys. Soc. Jpn* 77 (2008) 74702.
- [2] H. Z. Luo, Z. Y. Zhu, G. D. Liu, S. F. Xu, G.H. Wu, H.Y. Liu, J.P. Qu and Y.X. Li, *J. Magn. Magn. Mater.* **320** (2008) 421.
- [3] S. Wurmehl, H. C. Kandpal, G. H. Fecher and C. Felser, *J. Phys. Condens. Matter.* 18 (2006) 6171.
- [4] H. Z. Luo, H. W. Zhang, Z. Y. Zhu, L. Ma, S. F. Xu, G. H. Wu, X. X. Zhu, C. B. Jiang and H. B. Xu, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 083908.
- [5] G. D. Liu, X. F. Dai, J. L. Chen, Y. X. Li, G. Xiao and G. H. Wu, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 014424.
- [6] N.S. Xing, H. Li, J.M. Dong, R. Long and C.W. Zhang, *Comput. Mater. Sci.* 42 (2008) 600.
- [7] H. Luo, G. Liu, Z. Feng, Y. Li, L. Ma, G. Wu, X. Zhu, C. Jiang and H. Xu, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 4063.
- [8] X. P. Wei, X. R. Hu, G. Y. Mao, S. B. Chu, T. Lei, L. B. Hu and J. B. Deng, *J. Magn. Magn. Mater.* 322 (2010) 3204.
- [9] H. Z. Luo, F. B. Meng, Z. Q. Feng, Y. X. Li, W. Zhu, G. H. Wu, X. X. Zhu, C. B. Jiang, H. B. Xu, *J. Appl. Phys.* **105** (2009) 103903.
- [10] X. P. Wei, J. B. Deng, S. B. Chu, G. Y. Mao, L. B. Hu, M. K. Yang, X. R. Hu, *Comput. Mater. Sci.* 50 (2011) 1175.
- [11] H. Z. Luo, G. D. Liu, F. B. Meng, L. L. Wang, E. K. Liu, G. H. Wu, X. X. Zhu, C. B. Jiang, *Comput. Mater. Sci.* 50 (2011) 3119.
- [12] X. P. Wei, X. R. Hu, B. Liu, Y. Lei, H. Deng, M. K. Yang, J. B. Deng, *J. Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) 1606.
- [13] W. E. Pickett and J. S. Moodera, *Physics Today* 54 (2001) 39.
- [14] S. Ishida, S. Asano, J. Ishida, *J. Phys. Soc. Jap.* 53 (1984) 2718.
- [15] H. Itoh, T. Nakamichi, Y. Yamaguchi, N. Kazama, *Trans. Jpn. Inst. Met.* 24 (1983) 265.
- [16] K. Ozdogan, I. Galanakis, E. Sasioglu, B. Aktas, *J. Phys. Condens. Matter.* 18 (2006) 2905.
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
- [18] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *Wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology, Vienna (2001).

- [19]. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [20]. Murnaghan, F.D.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30, 5390 (1944).
- [21]. Frederick Casper, Jürgen Winterlik, Benjamin Balke, Gerhard H. Fecher, and Claudia Felser 2009 Wiley
- [22]. M. Hiroi, K. Matsuda, and T. Rokkaku, *Phys. Rev. B* **76**, 132401 (2007).
- [23] J. Nuss, M. Jansen, *Z Anorg Allg Chem* 628 (2002) 1152.
- [24] V.V. Surikov, V.N. Zhordochkin, T.Y. Astakhova, *Hyperfine Interact* 59 (1990)469.
- [25] N. Lakshmi, A. Pandey, K. Venugopalan, *Bull Mater Sci* 25 (2002) 309.
- [26] I. Galanakis, P. H. Dederichs and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 174429.
- [27] S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman *Phys. Rev. B* 66 (2002) 094421.
- [28] P. Bastien, V. Esposito, M. Tenenhaus, *Computational Statistics Data Analysis* 48 (2005) 17.
- [29] Saadi Berri, D.Maouche, M.Ibrir, F.Zerarga, L.Louail, Y.Medkour *Phys B*418,58–64 (2013).
- [30] Krenke T, Duman E, Acet M, Wassermann EF, Moya X, Mañosa L, et al. *Nat Mat* 4,450-4 (2005).
- [31] Kainuma R, Imano Y, Ito W, Morito H, Okamoto S, Kitakami O, et al. *Nature* 439, 957-60 (2006).
- [32] Wurmehl S, Fecher GH, Kandpal HC, Ksenofontov V, Felser C, Lin H-J. *Appl Phys Lett* 88, 032503 (2006).
- [33] Wang W, Lui E, Kodzuka M, Sukegawa H, Wojcik M, Jedryka E, et al. *Phys Rev B* 81, 140402(R) (2010).
- [34] Schuster HU, Hinterkeuser HW, Schäfer W, Will G. *Z Naturforsch B* 31, 1540-1 (1976).
- [35] Hohl H, Ramirez AP, Goldmann C, Ernst G, Wolfing B, Bucher E. *J Phys Condens Matter* 11, 1697-709 (1999).
- [36] Sebastian PJ, Eckert H, Rayaprol S, Hoffmann RD, Pöttgen R. *Solid State Sci* 8, 560-6 (2006).
- [37] Y. Sakuraba, T. Miyakoshi, M. Oogane, Y. Ando, A. Sakuma, T. Miyazaki, and H. Kubota, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 052508 (2006).
- [38] Q.F. Li, J.G.Yin, X.F.Zhu *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322, 2293–2297 (2010).
- [39] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* **66**, 174429 (2002).

