

N° d'ordre :

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de L'enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique

جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب

Universite Ain Témouchent-Belhadj Bouchaib



Faculté :Sciences et de la Technologie
Departement : Science de la matière

THESE

Présentée pour l'obtention du **diplôme de DOCTORAT**

Domaine : Science de la matière

Filière : Physique

Spécialité : Physique de la matière condensée.

Par : Meryem Hamli

Intitulé

Caractérisation théorique des performances demi-métalliques et électroniques liées à la spintronique d'un composé de type Heusler

Soutenue publiquement, le / / , devant le jury composé de :

Nom & Prénom(s)	Grade	Qualité	Etablissement de rattachement
Mr. Abedesslam Boucif	Pr	Président	U.B.B - Ain Temouchent
Mr. BENSALD Djillali	Pr	Rapporteur	U.B.B - Ain Temouchent
Mr. BENCHERIF Kaddour	MCA	Co-rapporteur	U.B.B - Ain Temouchent
Mr DEMMOUCHE Kamel	MCA	Examineur	U.B.B - Ain Temouchent
Mr.Hebri Salem	MCA	Examineur	École Normale Supérieure d'Oran
Mr. Arbouche Omar	Pr	Examineur	Université Dr Molay Tahar Saida
Nebatti Ech- Chergui Abdelkader	MCA	Invité	U.B.B - Ain Temouchent

Année Universitaire : 2022/2023

Dédicace

Louange à Allah le tout-puissant, qui m'a donné la volonté et la force.

Je dédie ce travail A ma mère Behadada Rachida et Zemani Halima, à mon père Hamli Abdelmoumene et Abbes Miloud, A mon marie Abbes Walid, A mon frère Ouassini et a mes sœurs Khadidja et Fatima, A toute ma famille Hamli et ma deuxième famille Abbes, A tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Mes remerciements, avant tout, à DIEU le tout puissant qui m'a donné la volonté, la santé et la patience durant ces longues années d'étude afin que je puisse réaliser mon objectif.

*Je tiens à remercier tout d'abord à **Mr Bensaid Djillali**, Professeur à l'université d'Ain temouchent, qui m'a encadré, tout au long de cette thèse. Je lui apporte aussi toute ma reconnaissance pour son attention, par son enseignement, ses conseils et son écoute qui ont été nécessaires pour la bonne réussite de ce travail. J'ai pris un grand plaisir à travailler avec lui.*

*Je voudrais également remercier le **Mr. Abedesslam Boucif** de m'avoir fait honneur d'être le président de mon jury.*

*Je voudrais également remercier le **Mr. Bencherif Kaddour**, qui a toujours su motiver et co-diriger mon travail.*

*J'adresse aussi mes chaleureux remerciements à Monsieur **Mr.Demmouche Kamel**, **Mr. Hebri Salem**, **Mr.Nebatti Ech- Chergui Abdelkader** et **Mr. Arbouche Omar**, pour avoir accepté d'être des examinateurs de ma thèse, qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect*

Table des matières

<i>Introduction générale</i> :	1
--------------------------------------	---

Chapitre I : Les alliages heuslers

I. Les alliages Heuslers	6
I.1 DÉCOUVERT :	6
I.2 CLASSIFICATION DES ALLIAGES D'HEUSLERS	8
I.2.1 Alliages Heuslers	8
I.2.2 Alliages demi-Heuslers :	9
I.2.3 Les alliages d'heuslers quaternaires :	11
I.3 LES ALLIAGES HEUSLERS À BASSE DE MN :	13
I.3.1 Le magnétisme dans les heuslers cubique riche de Mn :	15
I.3.2 Le magnétisme dans les heuslers tétragonal riche de Mn :	16
I.4 LES APPLICATIONS TECHNOLOGIQUES DES MATÉRIAUX HEUSLERS :	16

Chapitre II : La théorie de la fonctionnelle de densité

II. La théorie de la fonctionnelle de densité	25
II.1 LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE DENSITÉ	25
II.1.1 Introduction	25
II.1.2 Équation de Schrödinger	25
II.1.3 Approximations fondamentales	26
II.1.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer	26
II.1.3.2 Approximation de Hartree	27
II.1.3.3 Approximation de Hartree-Fock	28
II.1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	29
II.1.4.1 Théorème de Hohenberg et Kohn	29
II.1.5 Les équations de Kohn-Sham	29
II.1.6 La fonctionnelle d'échange et de corrélation	30
II.1.6.1 L'approximation de la densité locale (LDA)	31
II.1.6.2 L'approximation de la densité locale de spin (LSDA)	32

II.1.6.3 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	32
II.1.7 L'approximation DFT+U.....	32
II.1.8 La résolution des équations de Kohn et Sham	33
II.2 LA MÉTHODES DES ONDES PLANES AUGMENTÉES ET LINÉARISÉES (FP-LAPW).....	35
II.2.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	36
II.2.2 La Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)	37
II.2.3 La méthode LAPW+LO	39
II.2.4 La méthode FP-LAPW.....	39
II.2.5 Le code WIEN2k.....	40
II.2.5.1 L'initialisation	40
II.2.5.2 Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant).....	41
II.2.5.3 La détermination des propriétés :	41

Chapitre III : Les résultats obtenus

III. Les résultats obtenus :	47
III.1 INTRODUCTION :	47
III.2 DÉTAIL DE CALCUL :	47
III.3 PROPRIÉTÉS STRUCTURALES :	48
III.3.1 La structure cristalline :	49
III.3.1.1 Mn₂PtCo	50
III.3.1.1.1 Mn₂PtCo	50
III.3.1.2 Mn₂PtV	51
III.3.2 La stabilité thermodynamique :	52
III.3.2.1 L'énergie de formation et l'énergie de cohésion.....	52
III.3.2.2 L'énergie au convexe de hull :	53
III.3.3 La stabilité des composés Mn₂PtCo et Mn₂PtV	55
III.3.3.1 Mn₂PtCo	55
III.3.3.1.1 Structure type- Cu₂MnAl (Fm3m) :	56
III.3.3.1.2 Structure type- AgLi₂Sb (F43m)	57
III.3.3.1.3 Structure tétragonal (I4m2)	59
III.3.3.1.4 Détermination des paramètres structuraux des composés	60
III.3.3.2 Mn₂PtV	62
III.3.3.2.1 Structure type- Cu₂MnAl (Fm3m) :	62
III.3.3.2.2 Structure type- AgLi₂Sb (F43m) :	63

III.3.3.2.3 Structure tétragonal (I4m2) :	65
III.3.3.2.4 Détermination des paramètres structuraux des composés	66
III.4 PROPRIÉTÉ ÉLECTRONIQUE :	68
III.4.1 La structure de bande :	68
III.4.2 La densité d'états (DOS) :	70
III.5 PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES	74
III.5.1 Le moment magnétique de l'alliage Mn_2PtCo	74
III.5.2 Le moment magnétique de l'alliage Mn_2PtV	74
III.5.3 Températures de Curie T_C	77
III.5.4 Le Couplage d'échange	77

Introduction générale :

Les alliages Heusler sont des composés ternaires de type ferromagnétique nommés d'après Friedrich Heusler en 1903 [1] qui a signalé que l'alliage Cu_2MnAl se comporte comme un ferromagnétique, bien qu'aucun de ses éléments constitutifs ne soient comme matériaux magnétiques [2]. En 1983 Groot et al [3] ont prédits la demi-métallicité des alliages NiMnSb . Par conséquent, cette famille d'alliages est connue comme des composés qui ont une température de Curie élevée ($> 900 \text{ K}$) simultanément, une forte polarisation de spin au niveau de Fermi ($> 90 \%$), un grand moment magnétique ($> 4\mu_B$ par unité de formule), et un faible coefficient d'amortissement Gillbert ($< 1 \times 10^{-3}$).

Les alliages Heusler sont l'un des candidats les plus attractifs pour les matériaux ferromagnétiques à propriétés demi-métalliques (DM). Ils sont divisés en deux catégories. La première c'est l'alliage Full-Heusler de composition chimique X_2YZ qui contient quatre atomes formant la base de la cellule unitaire cubique à faces centrées d'origine : deux atomes X, un atome Y, et un atome Z [4]. La deuxième catégorie est celle des alliages demi-Heusler, la forme chimique de cette série d'alliages est XYZ qui a une structure cristalline C1b. Dans les alliages demi-Heusler 50% des positions tétraédriques sont inoccupées, et dans la structure de Heusler, X est un métal de transition, Z un élément non magnétique des groupes III, IV et V du tableau périodique, et Y un métal de transition magnétique tel que le manganèse.

Une classe prometteuse de ces matériaux c'est les alliages Heusler ferrimagnétiques à base de Mn qui attirent une attention particulière dans les études théoriques. Cette classe est de type Mn_2YZ , où $\text{Y} = \text{Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn}$, et Z qui représente les éléments du groupe III, IV ou V du tableau périodique [5]. Ces derniers ont un intérêt très important en spintronique, ou l'électronique de spin. C'est un nouveau domaine de la science et de la technologie qui se base sur l'exploitation simultanée de la charge, et du spin des électrons dans le but de stocker les informations.

La magnétorésistance géante est la première application de la spintronique à température ambiante découverte par Albert Fert [6] et P.Grunberg [7], pour cette découverte ils ont usé le prix Nobel en 2007. Puis, Le domaine de la spintronique a connu une expansion continue, comprenant plusieurs autres effets, tels que la magnétorésistance à effet tunnel (TMR), et le couple de transfert de spin qui ont été découverts et utilisés dans des instruments et appareils commerciaux. De nos jours, la spintronique doit relever une série de défis. La compréhension

graduelle des mécanismes impliqués dans MTJ ont permis de déterminer les paramètres affectant la qualité des dispositifs qui sont devenus la base de nouveaux composants de la spintronique, en particulier les futurs disques durs à mémoire magnétique à accès aléatoire MRAM (Magnetic Random Access Memory). Dans ce type de dispositif, la probabilité qu'un électron traverse la barrière isolante dépend de son spin, et de la direction d'aimantation de la couche magnétique.

les composés Heuslers à base de Mn ont attirés une attention considérable pour la mise en œuvre en tant que couche magnétique libre dans les dispositifs de couple de transfert de spin, tel que la mémoire d'accès aléatoire à couple de transfert de spin (STT-MRAM)[8]. Un courant polarisé en spin circule à travers la couche magnétique dure, et son magnétisation est commutée par transfert de moment angulaire [9].

La mémoire magnétique à accès aléatoire à couple de transfert de spin (STT-MRAM), est une mémoire à semi-conducteur magnétique, et l'un des candidats les plus prometteurs pour la commercialisation des produits de nouvelle génération. Le composant principal de STT-MRAM est la jonction tunnel magnétique (MTJ), qui est un élément magnétique de dimensions inférieures à 100 nm, constitué de deux couches magnétiques séparées par une fine couche isolante.

Dans ce travail, nous présentons l'étude des propriétés structurales, électronique et magnétiques de la structure des composés Heusler de type Mn_2PtZ ($Z = Co, V$), en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2K. Ont étudiées dans ce travail différentes structures cristallines pour trois configurations magnétiques (NM: Non-Magnétique, FM: Ferromagnétique et FIM: Ferrimagnétique).

Ce manuscrit se compose de trois chapitres: le chapitre I présente des généralités sur les alliages Heuslers, et leurs applications. Le chapitre II donne des idées générales sur l'ensemble des outils numériques, notamment la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la méthode FP-LAPW, ainsi que le code WIEN2k utilisé dans notre travail.

Le troisième chapitre résume nos résultats et leurs interprétations, à savoir, les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés Mn_2PtZ ($Z = V, Co$). Nous terminerons ce chapitre par une conclusion générale.

Référence :

- [1] HEUSLER, Fr, STARCK, W., et HAUPT, E. Magnetisch-chemische studien. Verh. Dtsch. Phys. Ges, 1903, vol. 5, p. 219-232.
- [2] WEBSTER, Peter J. Heusler alloys. Contemporary Physics, 1969, vol. 10, no 6, p. 559-577.
- [3] DE GROOT, R. A., MUELLER, F. M., VAN ENGEN, PG v, et al. New class of materials: half-metallic ferromagnets. Physical review letters, 1983, vol. 50, no 25, p. 2024.
- [4] BROWN, P. J., NEUMANN, Klaus-Ulrich, WEBSTER, P. J., et al. The magnetization distributions in some Heusler alloys proposed as half-metallic ferromagnets. Journal of Physics: Condensed Matter, 2000, vol. 12, no 8, p. 1827.
- [5] FUJII, Shinpei, OKADA, Mitsuo, ISHIDA, Shoji, et al. High spin polarizaion of ferrimagnetic Heusler-type alloys in Mn–Cr–Z system (Z= IIIb, IVb, Vb elements). Journal of the Physical Society of Japan, 2008, vol. 77, no 7, p. 074702.
- [6] BAIBICH, Mario Norberto, BROTO, Jean Marc, FERT, Albert, et al. Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices. Physical review letters, 1988, vol. 61, no 21, p. 2472.
- [7] GRÜNBERG, PETER, SCHREIBER, R., PANG, Y., et al. Layered magnetic structures: evidence for antiferromagnetic coupling of Fe layers across Cr interlayers. Physical review letters, 1986, vol. 57, no 19, p. 2442.
- [8] WINTERLIK, Jürgen, CHADOV, Stanislav, GUPTA, Arunava, et al. Design scheme of new tetragonal Heusler compounds for spin-transfer torque applications and its experimental realization. Advanced Materials, 2012, vol. 24, no 47, p. 6283-6287.
- [9] SLONCZEWSKI, John C. Current-driven excitation of magnetic multilayers. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1996, vol. 159, no 1-2, p. L1-L7.

Chapitre I : les alliages Heuslers

I. Les alliages Heuslers

I.1 Découvert :

L'histoire des composés de Heusler remonte à 1903, l'année des contributions fondatrices de Friedrich Heusler [1, 2] dans les *Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft*, dans lesquelles il annonce la découverte d'un matériau ferromagnétique à température ambiante qui est étonnamment formé à partir des éléments Cu, Mn et Al, qui ne présentent aucun magnétisme à température ambiante. Plus tard, le ferromagnétisme a été trouvé dans d'autres composés formés à partir de Cu et Mn, mais avec plusieurs autres éléments $Z = \text{Sb, Bi, Sn}$. Aujourd'hui, cela ne semble peut-être pas si surprenant, notamment en raison des concepts d'antiferromagnétisme et de ferrimagnétisme introduits par Louis Neel dans les années 1930-1940 [3, 4]. Cependant, ces phénomènes étaient inconnus en 1903, ce qui fit de la découverte de Heusler une découverte majeure. La structure du composé préparé par Heusler était également inconnue en 1903, bien que Heusler se soit rendu compte qu'un composé chimique devait s'être formé. Il a ainsi anticipé ce qui est aujourd'hui largement compris et accepté : les composés de Heusler forment une classe particulière de matériaux qui se situent à la frontière entre les composés et les alliages et qui combinent les caractéristiques des deux, à savoir la stabilité chimique d'un réseau covalent à partir duquel le composé de Heusler est construits, tandis que des sites uniques dans le réseau peuvent être remplacés par différentes espèces et se comporter ainsi comme des alliages à site unique[5]

la Base de données des alliages Heusler de l'Université d'Alabama[6] contient les informations sur la structure et les propriétés électroniques et magnétiques de 576 alliages full Heusler , 449 half heusler et 128 heusler de type inverses.

Cette classe de matériaux comprend une vaste collection de plus de 10000 [7] composés nommée par composés ou alliages Heusler et ils sont divisés en demi-alliages Heusler avec la formule chimique de XYZ (où X et Y sont des éléments de transition, Z est l'élément du groupe principal) ainsi qu'en alliages Heusler complets avec la formule chimique de X_2YZ

Ils se divisent en deux classes, une première classe de type XYZ (connus sous le nom demi-Heusler 'Half-Heusler'), avec une stœchiométrie 1 :1 :1 et une autre classe de type X_2YZ (connus sous le nom 'full-Heusler') avec une stœchiométrie 2 :1 :1, où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément de groupe principal. les combinaisons des alliages Heusler sont présentées dans le tableau 1.

H																	He		
Li	Be	Composés Heusler X_2YZ												B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Sc	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra																		
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

Figure I.1 : Tableau périodique montrant les éléments typiques X (couleur bleue), Y (couleur rose) et Z (couleur verte) dans les composés Heusler. Les données sont tirées des Réfs. [8, 9, 10].

Les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent être prédites en comptant simplement le nombre d'électrons de valence [10]. Comme les composés Heusler non magnétique avec environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs. Il existe une autre sous-catégorie importante de semi-conducteurs contenant plus de 400 combinaisons possibles estimé comme de nouveaux matériaux pour les technologies énergétiques [11]. Leurs largeurs de bande variées de 1.5 à 3 eV par la différence d'électronégativité et la constante de réseau des constituants.

Le calcul des structures de bandes électroniques a prédit un nouveau composé Heusler appelé isolant topologique multifonctionnelle. C'est un nouvel état de matière dans lequel les états de bord et de surface polarisé par spin sont topologiquement protégés contre la diffusion d'impureté [12].

Une grande classe de composés magnétiques de type X_2YZ montre tous les types de comportement magnétique et des propriétés magnétiques multifonctionnelles. Tels que les propriétés magnéto-optiques [13], magnéto-caloriques [14], et magnéto-structurelles [15]. Dans cette classe de composés magnétiques, les directions de spin au niveau de fermi sont différentes, ils se comportent comme des métaux pour une direction de spins et comme des

isolants ou semi-conducteurs pour l'autre direction avec une polarisation de spin à 100% au niveau de fermi. Ce qui les rend d'un intérêt en raison de leur température élevée de curie. Ils sont utilisées dans les applications technologiques du spintronique on cite les jonctions tunnel magnétique (TMR)[16].

I.2 Classification des alliages d'Heuslers

I.2.1 Alliages Heuslers

Les composés de Heusler forment une classe spéciale de matériaux, situés à la frontière entre les composés et les alliages, et qui combinent les caractéristiques des deux, à savoir la stabilité chimique d'un réseau covalent à partir duquel le composé de Heusler est construit, tandis que des sites uniques au sein du réseau peuvent être substitués par différentes espèces et se comporter ainsi comme des alliages à site unique.

en 1934, Otto Heusler, le fils de Heusler (17), et Bradley (18), ont déterminé la structure cristalline de Cu_2MnAl . Otto Heusler a noté la possibilité d'un autre type d'ordre cristallin qui est aujourd'hui appelé un composé de Heusler inverse/inversé avec le groupe spatial T_2^d (19) dans la notation de Schoenies ou 216 dans la classification actuelle des groupes spatiaux. La structure de Heusler peut être décrite comme des réseaux cubiques et de rocksalt entrelacés, ou comme quatre sous-réseaux fcc interpénétrés, dont deux sont formés du même élément.

Les alliages Heusler ou Full-Heusler sont généralement considérés comme des alliages intermétalliques, bien qu'ils soient plus appropriés pour être décrits comme des composés intermétalliques en raison de leurs caractéristiques d'ordre atomique, et défini par la formule générale X_2YZ , où X et Y qui sont souvent des métaux de transition et que Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique dans des cas exceptionnels, l'élément Y peut être remplacé soit par un élément des terres rares, ou bien un métal alcalino-terreux.

Les alliages Heusler cristallisent dans la structure cubique à face centrée dans le groupe d'espace cubique Fm-3m (groupe d'espace N°225) avec le prototype $\text{Cu}_2\text{MnAl}(\text{L}2_1)$ [20, 21]. Les atomes X occupent la position 8c (1/4,1/4,1/4), et les atomes Y et Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2,1/2,1/2) respectivement. Illustrée dans la figure 2.

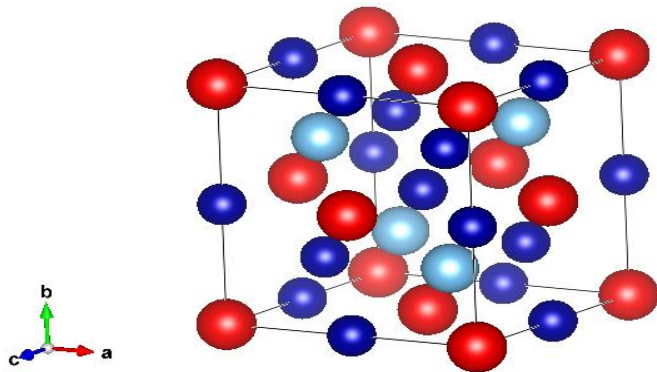


Figure I.2 : Structure cristalline d'un alliage Heusler X_2YZ Le site bleu est occupé par $Z= \bullet$, le site rouge par $Y= \bullet$ et le site bleu par $X= \bullet$.

Cette structure se compose de quatre sous réseaux cfc interpénétrés, deux sont occupés par l'atome X, une structure de type rock salt est formée par les éléments moins électropositifs (Atome Y), et les éléments les plus électropositifs (Atome Z). En raison de leurs caractères ioniques et de leur interaction, ces éléments occupent les sites octaédriques, tandis que les sites tétraédriques sont occupés par l'atome X.

I.2.2 Alliages demi-Heuslers :

Ce type d'alliages est défini par la formule XYZ. Il peut être compris comme des composés constitués de deux parties de caractère différent, une partie covalente et une autre partie ionique. Telle que, les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, pendant que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique [22].

Le nomenclature dans la littérature varie par leur degré de l'électronégativité ou d'une façon aléatoire. Au début de la formule il faut placer l'élément le plus électropositif. Il peut s'agir d'un élément du groupe principal, d'un métal de transition ou d'un élément de terre rare. L'élément le plus électronégatif se trouve à la fin, est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, comme, LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn[23, 24].

Les alliages demi-Heusler XYZ cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe spatial numéro 216, $F-43m$, C_{1v}) et qui est dérivée d'une structure tétraédrique de type ZnS par remplissage des sites octaédriques du réseau (figure 3).

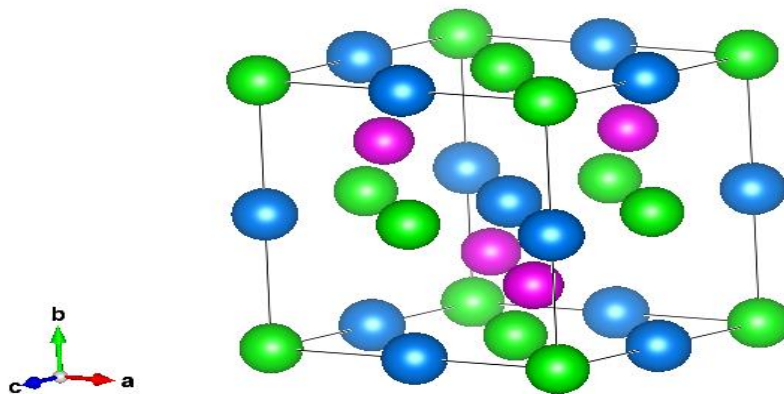


Figure I.3 : Structure cristalline d'un alliage demi-Heusler XYZ Le site bleu est occupé par X = •, le site vert par Y= • et le site vert par Z= •

Ce type de structure peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseau, cubique à faces centrées (cfc), et chaque sous-réseau est occupé par les atomes X, Y et Z. Les positions wyckoff sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2,1/2,1/2), et 4c (1/4,1/4,1/4). (Voir la figure 3) Cette structure admet trois arrangements atomiques non équivalents possibles (appelés type I, II et III [25] ou phase α , β et γ [26]) qui sont résumés dans le Tableau 01.

Tableau I.1: Les différentes possibilités d'occupations des sites non équivalents dans la structure demi-Heusler de type C_{1b} .

	4a	4b	4c
Type I (α)	X	Y	Z
Type II (β)	Y	Z	X
Type III (γ)	Z	X	Y

Dans les alliages Heusler, la demi-métallicité est connue pour être fragile vis-à-vis du désordre atomique. Pour la structure L21, lorsque le Y et les atomes Z remplacent leurs sites (désordre Y-Z) et finissent par occuper leurs sites de manière absolument aléatoire, l'alliage se transforme en structure B2 [voir Figure 4(c)].

