REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

& DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DJILALLI LIABES SIDI BEL-ABBES

Faculté Des Sciences Exactes

Département Matériaux Et Développement Durable

Laboratoire Des Matériaux Magnétiques (LMM)

THESE DE DOCTORAT

Présenté par : **BENKADDOUR Amina**

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE Doctorat

Domaine : Science De La Matière

Filière : Physique

Spécialité : **Matériaux Et Développement Durable**

Intitulé du sujet

Etude Des Propriétés Structurales, Electroniques Et Magnétiques Des Alliages Heusler Par La Méthode Ab-initio.

Soutenue le ……. 2022 devant la commission d'examen :

Mr ABIDRI Bouelam	**Présidant**	**Professeur UDL, SBA**
Mr BENKHETTOU Nour-eddine	**Directeur de thèse**	**Professeur UDL, SBA**
Mr RACHED Djamel	**Co-directeur de thèse**	**Professeur UDL, SBA**
Mr RACHED HABIB	**Examinateur**	**Professeur U,Chlef**
Mr BENSAID Djillali	**Examinateur**	**Professeur U, Ain Temouchent**

Année universitaire : 2021-2022

Remerciements

Je remercie le bon Dieu de m'avoir donné la force, la patience et le Courage afin de complété ce travail.

Le sujet de recherche présenté dans ce manuscrit a été réalisé sein du Laboratoire des Matériaux Magnétiques(LMM) de l'Université de Sidi Bel Abbés.

Je tiens tout d'abord à remercier le professeur Boualam **ABIDRI** de L'Université de Sidi Bel Abbés, d'avoir accepté de nous honorer à présider le jury.

J'adresse aussi mes remerciements à Monsieur Nour-eddine **BENKHETTOU** Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbès et le directeur Laboratoire des Matériaux Magnétiques(LMM) et Monsieur Djamel **RACHED** Professeur à l'Université de Sidi bel Abbès, qui m'ont encadré pendant ma Formation de Doctorat. Pour leurs précieux conseils durant toute la période de ma thèse, la confiance qu'ils m'ont accordées

Je remercie également le professeur Habib **RACHED** de l'Université de Chlef et le professeur Djillali **BENSAID** du centre universitaire de Ain Temouchent d'avoir accepté d'examiner ce travail et de me faire L'honneur de participer au jury et qu'ils trouvent ici l'expression de mon Profond respect.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur Ihab **YAHYAOUI** Maître de conférences et Madame Nabila **MEHTOUGHI** Maître de conférences à l'université de Mostaganem

A ceux qui m'ont aidé à faire ce travail. . . Je vous remercie.

Dédicace

Je dédie ce these à :

Mes parents

Mes sœurs et mes frères, mes amis,

A mon confident

A ma petite princesse NAILA.

J'aurais besoin de toute une vie pour vous remercier et vous décrire combien je vous aime.

Sommaire

Introduction 1

Chapitre I: Magnétisme

I.1 Introduction 6

I.2 L'origine du magnétisme 6

I.3 Classification des matériaux d'un point de vue magnétique 8

I.3.1. Matériaux diamagnétiques 8

I.3.2. Matériaux paramagnétiques 9

I.3.3. Matériaux antiferromagnétiques 10

I.3.4. Matériaux ferrimagnétiques 11

I.4. Interactions magnétiques 14

I.4.1. Double échange [3] 14

I.4.2. Super-échange 14

I.4.3. Interaction dipolaire 16

I.4.5. L'approche dite Zener-champ moyen 18

I.5. Applications 19

I.5.1. La magnétorésistance géante GMR 19

I.5.2. Magnétorésistance à effet tunnel TMR 21

I.5.3. Applications en médecine 21

I.5.4. Transformateurs électriques 22

Chapitre II: les alliages d'Heusler

II.1 Introduction : 25

II.2 Structure générale des composés Heuslers : 25

II.2.1 Les composés pleins Heuslers (Full-Heusler) : 25

II.3 Propriétés magnétiques des Heuslers de type X_2YZ 27

II.3.1 Ferromagnétisme 27

II.3.2 Antiferromagnétisme et ferrimagnétisme 29

II.4 Calcul de structure de bande 29

II.5 Ferromagnétisme demi-métallique 31

II.5.1 Origine de Gap dans les demi-métaux 31

II.6 Comportement de Slater-Pauling 33

II.7 Applications des Heuslers 35

Chapitre III: cadre theorique

III.1. Introduction : 38

III.2. Approximation de Born-Oppenheimer : 39

III.3. Approximation de Hartree-Fock: 40

III.4. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT): 41

III.4.1. Fondement de la théorie DFT : 41

III.4.2. Les équations de Kohn-Sham: 43

III.4.3. Traitement de terme d'échange et corrélation 45

III.4.3.1. L'Approximation de la Densité locale (LDA) : 45

III.4.3.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA) 45

III.5. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW): 47

III.5.1. Méthode APW: 47

III.5.2. Principe de la méthode FP-LAPW : 50

III.5.3. Rôles des énergies de linéarisation (E_l) : 51

III.5.4. Développement en orbitales locales : 51

III.5.4.a Méthode LAPW+LO : 52

III.5.4.b Méthode APW+lo : 52

III.6. Concept de la méthode FP-LAPW : 53

III.7. Le code Wien2k: 53

Chapitre IV: resultat et discusion

IV.1. Introduction 61

IV.2. Détails de calcul 61

IV.2.1. Présentation des composés 62

IV.2.2. Propriétés structurales 63

IV.2.3. Propriétés mécaniques :..... 67

IV.2.4. Propriétés électroniques 71

IV.2.4.1 Structure de bandes d'énergie.....71

IV.2.5. Propriétés magnétiques..... 74

Conclusion generale……78

Liste des figures

Figure I.1 : *Moments cinétique L magnétique M associés à l'électron sur son orbite*……..7

Figure I.2 : *Evolution pour un matériau diamagnétique*…….……..**9**

Figure I.3 : *Evolution pour un matériau paramagnétique*……..……..**10**

Figure I.4 : *Schématisation de la structure en domaines d'un matériau antiferromagnétique* ……....**10**

Figure I.5 : *Evolution pour un matériau antiferromagnétique*……...……**11**

Figure I.6 : *Schématisation de la structure en domaines d'un matériau ferrimagnétique*…..**11**

Figure I.7 : *Schématisation de la structure en domaines d'un matériau ferromagnétique*….**12**

Figure I.8 : *Evolution de l'induction en fonction du champ magnétique appliqué*……..…**12**

Figure I.9 :*Courbe d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique*……...….**13**

Figure I.10 : *Double échange*……...……**10**

Figure I.11 : *Hybridation M_1 et M_2 : ions de transition, O : ion O^{-2}* ……..…**15**

Figure I.12 : *Super-échange* ……**16**

Figure I.13: *Couplage spin-orbite au point □ de la bande de valence du GaNcubique…*…..**18**

Figure (I.14) : *Températures de Curie calculées pour les semi-conducteurs* …….....**19**

Figure I.15 : *Résistance normalisée en fonction du champ magnétique* ……....***20***

Figure I.16: *IRM encéphalique (coupe sagittale passant par la ligne médiane)*…… **21**

Figure I.17 : *Modèle simplifié d'un transformateur électrique idéal*……...……**22**

Figure II.1: *Composition atomique des alliages d'Heuslers*……..……..**26**

Figure II.2 : *Structure générale des composés Heusler* ……..**26**

Figure II.3: *Moments magnétiques localisés des électrons délocalisé* ……...***30***

Figure II.4*: Illustration de l'origine du gap dans la bande minoritaire des demi-Heuslers,..***33**

FigureII.5 : *(a) : Moments de spin total des demi-Heuslers, (b): full-Heusler* ……. .**34**

Figure III.1 : *(a) : Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle*…..**42**

Figure III.2: *Le schéma du calcul self consistant de la fonctionnelle de densité*……**47**

Figure III.3 : *Potentiel «Muffin-Tin»* . ……**48**

Figure III.4 le code wien2k . ……..**54**

Figure III.5 : *Structure du code Wien2k*……..……... **57**

Figure IV.1 : la configuration *Structural des alliages* $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$ **……..…… 63**
Figure IV.2*: Variation de l'énergie en fonction du volume pour le composé* Fe_2NiAl**…… 65**

Figure IV.3*: Variation de l'énergie en fonction du volume pour le composé***……..65**

Figure IV.4*: Variation de l'énergie en fonction du volume pour* $Fe_2NiAl_{0.5}Ga_{0.5}$**……..66**

Figure IV.5*: Variation de l'énergie en fonction du volume pour* $Fe_2NiAl_{0.25}Ga_{0.7}$**…….…66**

Figure IV.6*: Variation de l'énergie en fonction du volume pour* Fe_2NiGa*..……..…67*

Figure IV.7 : *Structures de bandes des électrons à spin-up et spin-down du composé* **Fe_2NiAl**
……...72

Figure IV.8 : *Structures de bandes des électrons à spin-up et spin-down du composé*
$Fe_2NiAL_{0.5}Ga_{0.5}$**……..……..72**

Figure IV.9 : *Structures de bandes des électrons à spin-up et spin-down du composé*
$Fe_2NiAl_{0.25}Ga_{0.75}$ …**……..73**

Figure IV.10 : *Structures de bandes des électrons à spin-up et spin-down du composé*
$Fe_2NiAl_{0.75}Ga_{0.25}$ **……..73**
Figure IV.11 : *Structures de bandes des électrons à spin-up et spin-down du composé*
Fe_2NiGa **……73**

Listes des tableaux

Tableau I.1 : *Susceptibilité magnétique des principaux types de matériaux magnétiques* **….14**

Tableau II.1: *Quelques structures des Heuslers***…… .26**

Tableau II.2: *Composition, ordre magnétique et la structure cristalline des alliages d'Heuslers…***……..……28**

Tableau IV.1 : *Les grandeurs structurales obtenues par la méthode FP-LAPW : GGA***…...64**

TableauIV.2 : les constantes élastiques C_{11}, C_{12}, C_{44} (en GPa), le module de Young E (en GPa), le module de cisaillement G(en GPa), le coefficient de poisson v, le coefficient A, les vitesses du son :longitudinale, transversale et moyenne (V_l,$V_t$etV_m en m s^{-1}) et la température de Debye θ_D(K) calculés pour les composes$Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$(x=0, 0.25,0.5,0.75 et 1) **……..70**

TableIV.3:*Moment magnétique total et partiel de composé* $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$ **……..75**

Introduction Générale

L'électronique de spin (spintronique) est une discipline récente née de la rencontre de l'électronique et du magnétisme **[1]**. Elle consiste à utiliser en plus de sa charge électrique le spin de l'électron. Ceci permet de développer de nouveaux composants électroniques qui peuvent répondre aux contraintes de performance et de miniaturisation **[2]**.

Il en résulte la possibilité de concevoir de nouveaux matériaux avec des propriétés structurales, électroniques et magnétiques adéquates pour diverses applications. Parmi ces matériaux les composés d'Heuslers ferromagnétiques qui ont attiré l'attention pour leurs applications en spintronique.

Les Heuslers sont des composés ternaires, découverts au début du dernier siècle par F. Heusler (1903) **[3]**, ces matériaux sont attribués à un groupe de composés constitué de deux familles : les demi-Heuslers (de formule générale XYZ) et les Heuslers complets (X_2YZ), X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III-V.

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio **[4]** qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

Parmi les méthodes *ab-initio*, la méthode la plus connue est celle des *ondes planes augmentées linéarisées* (FP-LAPW) **[5]** pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) **[6]**, qui vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont l'application numérique a été rendue possible par *Hohenberg, Kohn* et *Sham* dans les années 60 et 70.

Le travail que nous présentons dans cette thèse est composé de quatre chapitres.

L'organisation des chapitres est comme suit :

- Le premier chapitre nous rappelons certaines notions liées au magnétisme ainsi que les différents types de magnétisme. Nous présentons également certaines applications liées aux composés ferromagnétiques dans la technologie telles que la GMR et la TMR.
- Dans le second chapitre, représente une description des matériaux étudiés dans ce travail.
- Le troisième chapitre se compose de deux parties :

- La première partie présente le cadre théorique qui repose sur certain nombre d'approximations
- la deuxième partie présente la formulation de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et les principaux de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

- Dans le quatrième chapitre nous citerons les étapes de notre travail et les résultats de nos calculs concernant les propriétés structurales, mécaniques, électroniques et magnétiques respectivement.

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale.

Références bibliographiques

[1] Prinz G A, « Magnetoelectronics », Science, 282(5394), 1660–1663 (1998).and memory », Proceedings of the IEEE, 91(5), 661– 680 (2003).

[2] Chanier. "Propriétés magnétiques et structure électronique des semi-conducteurs magnétiques diluésde type II-VI". Aout 2008, Université de Provence.

[3] F. Heusler, Vehandl. Deut. Physik. Ges., 219 (1903).

[4] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, *Hartree-Fock*, Springer Verlag (1986).

[5] D. Singh, Plane waves**,** pseudopotentiels and the LAPW method, 67, (1994).

[6] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140,(1965).

Chapitre I: Magnetisme

I.1 Introduction

Le phénomène d'aimantation, comme on l'entend au sens commun, a d'abord été découvert en Chine antique marqué par l'invention de la boussole magnétique. Peu de temps après, il fut également découvert par les Grecs, les Romains et les Français. L'étude scientifique en magnétisme ne débuta cependant qu'aux alentours de l'an 1600, l'année de la publication des travaux pionniers de l'Anglais William Gilbert intitulée *De* magnete, magneticisique corporibus. Notons que l'origine le mot "magnétisme" est liée à la découverte de la pierre d'aimant au moyen age, appelée magnétite constituée essentiellement d'oxyde de fer Fe_3O_4, d'une ville d'Asie mineur, Magnésie **[1]**.

Dans ce chapitre nous présentons très sommairement les principaux types de comportements magnétiques. Cette classification est basée sur l'existence d'un ordre magnétique au sein du matériau et sa dépendance par rapport à la température. On évoque ensuite très brièvement les contributions magnétiques aux autres propriétés physiques de ces substances, ce qui permet d'introduire la notion de phénomènes de couplage.

I.2 L'origine du magnétisme

Une charge électrique en mouvement engendre un champ électromagnétique, c'est-à-dire une grandeur physique capable d'exercer une force sur d'autres charges électriques. Si la trajectoire de la charge peut être considérée comme une boucle fermée, on peut alors lui associer un moment magnétique qui est proportionnel au moment cinétique de la charge à un facteur gyromagnétique γ_0 près :

$$\vec{\mu} = \gamma_0 \vec{L} \qquad \textbf{(I.1)}$$

Tel que :

$$\gamma_0 = \frac{q}{2m} \qquad \textbf{(I.2)}$$

Où $\vec{\mu}$ est le moment magnétique (en $A.m^2$), q est la valeur de la charge en mouvement (en C), m sa masse (en kg) et $\vec{L}$ est le moment cinétique de la charge électrique (en $J.s^{-1}$). Cette relation de proportionnalité reste vraie en mécanique quantique, même si le rapport gyromagnétique varie d'un système quantique à un autre. D'ailleurs, les constituants élémentaires de la matière possèdent tous une propriété intrinsèque qu'est d'avoir un moment cinétique de spin $\vec{S}$. Ce moment cinétique de spin est lui aussi à l'origine d'un moment

magnétique, le moment magnétique de spin **(figure I.1)**. Ces deux moments se couplent pour former un moment angulaire total $\vec{J}$.

On appelle aimantation $\vec{M}$ (en A.m^{-1}) la résultante de tous les moments magnétiques $\vec{\mu}$ présents par unité de volume V (en m^3) dans le matériau.

$$\vec{M} = \frac{1}{V}\sum_i \vec{\mu_i} \qquad \textbf{(I.3)}$$

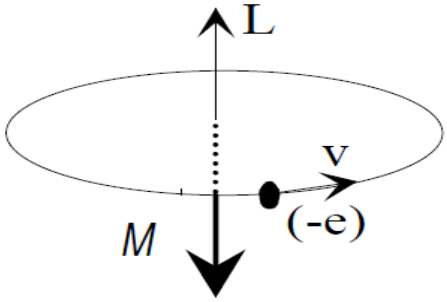


Figure I.1 : *Moments cinétique L magnétique M associés à l'électron sur son orbite.*

Au bout du compte, si l'on veut connaître les propriétés magnétiques d'un matériau, il suffit de savoir comment sont ordonnés les électrons à l'intérieur de celui-ci afin de connaître le moment magnétique que chacun porte, puis de regarder les interactions des moments entre eux afin de savoir comment ceux-ci s'agencent. Cela revient en théorie à prendre en compte l'Hamiltonien du système et d'en déduire les niveaux d'énergie ainsi que leur densité électronique. Dans le cas d'ions magnétiques isolés, cette évaluation est assez simple car il suffit de connaître l'état d'un ion. Cependant elle peut devenir très difficile dans des solides plus complexes tels que les métaux.

L'influence d'un champ magnétique $\vec{B}$ (en Tesla) extérieur sur un matériau peut être mesurée grâce au tenseur de susceptibilité magnétique χ associé au champ magnétique $\vec{B}$, on peut définir le vecteur $\vec{H}$:

$$\vec{B} = \mu\vec{H} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \qquad \textbf{(I.4)}$$

B : induction magnétique (*T*)

μ_0 *:* perméabilité magnétique du vide (*H/m*)

H : champ magnétique (*A/m*)

M : aimantation magnétique (*A/m*)

La quantité $\mu_0.\vec{M}$ représente la polarisation magnétique, qu'on note $\vec{I}$ ou $\vec{J}$.

$$\vec{B} = \mu_0.\vec{H}(1+\frac{\vec{M}}{\vec{H}}) \qquad \textbf{(I.5)}$$

$$\overrightarrow{H} = \mu_0.\overrightarrow{H}(1+\chi) \qquad \textbf{(I.6)}$$

χ susceptibilité magnétique (sans dimension).

La quantité (1+ χ) représente la perméabilité magnétique relative, qu'on note μ_r. L'induction pour un champ magnétique donné est d'autant plus grande que la susceptibilité est élevée.

Nous allons maintenant intéresser aux différents comportements magnétiques qu'il est possible de rencontrer.

I.3 Classification des matériaux d'un point de vue magnétique

Les matériaux magnétiques sont classés en fonction de leur susceptibilité magnétique. Parmi ces matériaux on retrouve :

- Matériaux diamagnétiques
- Matériaux paramagnétiques
- Matériaux antiferromagnétiques
- Matériaux ferrimagnétiques
- Matériaux ferromagnétiques

I.3.1. Matériaux diamagnétiques

L'application d'un champ extérieur modifie l'orbite des électrons, ce qui a pour effet de produire un champ magnétique, moment magnétique, orbital dont le sens est à l'opposé de celui du champ qui lui a donné naissance. Aussi, sa susceptibilité est faible et négative de l'ordre de $-10^{-6}.cm^3.mol^{-1}$. On peut noter aussi que pour ce genre de matériaux la susceptibilité magnétique est indépendante de la température, sauf dans un seul cas, à savoir, le cas des matériaux supraconducteurs. Si le moment magnétique atomique résultant est nul, le matériau est diamagnétique (**figure I.2**).

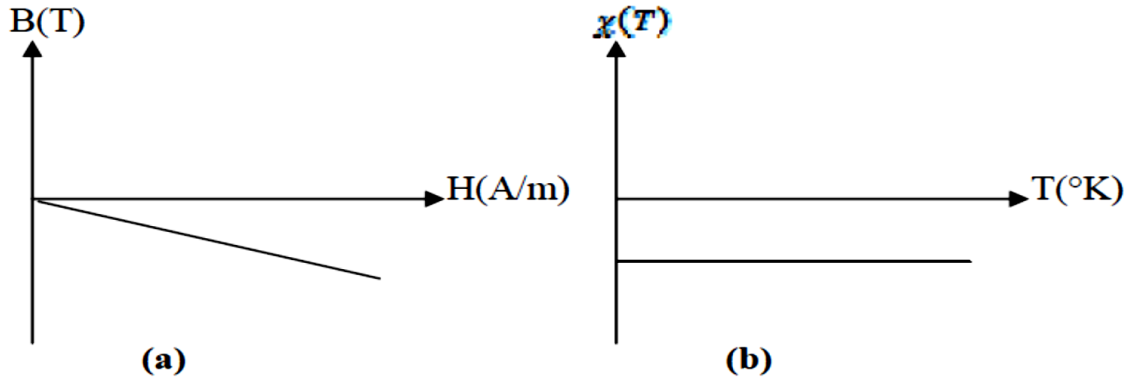


Figure I.2 : *Evolution pour un matériau diamagnétique*

(a) : de l'induction magnétique en fonction du champ magnétique appliqué

(b) : de la susceptibilité magnétique en fonction de la température

I.3.2. Matériaux paramagnétiques

Dans ce genre de matériaux, les atomes ont un moment magnétique permanant, cependant les moments atomiques sont indépendants les uns des autres. A cause de l'agitation thermique, l'aimantation globale est nulle en absence de champ extérieur. En appliquant un champ magnétique à ce type de matériau, ses moments magnétiques permanents tendent à s'aligner dans le sens du champ extérieur appliqué (figure I.3.a). Leur susceptibilité magnétique est faible et positive et évolue selon la loi dite de Curie en fonction de la température, c'est-à-dire que la susceptibilité est inversement proportionnelle à la température **(figure I.3.b).**

Pierre Curie a établi en se basant sur des expériences que la susceptibilité magnétique des matériaux paramagnétiques est proportionnelle à l'inverse de la température absolue (Loi de Curie).

$$\chi^p = \frac{C}{T} \qquad \textbf{(I.7)}$$

Où C, la constante de Curie.

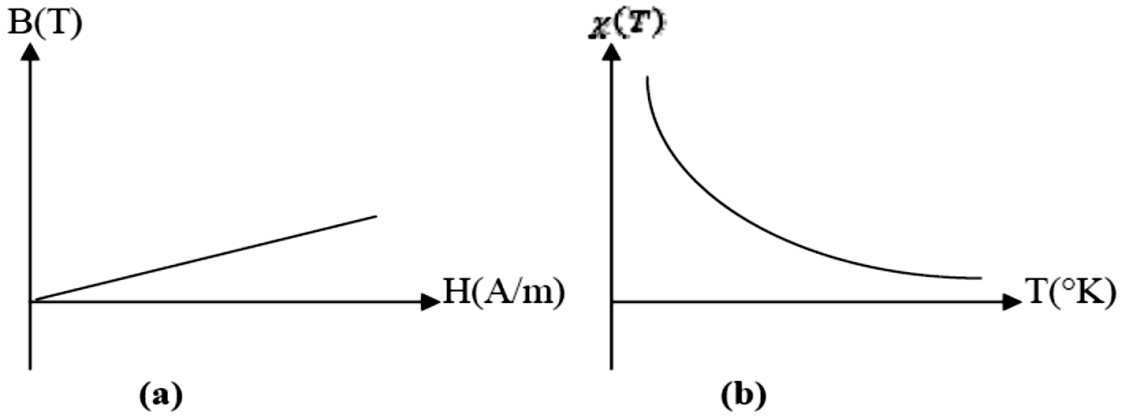


Figure I.3 : *Evolution pour un matériau paramagnétique*

*(**a**) : l'induction en fonction du champ magnétique appliqué*

*(**b**) : la susceptibilité magnétique en fonction de la température*

I.3.3. Matériaux antiferromagnétiques

Dans ce genre de matériaux, les atomes ont un moment magnétique permanant. Cependant les moments atomiques ont un couplage antiparallèle, ce qui donne une aimantation globale nulle en l'absence de champ extérieur **(figure I.4)**.

L'augmentation de la température favorise l'aimantation en fragilisant le couplage entre les moments magnétiques, mais à partir d'une certaine température dite de Néel, l'agitation thermique annule le couplage entre les moments, d'où un comportement paramagnétique de ce matériau, à partir de cette température **(figure I.5)**.

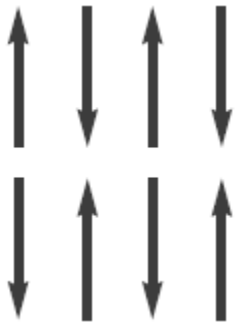


Figure I.4 : *Schématisation de la structure en domaines d'un matériau antiferromagnétique.*

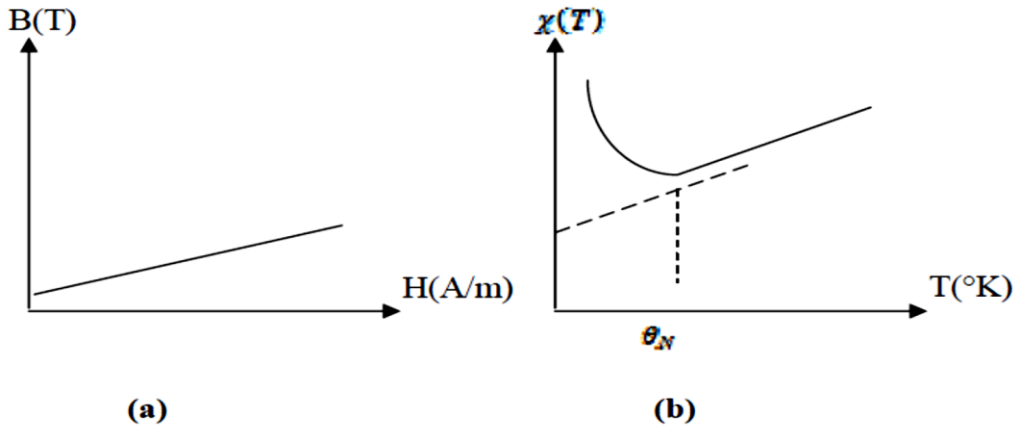


Figure I.5 : *Evolution pour un matériau antiferromagnétique*

(a) : l'induction en fonction du champ magnétique appliqué

(b) : la susceptibilité magnétique en fonction de la température

(θN: Température de Néel)

I.3.4. Matériaux ferrimagnétiques

Sa structure cristalline est composée de deux structures de réseaux qu'on appellera A et B ayant des moments m_a et m_b de modules différents et avec des orientations antiparallèles.