Conclusion générale

Conclusion

Dans ce travail, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation (FP-LAPW), nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques d'une classe d'alliages appelés les alliages Heuslers. Nous avons porté notre attention sur l'étude de deux séries des matériaux ; la première est celle des matériaux paramagnétiques de type Ru_2TiZ avec $Z = Si, Ge, Sn$ et Pb et la deuxième est celle des composés ferrimagnétiques de type Ti_2YGe ($Y = V, Cr, Fe, Mn, Co$ et Ni). Nous avons aussi étudié l'effet du dopage sur les propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage Ru_2TiGe en substituant l'atome Ti par un métal de transition tels que le fer, et un ion de terre rare, le gadolinium.

En commençant par les Ru_2TiZ et les Ti_2YGe , l'étude de la stabilité magnétique a montré que les matériaux du type Ru_2TiZ ($Z = Si, Ge, Sn$ et Pb) préfèrent l'état paramagnétique à l'état ferromagnétique, alors que la deuxième série préfère l'état ferrimagnétique ce qui les rend des matériaux prometteurs à la spintronique. Le calcul de l'énergie de cohésion a montré la stabilité de ces matériaux dans la structure $L2_1$ adoptée par les alliages Heuslers. Concernant les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, le module de compressibilité ainsi que sa dérivée par rapport à la pression restent des valeurs prédictives puisque nous sommes les premiers à avoir étudié ces matériaux.

Pour les matériaux ferrimagnétiques de type Ti_2YGe ($Y = V, Cr, Fe, Mn, Co$ et Ni), nous avons aussi abordé les propriétés magnétiques. L'analyse de la distribution des densités de spin dans la structure indique que le moment magnétique est localisé principalement au niveau de l'atome de Titane qui est un élément non magnétique.

Pour le calcul des propriétés électroniques et pour une meilleure description de la structure de bande, nous avons aussi utilisé la fonctionnelle de Beck-Johnson modifié (mBJ). Les structure de bandes indiquent que les matériaux de la première série Ru_2TiZ ($Z = Si, Ge, Sn$) sont tous des semi-conducteurs à gap indirect sauf pour le Ru_2TiPb qui montre un caractère métallique. Nous avons aussi reporté une diminution dans la valeur du gap avec la variation de l'élément Z en descendant dans la colonne du tableau périodique jusqu'à ce qu'il s'annule pour l'élément Pb . Concernant la deuxième série, les matériaux ferrimagnétiques de type Ti_2YGe ($Y = V, Cr, Fe, Mn, Co$ et Ni), les structures de bandes des composés Ti_2VGe , Ti_2MnGe , Ti_2FeGe et Ti_2CoGe montrent un caractère demi-métalliques, les deux premiers

c-à-d Ti_2VGe , Ti_2MnGe , leurs bandes interdites se trouvent dans le canal des spin minoritaires, donc ces composés ne suivent pas la règle de Slater-Pauling et on les appelle des « demi-métaux anormaux », alors que les deux reste demi-métaux Ti_2VGe , Ti_2MnGe leurs bandes interdites se situent dans le canal des spin majoritaires, on peut conclure que ces matériaux obéissent la règle de Slater-Pauling, on les appelle des « demi-métaux ordinaires » tandis que la structure de bande du Ti_2CrGe montre que c'est un semi-conducteur avec un gap de 0.18 eV. Pour le Ti_2NiGe , nos calculs montrent que c'est un métal c-à-d. un ferrimagnétique ordinaire.

Nous avons aussi tenté de voir si le dopage pourrait éventuellement améliorer les propriétés magnétiques de l'alliage Heusler Ru_2TiGe . A cet effet, l'étude de la substitution des atomes de l'élément Ti permet de mettre en évidence l'influence du dopage sur les propriétés du réseau des alliages Heusler. A ce propos, le choix de la composition s'est étendu de $x = 0$ à 1 dans le cas des composés dopés avec un élément de métaux de transition (le Fer) et un élément de terre rare (le Gadolinium) en utilisant une supercellule de 32 atomes.

Nos résultats indiquent que, avec l'augmentation de la concentration de Fer, le module de compressibilité augmente linéairement, tandis que le paramètre de maille diminue linéairement avec la concentration x de 6.0885 Å jusqu'à 6.006 Å, alors que la substitution de l'élément de Ti du composé Heusler Ru_2TiGe par un élément de terre rare le Gadolinium (Gd) entraîne une diminution linéaire du module de compressibilité avec l'augmentation de la concentration de Gadolinium, tandis que le paramètre de maille augmente.

L'incorporation de l'élément Fe ou Gd dans le composé Heusler Ru_2TiGe lui engendre un moment magnétique d'une valeur autour de 4 μB dans le cas du fer (Fe) et autour de 7 μB dans le cas du gadolinium (Gd).

Concernant les propriétés électroniques, on a calculé la structure de bandes et la densité d'état totale et partielle qui nous a révélé que la substitution de l'élément de Ti par un élément de métaux de transition le Fer, rend notre matériau demi-métal en créant une bande interdite dans le canal des spins minoritaires, dont la valeur du gap diminue en augmentant la concentration de l'atome Fe, tandis que la substitution de l'atome de Fe par celle du gadolinium (Gd) lui transforme en métal.