De même, le désordre X-Y se produit pour conduire à la structure D03 comme le montre la figure 4(d). Le mélange de désordre X-Y et X-Z forme la structure B32a [voir la figure 4(e)]. De plus, le désordre X-Y et X-Z forme finalement la structure A2 comme le montre la figure 4(f)

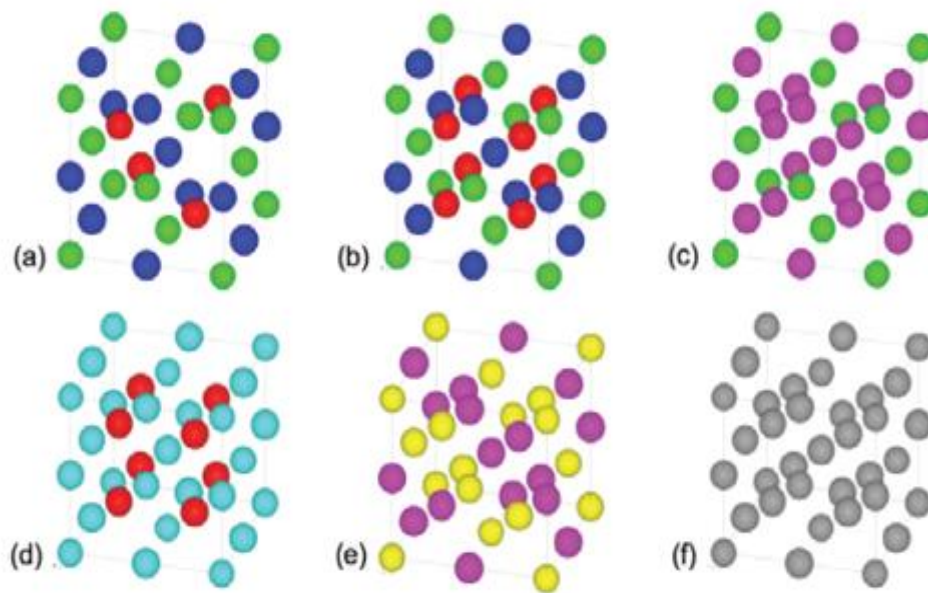


Figure I.4 : Différents types de structure des alliages Full-Heusler.

I.2.3 Les alliages d'heuslers quaternaires :

Une autre famille de Heusler connue sous le nom des composés d'heusler quaternaires. De type LiMgPdSn [27] avec une composition 01 :01 :01 :01 et de groupe spatial F-43m, N° 216 est défini par la formule chimique $X X' Y Z$. La valence de X' est inférieure à celle de X , et la valence de l'élément Y est inférieure aux valences de X et X' . La séquence des atomes le long de la diagonale du cube à face centré (CFC) est $X - Y - X' - Z$ qui est énergétiquement la plus stable [28].

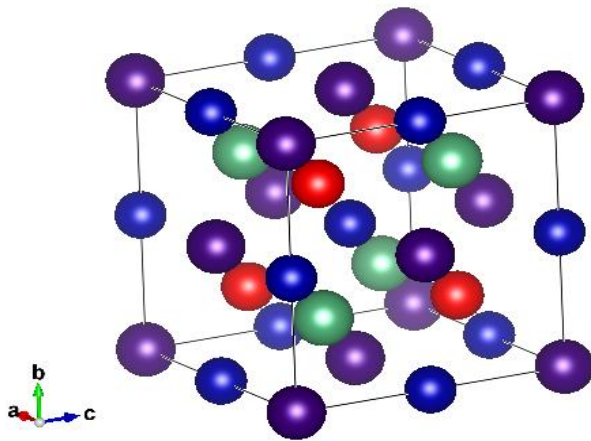


Figure I.5 : structure cristalline d'alliage heusler quaternaire Le site bleu est occupé par $X = \bullet$, le site rouge par $X' = \bullet$, le site vert par $Y = \bullet$ et le site purple par $Z = \bullet$

En raison des structures cristallines compliquées des alliages Heusler comme décrit ci-dessus, ils nécessitent une température très élevée (généralement > 1000 K sous forme massive et plus 650 K sous forme de couches minces) pour leur ordre cristallin, comme le montre la figure 6. Ce fait empêche l'utilisation de films d'alliage Heusler à utiliser dans des dispositifs spintroniques.

Récemment, la cristallisation couche par couche a été rapportée le long du plan de l'alliage Heusler (110) pour réduire l'énergie de cristallisation, résultant en la température de recuit, de plus de 50% [29]. Un processus de cristallisation similaire a été démontré à une température plus élevée pour cristalliser uniformément les films d'alliage Heusler [30]. Une réduction supplémentaire a été obtenue en utilisant une couche de germe W (110), permettant plus de 80% de commande B2 par recuit à 355 K pendant 2 min [31].

Une telle cristallisation couche par couche peut ouvrir la voie à la implémentation d'un film d'alliage Heusler en spintronique dispositifs.

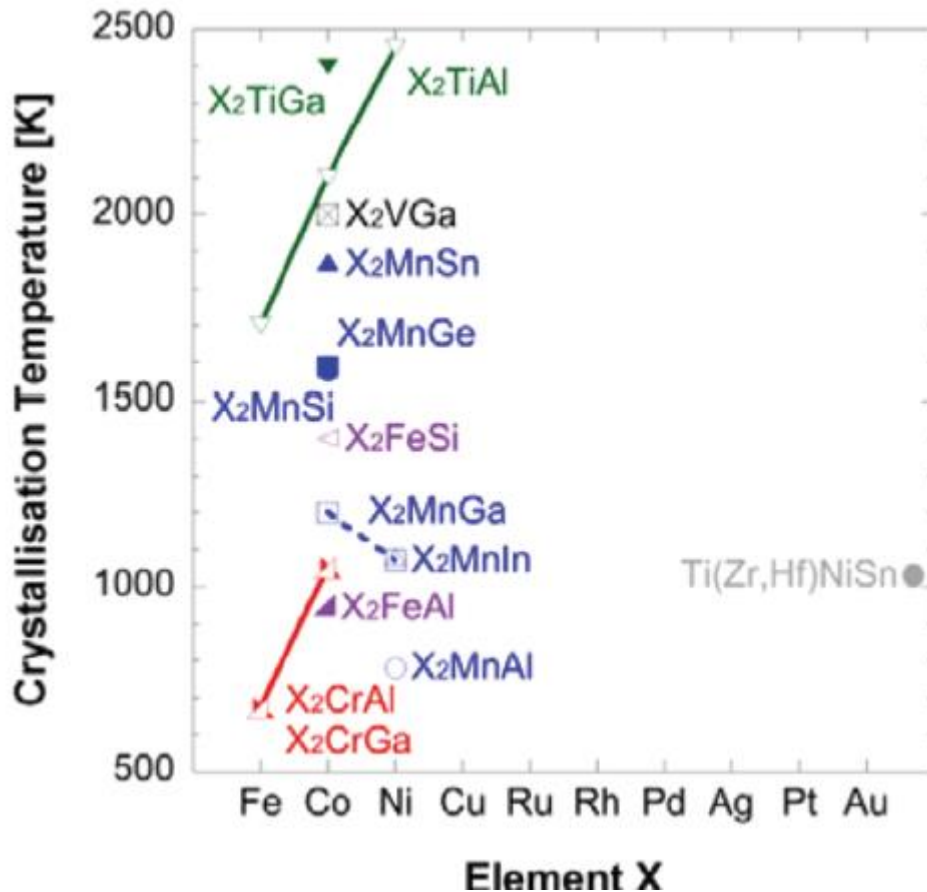


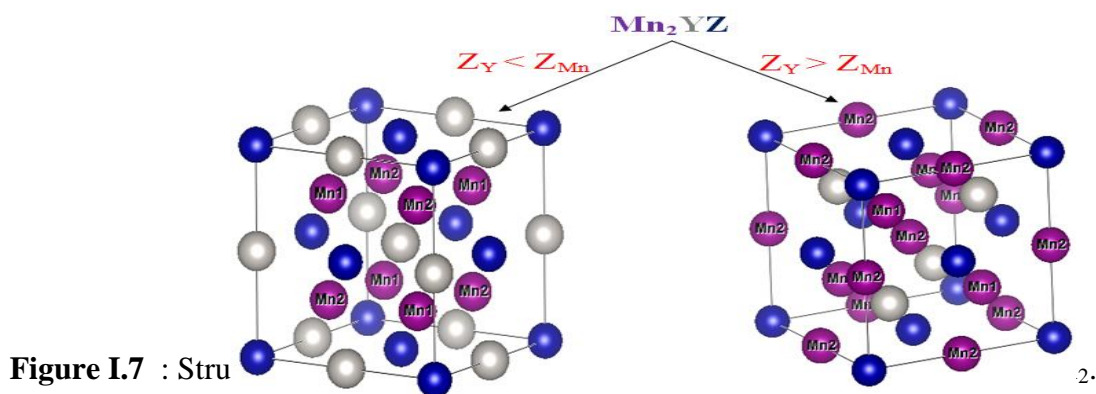
Figure I.6 : Température d'ordre cristallin des alliages massifs entièrement Heusler par rapport à l'élément X. Les données expérimentales sont tirées des réf. [32, 33, 34].

I.3 Les alliages Heuslers à basse de Mn :

En raison de la diversité des applications spintroniques, les composés Heuslers à base de Mn ont attirés une attention considérable pour la mise en œuvre en tant que couche magnétique libre dans les dispositifs de couple de transfert de spin tels que la mémoire d'accès aléatoire à couple de transfert de spin (STT-MRAM)[35]. Un courant polarisé en spin circule à travers la couche magnétique dure et son magnétisation est commutée par transfert de moment angulaire [36]. Mn₃Ga tétragonal est la première étude parmi les alliages heusler Mn₂YZ avec 24 électron de valence a été étudié en détail expérimentalement et théoriquement [37, 38]. Sur la base de sa prédiction en tant qu'une ferromagnétique cubique compensée, de nombreux chercheurs ont investi dans ce domaine pour améliorer la mise en œuvre de ce composé. Cela est dû à ses propriétés importantes, qui sont un faible moment magnétique expérimental, une anisotropie cristalline magnétique perpendiculaire (PMA) élevée en raison de sa structure

quadrangulaire et une température de Curie élevée supérieure à 700 K [39], ce qui assure la stabilité thermique des informations stockées. Il en résulte que le matériau ferrimagnétique demi-métallique est entièrement compensé par la structure Heusler $L2_1$, dans laquelle d'après la règle de Kübler Mn^{3+} occupe une position octaédrique [40]. Les deux moments magnétiques de l'atome de manganèse à la position tétraédrique décalent le moment magnétique de Mn^{3+} , de sorte que l'aimantation est nulle.

Aujourd'hui les alliages Heusler sont divisés en deux types de structure, le type dit régulier et inverse, se prenant au composé original de Heusler Cu_2MnAl comme système de référence [1]. Le type régulier cristallise dans le groupe d'espace cubique $Fm\bar{3}m$ N° 225 noté souvent ($L2_1$), avec trois positions de Wyckoff 8c ($1/4, 1/4, 1/4$) occupent par deux atomes de Mn (les atomes X), 4a (0, 0, 0) et 4b ($1/2, 1/2, 1/2$) est occupent par les atomes Y et Z respectivement. Le type inverses est observée si le nombre atomique de Y, Z(Y) est supérieur à celui de Mn, Z(Mn), à partir de la même période ($Z(Y) > Z(Mn)$). Il peut également apparaître dans les composés de métaux de transition à différentes périodes [41]. Cette structure cristallise dans le groupe d'espace cubique $F\bar{4}3m$ N° 216. Constatons que l'élément X est plus électropositif que l'élément Y. les atomes X et Z forment une structure de rock-salt pour réaliser la coordination octaédrique de X. toutefois, Les atomes X restants et les atomes Y occupent des sites tétraédriques symétriques d'ordre 4. La structure est décrite par quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, mais les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple, ils sont situés sur les positions Wyckoff 4b ($1/2, 1/2, 1/2$) et 4d ($3/4, 3/4, 3/4$) tandis que les atomes Y et Z sont situés à 4c ($1/4, 1/4, 1/4$) et 4a (0, 0, 0), respectivement. Présenté dans la figure.



I.3.1 Le magnétisme dans les heuslers cubique riche de Mn :

Les moments magnétiques des composés à base de Mn, indépendamment du type de structure, sont continus à travers le point de compensation et suivent la règle SP (à l'exception des composés avec NV 27 [Wallmann 42]). L'aimantation totale M est composée de contributions de caractères différents (localisées ou itinérantes) pour les différents types de structure. Les composés de Heusler de type L21 sont des ferrimagnétiques itinérants avec de petits moments magnétiques sur les atomes de Mn qui sont couplés ferromagnétiquement. Les atomes Y sur les sites 4b sont d'importance mineure dans la somme des divers contributions au moment total. Ils sont couplés antiparallèlement aux moments Mn sur les sites 8c. Le magnétisme dans les composés Heusler de type Xa (inverse) est composé d'un grand moment indépendant du système localisé [43, 44] sur Mn (4b) d'environ $3 \mu\text{B}$. Le moment magnétique de Mn (4d) augmente en valeur absolue, tandis que les atomes Y, à l'exception de Co, contribuent de petits moments dans les deux types de structure. Même pour les composés qui ne suivent pas la règle SP comme (Mn_2NiGa , Mn_2CuGa , Mn_2RuGa , Mn_2RhGa , Mn_2PdGa), les moments locaux sont toujours valables. Ce qui concerne le moment localisé totale est constant, Mn est donc le seul élément de métal de transition 3d en inverse. Les composés de Heusler qui se comportent comme un élément de terre rare.

Les constantes d'échange calculées par wallmann [42] donnent une estimation des températures de Curie dans deux approximations différentes qui peuvent être proches de la valeur expérimentale. Les composés Heusler peuvent être séparés en parties L21 et Xa. En L21, les températures de Curie ne varient que peu. En partant des matériaux avec NV = 24 (point de transition Xa), il faut faire attention à ces valeurs en raison de l'apparition d'un changement de phase vers des structures tétragonal pour certains composés. Si les composés restent dans la structure cubique, la tendance indique une augmentation de la température de Curie avec l'augmentation du nombre d'électrons en raison de l'augmentation des moments locaux à des interactions d'échange à peu près constantes. Ce dernier peut être attribué à l'échange indirect, qui peut être soit de type Ruderman-Kittel [45] soit de la variante Zener-DeGennes [46]. Ils pensent que le couplage antiferromagnétique des deux types d'atomes de Mn dans les composés inverses de Heusler est dû au fait que l'échange direct est une propriété atomique de Mn comme dans le métal élémentaire ; la coque d à moitié remplie conduit à un couplage antiparallèle.

I.3.2 Le magnétisme dans les heuslers tétragonal riche de Mn :

Wollmann et al [47], ont présentés une étude complète de l'énergie totale des composés de Heusler riches en manganèse à l'aide de la théorie de la fonction de densité. ils ont étudié en détail la réponse aux distorsions tétragonal pour un large ensemble de composés cubiques de Heusler, $Mn_2Y(3d, 4d, 5d) Ga$, et quelques autres matériaux choisis. Ils ont distingués les systèmes qui restent cubiques de ceux qui privilégient une structure tétragonal. Les détails de l'énergie totale en fonction de la distorsion sont avérées similaires pour les matériaux présentant le même nombre d'électrons de valence. Les magnétisations des alliages tétragones sont décalées vers des valeurs plus petites, ce qu'attribue à des changements des moments locaux initiaux. Cela a conduit à des modifications caractéristiques de la courbe de Slater-Pauling. Au moyen de densités partielles d'états, les modifications des structures électroniques ont révélés l'origine microscopique des tendances observées. Par rapport aux phases mères cubiques, la structure tétragonal présente un renforcement de l'interaction d'échange entre sites voisins et un affaiblissement des interactions concurrentes, ce qui a entraîné une augmentation de la température de Curie.

En se concentrant sur l'anisotropie magnéto cristalline, ils ont observés une tendance intéressante décrivant la réorientation de spin d'une gamme de composés ; en outre, les composés Heusler tétragonal contenant des métaux de transition lourds se sont avérés avoir une très grande anisotropie, et accompagnés de petits moments magnétiques, cela suggère que ces matériaux peuvent être des candidats prometteurs pour les applications de transfert de couple de spin.

I.4 Les applications technologiques des matériaux heuslers :

Les alliages Heusler ont reçu un grand intérêt dans ces dernières décennies qui s'explique par différentes propriétés qui sont bien adaptées aux dispositifs spintronique. 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 en 1983 par de Groot et al, pour les Half-Heuslers [48]. Puis en 1986 P.Grunberg [49] ont prédit l'effet de magnétorésistance géante (GMR) dans les multicouches et sandwichs magnétiques. Pour cette découverte exceptionnelle, ils ont reçu le prix Nobel de physique en 2007. Plus tard, Galanakis et al [50, 51] ont découvert en 2002 que les alliages Full-heusler sont également des demi-métaux.

La spintronique est une nouvelle technologie, qui est une combinaison de trois types de supports d'information : la charge électronique, le spin électronique et le photon. Qui met à profit le spin de l'électron et plus précisément le phénomène de courant polarisé en spin [52]. Ce phénomène basé sur l'effet de la magnétorésistance géante (GMR).

Le GMR est constitué de deux couches ferromagnétiques prenant en sandwich une couche mince de métal non magnétique. Si l'aimantation des deux couches ferromagnétiques sont disposées dans des directions parallèles, la résistance du dispositif est faible, tandis que si les couches ferromagnétiques sont disposées de manière antiparallèle, la résistance est élevée. Les vannes de spin GMR ont conduit une forte augmentation de la densité de stockage. Mais à cause des nouvelles technologies sont développées à une vitesse très élevée, la GMR est remplacé par des dispositifs à effet tunnel dépendant de la rotation du spin, appelée magnétorésistance tunnel (TMR). L'effet de TMR est similaire à la GMR, à la différence que la couche séparatrice est une fine couche isolante comme Al_2O_3 , MgO (appelée barrière tunnel). Ces nouveaux dispositifs sont connus sous le nom de jonctions tunnel magnétique MTJ ou de dispositifs à magnétorésistance Tunnel (TMR). Les premières observations de cet effet ont été faites en 1975 par Julliere [53]. Wang et al ont mesurés une valeur de 330% de TMR avec une électrode de $\text{Co}_2\text{F}_2\text{Al}$ [54], et Ishikawa et al. Une valeur de 182% avec des électrodes de Co_2MnSi et une barrière de MgO [55]. Bien que les valeurs de TMR soient élevées, elles restent éloignées des attentes d'après la théorie. Cela montre et justifie l'intérêt d'une recherche actuelle sur ces alliages. L'application principale de TMR est la mémoire magnétique à accès aléatoire (MRAM).

Référence :

- [1] HEUSLER, Fr, STARCK, W., et HAUPT, E. Magnetisch-chemische studien. *Verh. Dtsch. Phys. Ges*, 1903, vol. 5, p. 219-232.
- [2] HEUSLER, Fr, STARCK, W., et HAUPT, E. Magnetisch-chemische studien. *Verh. Dtsch. Phys. Ges*, 1903, vol. 5, p. 219-232.
- [3] NÉEL, Louis. Propriétés magnétiques de l'état métallique et énergie d'interaction entre atomes magnétiques. In : *Annales de Physique*. 1936. p. 232--279.
- [4] NÉEL, Louis. Some new results on antiferromagnetism and ferromagnetism. *Reviews of Modern Physics*, 1953, vol. 25, no 1, p. 58.
- [5] WOLLMANN, Lukas, NAYAK, Ajaya K., PARKIN, Stuart SP, *et al.* Heusler 4.0: tunable materials. *Annual Review of Materials Research*, 2017, vol. 47, p. 247-270.
- [6] https://citration.com/datasets/150561/show_search?searchMatchOption=fuzzyMatch
- [7] DING, Haonan, LI, Xiaohua, FENG, Yu, *et al.* Electronic structure, magnetism and disorder effect in double half-Heusler alloy Mn₂FeCoSi₂. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2022, vol. 555, p. 169367.
- [8] HIROHATA, A., KIKUCHI, M., TEZUKA, N., *et al.* Heusler alloy/semiconductor hybrid structures. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2006, vol. 10, no 2, p. 93-107.
- [9] WEBSTER, P. J. et ZIEBECK, K. R. A. 1.5. 5.1 Crystallographic structure: 1.5. 5 Heusler alloys. *Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements. Part 2*, 1988, p. 75-79.
- [10] GRAF, Tanja, FELSER, Claudia, et PARKIN, Stuart SP. Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in solid state chemistry*, 2011, vol. 39, no 1, p. 1-50.
- [11] HE, Jianguang, NAGHAVI, S. Shahab, HEGDE, Vinay I., *et al.* Designing and discovering a new family of semiconducting quaternary heusler compounds based on the 18-electron rule. *Chemistry of Materials*, 2018, vol. 30, no 15, p. 4978-4985.

- [12] CHADOV, Stanislav, QI, Xiaoliang, KÜBLER, Jürgen, *et al.* Tunable multifunctional topological insulators in ternary Heusler compounds. *Nature materials*, 2010, vol. 9, no 7, p. 541-545.
- [13] VAN ENGEN, P. G., BUSCHOW, K. H. J., JONGEBREUR, R., *et al.* PtMnSb, a material with very high magneto-optical Kerr effect. *Applied Physics Letters*, 1983, vol. 42, no 2, p. 202-204.
- [14] KRENKE, Thorsten, DUMAN, Eyüp, ACET, Mehmet, *et al.* Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn alloys. *Nature materials*, 2005, vol. 4, no 6, p. 450-454.
- [15] KAINUMA, Ryosuke, IMANO, Y., ITO, W., *et al.* Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation. *Nature*, 2006, vol. 439, no 7079, p. 957-960.
- [16] JULLIERE, Michel. Tunneling between ferromagnetic films. *Physics letters A*, 1975, vol. 54, no 3, p. 225-226.
- [17] HEUSLER, Otto. Kristallstruktur und Ferromagnetismus der Mangan-Aluminium-Kupferlegierungen. *Annalen der Physik*, 1934, vol. 411, no 2, p. 155-201.
- [18] BRADLEY, Albert James et RODGERS, J. W. The crystal structure of the Heusler alloys. *Proceedings of the royal society of london. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 1934, vol. 144, no 852, p. 340-359.
- [19] HEUSLER, Otto. Kristallstruktur und Ferromagnetismus der Mangan-Aluminium-Kupferlegierungen. *Annalen der Physik*, 1934, vol. 411, no 2, p. 155-201.
- [20] GRAF, Tanja, CASPER, Frederick, WINTERLIK, Jürgen, *et al.* Crystal structure of new Heusler compounds. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2009, vol. 635, no 6-7, p. 976-981.
- [21] BRADLEY, Albert James et RODGERS, J. W. The crystal structure of the Heusler alloys. *Proceedings of the royal society of london. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 1934, vol. 144, no 852, p. 340-359.
- [22] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck. Springer, Berlin, 1988, pp. 75 184.
- [23] KANDPAL, Hem Chandra, FELSER, Claudia, et SESHADRI, Ram. Covalent bonding and the nature of band gaps in some half-Heusler compounds. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006, vol. 39, no 5, p. 776.

- [24] SEBASTIAN, C. Peter, ECKERT, Hellmut, RAYAPROL, Sudhindra, *et al.* Crystal chemistry and spectroscopic properties of ScAuSn, YAuSn, and LuAuSn. *Solid state sciences*, 2006, vol. 8, no 5, p. 560-566.
- [25] ALIJANI, Vajiheh, OUARDI, Siham, FECHER, Gerhard H., *et al.* Electronic, structural, and magnetic properties of the half-metallic ferromagnetic quaternary Heusler compounds CoFeMn Z (Z= Al, Ga, Si, Ge). *Physical Review B*, 2011, vol. 84, no 22, p. 224416.
- [26] ALIJANI, Vajiheh, WINTERLIK, Juergen, FECHER, Gerhard H., *et al.* Quaternary half-metallic Heusler ferromagnets for spintronics applications. *Physical Review B*, 2011, vol. 83, no 18, p. 184428.
- [27] DAI, Xuefang, LIU, Guodong, FECHER, Gerhard H., *et al.* New quaternary half metallic material CoFeMnSi. *Journal of Applied Physics*, 2009, vol. 105, no 7, p. 07E901.
- [28] ALIJANI, Vajiheh, WINTERLIK, Juergen, FECHER, Gerhard H., *et al.* Quaternary half-metallic Heusler ferromagnets for spintronics applications. *Physical Review B*, 2011, vol. 83, no 18, p. 184428.
- [29] SAGAR, James, FLEET, Luke R., WALSH, Michael, *et al.* Over 50% reduction in the formation energy of Co-based Heusler alloy films by two-dimensional crystallisation. *Applied Physics Letters*, 2014, vol. 105, no 3, p. 032401.
- [30] FLEET, L. R., CHEGLAKOV, G., YOSHIDA, K., *et al.* Layer-by-layer crystallization of Co₂FeSi Heusler alloy thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011, vol. 45, no 3, p. 032001.
- [31] FROST, William, SAMIEPOUR, Marjan, et HIROHATA, Atsufumi. Low-temperature crystallisation of Heusler alloy films with perpendicular magnetic anisotropy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, vol. 484, p. 100-104.
- [32] GALANAKIS, Iosif. Theory of Heusler and full-Heusler compounds. In : *Heusler Alloys: Properties, Growth, Applications*. Cham : Springer International Publishing, 2015. p. 3-36.
- [33] ISHIKAWA, H., UMETSU, R. Y., KOBAYASHI, K., *et al.* Atomic ordering and magnetic properties in Ni₂Mn (GaAl_{1-x}) Heusler alloys. *Acta materialia*, 2008, vol. 56, no 17, p. 4789-4797.