Aussi, ce matériau présente une aimantation globale non nulle même en l'absence d'un champ extérieur (Théorie de Néel) (**figure I.6**).

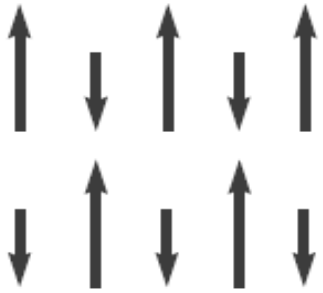


Figure I.6 : *Schématisation de la structure en domaines d'un matériau ferrimagnétique*

I.3.5. Matériaux ferromagnétiques :

Sa structure cristalline est composée d'une seule structure de réseau appelée domaine magnétique. Chaque domaine est caractérisé par un fort moment magnétique permanent. Ces moments sont liés entre eux, cependant à la température ambiante, l'agitation thermique est

telle que le moment magnétique global est nul pour un matériau qui n'a jamais été soumis à l'action d'un champ externe, ce matériau atteint une susceptibilité de l'ordre de 10^6.

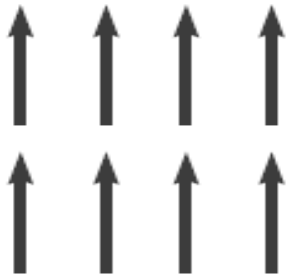


Figure I.7 : *Schématisation de la structure en domaines d'un matériau ferromagnétique.*

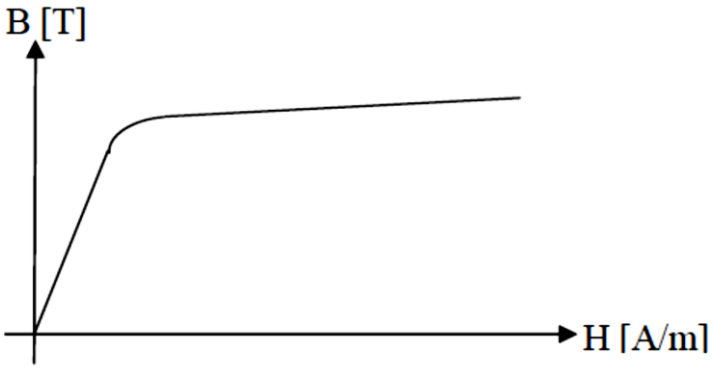


Figure I.8 : *Evolution de l'induction en fonction du champ magnétique appliqué.*

- **Courbe d'hystérésis**

Lorsqu'un champ magnétique H_A est appliqué à un matériau ferromagnétique, celui-ci s'aimante par déplacement de parois de Bloch (parois de domaines). Si le champ est suffisamment faible ces déplacements de parois sont réversibles et donc les variations de l'aimantation sont réversibles (**figure I.9**).

Si le champ appliqué H_A dépasse une certaine valeur critique H_A, les déplacements des parois sont alors brutaux et irréversibles. Si le champ appliqué H_A est suffisamment élevé, l'aimantation augmente par rotation des domaines de Bloch et tend à atteindre une aimantation maximale qui est l'aimantation à saturation M_s. Tous les moments sont parallèles à H_A. Arrivé à saturation, si l'on fait continûment décroître le champ H_A, l'aimantation décroît de manière lente pour atteindre une aimantation rémanente M_R pour H=0. Cette aimantation rémanente M_R ne peut être réduite à une aimantation nulle qu'en appliquant un champ $-H_C$

opposé à l'aimantation. Le champ $-H_C$ nécessaire pour annuler l'aimantation est le champ coercitif. Le cycle d'hystérésis, qui donne l'aimantation d'un matériau en fonction du champ appliqué, s'obtient en exposant l'échantillon à une variation du champ magnétique sur le domaine (0,H); (H,-H); (-H,H) et en mesurant les variations de son aimantation. Le cycle d'hystérésis se caractérise donc par les valeurs de l'aimantation rémanente M_R et le champ coercitif H_C et par le rapport sans dimension de l'aimantation rémanente sur l'aimantation à saturation M_R /M_S. Ce cycle peut être plus ou moins rectangulaire, car le renversement de l'aimantation se fait de manière plus ou moins abrupte selon le matériau. M_R et H_C sont les grandeurs physiques qui permettent de caractériser un matériau magnétique en vue de son utilisation pour des applications spécifiques. Pour les aimants permanents, il faut avoir des matériaux ayant une forte aimantation rémanente M_R et un fort champ coercitif H_C. Ce sont les ferromagnétiques durs. Les ferromagnétiques faibles possèdent un champ coercitif H_C faible, ils ont de faibles pertes et une grande susceptibilité. Ils sont utilisés pour les transformateurs, les inductances et les têtes de lecture de disques durs.

Pour les mémoires magnétiques d'enregistrement, les matériaux utilisés possèdent un cycle d'hystérésis carré, le champ coercitif H_C ne doit pas être trop élevé afin de faciliter l'inscription et la réinscription magnétiques.

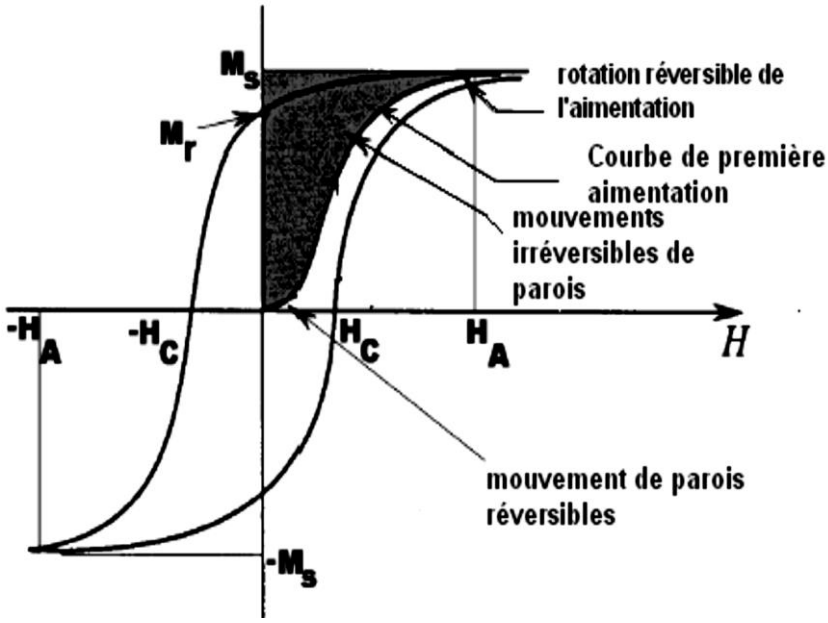


Figure I.9 : *Courbe d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique.*

Le tableau **(I.1)** donne quelques propriétés magnétiques de certains matériaux.

Type de matériau	Susceptibilité magnétique	Exemples
Diamagnétiques	$\cong 10^{-5}$	Cu, Au
Paramagnétiques	$\cong 10^{-5}$ à 10^{-3}	Al, Pt
Ferromagnétiques	50 à 10^{5}	Fe, Ni, Co
Ferrimagnétiques	$\cong$ 3000	FeO, MnO, ZnO

Tableau I.1 : *Susceptibilité magnétique des principaux types de matériaux magnétiques **[2]**.*

I.4. Interactions magnétiques

I.4.1. Double échange [3]

Dans certains oxydes, l'ion de transition peut présenter deux états de valence selon le dopage comme c'est le cas des alliages $La_{1-X}Ca_XMnO_3$ ou $La_{1-X}Sr_XMnO_3$ dans lesquels une fraction 1-X d'ions étant dans l'état Mn^{3+} avec un spin total S=2, les autres ions étant dans la configuration Mn^{4+} (S=3/2).Une interaction ferromagnétique entre les ions Mn^{3+} et Mn^{4+}, appelée double échange, se produit toujours par l'intermédiaire de l'hybridation avec les orbitales p de l'ion O^{2-}. La configuration ferromagnétique (a) est alors stabilisée par le gain d'énergie cinétique de l'électron supplémentaire.



Figure I.10 : *Double échange*

I.4.2. Super-échange

Dans les composés magnétiques isolants, les ions magnétiques sont séparés par des ions non magnétiques. Ces ions magnétiques sont situés à une distance telle que les fonctions d'onde 3d des électrons appartenant à des ions voisins ne se recouvrent pas. L'interaction

d'échange dans ce cas à lieu par l'intermédiaire de l'ion non magnétique, le recouvrement entre les fonctions d'onde 3d et p (2p, 3p ou 4p) étant important.

Le cas le plus simple est celui où un seul électron d du métal de transition (M) s'hybride avec les orbitales p, comme sur la **(figure I.11)**.

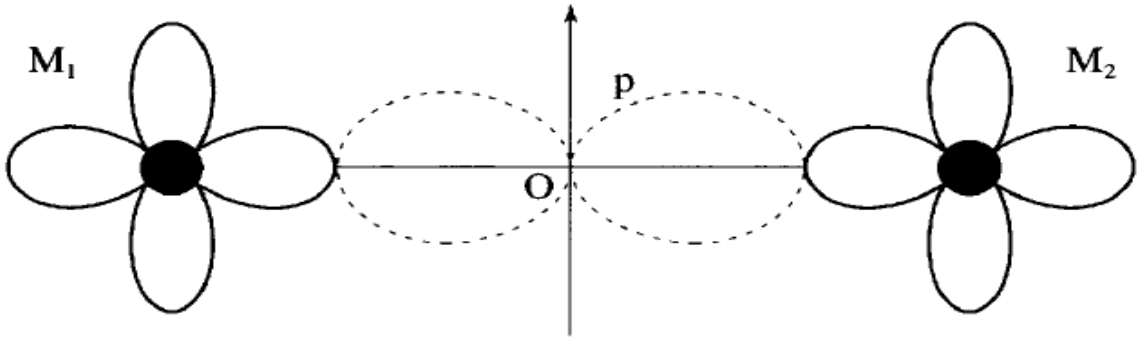


Figure I.11 : *Hybridation M_1 et M_2 : ions de transition, O : ion O^{-2}.*

La description de la bande d doit être modifiée car les intégrales de recouvrement direct entre orbitales d, β_{ij} sont très faibles. Il faut donc tenir compte des intégrales de recouvrement entre orbitales p et d :

$$V_{pd}^{ij} = \langle \varphi_d^j | V | \varphi_p^i \rangle \qquad \textbf{(I.8)}$$

Dans le cas où cette hybridation est faible, tout se passe comme si la bande était formée, non pas à partir des fonctions d'onde d centrées sur chacun des atomes, mais à partir des fonctions d'onde hybridées correspondant à une combinaison de fonctions d'onde d et p :

$$\Psi_\sigma(r) = \sqrt{1-\varepsilon^2}\,\varphi_{d,\sigma}\,(r-R_1) + \varepsilon\,\varphi_{p,\sigma}\,(r-R_0) \qquad \textbf{(I.9)}$$

Ces fonctions d'onde traduisent le fait que les électrons d ou p ne sont plus rigoureusement localisés sur un ion, même si le système est isolant. L'énergie liée à la délocalisation des électrons p sur les ions M_1 et M_2 dépend de l'orientation respective des deux électrons comme le montre la **(figure I.12)**.



Figure I.12 : *Super-échange*

Dans la configuration (a) seul un des électrons p de l'ion O^{2-} (spin↓) peut se délocaliser, alors que dans la configuration (b) deux électrons de l'ion O^{2-} peuvent se délocaliser, l'un sur M_1 et l'autre sur M_2. (b) est la configuration d'énergie minimale car le gain d'énergie cinétique, lié à la délocalisation des électrons p, est plus grand. Dans ce cas l'interaction d'échange est négative.

I.4.3. Interaction dipolaire

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

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

$$F_{dip} = -\frac{1}{2}\,\mu_0\, M\, H_d \qquad \textbf{(I.10)}$$

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

$$F_H = -\mu_0\, M\, H_0 \qquad \textbf{(I.11)}$$

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

I.4.4. Interaction spin-orbite

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

$$-\lambda_{ij}\ l_i\ s_j \qquad \textbf{(I.12)}$$

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

$$H_{SO=} -\lambda\, L.S \qquad \textbf{(I.13)}$$

Où λ est négatif dans le cas d'une couche moins qu'à moitié pleine et positif dans le cas contraire, si bien que les moments cinétiques orbitaux et de spin, ont tendance à être respectivement, selon le cas, antiparallèles et parallèles. On peut montrer simplement que le coefficient λ est effectivement négatif dans le cas d'un seul électron, et positif pour des couches plus qu'à moitié pleines **[4]**.

- **Levée de la dégénérescence de la bande de valence au point Γ:**

Dans la structure cubique, au point Γ (siège des transitions radiatives) le couplage spin-orbite divise le haut de la bande de valence en deux niveaux comme dans le cas du GaN. L'un correspond aux bandes de trous lourds et de trous légers, dégénérées en Γ. L'autre, décalé de

Δ_{SO}, correspond à la bande de trous "splitt-off" (voir **figure I.13)**.

Chacune de ces bandes est deux fois dégénérée et est caractérisée par son moment cinétique total *J* et sa projection selon l'axe z, J_z.

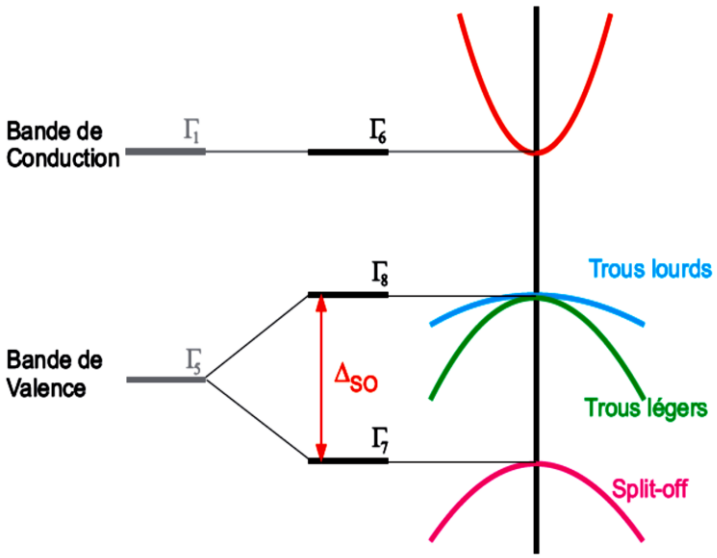


Figure I.13: *Couplage spin-orbite au point Γ de la bande de valence du GaN cubique.*

I.4.5. L'approche dite Zener-champ moyen

Partant de l'hypothèse de l'existence d'échanges magnétiques de type RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida) dans les semi-conducteurs magnétiques dilués **[5]**, il reste encore à expliquer les températures critiques observées dans les phases ferromagnétiques.

L'approche la plus communément utilisée provient d'une théorie souvent nommée « champ moyen-Zener », elle conduit à une température de Curie donnée sou la forme **[6]** :

$$T_c(x) = T_F(x) - T_{AF}(x) \qquad \textbf{(I.14)}$$

Où

$$T_F = x_{eff}\ \frac{N_0\,\beta^2}{3\,K_B}\ \frac{\eta_h}{8\,E_F}\ S(S+1) \qquad \textbf{(I.15)}$$

Dans ces équations, x est la concentration en impuretés magnétiques, η_h est la densité de trous, S représente le spin des impuretés magnétiques et $N_0\,\beta$ est le couplage entre plusieurs itinérants et spins localisés.

La fonction x_{eff} est une concentration effective obtenue après élimination des spins proches voisins couplés antiferromagnétiques.

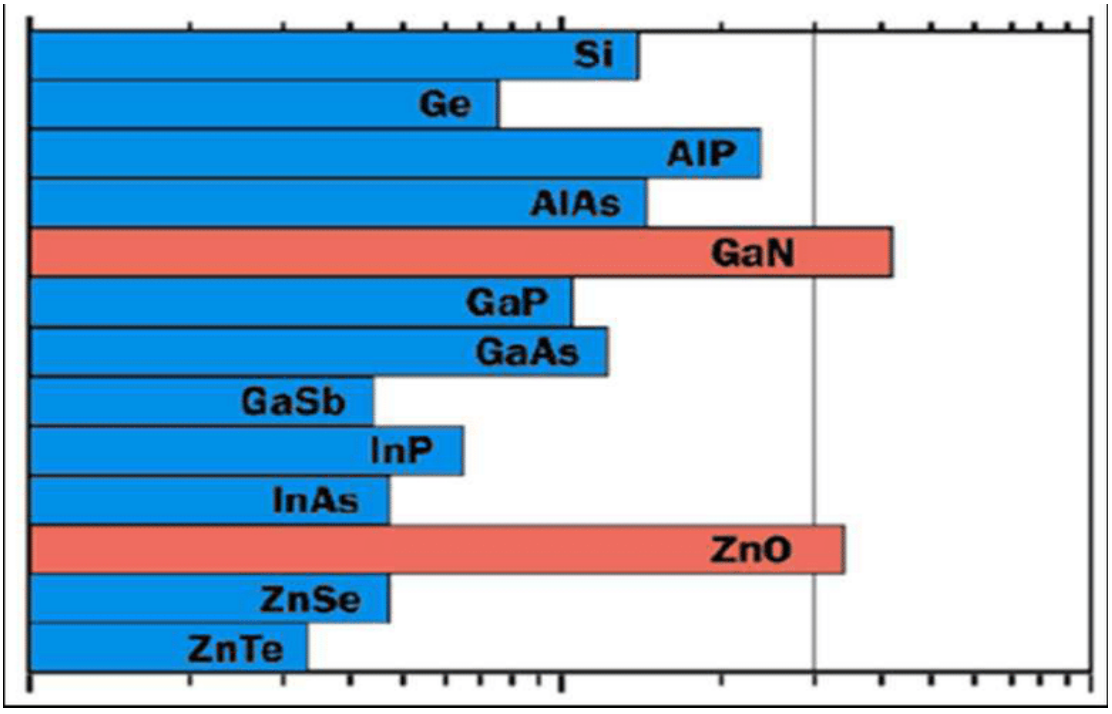


Figure (I.14) : *Températures de Curie calculées pour les semi-conducteurs IV et II-VI contenant 5% de Mn charge 2+ et une densité de trous de $3.5.10^{-20}cm^{-3}$d'après Dietl et al* ***[7]****.*

I.4.6. Effet Zeema

L'effet Zeeman est un phénomène physique découvert par Pieter Zeeman, physicien néerlandais qui reçut le prix Nobel de physique en 1902.

L'effet a pour origine la subdivision des niveaux d'énergie des atomes ou des molécules plongés dans un champ magnétique. Selon les conditions, les raies spectrales se divisent en un nombre impair de composantes et l'effet est dit normal ou bien d'un nombre pair et l'effet est dit anomal.

I.5. Applications

I.5.1. La magnétorésistance géante GMR

La magnétorésistance géante a été découverte dans des couches monocristallines en 1988 par deux équipes indépendantes : celle d'Albert Fert, de l'Université de paris Sud-Orsay, et celle menée par Peter Grünberg du centre de recherche de Jülich (Rhénanie-du-Nord-Westphlie, Allemagne). Le 9 Octobre 2007, Albert Fert et Peter Grünberg ont reçu conjointement le prix Nobel de physique pour leur découverte.

La GMR est un effet quantique observé dans les structures de films minces composé d'une alternance de couches ferromagnétiques et de couches non magnétiques.

Elle se manifeste sous forme d'une baisse significative de la résistance observée sous l'application d'un champ magnétique externe. Il existe un couplage antiferromagnétique entre les aimantations de deux couches ferromagnétiques successives à travers la couche non magnétique. Ce couplage tend à aligner les aimantations des couches ferromagnétiques successives de façon antiparallèle en champ magnétique nul. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, les aimantations tournent dans la direction du champ jusqu'à devenir parallèles au champ à saturation.

Deux paramètres principaux sont utilisés pour quantifier la magnétorésistance géante.

Le premier est son amplitude souvent définie par :

$$\Delta R/_R = (R - R_{sat})/R_{sat} \qquad \textbf{(I.16)}$$

Où R_{sat} désigne la résistance à saturation, c'est-à-dire celle mesurée dans la configuration magnétique parallèle, et le deuxième est la variation du champ ΔH nécessaire pour observer l'amplitude de GMR. Pour beaucoup d'applications, le facteur de mérite du matériau est le rapport$(\Delta R/R)/H_{sat}$.

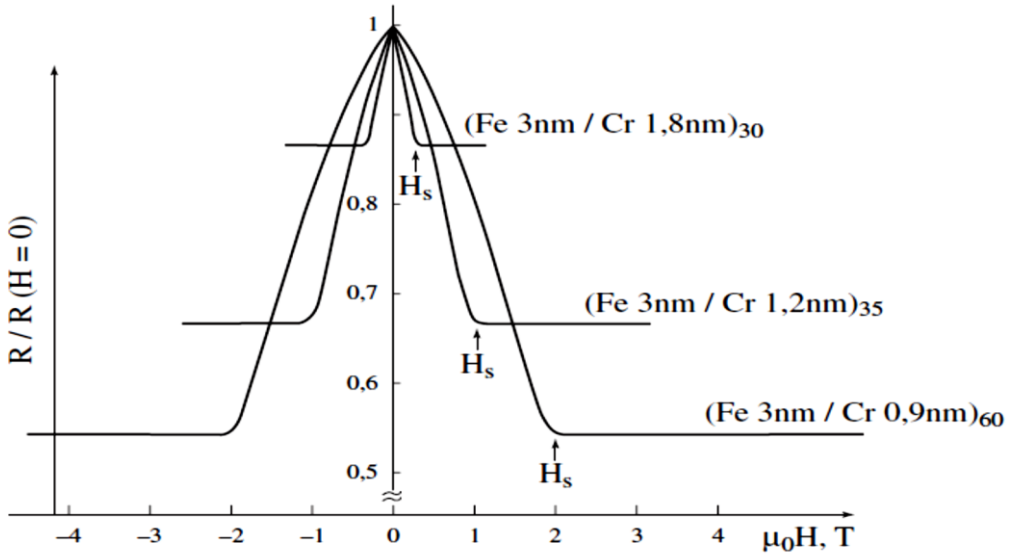


Figure I.15 : *Résistance normalisée en fonction du champ magnétique **[8]**.*
Résultats observés à T=4K pour plusieurs multicouches (Fe/Cr) couplées anti-ferromagnétiquement, d'après **[8]**. Le courant et le champ magnétique sont parallèles au plan du film.

I.5.2. Magnétorésistance à effet tunnel TMR

La magnétorésistance à effet tunnel **TMR** fut découverte en 1975 par **Michel Jullière**, professeur à l'INSA de Rennes, utilisant du fer comme matériau ferromagnétique et du Germanium comme isolant. C'est une propriété qui apparait quand deux matériaux ferromagnétiques sont séparés par une fine membrane isolante de l'ordre de 1nm.

La résistance électrique opposée au passage du courant par effet tunnel d'un matériau à un autre à travers la couche isolante varie en fonction de l'orientation relative des deux couches magnétiques. Cette résistance atteint généralement son maximum dans un alignement antiparallèle.

L'effet n'a pu être réalisé à température ambiante qu'à partir de 1995 grâce aux travaux de **Jagadeesh Moodera** après l'intérêt croissant dans le domaine motivé par la découverte de la **GMR**. Cet effet aujourd'hui est à la base de la mémoire magnétique **MRAM** (Magnetic Random Access Memory) **[9]** et des capteurs de disques durs.

I.5.3. Applications en médecine

- **Résonance magnétique (IRM et RMN)**

La résonance magnétique nucléaire (RMN) ou imagerie par résonance magnétique (IRM) est un examen qui permet d'obtenir des images très précises en 2 ou 3 dimensions, par tranches, d'une partie de votre corps (cerveau, colonne vertébrale, articulations, muscles, glandes …). Cette technique utilise un champ magnétique (aimant) et des ondes radio.

L'examen rend possible l'analyse précise d'un endroit du corps afin de déterminer l'origine d'un problème de santé.



Figure I.16: *IRM encéphalique (coupe sagittale passant par la ligne médiane).*

I.5.4. Transformateurs électriques

Un transformateur électrique est un convertisseur permettant de modifier les valeurs de tension et d'intensité du courant délivrées par une source d'énergie électrique alternative, en un système de tension et de courant de valeurs différentes, mais de même fréquence et de même forme. Il effectue cette transformation avec un excellent rendement. Il est analogue à un engrenage en mécanique (le couple sur chacune des roues dentées étant l'analogue de la tension et la vitesse de rotation étant l'analogue du courant).

Un transformateur est constitué de deux parties : le circuit magnétique et les enroulements. Les enroulements créent ou sont traversés par un flux magnétique que le circuit magnétique permet de canaliser afin de limiter les pertes. Dans le cas d'un transformateur monophasé parfait pour lequel toutes les pertes et les fuites de flux sont négligées, le rapport du nombre de spires primaires et secondaires détermine totalement le rapport de transformation du transformateur.