Un prolongement intéressant de ce travail sera d'étudier profondément dans d'autres systèmes qui peuvent engendrer de bons candidats pour les applications spintroniques en balayant la série des lanthanides, et cela en incluant la forte corrélation engendrée par ces derniers.

$\text{Ru}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$: Novel candidate for the spintronic applications

A. Hamri*, Z. Dridi*, B. Hamri*[†] and A. Hallouche[†]

*Modelling and Simulation in Materials Science Laboratory,
Djillali Liabès University of Sidi Bel-Abbès, Sidi Bel-Abbès 22000, Algeria

[†]Physics Laboratory of Computational Materials,
Djillali Liabès University of Sidi Bel-Abbès, Sidi Bel-Abbès 22000, Algeria
[‡]hamri.abdallah@yahoo.fr

Received 15 September 2014

Accepted 11 December 2014

Published 5 February 2015

The mechanical, electronic and magnetic properties of the full heusler alloys $\text{Ru}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ for the concentrations $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ using WIEN2k implementation of full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method in order to find a new compound for the spintronic applications within generalized gradient approximation (GGA) and modified Becke Johnson exchange potential with generalized gradient approximation (MBJ-GGA) as exchange correlation (XC) potential are reported for the first time. Our results show that the Fe incorporating in the Ru_2TiGe created a half metallic (HM) gap at Fermi level (E_F) in minority spin channel (MIC) and induced a magnetic moment on the paramagnetic Ru_2TiGe . Moreover, the HM gap decreases with increasing the concentrations from 0.25 to 0.75, while the magnetic moment undergoes an inverse behavior.

Keywords: FP-LAPW method; magnetic properties.

PACS numbers: 71.15.Mb, 51.60.+a

1. Introduction

The diluted magnetic semi-conductor DMS are known as half metallic (HM) ferromagnets with a gap in the minority band and with 100% spin polarization at Fermi level (E_F). The concept of half metallicity was first predicted by de Groot *et al.*¹ in half Heusler alloy NiMnSb in 1983, so several works have verified this properties^{2,3} and proved that the NiMnSb can be used in technical applications like spin-injection devices,⁴ spin-filters,⁵ tunnel junctions⁶ or GMR devices.⁷ Therefore, it is very important to find novel HM materials for the further development of spintronic devices. Many investigations on the half-metallicity of Heusler compounds

[‡]Corresponding author.

have been performed experimentally and theoretically.^{8–11} Ishida *et al.*^{12,13} were the first to report the HM ferromagnetism in Co₂ based Heusler compounds for Co₂MnZ and Ru₂MnZ (Z = Al, Si, Sn and Sb) but Ziebeck and Webster¹⁴ were the first to synthesize full-Heusler alloys containing Co. Galanakis *et al.*¹⁵ discussed the Slater–Pauling behavior and origin of the half-metallicity of Ru₂MnZ (Z = Si, Ge, Sn and Sb).

The experimental and theoretical studies on the electronic structure of the Co₂Cr_{1–x}Fe_xAl system^{16,17} revealed that this full Heusler alloy with $x = 0$ show a HM ferromagnet with high Curie temperature. Besides, the experimental results for (Ru_{1–x}Fe_x)₂CrSi and (Ru_{1–x}Fe_x)₂CrGe exhibited a saturation magnetization and Curie temperature decrease with increasing Ru concentration.^{18–20}

In this work, we investigate the mechanic, electronic and magnetic properties of the full-Heusler alloys Ru₂Ti_{1–x}Fe_xGe for the concentrations $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ that has not been touched by others.

The paper is organized as follows: A brief description of computational details is outlined in Sec. 2. The effect of the dopants concentrations on the electronic structure and magnetic properties on Ru₂TiGe is described in Sec. 3. Finally, conclusions are summarized in the last section.

2. Computational Details

The calculations were performed within the full potential and linear augmented plane wave (FP-LAPW) methods²¹ as implemented in the WIEN2k code,²² based on the density functional theory.²³ The exchange and correlation potentials are described by using generalized gradient approximations (GGA) in the scheme of Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) of Ref. 24 and the modified version of the exchange potential TB-mBJ proposed by Becke and Johnson.²⁵ The total energy was minimized using a set of 104 k -points for the Ru₂XGe (X = Ti, Fe) and 30 k -points for the Ru₂Ti_{1–x}Fe_xGe alloys in the irreducible sector of Brillouin zone. The value of 9 Ry for the cutoff energy was used. Our calculations were based on the supercell approach where the Ti atom was replaced by Fe atom. The muffin–tin radii (MT) for Ru, Ge, Fe and Ti were chosen to be 2.5, 2.34, 2.30 and 2.30, respectively. The Ru 4s² 4p⁶ 4d⁷ 5s¹, Ti 3s² 3p⁶ 3d² 4s², Fe 3p⁶ 3d⁷ 4s¹ and Ge 3d¹⁰ 4s² 4p² are treated as valence electrons.

The unit cell of Ru₂Ti_{1–x}Fe_xGe is cubic L₂₁ structure, which contains four interpenetrating an fcc sublattices at the origin base in (0, 0, 0) A position, (1/4, 1/4, 1/4) B position, (1/2, 1/2, 1/2) C position and (3/4, 3/4, 3/4) D position, which are occupied by Ti(Fe), Ru, Ge and Ru atoms, respectively.