- [34] TANG, M. B. et ZHAO, J. T. Low temperature transport and thermal properties of half-Heusler alloy $Zr_{0.25}Hf_{0.25}Ti_{0.5}NiSn$. *Journal of alloys and compounds*, 2009, vol. 475, no 1-2, p. 5-8.
- [35] ZHAO, Weisheng, BELHAIRE, Eric, CHAPPERT, Claude, *et al.* Spin transfer torque (STT)-MRAM--based runtime reconfiguration FPGA circuit. *ACM Transactions on Embedded Computing Systems (TECS)*, 2009, vol. 9, no 2, p. 1-16.
- [36] SLONCZEWSKI, John C. Current-driven excitation of magnetic multilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1996, vol. 159, no 1-2, p. L1-L7.
- [37] WU, Feng, MIZUKAMI, Shigemi, WATANABE, Daisuke, *et al.* Epitaxial Mn 2.5 Ga thin films with giant perpendicular magnetic anisotropy for spintronic devices. *Applied Physics Letters*, 2009, vol. 94, no 12, p. 122503.
- [38] BALKE, Benjamin, FECHER, Gerhard H., WINTERLIK, Jürgen, *et al.* Mn 3 Ga, a compensated ferrimagnet with high Curie temperature and low magnetic moment for spin torque transfer applications. *Applied physics letters*, 2007, vol. 90, no 15, p. 152504.
- [39] WINTERLIK, Jürgen, BALKE, Benjamin, FECHER, Gerhard H., *et al.* Structural, electronic, and magnetic properties of tetragonal Mn $3-x$ Ga: Experiments and first-principles calculations. *Physical Review B*, 2008, vol. 77, no 5, p. 054406.
- [40] KÜBLER, J., WILLIAM, A. R., et SOMMERS, C. B. Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys. *Physical Review B*, 1983, vol. 28, no 4, p. 1745.
- [41] PUŠELJ, M. et BAN, Z. The crystal structure of $TiCuHg_2$. *Croatica Chemica Acta*, 1969, vol. 41, no 2, p. 79-83.
- [42] WOLLMANN, Lukas, CHADOV, Stanislav, KÜBLER, Jürgen, *et al.* Magnetism in cubic manganese-rich Heusler compounds. *Physical Review B*, 2014, vol. 90, no 21, p. 214420.
- [43] WURMEHL, Sabine, KANDPAL, Hem C., FECHER, Gerhard H., *et al.* Valence electron rules for prediction of half-metallic compensated-ferrimagnetic behaviour of Heusler compounds with complete spin polarization. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2006, vol. 18, no 27, p. 6171.
- [44] MEINERT, Markus, SCHMALHORST, Jan-Michael, KLEWE, Christoph, *et al.* Itinerant and localized magnetic moments in ferrimagnetic Mn 2 CoGa thin films probed

- by x-ray magnetic linear dichroism: Experiment and ab initio theory. *Physical Review B*, 2011, vol. 84, no 13, p. 132405.
- [45] ŞAŞIOĞLU, E., SANDRATSKII, L. M., et BRUNO, P. Role of conduction electrons in mediating exchange interactions in Mn-based Heusler alloys. *Physical Review B*, 2008, vol. 77, no 6, p. 064417.
- [46] ZENER, Clarence. Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physical Review*, 1951, vol. 82, no 3, p. 403.
- [47] WOLLMANN, Lukas, CHADOV, Stanislav, KÜBLER, Jürgen, *et al.* Magnetism in tetragonal manganese-rich Heusler compounds. *Physical Review B*, 2015, vol. 92, no 6, p. 064417.
- [48] DE GROOT, R. A., MUELLER, F. M., VAN ENGEN, PG v, *et al.* New class of materials: half-metallic ferromagnets. *Physical review letters*, 1983, vol. 50, no 25, p. 2024.
- [49] GRÜNBERG, PETER, SCHREIBER, R., PANG, Y., *et al.* Layered magnetic structures: evidence for antiferromagnetic coupling of Fe layers across Cr interlayers. *Physical review letters*, 1986, vol. 57, no 19, p. 2442.
- [50] GALANAKIS, I., DEDERICHS, P. H., et PAPANIKOLAOU, NJPRB. Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys. *Physical Review B*, 2002, vol. 66, no 13, p. 134428.
- [51] GALANAKIS, I., DEDERICHS, P. H., et PAPANIKOLAOU, N. Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys. *Physical Review B*, 2002, vol. 66, no 17, p. 174429.
- [52] HAMRI, Bouabdallah, *et al.* *Investigation théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages heusler Ti₂VZ (Z= Ge, Sn, Pb)*. 2016. Thèse de doctorat.
- [53] JULLIERE, Michel. Tunneling between ferromagnetic films. *Physics letters A*, 1975, vol. 54, no 3, p. 225-226.
- [54] WANG, Wenhong, SUKEGAWA, Hiroaki, SHAN, Rong, *et al.* Giant tunneling magnetoresistance up to 330% at room temperature in sputter deposited Co₂FeAl/MgO/CoFe magnetic tunnel junctions. *Applied Physics Letters*, 2009, vol. 95, no 18, p. 182502.

[55] ISHIKAWA, Takayuki, ITABASHI, Naoki, TAIRA, Tomoyuki, *et al.* Half-metallic electronic structure of Co₂MnSi electrodes in fully epitaxial Co₂MnSi/MgO/Co₂MnSi magnetic tunnel junctions investigated by tunneling spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 2009, vol. 105, no 7, p. 07B110.

Chapitre II: La théorie de la fonctionnelle de densité

II. La théorie de la fonctionnelle de densité

II.1 La théorie de la fonctionnelle de densité

II.1.1 Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont fondamentalement concernées par la compréhension et l'exploitation des propriétés électroniques, optiques, thermiques, mécaniques ou magnétiques des matériaux, à cause du nombre important des interactions. À cet effet, plusieurs méthodes de calculs de structure électroniques ont été développées. Nous citons deux grandes catégories : les méthodes utilisant des paramètres expérimentaux dites semi empiriques et les méthodes de premiers principes ou ab-initio, basées sur la résolution d'équation de Schrödinger.

La résolution de l'équation de Schrödinger à plusieurs électrons est très complexe, et la réduire à un système d'équations à un électron est plus facile à résoudre numériquement, notamment en raison de certaines approximations. Dans ce chapitre, les principales méthodes de résolution de ces équations seront brièvement présentées. Dans la suite, sera présentée une description du code WIEN2K, utilisé dans ce travail.

II.1.2 Équation de Schrödinger

La détermination de l'état fondamental d'un système quantique nécessite de résoudre l'équation de Schrödinger pour les systèmes formés N_n noyaux composés de N_e électrons, situés en R_n , de charge Z_n , de masse m_n , et de coordonnées d'espace r_i , qui est donnée par [1]:

$$\hat{H}\Psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_n\}) = E_n \Psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_n\}) \quad \text{II.1}$$

Où Ψ_n la fonction d'onde est associée au niveau d'énergie E_n , et \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien du système s'écrit comme suite :

$$H = -\frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_n} \right] + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|}$$

II.2

Les laplaciens Δ_i et Δ_N représentent l'énergie cinétique de N_e électrons et du N_N noyau respectivement.

$\sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ La contribution à l'énergie potentielle est répulsive entre électrons – électrons.

$\sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|}$ La contribution à l'énergie potentielle est répulsive entre noyaux – noyaux.

$\sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|}$ La contribution à l'énergie potentielle est attractive entre noyaux - électrons.

L'équation de Schrödinger d'un système de $(N_e + N_N)$ corps en interaction, ne peut être résolue directement. Dans ce cas, l'équation de Schrödinger peut être décomposée en un système d'équations, chacune décrivant le mouvement d'une seule particule. Pour cela, quelques approximations doivent être faites.

II.1.3 Approximations fondamentales

II.1.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Comme la masse du noyau est beaucoup plus grande que celle de l'électron, le mouvement du noyau est beaucoup plus lent [2]. Cette approximation également appelée approximation Born-Oppenheimer, a permis de séparer les mouvements des électrons à ceux des noyaux. Nous ignorons d'abord le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On ignore ainsi l'énergie cinétique des noyaux, et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient constante.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'Hamiltonien du système donné par l'équation (II.2) devient :

$$H_T = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad \text{II.3}$$

Où T_e est l'opérateur d'énergie cinétique des électrons, V_{e-e} est l'opérateur d'énergie de répulsion entre électrons, et V_{n-e} est l'opérateur d'énergie d'attraction entre noyaux et électrons.

Telle que :

$$T_e(r) = -\frac{\hbar}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 \quad \text{II.4}$$

$$V_{e-e}(r) = \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad \text{II.5}$$

$$V_{n-e}(r, R) = -\sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|r_i - R_l|} \quad \text{II.6}$$

L'équation (II.3) peut alors être simplifiée en utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer (BO), qui découple le mouvement des électrons et des noyaux en subdivisant le système en deux sous-systèmes appariés : un pour les électrons et l'autre pour le noyau.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{II.7}$$

Où Ψ est la fonction d'onde à plusieurs électrons, et E l'énergie du système électronique dans le potentiel externe.

L'équation ne contient que des termes cinétiques liés aux électrons, aux noyaux d'électrons et aux termes d'interaction électron-électron. La résolution de l'équation de Schrödinger pour ce Hamiltonien électronique donne une fonction d'onde électronique. Une fonction d'onde électronique donnée dépend des coordonnées nucléaires, en ce sens que pour différents choix de ces paramètres, les différentes fonctions d'onde électroniques peuvent être obtenues.

II.1.3.2 Approximation de Hartree

Cette approximation introduite par Hartree [3] en 1928 également connue sous le nom de champ moyen consiste à réduire le problème de N électrons en interaction, un problème de N électrons indépendants se déplace dans le champ moyen du à tous les autres électrons. Le champ est calculé à partir de la densité totale des électrons. Dans l'approximation de Hartree, la fonction d'onde à N corps $\Psi(r)$ est remplacée par le produit des fonctions d'onde à une particule $\psi_i(r_i)$, l'équation de Schrödinger devient :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_i^H(r) + V_i^{ext}(r) \right] \Psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad \text{II.8}$$

Avec $\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \prod_i^N \psi_i(r_i)$ et ($\hbar = 2m = e^2 = 1$) par unité atomique en Rydberg.

Où $V_i^H(r)$ est le potentiel de Hartree défini par :

$$V_i^H(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad \text{II.9}$$

Et le potentiel ionique externe donné par :

$$V_i^{ext}(r) = -\sum_I \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \quad \text{II.10}$$

la densité électronique exprimée dans le potentiel de Hartree $\rho(r)$, définie par :

$$\rho(r) = \sum_i \Psi_i^*(r) \Psi_i(r) \quad \text{II.11}$$

Les systèmes électroniques dans l'approximation de Hartree font qu'ils ne prennent pas en compte le principe d'exclusion de Pauli [4]. Cela suggère que pour les fermions, le spin-orbital doit être antisymétrique par rapport à une permutation impaire des données d'espace et de spin. Si on introduit le principe de Pauli, on obtient l'équation de Hartree-Fock.

II.1.3.3 Approximation de Hartree-Fock

En 1930, Fock [5] a montré que l'équation de Hartree ignore un terme très important. En raison de la forme antisymétrique de la fonction d'onde totale, il s'agit d'un terme d'échange, et doit-être construit sous la forme du déterminant de Slater de la fonction d'onde à un électron :

$$\psi_c(r_1\sigma_1, \dots, r_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1\sigma_1) & \psi_1(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_1(r_N\sigma_N) \\ \psi_2(r_1\sigma_1) & \psi_2(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_2(r_N\sigma_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(r_1\sigma_1) & \psi_N(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_N(r_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad \text{II.12}$$

Où r et σ sont les variables d'espace et de spin respectivement. Les équations de Hartree-Fock s'écrivent sous la forme suivante :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + U_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad \text{II.13}$$

Où $V_x(\vec{r})$ est le potentiel d'échange non linéaire et non local, introduit par Fock est défini par son effet sur la fonction d'onde ϕ_i :

$$V_x(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) = \sum_{j \neq i}^{N_e} \int d\vec{r}' \frac{\phi_j^*(\vec{r}') \phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_j(\vec{r}) \quad \text{II.14}$$

Les équations de Hartree-Fock forment un système d'équations différentielles intégrales couplées qui ne peuvent être résolues que de manière auto-cohérente. La méthode consiste à partir d'un jeu de spin-orbitales d'essai V dans l'équation de Hartree-Fock. Cela nous donne un nouvel ensemble d'orbitales de spin, et nous répétons le même processus jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par les électrons ne change plus, avec une précision fixée par l'opérateur. Il est à noter que le caractère non local du potentiel d'échange introduit par Fock complique la résolution numérique de l'équation de Hartree-Fock.

Les équations de Hartree-Fock sont résolues par l'approximation locale proposée par Slater [6]. Dans cette approximation appelée potentiel d'échange de Fock non local, est remplacé par un potentiel local égal au potentiel d'un gaz d'électrons uniforme de densité $n(r)$:

$$V_x(r) = -6\alpha \left[\frac{3n(r)}{2\pi} \right]^{1/2} \quad \text{II.15}$$

II.1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

La théorie fonctionnelle de la densité électronique est basée sur le théorème de Hohenberg et Kohn, a été développée en 1927 par Thomas [7] et Fermi [8], qui ont calculés l'énergie d'un atome en traçant l'énergie cinétique de l'atome en fonction de la densité électronique. L'idée fondamentale de la DFT qui est la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine complètement les valeurs moyennes des observables comme l'énergie.

II.1.4.1 Théorème de Hohenberg et Kohn

Le cadre théorique de la DFT est contenu dans les deux théorèmes suivants qui ont été proposés par Hohenberg et Kohn en 1964[9].

Premier Théorème :

Pour les systèmes électroniques en interaction, le potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ est déterminé uniquement par la densité électronique de l'état fondamental $\rho(r)$. À savoir que toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental $\rho(r)$.

Le second théorème :

En présence d'un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$, l'énergie totale de l'état fondamental E du système est une fonction unique de la densité électronique $\rho_0(r)$. Elle est représentée par la relation suivante :

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

La densité qui minimise cette fonction est la densité exacte de l'état fondamental.

$$\rho(r) = \rho_0(r) \quad \text{II.17}$$

D'autres propriétés de l'état fondamental sont également des fonctions de la densité électronique dans cet état fondamental.

II.1.5 Les équations de Kohn-Sham

Les équations publiées par Kohn et Sham en 1965 ont constitué une étape importante vers l'applicabilité des DFT [9]. Kohn et Sham ont montrés qu'il est possible de remplacer le système réel interactif par un système virtuel non interactif de N électrons indépendants se

déplaçant dans le potentiel effectif $V_{eff}(r)$ tel que la densité électronique correspondante, soit la même que celle du système réel d'électrons en interaction et les théorèmes de Hohenberg et Cohen s'appliquant aux systèmes sans interaction de la même manière que les systèmes réels.

Selon le théorème de Kohn et Sham, l'énergie totale est définie comme suite:

$$E(\rho(r)) = T_0\rho[r] + E_H\rho[r] + E_{ii}\rho[r] + E_{XC}\rho[r] + E_{ei}\rho[r] \quad \text{II.18}$$

Avec :

$T_0\rho[r]$ sont l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant définie comme suit :

$$T_0[\rho] = \langle \Psi_{Nl} | \hat{T}_e | \Psi_{Nl} \rangle = \sum_{i=1}^N \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_i \right\rangle \quad \text{II.19}$$

Et $E_H\rho[r]$ est le terme de Hartree ou l'énergie d'interaction de coulomb associée à l'auto interaction de la densité électronique définie par:

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad \text{II.20}$$

$E_{ei}\rho[r]$ est l'énergie des interactions coulombien électron-noyau présenté par :

$$E_{ei}\rho[r] = \int \rho(r)V(r) d^3r \quad \text{II.21}$$

$E_{ii}\rho[r]$ est l'énergie des interactions des noyaux, et $E_{XC}\rho[r]$ l'énergie des interactions coulombien électron-noyau.

Cependant, les calculs d'énergie ne peuvent pas être effectués car l'énergie d'échange et de corrélation sont inconnues, pour ce la Kohn et Sham utilisent une approximation de densité locale (LDA).

II.1.6 La fonctionnelle d'échange et de corrélation

Pour pouvoir effectuer les calculs, nous avons maintenant besoin d'une approximation des termes d'échange-corrélation, et les approximations introduites pour sa détermination doivent être applicables à différents systèmes. En fait, les approximations les plus couramment utilisées sont : l'approximation de la densité locale (LDA), et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

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

L'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation) est l'une des approximations les plus proposées pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange-corrélation. L'idée principale de LDA est de substituer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène. En autre terme, Kohn et Sham [9] suppose que la distribution de charges d'un gaz non-homogène a une densité similaire à une distribution de charges d'un gaz homogène dans une petite région spatiale, est décrite comme suit:

$$E_{XC} = \int E_{XC}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{II.22}$$

Où E_{XC} est l'énergie d'échange-corrélation d'une particule d'un gaz d'électrons homogène.

La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être divisée en une contribution d'échange $E_{X\alpha}$ et une autre de corrélation E_C :

L'énergie d'échange est exprimée par :

$$E_{X\alpha}(\rho) = -\frac{9}{4}\alpha \left(\frac{3}{4\pi}\right) \int \rho^{4/3}(r) d\vec{r} \quad \text{II.23}$$

Où α est un paramètre qui a été optimisé empiriquement pour chaque atome, et il a une valeur comprise entre 0,7 et 0,8 pour la plupart des atomes. Pour un gaz homogène, la valeur est de 3/2 [10]. Le potentiel est donné par:

$$V_x(\vec{r}) = -\frac{3}{2}6\alpha \left[\frac{3}{4\pi}\rho(\vec{r})\right]^{1/3} \quad \text{II.24}$$

À partir de l'approximation de Ceperley et Alder [11], l'énergie $E_{XC}(r)$ est considérée comme étant l'énergie de Dirac, est définie par :

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = -C_X \rho(\vec{r})^{1/3} \quad \text{II.25}$$

Avec :

$$C_X = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \quad \text{et} \quad V_X = -\frac{C_X}{3} \rho^{-2/3}$$

L'énergie de corrélation E_C peut être exprimée par de nombreuses approximations basées sur les calculs de Monte Carlo [12].

$$V_C(r_s) = E_C(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{dE_C(r_s)}{dr} \quad \text{II.26}$$

Où r_s est le paramètre de séparation inter – électronique.

II.1.6.2 L'approximation de la densité locale de spin (LSDA)

Dans le cas des systèmes magnétiques, la densité de charge est dissociée en deux parties, la densité du spin up $\rho_{\uparrow}(r)$ et la densité du spin down $\rho_{\downarrow}(r)$. Par conséquent, les énergies d'échange et de corrélation sont données en fonction des deux densités du spin d'électron, qui est l'approximation de la densité de spin locale (LSDA) [13]. L'énergie d'échange et de corrélation est donnée par l'expression suivante :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) E_{XC}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad \text{II.27}$$

Le terme a plusieurs formes dans la littérature, par exemple, celle donnée par Hedin-lindqvist (1972) [14] ; Moruzzi, Janak et Williams (1978) [15], Parmi eux Ceperly et Alder [16].

Bien que LSDA conceptuellement est une approche assez simple, l'approximation LSDA fournit de bons résultats qui sont dû à la sous-estimation de l'énergie d'échange, et à la surestimation de l'énergie de corrélation, ce qui tolère d'obtenir des valeurs d'énergie d'échange-corrélation raisonnable.

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

La densité électronique d'un système n'est pas seulement non uniforme, mais elle peut varier rapidement dans l'espace. La manière la plus logique d'améliorer la LDA et LSDA est d'exprimer les énergies d'échange et de corrélation en fonction de la densité électronique, et de son gradient (sa dérivée première). Dans l'approximation GGA l'énergie d'échange-corrélation est définie comme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad \text{II.28}$$

Où $f_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3$ représente la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient, La fonction f_{xc} dans GGA [17] a plusieurs paramétrisations, selon le choix d'étude (propriétés structurales et électroniques, structure de bande). La fonctionnelle la plus couramment utilisée par les physiciens est donnée par Perdew, Burke et Ernzerhof (noté PBE) [18,19].

II.1.7 L'approximation DFT+U

Dans les calculs ab-initio, la description des propriétés électroniques des matériaux fortement corrélés sont de gros problèmes. Pour les systèmes avec des orbitales d ou f fortement localisés, la répulsion coulombienne effective intra-site entre électrons localisés est

forte devant la largeur de bande, représentée par U (terme d'Hubbard). Par définition, le terme d'Hubbard U exprime l'énergie nécessaire pour faire passer un électron d'une orbitale corrélée à une autre à la limite atomique. En d'autres termes, U est le coût énergétique de placer deux électrons dans la même position de l'atome.

L'approche est nommée méthode DFT+ U qui présente la combinaison de la méthode DFT (LSDA ou GGA avec polarisation du spin) avec un Hamiltonien de Hubbard \hat{H}_{Hubbard} [20,21], qui est définis par la relation suivante :

$$\hat{H}_{\text{Hubbard}} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma} \quad \text{II.29}$$

Où $\hat{n}_{m,\sigma}$ est le nombre d'électrons occupant une orbitale de nombre quantique magnétique m et de spin σ à un site particulier.

U est le paramètre de Hubbard moyenné sphériquement, qui décrit le coût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur un site particulier, $U = E(f^{n+1}) + E(f^{n-1}) - 2E(f^n)$. J représente l'énergie d'échange écrantée.

L'énergie de la fonctionnelle DFT+ U en polarisation de spin de Dudarev et al [22], est défini par:

$$E_{\text{DFT}+U} = E_{\text{DFT}} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{\sigma,m'} (\hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m,\sigma}^2) \sigma \quad \text{II.30}$$

U et J interviennent par leur différence ($U_{\text{eff}} = U - J$).

II.1.8 La résolution des équations de Kohn et Sham

Pour résoudre l'équation de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour représenter la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, le potentiel $V(\mathbf{r})$ et l'orbitale de Kohn-Sham. L'analyse est effectuée de manière itérative à l'aide d'une boucle itérative auto-cohérente. Ceci est réalisé en injectant une densité de charge initiale i pour diagonaliser l'équation séculaire, qui est donné par:

$$\psi_j(K, r) = \sum C_{ji} \varphi_i(K, r) \quad \text{II.31}$$

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

Résoudre les équations de Kohn et Sham attribuent à déterminer le coefficient C_{ji} de l'orbite occupée qui minimise l'énergie totale. La résolution des équations de Kohn et Sham pour les points de symétrie de la première zone de Brillouin simplifie le calcul. La solution est réalisée

de manière itérative à l'aide d'un cycle itératif auto-cohérent (figure II.1). Ceci est réalisé en diagonalisant l'équation de long terme en injectant la densité de charge initiale :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0$$

Où H est la matrice Hamiltonienne et S est la matrice de recouvrement.

La nouvelle densité de charge ρ est ensuite construite en utilisant les vecteurs propres de cette équation banale en utilisant la densité de charge totale, qui peut être obtenue en additionnant toutes les orbitales occupées.

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad \text{II.32}$$

Si la convergence n'est pas atteinte, nous mélangerons les densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} comme suit :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad \text{II.33}$$

i représente la ^{ième} itération et α représente le paramètre de mélange. Ainsi, le processus itératif peut être continué jusqu'à convergence.