Ainsi, si on note respectivement et le nombre de spires au primaire et au secondaire, on obtient :

$$\frac{U_2}{U_1} = \frac{n_2}{n_1}$$

Avec U_1 la tension primaire et U_2 la tension secondaire.

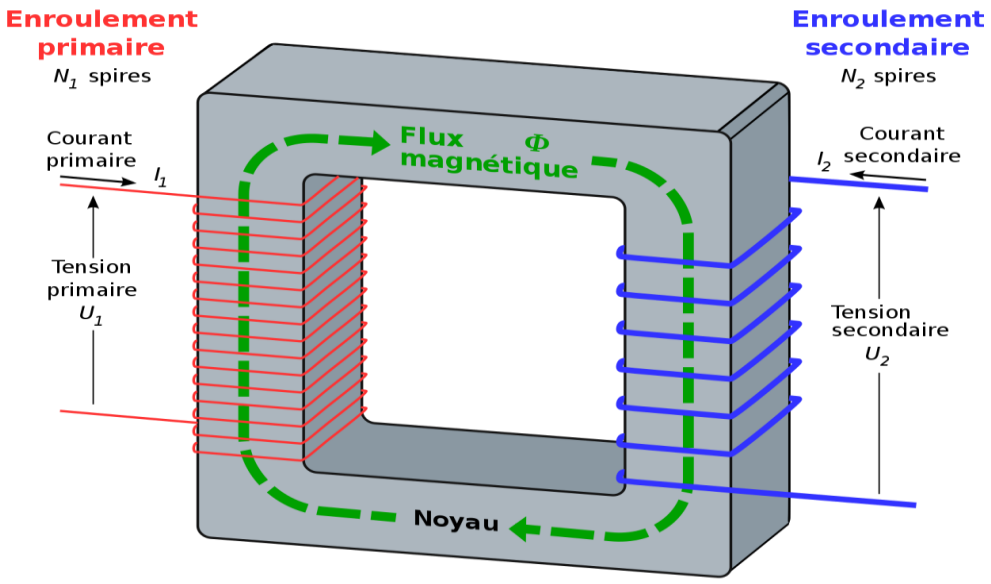


Figure I.17 : *Modèle simplifié d'un transformateur électrique idéal.*

Références bibliographiques

[1] J. MALLET, thèse de doctorat « Electrodéposition et propriétés magnétiques de nanofils d'alliage CoxPt1-x », université de Reims Champagne-Ardenne, (2004).

[2] S.OULD OUALI, thèse de doctorat « intégration de l'hystérésis magnétique dans un calcul éléments finis en vue de l'estimation des pertes dans les tôles des machines électriques », université de Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, (2010).

[3] L. NEEL, *Ann.de Phys.* 8, 237, (1937).

[4] A.MESSIAH, Mécanique quantique Dunod éditeur, Paris (1959).

[5] Parkin S.S.P., More N., et Roche K.P., *Phys. Rev. Lett.*64**,** 2304 (1990).

[6] T.Dietl, H.Ohno, F.Matsukura, J.Cibert and D.Ferrand, Science, 287, p.1019 (2000). *"Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors".*

[7] T.Dietl, H.Ohno, F.Matsukura. Phys.Rev, B, 63, p.195205,(2001). "Hole Mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors".

[8] M.N.Baibich, G.M.Broto, A.Fert, F.Nguyen Van Dau, F.Petroff, P.Etienne, G.Creuset, A.Friederich, J.Ghazelas, *Phys.Rev.Lett.*61, 2472 (1988).

[9] S.Das Sarma, *Ameican Scientist* "Spintronics", 89, p.516, (2001).

Chapitre II: *Les alliages d'Heusler*

II.1 Introduction :

Les Heuslers sont des composés ternaires, découverts au début du dernier siècle par F.Heusler (1903) **[1]**, ces matériaux ont suscité un grand intérêt puisque certains de ces alliages, comme Cu_2MnAl ou Cu_2MnSn, présentent un caractère ferromagnétique à partir des métaux "non magnétiques" (il ne fut établi plus tardivement que le manganèse était antiferromagnétique).

Ce chapitre présent quelques propriétés de ces alliages, ces différentes structures et leurs propriétés seront présentées ainsi que leurs applications.

II.2 Structure générale des composés Heuslers :

II.2.1 *Les composés pleins Heuslers (Full-Heusler) :*

La formule générale de ces alliages est X_2YZ, où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III-V (figure **II.1**) de structure de type $L2_1$ (de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$,N°225, prototype*: Cu_2MnAl),* et est constituée de quatre sous-réseaux cubiques faces centrées décalés de ¼, ½, et ¾ de $\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}$.

Les atomes X occupent les sites (0,0,0) et (½,½,½), les atomes de Y les sites de type (¾,¾,¾) et les atomes Z les sites (¼,¼,¼) **(figure (II.2.a))**.

II.2.2 *Les composés demi-Heusler (Half-Heusler) :*

Les composés demi-Heuslers sont des alliages ternaires de formule XYZ, obtenus à partir de l'alliage d'Heusler X_2YZ en substituant une lacune aux atomes X sur les sites de type (0,0,0), (figure II.2.b). Ces structures dérivées sont-elles de type $C1_b$ et de groupe d'espace $F\bar{4}3m$.

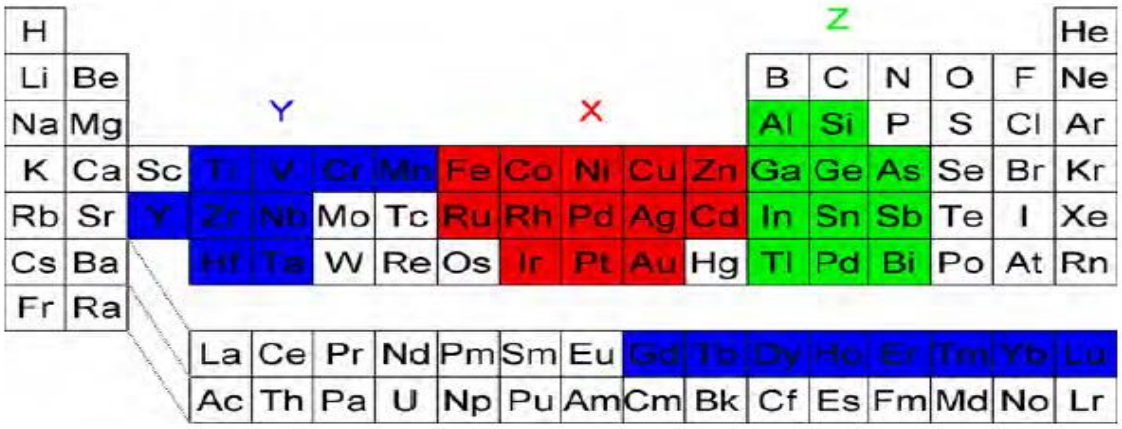


Figure II.1: *Composition atomique des alliages d'Heuslers*

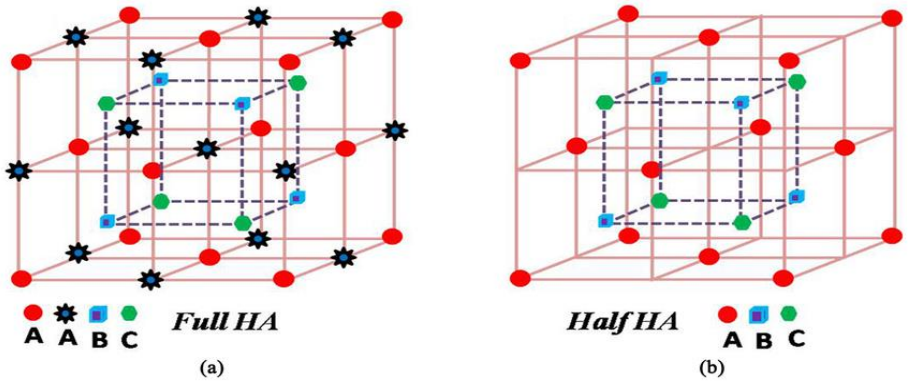


Figure II.2 : *Structure générale des composés Heusler*

(a) Structure $L2_1$ (alliage d'Heusler) et (b) Structure $C1_b$ (demi-Heusler).la structure se compose de 4 réseaux interpénétrés cfc. Dans le cas des demi-Heuslers une des quatre sous réseaux est vide.

Le tableau II.1 rassemble quelques structures des alliages d'Heuslers avec leurs groupes d'espace et le taux d'occupation de chaque site.

Structure	Groupe d'espace	Composition	taux d'occupation			
$L2_1$	Fm3m	X_2YZ	X	Y	X	Z
B2	Pm3m	XY	X	Y	X	Y
$C1_b$	F43m	XYZ	X	Y	vacant	Z
DO_3	Fm3m	X_3Z	X	X	X	Z

Tableau II.1: *Quelques structures des Heuslers*

II.3 Propriétés magnétiques des Heuslers de type X_2YZ

Les alliages d'Heuslers sont des matériaux très intéressants qui possèdent des propriétés magnétiques attirantes. On peut étudier dans la même famille de ces alliages une série des phénomènes magnétiques intéressants comme le magnétisme itinérant et localisé, antiferromagnétisme, helimagnetisme, paramagnétisme de Pauli ou le comportement fermionique lourd **[2], [3], [4], [5]**.

II.3.1 Ferromagnétisme

La majorité des alliages d'Heusler sont des matériaux ferromagnétiques, ils saturent en faible champs magnétiques appliqué. Si le moment magnétique est réalisé par les atomes de Mn, comme souvent remarqué dans les alliages de type X_2MnZ, une valeur proche de $4\mu_B$ qui est habituellement observé.

Afin de révéler le rôle des atomes 3d (X) et SP (Z) sur les propriétés magnétiques des alliages d'Heusler et d'autres ont été réalisées sur des alliages quaternaires d'Heuslers **[2]**. Il a été montré que la concentration des électrons SP est principalement importante dans l'établissement des propriétés magnétiques, influençant à la fois sur la formation du moment magnétique et sur le type de l'ordre magnétique.

Dans le tableau **II.2**, nous présentons des alliages d'Heusler magnétiques contenant des métaux de transition 3d (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) pour le site Y et les éléments 3d, 4d et 5d pour le site X.

X	Y	Z	Magnetic order	Crystal structure
Mn	V	Al, Ga	FM	$L2_1$
Fe		Al, Ga	FM	$L2_1$
Fe		Si	PM	$L2_1$
Co		Al, Ga, Sn	FM	$L2_1$
Co	Cr	Al, Ga	FM	$L2_1$
Fe		Al, Ga,	FM	$L2_1$
Cu	Mn	Al, In, Sn	FM	$L2_1$
Cu		Sb	AFM	$C1_b$
Ni		Al	AFM	B2
Ni		Sb	FM	$C1_b$
Ni		Al, Ga, In, Sn, Sb	FM	$L2_1$
Co		Al, Si, Ga, Ge, Sn	FM	$L2_1$
Co		Sb	FM	$C1_b$
Fe		Al, Si	FM	$L2_1$
Pd		Al	AFM	B2
Pd		In	AFM	$L2_1$-B2
Pd		Ge, Sn, Sb	FM	$L2_1$
Pd		Sb	FM	$C1_b$
Pd		Te	AFM	$C1_b$
Rh		Al, Ga, In	FM	B2
Rh		Ge, Sn, Pb	FM	$L2_1$
Rh		Sb	FM	$C1_b$
Ru		Ga	FM	$C1_b$
Au		Zn, Cu	AFM	B2
Au		Al, Ga, In	AFM	$L2_1$
Au		Sb	FM	$C1_b$
Pt		Al, Ga	AFM	$L2_1$
Pt		Ga	FM	$C1_b$
Ir		Al	AFM	$L2_1$
Ir		Ga	AFM	$C1_b$
Co	Fe	Al, Si, Ga	FM	$L2_1$
Fe	Co	Ga	FM	$L2_1$
Fe	Ni	Al, Ga,	PM	$L2_1$

FM*: Ferrimagnétique

Tableau II.2: *Composition, ordre magnétique et la structure cristalline des alliages d'Heuslers. Les informations expérimentales sont prises à partir de la référence* ***[2]***.

II.3.2 Antiferromagnétisme et ferrimagnétisme

Bien que la majorité des Heuslers sont des alliages ferromagnétiques, et certains sont antiferromagnétiques, en particulier les composés contenant des éléments 3d dont lequel le moment magnétique se fait uniquement par des atomes de Mn du site Y.

Expérimentalement, l'antiferromagnétisme est mesuré à la fois dans les demi Heuslers (dans la structure $C1_b$) et dans les alliages pleins Heusler (en $L2_1$ et la structure B2). L'antiferromagnétisme est plus favorable dans les alliages pleins Heuslers de structure cristalline de type B2 en raison de la distance interatomiques plus petite Mn-Mn.

En effet, un comportement antiferromagnétique dans plusieurs Heuslers de structure X_2MnZ de type B2 (X = Ni, Pd, Z = Al, In) **[1]**.La situation est différente dans les alliages demi-Heuslers. En raison de grandes distances Mn-Mn dans la structure $C1_b$ et l'interaction antiferromagnétique entre les atomes de Mn est supposé être médiate les atomes intermédiaires (X ou Z). L'ordre ferrimagnétique (couplage antiferromagnétique des atomes X et Y) est très rare dans les alliages des Heuslers par rapport le ferromagnétisme ou l'antiferromagnétisme.

Le ferrimagnétisme a été détecté que dans les composés CoMnSb, Mn_2VAl et Mn_2VGa. Le composé Mn_2VAl reçu beaucoup d'attention expérimentale **[2]**. L'expérience de diffraction des neutrons a donné l'état ferrimagnétique du composé, le moment magnétique de l'atome Mn est de:$1.5\pm0.3\mu_B$ et de l'atome V est : $-0.9\ \mu_B$.

II.4 Calcul de la structure de bande

Le calcul de la structure de bande dans les alliages d'Heusler a été initié par Ishida et ces collaborateurs dans les années quatre-vingt. Les auteurs ont utilisé un calcul non-self-consistant et la méthode des ondes sphériques augmentées (SAPW) pour étudier la structure électronique de Ni_2MnSn**[6]**, Pd_2MnSn **[7]** et Cu_2MnAl **[8]**. En 1983, Kübler et ces collaborateurs, a donné une étude détaillée sur la formation et le couplage des moments magnétiques dans certains des alliages d'Heusler en utilisant un calcul auto-cohérent et la méthode des ondes sphériques augmentées (ASW) **[9]**. Dans la même année de Groot et al **[10]**, à découvert le ferromagnétisme demi-métallique dans les régions des composés demi-Heuslers NiMnSb et PtMnSb. Depuis lors de nombreux efforts ont été consacrés à l'étude

des propriétés électroniques et magnétiques de ces systèmes sur la base des calculs de la structure de bande. L'origine du comportement ferromagnétique dans les alliages d'Heuslers est assez compliquée et les mécanismes de la localisation du moment magnétique dans les métaux de transition (et leurs alliages) est l'un des problèmes les plus intéressants dans le magnétisme moderne. L'image qui a montré à partir des calculs systématiques de Kübler et al le mécanisme microscopique responsable à la formation des moments magnétiques dans ces systèmes et que l'aimantation est beaucoup réalisée par les atomes de Mn. Le caractère du moment magnétique localisé résulte du fait que le splitting d'échange des états d du Mn est important implique que les atomes Mn maintiennent les états d à une seule direction de spin.

Dans l'état ferromagnétique les électrons de l'état d de spin-up de l'atome Mn s'hybride avec les atomes X et donc la formation d'une bande d commune, mais les électrons d du spin-down sont presque complètement exclus sur les sites du Mn.

En utilisant le calcul total des énergies, il a été possible de comparer la stabilité relative des différentes phases magnétiques (une phase ferromagnétique et deux phases anti-ferromagnétiques) pour un certain nombre de composés d'Heuslers **[9]** et l'étude du couplage des moments magnétiques. Sur la base de ces résultats, il a été constaté qu'il n'y a pas d'interaction significative directe entre les états d sur les différents atomes de Mn. La présence d'une telle interaction pourrait se manifester dans la densité d'états (figure II.3).

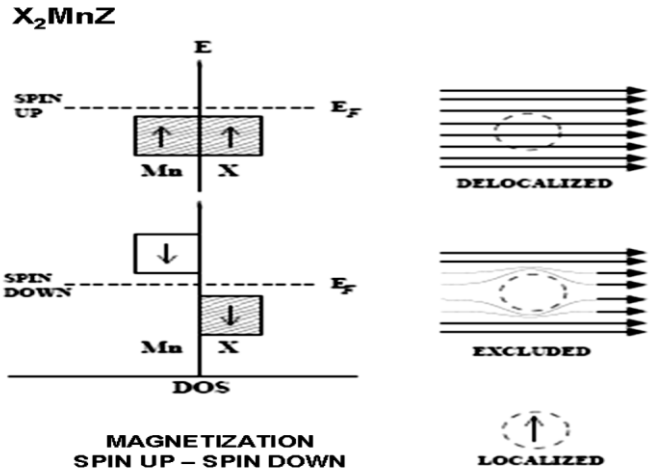


Figure II.3: *Moments magnétiques localisés des électrons délocalisés. Schéma des électrons d de spin-up et spin-down dans les alliages d'Heusler X_2MnZ (**[9]**).*

Si l'interaction directe de Mn des états d était significative, la bande d non occupée de l'atome Mn serait sensible pour les alignements antiferromagnétiques. Il s'est avéré que les états d de différentes atomes de Mn interagir uniquement en utilisant les états au niveau des atomes Y en tant qu'intermédiaire. Ce comportement est lié à la nature localisée du magnétisme dans ces les systèmes Kübler et al, également proposé que dans les composés Heuslers (de type X_2MnZ) les atomes X : Cu, Ni ou Pd, servent essentiellement à déterminer le paramètre de maille, cependant les atomes Z (Al, In, Sb) produisent une médiation de l'interaction entre les états d du Mn. Lorsque les interactions Mn-Mn sont produit une médiation par le sous-réseau X, l'interaction est ferromagnétique; s'il est produit par le sous-réseau des atomes Y, il peut avoir soit une signe, en fonction de la position de niveau Fermi de Mn-Y des états hybrides p et d. Cependant, des expériences, en particulier sur les systèmes quaternaires ont démontré que les deux atomes X et Z jouent un rôle similaire dans l'établissement des propriétés magnétiques. En outre, les propriétés magnétiques sont principalement déterminées par la concentration des électrons de conduction.

II.5 Ferromagnétisme demi-métallique

Le concept de ferromagnétisme demi-métallique a été introduit par de Groot et al sur la base des calculs de la structure de bande dans les composés demi Heuslers NiMnSb et PtMnSb **[10]**. Dans ces matériaux l'un des sous-bandes de spin (habituellement la bande de spin majoritaire) est métallique, tandis que le niveau de Fermi se trouve dans un intervalle de l'autre sous-bande. Ishida et al ont proposé que les alliages plein Heuslers du type de Co_2MnZ, (Z = Si, Ge) soient des demi-métaux.

II.5.1 Origine de Gap dans les demi-métaux

Le ferromagnétisme demi-métallique des alliages d'Heusler est intimement lié à leur structure cristalline et par conséquent à la symétrie du système. En raison du site vacant à la position (1/2, 1/2, 1/2) dans la structure cristalline $C1_b$, la symétrie des systèmes est réduit de la structure cubique vers tétraédrique dans le cas des alliages pleins Heuslers de type $L2_1$.

Comme décrite par Galanakis et al. **[11]** le gap résulte de l'hybridation covalente entre les états d d'énergie inférieure de valence supérieure de métal de transition (comme Ni ou

Co) et les états d d'énergie supérieure de l'atome de valence inférieure, conduisant à la formation d'une liaison et des bandes anti-liantes avec un écart entre les deux. Les liaisons hybrides sont localisées principalement sur le site de valence supérieur de l'atome de métal de transition, tandis que les états séparées inoccupées sont essentiellement au niveau du site de valence inférieure de l'état d de métal de transition. Ceci est représenté schématiquement à la figure (**II.4**). Tous les atomes de Mn sont entourés par six atomes Z les plus proches voisins, pour l'atome Mn à la position (0, 0, 0) de ces voisins sont au (1/2, 0, 0), (0, 1/2, 0); (0, 0, 1/2), (-1/2, 0, 0), (0, -1/2, 0) et (0, 0, 1/2). Comme résultat, l'interaction de Mn avec les états p de l'atome Z divise les états 3d de l'atome Mn dans une basse altitude triplet des états t_2g (d_{xy},d_{xz} et une couche plus grande des états e_g doublets $d_{x^2-y^2}$, $d_{3z^2-r^2}$). Le fractionnement (splitting) est dû partiellement à la différence de la répulsion électrostatique, qui est plus forte, dans les états qui orientent directement sur les atomes Z. Dans la bande majoritaire des états 3d de l'atome Mn sont déplacée vers les énergies basses et former une bande 3d commune avec les états 3d de l'atome X (X = Ni, Co), tandis que dans la bande minoritaire des états 3d de Mn sont déplacés vers des énergies plus élevées et sont inoccupés. Une bande (gap) à E_F est formée, qui sépare les bandes occupées des états d liantes et les états d non inoccupées anti-liante.

Par exemple, dans le composé NiMnSb les bandes minoritaires occupées des états d sont principalement de caractère Ni, tandis que les états anti-liantes non occupées sont principalement de caractère Mn. Ces structures sont particulièrement stables alors que seuls les états liés sont occupés. Les états p sont fortement s'hybrider avec les états d de métal de transition et de la charge dans ces bandes est délocalisée. Ce qui compte, c'est que les bandes s et p accueillir huit électrons par cellule, effectivement réduire la charge des atomes des métaux de transition. Les éléments SP comme le Sb joue un rôle important pour l'existence des alliages d'Heusler avec un gap à niveau de Fermi E_F. Ainsi le NiMnSb est un demi-métal avec un gap à E_F dans la bande minoritaire et un métal dans la bande majoritaire. Aussi pour les systèmes avec plus (ou moins) de 18 électrons, l'écart peut encore exister.

L'explication de l'existence des bandes de valence et de conduction est donnés dans la réf **[11]**. Il explique exactement l'existence de neuf bandes minoritaires de valence et simultanément, décrit les propriétés magnétiques de ces composés. Avec petite une modification qu'il peut également être étendu pour expliquer les propriétés des alliages

pleins Heuslers demi-ferromagnétiques comme Co_2MnGe. Néanmoins, les atomes de Sb ou en général les atomes sp sont importants pour les propriétés des alliages d'Heusler. Le moment magnétique total calculé est de $4\mu_B$ par cellule et la plupart est localisé dans l'atome Mn. Le NiMnSb à 22 électrons de valence par cellule, 10 de Ni, 7 de Mn et 5 de Sb. En raison de l'écart à E_F dans la bande minoritaire exactement 9 bandes sont entièrement occupés (Sb-1 bande comme la bande s, Sb-3 bandes p et 5 Ni comme les bandes d) et les autres 13 électrons sont placés dans la bande majoritaire, ce qui entraîne un moment magnétique de 13-9 = $4\mu_B$ par cellule. Notez que les alliages demi-Heuslers comme CoTiSb avec 18 électrons de valence montrent le comportement semi-conducteur. Il convient de noter que le caractère demi métallique des composés demi-Heuslers est très sensible à la structure cristalline et la symétrie, par exemple, la symétrie cubique ponctuelle sur les sites de Mn dans les alliages d'Heuslers ordinaires de type X_2MnZ donne lieu à une symétrie de Mn-3d-t_{2g}, l'état qui est différente de la symétrie des états p de l'atome Sb. Par conséquent, ces états ne s'hybrident pas, de sorte qu'aucun espace n'est ouvert dans la bande de spin minoritaire.