3. Results and Discussions

The Ru₂Ti_{1–x}Fe_xGe alloys are modeled at some selected compositions of $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, \text{ and } 1$ with order structures as described in terms of periodically

repeated supercell ($2 \times 2 \times 2$) constructed. The structures of Ru₂Ti_{1-x}Fe_xGe alloys are obtained with replacing the Fe atoms with Ti to get the alloy with 25%, 50%, 75% and 100% concentration. The formation energy per formula unit of these alloys is defined as:

$$E_{\text{formation}} = E(\text{Ru}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}) - (1-x)E(\text{Ru}_2\text{TiGe}) - xE(\text{Ru}_2\text{FeGe}),$$

where $E(\text{Ru}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge})$, $E(\text{Ru}_2\text{TiGe})$, $E(\text{Ru}_2\text{FeGe})$ are energy per formula unit of Ru₂Ti_{1-x}Fe_xGe, Ru₂TiGe and Ru₂FeGe, respectively. Using above definition, the formation energy of Ru₂Ti_{1-x}Fe_xGe (for $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$) alloys is calculated. The calculated results show that the formation energy of these alloys is negative for all concentrations. This means that these alloys are thermodynamically stable.

The structural optimization for Ru₂Ti_{1-x}Fe_xGe alloys with $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1 were determined at several values of the lattice parameter for spin polarized and nonspin polarized case of the system as depicted in Fig. 1. The GGA

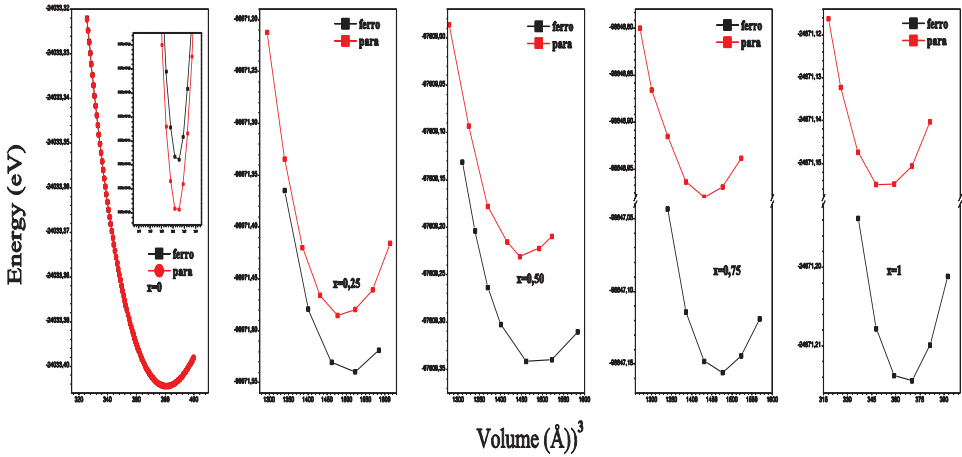


Fig. 1. Magnetic phase stability of Ru₂Ti_{1-x}Fe_xGe ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1).

Table 1. Optimized lattice parameters, the HM gap E_{HM} (eV) in MIC, total and atom resolved magnetic moments of Ru₂Ti_{1-x}Fe_xGe ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$) DMS compound.

	a (Å)	B (GPa)	E_{HM} (eV)	μ_{tot}	μ_{Fe}
Ru ₂ TiGe	6.0885 ^a	219.6081	0.24	0	0
Ru ₂ Ti _{0.75} Fe _{0.25} Ge	6.0652	228.4160	0.18	3.9917	3.0049
Ru ₂ Ti _{0.50} Fe _{0.50} Ge	6.0439	231.0797	0.11	3.9983	3.0086
Ru ₂ Ti _{0.25} Fe _{0.75} Ge	6.0217	233.0102	0.067	4.0100	3.0135
Ru ₂ FeGe	6.006 ^b	233.1119	0	4.0257	3.0722

^aRef. 26.

^bRef. 27.

calculations show that the minimal total energies of ferromagnetic ordered $\text{Ru}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ alloys with $x = 0.25, 0.5, 0.75$ and 1 are lower than that of paramagnetic exceptional for $x = 0$, which favor the paramagnetic state. For the concentration $x = 0$ (Ru_2TiGe) and $x = 1$ (Ru_2FeGe), they were confirmed to be the first paramagnetic²⁶ and the second ferromagnetic.^{15,27} The calculated lattice parameters for the full Heusler alloys $\text{Ru}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ using the GGA calculations are listed in Table 1. The structure of Ru_2TiGe doped with Fe contracts slightly in comparison with Ru_2TiGe crystal, which is natural because the ionic radius of Fe is smaller than that of the Ti atom, so a little reduction in lattice constants is observed on increasing the dopant concentration as shown in Fig. 2. The optimized

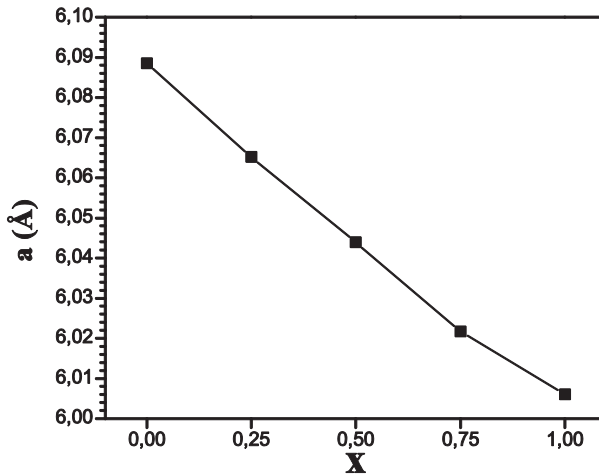


Fig. 2. The lattice parameters a versus the concentration in $\text{Ru}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$).