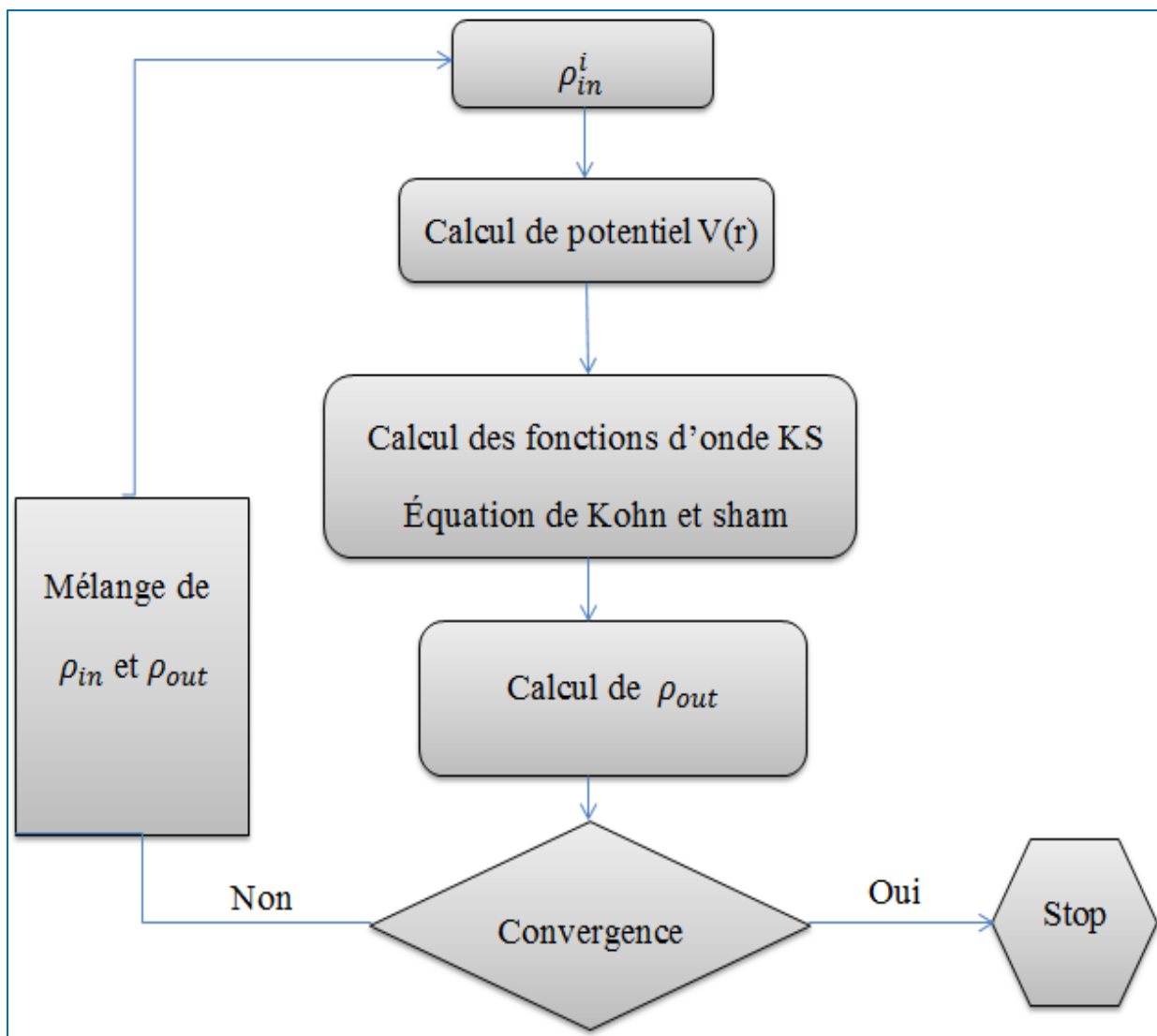


Figure II.1: Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour la résolution des équations de Kohn et Sham.

II.2 La méthodes des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [23] est le processus de résolution des équations de Kohn et Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, en introduisant des bases particulièrement sont adaptées à ce problème. De plus, elle utilise un potentiel total (FP) qui est généré automatiquement contrairement aux autres méthodes qui utilisent la DFT. La méthode des ondes planes améliorées linéairement (FP-LAPW) avec un potentiel total généré

automatiquement fournit de bons résultats sur les propriétés électroniques et structurales des alliages de métaux de transition Heusler. Il s'agit d'une modification de base de la méthode des ondes planes augmentées (APW).

II.2.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater a développé la méthode des ondes planes augmentées (Augmented Plane Wave) (APW) en 1937 [24]. Parmi eux, il a proposé la taille du pas radial et introduit l'approximation Muffin-Tin pour décrire le potentiel cristallin. Sur la base de cette approximation, nous divisons la cellule unitaire en deux types de régions. Prenons d'abord la région proche du noyau dont l'énergie potentielle et la fonction d'onde sont similaires à celles du noyau d'un atome isolé, c'est-à-dire très différentes. Ainsi, dans ce domaine défini par une sphère atomique (S) de rayon r_s , l'énergie potentielle à symétrie sphérique et la fonction d'onde est la solution de la partie radiale de l'équation de Schrödinger. La deuxième région c'est la région interstitielle (I), où le potentiel est considéré comme constant, et la fonction d'onde utilisée est une onde plane. Les deux régions (sphère et interstitielle) sont définies par les fonctions d'onde φ_S et φ_I respectivement:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad \text{II.34}$$

Où C_G et A_{lm} sont les coefficients d'expansion, et Ω est le volume de la maille élémentaire. r est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère, \vec{k} est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ), G vecteur de l'espace réciproque, et la fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale écrit sous la forme suivante:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r U_l(r) = 0 \quad \text{II.35}$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l est l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l'équation II-22 sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît aux limites de sphère [25]. Le chevauchement de ces dernières est

$$\text{donné par: } (E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 U_2}{dr^2} \quad \text{II.36}$$

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

Slater a modifié ce choix particulier pour représenter l'onde plane comme une solution de l'équation de Schrödinger à un potentiel constant. Cette approximation du potentielle, nommée approximation muffin tin (MT) donne de très bons résultats pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et devienne de plus en plus insatisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Afin de garantir la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère MT, et le coefficient A_{lm} doivent être formulé en fonction du coefficient C_G de l'onde plane présente dans la région interstitielle. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous avons trouvés :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega u_l(R_l)}} \sum_G C_G J_l (|K + G|R_l) Y_{lm}^*(K + G) \quad \text{II.37}$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et le coefficient A_{lm} est déterminé par le coefficient de l'onde plane C_G . Le paramètre énergétique E_l est appelé coefficient de variation de la méthode APW. La fonction unique repérée par G est ainsi compatible avec la fonction radiale dans la sphère, et on obtient alors une onde plane augmentée (APW_S).

II.2.2 La Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)

En 1975, Andersen [25] a proposé une amélioration de la méthode APW, appelée "méthode linéaire des ondes planes augmentées" (LAPW), dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continués en adaptant les fonctions radiales et leurs dérivées. Dans la méthode LAPW les fonctions de base à l'intérieur des sphères muffin-tin sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $[U(r)Y_{lm}(r)]$ et leurs dérivées $[\dot{U}(r)Y_{lm}(r)]$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW avec l'énergie E_l constante. La fonction $[\dot{U}(r)Y_{lm}(r)]$ doit satisfaire l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad \text{II.38}$$

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales U_l et leurs dérivées \dot{U}_l assurent sur la surface de la sphère MT, la continuité de l'onde plane à l'extérieur. Ensuite, la fonction d'onde ainsi augmentées devient la fonction de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW définies comme suit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad \text{II.39}$$

Où les B_{lm} sont les coefficients de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie et il sont de même nature que les coefficients A_{lm} .

La fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie propre $E = \varepsilon_n^K$ de l'état propre. Pour une certaine énergie E_l on peut déterminer U_l par:

$$U_l(\varepsilon, r) = U_l(E_l, r) + (\varepsilon - E_l)\dot{U}_l(\varepsilon, r) + 0((\varepsilon - E_l)^2) \quad \text{II.40}$$

Où $0((\varepsilon - E_l)^2)$ est l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$, et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, la fonction LAPW forme une bonne base qui permet d'obtenir toutes les bandes de valence dans la grande région d'énergie à l'aide d'un seul E.

Takeda et Kubler [26] ont proposés une généralisation de la méthode LAPW, où N fonctions radiales et leurs dérivées N-1 sont utilisées. Chaque fonction a son propre paramètre E_{li} pour éviter les erreurs liées à la linéarisation. Malheureusement, l'utilisation des dérivées d'ordre supérieur pour assurer la convergence nécessite des temps de calcul plus longs que les méthodes FP-LAPW standard. Cette méthode est modifiée par Singh [27], en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de coupure de l'onde plane.

En résumant certains avantages de l'approche LAPW par rapport à l'approche APW, nous notons :

- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes au point k sont acquies avec une seule diagonalisation. Tandis que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le temps de calcul est réduit car les énergies des bandes à un point donné (k) sont obtenues par une seule diagonalisation, ce qui n'est pas le cas avec la méthode APW.
- Par rapport à la méthode APW, LAPW converge plus rapidement.
- Le problème de l'asymptote dans LAPW est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie qui garantit le bon couplage des ondes planes avec les fonctions radiales, en comparaison avec la méthode APW.

II.2.3 La méthode LAPW+LO

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 le principe est de traiter toutes les bandes d'énergie à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [27] a défini ces orbitales données par "LO" comme une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondante à deux énergies différentes, et la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions :

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

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. De plus, cette modification réduit les erreurs dans les calculs de conduction et de bande de valence.

Les conditions aux limites sont les mêmes que LAPW, qui sont évaluées en utilisant les mêmes énergies fixes que l'APW. L'avantage de cette approche converge plus rapidement que LAPW, car elle contient peu d'orbitales locales.

II.2.4 La méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [23], aucune approximation n'est faite de la forme du potentiel ou de la densité de charge. Au lieu de cela, ils se développent sous forme d'harmoniques sphériques du réseau dans chaque sphère atomique et sous forme de séries de Fourier dans la région interstitielle, d'où vient le nom de «Potentiel total».

Par conséquent, cette méthode assure la continuité du potentiel de surface de la boule de muffin qui le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r)Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \sum_K V_K(r)e^{iKr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.42}$$

La densité de charge est développée de la même manière sous la forme suivante :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r)Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \sum_K \rho_K(r)e^{iKr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.43}$$

Dans la méthode FP-LAPW, on peut choisir les rayons des sphères sans obtenir le choix approprié. Cependant, dans l'approximation MT, il faut choisir les rayons des sphères dans la moyenne des valeurs réelles.

II.2.5 Le code WIEN2k

Le code WIFR2k est un programme pour calculer la structure électronique des solides au titre de la théorie de la fonction de densité (DFT) basée sur la méthode FPLAPW. On l'a développée par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz [28], de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne. La première diffusion de ce code remonte à 1990. Des versions et des mises à jour considérablement améliorées ont été développées au cours des années suivantes (WIEN93, WIEN95 et WIEN97) qui furent ensuite améliorés pour donner du WIEN2K.

WIEN2k [28], est composé de divers programmes indépendants qui sont lus par le C-SHELL SCRIPT. L'utilisation de ces divers programmes est présentée à la figure II.2. Ils peuvent être exécutés soit à l'aide d'une architecture séquentielle, soit en parallèle. Le processus de calcul comporte trois étapes qui sont :

II.2.5.1 L'initialisation

Avant d'exécuter un calcul à l'aide de WIEN2k, une phase d'initialisation sera requise. Partant d'un fichier "case.struct" contenant toutes les informations caractérisant la structure atomique du système (paramètres de maille, type de réseau, positions de wyckoff, ...), une série d'exécutables va être disponible, afin de générer les divers fichiers nécessaires au bon déroulement du cycle auto-cohérent :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre les proches voisins, ce qui permet de déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : Détermine le groupe d'espace de la structure définie dans le fichier case.struct.

Symmetry: Il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

kgen : il produit le nombre de points k dans la région de Brillouin.

Dstart : il génère une densité initiale pour le cycle d'auto-cohérent (le cycle SCF) en superposant les densités atomiques générées dans LSTART.

II.2.5.2 Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant)

Dans cette étape, une boucle auto-cohérente est alors initialisée et répétée jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle comprend les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère du potentiel grâce à une densité électronique.

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

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

LCORE: Calcul les états du cœur et les densités.

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

II.2.5.3 La détermination des propriétés :

Une fois les calculs auto-cohérents terminés, les propriétés de l'état fondamental (densité de charge, structure de bande, propriétés optiques, etc.) sont alors déterminées. La figure II.2 illustre schématiquement les différentes étapes du calcul effectué à l'aide du programme WIEN2k.

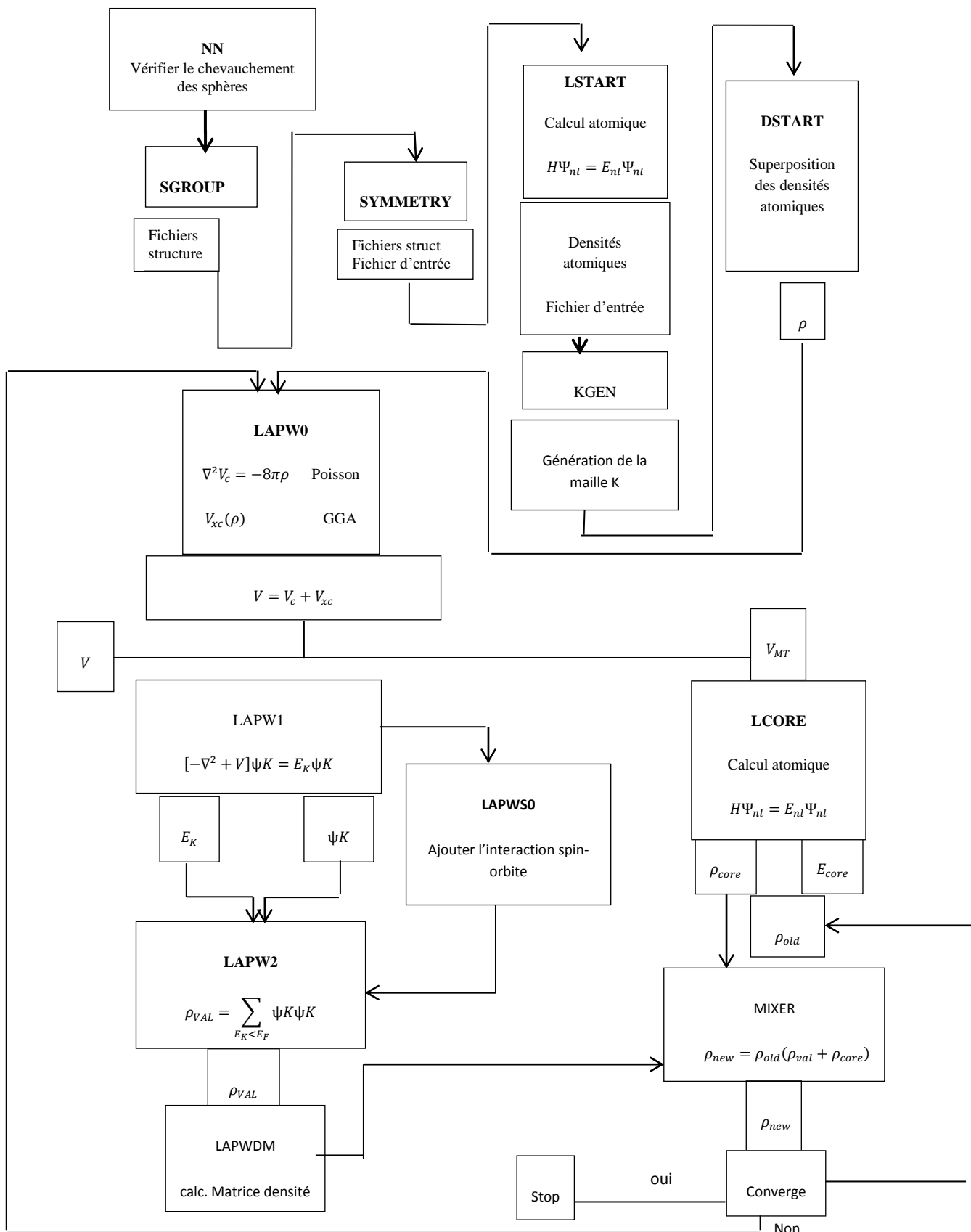


Figure II.2 : L'organigramme du programme de WIEN2k

Référence

- [1] SCHRÖDINGER, Erwin. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical review*, 1926, vol. 28, no 6, p. 1049.
- [2] BORN, Max et HEISENBERG, W. Zur quantentheorie der molekeln. *Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten*, 1985, p. 216-246.
- [3] HARTREE, Douglas R. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In : *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. Cambridge university press, 1928. p. 89-110.
- [4] PAULI, Wolfgang. The connection between spin and statistics. *Physical Review*, 1940, vol. 58, no 8, p. 716
- [5] FOCK, Vladimir. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 1930, vol. 61, p. 126-148.
- [6] SLATER, John C. Atomic shielding constants. *Physical Review*, 1930, vol. 36, no 1, p. 57.
- [7] THOMAS, L. H. On the rate at which particles take up random velocities from encounters according to the inverse square law. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 1928, vol. 121, no 787, p. 464-475.
- [8] FERMI, Enrico. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Zeitschrift für Physik*, 1928, vol. 48, no 1-2, p. 73-79.
- [9] KOHN, Walter et SHAM, Lu Jeu. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 1965, vol. 140, no 4A, p. A1133.
- [10] GÁSPÁR, Rezső. Über eine approximation des Hartree-Fockschen potentials durch eine universelle potentialfunktion. *Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae*, 1954, vol. 3, no 3, p. 263-286.
- [11] CEPERLEY, David M. et ALDER, Berni J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, 1980, vol. 45, no 7, p. 566.
- [12] PHILIPSEN, P. H. T. et BAERENDS, E. J. Cohesive energy of 3d transition metals: density functional theory atomic and bulk calculations. *Physical Review B*, 1996, vol. 54, no 8, p. 5326.

- [13] VOSKO, Seymour H., WILK, Leslie, et NUSAIR, Marwan. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of physics*, 1980, vol. 58, no 8, p. 1200-1211.
- [14] HEDIN, Lars et LUNDQVIST, Bengt I. Explicit local exchange-correlation potentials. *Journal of Physics C: Solid state physics*, 1971, vol. 4, no 14, p. 2064.
- [15] JANAK, J. F. Uniform susceptibilities of metallic elements. *Physical Review B*, 1977, vol. 16, no 1, p. 255.
- [16] CEPERLEY, David M. et ALDER, Berni J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, 1980, vol. 45, no 7, p. 566.
- [17] WHITE, J. A. et BIRD, D. M. Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in Car-Parrinello total-energy calculations. *Physical Review B*, 1994, vol. 50, no 7, p. 4954.
- [18] PERDEW, John P., BURKE, Kieron, et ERNZERHOF, Matthias. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 1996, vol. 77, no 18, p. 3865.
- [19] BARTH, Joachim, FECHER, Gerhard H., BALKE, Benjamin, *et al.* Itinerant half-metallic ferromagnets Co_2TiZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn}$): Ab initio calculations and measurement of the electronic structure and transport properties. *Physical Review B*, 2010, vol. 81, no 6, p. 064404.
- [20] SINGH, David J. et NORDSTROM, Lars. *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [21] ANTONOV, Victor, HARMON, Bruce, et YARESKO, Alexander. *Electronic structure and magneto-optical properties of solids*. Springer Science & Business Media, 2004.
- [22] DUDAREV, Sergei L., BOTTON, Gianluigi A., SAVRASOV, Sergey Y., *et al.* Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study. *Physical Review B*, 1998, vol. 57, no 3, p. 1505.
- [23] HAMANN, D. R. Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 1979, vol. 42, no 10, p. 662.
- [24] SLATER, John C. Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, 1937, vol. 51, no 10, p. 846.

- [25] ANDERSEN, O. Krogh. Linear methods in band theory. *Physical Review B*, 1975, vol. 12, no 8, p. 3060.
- [26] TAKEDA, T. et KUBLER, J. Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 1979, vol. 9, no 4, p. 661.
- [27] SINGH, D. J. Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd. *Physical Review B*, 1991, vol. 44, no 14, p. 7451.
- [28] BLAHA, Peter, SCHWARZ, Karlheinz, SORANTIN, P., *et al.* Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. *Computer physics communications*, 1990, vol. 59, no 2, p. 399-415

Chapitre III : Les résultats obtenus

III. Les résultats obtenus :

III.1 Introduction :

Les Heuslers à base de Manganèse sont des heuslers ferrimagnétiques [1], qui ont reçu une attention considérable en raison de leurs comportements magnétique dur, et de leurs applications possibles dans les dispositifs de couple de transfert de spin tels que la mémoire d'accès aléatoire à couple de transfert de spin (STT-MRAM)[2].

L'une des alliages de Heusler à base de Manganèse le plus attrayant est le Mn_3Ga , car il possède un caractère demi-métallique ferromagnétique avec une température de curie très élevée ($T_c > 700$ K), ce qui assure la stabilité thermique des informations stockées.

Dans ce travail nous présentons une étude détaillée de leurs propriétés structurales, électronique, et magnétiques faite pour les composons Mn_2PtZ ($Z = Co$ et V). Dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)[3] en utilisant la méthode FP-LAPW, elle est implémentée dans le code Wien2K[4]. Nous comparons nos résultats avec ceux disponibles qui sont obtenus expérimentalement.

L'analyse de la littérature concernant les alliages d'heusler Mn_2PtCo et Mn_2PtV montre qu'ils sont stables, et se décomposent en deux phases, cubique $L2_1$ ($F\bar{4}3m$), et tétragonal $D0_{22}$ ($I\bar{4}m2$) respectivement.

III.2 Détail de calcul :

Dans notre travail, nous avons utilisés la méthode des ondes planes augmentées linéarisées des orbitales locales avec le potentiel total (FP-LAPW) [5]. Cette méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [6] est implémentée dans le code Wien2K [7]. Le potentiel d'échange et de corrélation a été calculé à l'aide de l'approximation du gradient généralisé (GGAPBE)[8].

De plus, nous utilisons l'approche d'interaction coulombienne (Hubbard). L'approche GGA + U a été choisie pour traiter les effets quantiques apportés par les électrons d fortement corrélés, en a plusieurs possibilités de choix de U. Parmi ces diversités de choix, ont à choisi $U = 3$ eV à travers un matériau similaire Mn_2PtSn . Les rayons muffin tin (RMT) ont été choisis pour assurer la proximité des sphères, et minimiser l'espace interstitiel, qui sont regroupés dans le

tableau III.1. ($R_{MT} \times K_{max} = 7$) où K_{max} est l'amplitude du plus grand vecteur K dans l'onde plane, et R_{MT} est le rayon moyen des sphères de muffin tin, qui sont utilisés pour le nombre d'ondes planes, et l'expansion des fonctions d'onde a été fixé à $l_{max} = 10$ à l'intérieur des sphères de muffin tin, tandis que la densité de charge a été étendue à Fourier jusqu'à $G_{max} = 12 \text{ ua}^{-1}$, où G_{max} qui est le plus grand vecteur dans l'expansion de Fourier. L'énergie de séparation a été choisie comme -6 Ry , c'est l'énergie de séparation des états de valence et des états de cœur. Nous avons utilisé le schéma de Monkhorst et Pack [9] de $(13 \times 13 \times 13)$, pour effectuer l'intégration sur les points K de la zone de Brillouin. On choisit une énergie 10^{-5} Ry pour assurer la convergence de l'énergie. La configuration électronique de chaque élément Pt, Co, Mn et V sont constitués par les états suivants:

[Pt]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 3d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^8$

[Co]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$

[Mn]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$

[V] : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$

Le tableau III.1 : les rayons muffin-tin des matériaux des atomes de Mn_2PtCo et Mn_2PtV

Élément	Mn	Co	Pt	V
$R_{mt}(\text{u.a})$	2.05	2.05	2.10	2.07

III.3 Propriétés structurales :

La détermination des propriétés structurales des matériaux c'est l'étape la plus importante pour la compréhension et la prédiction de leurs différentes propriétés physiques (électroniques, élastiques, thermiques...).

L'optimisation structurale des alliages étudiés est effectuée par un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du volume de la maille élémentaire, (calcul self-consistent) SCF à l'aide du code wien2k [10]. La seconde étape consiste à déterminer les données structurales en particulier son paramètre de maille a , son module de compressibilité B et sa dérivé B' par ajustement, les courbes obtenus de l'énergie totale en fonction du volume

de nos données à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [11], sont données par l'expression suivante :

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B'(B'-1)} \right] \left[B' \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (\text{III.3.1})$$

Avec :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right)^{-1/B'} \quad (\text{III.3.2})$$

Où E représente l'énergie de l'état fondamental ; V_0 est le volume à une pression nulle. E_0 et V_0 étant l'énergie et le volume à l'équilibre de la maille élémentaire respectivement.

a est le paramètre du réseau à l'équilibre donné par le minimum de la courbe de l'énergie total en fonction du volume, et le module de compressibilité B est donné par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.3.3})$$

B' : La dérivée du module de compressibilité.

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{III.3.4})$$

III.3.1 La structure cristalline :

Généralement, les alliages Heuslers à base de Mn de stœchiométrie Mn_2YZ cristallisent dans deux types, dit régulier et inverse. Le type régulier cristallise dans le groupe spatial $Fm\bar{3}m$ (SG) 225 noté $L2_1$, avec trois positions Wyckoff, $8c$ (1/4, 1/4, 1/4) occupé par deux atomes de Mn, $4a$ (0, 0, 0) et $4b$ (1/2, 1/2, 1/2) sont occupés par les atomes Y et Z respectivement. Y représente n'importe quel métal de transition, Z est un élément du groupe principal. Le deuxième type inverse est observé si le nombre atomique de Y est supérieur à celui de Mn ($Z(Y) > Z(Mn)$) à partir de la même période. D'après derma et al [12], une autre possibilité pour observés ce type de structure, si le nombre de valence de Y est supérieure au nombre de valence de Mn.

D'autres structures de heuslers à base de Mn sont observées, qui sont les dérivées tétragonal, obtenues à cause d'allongement ou de compriment des cellules cubiques. La relation entre les phases cubiques et tétragonal est : $c_{tet} = c_{cub}$ et $c_{cub} = \sqrt{2} a_{tet}$.