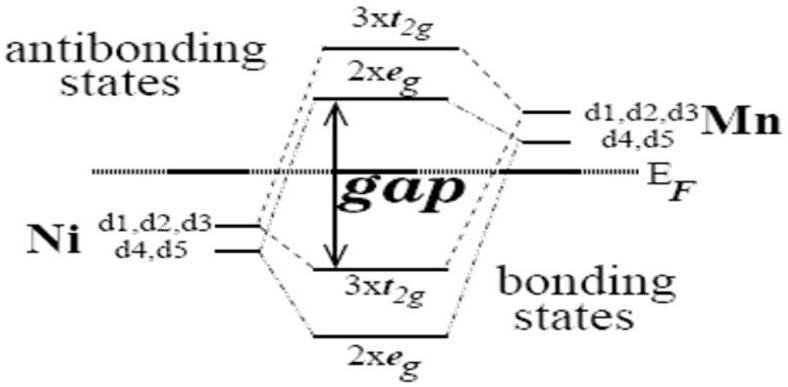


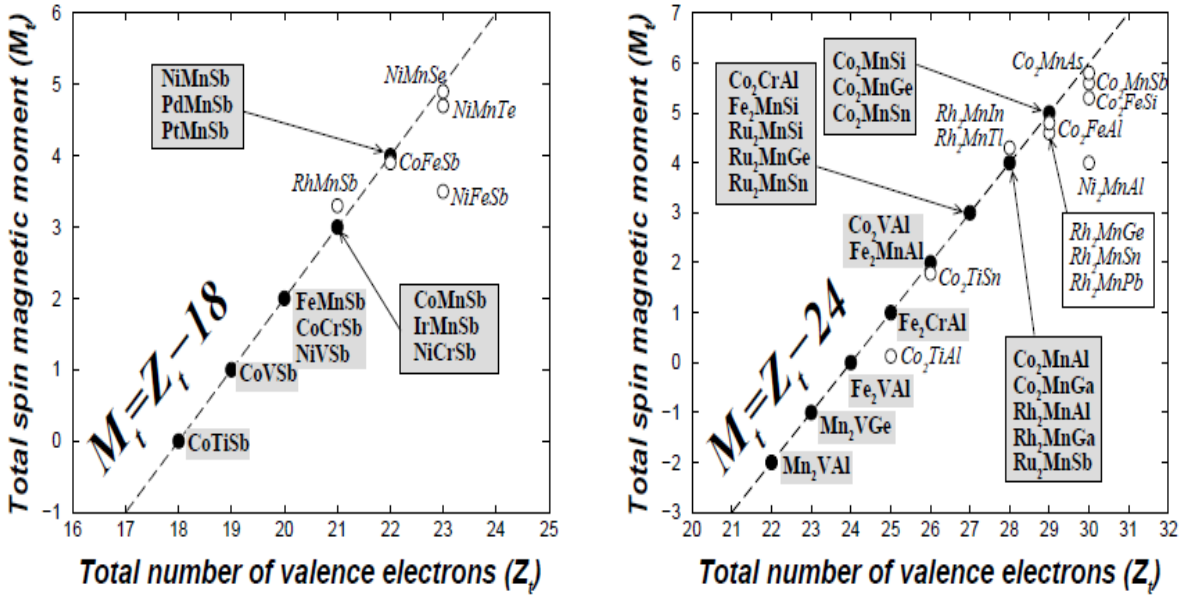
Figure II.4*: Illustration de l'origine du gap dans la bande minoritaire des demi-Heuslers, comme décrit dans ref* ***[11]****.*

II.6 Comportement de Slater-Pauling

Le moment total des alliages d'Heusler suit la règle: $M_t = Z_t - 18$ (demi-heuslers) et $M_t = Z_t - 24$ (heuslers complet) où Z_t est le nombre total d'électrons de valence **[12]**. Z_t est donné par la somme du nombre des électrons de spin-up et spin-down: $Z_t = N_\uparrow + N_\downarrow$, tandis que moment total M_t est donné par la différence $M_t = N_\uparrow - N_\downarrow$. Depuis 9 (12) des bandes

minoritaires des alliages d'Heusler sont pleinement occupés, une règle simple de 18 (24) est obtenue pour demi-métallicité dans les structures de type $C1_b$ et $L2_1$ des alliages d'Heusler.

Ceci est analogue au comportement Slater-Pauling des alliages binaires des métaux de transition.



(a) **(b)**

Figure II.5 : ***(a)*** *: Moments de spin total des demi-Heuslers,* ***(b)****: full-Heusler* ***[12]****. La ligne pointillée représente le comportement Slater Pauling. Les cercles ouverts indiquent les composés de déviation du comportement SP.*

La différence dans ces alliages est que dans les alliages demi-Heuslers la population minoritaires est fixé à 9 et 12, de telle sorte que la projection est obtenue par la bande majoritaire, tandis que dans les alliages des métaux de transition, la bande majoritaire est remplisse par les états 5d ou elle est complètement vide et la neutralité de charge est obtenu par le remplissage des états minoritaires ou majoritaires. Par conséquent, dans les alliages des métaux de transition le moment total est donnée par $M_t = Z_t\text{-}10$ pour les systèmes sur le côté gauche et $M_t = Z_t$ pour les systèmes sur le côté droit de la courbe de Slater-Pauling. Pour les composés zinc-blende demi-métalliques comme le CrAs, la règle est: $M_t = Z_t - 8$, puisque la minorité de l'atome As comme les bandes de valence accueillir 4 électrons. En tout cas, les moments sont des nombres entiers.

Dans la figure II.5, le moment magnétique total de spin calculé pour les deux alliages d'Heuslers, tracée en fonction du nombre total d'électrons de valence, sont recueillies. La ligne pointillée représente la règle $M_t = Z_t - 18$ ($M_t = Z_t - 24$) remplir par ces composés. Le moment magnétique total M_t est une quantité entière, en supposant que les valeurs 0, 1, 2, 3, 4 et 5 si $Z_t>18$. Dans le cas des alliages pleins Heuslers à partie entière ($Z_t = 24$) M_t pouvez également prendre -2, -1 et 6. La valeur 0 correspond à la phase semi-conductrice.

II.7 Applications des Heuslers

Les alliages d'Heuslers (HA) sont une classe de matériaux qui peuvent être des métaux, des semi-conducteurs ou demi-métaux, la plupart entre eux étant ferromagnétiques.

Récemment, ces alliages (HA) ont attiré l'attention car ils montrent un grand potentiel pour l'électronique de spin (spintronique) **[13]** ou pour des applications **[14]**, **[15]** électromécaniques. Le premier aspect concerne les propriétés demi- métalliques de certains HA présentant une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi.

Du point de vue transport électronique, il est prédit que ces matériaux présentent une polarisation en spin de 100% au niveau de fermi ce qui en fait des candidats extrêmement intéressants pour le développement de nouveaux composants à magnétorésistance géante (GMR) ou tunnel (TMR). Ils présentent également un coefficient de relaxation dynamique très faible ce qui en fait de très bons candidats pour les applications en électronique radiofréquence (RF) à faible perte.

Ces matériaux ont ainsi attiré l'attention en tant que candidats potentiels pour les cellules solaires et les applications thermoélectriques. En effet, d'excellentes propriétés thermoélectriques ont été récemment démontrées.

Références bibliographiques

[1] F. Heusler, Vehandl. Deut. Physik. Ges., (1903), 219.

[2] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck, Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements - Part 2. H. P. J. Wijn, Landolt-Bornstein, New Series, Group III, Vol. 19/c (Springer, Berlin), (1988).

[3] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, and K.-U. Neumann, Magnetic Properties of Metals. Landolt-B • ornstein, New Series, Group III, Vol. 32/c (Springer, Berlin), (2001).

[4] J. Pierre, R. V. Skolozdra, and et al. J. Alloys Comp., vol. 101, pp. 262{263, (1997).

[5] J. Tobola, J. Pierre, S. Kaprzyk, R. Skolozdra, and M. Kouacou J. Phys.: Condens. Matter, vol. 10, p. 1013, (1998).

[6] J. Webster and K. Ziebeck J. Mag. Magn. Mater, vol. 7, p. 50, (1985).

[7] S. Ishida, Y. Kubo, J. Ishida, and S. Asano J. Phys. Soc. Jpn., vol. 48, p. 814, (1980).

[8] S. Ishida, J. Ishida, S. Asano, and J. Yamashita J. Phys. Soc. Jpn., vol. 45, p. 1239, (1978).

[9] J. Kuebler, A. R. Williams, and C. B. Sommers Phys. Rev. B, vol. 28, p. 4, (1983).

[10] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow Phys. Rev. Lett, vol. 50, p. 2024, (1983).

[11] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou Phys. Rev. B, vol. 66, p. 174429, (2002).

[12] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou Phys. Rev. B, vol. 66, p. 134428, (2002).

[13] I. Galanakis, P. H. Dederichs "Springer" Berlin,pp 1–34, (2005). *Half-metallic Alloys. Fundamentals and Applications*

[14] Enkovaara J., Ayuela A., Zayak A.T., Entel P., Nordstrom M., Dube L., Jakalen J., Impola J., Nieminen R.M., Mater.Sci. Eng.A, 52, 376 (2004).

[15] Vasil'ev A.N., Buchel'nikov V.D., Takagi T., Khovailo V.V., Estrin E.I., Phys. Usp., 46, 559 (2003).

Chapitre III: *Cadre théorique*

III.1. Introduction :

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi \qquad \textbf{(III.1)}$$

Tel que *E* est l'énergie de l'état fondamental du cristal décrit par la fonction d'onde Ψ du cristal.

H est l'hamiltonien exact d'un cristal (non relativiste) qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_{tot} = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{e-n} \qquad \textbf{(III.2)}$$

Où

$$Te = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_i^2 \quad \text{: L'énergie cinétique des électrons.} \qquad \textbf{(III.3)}$$

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2M}\sum_k \nabla_k^2 \text{ : L'énergie cinétique des noyaux.} \qquad \textbf{(III.4)}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\left|\vec{r_i}-\vec{r_j}\right|} \text{ : Interaction répulsive (électron-électron)} \qquad \textbf{(III.5)}$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{2}\sum_{k,l\neq k}\frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\varepsilon_0\left|\vec{R}_k-\vec{R}_l\right|} \quad \text{: Interaction répulsive (noyaux – noyaux)} \qquad \textbf{(III.6)}$$

$$V_{e-n} = \frac{1}{2}\sum_{i,k}\frac{e^2 Z_k}{4\pi\varepsilon_0\left|\vec{R}_k-\vec{r}_i\right|} \quad \text{: Interaction attractive (noyaux - électron)} \qquad \textbf{(III.7)}$$

e = la charge de l'électron.

m =la masse de l'électron.

M = masse de noyau.

r_i, r_j définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement.

R_k, R_l définissent les positions des noyaux (k) et (l), respectivement.

Z_k, Z_l : sont les nombres atomiques des noyaux (k) et (l), respectivement.

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$H_{tot} = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M}\sum_k \nabla_k^2 + \sum_{i\neq j}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\left|\vec{r_i}-\vec{r_j}\right|} + \sum_{k,l\neq k}\frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\varepsilon_0\left|\vec{R}_k-\vec{R}_l\right|} + \frac{1}{2}\sum_{i,k}\frac{e^2 Z_k}{4\pi\varepsilon_0\left|\vec{R}_k-\vec{r}_i\right|} \quad \textbf{(III.8)}$$

La résolution exacte de l'équation **(III.1)** étant impossible du fait du nombre extraordinairement grand de particules mises en jeu et surtout de la corrélation du mouvement des particules, c'est pourquoi les nombreuses approches visant à résoudre cette équation font appel à quelques approximations fondamentales que nous allons exposer maintenant.

III.2. Approximation de Born-Oppenheimer :

Suivant ***Born*** et ***Oppenheimer*** **[1]**, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que les noyaux sont très lourds à celle des électrons. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique *Tn* des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux *Vn-n* devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

Nous pouvons donc définir un nouvel hamiltonien, c'est l'hamiltonien des électrons H_e donné par:

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad \textbf{(III.9)}$$

Donc on obtient une équation très simple par rapport à l'originale. Et le problème est réduit à la recherche des valeurs et des fonctions propres pour les électrons, autrement dit résoudre l'équation :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad \textbf{(III.10)}$$

Avec $\boldsymbol{\Psi_e}$ et $\boldsymbol{E_e}$: l'état propre et l'énergie propre du système de ***Ne*** électrons.

$\boldsymbol{E_{totale}}$ **:** l'énergie totale du système est alors donnée par :

$$E_{totale} = E_e + E_{noy} \quad \textbf{(III.11)}$$

Bien que l'approximation de Born et Oppenheimer permette de simplifier énormément l'équation de Schrödinger, la résolution de cette équation reste toujours impossible. Cette difficulté à décrire les électrons en interaction oblige à passer par des approximations pour résoudre ce problème, comme l'approximation de Hartree-Fock **[2]**,

[3] et la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) que nous utilisons dans ce travail et que nous exposons ci-dessous.

III.3. Approximation de Hartree-Fock:

En 1928, Hartree **[2]** fut le premier à proposer une approximation qui consiste à supposer que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen crée par les autres électrons et les noyaux. Donc cette approximation ramène le problème à *N* corps en interaction à celui d'un problème d'électrons indépendants.

L'hamiltonien peut alors être écrit comme une somme d'hamiltoniens décrivant un seul électron comme suit:

$$H = \sum_i H_i \qquad \textbf{(III.12)}$$

Avec :

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \qquad \textbf{(II1.13)}$$

Tel que :

$$U_i(r_i) = -\sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\varepsilon_0 \left|r_i - R_k^o\right|} \qquad \textbf{(III.14)}$$

$U_i(r_i)$: est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k).

R_k^0 : est la position fixe des noyaux (k).

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2}\sum_j \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \left|r_i - r_j\right|} \qquad \textbf{(III.15)}$$

$V_i(r_i)$:est le champ effectif de Hartree.

L'équation **(III.14)** s'écrit :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i + V(r) \qquad \textbf{(III.16)}$$

La fonction d'onde du système électronique à la forme d'un produit de fonction d'onde de chacun des électrons, et l'énergie de ce système électronique est égale à la somme des énergies de tous les électrons, soit **:**

$$\psi_e(r_1, r_2, ...r_n) = \prod_i \psi_i(r_i) \qquad \textbf{(III.17)}$$

$$E_e = \sum_i E_i \qquad \textbf{(III.18)}$$

Avec :

$$H_i \psi_i = E_i \psi_i \qquad \textbf{(III.19)}$$

Le système d'équation **(III.19)** se résout de manière auto -cohérente.

Le champ moyen de Hartree permet de ramener l'équation d'un système à plusieurs électrons à un système à un seul électron. Cette théorie néglige les effets d'échange-corrélation. En 1930, Fock **[3]** a montré que la fonction d'onde de Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli car elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Il a corrigé ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde totale est donc remplacée par un déterminant de Slater **[4]** de fonctions mono-électroniques et antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons.

$$\Psi_e = \Psi(r_1, r_2, r_3, ...r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1)\Psi_1(r_2).....\Psi_1(r_n) \\ \Psi_2(r_1)\Psi_2(r_2).....\Psi_2(r_n) \\ \\ \\ \Psi_n(r_1)\Psi_n(r_2).....\Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \qquad \textbf{(III.20)}$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides restent difficile à appliquer **[5]**.

III.4. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT):

III.4.1. *Fondement de la théorie DFT :*

Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent Thomas **[6]** (1927), Fermi **[7]** (1927, 1928) et Dirac **[8]**(1930) sur le modèle du gaz uniforme d'électrons non interagissant. Le but des méthodes DFT est de déterminer des fonctionnelles qui permettent de relier la densité électronique a l'énergie **[9]**. Cependant, la DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en

1964 **[10]** qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique.

- ✓ ***1er théorème de Hohenberg et Kohn :***

L'énergie totale de l'état fondamental d'un système à électrons interagissant, est une fonctionnelle (inconnue) unique de la densité électronique ρ(r).

$$E = E\left[\rho(\vec{r})\right] \quad \textbf{(III.21)}$$

$$E(\rho) = \left\langle \Psi \middle| (T + V_{e-e} + V_{ext}) \middle| \Psi \right\rangle \quad \textbf{(III.22)}$$

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad \textbf{(III.23)}$$

Où $F_{HK}[\rho]$ est la «fonctionnelle universelle» de H-K. Celle-ci comprend les termes d'énergie cinétique et de répulsion électron/électron qui sont inconnus.

$V_{ext}(\vec{r})$: représente le potentiel externe agissant sur ces particules.

Ce premier théorème de Hohenberg et Kohn **[10]** peut être étendu aux systèmes à polarisation de spin : l'énergie totale du système ainsi que toutes les autres propriétés de l'état fondamental sont des fonctionnelles à la fois de la densité de spin up (↑) et de la densité de spin down (↓):

$$E[\rho] = E\left[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})\right] \quad \textbf{(III.24)}$$

- ✓ ***2eme théorème de Hohenberg et Kohn :***

Dans ce deuxième théorème, H-K généralisent la loi variationnelle au calcul de la densité. Autrement dit, pour un potentiel externe et un nombre d'électrons donnés, l'énergie totale du système est minimale lorsque la densité ρ(*r*) correspond à la densité exacte de l'état fondamental ρ(*r*)

$$E[\rho_0] = \min E(\rho) \quad \textbf{(III.25)}$$

Reste à détermine $F_{HK}[\rho]$. Formellement :

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] \quad \textbf{(III.26)}$$

Où : T [ρ(r)] est l'énergie cinétique du système électronique et V_{ee} [ρ(r)] est le terme d'interactions électrons – électrons.

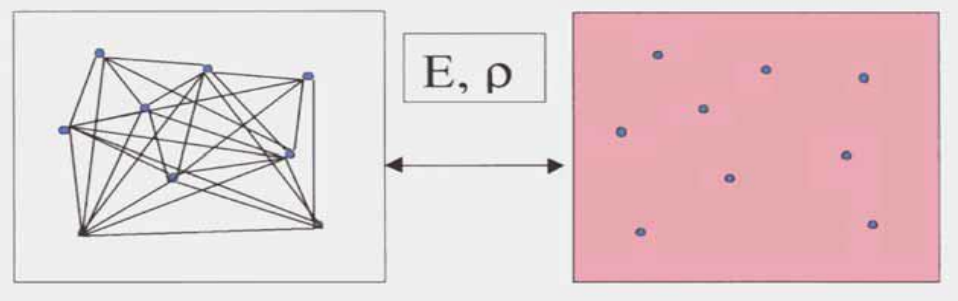
En résumé: toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système E atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de

l'état fondamental. Cependant, il reste un problème de taille à régler, comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle $F_{H.K}[\rho]$ pour un système à N électrons interagissant ?

III.4.2. Les équations de Kohn-Sham:

C'est Khon et Sham en 1965**[11]**, qui ont élaboré une méthode pratique pour trouver E à partir de ρ. Ils ont considéré un système fictif de référence, noté s, constitué par les N électrons non interagissant et de même densité électronique ρ(r) que celle caractérisant le système réel **(Figure III.1) :**

$$\rho_s(r) = \rho(r) \qquad \textbf{(III.27)}$$



(a) **(b)**

Figure III.1 : ***(a)*** *: Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle;* ***(b)*** *: système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.*

Pour ce système fictif de particules de type fermions mais non interactives, le théorème de Hohenberg et Kohn **[10]** s'applique également. La fonctionnelle de la densité $F_{H.K}[\rho]$ pour le système interactif peut de ce fait être exprimée comme la somme de l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interactif caractérisé par la même densité que celle du système réel, l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge (le terme d'Hartree) et une fonctionnelle additionnelle décrivant l'interaction interélectronique non fournie à partir du système non interactif, $E_{xc}[\rho(r)]$:

$$F_{HK}\left[\rho(r)\right] = T_s\left[\rho(r)\right] + E_H\left[\rho(r)\right] + E_{XC}\left[\rho(r)\right] + V_{ext}\left[\rho(r)\right] \qquad \textbf{(III.28)}$$

T_s [ρ(r)] : est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction.

La fonctionnelle $E_{xc}[\rho(r)]$ est appelée « ***énergie d'échange-corrélation*** » et rend compte des effets à plusieurs corps qui ne sont pas décrits dans les autres termes. Ce terme contient toutes les différences entre le système fictif non interactif et le système réel interactif (incluant des corrections à la fois de l'interaction de Coulomb et de l'énergie cinétique :

$$E_{xc}\left[\rho(r)\right] = T\left[\rho(r)\right] - T_s\left[\rho(r)\right] + V_{e-e}\left[\rho(r)\right] - E_H\left[\rho(r)\right] \quad \textbf{(III.29)}$$

Les équations qui permettent de résoudre le problème et de trouver la densité $\rho(r)$ qui minimise l'énergie de système d'une manière auto-cohérente, sont alors :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}(r)\right)\Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad \textbf{(III.30)}$$

Tel que :

$$V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad \textbf{(III.31)}$$

Ou la densité électronique est donnée par la somme des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{occup} \phi_i^*(r)\phi_i(r) \quad \textbf{(III.32)}$$

Où:

- Les Φi : sont les états d'une seule particule.
  - $V_H[\rho(r)] = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$: est le potentiel de Hartree des électrons. **(III.33)**
  - $V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$: est le potentiel d'échange et de corrélation **(III.34)**

Les équations **(III.30), (III.31)** correspondent aux équations de *Kohn* et *Sham* **[10],[11]** et doivent être résolues de façon auto-cohérente, en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel est obtenu pour lequel l'équation **(III.30)** est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé).

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn et Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de Exc [ρ(r)] et pour cela, on est obligé de passer par une approximation.

III.4.3. Traitement de terme d'échange et corrélation

III.4.3.1. *L'Approximation de la Densité locale (LDA) :*

Pour approximer la fonctionnelle de la densité Exc[ρ(r)], Kohn et Sham **[10]**,**[11]** proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) **[12]**, qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]dr^3 \qquad \textbf{(III. 35)}$$

Où $E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité ρ que l'on connaît sa forme.

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] + \rho(r)\frac{\partial \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \qquad \textbf{(III.36)}$$

III.4.3.2. *Approximation du Gradient Généralisé (GGA)*

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais ils y avaient des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA ou l'énergie Exc est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r), \nabla\rho(r)]dr^3 \qquad \textbf{(III.37)}$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations, parmi elles celles de Perdew et ces collaborateurs [**13**], **[14]**.

- ✓ **Solution de l'équation de Kohn et Sham:**

Après la détermination du terme d'échange et de corrélation, il nous reste maintenant de résoudre l'équation de Kohn et Sham:

$$H_{SP}\Phi_i(r) = \varepsilon_i\Phi_i(r) \qquad \textbf{III.38)}$$

Tel que :

$$H_{SP} = \left(\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int\frac{\rho(r')}{|r-r'|}dr' + V_{xc} + V_{ext}\right) \qquad \textbf{(III.39)}$$

H_{SP} : est l'hamiltonien de Kohn et Sham pour une seule particule (single particle).

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int\frac{\rho(r')}{|r-r'|}dr' + V_{xc} + \mathcal{U}_{ext}\right)\Phi_i(r) = \varepsilon_i\Phi_i(r) \qquad \textbf{(III.40)}$$

Les différentes méthodes de calcul de la structure de bandes sont fondées sur la DFT et sont classifiées selon les représentations utilisées pour la densité, le potentiel, et les orbitales de Kohn et Sham. Dans la méthode LAPW, les orbitales de Kohn et Sham peuvent être écrites sous la forme :

$$\Phi_i(r) = \sum C_{i\alpha}\Phi_\alpha(r) \quad \textbf{(III.41)}$$

Où $\Phi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base et les $C_{i\alpha}$ sont les coefficients de l'expansion (ou de développement).

La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution des équations de KS se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la **figure (III.2)**. On commence par injecter la densité de charge initiale O_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon i\, S) = 0 \quad \textbf{(III.42)}$$

(H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement). Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées **(III.41).**

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^{i} + \alpha\rho_{out}^{i} \quad \textbf{(III.43)}$$

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

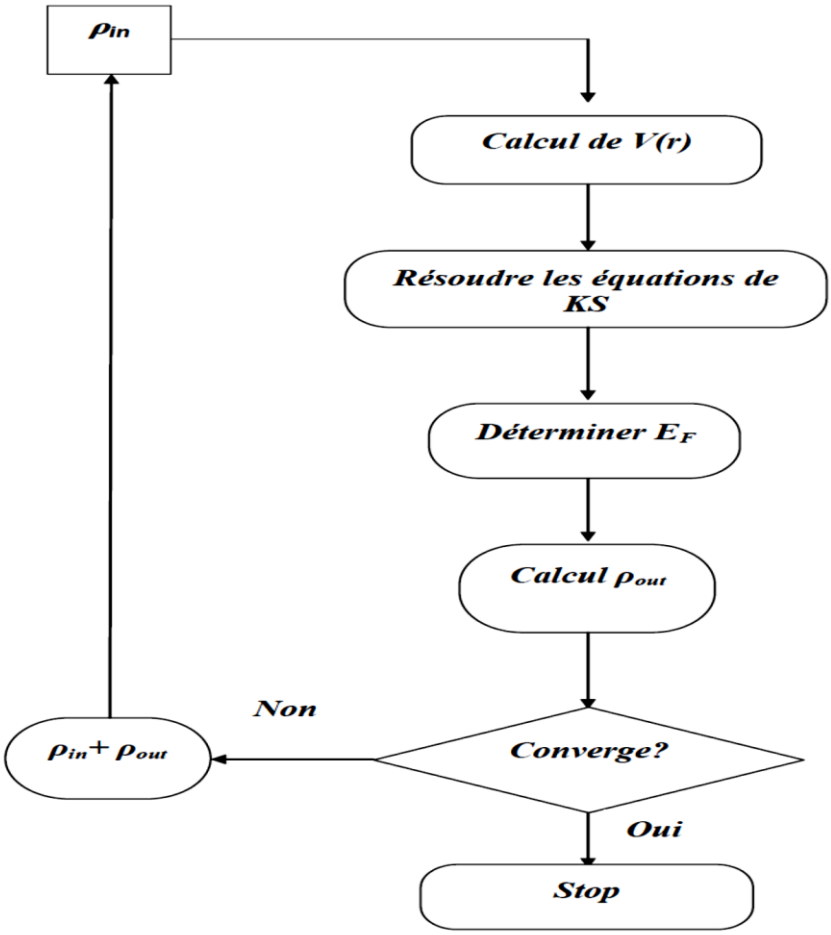


Figure III.2: *Le schéma du calcul self consistant de la fonctionnelle de densité*.

III.5. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW):

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen **[15]**, est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater **[3]**, **[16]** (Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks **[17]**).

Donc La méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « *muffin-tin* » MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r)=\begin{cases}\sum_{lm} V_{lm}(r)Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère}\\ \sum_{k} V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère}\end{cases} \qquad \textbf{(III.44)}$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « full-potential LAPW».

Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

III.5.1. *Méthode APW:*

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article **[4]**. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin- Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α. Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérées comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle **(Figure III.3).**

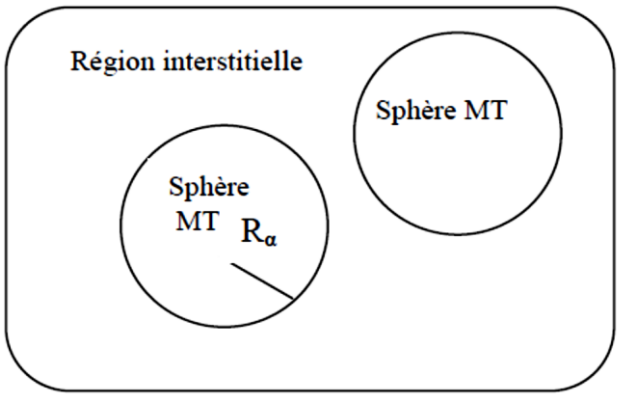


Figure III.3 : *Potentiel «Muffin-Tin»* **[4]**.

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

$$\Phi(r)=\begin{cases}\dfrac{1}{\Omega^{1/2}}\sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha\end{cases} \qquad \textbf{(III.45)}$$

Où R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, CG et *Alm* les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y*lm*.

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

$$\left\{-\frac{d^2}{dr^2}+\frac{l(l+1)}{r^2}+V(r)-E_l\right\}rU_l(r)=0 \qquad \textbf{(III.46)}$$

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

Les fonctions radiales définies par **(III.46)** sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparait en limite de sphère **[15]** comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1uU_2 = u_2\frac{d^2U_1}{dr^2} - u_1\frac{d^2U_2}{dr^2} \qquad \textbf{(III.47)}$$

Où U_1et U_2 sont les solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2. Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation **(III. 47)** et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Alors que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre.

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

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

$$A_{im} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U(R_\alpha)}\sum_G C_G j_l(|K+G|R_\alpha)Y^*_{lm}(K+G) \qquad \textbf{(III.48)}$$

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

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l, cette dernière doit être égale à celle de la bande d'indice G.

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ présente dans l'équation **(III.48).** Suivant la valeur du paramètre E_l, la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entrainant ainsi une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées pour surmonter ce problème, notamment celles apportées par

Koelling et par Andersen **[15]**. Cette modification consiste à présenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

III.5.2. Principe de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}\,Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies dans la méthode APW **(III.45)** et la fonction $\dot{U}_l$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{-\frac{d^2}{dr^2}+\frac{l(l+1)}{r^2}+V(r)-E_l\right\}r\dot{U}_l(r)=rU_l(r) \qquad \textbf{(III.49)}$$

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

$$\Phi(r)\begin{cases}\frac{1}{\Omega^{1/2}}\sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r>R_\alpha \\ \sum_{lm}\left[A_{lm}U_l(r)+B_{lm}\dot{U}_l(r)\right]Y_{lm}(r) & r<R_{\acute{a}}\end{cases} \qquad \textbf{(III.50)}$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent a la fonction $\dot{U}_l$ et sont de même nature que les coefficientsA_{lm}. Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. Si l'énergie E_l diffère un peu de l'énergie de bande E, une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l$ et de l'énergie E_l :

$$U_l(E,r) = U_l(E_l,r) + (E - E_l)\,\dot{U}_l(E,r) + O((E-E_l)^2) \qquad \textbf{(III.51)}$$

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

La méthode FP-LAPW assure la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Cependant dans cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraine une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E-E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bande d l'ordre de $(E-E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreurs, les fonctions

LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l, d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{U}_l$ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la discontinuité ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW.

Takeda et Kubler **[18]** ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs N-1 dérivées sont utilisées. Chaque fonction possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus long que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh **[19]** a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locale à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

III.5.3. Rôles des énergies de linéarisation (E_l) :

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

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même *l*.

III.5.4. Développement en orbitales locales :

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l **[15]**. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant

pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales *4f* **[20],[21]** et les métaux de transition **[22]**. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

III.5.4.a 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 l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. *Singh* **[19]** a donné ces orbitales, notées « *LO* » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions:

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{á} \\ \left[A_{lm}U_l(r,E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r,E_l) + C_{lm}U_l(r,E_l)\right]Y_{lm}(r) & r < R_{á} \end{cases} \quad \textbf{(III.52)}$$

Où les coefficients *Clm* sont de la même nature que les coefficients *Alm* et *lm B* définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un *l* et un *m* donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

III.5.4.b Méthode APW+lo :

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh **[23]** ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie

(comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant *Ul(r)* pour une énergie *El* fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées:

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{á} \\ \sum_{lm} A_{lm}\ U_l(rY_{lm}(r) & r < R_{á} \end{cases} \qquad \textbf{(III.53)}$$

- Des orbitales locales différentes de celles de la méthode *LAPW+LO* définies par :

$$\Phi(r) \begin{cases} 0 & r > R_{á} \\ [A_{lm}U_l(r,E_l) + B_{lm}U_l(r,E_l)]\ Y_{lm}(r) & r < R_{á} \end{cases} \qquad \textbf{(III.54)}$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre *l*. En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW **[24]**.

III.6. Concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) : FP-LAPW) **[25]** aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourrier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

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

$$\Phi(r) = \begin{cases} \sum_k V_K e^{ikr} & r > R_{á} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r)\ Y_{lm}(r) & r < R_{á} \end{cases} \qquad \textbf{(III.55)}$$

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

$$\Phi(r) = \begin{cases} \sum_k V_{\tilde{n}k} e^{ikr} & r > R_{á} \\ \sum_{lm} \tilde{n}_{lm}(B)\, Y_{lm}(r) & r < R_{á} \end{cases} \qquad \textbf{(III.56)}$$

III.7. Le code Wien2k:

Le code Wien2k **[26]** représente une implémentation réussie de la méthode FP-LAPW. Un code développé par Blaha, Schwarz et ses collaborateurs **(voir figure III.4).** La première version date de 1995 et était intitulé Wien95. Depuis l'année 2000 les version s'intitulent désormais Wien2k.

Il permet de calculer les propriétés structurales (paramètres du réseau, bulk modulus, constantes élastiques), électroniques (structure de bandes, densité d'états, densité de charge,…), magnétiques (ferromagnétisme, antiferromagnétisme, le magnétisme non colinéaire) et optiques (optique, optique non-linéaire, spectroscopie) de la plus part des matériaux. Il a été appliqué, avec succès, à de grands problèmes, tel que le gradient du champ électrique **[27,28],** les systèmes supraconducteurs à haute température **[29],** les minéraux, les surfaces de métaux de transition **[30],** les oxydes non ferromagnétiques **[31],** et même les molécules **[32].**



Figure III.4 le code wien2k **[26].**

Le Wien2k **[33]** est battit en différents sous-programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT.

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

NN: est un sous-programme qui énumère les distances entre plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance f, d'habitude pris égal à 2) et qui donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique. En outre, il permet un contrôle additionnel très utile du fichier de structure *cas.struct* (équivalence des atomes). Le fichier de sortie de ce sous-programme est appelé *cas.outputnn*.

SGROUP: détermine le groupe spatial (spacegroup) de la structure qui est définie dans le fichier *cas.struct*, et rend en sortie le fichier *cas.struct-sgroup*.

SYMMETRY: est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial de notre structure à partir des informations contenues dans le fichier *cas.struct* (type de réseau, positions atomiques, etc.), et détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomiques, et les matrices des opérations de rotation correspondantes.

LSTART: produit des densités électroniques des atomes libres et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande (c'est-àdire on choisit la méthode 5 (LSDA, Perdew et Wang 92), 13, 14 (deux GGAs Perdew et al 96, et Perdew et al 92, respectivement)). De plus ce sous-programme demande l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du coeur de ceux de valence, habituellement prise égale –6,0 Ry [Blaha P. et al 2001].

KGEN: génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zonede Brillouin (Z.B.). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1ère Z.B.

DSTART: produit une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou 'self-consistent') par une superposition de densités atomiques produites dans le sousprogramme LSTART.

L'initialisation du calcul ayant ainsi créé toutes les entrées pour le cycle SCF, le processus est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Ce cycle, qui peut être invoqué par la commande de ligne *run_lapw*, est constitué de cinq sous-programmes [Blaha P. et al 1999]:

LAPW0 (POTENTIEL): est un sous-programme qui calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb VC et du potentiel d'échange et corrélation Vxc ; il utilise la densité d'électrons totale comme input. LAPW0 divise l'espace en une sphère MT (muffin-tin) et une région interstitielle, et calcule le potentiel d'échange et corrélation numériquement sur une grille (grid) [Dohmen R. et al 2001].

LAPW1 (BANDES) est un sous-programme qui trouve l'Hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres (ces sorties sont enregistrées

dans le fichier *cas.vector*) par une méthode de diagonalisation ; cette dernière consomme la plus grande partie du temps de calcul [Blaha P. et al 1999].

LAPW2 (RHO) utilise le fichier *cas.vector* ; il calcule l'énergie de Fermi, les expansions des densités d'électron de valence constituées des densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).

LCORE calcule les états du coeur de la partie sphérique du potentiel [Blaha P. et al 2001].

MIXER est un sous-programme dans lequel les densités d'électron du coeur, des états de semi-coeur (l'essentiel de leur charge est confiné à l'intérieur de la sphère atomique mais quelques pourcents sont en dehors de cette sphère), et des états de valence sont ajoutées pour produire la nouvelle densité totale [Blaha P. et al 2001] qui sera utilisée à l'itération suivante. Habituellement, le processeur dépense une petite partie seulement de son temps dans l'exécution des sous-programmes LAPW0, LCORE et MIXER ; la majorité du temps d'exécution est passé dans les sous-programmes LAPW1 et LAPW2 [Blaha P. et al 1999].

Le fichier *cas.scf* est produit après la convergence du cycle SCF et contient l'énergie totale calculée (à la fin du fichier).

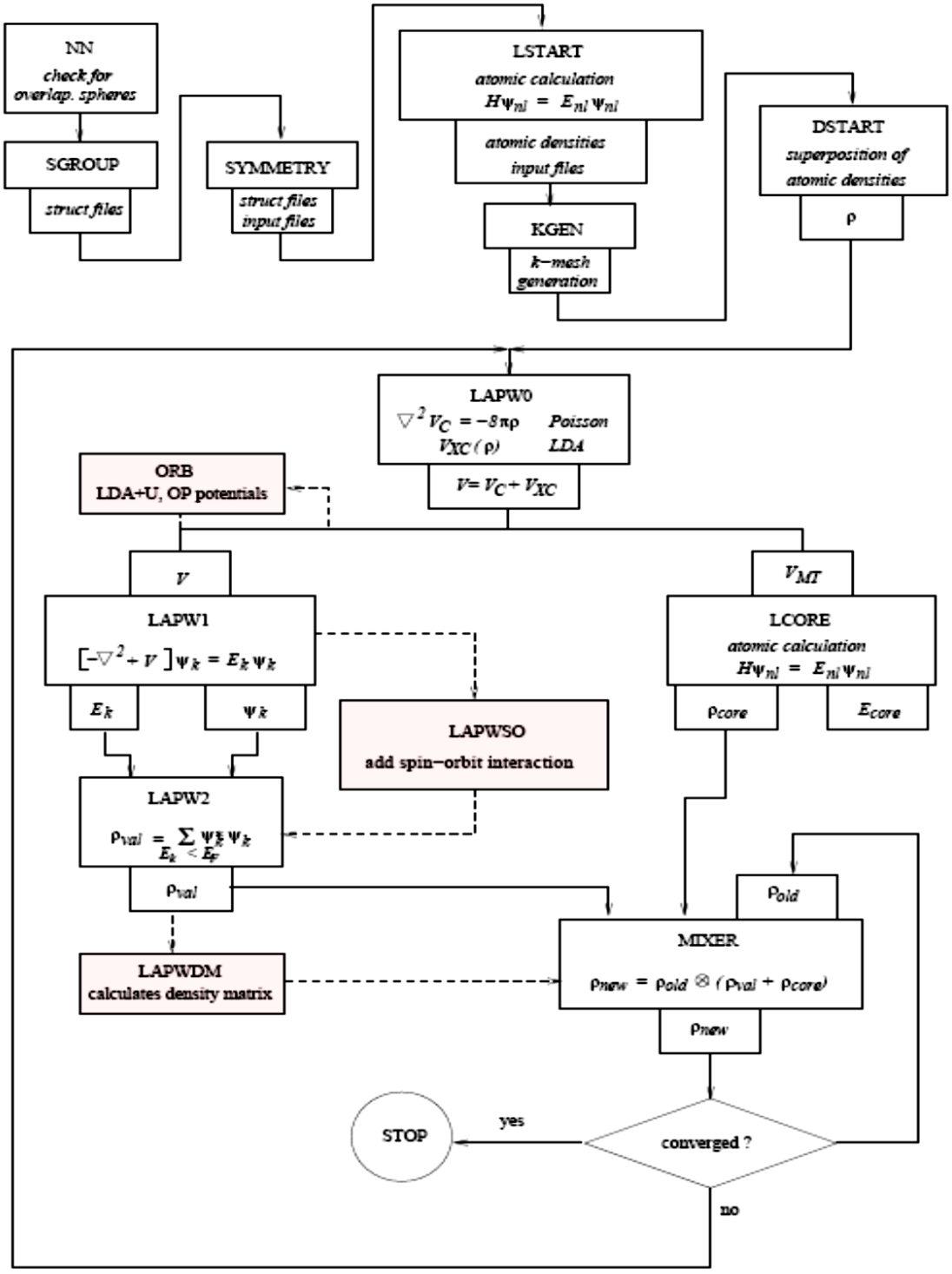


Figure III.5 : *Structure du code Wien2k***[33]**.

Références bibliographiques:

[1] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, 457, (1927).

[2] D.R. Hartree, *Proc.Camb. Philos. Soc.* 24, 89 (1928).

[3] V. Fock, *Z. Phys* .61**,**126(1930) ; *ibid* 62,795(1930).

[4] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951); J. C. Slater, Phys. Rev. 165, 655 (1968).

[5] N.Richard, CEA/DAM-Direction Ile de France (2002).

[6] L. H. Thomas. *Proc. Camb. Philos. Soc.* 23, 542 (1927).

[7] E. Fermi, *Z. Phys.* 48, 73 (1928).

[8] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc (London) 123, 714, (1929).

[9] R. B. Woodward, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 1965, 87, 395.

[10] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).

[11] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A 140,1133(1965).

[12] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A.-D. Meyer, G. Störger**,** Über einige ternare Chalkogenidemit Chalkopyritstruktur, Z. Anorg. Allg. Chem. 271,153–170 (1952).

[13] J. P. Perdew, J. A. Chevory, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. A. Perderson, D. J. Singh and C. Fiolhais, phys Rev. B.46 6671(1992).

[14] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev.Let.77 (1996) 3865.

[15] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).

[16] J. C. Slater, Advences in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).

[17] T. L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967).

[18] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).

[19] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).

[20] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).

[21] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).

[22] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).

[23] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).

[24] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B.64, 195134 (2001).

[25] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).

[26] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997)

[27] P. Blaha and K.Schwarz, Hyperf. interact.**52**, 153 (1989).

[28] P. Dufek, P. Blaha and K.Schwarz, Phys. Rev. Left.**75**, 3545 (1995).

[29] K. Schwarz, c. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys.Rev. B **42**, 2051 (1990)

[30] B. Winkler, P.Blaha and K. Schwarz, A. Mineralogist **81**, 545 (1996)

[31] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M.Scheffler, Phys. Rev. Left.**74**, 1387 (1995).

[32] X. G. Wang, W. Weiss, S.K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlg, and M. Schefflet, phys. Rev. Left. **81**, 1038 (1998).

[33] X.-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 81, 1038 (1998).

Chapitre IV: *résultat et discussion*

IV.1. Introduction

Avec les développements récents dans la physique de la matière condensée, beaucoup d'efforts ont été déployé pour une meilleure compréhension du comportement de matériaux.

Comprendre la physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de ces diverses propriétés structurales, électroniques. Pour cela, on a trouvé des techniques d'investigations s'appeler : la simulation joué un rôle important dans la détermination de ces propriétés. Cette dernière fait minimisée les dépenses des expériences coûteuses, dangereuse où même inaccessible au laboratoire et modéliser les phénomènes difficiles ou impossibles a réalisés expérimentalement. Parmi ces méthodes de simulation, on a utilisé la méthode FP-LAPW **[1, 2, 3]**, cette méthode de premiers principe basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) **[4]** implémentée dans le code ***Wien2k*** **[5]**.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier les propriétés structurales, mécaniques, électroniques, magnétiques des alliages Heusler $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$ (x= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) afin d'analyser les effets de la substitution de Al par Ga

IV.2. Détails de calcul

Dans notre travail, nous avons effectué des calculs par une approche *ab-initio* dite la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). Celle-ci est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT **[4]** implémentée dans le code ***Wien2K*** **[5]**.
Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation en spin polarisé, nous avons utilisé *l'approximation du gradient généralisé* ***GGA*** paramétrisée par ***Perdew***, ***Burke***, ***Ernzerhof***(*1996*) **[6]**.

Avant se lancer nos calculs, il est nécessaire d'optimiser les paramètres d'entrer qui contrôlent la densité initiale de calcul. En général, il y a deux ajustements à effectuer :

- ✓ La taille de la base d'ondes planes par le choix du cutoff E_c (énergie de coupure) qui permet une approximation correcte des fonctions propres.
- ✓ La qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin (par le nombre de point K).

Les fonctions de base, les densités électroniques, et les potentiels sont étendus en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est à dire dans les

sphères atomiques avec un cutoff ***lmax*= 8.5**, et d'autre part, en ondes planes dans les régions interstitielles, le rayon *RMT* pour le fer et le Nickel égal 2.16 ua , l'Aluminium ,le Gallium 2.03ua.

Dans ces calculs, nous avons utilisé une énergie de séparation de -6.0 Ry entre les états de valences et les états de cœurs. Ainsi les configurations électroniques de chaque éléments est :

Fe(Fer) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

Ni(Nickel) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$

Al(Aluminum): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

Ga(Gallium) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$

IV.2.1. Présentation des composés

Les alliages Heusler sont des ternaires appartiennent à une famille des matériaux qui cristallisent dans le réseau cubique avec une maille de quatre cubes à face centré (CFC) intercalés en diagonale **[7]** on les retrouve en deux types : les alliages demi-Heusler avec une formule chimique XYZ et les alliages rempli-Heusler X_2YZ où le X et Y sont des métaux de transition et le Z est un élément sp du groupe III, IV ou V du tableau périodique sachant qu'est le plus électronégatif dans ce genre de matériaux.

Les alliages demi-Heusler cristallisent dans la structure type-MgAgAs ($C1_b$, groupe d'espace $F\bar{4}3m$, N°216) avec des positions atomiques 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), and 4c (1/4, 1/4, 1/4) occupés par Z, X, Y respectivement **[8]**. Nous avons aussi les alliages rempli-Heusler cristallisent dans la structure ($L2_1$, groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, N°225) type-Cu_2MnAl si Z(X)>Z(Y) de même ligne du tableau périodique avec des positions atomiques 8c (1/4,1/4,1/4), 4b (1/2,1/2,1/2),4a (0,0,0) occupés par X, Y, Z respectivement**[9],** donc si Z(X)<Z(Y) ils se cristallisent dans la structure de type-Hg_2CuTi (X, groupe d'espace $F\bar{4}3m$, N°216) où X occupe 4b (1/2, 1/2, 1/2), 4d (3/4, 3/4, 3/4) et les atomes Y et Z sont situés à 4c (1/4, 1/4, 1/4) et 4a (0, 0, 0) respectivement **[10]**, ce dernier type des alliages est identifié par inverse-Heusler.

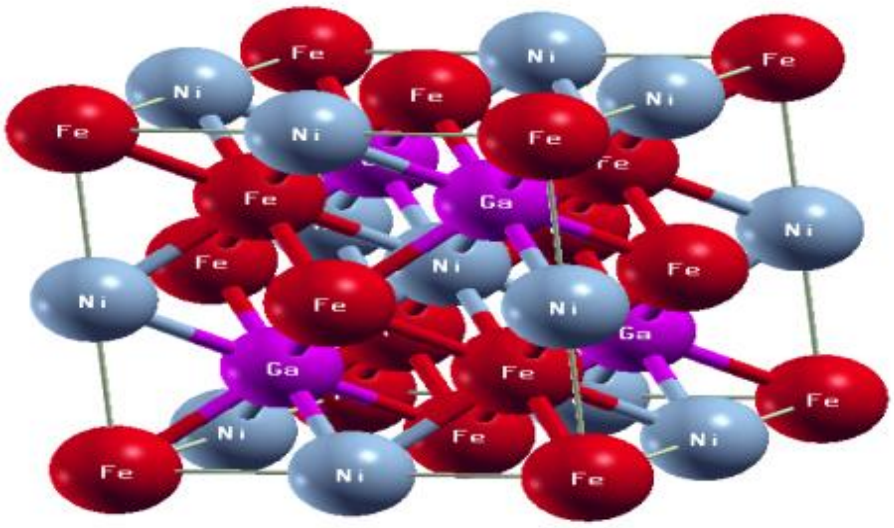


Figure IV.1 : la configuration *Structural des alliages* $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$ ($L2_1$ groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, N°225) **[9 ,10]**

IV.2.2. Propriétés structurales

L'étude des propriétés structurales est essentielle pour déterminer les propriétés d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique, et ceci avant d'accéder à d'autres propriétés physiques (électroniques, élastiques, etc).

Dans le but de déterminer les propriétés de l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau a, le module d'incompressibilité B et sa dérivée B', on calcul l'énergie totale pour différentes valeurs de la constante du réseau *a*.

Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnaghan (1944) **[11]**donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)}\left[V\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'} - V_0\right] + \frac{B}{B'}(V - V_0) \qquad \textbf{(IV.1)}$$

Avec :

$$V = V_0\left(1 + \frac{B'P}{B}\right)^{-\frac{1}{B'}} \qquad \textbf{(IV.2)}$$

Où : $\boldsymbol{B_0}$ et $\boldsymbol{B'}$ sont respectivement le module d'incompressibilité à l'équilibre et sa première dérivée par rapport à la pression et $\boldsymbol{V_0}$ étant le volume à l'équilibre de la maille élémentaire.

La constante du réseau ***a*** correspondant à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe $E_{tot}(a)$ et le module de compression B est déterminé par :

$$B = V\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \qquad \textbf{(IV.3)}$$

Tous nos matériaux étudiés stabilisent dans la phase Ferromagnétique (FM), (voire **figure IV.1**), sont comparés avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux qui confirment cette stabilité **[12-15].**

L'ensemble des résultats des paramètres structuraux de l'état fondamental des composés $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$ est rassemblé dans le Tableau (**IV.1**).

x	*composition*	*a(Å)*	*B(Gpa)*	*B'(Gpa)*
0	**Fe_2NiAl**	**5.742** **5.736[12]** **5.74[13]** **5.741[15]**	**174.9202** **172.86[13]**	**4.1778** **4.49[13]**
0,25	**$Fe_2NiAl_{0,75}\ Ga_{0,25}$**	**5.748**	**174.2805**	**4.8347**
0,5	**$Fe_2NiAl_{0,5}Ga_{0,5}$**	**5.750**	**174.2537**	**4.6841**
0,75	**$Fe_2NiAl_{0,25}Ga_{0,75}$**	**5.753**	**178.5438**	**4.8589**
1	**Fe_2NiGa**	**5.762** **5.755[12]** **5.76[13]** **5.776 [14]**	**171.9855** **176.26**	**4.8173**

Tableau IV.1 : *Les grandeurs structurales obtenues par la méthode FP-LAPW : GGA .*

D'après le tableau illustré. On peut déduire que nos résultats trouvés sont en bon accord avec les autres travaux expérimentaux obtenus par les recherches scientifiques.