Table 2. Calculated GGA elastic constants (c_{ij} in GPa) for $\text{Ru}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1) in cubic phase.

	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Ru_2TiGe	398.4443	133.0839	69.4192
$\text{Ru}_2\text{Ti}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$	366.7534	141.5345	98.0974
$\text{Ru}_2\text{Ti}_{0.50}\text{Ge}_{0.50}$	322.8614	156.2914	117.9278
$\text{Ru}_2\text{Ti}_{0.25}\text{Ge}_{0.75}$	294.0332	160.865	123.3606
Ru_2FeGe	280.6262	164.5809	135.6256

Highlights

1. Our results show that the Ru_2TiGe is a paramagnetic semiconductor with an indirect band gap.
2. Fe incorporating in the Ru_2TiGe created a half metallic (HM) gap at Fermi level (E_F) in minority.
3. The HM gap decreases with increasing the concentrations from 0.25 to 0.75, while the magnetic moment undergoes an inverse behavior.

lattice parameters for $x = 0$ and 1 are in good agreement with previous prediction^{26,27} whereas for the other concentrations, they are reported for the first time. Concerned with the total magnetic moment, for all the ferromagnetic compounds, the spin magnetic moment is localized at the Fe site as shown in Table 1. For all ferromagnetic compounds, the Fe moment is almost unchanged, its value varies from $3.0049 \mu_B$ to $3.0722 \mu_B$ for $x = 0.25$ to $x = 1$, this small variation is due to the effect of the local environment (the degree of hybridization with the orbitals of the neighboring atoms).

In Table 2 we summarize elastic constants c_{ij} for our compounds; we notice that there are no experimental and theoretical data to compare our elastic constants. The results show that the elastic constant c_{44} , which can indicate on the hardness in materials, monotonically increase with the dopant concentration as shown in Fig. 3. The requirement of mechanical stability in a crystal leads to the following restrictions on the elastic constants, $c_{11} - c_{12} > 0$, $c_{11} > 0$, $c_{44} > 0$, $c_{11} + 2c_{12} > 0$. The elastic constants in Table 2 obey these stability conditions; including the fact that c_{12} must be smaller than c_{11} ; and indicate that the cubic L2₁ phase is mechanically stable for all the compounds.

According to the optimized lattice structure, we calculated the energy band structure (shown in Fig. 4) along with the high symmetry directions in the Brillouin zone for both Ru₂TiGe and Ru₂Ti_{1-x}Fe_xGe within the modified Becke Johnson exchange potential generalized gradient approximation (MBJ-GGA). According to Fig. 4(a), we can see that the Ru₂TiGe is a indirect bandgap (Γ -X) semiconductor with a value of 0.24 eV . Concerned Ru₂Ti_{1-x}Fe_xGe, the general features of the band structure of these alloys are similar for all the concentrations, so we choose the Ru₂Ti_{1x}Fe_xGe ($x = 0.25$) as a reference compound along the high symmetry

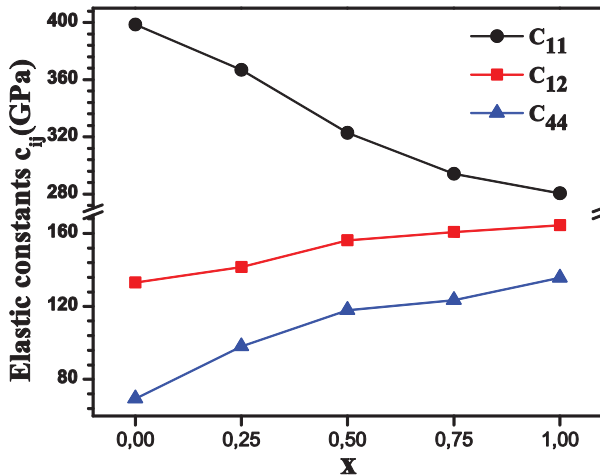


Fig. 3. The elastic constants c_{ij} versus the concentration in Ru₂Ti_{1-x}Fe_xGe ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$).