III.3.1.1 Mn_2PtCo

III.3.1.1.1 Mn_2PtCo

Le Mn_2PtCo cristallise dans deux structures, La première structure c'est la structure cubique heusler régulière de type Cu_2MnAl , L21 (groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, n° 225). Avec occupation des positions Wyckoff, dans lequel les atomes Mn sont situés en sites (0.25, 0.25, 0.25) alors que les atomes Pt et Co occupent les sites (0.5, 0.5, 0.5) et (0, 0, 0) respectivement comme le montre la **Figure III.3.1.1(a)**. Deuxièmement, la structure cubique heusler inverse puisque $Z(\text{Pt}) > Z(\text{Mn})$ de type AgLi_2Sb , avec un groupe d'espaces $\text{F4}\bar{3}\text{m}$, n° 216. Dans ce cas-là, les atomes de Mn occupent deux positions Wyckoff non équivalentes 4d (0.75, 0.75, 0.75) et 4c (0.5, 0.5, 0.5), Pt 4b (0.25, 0.25, 0.25) et Co 4a (0, 0, 0) présentés dans la **figure III.3.1.1 (b)**.

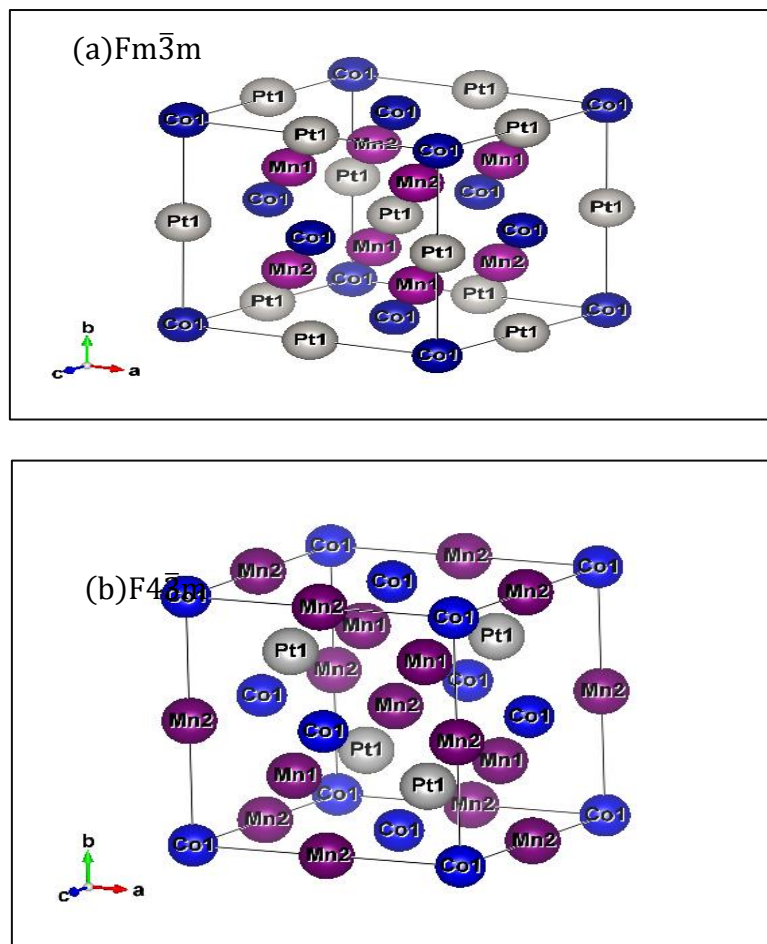
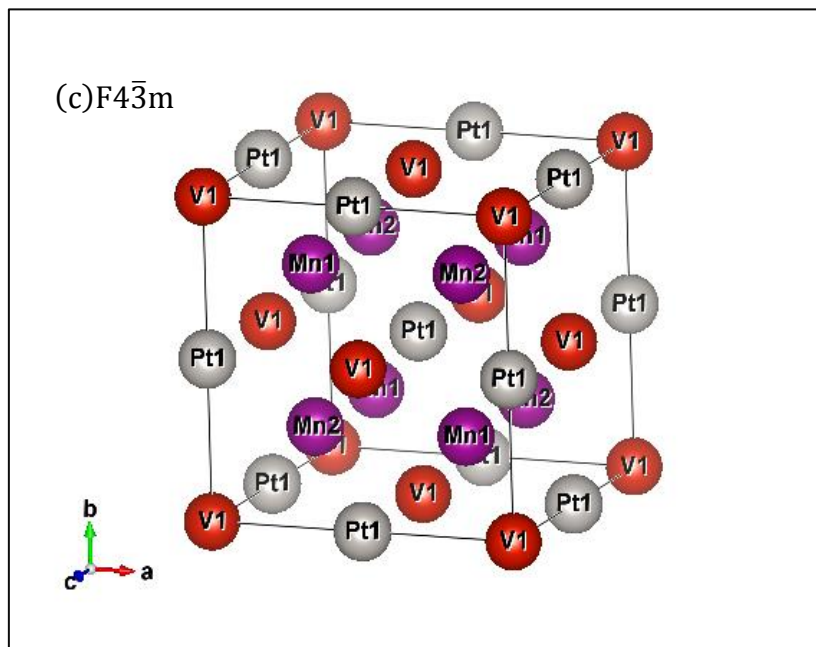


Figure III. .3.1.1 : Structure cristalline des composés Mn_2PtCo dans les deux types, (a) structure cubique régulière $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, et (b) structure cubique inverse $\text{F4}\bar{3}\text{m}$.

III.3.1.2 Mn_2PtV

Le Mn_2PtV cristallise dans la structure cubique d'inverse Heusler (type AgLi_2Sb -type, groupe d'espace $F4\bar{3}m$, n°216). Cette structure est décrite par quatre sous-réseaux cfc interpénétrant, les atomes Mn sont placés sur les positions Wyckoff (0.75, 0.75, 0.75) et (0.5, 0.5, 0.5), les atomes Pt et V sont situés respectivement sur les positions (0.25, 0.25, 0.25) et (0, 0, 0) comme indiqué sur la **figure III.3.1.2 (c)**. Il peut cristalliser aussi la structure tétragonal inverse (groupe d'espace $I\bar{4}m2$), les deux atomes de Mn occupent deux sites de réseau différents, l'un avec une coordination tétragonal, et l'autre avec une coordination octaédrique, qui sont représentés par Mn dans les sites 2b (0, 0, 1/2) et 2c (0, 1/2, 1/4), Pt et V localisés dans le 2d (0, 1/2, 3/4) et 2a (0, 0, 0) respectivement présenté dans la **figure III.3.1.2 (d)**.



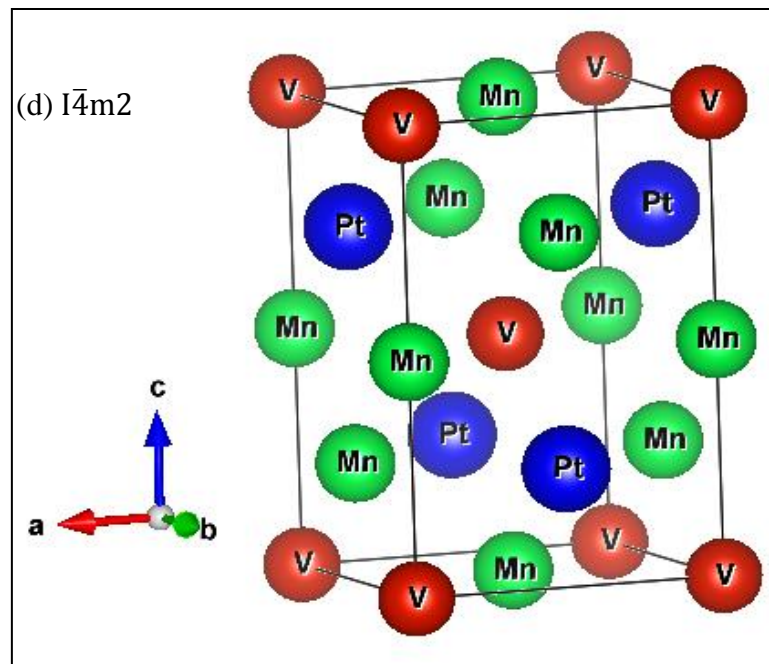


Figure III.3.1.2 : Structure cristalline des composés Mn_2PtV dans les deux types, (c) structure cubique inverse $F\bar{4}3m$ et (d) structure tétragonal inverse $I\bar{4}m2$.

III.3.2 La stabilité thermodynamique :

III.3.2.1 L'énergie de formation et l'énergie de cohésion

L'énergie de formation d'un matériau est l'énergie nécessaire pour séparer ses composants en atomes libres, c'est une mesure de l'intensité de la force liée à l'ensemble des atomes qui sont en corrélation avec la stabilité structurale de l'état fondamental, qui est donné par la relation suivante :

$$E_f(Mn_2PtZ) = E_{total}(Mn_2PtZ) - (2E_{Mn} + E_{Pt} + E_Z) \quad \text{III.3.5}$$

Où E_{total} est l'énergie totale pour les composés Heuslers à l'équilibre, E_X, E_Y et E_Z sont les énergies totales des atomes libres pour X, Y et Z respectivement.

Pour examiner la stabilité structurale des alliages Mn_2PtZ ($Z = Co, V$), il faut déterminer l'énergie de formation des composés Heuslers prise à l'état d'équilibre, d'après les résultats présentés dans le tableau III.2, on remarque que les énergies de formation calculées sont des valeurs négatives; cela signifie que ces composés sont énergétiquement stables. Nous concluons donc que ces composés pourraient être synthétisés expérimentalement.

Dans le présent travail, nous avons calculé aussi l'énergie de cohésion des composés Mn_2PtCo et Mn_2PtV . c'est l'énergie nécessaire pour séparer ses composants en atomes libres neutres, 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 d'état fondamental de Mn, Pt, V et Co qui est donné par:

$$E_{coh} = 2E_{atom}^X + E_{atom}^Y + E_{atom}^Z - E_{total}^{X_2YZ} \quad \text{III.3.6}$$

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

Les énergies de cohésion obtenues pour Mn_2PtV et Mn_2PtCo sont calculées en utilisant l'approximation GGA et GGA+U respectivement, qui sont regroupées dans le tableau III.2. On remarque que la structure cristalline de Mn_2PtV (2.48 Ry) est la plus stable en comparaison avec celle des Mn_2PtCo (13 Ry).

III.3.2.2 L'énergie au convexe de hull :

Un composé ne peut être thermodynamiquement stable que s'il se trouve sur le convexe de hull des énergies de formation de toutes les phases dans l'espace chimique correspondant. Chaque phase sur le convexe de hull a une énergie de formation inférieure à toute autre phase, ou combinaison linéaire de phases dans l'espace chimique à cette composition.

Donc, par définition, toute phase sur le convexe de hull est thermodynamiquement stable. Par contre, toute phase qui ne se trouve pas sur le convexe de hull est thermodynamiquement instable. Il existe une autre phase, ou une autre combinaison de phases sur le convexe de hull dont l'énergie est inférieure.

La mesure de la stabilité thermodynamique d'une phase c'est la distance de la convexe de hull. En d'autres termes, plus la phase est éloignée de la convexe de hull, plus la force thermodynamique pour qu'elle se transforme ou se désintègre en une ou plusieurs autres phases est élevée. La distance de convexe de hull ΔE_{HD} pour une phase avec une énergie de formation ΔE_f peut être calculée comme suite :

$$\Delta E_{HD} = E_{hull} - \Delta E_f \quad \text{III.3.7}$$

où E_{hull} est l'énergie de convexe de hull à la composition de phase, qui est déterminé à partir d'utilisation de la "programmation grand canonique linéaire" (GCLP) sur le site Web de l'OQMD (<http://oqmd.org/analysis/gclp>) [13].

On s'attend à ce qu'il se trouve au-dessus de la convexe de hull avec un mélange de phases MnPt-MnCo et MnPt-MnV, le $\Delta E_{HD} = 0.018 \text{ eV/atome}$, $\Delta E_{HD} = 0.1379 \text{ eV/atome}$ respectivement. Dès lors, la stabilité thermodynamique à 0 K est liée à la distance de la convexe de hull par la condition $E_{HD} = 0$. La distance de convexe de hull trouvé dans nos composés est faible même en dessous du seuil empirique (52 meV/atome) prédit par Ma Jianhua et al [9]. Cela me dit que nos composants peuvent être synthétisés par des traitements à l'équilibre.

à partir du diagramme de phase avec la convexe de hull présenté dans la **Figure III.3.2.2.a et b**, on remarque que Mn_2PtCo et Mn_2PtV se trouvent au-dessus de la convexe de hull avec un mélange de phases MnPt (50%) – Mn_3Co (33%) – Co(17%), (la composition relative est $1 \text{ MnPt} + 0.333 \text{ Mn}_3\text{Co} + 0.667 \text{ Co}$), le $\Delta E_{HD} = -0.186 \text{ eV/atome}$, Mn (25%) – MnV (25%) – MnVPt_2 (50%) (la composition relative est $1 \text{ Mn} + 0.5 \text{ MnVPt}_2 + 0.5 \text{ MnV}$), le $\Delta E_{HD} = -0.331 \text{ eV/atome}$ respectivement. Dès lors, la stabilité thermodynamique à 0 K est liée à la distance de la convexe de hull par la condition. On constate que la valeur de $E_{hull} = 0.013 \text{ eV}$, $E_{hull} = 0.0765 \text{ eV}$ respectivement, qui indique que la distance de la convexe de hull trouvée dans nos composées est petite, s'écartant même à la condition stable.

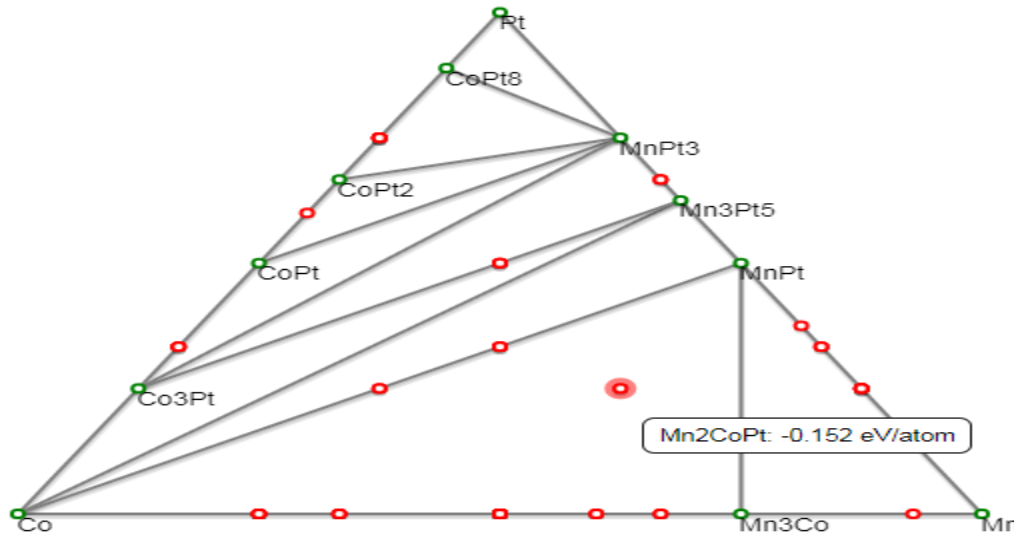


Figure III. 3.2.2.a : Diagramme de phase du composé Mn_2PtCo avec la convexe de hull

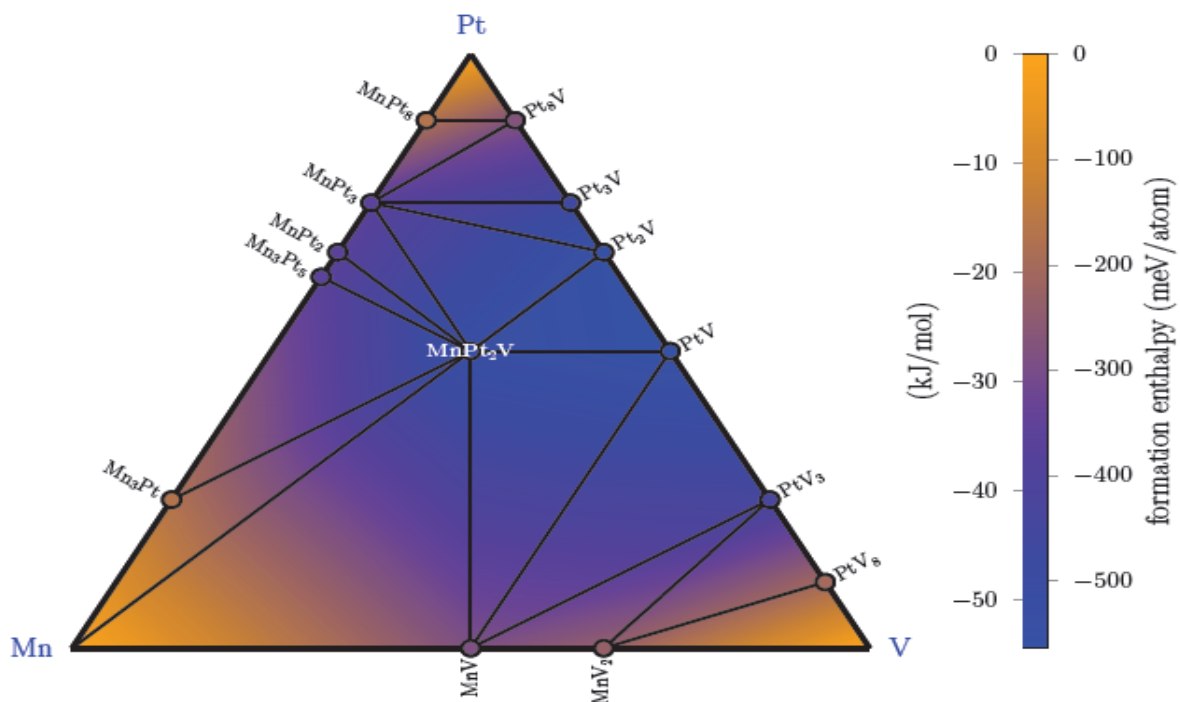


Figure III. 3.2.2.b : Diagramme de phase du composé Mn_2PtV avec la convexe de hull

III.3.3 La stabilité des composés Mn_2PtCo et Mn_2PtV

III.3.3.1 Mn_2PtCo

Pour obtenir la structure de l'état fondamental de chaque composé et trouver l'état magnétique favorable, nous avons calculés l'énergie totale en fonction du volume pour les deux occupations de site possibles, (structure type- Cu_2MnAl ($Fm\bar{3}m$), et structure type- $AgLi_2Sb$ ($F4\bar{3}m$)). Pour les trois phases magnétiques, les états non-magnétique (NM), ferromagnétique (FM), et ferrimagnétique (FIM), en utilisant l'approximation GGA.

Les figures (III.3.2.1, III.3.2.2 et III.3.2.4) présentent les courbes des propriétés structurales illustrant la variation de l'énergie totale E (Ry) en fonction du volume V ($u.a$)³ de l'alliage Heusler Mn_2PtCo dans les trois structures cristallines différentes, (structure type- Cu_2MnAl ($Fm\bar{3}m$), structure type- $AgLi_2Sb$ ($F4\bar{3}m$), et structure tétragonal inverse (groupe d'espace $\bar{1}4m2$)), pour les trois ordres magnétiques (NM, FM et FIM) .

III.3.3.1.1 Structure type-Cu₂MnAl (Fm $\bar{3}$ m) :

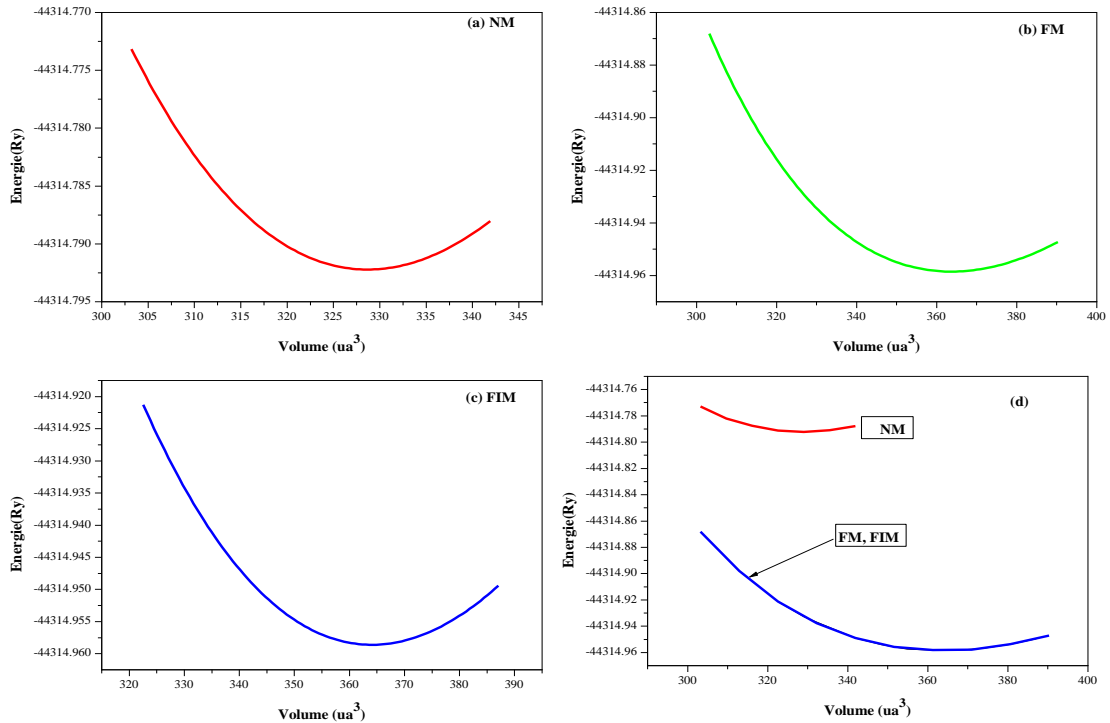


Figure III.3.3.1: la variation de l'énergie totale en fonction du volume du composant Mn₂PtCo dans le type de structure Fm $\bar{3}$ m pour les trois ordres magnétiques, a) non-magnétique (NM), b) ferromagnétique(FM), c) ferrimagnétique (FIM) et d) l'ensemble des trois ordres magnétiques(NM, FM et FIM).

L'analyse des courbes relatives à la Figure III.3.3.1, montre que l'énergie des phases ferromagnétique et ferrimagnétique est identique et relativement faible comparais à celle de la phase non-magnétique, ce qui veut dire que ces composés sont plus stables aux phases ferromagnétique ou ferrimagnétique dans le type de structure Fm $\bar{3}$ m.

III.3.3.1.2 Structure type- AgLi_2Sb ($\overline{F43m}$)

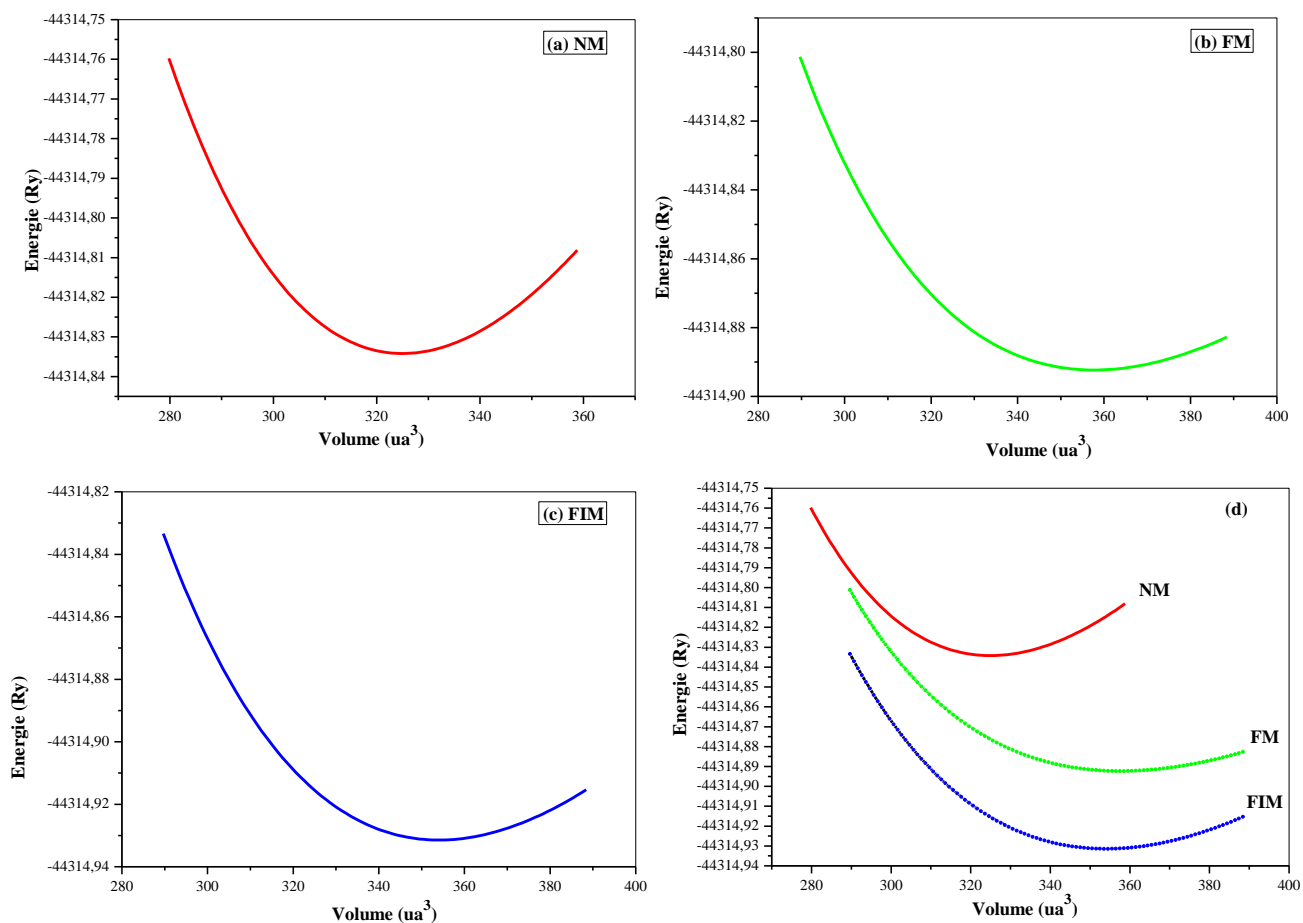


Figure III.3.3.2: la variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé Mn_2PtCo dans le type de structure $\overline{F43m}$ pour les trois ordres magnétiques a) non-magnétique (NM), b) ferromagnétique (FM), c) ferrimagnétique (FIM) et d) l'ensemble des trois ordres magnétiques (NM, FM et FIM).