Alors la comparaison de nos résultats avec les résultats trouvés dans la littérature nous permet de vérifier la fiabilité de notre calcul

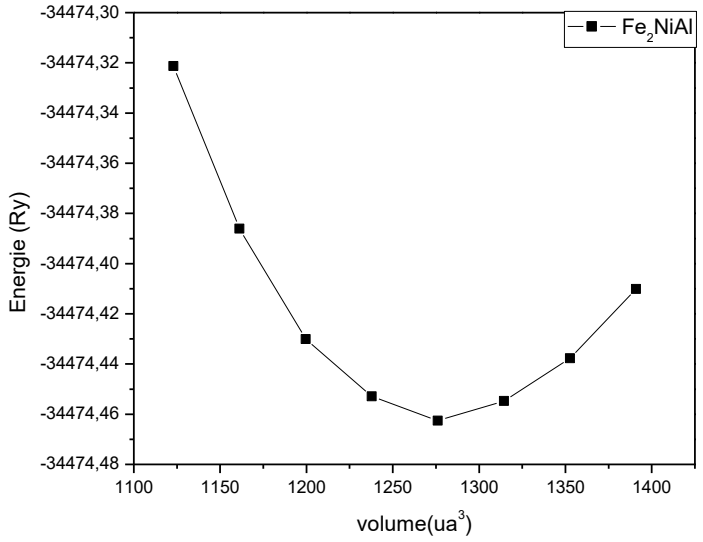


Figure IV.2*: Variation de l'énergie en fonction du volume pour le composé Fe_2NiAl en utilisant l'approximation GGA*

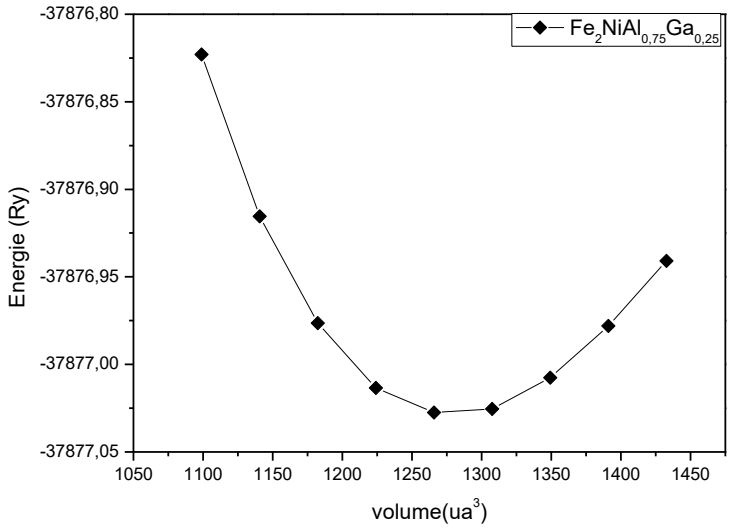


Figure IV.3*: Variation de l'énergie en fonction du volume pour le composé $Fe_2NiAl_{0.75}Ga_{0.25}$ en utilisant l'approximation GGA.*

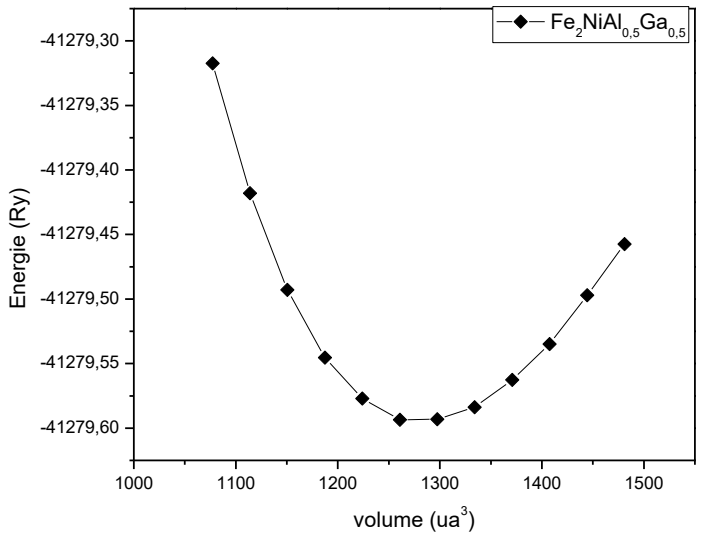


Figure IV.4*: Variation de l'énergie en fonction du volume pour le composé $Fe_2NiAl_{0.5}Ga_{0.5}$ en utilisant l'approximation GGA*

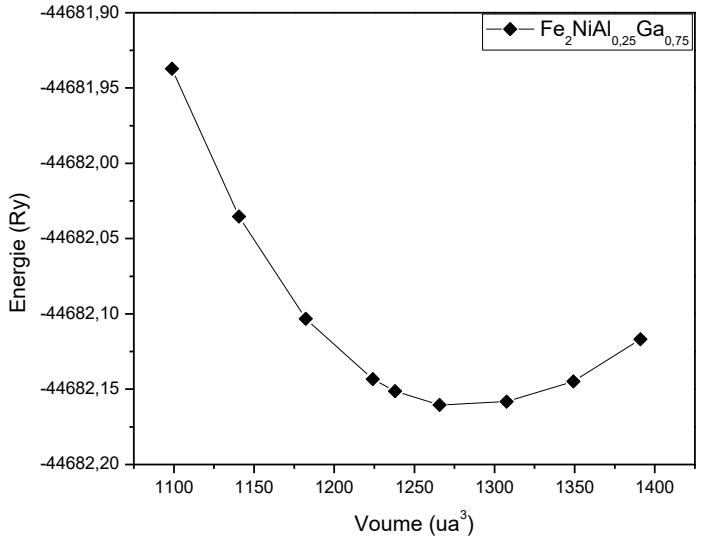


Figure IV.5*: Variation de l'énergie en fonction du volume pour le composé $Fe_2NiAl_{0.25}Ga_{0.75}$ en utilisant l'approximation GGA*

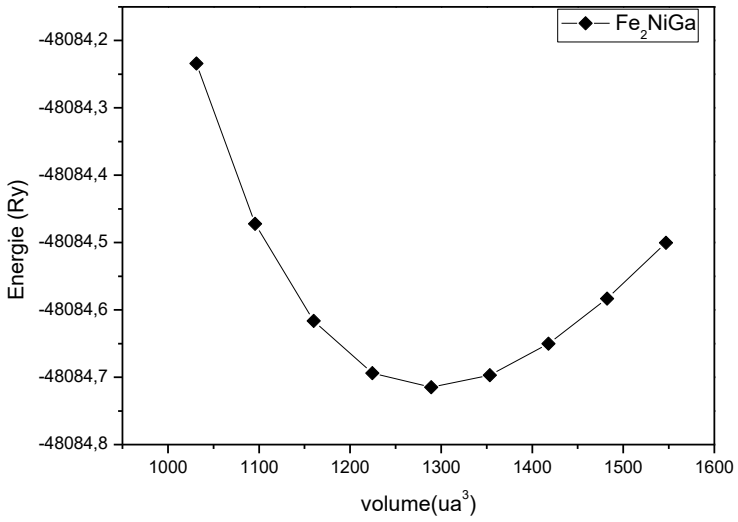


Figure IV.6: *Variation de l'énergie en fonction du volume pour le composé Fe_2NiGa en utilisant l'approximation GGA.*

IV.2.3. Propriétés mécaniques :

L'élasticité d'un corps solide est sa réponse sous forme de légère déformation quand il est soumis à des contraintes mécaniques externes. Les contraintes sont décrites par des tenseurs qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent.

Les modules d'élasticité relient d'une façon linéaire le tenseur des contraintes à celui des déformations dans le régime où la loi de Hooke s'applique **[16-18].**

Due à leur grande symétrie, les matériaux à symétrie cubique possèdent seulement trois modules d'élasticité indépendants à savoir C_{11}, C_{12} et C_{44}.

Nos calculs des constantes élastiques à partir de l'énergie totale reposent sur la méthode développée par Mehl**[19,20]**, qui consiste à imposer la conservation du volume de l'échantillon sous l'effet de la pression.

Pour calculer la différence des modules d'élasticité, $C_{11} - C_{12}$, on applique un tenseur de contrainte orthorhombique à volume conservé donné par l'expression suivant :

$$\underset{\varepsilon}{\rightarrow}= \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{bmatrix} \qquad \textbf{(IV.4)}$$

Ou δ est la contrainte appliquée

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

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V\delta^2 + O[\delta^4] \qquad \textbf{(IV.5)}$$

Avec E(0) est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte), V est le volume de la cellule unitaire.

Par ailleurs, le module de compression pour un cristal cubique isotrope, s'écrit en fonction de C_{11} et C_{12}**[21]** comme suit :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \qquad \textbf{(IV.6)}$$

Pour le coefficient C_{44}, on utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé donné par l'expression suivant :

$$\underset{\varepsilon}{\rightarrow} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{bmatrix} \qquad \textbf{(IV.7)}$$

La forme finale de ce tenseur diagonale est donnée par :

$$\underset{\varepsilon}{\rightarrow} = \begin{bmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{bmatrix} \qquad \textbf{(IV.8)}$$

L'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2}C_{44}V\delta^2 + O[\delta^4] \qquad \textbf{(IV.9)}$$

En combinant les équations (IV.5) et (IV.6), on peut déterminer facilement les deux constantes élastiques C_{11}et C_{12}, alors que la troisième constante élastique C_{44} est déduite directement de l'équation **(IV.9).**

Les constantes élastiques sont souvent liées aux d'autres grandeurs telles que le module de cisaillement G et le module de Young E, l'anisotropie A et le coefficient de Poisson ν.

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

$$\mathrm{A} = \frac{2\mathrm{C44}}{\mathrm{C11}-\mathrm{C12}} \qquad \textbf{(IV.10)}$$

Pour un cristal isotropique A est égal à 1, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope.

ν : le coefficient de Poisson qui permet de caractériser la traction du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué **[22]**.

$$\nu = \frac{3\mathrm{B}-\mathrm{E}}{6\mathrm{B}} \qquad \textbf{(IV.11)}$$

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

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad \textbf{(IV.12)}$$

G : le module de cisaillement qui mesure la résistance au mouvement du glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ces derniers

$$G = \frac{c11-C12+3C44}{5} \quad \textbf{(IV.13)}$$

- ✓ Température de Debye

Une fois que nous avons calculé le module de Young E, le module de rigidité B et le module de cisaillement G, nous pouvons obtenir la température de Debye θ_D **[23-25]**, qui est un paramètre d'une importance fondamentale étroitement lié à plusieurs propriétés physiques tel que la chaleur calorifique et la température de fusion. À basse température, les excitations vibratoires résultent seulement des vibrations acoustiques. Une méthode standard pour calculer la température de Debye à partir des constantes élastiques, et le lien qui existe entre la vitesse d'onde élastique moyenne V_m**[26, 27]**et θ_D donnée par la relation suivante :

$$\theta_D = \frac{h}{k}\left[\frac{3n}{4\pi}\left(\frac{N_a\rho}{M}\right)\right]^{1/3} Vm \quad \textbf{(IV.15)}$$

Avec:

M : masse molaire.

ρ : masse volumique

N_a : nombre d'Avogadro.

n : densité atomique.

h: constante de Planck.

k : constante de Boltzmann.

θ_D : Température de debye.

Et

$$V_m = \left[\frac{1}{3}\left(\frac{2}{V_t^3}+\frac{1}{V_l^3}\right)\right]^{-1/3} \quad \textbf{(IV.16)}$$

$$V_t = \left(\frac{G}{\rho}\right)^{1/2} \quad \textbf{(IV.17)}$$

$$V_l = \left(\frac{3B+4G}{3\rho}\right)^{1/2} \quad \textbf{(IV.18)}$$

Les valeurs calculées pour les constantes élastiques et les différents modules (G, E ,A, B et v) pour nos matériaux $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$ (x=0, 0.25,0.5,0.75 et 1).sont résumés dans le **tableau IV.2**.

Matériaux	**Fe_2NiAl**		**$Fe_2NiAl_{0.75}Ga_{0.25}$**	**$Fe_2NiAl_{0.5}Ga_{0.5}$**	**$Fe_2NiAl_{0.25}Ga_{0.75}$**	**Fe_2NiGa**	
	Nos calculs	Autre calcul	Nos calculs	Nos calculs	Nos calculs	Nos calculs	Autre calcul
C11(GPa)	241.61	219 .63**[28]**	260 .05	242.06	229.01	224.10	248.31**[28]**
C12(GPa)	138.13	153.34**[28]**	136.66	141.57	147.39	150.80	139.14**[28]**
C44(GPa)	160.02	143.63**[28]**	161.76	162.19	166.46	148.89	119.27**[28]**
G(GPa)	116 .70	99.44**[28]**	121 .73	117 .41	116.20	103 .99	93.39**[28]**
E(GPa)	285.69	250.91**[28]**	297.35	287.86	285.31	260.44	237.97**[28]**
B	172.519	175.43 **[28]**	177.81	175.00	174.58	175.169	175.53**[28]**
V	0.22	0.26**[28]**	0.22	0.22	0.22	0.25	0.27**[28]**
A	3 .09	4.33**[28]**	2.62	3.22	4.07	4.062	2.18**[28]**
B/G	1.47		1.46	1.49	1.50	1.68	
V_t	8210.42		8180.13	7839.73	7621.39	6898.721	
V_l	13767.20		13673.36	13174.1	12833.15	11984.357	
V_m	9088.046		9051.773	8679.52	8439.42	7760.871	
θ_D	471.0018		468.668	449.179	436.549	401.937	

TableauIV.2 : les constantes élastiques C_{11}, C_{12}, C_{44} (en GPa), le module de Young E (en GPa), le module de cisaillement G(en GPa), le coefficient de poisson v, le coefficient A, les vitesses du son :longitudinale, transversale et moyenne (V_l,$V_t$etV_m en m s^{-1}) et la température de Debye θ_D(K) calculés pour les composes $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$(x=0, 0.25,0.5,0.75 et 1)

D'après ces résultats, Nous constatons que les critères de stabilité (IV.14) sont satisfaits pour $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$ de (x=0, 0.25,0.5,0.75 et 1) par conséquent ces composés sont élastiquement stables **[29, 30]** :

$$C_{11}-C_{12}>0 \quad , C_{11}>0, \quad C_{44}>0, C_{11}+2C_{12}>0 \, , C_{11}>B>C_{12} \qquad \textbf{(IV.14)}$$

D'après le tableau **IV.2** on voit clairement que le coefficient A est supérieure à 1 ce qui nous permet de dire que ces composés sont des matériaux anisotrope.

Du point de vue ductilité et fragilité, le rapport B/G pour les cinq matériaux est en général en dessous de la valeur critique 1.75 qui sépare les comportements ductile / fragile (fragile<1.75<ductile) ce qui nous permet de classifier les composés comme des matériaux fragiles.

le caractère ionique ou covalent de la liaison atomique, peut être évalué par rapport au coefficient de Poisson, pour les solides covalents il est égale à 0.1, par contre, il est typiquement égale à 0.25 dans les solides ioniques **[31]**, ainsi nous pouvons constater la dominance de la distribution de charges de nature ionique des liaisons chimiques dans les composés $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$ (x=0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1).

La figure **IV.7** montrent la variation de la température de Debye des alliages $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$ (x=0, 0.25,0.5,0.75 et 1) avec la concentration de x. En conséquence, l'augmentation de la concentration x conduit à une réduction à la fois de la température de Debye et de la vitesse Vm.

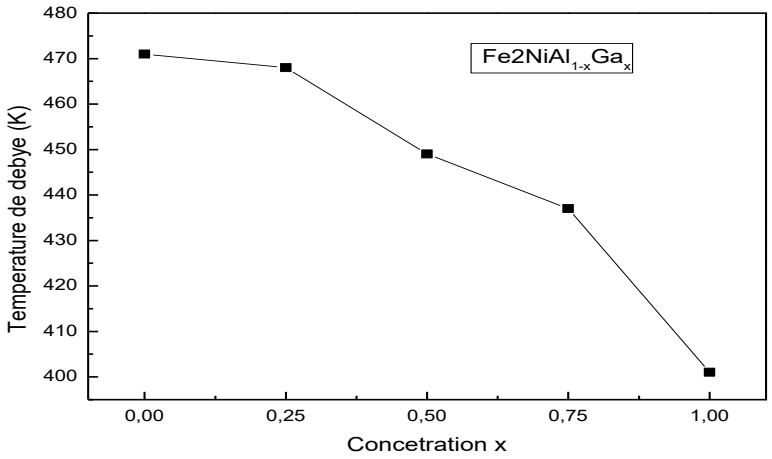


Figure IV.7*:Variation de la température de Debye en fonction de la concentration du Gallium pour* $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$

Il est important de souligner que, à notre connaissance, la communauté scientifique ne dispose d'aucune valeur expérimentale des modules d'élasticité pour ces composés. Par conséquent, nos paramètres élastiques calculés correspondant aux composés $Fe_2NiAl_{0.75}Ga_{0.25}$, $Fe_2NiAl_{0.5}Ga_{0.5}$ et $Fe_2NiAl_{0.25}Ga_{0.75}$ peuvent éventuellement être considérés comme une étude de prédiction.

IV.2.4. Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes.
On a utilisé la méthode ***FP-LAPW*** (avec GGA) pour calculer les structures de bande des compose $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$(x=0, 0.25,0.5,0.75 et 1).dans la phase fondamentale.En injectant les paramètres structuraux trouvés dans la section précédente.

IV.2.4.1 Structure de bandes d'énergie

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde k. Ces bandes sont donc représentées dans 1'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Selon la valeur de l'énergie de gap, il est possible de faire la distinction entre un isolant, semi-conducteur, semi-métal, demi-métal et conducteur.

Pour les systèmes magnétiques, les calculs dans le cas de spin polarisé sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin haut et à spin bas séparément.
Les figures **IV.8 et IV.12** représentent la structure de bande pour le composé d'Heuslers $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$.

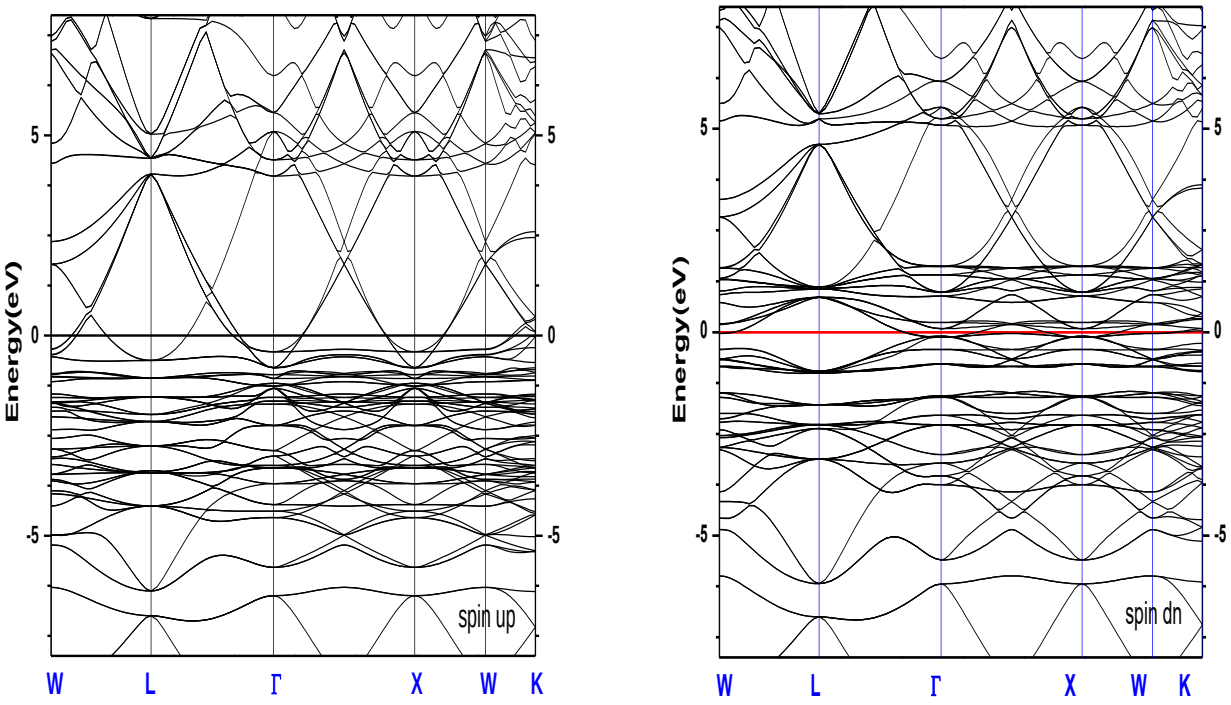


Figure IV.8 : *Structures de bandes des électrons à spin-up et spin-down du composé* **Fe_2NiAl**

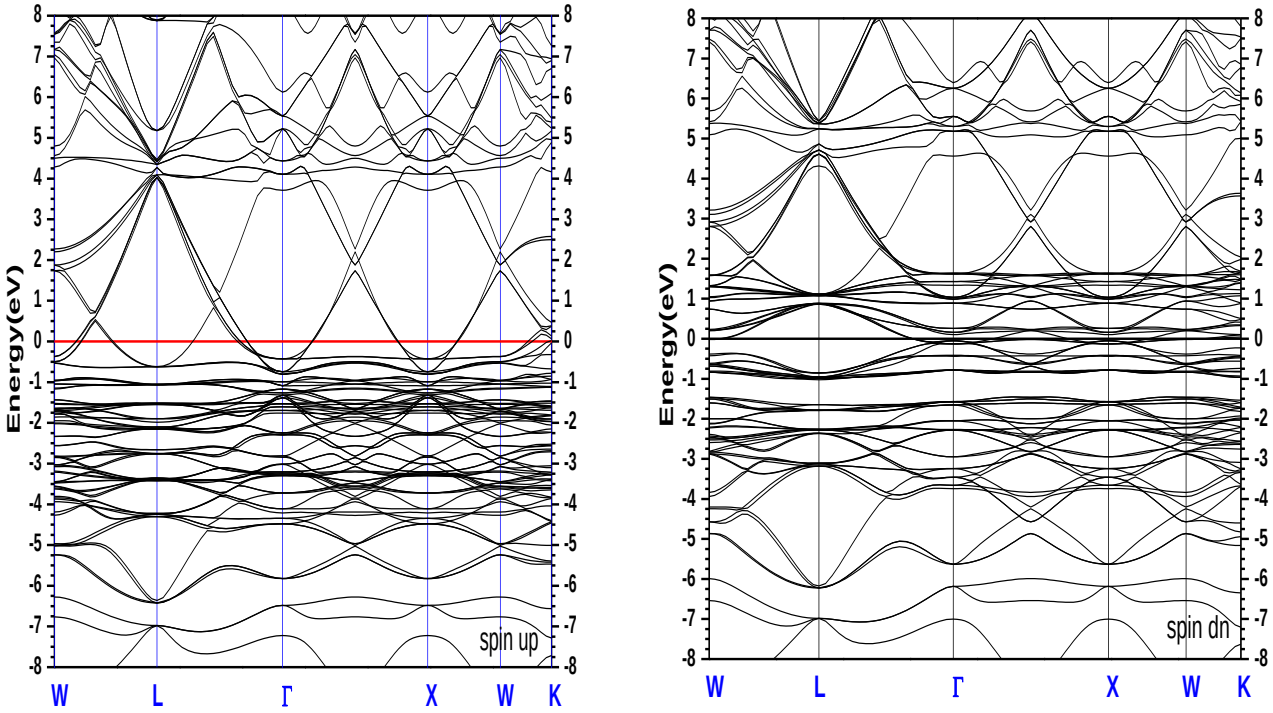


Figure IV.09 : *Structures de bandes des électrons à spin-up et spin-down du composé* $Fe_2NiAl_{0.75}Ga_{0.25}$

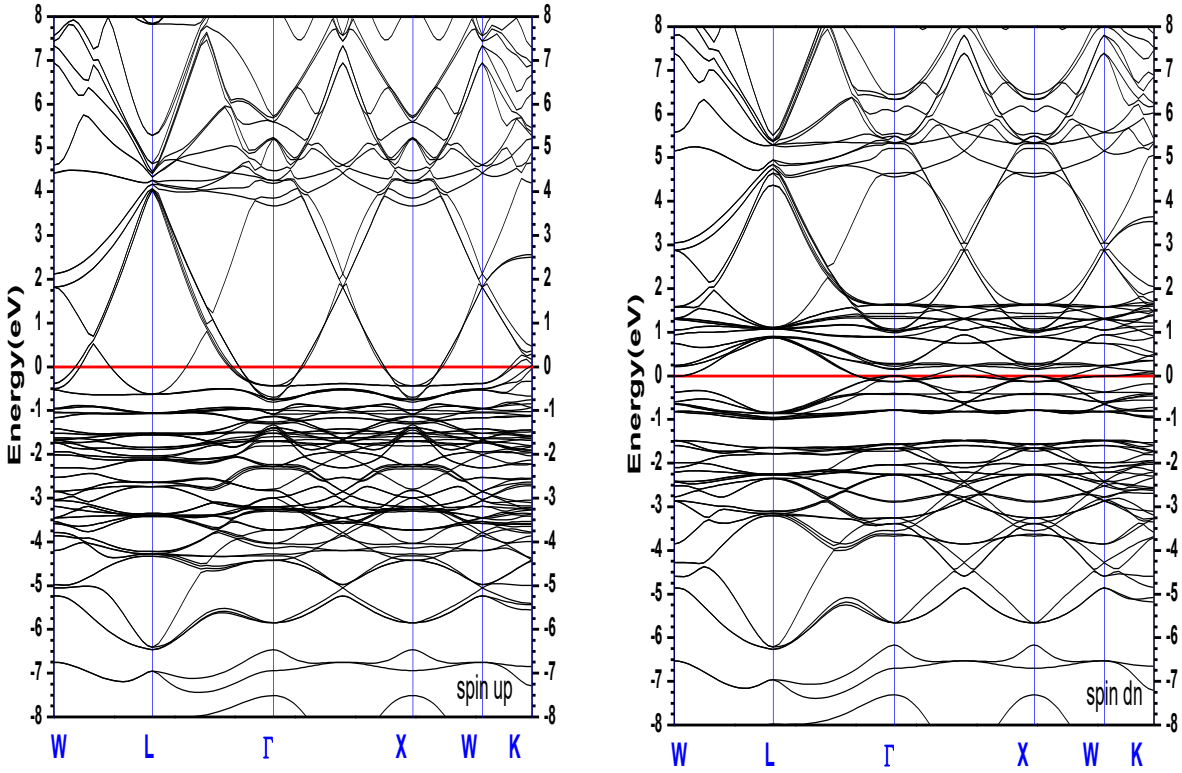


Figure IV.10 : *Structures de bandes des électrons à spin-up et spin-down du composé* $Fe_2NiAL_{0.5}Ga_{0.5}$

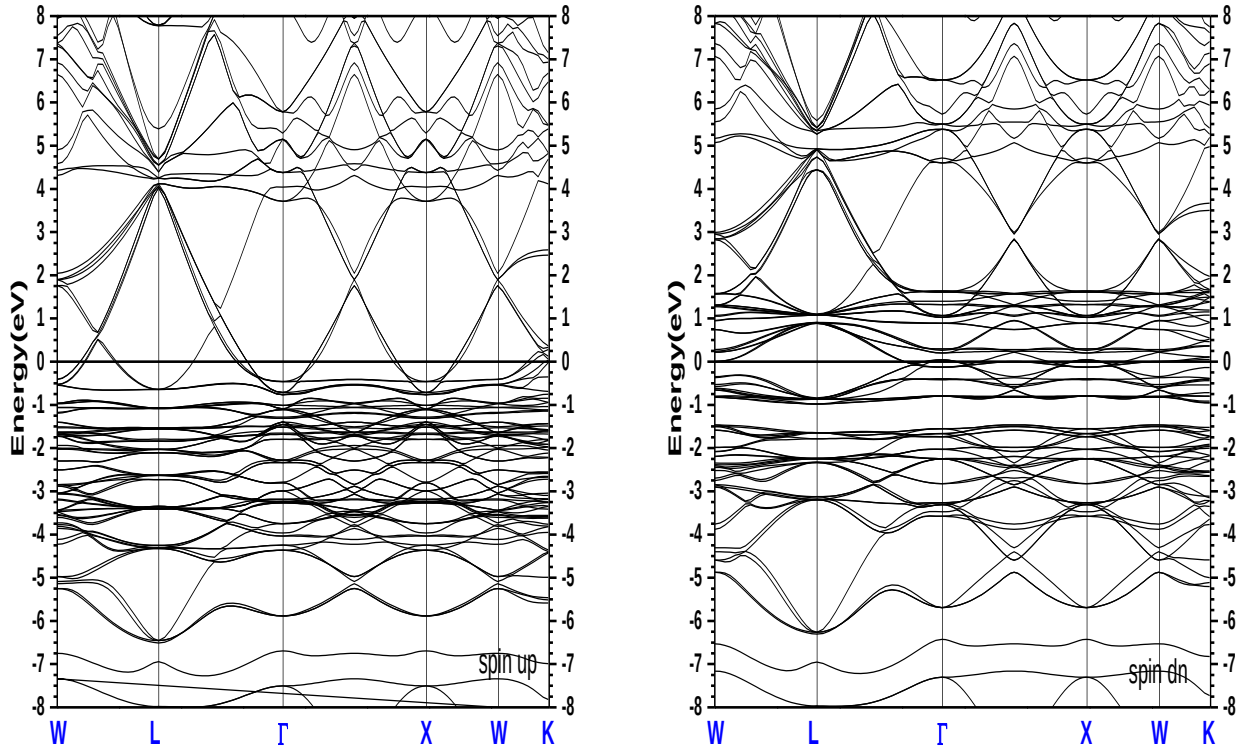


Figure IV.10 : *Structures de bandes des électrons à spin-up et spin-down du composé* $Fe_2NiAl_{0.25}Ga_{0.75}$.