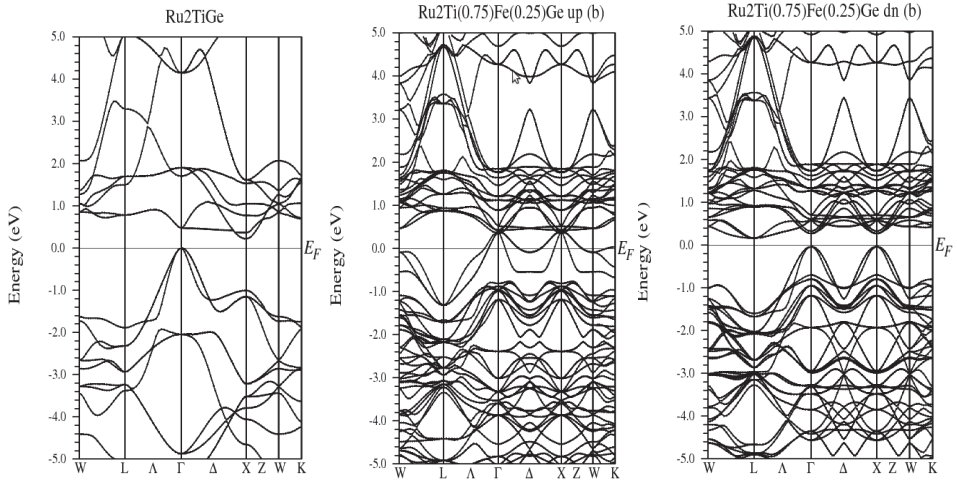


Fig. 4. Band structure of (a) Ru_2TiGe , (b) $\text{Ru}_2\text{Ti}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Ge}$ using the MBJ-GGA approach. The Fermi level is set to zero.

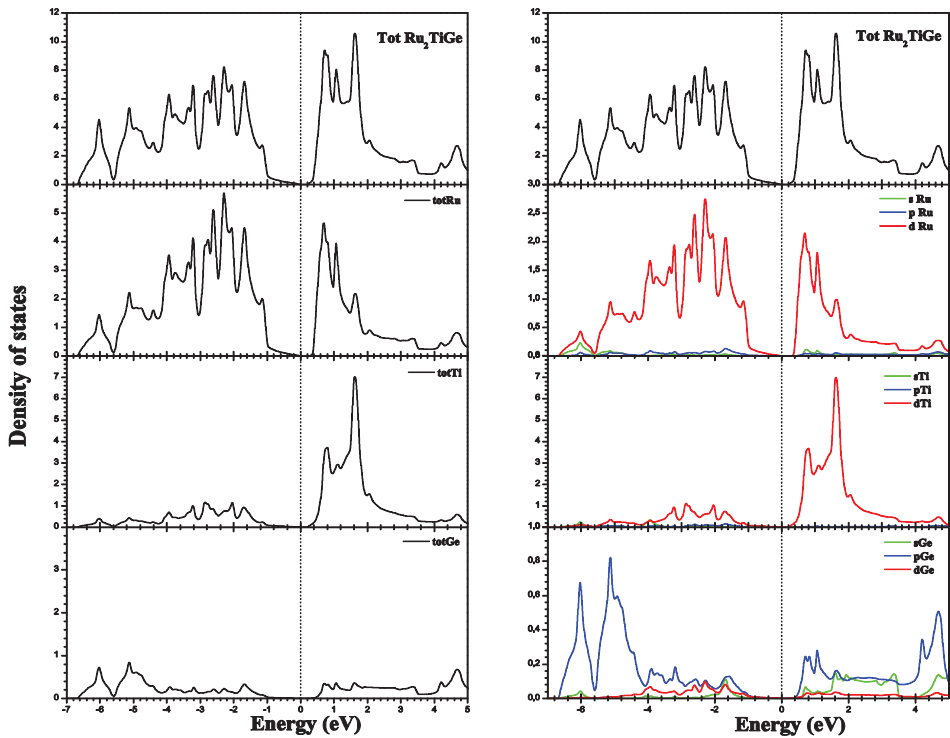


Fig. 5. Calculated total and partial densities of states of Ru_2TiGe compound using MBJ-GGA approach. The zero of energy is taken to be the Fermi level.

directions of the first Brillouin zone which is presented in Fig. 4(b). The band gap is also indirect along $(\Gamma-X)$ direction. The band structure of Ru₂Ti_{0.75}Fe_{0.25}Ge is more compact when appearing with a new energy band between the valence and the conduction bands (VB) and (CB) MAC, these band has a small valley around the Γ point.

In order to clearly understand where the new band corresponds to which orbit of which element, we calculated the total and partial density of states (DOS) for both Ru₂TiGe and Ru₂Ti_{1-x}Fe_xGe and the results are shown in Figs. 5 and 6 within the MBJ-GGA. For pure Ru₂TiGe, according to Fig. 5 the lowest energy region of valence band is determined by Ge-p and Ru-d states, the top of the valence band is occupied by Ru-d states. The conduction band is mainly characterized by strong interaction between Ti-d and Ru-d states. For the Ru₂Ti_{1-x}Fe_xGe alloys, generally, the TDOS for the three concentrations $x = 0.25, 0.5$ and 0.75 are similar