D'après les courbes à la Figure III.3.3.2, on remarque que l'énergie de la phase ferrimagnétique est relativement faible comparais à celle des phases non-magnétique, et ferromagnétique, ce qui veut dire que ce composé est plus stable à la phase ferrimagnétique dans le type de structure $\overline{F43m}$.

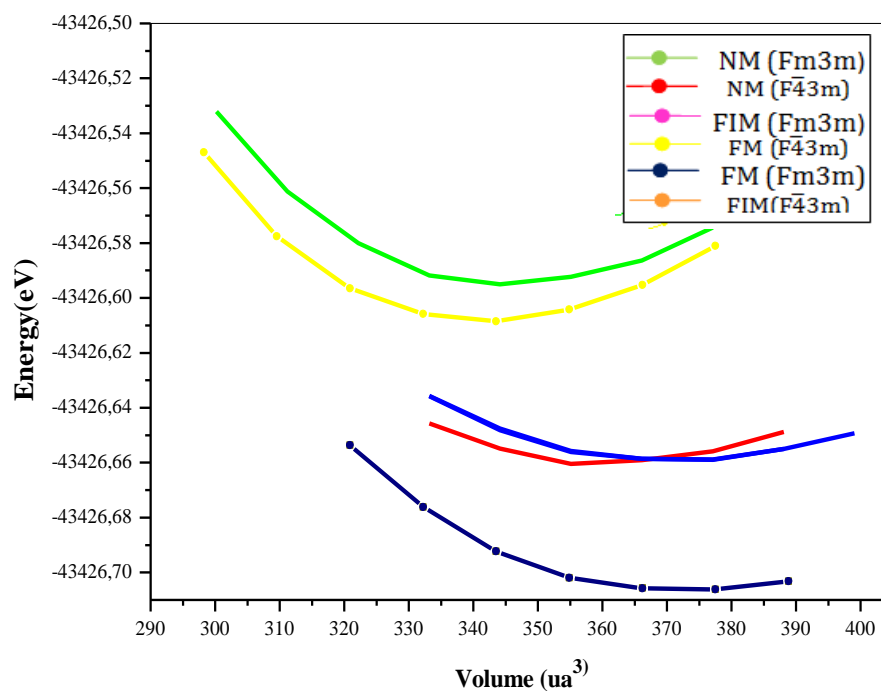


Figure III.3.3.3 : La variation des énergies en fonction du volume du composé Mn_2PtCo dans deux structures différentes, (structure type- Cu_2MnAl ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$), et structure type- AgLi_2Sb ($\text{F4}\bar{3}\text{m}$)) dans les trois phases magnétiques (NM, FM et FIM)

Afin de mettre en évidence l'énergie la plus basse de l'alliage Mn_2PtCo , nous avons tracé sur le même graphe l'évolution de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux structures cubiques (structure type- Cu_2MnAl $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$), et (structure type- $\text{F4AgLi}_2\text{Sb}\bar{3}\text{m}$), dans les trois ordres magnétiques (NM, FM et FIM) présenté dans la figure (III.3.3.3).

Sur le plan énergétique, nous remarquons que le Mn_2PtCo favorise la structure L2_1 régulière $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ avec l'ordre ferromagnétique.

III.3.3.1.3 Structure tétragonale ($\bar{1}4m2$)

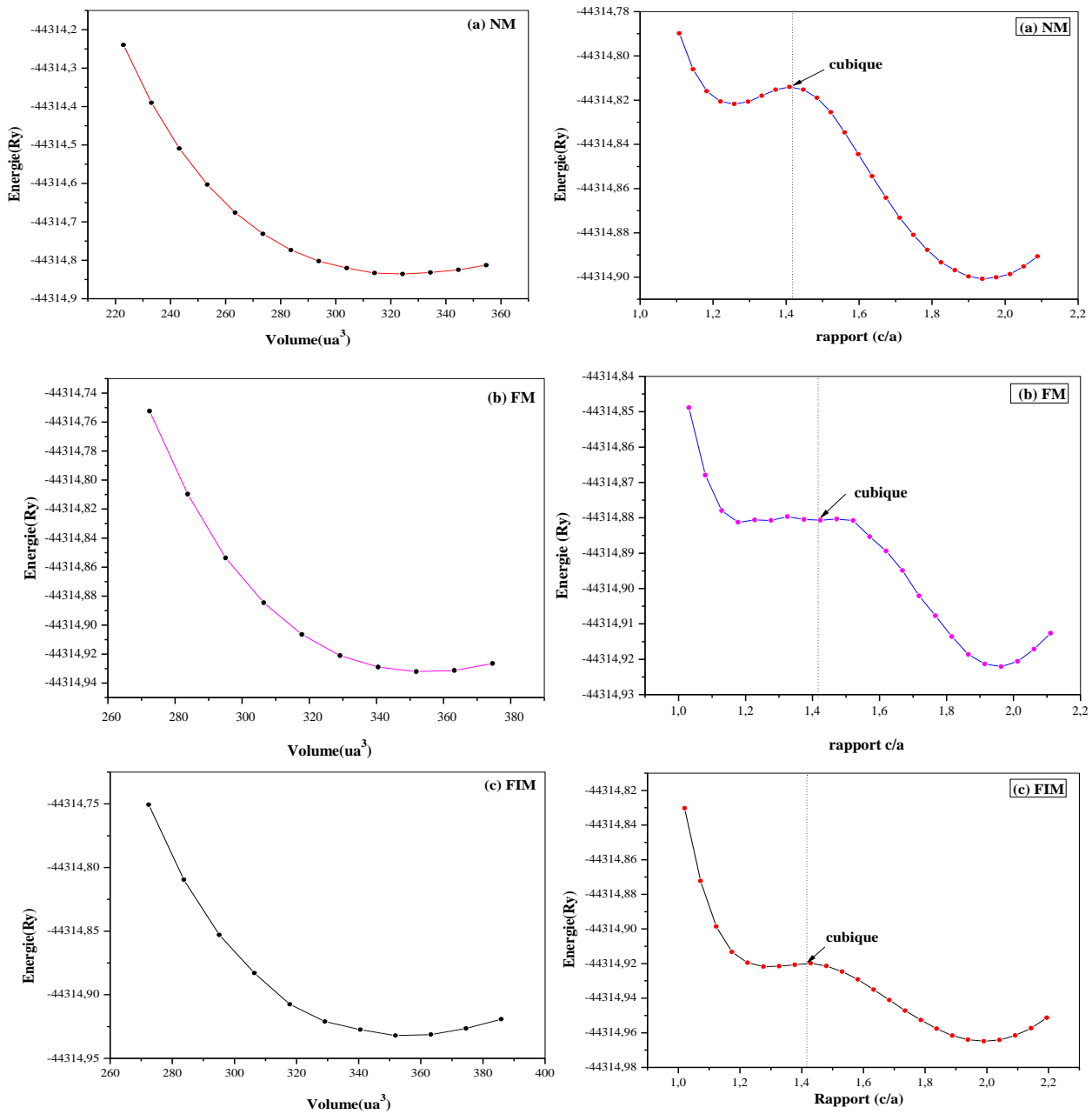


Figure III.3.3.4: a) la variation de E(V) et le rapport (c/a) pour la structure tétragonale inverse a) Non-magnétique, b) Ferromagnétique, c) ferrimagnétique

Pour cette structure, on fait d'abord l'optimisation du volume V et fixé le rapport c/a, on étudie l'évolution de l'énergie totale en fonction de volume, et après ajustement polynomial, on extrait la valeur de paramètre du réseau d'équilibre a_{eq} .

Donc on fixe la valeur a_{eq} dans les fichiers de structure et on étudie la variation de l'énergie totale en fonction de c/a , par l'ajustement de l'équation de Murnaghan on extrait les propriétés structurales de cette phase.

La figure III.3.3.4 représente la courbe $E(V)$ et $E(c/a)$ pour les différents ordres magnétiques (NM, FM et FIM), l'ordre ferrimagnétique est plus stable pour cette structure car ces énergies sont plus basses.

III.3.3.1.4 Détermination des paramètres structuraux des composés

Mn₂PtCo

Les paramètres structuraux sont déterminés en ajustant les courbes obtenus de l'alliage Mn₂PtCo par l'équation d'état de Murnaghan donné par l'expression III.3.1. Telle que les paramètres du réseau (a), le rapport (c/a), les modules de compressibilité (B) ça dérivée (B'), et la différence d'énergie (ΔE_{FM}) entre l'état FM et l'état FIM, dans un autre coté on a calculé $\Delta E_{cub-tet}$ qui représente le décalage des énergies les plus basses entre la structure cubique et tétragonal qui sont regroupés dans le tableau III.2 avec la comparaison aux résultats théoriques et expérimentaux disponible.

D'après les résultats récapitulés dans le tableau III.2, on remarque un écart de 0.01 Å pour les valeurs de paramètre de maille lors de la comparaison avec la valeur obtenu par Sanvito et al [14].

La variation relative du volume entre la phase cubique et la phase tétragonal en pourcentage est déterminée par la relation suivante : $C_{t/c} = (V_{tet} - V_{cub}) \cdot 100 / V_{cub}$, présentée dans le tableau III.2.

Une des constantes décrivant le comportement élastique d'un matériau c'est le module de compressibilité (B). La valeur de B est très élevée, ce qui indique qu'il est plus dur. La phase antiferromagnétique à structure inverse est moins rigide que la phase ferromagnétique à structure régulière.

Tableau III.2 : Paramètre du réseau a , le rapport c/a , module de compressibilité B , ζ dérivée B' pour le matériau Mn_2PtCo dans les types de structures (cubique ($Fm\bar{3}m$ et $F4\bar{3}m$) et tétragonal) pour les phases magnétiques (ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM) et non-magnétique(NM)).

Mn₂PtCo	L2 ₁ régulier			L2 ₁ inverse			Tétragonale		
	Fm $\bar{3}m$			F $\bar{4}3m$			Inverse I $\bar{4}m2$		
	NM	FM	FIM	NM	FM	FIM	NM	FM	FIM
a(Å)	5.797	5.998	5.996	5.77	5.95	5.94	4.132	4.249	4.248
c/a									
B(GPa)	247.3	200.5	191.5	140. 6	264. 7	159.9	285.2	162.3	159.0 6
B'	4.08	2.57	4.12	4.33	4.77	4.85	3.91	4.84	5.02
C _{t/c}									
$\Delta E_{cub-tet}(Ry)$	-0.23005								
$\Delta E_{FM}(Ry)$	-0.1664			-0.1013			-0.0996		
E _{for} (Ry /atome)	-0.1898			-0.1733			-01323		
E _{coh} (Ry)									
Autre calculs	6.0167[16] B=185.6, B'=4.10			a = 6.00(Å)[15] 6.0089[16] B=123.8,B'=4,3.98					

III.3.3.2 Mn₂PtV

Nous avons calculés les courbes d'énergie optimisées pour le composant Mn₂PtV dans les deux structures cubiques de Heusler (régulière de type-Cu₂MnAl (Fm $\bar{3}$ m), inverse de type-AgLi₂Sb (F4 $\bar{3}$ m)), et dans la structure tétragonal pour les trois ordres magnétiques, les états ferromagnétique (FM), non-magnétique (NM) et ferrimagnétique (FIM).

III.3.3.2.1 Structure type-Cu₂MnAl (Fm $\bar{3}$ m) :

Les figures ci-dessous représentent les courbes énergétiques de Mn₂PtV. à la structure type-Cu₂MnAl (Fm $\bar{3}$ m), (a) Non magnétique, (b) ferromagnétique, et (c) ferrimagnétique.

Ces figures montrent bien que les énergies des phases ferromagnétiques et ferrimagnétiques sont identiques, et inférieures par rapport à la phase non magnétique, ce qui signifie que ces composés sont plus stables dans la phase ferromagnétique ou ferrimagnétique en termes de type de structure Fm $\bar{3}$ m.

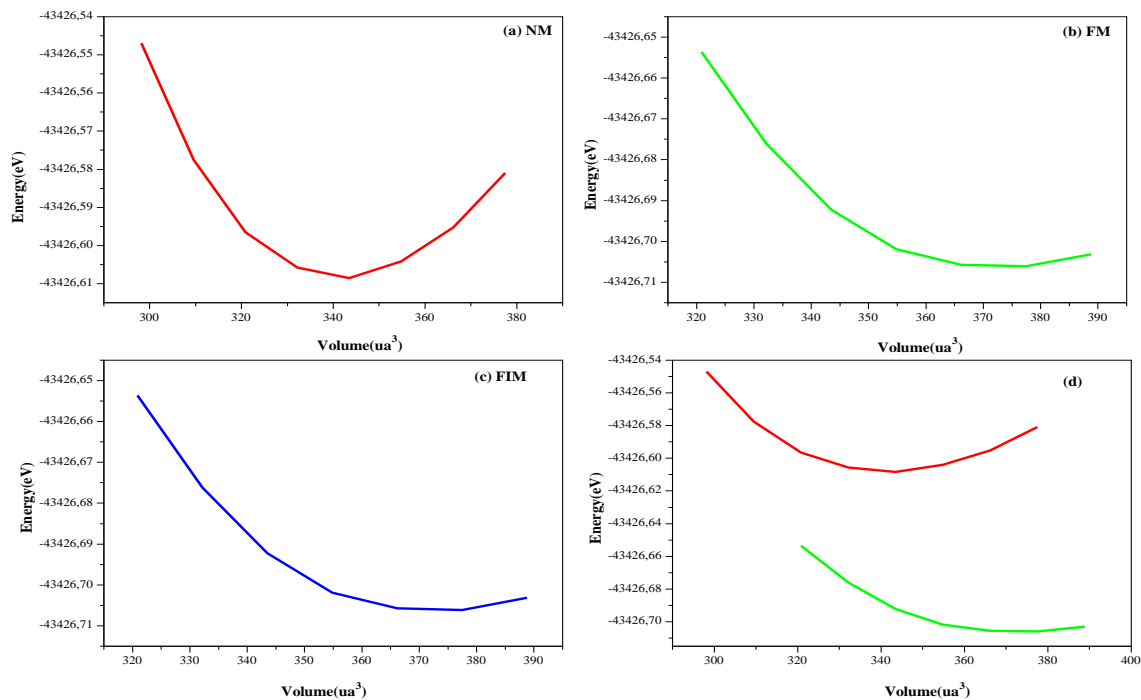


Figure III.3.3.5 : La variation des énergies en fonction du volume du composant Mn₂PtV à la structure type-Cu₂MnAl (Fm $\bar{3}$ m), (a) Non magnétique, (b) ferromagnétique, et (c) ferrimagnétique.

III.3.3.2.2 Structure type-AgLi₂Sb ($F\bar{4}3m$) :

la Figure III.3.3.6, présente les courbes des propriétés structurales illustrant la variation de l'énergie totale E (Ry) en fonction du volume V (u.a)³ de l'alliage Heusler Mn₂PtV dans la structure du type-AgLi₂Sb ($F\bar{4}3m$) pour les trois ordres magnétiques (NM, FM et FIM).

Notamment, l'énergie de la phase ferrimagnétique est relativement faible par rapport aux phases non magnétique et ferromagnétique, ce qui signifie que ces composés sont plus stables en phase ferrimagnétique dans le type structural.

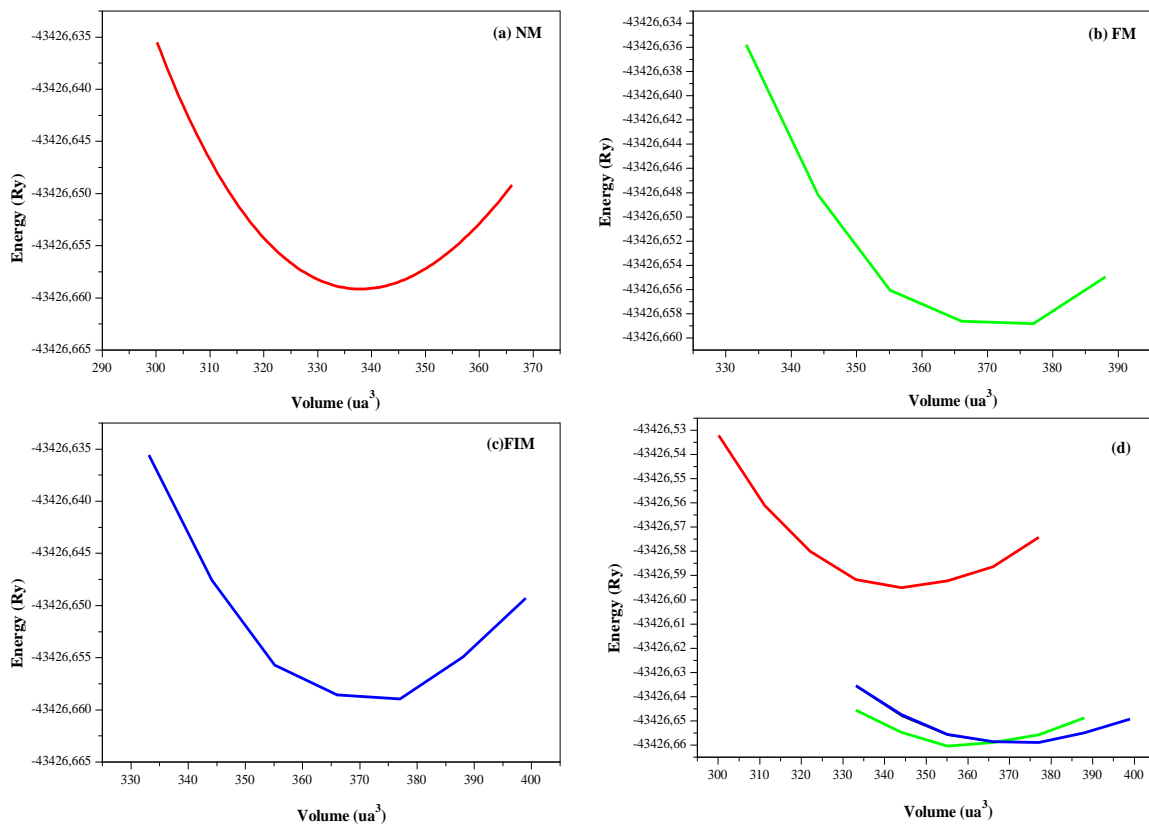


Figure III.3.3.6: La variation des énergies en fonction du volume du composant Mn₂PtV à la structure type-AgLi₂Sb ($F\bar{4}3m$), (a) Non magnétique, (b) ferromagnétique, et (c) ferrimagnétique.

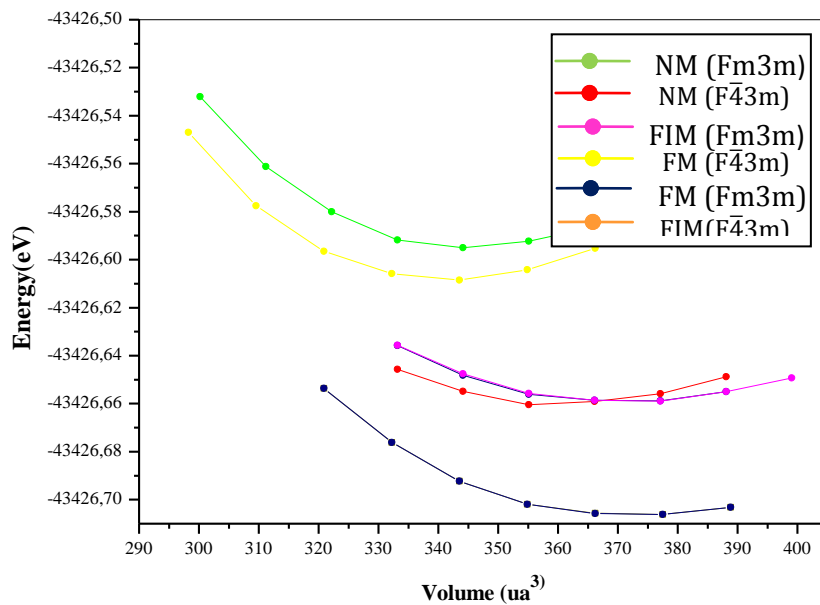


Figure III.3.3.7: La variation des énergies en fonction du volume du composant Mn_2PtV dans deux structures différentes, (structure type- Cu_2MnAl ($Fm\bar{3}m$), structure type- $AgLi_2Sb$ ($F4\bar{3}m$)) et dans les trois phases magnétiques (NM, FM et FIM)

Pour mettre en évidence l'énergie la plus basse de l'alliage Mn_2PtV , nous avons tracés l'évolution de l'énergie totale avec le volume pour deux structures cubiques, (structure type- Cu_2MnAl $Fm\bar{3}m$), structure type- $F4AgLi_2Sb\bar{3}m$) et trois niveaux magnétiques (NM, FM et FIM) qui sont illustrés à la Figure (III.3.3.7).

Énergétiquement, on remarque que Mn_2PtV favorise la structure $L2_1$ régulière $Fm\bar{3}m$ d'ordre ferromagnétique.