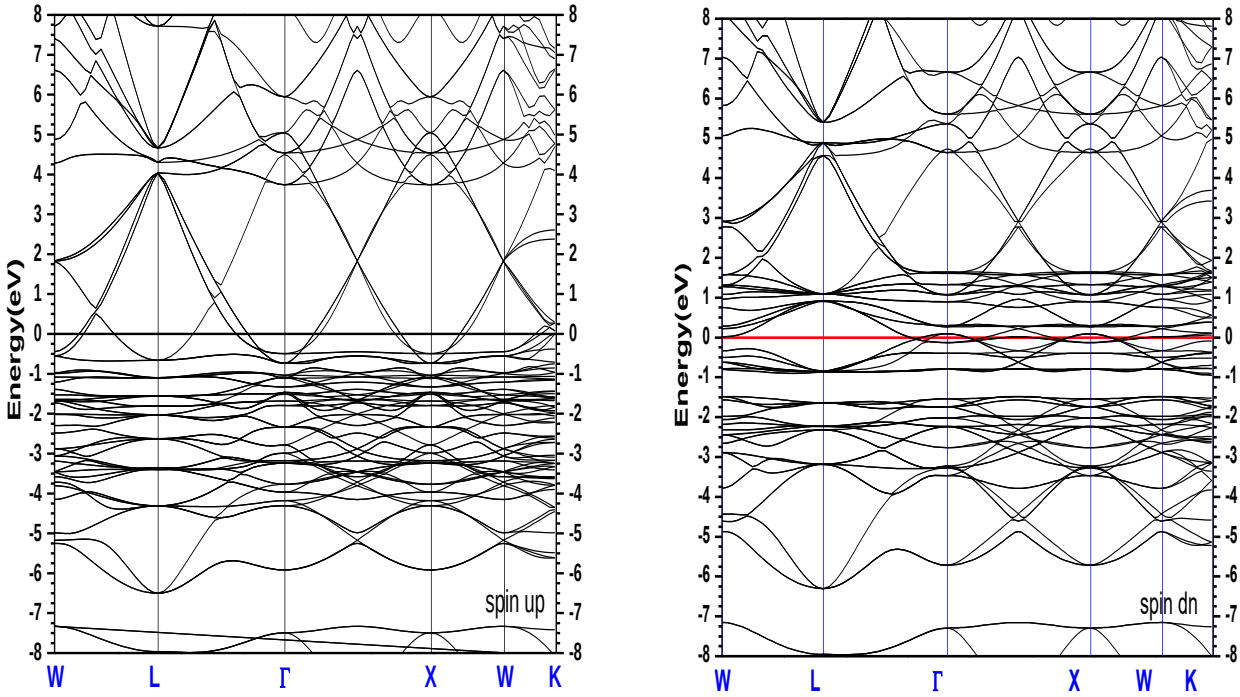


Figure IV.12 : *Structures de bandes des électrons à spin-up et spin-downdu composé* Fe_2NiGa

D'après les figures (**IV.8, IV.12),** la topologie des structures de bandes est la même pour les composés**$Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$**(x=0, 0.25,0.5,0.75 et 1).

Comme pour tous les conducteurs, ils se caractérisent par un chevauchement des bandes de valence et de conduction. La remarque la plus importante est la présence d'états électroniques au niveau de Fermi dans la structure de bandes des électrons à spin-up et celle des électrons à spin-down. Ce qui signifie que le système présente un caractère métallique.

IV.2.5. Propriétés magnétiques

Le moment magnétique est représenté par le moment magnétique de spin défini par le nombre d'occupation total des orbitales à spin majoritaires diminué du nombre d'occupation total des orbitales à spin minoritaires.

Le moment magnétique total de chaque atome des alliages d'Heusler suit la règle de Slater-Pauling:**[32, 33]** $M_t = Z_t-18$ (demi-heuslers) et $M_t= Z_t-24$ (heuslers complet) où Z_t est le nombre total d'électrons de valence **[34-36]**. Z_t est donné par la somme du nombre des électrons de spin-up et spin-down: $Z_t = N_\uparrow + N_\downarrow$, tandis que le moment total M_t est donné par la différence $M_t = N_\uparrow - N_\downarrow$

Dans le tableau **IV.3** nous présentons les valeurs du moment magnétique total ainsi que les moments magnétiques de chaque élément qui les composent, calculé par l'approximation GGA-PBE des composés $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$(x=0, 0.25,0.5,0.75 et 1). Toutes les valeurs sont en magnéton de bohr(μ_B).

D'après les résultats, on remarque que le moment magnétique total pour les composés Fe_2NiAl et Fe_2NiGa est de $4.86\mu_B$ et $4.95\mu_B$ respectivement .ce qui est en parfait accord avec le résultat trouvé dans les références, cette valeur est quasiment issue de l'atome Fe_2 par comparaison aux autres éléments qui contribuent beaucoup moins dans le moment magnétique total et tout particulièrement l'Aluminium et le Gallium.

Il est important de souligner que, à notre connaissance, la communauté scientifique ne dispose d'aucune valeur expérimentale des moments magnétiques pour les composés $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$

(x= 0.25,0.5 et 0.75).

Composition	μ_{exp}	μ_{cal}	μ_{FeA}	μ_{FeB}	μ_{NiC}	μ_{Z}
Fe_2NiAl	4.46**[14]**	4.86	1.83	2.66	0.53	-0.04
		4.71**[14]**	1.74**[14]**	2 .67**[14]**	0 .45[a]**[14]**	-0.08**[14]**
		4.62**[14]**	1.70**[14]**	2.58**[14]**	0.46**[14]**	-0.03**[14]**
$Fe_2NiAl_{0,75}$ $Ga_{0,25}$		4,88	1.85	2.67	0.52	-0 .04
$Fe_2NiAl_{0,5}Ga_{0,5}$		4,88	1.85	2.63	0.51	-0.02
$Fe_2NiAl_{0,25}Ga_{0,75}$		4 ,91	1 .87	2.66	0 .51	-0.03
Fe_2NiGa	4.89**[14]**	4.95	1.91	2.66	0.51	-0.03
		4.82**[14]**	1.83**[14]**	2.67**[14]**	0.45**[14]**0.47**[14]**	-0.07**[14]**
		4.88**[14]**	1.88**[14]**	2.68**[14]**		-0.04**[14]**
		4.95**[37]**				

TableIV.3:*Moment magnétique total et partiel de composé* $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$

Aussi, nous avons tracé sur les figures (Figure **IV.13** et Figure **IV.14**), les schémas de l'évolution du moment magnétique total en fonction du paramètre de maille et du concentration x du $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$(x= 0.25,0.5 et 0.75).

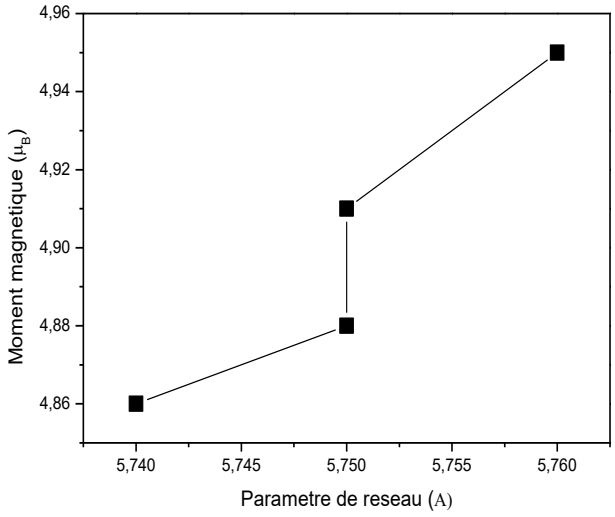


Figure IV.13 : *Moment magnétique total (μB / unité de formule) pour* $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$ (x= 0.25,0.5 et 0.75) *en fonction du paramètre de réseau.*

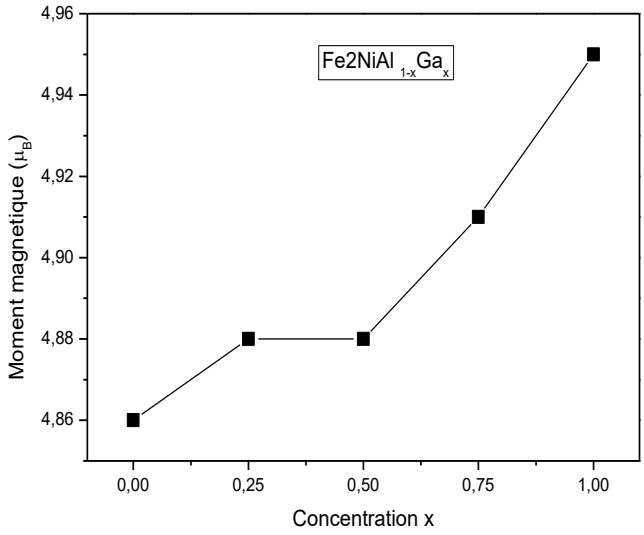


Figure IV.14 : *Moment magnétique total (μB / unité de formule) pour* $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$ (x= 0.25,0.5 et 0.75) *en fonction de la concentration x.*

Références bibliographiques

[1] O. K. Andersen, Phys. Rev. B**12**, 3060 (1975).

[2] K. Schwarz and P. Blaha, Lecture notes chemistry, **67**, 139 (1996).

[3] S. H. Wei, H. Krakaner, and M. Weinert**,** Phys. Rev. B**32**, 7792 (1985).

[4] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A**1**133, 140 (1965).

[5] P. Blaha, K. Schwartz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, an augmented plane wave plus orbital's program for calculating crystal proprieties, Vienna University of technology, Austria (2001).

[6] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B**45**, 13244 (1996).

[7] I. Galanakis, P. Mavropoulos, P.H. Dederichs, Journal of Physics D: Applied Physics 765, 39 (2006).

[8] H.C. Kandpal, C. Felser, R. Seshadri, Journal of Physics D: Applied Physics 776, 39 (2006).

[9] F. Heusler, Zeitschriftfüranorganische und allgemeineChemie 159-160,161 (1927).

[10] J. Winterlik, G.H. Fecher, B. Balke, T.Graf, V. Alijani, V. Ksenofontov, C.A. Jenkins, O. Meshcheriakova, C. Felser, G. Liu, Physical Review B, 174448,83 (2011).

[11] F.D. Murnaghan, Natl. Acad. Sci. U. S. A. 30, 5390, (1994).

[12] M. Gillessen and R. Dronskowski, J. Comput. Chem.31, 612 (2010).

[13] D. C. Gupta and I. H. Bhat, Mater. Chem. Phys.146, 303 (2014).

[14] Y. J. Zhang, W. H. Wang, H. G. Zhang, E. K. Liu,R. S. Ma and G. H. Wu, Phys. B 420, 86 (2013).

[15] E. S. Popiel, W. Zarek and M. Tuszynski, Nukleo-nika 49, S49 –S52 (2004).

[16] J. F. Nye, Physical Properties of Crystals, their Representation by Tensors and Matrices, Oxford Univ. Press, Oxford, USA (1985).

[17] S. Bhagavantam, Crystal symmetry and physical properties, Academic Press, London, New York, (1996).

[18] M. Born and K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices,Oxford: Clarendon, Oxford, UK (1954).

[19] M.J. Mehl, Phys. Rev. B 47, 2493, (1993).

[20] M.J. Mehl, J.E. Osburn, D.A. Papaconstantopoulus and B.M. Klien, Phys. Rev. B 41, 10311, (1990).

[21] C. Kittel. Introduction to Solid State Physics.7ed, by Wiley and sons, Inc. (1996).

[22] Schreiber E, Anderson O L and Soga N Elastic Constants and Their Measurements (New York: McGraw-Hill) (1973).

[23] O.L. Anderson, A simplified method for calculating the debye temperature from elastic constants, J.Phys.Chem.Solids 24,909-917, (1963).

[24] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, édité par Taubner, Leipzig (1929).

[25] Wachter P, Filzmoser M and RebizantJ Physica B 293,199 (2001)

[26] Schreiber E, Anderson O L and Soga N, Elastic Constants and Their Measurements (New York: McGraw-Hill)(1973)

[27] Anderson O L J. Phys. Chem. Solids 24, 909(1963)

[28] D. C. Gupta and I. H. Bhat, Mater. Chem. Phys. 146, 303 (2014).

[29] M. Born, Proc. Cambridge Philos. Soc., 36, 160 (1940)

[30] M. Born et K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, édité par Clarendon, Oxford (1956).

[31] J.R. Christman, Fundamentals of Solid State Physics, Wiley, New York, (1988).

[32] L. Pauling, Phys. Rev. 54, 899 (1938).

[33] J.C.Slater, Phys.Rev.49,931 (1936).

[34] I.Galanakis, P.H.Dederichs, and N. Papanikolaou, phys. Rev. B66,174429(2002).

[35] J. Kübler, Theory of Itenerant Electron Magnetism (Oxford University Press, Oxford, New York, 2000).

[36] G. H. Fecher, H. C. Kandpal, S. Wurmehl, C. Fesler, andG.Schonhense, J. Appl. Phys.99, 08JI06(2006).

[37] F. Nejadsattari, Z. M. Stadnik, J. Przewoznik and K. H. J. Buschow, Physica B 477, 113 (2015).

Conclusion générale

Cette thèse avait comme but l'étude des propriétés structurales, mécaniques, électroniques et magnétiques afin d'analyser les effets de la substitution de Al par Ga dans les alliages Heusler $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$ (x=0, 0.25,0.5,0.75 , 1) , de ce fait, Nous avons utilisé la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Notre étude a permis de fournir une description détaillée des propriétés structurales, mécaniques, électroniques et magnétiques, telles que : l'optimisation structurales, la structure de bande, le moment magnétique total pour chaque matériau.

Les principaux résultats sont résumés comme suit:

- les propriétés structurales ont été calculées pour déterminer les paramètres structuraux de l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau a, le module d'incompressibilité B et sa dérivée B', à différentes concentrations. Pour cette étude, nous avons utilisé l'approximation GGA.
- Le choix des composés a été justifié par la grande attention accordée à ces alliages Heusler en raison de leur grand champ d'applications. Nos paramètres structurels calculés sont raisonnables; Aussi, les paramètres C11, C12 et C44 ont été obtenus à partir de calculs des propriétés mécaniques. Les constants élastiques obtenus confirment la stabilité mécanique de nos composés.
- Il est clair que le paramètre anisotrope A est supérieur de l'unité pour l'alliage $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$, ce qui nous permet de dire qu'ils sont anisotropes. Du point de vue ductilité et fragilité, le rapport B/G pour les alliages

$Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$ est en général en dessus de la valeur critique 1.75 qui sépare les comportements ductile/ fragile(fragile<1.75<ductile) ce qui nous permet de classifier les composés comme des matériaux Fragile.

- Les alliages $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$ (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) ne présentent aucun gap, par contre il existe un chevauchement de bandes qui nous montre que nos matériaux ont un aspect métallique.
- les propriétés magnétiques de ces matériaux ont été étudiés par le calcul du moment magnétique total par cellule unité de chaque alliage en utilisant l'approximation GGA afin d'estimer le taux du champ magnétique générer par ces substances. Comme attendu, nous avons trouvé que le moment magnétique le plus important est essentiellement dû au ion de fer pour une grande mesure (Fe : 2.66 μ_B), et au ion de nickel (Ni : 0.53 μ_B) pour une valeur plus faible que celle d'ion de fer.
- Nous n'avons trouvé aucune donnée expérimentale ou théorique sur les propriétés structurales, mécanique, électroniques, magnétiques, des alliages quaternaires Heusler $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$. A notre connaissance la communauté scientifique ne dispose d'aucune référence expérimentale ou théorique. Nos résultats sont originaux.

SPIN
© World Scientific Publishing Company
DOI: 10.1142/S2010324720500198

World Scientific
www.worldscientific.com

SPIN Downloaded from www.worldscientific.com
by UNIVERSITY OF NEW ENGLAND on 09/08/20. Re-use and distribution is strictly not permitted, except for Open Access articles.

Ab Initio Investigation of Structural, Electronic, Magnetic and Mechanical Properties of $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$ New Heusler Alloys

A. Benkaddour*, O. Cheref*, N. Benkhettou*, N. Mehtougui*, D. Rached*, I. Benkaddour† and M. Caid*,‡,§

*Laboratoire des Matériaux Magnétiques
Université Djillali Liabés
Sidi Bel-Abbes 22000, Algeria

†Department of Physics, ESSAI
Beaulieu 16004, Algiers, Algeria

‡Ecole Normale Supérieure de Bou Saada
Département Sciences Exactes
Bou Saada 28001, Algeria
§caidmessa@yahoo.fr

Received 31 December 2019
Accepted 22 April 2020
Published 14 August 2020

This work presents ab initio study of the structural, electronic, magnetic and mechanical properties of $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$ Heusler compounds with variable concentrations ($x = 0$, $x = 0.25$, $x = 0.50$, $x = 0.75$ and $x = 1$) of Ga. Calculations have performed using the full-potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW) method within generalized gradient approximation Perdew–Burke–Ernzerhof (GGA-PBE) formalism in order to describe the exchange–correlation potential. The obtained results showed that the equilibrium parameter values are in good agreement with the available experimental results. In the study of the electronic properties, band structure analysis indicated that all of our compounds have metallic behavior. The calculated total magnetic moments of our Heusler alloys are in line with the Slater–Pauling rule, and they agreed with the results of previous studies. For mechanical properties, shear modulus, Young's modulus, elastic constants, Poisson's ratio and shear anisotropy factor have studied. Their obtained values reveal that these compounds are mechanically and dynamically stable.

Keywords: DFT; quaternary Heusler alloys; electronic structure; magnetic properties; spintronics.

1. Introduction

Heusler alloys are ternary compounds with extremely varied electronic and magnetic properties.[1–5] Currently, they are studied for a wide range of applications.[6,7] Since the prediction of the half-metallicity of some members of this family, many theoretical and experimental studies have helped to prove that these alloys had all the expected

§Corresponding author.

SPIN Downloaded from www.worldscientific.com
by UNIVERSITY OF NEW ENGLAND on 09/08/20. Re-use and distribution is strictly not permitted, except for Open Access articles.

characteristics of magnetic material for spintronics.[8–15] This family of alloys has been able to illustrate itself with compounds having at the same time a high Curie temperature (>900 K), a strong spin polarization at Fermi level (>90%), a large magnetic moment (>4 μB per unit formula), as well as a low damping coefficient of Gilbert ($<1\times10^{-3}$). These remarkable properties mean that many Heusler alloys are currently at the center of intense research activity aimed at incorporating them as magnetic electrodes in magnetic tunnel junctions, spin valves or in hyper frequency devices.[6,16] Heusler alloys occupy, thanks to their great magnetic versatility, a major place in the current research on magnetic materials. Among these many alloys, the compound $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$ has distinguished itself by becoming a candidate of choice as a magnetic material for the components of the spin electronics. Since the theoretical prediction of its semimetallicity, numerous experimental and numerical studies have been carried out on this material.

In this work, we propose an investigation which was conducted to explore the structural, electronic, magnetic and mechanical properties of $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$ Heusler compounds with variable concentrations ($x=0$, $x=0.25$, $x=0.50$, $x=0.75$ and $x=1$) of Ga. Using the full-potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW) method based on density functional theory (DFT). This paper is arranged as follows: Sec. 1 presents introduction, Sec. 2 includes computational details and the method of calculation and Sec. 3 provides results and discussion and Sec. 4 presents the conclusion.

2. Computational Details

We have performed first-principles calculations based on the DFT[17,18] using the FP-LAPW method implemented in Wien2k calculation code.[19–24] The exchange and correlation potential are evaluated using the generalized gradient approximation Perdew–Burke–Ernzerhof (GGA-PBE) parameterized by Perdew *et al.*[25] All calculations which are performed in spin-polarized calculations were carried out with both majority-spin and minority-spin states. The cubic structure of Fe_2NiAl contains 16 atoms, 8 atoms of Fe, 4 atoms of Ni and 4 atoms of Al. Hence, zero, one, two, three and four atoms of Al were substituted by the same number of Ga atom, respectively, to obtain the system $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$ corresponding to a doping concentration of 0%, 25%, 50%, 75% and 100% of Ga.

In FP-LAPW method, the space of the unit cell is divided into nonoverlapping muffin-tin (MT) spheres separated by an interstitial region. The wave functions are expanded into plane waves in the interstitial region with a cut-off of $R_{\mathrm{MT}}\times K_{\max}=8$ (where R_{MT} has the smallest of all MT sphere radii and $K_{\max}$ is the plane wave cut-off). The resolution of the Kohn and Sham equations in the Wien2k code is done in two steps: initialization and the self-consistent cycle. Initialization is a series of programs that generate input files in order to define a starting density, which is used in the self-consistent cycle for the determination of the potential and thus the resolution of the Schrödinger equation which gives the eigenvalues and eigenfunctions. Subsequently, a new density is generated from the calculated eigenfunctions. This cycle is repeated until convergence is reached. The basic functions are developed in combinations of spherical harmonic functions inside the nonoverlapping spheres surrounding atomic sites (MT spheres) and in Fourier series in the interstitial region. The DFT method has proven to be one of the most accurate methods for the computation of the electronic structure of solids.[26–32]

3. Results and Discussion

3.1. *Structural properties*

Full-Heusler alloys are characterized by the chemical formula X_2YZ and the conventional cubic mesh of their L_{21} ordered phase. In this perfectly ordered cubic phase of space group Fm3m (#225), the atoms X, Y and Z occupy the positions of Wyckoff 8c, 4a and 4b, respectively (Fig. 1). Each atom is located in a cubic environment. The X atoms are surrounded, in first neighbors, by 4 Y atoms and 4 Z atoms, while the chemical species Y and Z are each surrounded by 8 X atoms. Generally, the X and Y atoms are transition metals and the atom Z is an element of the main group.

The structural parameters of $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$ full-Heusler cells (lattice constants (a_0), bulk modules (B) and its pressure derivatives (B')) are optimized by an adjustment of the total energy obtained in terms of cell volume ($E_{\mathrm{Total}}(V)$) using the fitting Murunaghan's equation of state.[33] The results of the different structural parameters are grouped in Table 1.

SPIN Downloaded from www.worldscientific.com
by UNIVERSITY OF NEW ENGLAND on 09/08/20. Re-use and distribution is strictly not permitted, except for Open Access articles.