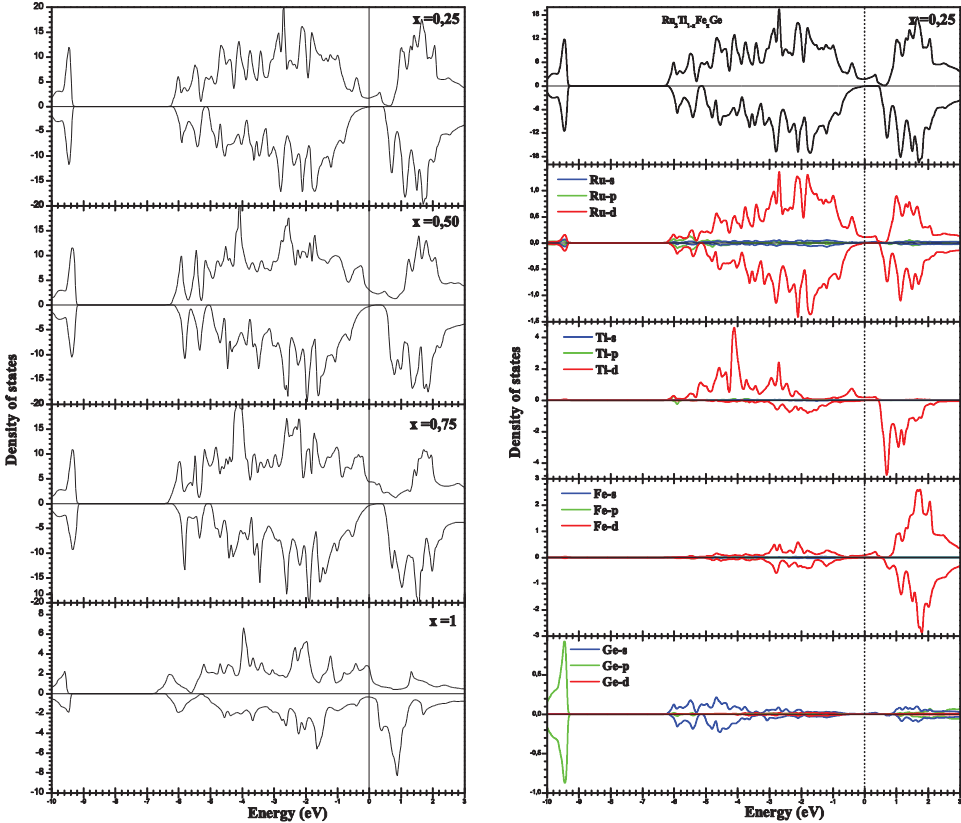


Fig. 6. (a) Calculated total DOS of Ru₂Ti_{1-x}Fe_xGe DMS compounds ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$). (b) Calculated partial DOS of Ru₂Ti_{0.75}Fe_{0.25}Ge using the MBJ-GGA approach/DOS for majority and minority spin channel (MAC/MIC) is shown by +ve/-ve value.

and exhibit the same magnitude of the main peaks in the minority DOS as shown in Fig. 6(a). The most important observation is the existence of the gap in MIC. The values of the HM gaps at different concentrations increase on decreasing the doping concentration (x) from 0.75 to 0.25. This behavior can be explained by the increasing extent of the Fe-d states on decreasing the doping concentration (x) from 0.75 to 0.25. The partial densities of state PDOS are also calculated at various dopant concentrations, since they are similar we can look at PDOS of $\text{Ru}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ ($x = 0.25$) as a representative of all in Fig. 6(b).

The partial density of state for $\text{Ru}_2\text{Ti}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Ge}$ in both MAC and MIC show that the narrow peak situated at -9.6 eV is contributed significantly by Ge-s state, the next lying bands extended from -6.18 eV to -0.4 eV mainly comes from d states of Ru, Ti and Fe atoms with a small admixture of Ge-p states. In the majority spin, the states found around the Fermi level arises due to d states of both Fe and Ti atoms, but in MIC, no such states are observed at E_F which confirms the semiconducting nature of this compound. The next empty peaks at bottom of CB are also dominated by d states of both Fe and Ti atoms following by slight contribution of Ru-d states. The Fe-d states play a crucial role to decide the ferromagnetism and HM gap induced in the resultant DMS compound at various dopant concentrations (x).

4. Conclusion

In this paper, we have performed first-principle study of full Heusler alloys $\text{Ru}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1) in cubic phase, predicting their mechanical, electronic and magnetic properties using the full-potential linearized augmented plane wave method. The incorporation of Fe atom in the paramagnetic Ru_2TiGe with different concentrations makes it a ferromagnetic alloy with a large HM gap at E_F in MIC for smallest dopant concentration ($x = 0.25$) studied. This property makes this compound suitable for practical spintronic devices and favors the need of growing it experimentally. The HM character in the studied compounds is reliable with the dopant atom (Fe) which is responsible for inducing the magnetism nature.

References

1. R. A. de Groot et al., *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983).
2. I. Galanakis et al., *Phys. Rev. B* **61**, 4093 (2000).
3. I. Galanakis, P. H. Dederichs and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* **66**, 134428 (2002).
4. S. Datta and B. Das, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 665 (1990).
5. K. A. Kilian and R. H. Victora, *J. Appl. Phys.* **87**, 7064 (2000).
6. C. T. Tanaka, J. Nowak and J. S. Moodera, *J. Appl. Phys.* **86**, 6239 (1999).
7. C. Hordequin, J. P. Nozières and J. Pierre, *J. Magn. Magn. Mater.* **183**, 225 (1998).
8. S. Ishida, *Advances in Condensed Matter and Materials Research* (Nova Science, New York, 2003), Vol. 4, p. 149–178.
9. K. Inomata et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L419 (2003).