III.3.3.2.3 Structure tétragonal ($\bar{14}m2$) :

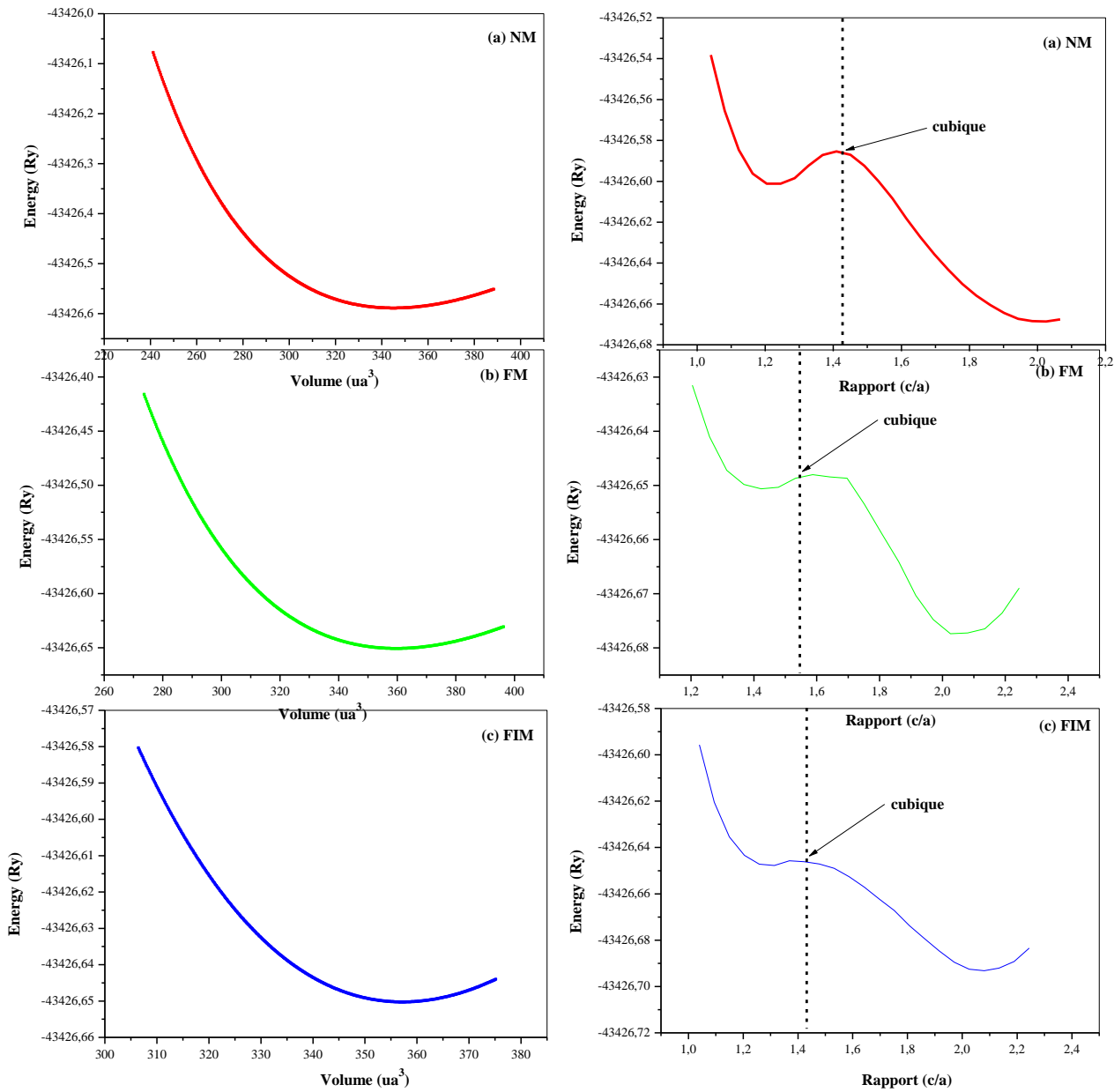


Figure III.3.3.8: a) la variation de E(V) et le rapport (c/a) pour la structure tétragonal inverse a) Non-magnétique, b) Ferromagnétique, et c) ferrimagnétique

Pour cette structure, on étudie la variation de l'énergie totale en fonction de c/a, par l'ajustement de l'équation de Murnaghan et on extrait les propriétés structurales de cette phase.

La figure III.3.3.8 représente la courbe $E(V)$ et $E(c/a)$ pour les différents ordres magnétiques (NM, FM et FIM), l'ordre ferrimagnétique et plus stable dans cette structure car ces énergies sont plus basses.

III.3.3.2.4 Détermination des paramètres structuraux des composés

Mn₂PtV :

Les résultats obtenus pour les valeurs de paramètre de maille a (Å), module de compressibilité B (GPa) et c/a dérivée (B') de l'alliage Mn₂PtV, dans les types de structures (cubique ($Fm\bar{3}m$ et $F4\bar{3}m$) et tétragonal $I\bar{4}m2$) pour les phases magnétiques (ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM) et non-magnétique (NM) qui sont regroupées dans le tableau (III.4) avec la comparaison aux résultats théoriques et expérimentaux disponible. Nos résultats sont en bon accord avec les résultats théoriques cités dans la référence [17].

Tableau III.3 : Paramètre du réseau a , le rapport c/a , module de compressibilité B , c/a dérivée B' pour le matériau Mn₂PtV dans les types de structures (cubique ($Fm\bar{3}m$ et $F4\bar{3}m$) et tétragonal) pour les phases magnétiques (ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM) et non-magnétique (NM)).

Mn ₂ PtV	L2 ₁ régulier Fm $\bar{3}$ m			L2 ₁ inverse F $\bar{4}$ 3m			Tétragonale Inverse I $\bar{4}$ m2		
	NM	FM	FIM				NM	FM	FIM
a(Å)	5.87	6.044 6.2 GGA+U	6.044	5.89 4	5.97 6	6.031	4.21 3	4.27	4.26
c/a							1.98	2.02	2.07
B(GPa)	255. 6	160.2 136.0 GGA+U	159.8	243.6	179.6	155.3	249. 3	190.4	220.8
B'	4.58	4.92 1.25 GGA+U	4.97	4.16	5.14	3.46	4.15	4.8	3.87
C _{t/c}	-7.9								
$\Delta E_{\text{cub-tet}}$ (eV)	0.085128								
ΔE_{FM} (Ry)	0.098098			0.06508					
E _{for} (Ry/atome)	-0.1951			-0.2545			-0.2364		
E _{coh} (Ry)	2.483								
Autre calculs	a = 6.06Å[18]			a = 5.98 Å[18] 6.05[19]					

III.4 Propriété électronique :

L'étude des structures électroniques d'un matériau consiste à analyser et comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau, l'énergie de gap et la distribution des charges. Pour les systèmes magnétiques, les calculs à spins polarisés sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin-up et spin-down séparément. Par conséquent les calculs de structure de bande, la densité d'états et les propriétés magnétiques, prennent une place importante. Ces derniers sont calculés pour alliages Heuslers Mn_2PtZ ($Z = Co, V$) à leur état d'équilibre avec le paramètre de maille optimisé de la structure la plus stable $Fm\bar{3}m, Fm\bar{4}3m$ dans la configuration FM, par l'approche GGA et GGA + U respectivement.

III.4.1 La structure de bande :

Pour former les bandes d'énergie, on rassemble les niveaux d'énergie des atomes indépendants dans la structure globale du cristal. Ces bandes représentées dans l'espace réciproque qui est aussi l'espace des vecteurs d'ondes K , sont traitées exclusivement dans les directions de plus hautes symétries dans la première Zone de Brillouin (BZ).

Nous avons calculés la structure électronique des bandes de Mn_2PtCo et Mn_2PtV dans la structure cubique pour le spin majoritaire (up), et spin minoritaire (down) en utilisant les paramètres de mailles d'équilibres dans la configuration FM aux différents points de haute symétrie dans la Zone Brillouin qui sont : Γ (0.0.0), X (1.0.0), L(1.1.0) et W (1.1.1) par l'approximation GGA et GGA+U présentée dans les figures 4 et 5 respectivement.

Figure III.4.1.1 représente la structure des bandes du composé Mn_2PtCo dans la structure cubique à la configuration ferromagnétique (FM) pour le spin majoritaire (spin-up), et le spin minoritaire (spin-down). D'après nos résultats obtenus nous constatons que les bandes de spin majoritaires (spin-up) ont des intersections métalliques autour du niveau de Fermi, cela indique que ces structures électroniques ont un caractère purement métallique. Même constatation dans les bandes de spin minoritaires (spin-down) où on note l'absence d'une bande interdite au sein du niveau de Fermi, ce qui confirme le caractère métallique avec une polarisabilité de spin qui dévié à l'unité avec un taux de 91 %.

Figure III.4.1.2 représente la structure des bandes du composé Mn_2PtV dans le cas des spins minoritaires (down), et des spins majoritaires (up) par l'approximation GGA+U, il est bien clair que la structure des bandes électroniques dans la direction des spins minoritaire révèle

que l'alliage Mn_2PtV possède un gap indirect (Γ -X) d'une valeur de 0.775 eV, à cause de la bande de valence maximale (au point Γ) qui ne chevauche pas avec la bande de conduction minimale (au point X), indiquant un comportement semi-conducteur dans cette direction. Tandis que le spin majoritaire présente un comportement métallique en raison des décalages vers le haut du maximum de la bande de valence, et vers le bas du minimum de bande de conduction. Par conséquent le composé Mn_2PtV est un demi-métal avec un gap indirect.

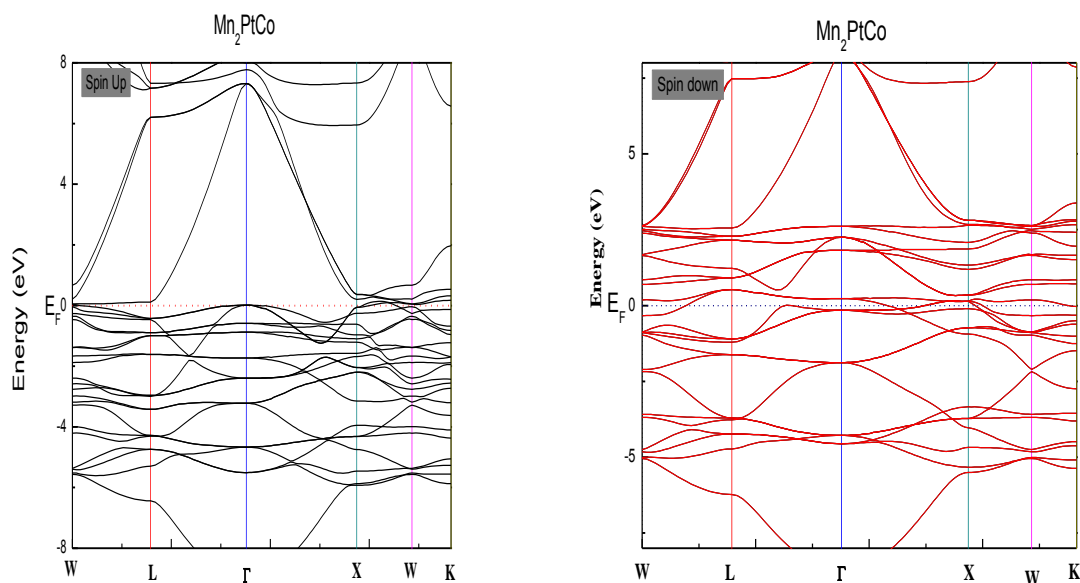


Figure III.4.1.1: Structures des bandes pour le composé Mn_2PtCo calculées à l'aide des approximations GGA dans la structure $L2_1$.

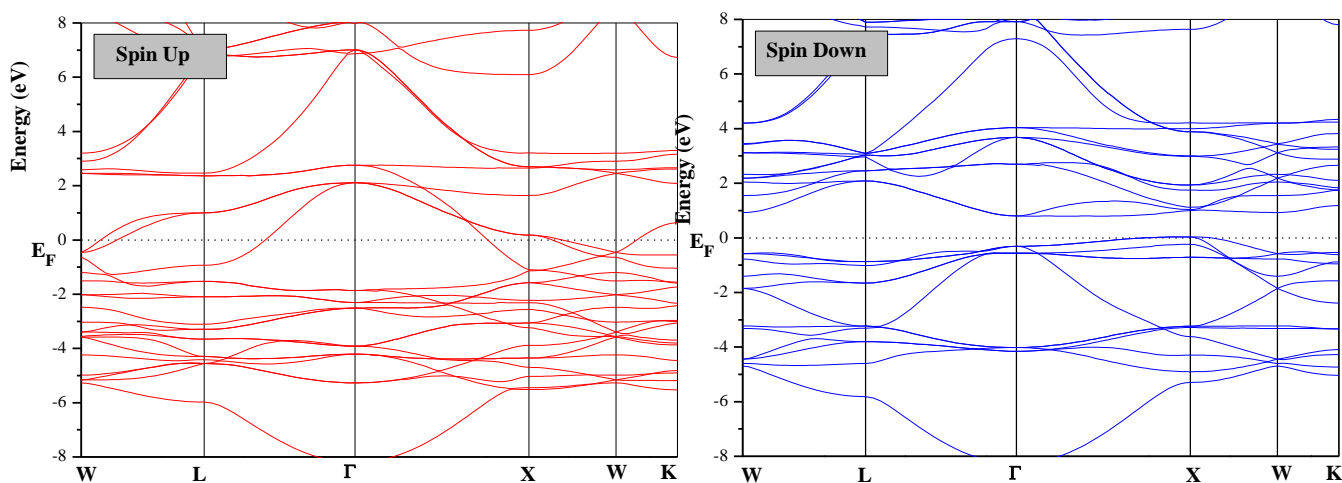


Figure III.4.1.2 : Structures de bandes pour le composé Mn_2PtV calculées à l'aide des approximations GGA+U dans la structure $L2_1$.

III.4.2 La densité d'états (DOS) :

La densité d'états (Density of States), ou DOS est une grandeur physique importante pour la compréhension des natures de la structure des bandes électroniques. La plupart des propriétés de transport d'électrons sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. La densité d'états peut également nous aider à comprendre la nature des liaisons chimiques dans un matériau (calcul le taux d'occupation de chaque état électronique), et donc le transfert de charge entre les atomes.

La densité d'état totale (DOS), et partielle (PDOS) ont été calculées, et tracées en utilisant les approches GGA et GGA+U pour les composés Mn_2PtCo et Mn_2PtV .

Figure III.4.2.1 présente la densité d'état totale (DOS), et partielle (PDOS) du composé Mn_2PtCo .

Il ressort clairement dans la Figure III.4.2.1 que les électrons majoritaires, et minoritaires (Spin-up et Spin-Down) ont un caractère métallique. On voit clairement une distribution de la densité spectrale près de l'énergie de Fermi. Nous remarquons qu'au niveau des spins minoritaires, la masse spectrale est très faible, ce qui confirme que le caractère est métallique.

La population d'électrons dans la bande d'états à spin up est plus grande que la bande d'états à spin down, ce qui conduit à une polarisation de spin inférieure à l'unité.

D'un autre côté, nous remarquons dans le cas de la bande minoritaire, la masse spectrale est d'environ (0,01 eV/cellule) pour les trois éléments de ce matériau, ils produisent 91% de polarisation de spin au niveau de Fermi. Sur la Figure III.4.2.1.b, nous observons que l'élément Pt contribue dans une gamme d'énergie entre -7 eV et -4 eV pour les spins majoritaires dans la bande de valence. Par contre un effet très faible est observé au niveau de la bande de conduction. On note que l'élément Pt contribue plus que les autres éléments dans l'intervalle d'énergie de -5 eV à -3 eV.

La contribution des éléments Mn est beaucoup plus importante que celle des autres éléments dans l'intervalle d'énergie entre -5,5 eV et 0 eV de la bande de valence, ceci s'accompagne d'une contribution moyenne des éléments Co et Pt.

La gamme d'énergie entre 0 eV et 3 eV est essentiellement dominée par les états 3d et 5d des atomes Co et Pt respectivement. Par contre, la contribution des atomes Mn est très faible.

De plus, en raison de l'interaction de super échange ferromagnétique entre les deux moments

magnétiques locaux de Mn et Pt, nous observons deux pics situés respectivement à $-4,5$ eV et $-1,17$ eV (les pics se trouvent dans la bande de valence pour les spins majoritaires). A cause de la grande quantité d'hybridation entre les états d de Mn et Pt, on observe un pic proche du niveau de Fermi avec une valeur de $6,36$ eV/cellule.

A cause du champ cristallin, L'état d se divise en deux états dégénérés. Une liaison double dégénérée e_g se situe dans l'intervalle entre $-3,5$ et $-1,17$ eV dans la bande de valence pour les spins majoritaire, mais dans la bande de conduction elle se situe entre $0,5$ eV et 2 eV. Tandis qu'une liaison triple dégénérée t_{2g} à haute énergie, est localisée entre $-3,5$ eV et 0 eV dans BV (pour les deux directions de spin), et entre $0,6$ eV et 3 eV dans la BC (spins minoritaires). Dans la même gamme d'énergie, il y a une forte hybridation entre les états d du site Mn et Co.

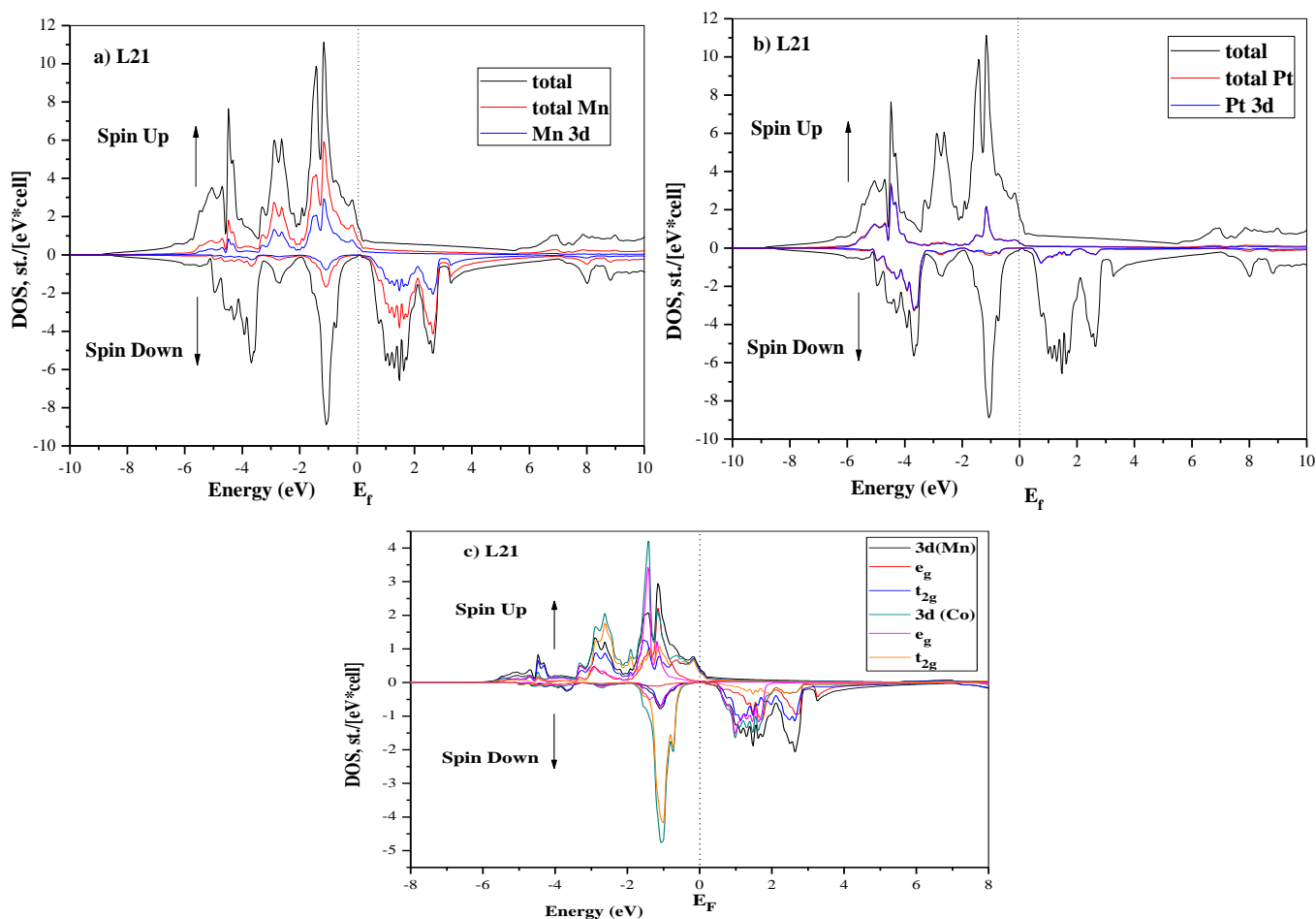


Figure III.4.2.1: La densité d'état totale, et partielle de Mn_2PtCo dans la phase ferromagnétique obtenu par GGA: a) Mn, b) Pt, et c) l'état e_g et t_{2g} de Mn et Co.

Pour mieux comprendre l'origine du ferromagnétisme, et la demi-métallicité d'alliages Mn₂PtV, et pour déterminer quel type d'hybridation, et quels états sont responsables du magnétisme, il est intéressant de calculer la densité d'états totale (DOS) et partielle (PDOS).

Les densités d'états totales et partielles des alliages Heusler Mn₂PtV, calculées avec polarisation des spins (spins majoritaires et spins minoritaires), en utilisant les paramètres de réseau d'équilibre, et les deux approximations GGA et GGA+U qui sont illustrées dans la Figure III.4.2.2. On choisit le domaine d'étude de ces densités dans le spectre d'énergie entre -9 et 9 eV afin d'étudier leur contribution à la densité d'états totale.

Au niveau de spin down, on note une faible densité au niveau de Fermi, ce qui entraîne une réduction de 30% de la polarisation. D'autre côté dans la même gamme d'énergie dans le spin majoritaire, il y a une forte hybridation entre les états d du site Mn-3d et Pt-5d. Nous pouvons clairement voir deux pics aigus situés à -4,2 et -1,4 eV respectivement autour du niveau de Fermi pour la phase cubique en raison de l'interaction ferromagnétique de super-échange. Dans la bande de conduction, l'ordre d'états d est inversé, V-3d, suivi de Mn-3d dans le canal majoritaire. La densité des états total obtenue par l'approximation GGA et GGA+U est similaires, ne diffèrent que par la densité des pics et l'apparition de gap au niveau de Fermi dans le spin minoritaire. On observe que la bande Pt-5d dans la bande de valence est décalée vers le niveau de Fermi, contrairement à la bande V-3d qui est décalée de 0,3 eV vers les basses énergies.

Le pic à 1,8 eV passe à 0 eV aux hautes énergies dans le spin up. Ce déplacement des bandes est affecté par la valeur du moment magnétique total.

D'après l'analyse de Figure III.4.2.2.c, on observe que les pics du PDOS de Mn sont bien séparés sur l'échelle énergétique. D'autre côté dans le même intervalle d'énergie dans le spin minoritaire, nous avons remarqués un gap dans le canal minoritaire qui est le résultat de l'hybridation des atomes Mn sur le site 8c (qui a une coordination tétraédrique avec les atomes voisins). En raison du champ cristallin

- les orbitales 3d Mn interagissant les unes avec les autres,
- l'état d est divisé en une liaison double dégénérée e_g à faible énergie, et une liaison triple dégénérée t_{2g} à haute énergie.

Il est clair que les états de liaison d'hybridation t_{2g} sont principalement formés par l'état Mn-3d qui contribue au TDOS dans la gamme d'énergie de -5,4 à -1,25 eV (1,05eV à 4,8 eV) pour le canal de spin majoritaire (canal de spin minoritaire), respectivement (voir Figure III.4.2.2.c).

Le niveau de fermi se trouve entre les deux anti-liaisons e_g et t_{2g} des orbitales 3d-Mn. Ainsi, une bande interdite s'ouvre dans la bande de spin minoritaire. Ceci est lié aux interactions Mn-Mn.

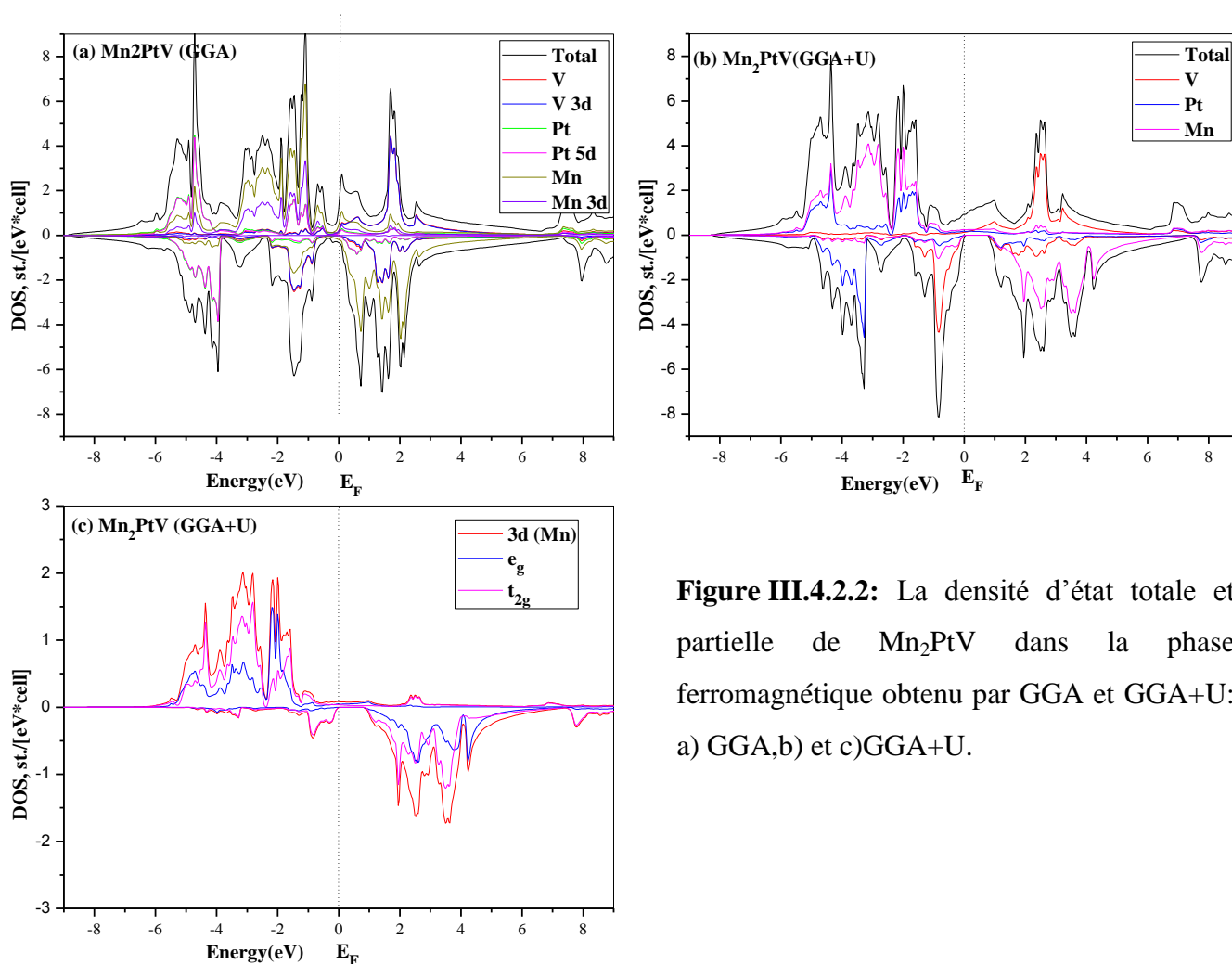


Figure III.4.2.2: La densité d'état totale et partielle de Mn₂PtV dans la phase ferromagnétique obtenu par GGA et GGA+U: a) GGA, b) et c)GGA+U.

III.5 Propriétés magnétiques

Les alliages Heusler à base de manganèse Mn_2YZ ont des propriétés magnétiques très intéressantes. Telle que, le moment magnétique de spin qui est défini par le nombre d'occupation total des orbitales à spin majoritaires diminué du nombre d'occupation total des orbitales à spin minoritaires, situés sur deux sites différents couplés parallèlement ou anti parallèlement les uns aux autres.

Le moment magnétique total suit une relation bien définie dite règle de Slater Pauling (SP). La règle SP est définie par la relation $M_T = N_V - 24$ [20], avec N_V est le nombre total des électrons de valence. Si nous appliquons cette relation sur nos composés Mn_2PtCo , Mn_2PtV qui ont un totale d'électron de valence égale à $(2 \times 7 + 10 + 9 = 33)$ $(2 \times 7 + 10 + 5 = 29)$ respectivement. Pour cette raison le moment magnétique prévu est de $9\mu_B$ pour Mn_2PtCo et $5\mu_B$ pour Mn_2PtV .

III.5.1 Le moment magnétique de l'alliage Mn_2PtCo

Nous avons calculés le moment magnétique total et partiel dans les sphères muffin-tin pour Mn_2PtCo en utilisant les approximations GGA pour les trois configurations magnétiques (NM, FM et FIM). Les résultats sont comparés avec d'autres résultats théoriques, qui sont listés dans le tableau V.

La valeur calculée du moment magnétique total dans la configuration FM est de $8.22 \mu_B$ pour l'alliage Mn_2PtCo . Cette valeur est inférieure à 8.66% par rapport à la valeur prédictive par la règle de Slater-Pauling.

Pour la configuration antiferromagnétique, on trouve une valeur égale à $0.754 \mu_B$. Nos valeurs calculées sont en bon accord avec les valeurs trouvées par stivano & al [21] (voir Tableau V).

Il convient de noter que la majeure partie de la contribution au moment magnétique total est due à l'atome du manganèse, tandis que la contribution des autres atomes est négligeable.

III.5.2 Le moment magnétique de l'alliage Mn_2PtV

Les résultats obtenues du moment magnétique total et partiel du composé Mn_2PtV par l'approximation GGA et GGA+U pour les trois configurations magnétiques (NM, FM et FIM) sont comparés avec d'autres résultats théoriques qui sont récapitulés dans le tableau V.

Les moments magnétiques calculés par GGA+U ($4.987 \mu_B$) sont proche du résultat théorique ($4.87 \mu_B$) avec un écart de 0.26%.

Le moment magnétique total du composé Mn_2PtV est en trois parties: le moment magnétique partiel de l'atome de Mn ($3.053 \mu_B$), de l'atome de Pt ($0.419 \mu_B$) et de l'atome V ($-1.559 \mu_B$), on observe une très faible contribution de l'atome (Pt), alors que la contribution de (Mn) est dominante. D'autre part, on note que le moment magnétique de l'atome V est négligeable, et le moment magnétique total de tous ces composés est principalement dû à la participation des atomes de Mn. Les moments partiels des atomes V et Co sont antiparallèles à l'atome Mn. Il en résulte une aimantation spontanée du matériau. Par conséquent, Ceci nous confirme l'état ferrimagnétique de ces alliages.

Tableau V : les valeurs calculés du moment magnétique total, le moment magnétique partiel en (μ_B), la polarisation de spin et la température de curie T_C , des alliages Mn_2PtZ ($Z= Co$ et V) par GGA et GGA+U pour les trois ordres magnétiques (NM, FM et FIM).

Mn₂PtV F $\bar{4}3m$	M_{Tot}	M(Mn1)	M(Mn2)	M(Pt)	M(V)	P %	T_c(K)
FM	4.656	1.166	3.1371	0.28	-0.115		503.03
Theory Fm $\bar{3}m$	4.87 ^a					67 ^a	
FM	4.699(4.89 ^b)	2.993		0.414	-1.581	63.16	
FIM	4.874	3.053		0.419	-1.559		
FM(GGA+U)	4.987	3.73		0.232	-2.212	100	758.24
	4.87 ^b				M(Co)		
Mn₂PtCo F $\bar{4}3m$					1.774		
FM	8.224	2.84	2.93	0.43	0.2	91	157.72
FIM	0.754	-2.973	3.183	0.25	1.617		
Fm $\bar{3}m$	9.012	3.325		0.488			206.3
FM	9.04(1.13 ^a)					86(0.0 ^a)	
Theorie							

^aRef[21], ^bRef[22]

La polarisation de spin (P) d'un matériau au niveau de Fermi (E_F) est liée à la densité d'état électronique DOS, définie par la relation suivante [23]:

$$p = \frac{\rho_{\uparrow}(E_F) - \rho_{\downarrow}(E_F)}{\rho_{\uparrow}(E_F) + \rho_{\downarrow}(E_F)} \quad \text{III.4.1}$$

Ou $\rho_{\uparrow}(E_F)$ et $\rho_{\downarrow}(E_F)$ sont les densités d'états des spins majoritaires, et minoritaires respectivement au niveau de fermi (E_F). Nos résultats sont présentés dans le Tableau V. On peut voir que l'alliage Mn_2PtV montre une polarisation de spin de 63.16% à E_F par

l'approximation GGA, elle est plus proche aux valeurs trouvées par Stivano & al (67%) [11]. Par contre, nous utilisons l'approche d'interaction colombienne (Hubbard) GGA + U, on obtient une polarisation de spin de 100%, ce qui démontre la nature ferromagnétique demi-métallique.

Pour l'alliage Mn₂PtCo, nous avons trouvés une polarisation de spin de 91% à EF, donc il est demi-métallique.

III.5.3 Températures de Curie T_C

Le physicien français Pierre Curie a découvert en 1895 que la température de Curie (T_C), où le point de Curie d'un matériau ferromagnétique, ou ferrimagnétique c'est la température à laquelle le matériau perd son aimantation permanente. Le matériau devient alors paramagnétique.

III.5.4 Le Couplage d'échange

Les interactions d'échange et la température de Curie pour les systèmes cubiques et tétragonal, ont été calculées à l'aide de la formule de Liechtenstein [24] qui intègre une approche «d'espace réel» des paramètres d'interaction d'échange dans le modèle de Heisenberg. La contribution des interactions d'échange dans les composés Heusler à base de Mn₂ par les électrons sp de conduction, joue un rôle essentiel décrit par le modèle sd d'Anderson, et J_{indirect} est formulé en termes d'interaction de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) [25]

L'interaction d'échange J_{ij} , est donnée par la relation suivante:

$$J_{ij} = \frac{(E_{FM} - E_{AFM})}{2} \quad \text{III.4.2}$$

Où E_{FM} est l'énergie totale de l'état ferromagnétique (spins parallèles), et E_{AFM} celle de l'état antiferromagnétique (spins adjacents anti-parallèles)

La relation qui relie la température de Curie T_C et l'interaction d'échange J_{ij} est donnée par l'équation suivante [26]:

$$T_C = \frac{2}{3K_B} \sum_{i \neq j} J_{ij} \quad \text{III.4.3}$$

Où J_{ij} est l'interaction d'échange, et K_B la constante de Boltzmann $K_B = 1,38064852 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

Les températures de Curie calculées de nos alliages Mn₂PtZ (Z = Co, V) dans les phases cubiques sont listées dans le tableau V avec d'autres résultats disponibles.

Notre calcul de l'approximation du champ moyen (MFA) de la température de Curie du composé ferromagnétique Mn_2PtV est de 758 K, nous constatons que cette valeur est en bon accord avec d'autres valeurs théoriques prédites pour des composés similaires.

Nous remarquons une diminution de T_c lors de la transition de Mn_2PtCo vers une structure faiblement symétrique. Cette réduction significative se produit en raison de faibles interactions entre les sites Mn(4d)-Mn(4b), ce qui peut indiquer une instabilité de l'état fondamental magnétique [27].

Nous avons observés que la température de Curie dans notre travail a été au-dessous de la température ambiante pour les phases cubiques. Ceci est le principal inconvénient des composés Heuslers, ce qui les rend inadaptés aux applications spintroniques.

Reference

- [1] KOJIMA, Takayuki, KAMEOKA, Satoshi, et TSAI, An-Pang. Heusler alloys: a group of novel catalysts. *ACS omega*, 2017, vol. 2, no 1, p. 147-153.
- [2] HUAI, Yiming, *et al.* Spin-transfer torque MRAM (STT-MRAM): Challenges and prospects. *AAPPS bulletin*, 2008, vol. 18, no 6, p. 33-40.
- [3] HOHENBERG, P. et KOHN, W. J. P. R. Density functional theory (DFT). *Phys. Rev*, 1964, vol. 136, no 1964, p. B864.
- [4] BLAHA, P., SCHWARZ, K., MADSEN, Georg KH, *et al.* Computer code WIEN2K. *Vienna University of Technology*, 2001.
- [5] BLAHA, Peter, SCHWARZ, Karlheinz, MADSEN, Georg KH, *et al.* wien2k. *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 2001, vol. 60, p. 1-302.
- [6] HOHENBERG, P. et KOHN, W. J. P. R. Density functional theory (DFT). *Phys. Rev*, 1964, vol. 136, no 1964, p. B864.
- [7] BLAHA, Peter, SCHWARZ, Karlheinz, MADSEN, Georg KH, *et al.* wien2k. *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 2001, vol. 60, p. 1-302.
- [8] PERDEW, John P., BURKE, Kieron, et ERNZERHOF, Matthias. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 1996, vol. 77, no 18, p. 3865.
- [9] MONKHORST, Hendrik J. et PACK, James D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 1976, vol. 13, no 12, p. 5188.
- [10] TRAN, F. WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. 2018.
- [11] MURNAGHAN, Francis Dominic. The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1944, vol. 30, no 9, p. 244-247.
- [13] The Open Quantum Materials Database, <http://oqmd.org/analysis/gclp>
- [14] SANVITO, Stefano, OSES, Corey, XUE, Junkai, *et al.* Accelerated discovery of new magnets in the Heusler alloy family. *Science advances*, 2017, vol. 3, no 4, p. e1602241.
- [15] : SANVITO, Stefano, OSES, Corey, XUE, Junkai, *et al.* Accelerated discovery of new magnets in the Heusler alloy family. *Science advances*, 2017, vol. 3, no 4, p. e1602241.

- [16] SRIVASTAVA, Vipul, KAUR, Navdeep, WANG, Xiaotian, *et al.* First-principles study on structural, electronic, magnetic, elastic, mechanical and thermodynamic properties of Mn₂PtCo Heusler alloy. *International Journal of Energy Research*, 2021, vol. 45, no 7, p. 11305-11319.
- [17] DAR, Sajad Ahmad. Investigation of electronic, magnetic, elastic, mechanical, thermodynamic, and thermoelectronic properties of Mn₂PtV Heusler alloy: ab initio study. *Journal of Molecular Modeling*, 2020, vol. 26, no 2, p. 35.
- [18] DAR, Sajad Ahmad. Investigation of electronic, magnetic, elastic, mechanical, thermodynamic, and thermoelectronic properties of Mn₂PtV Heusler alloy: ab initio study. *Journal of Molecular Modeling*, 2020, vol. 26, no 2, p. 35.
- [19] HAN, Yilin, WU, Mengxin, FENG, Yu, *et al.* Competition between cubic and tetragonal phases in all-d-metal Heusler alloys, X₂-xMn_{1+x}V (X= Pd, Ni, Pt, Ag, Au, Ir, Co; x= 1, 0): a new potential direction of the Heusler family. *IUCrJ*, 2019, vol. 6, no 3, p. 465-472.
- [20] GALANAKIS, I., DEDERICHS, P. H., et PAPANIKOLAOU, N. Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys. *Physical Review B*, 2002, vol. 66, no 17, p. 174429.
- [21] SANVITO, Stefano, OSES, Corey, XUE, Junkai, *et al.* Accelerated discovery of new magnets in the Heusler alloy family. *Science advances*, 2017, vol. 3, no 4, p. e1602241.
- [22] DAR, Sajad Ahmad. Investigation of electronic, magnetic, elastic, mechanical, thermodynamic, and thermoelectronic properties of Mn₂PtV Heusler alloy: ab initio study. *Journal of Molecular Modeling*, 2020, vol. 26, no 2, p. 35.
- [23] FANG, Chang Ming, DE WIJS, G. A., et DE GROOT, R. A. Spin-polarization in half-metals. *Journal of Applied Physics*, 2002, vol. 91, no 10, p. 8340-8344.
- [24] LIECHTENSTEIN, A. II, KATSNELSON, M. I., ANTROPOV, V. P., *et al.* Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1987, vol. 67, no 1, p. 65-74.
- [25] ŞAŞIOĞLU, E., SANDRATSKII, L. M., et BRUNO, P. Role of conduction electrons in mediating exchange interactions in Mn-based Heusler alloys. *Physical Review B*, 2008, vol. 77, no 6, p. 064417.

[26] LIECHTENSTEIN, A. II, KATSNELSON, M. I., ANTROPOV, V. P., *et al.* Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1987, vol. 67, no 1, p. 65-74.

[27] WOLLMANN, Lukas, CHADOV, Stanislav, KÜBLER, Jürgen, *et al.* Magnetism in tetragonal manganese-rich Heusler compounds. *Physical Review B*, 2015, vol. 92, no 6, p. 064417.

Conclusion générale

Dans cette thèse nous avons utilisés la méthode des ondes planes linéairement augmentées à potentiel total (FP-LAPW), dans le cadre de théorie de la fonction de la densité (DFT), et dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour la fonction des corrélations d'échange telle qu'elle est mise en œuvre par WIEN2K pour calculer les propriétés physique tel que, l'énergies de l'état fondamental, les paramètres du réseau, le module de compressibilités, la structure de bande, et la bande interdite pour le composé Full-Heusler Mn_2PtZ ou ($Z = Co, V$) aux différents structures cristallines, et ordres magnétiques.

Premièrement, nous avons examiné la stabilité thermodynamique des alliages Mn_2PtZ ($Z = Co, V$), et calculés l'énergie de formation de chaque composé, tandis que E_f est trouvée en signe négatif pour l'ensemble des composés; cela signifie que ces composés sont énergétiquement stables. Nous concluons donc que ces composés pourraient être synthétisés expérimentalement.

Nous avons calculés aussi l'énergie de cohésion obtenue pour Mn_2PtV et Mn_2PtCo en utilisant l'approximation GGA. Nous avons trouvés que la structure cristalline de Mn_2PtV (2.48 Ry) est plus stable en comparaison avec celle des Mn_2PtCo (13 Ry).

La mesure de la stabilité thermodynamique d'une phase est la distance de la convexe de hull. Dès lors, la valeur de la distance de la convexe de hull à 0 K est $E_{hull} = 0.013 eV$, $E_{hull} = 0.0765 eV$ pour Mn_2PtCo , et Mn_2PtV respectivement, indiquant que la distance convexe de hull trouvée dans nos composés est petite, et s'écarte de la condition stable.

Ensuite nous avons présentés une étude sur la stabilité structurale et magnétique du composé Mn_2PtCo , et de l'alliage Mn_2PtV dans plusieurs phases ($L2_1$ régulier $Fm\bar{3}m$, $L2_1$ inverse $F\bar{4}3m$, tétragonal Inverse $I\bar{4}m2$), et différentes configurations magnétiques (NM, FM, FIM). Les résultats obtenus montrent que le matériau Mn_2PtCo favorise la structure $L2_1$ régulière $Fm\bar{3}m$ avec l'ordre ferromagnétique, et pour le matériau Mn_2PtV favorise la structure $L2_1$ régulière $Fm\bar{3}m$ d'ordre ferrimagnétique.

L'ordre ferrimagnétique est plus stable pour la structure tétragonal inverse $I\bar{4}m2$, car leurs énergies sont plus basses pour les deux matériaux étudié, avec $c/a > \sqrt{2}$,

Ainsi, Un calcul systématique est effectué pour déterminer les paramètres du réseau, le module de compression (B), et sa dérivée (B'). Pour le cas du composé Mn_2PtV , les paramètres structuraux obtenus lors de cette étude sont en bon accord avec ceux déterminés

par d'autres méthodes théoriques cités dans la référence [Sajad Ahmad Dar, Journal of Molecular Modeling (2020) 26:35], en revanche, les paramètres structuraux du composé Mn_2PtCo enregistre un écart de 0.01 Å pour les valeurs du paramètre de maille lors de la comparaison avec la valeur obtenu par Sanvito et al [Sanvito et al., Sci. Adv. 2017;3: e1602241].

La deuxième étape de ce travail a été consacrée aux propriétés électroniques, et magnétiques de l'alliage Mn_2PtZ ($Z = \text{Co}, \text{V}$), en utilisant les deux types d'approximations GGA, et GGA + U dans la structure cubique.

En termes de propriétés électroniques telles que la structure de bande, et la densité d'états de Mn_2PtCo , et Mn_2PtV dans la structure cubique pour le spin majoritaire (up), et spin minoritaire (down), en utilisant les paramètres de mailles d'équilibres dans la configuration FM aux différents points de haut symétrie dans la Zone Brillouin suivantes Γ (0.0.0), X (1.0.0), L(1.1.0) et W (1.1.1). Les résultats de la structure de bandes obtenus montrent bien un comportement métallique avec une polarisation de spin de 91% du composé Mn_2PtCo , et un comportement demi-métallique à cause de la présence d'un gap indirect (Γ -X) d'une valeur de 0.775 eV, dans les bandes minoritaires avec une polarisation 100% du composé Mn_2PtV .

D'après les résultats des densités d'états totales (DOS), et partielles (PDOS) du composé Mn_2PtCo et Mn_2PtV , ils montrent bien que le caractère est métallique pour Mn_2PtCo , et demi-métallique pour Mn_2PtV .

Nous avons étudiés également les propriétés magnétiques, en particulier le moment magnétique total de chaque composé, ainsi que le moment magnétique de chaque atome, qui sont conformes à la règle de Slater-Pauling. Le moment magnétique des atomes de manganèse (Mn) est la contribution la plus importante au moment magnétique total, de sorte que le moment magnétique total de Mn_2PtV est $\approx 5\mu_B$, et $\text{Mn}_2\text{PtCo} \approx 9\mu_B$, avec des valeurs de température de Curie (T_C) très intéressante pour nos composés, qui sont de 206.3 K et 758 K pour les composés Mn_2PtZ ($Z = \text{V}, \text{Co}$) respectivement.

De tous ces résultats, il ressort que les composés Heuslers à base teneur en manganèse étudiés, sont de très bons candidats pour des futures applications dans le domaine de la spintronique.

Annexe

Production scientifique durant ma formation doctorale :

Publications

- The replacement reflection of a transition metal $3d^3$ by $3d^7$ on 4a site in Mn_2PtZ compounds: FP-LAPW approach.

M Hamli, D Bensaid, N Bouzouira, M Dine el Hannani, Y Azzaz and B Doumi

Indian J Phys, <https://doi.org/10.1007/s12648-021-02095-0>

- Theoretical investigation of novel half Heusler compounds $MRhSb$ ($M = Nb \text{ \& } Ta$): For optoelectronic and thermoelectric applications.

M Hamli, D Bensaid, A.Benkada, N Bouzouira, K.Bencherif, F. Benzoudji

Int J Quantum Chem. 2021;e26656, <https://doi.org/10.1002/qua.26656>

- Improvement electronic and magnetic properties of Cr impurity doped PbSe for optoelectronic devices applications: a first-principles proposal.

A. Benkada, S. Habri, B. Nour Eddine, D. Bensaid, M. Hamli, and K. Bencherif.

Eur. Phys. J. B (2021) 94:96, <https://doi.org/10.1140/epjb/s10051-021-00106-x>

Communications nationales et internationales effectuées durant ma formation doctorale :

Communications internationales :

- The first International Conference on Sustainable Energy and Advanced Materials IC-SEAM'21 April 21-22, 2021, Ouargla, ALGERIA. “Investigation Theoretical study of the physical properties evolution of new Half-heuslers compounds $MRhSb$ ($M=Nb,Ta$)”.

Hamli Meryem, BenKada Amel et Bensaid Djillali.

- The first International Conference on Sustainable Energy and Advanced Materials IC-SEAM'21 April 21-22, 2021, Ouargla, ALGERIA. “half-metallicity conversion during substituting a magnetic impurity (case: $Pb_{1-x}MnxSe$ $x=0.125,0.25$).

BenKada Amel, Bensaid Djillali et Hamli Meryem,

- The first International Conference on Energy, Thermofluids and Materials Engineering, ICETME 2021 held online from 18 to 20 December, 2021, Biskra, Algeria..”Structural, Magnetic, and Band Structure Characteristics of the Half-Metal– Type Heusler Alloys Co_2TiGa and $\text{Co}_2\text{TiGa}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}$ ”.

Hamli Meryem et Bensaid Djillali.

Communications nationales :

- First National Conference on Materials Sciences: From Research to Teaching MSRT 2020 ORAN (ALGERIA) “VIRTUALLY” in February 23-24, 2021. “Investigation théorique de nouveaux composés demi-Heusler MRhSb ($\text{M} = \text{Nb}$ et Ta) ”

Hamli Meryem, BenKada Amel et Bensaid Djillali

Résumée:

Dans ce travail, nous menons une étude théorique des propriétés structurales, Electronique et magnétisme de l'alliage Mn_2PtZ ($Z=Co, V$). Le but de ce travail est d'étudier des paramètres physiques tels que l'espacement des réseaux d'équilibre, le module de compression, la densité d'états, la structure de bande électronique, le moment magnétique et la température de Curie. La méthode de calcul utilisée est FP-LAPW, qui intègre le code WIEN2K dans le cadre général de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation généralisée de la densité du gradient (GGA). Il a été montré que les paramètres de mailles calculés et les moments magnétiques de spin concordent bien avec les données théoriques disponibles. D'après les résultats des densités d'états totales (DOS), et partielles (PDOS) du composé Mn_2PtCo et Mn_2PtV , ils montrent bien que le caractère est métallique pour Mn_2PtCo , et demi-métallique pour Mn_2PtV .

Abstract :

In this work, we conduct a theoretical study of the structural properties, electronics and magnetism of the Mn_2PtZ alloy ($Z=Co, V$). The aim of this work is to study physical parameters such as equilibrium lattice spacing, compression modulus, density of states, electronic band structure, magnetic moment and Curie temperature. The computational method used is FP-LAPW, which integrates the WIEN2K code into the general framework of Density Functional Theory (DFT), using the Generalized Gradient Density Approximation (GGA). It was shown that the calculated lattice parameters and the magnetic spin moments agree well with the available theoretical data. According to the results of the total (DOS), and partial (PDOS) densities of states of the compound Mn_2PtCo and Mn_2PtV , they clearly show that the character is metallic for Mn_2PtCo , and semi-metallic for Mn_2PtV .

ملخص :

في هذا العمل ، نجرى دراسة نظرية للخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية لسبائك Mn_2PtZ ($Z = Co, V$) ، الهدف من هذا العمل هو دراسة المعلمات الفيزيائية مثل التباعد الشبكي المتوازن ، معامل الضغط ، كثافة الحالات ، بنية النطاق الإلكتروني ، العزم المغناطيسي ودرجة حرارة كوري. الطريقة الحسابية المستخدمة هي FP-LAPW ، والتي تدمج رمز WIEN2K في الإطار العام للنظرية الوظيفية للكثافة (DFT) ، باستخدام تقريب كثافة التدرج المعمم (GGA). تبين أن معلمات الشبكة المحسوبة ولحظلات الدوران المغناطيسية تتفق بشكل جيد مع البيانات النظرية المتاحة. وفقاً لنتائج إجمالي (DOS) والكثافة الجزئية (PDOS) لحالات المركب Mn_2PtCo و Mn_2PtV ، فإنها تظهر بوضوح أن الحرف معدني لـ Mn_2PtCo وشبه معدني لـ Mn_2PtV .