10. T. Block *et al.*, *J. Solid State Chem.* **176**, 646 (2003).
11. Y. Sakuraba *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 052508 (2006).
12. S. Ishida *et al.*, *J. Phys. Soc. Jap.* **64**, 2152 (1995).
13. S. Ishida *et al.*, *Physica B* **210**, 140 (1995).
14. P. J. Webster, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 1221 (1971); K. R. A. Ziebeck and P. J. Webster, *ibid.* **35**, 1 (1974).
15. I. Galanakis, P. H. Dederichs and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* **66**, 174429 (2002).
16. Y. Miura, M. Shirai and K. Nagao, *J. Appl. Phys.* **95**, 7225 (2004).
17. Y. Miura, K. Nagao and M. Shirai, *Phys. Rev. B* **69**, 144413 (2004).
18. K. Matsuda, M. Hiroi and M. Kawakami, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 5889 (2005).
19. M. Hiroi, K. Matsuda and T. Rokkaku, *Phys. Rev. B* **76**, 132401 (2007).
20. Y. Kusakari *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 607 (2007).
21. J. C. Slater, *Adv. Quantum Chem.* **1**, 5564 (1964).
22. P. Blaha *et al.*, *Wien2k*, An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties, Vienna University of Technology, Vienna (2001).
23. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **86**, 4136 (1964).
24. J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
25. F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226401 (2009).
26. S. Mizusaki *et al.*, *J. Alloys. Comp* **553**, 389 (2013).
27. V. S. Patil *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (b)* **118**, 57 (1983).

Abstract:

Structural, electronic and magnetic properties of two classes of full heusler Ru_2TiZ ($Z= Si, Ge, Sn$ and Pb) and Ti_2YGe ($Y= V, Cr, Fe, Mn, Co$ and Ni) are investigated using full potential linearized augmented-plane wave plus local orbitals (FP-L/APW+lo) method based on the spin density functional theory, within the generalized gradient approximation (GGA) to find a new compounds for the spintronic applications are reported for the first time. We have found that the first class prefers the paramagnetic configuration when the second stabilized in the ferromagnetic one. The electronic and magnetic properties of the doped Heusler alloys $Ru_2Ti_{1-x}Y_xGe$ ($Y= Fe$ and Gd) for the concentrations $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ are also calculated for the first time. Our results show that the Fe incorporating in the Ru_2TiGe created a half metallic (HM) gap at Fermi level (E_F) in minority spin channel (MIC) and induced a magnetic moment on the paramagnetic Ru_2TiGe . Moreover, the HM gap decreases with increasing the concentrations from 0.25 to 0.75, while the magnetic moment undergo an inverse behavior, but the incorporation of the Gd induced a metallic character for all concentrations.

Résumé:

Les propriétés structurales, magnétiques, et électroniques de deux composés Heusler Ru_2TiZ ($Z = Si, Ge, Sn$ et Pb) et Ti_2YGe ($Y = V, Cr, Fe, Mn, Co$ et Ni) ont été calculés en utilisant la méthode la méthode des ondes planes augmentées linéarisées plus les orbitales locales (FP-L/APW + lo) basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité de spin, avec l'approximation du gradient généralisé (GGA)

Afin de trouver des nouveaux composés pour les applications spintronic nous avons calculé Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de deux classes des Heusler. Les résultats obtenu révèle que la première classe préfère la configuration paramagnétique tandis que la deuxième se stabilise dans la configuration ferromagnétique. Les propriétés électroniques et magnétiques des alliages Heusler dopé par des éléments de métaux de transition et des terres rare $Ru_2Ti_{1-x}Y_xGe$ ($Y= Fe$ and Gd) ($Y = Fe$ et Gd) pour les concentrations de $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$ sont également calculés pour la première fois. Nos résultats montrent que l'incorporation du Fe dans le Ru_2TiGe créé un gap (HM) au niveau de Fermi (E_F) dans le canal des spins minoritaires (MIC) en induisant un moment magnétique sur le composé Ru_2TiGe . En outre, le gap HM diminue avec l'augmentation des concentrations de 0,25 à 0,75, tandis que le moment

magnétique subit un comportement inverse. L'incorporation de l'élément Gd induit un caractère métallique pour toutes les concentrations.

ملخص:

قمنا بحساب الخواص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية لمركبات هوسلر Ru_2TiZ ($Z = Si, Ge, Sn \& Pb$) باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا زيادة المدارات المحلية (FP-L/APW + l_0) وذلك بالاعتماد على نظرية الكثافة الوظيفية و باستخدام تقريب التدرج المعمم GGA و ذلك بهدف إيجاد مركبات جديدة صالحة لتكنولوجيا إلكترونية التي تعتمد على العزم المغناطيسي الإلكتروني. وجدنا أن الفئة الأولى تفضل الحالة اللبارا مغناطيسية في حين أ، الفئة الثانية تفضل الحالة الفيرومغناطيسية. تم أيضا حساب الخواص الإلكترونية و المغناطيسية للخلائط $Ru_2Ti_{1-x}Y_xGe$ بعد إدماج ذرات الحديد و الغادولينيوم مكان العنصر Ti و ذلك بنسب متفاوتة $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$. النتائج المتحصل عليها أسفرت على أن دمج ذرة الحديد أدى إلى وجود فجوة عازلة للتدور المغناطيسي الأسفل على مستوى فيرمي منشئة نصف معدن. كما دلت النتائج على أن قيمة هذه الفجوة تتناقص مع زياد نسبة ذرات الحديد المدمجة على عكس العزم المغناطيسي الذي يتزايد. بينما دمج ذرة الغادولينيوم يتحول الخليط إلى معدن ناقل.