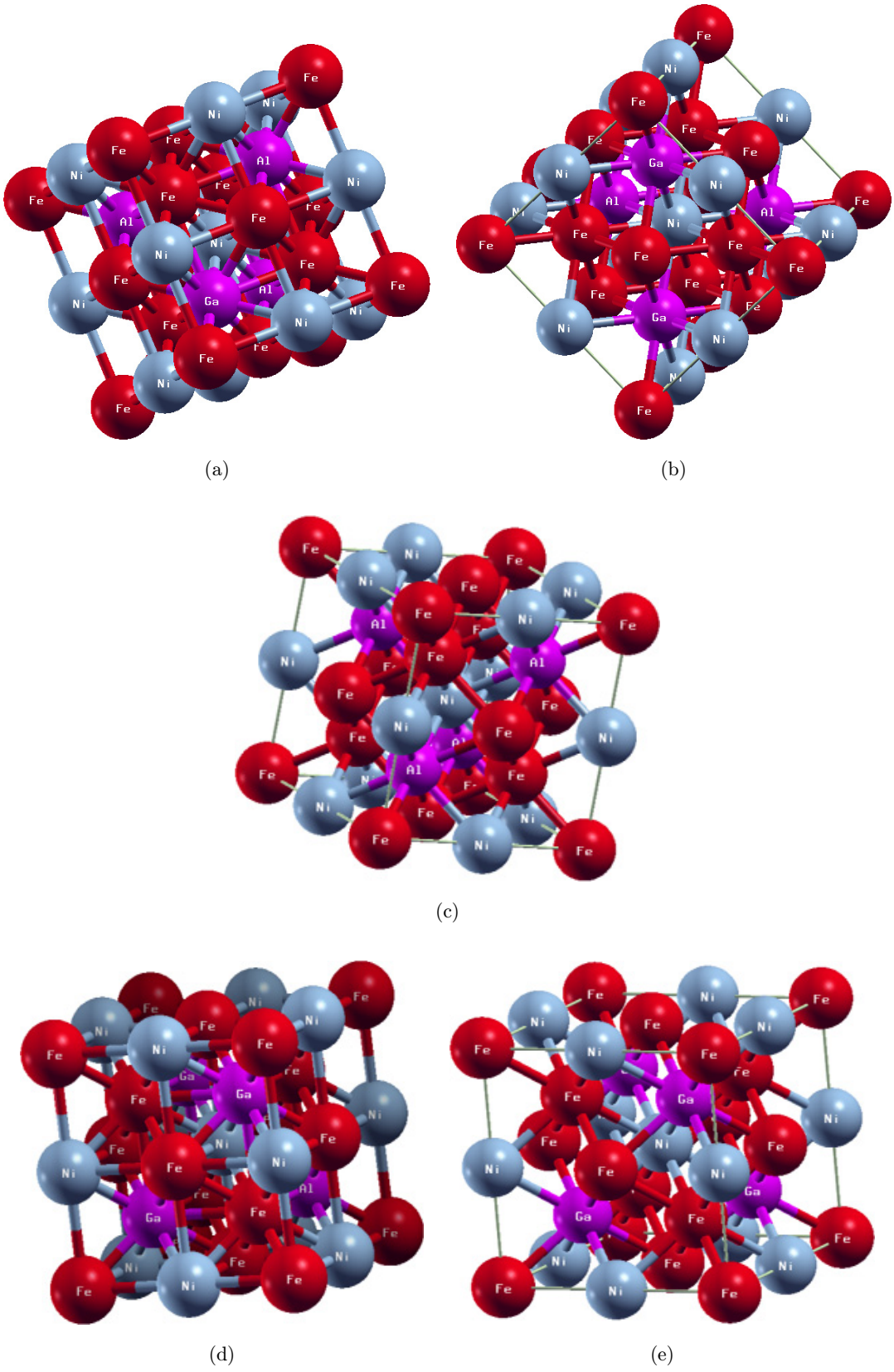


Fig. 1. Crystal structures of (a) Fe_2NiAl, (b) $Fe_2NiAl_{0.75}Ga_{0.25}$, (c) $Fe_2NiAl_{0.50}Ga_{0.50}$, (d) $Fe_2NiAl_{0.25}Ga_{0.75}$ and (e) Fe_2NiGa_2 alloys.

SPIN Downloaded from www.worldscientific.com
by UNIVERSITY OF NEW ENGLAND on 09/08/20. Re-use and distribution is strictly not permitted, except for Open Access articles.

Table 1. Calculated equilibrium lattice constant (a in Å), bulk modulus B_0 (GPa) and its first derivative B' of $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$ Heusler alloys.

X	Composition	a (Å)	B (GPa)	B' (GPa)
0	**Fe_2NiAl**	**5.742**	**174.9202**	**4.1778**
		5.736[a]	172.86[b]	4.49[b]
		5.74[b]		
		5.741[d]		
0.25	**$Fe_2NiAl_{0.75}Ga_{0.25}$**	**5.748**	**174.2805**	**4.8347**
0.50	**$Fe_2NiAl_{0.50}Ga_{0.50}$**	**5.750**	**174.2537**	**4.6841**
0.75	**$Fe_2NiAl_{0.25}Ga_{0.75}$**	**5.753**	**178.5438**	**4.8589**
1	**Fe_2NiGa**	**5.762**	**171.9855**	**4.8173**
		5.755[a]	176.26[a]	
		5.76[b]		
		5.776[c]		

Notes: [a]Ref. 34, [b]Ref. 35, [c]Ref. 36, [d]Ref. 37.

The computed lattice constants of $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$ alloys stayed in good agreement with theoretical values and they are very close to experimental results. The lattice constants are directly proportional to the concentration of Ga-doped atoms in a manner that when the Ga concentration is increased, the lattice constants increased evenly, due to the smaller atomic radii of Al compared to the Ga atom.

We can clearly see from Table 1 that the calculated bulk modulus of $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$ alloys increases with the increasing of Ga concentrations, which suggests the same increase for the compressibility of each compound. These compounds became harder when the Ga concentrations increase, what represents a bond strengthening or weakening effects induced by changing the composition.[38]

3.2. *Electronic and magnetic properties*

The spin-polarized band structures along high-symmetry directions of all studied full-Heusler alloys are calculated at equilibrium lattice constants, with GGA, approach, and they are illustrated in Figs. 2–6. According to the analysis of the figures, it shows the same electronic behavior of all materials. There is the absence of the gap around the Fermi level for both spin up and spin down in all alloys, and this is due to the overlap between the valence band and the conduction band, so this means that these alloys possess a metallic nature for the majority and minority spin channels.

The magnetic properties give information on the magnetic moment, which is a very important indicator. Table 2 shows all the results of the magnetic moments of our studied compounds (total magnetic moments as well as the partial magnetic moments for each element). In these same tables, our results are compared to the other values available in the literature.[39,40]

The main contribution to the total magnetic moment came from the Fe atoms. This contribution was the result of the large exchange splitting between majority spin states and minority spin states of these atoms, whereas the magnetic moment of the ***Z*** atoms is very small. The negative signs of the magnetic moments of Z atoms revealed the antiferromagnetic interaction, while the ferromagnetic interaction has been known by the positive signs. The total magnetic moments calculated of our Heusler alloys are in line with the Slater–Pauling rule,[41,42] and they agreed with the results of previous studies.

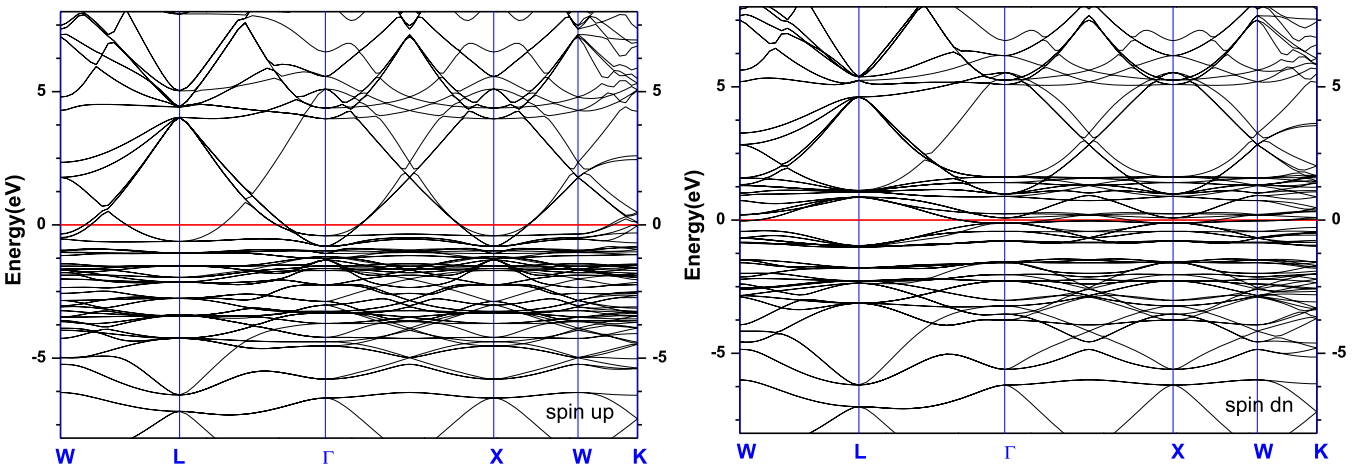


Fig. 2. Calculated spin-polarized band structures of Fe_2NiAl for majority site and minority spin channel.

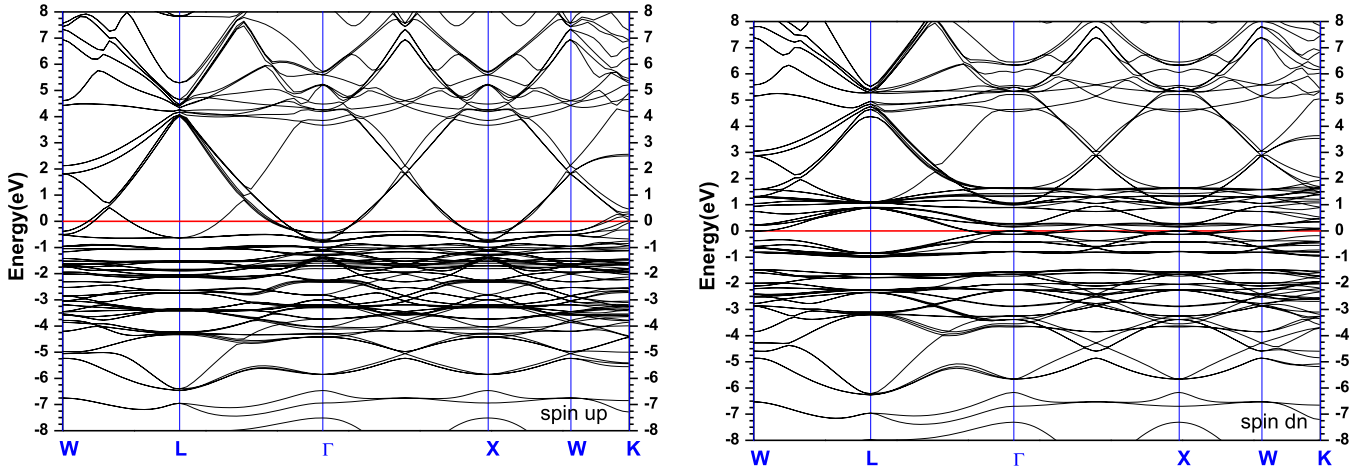


Fig. 3. Calculated spin-polarized band structures of $Fe_2NiAl_{0.5}Ga_{0.5}$ for majority site and minority spin channel.

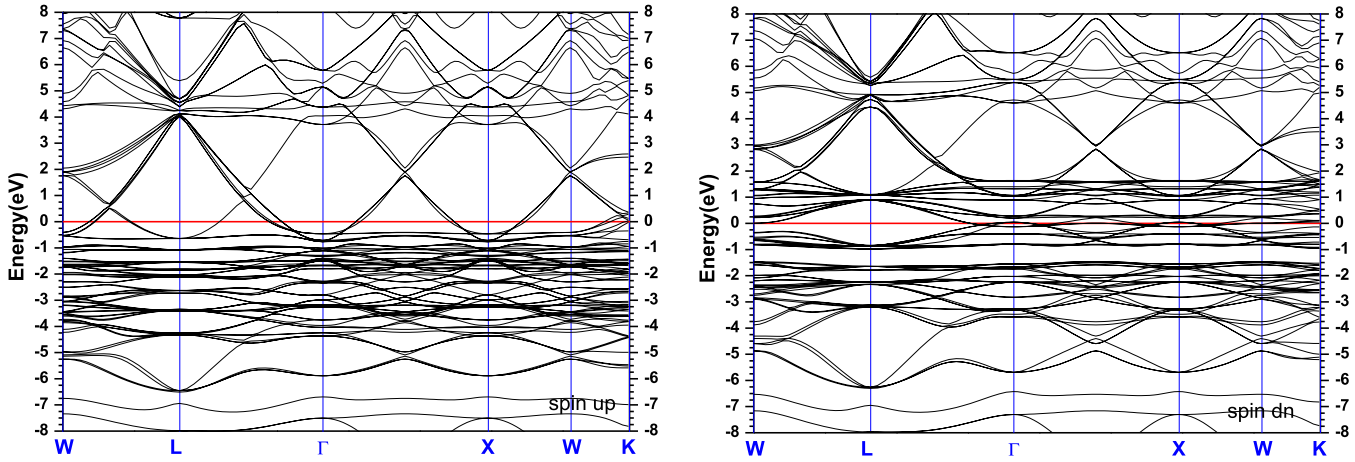


Fig. 4. Calculated spin-polarized band structures of $Fe_2NiAl_{0.25}Ga_{0.75}$ for majority site and minority spin channel.

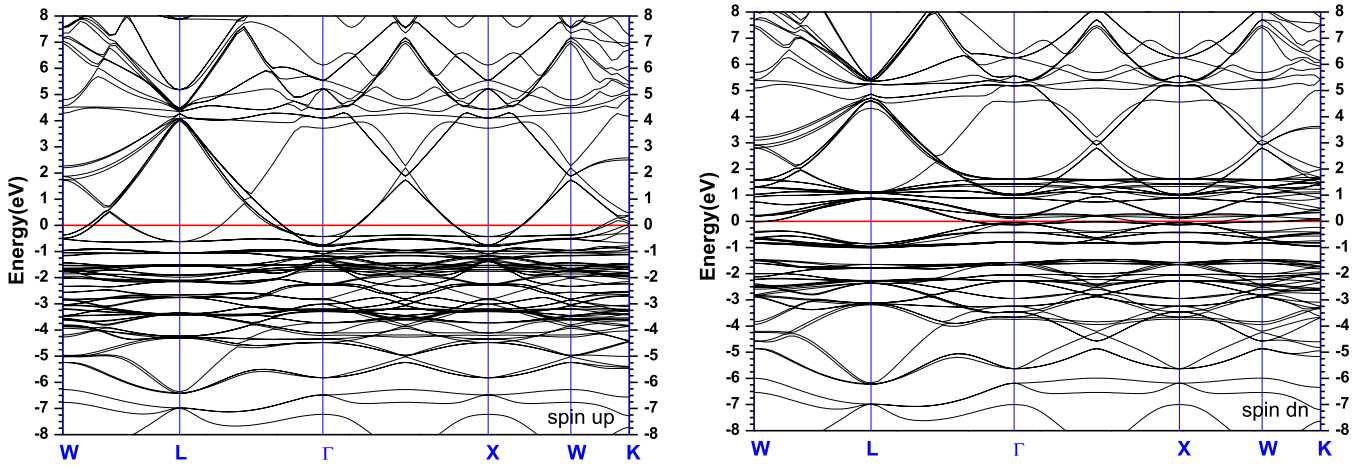


Fig. 5. Calculated spin-polarized band structures of $Fe_2NiAl_{0.75}Ga_{0.25}$ for majority site and minority spin channel.

SPIN Downloaded from www.worldscientific.com
by UNIVERSITY OF NEW ENGLAND on 09/08/20. Re-use and distribution is strictly not permitted, except for Open Access articles.

SPIN Downloaded from www.worldscientific.com
by UNIVERSITY OF NEW ENGLAND on 09/08/20. Re-use and distribution is strictly not permitted, except for Open Access articles.

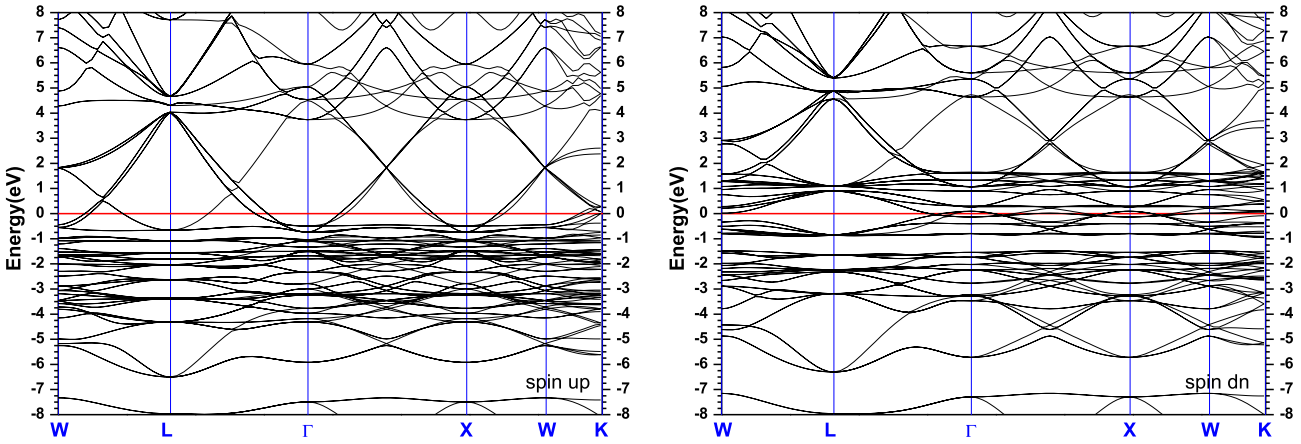


Fig. 6. Calculated spin-polarized band structures of Fe_2NiGa for majority site and minority spin channel.

Table 2. Calculated total and local magnetic moments (in the Bohr magneton, μB) of $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$ Heusler alloys.

Composition	μ_{exp}	μ_{tot}	μ_{FeA}	μ_{FeB}	μ_{NiC}	μ_Z
Fe_2NiAl	4.46[a]	**4.86**	**1.83**	**2.66**	**0.53**	**−0.04**
		4.71[a]	1.74[a]	2.67[a]	0.45[a]	−0.08[a]
		4.62[b]	1.70[b]	2.58[b]	0.46[b]	−0.03[b]
$Fe_2NiAl_{0.75}Ga_{0.25}$	—	**4.88**	**1.85**	**2.67**	**0.52**	**−0.04**
$Fe_2NiAl_{0.50}Ga_{0.50}$	—	**4.88**	**1.85**	**2.63**	**0.51**	**−0.02**
$Fe_2NiAl_{0.25}Ga_{0.75}$	—	**4.91**	**1.87**	**2.66**	**0.51**	**−0.03**
Fe_2NiGa	4.89[a]	**4.95**	**1.91**	**2.66**	**0.51**	**−0.03**
		4.82[a]	1.83[a]	2.67[a]	0.45[a]	−0.07[a]
		4.88[b]	1.88[b]	2.68[b]	0.47[b]	−0.04[b]
		4.95[c]				

Notes: [a]Ref. 39, [b]Ref. 36, [c]Ref. 40.

3.3. *Mechanical properties*

The elastic constants C_{ij} determine the response of a crystal to the external forces and provide information on the characteristics of the bonds in the adjacent atomic planes, also on the anisotropic character of the bonds and on the stability of the structure. Each of these elastic constants represents a measure of the hardness for a particular type of deformation of the unit cell. The mechanical stability of crystals has been the subject of numerous theoretical studies. The systematic study of crystal lattice stability was carried out by Born and Huang, who formulated the stability criterion which is expressed in terms of elasticity constants C_{ij}. The system is mechanically stable if the constants cited above meet the following criteria:

$$C_{11} - C_{12} > 0, \quad C_{11} > 0, \quad C_{44} > 0,$$
$$(C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad \text{and} \quad C_{12} < B < C_{11}.$$

Our materials are generally polycrystalline, so it is important to evaluate the shear modulus. In this case, the Voigt–Reuses–Hill approximations[43,44] are applied and the shear modulus G is calculated using the following formula:

$$G = \frac{G_V + G_R}{2},$$

with G_V is the shear modulus calculated by the method of Voigt and G_R is the shear modulus calculated by the method of Reuses.

The G_V and G_R modulus and compressibility modulus B_V and B_R for cubic crystals are defined as follows:

$$B_V = B_R = \frac{(C_{11} + 2C_{12})}{3},$$
$$G_V = \frac{(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})}{5},$$

Table 3. Calculated single-crystal elastic constants (C_{ij}, in GPa), polycrystalline, shear modulus, Young's modulus and bulk modulus and (G, E and B, in GPa), Poisson's ratio (ν), anisotropic factor (A).

		C_{11}	C_{12}	C_{44}	G	E	B	v	A
Fe_2NiAl		**241.61**	**138.13**	**160.02**	**116.70**	**285.69**	**172.519**	**0.22**	**3.09**
	Other	219.63[a]	153.34[a]	143.63[a]	99.44[a]	250.91[a]	175.43[a]	0.26[a]	4.33[a]
$Fe_2NiAl_{0.75}Ga_{0.25}$		**260.05**	**136.66**	**161.76**	**121.73**	**297.35**	**177.81**	**0.22**	**2.62**
$Fe_2NiAl_{0.50}Ga_{0.50}$		**242.06**	**141.57**	**162.19**	**117.41**	**287.86**	**175.00**	**0.22**	**3.22**
$Fe_2NiAl_{0.25}Ga_{0.75}$		**229.01**	**147.39**	**166.46**	**116.20**	**285.31**	**174.58**	**0.22**	**4.07**
Fe_2NiGa		**224.10**	**150.80**	**148.89**	**103.99**	**260.44**	**175.169**	**0.25**	**4.062**
	Other	248.31[a]	139.14[a]	119.27[a]	93.39[a]	237.97[a]	175.53[a]	0.27[a]	2.18[a]

Note: [a]Ref. 45.

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})]}.$$

We also calculated Young's modulus (E) and Poisson's ratio (ν), which they are frequently calculated for polycrystalline materials to examine their hardness. These quantities are related to the compressibility modulus B_0 and the shear modulus G by the following equations:

$$E = \frac{9BG}{(3B + G)},$$

$$\nu = \frac{(3B - 2G)}{[2(3B + G)]}.$$

The calculated elastic constants C_{ij}, the shear modulus G, Young's modulus E, anisotropy factor and Poisson's ratio are summarized in Table 3. The calculated values are the closest to compared to the calculated values available in the literature. Our materials are stable, so we can synthesize them since the stability criteria are checked. The ratio of fish ν also indicates that the material is brittle or ductile so that when ν is greater than 0.33; this material is ductile in nature and, if ν is less than 0.33, this material is fragile. We can observe that our results predicted the fragility of all the materials with this work; the nature of the fragility given in Table 3 which corresponds well with the other results obtained with ionic materials $G \approx 0.6B$[46,47]; from our results, we conclude that all the compounds are ionic materials.

4. Conclusion

This manuscript presents a theoretical investigation of the structural, electronic, magnetic and mechanical of $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$ Heusler compounds with variable concentrations ($x = 0$, $x = 0.25$, $x = 0.50$, $x = 0.75$ and $x = 1$) of Ga, by employing the FP-LAPW methods implemented in Wien2k code within GGA-PBE exchange–correlation potential. It is found that the lattice constant of $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$ alloys increases in term of concentrations by substitution of Al atom by Ga atom, due to the large ionic radii of Ga compared to Al radii. The results obtained from the electronic properties show clearly that $Fe_2NiAl_{1-x}Ga_x$ presents a metallic behavior. For the magnetic proprieties, the calculated total magnetic moments of our Heusler alloys are in line with the Slater–Pauling rule, and they agreed with the results of previous studies. For mechanical properties, shear modulus, Young's modulus, elastic constants, Poisson's ratio and shear anisotropy factor have studied. Their obtained values reveal that these compounds are mechanically and dynamically stable.

References

1. F. Tafti, T. Fujii, A. J. Fecteau, S. René, N. D. Leyraud, A. Asamitsu and L. Taillefer, *Phys. Rev. B* **87**, 18 (2013).
2. S. Y. Lin, M. Chen, X. B. Yang, Y. J. Zhao, S. C. Wu, C. Felser and B. Yan, *Phys. Rev. B* **91**, 9 (2015).
3. B. Yan and A. de Visser, *MRS Bulletin* **39**, 10 (2014).
4. T. Zhu, C. Fu, H. Xie, Y. Liu and X. Zhao, *Adv. Energy Mater.* **5**, 19 (2015).
5. S. Picozzi, A. Continenza and A. J. Freeman, *J. Appl. Phys.* **39**, 5 (2006).
6. R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983).
7. A. Birsan, P. Palade and V. Kuncser, *J. Magn. Magn. Mater.* **331**, 109 (2013).

SPIN Downloaded from www.worldscientific.com
by UNIVERSITY OF NEW ENGLAND on 09/08/20. Re-use and distribution is strictly not permitted, except for Open Access articles.

SPIN Downloaded from www.worldscientific.com
by UNIVERSITY OF NEW ENGLAND on 09/08/20. Re-use and distribution is strictly not permitted, except for Open Access articles.

8. K. Schwarz, *J. Phys. F: Met. Phys.* **16**, L211 (1986).
9. L. J. Singh, Z. H. Barber, A. Kohn, Y. Miyoshi, Y. Bugoslavsky, W. R. Branford and L. F. Cohen, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2367 (2006).
10. I. Galanakis, P. Dederichs and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* **66**, 174429 (2002).
11. H.-T. Jeng and G. Guo, *Phys. Rev. B* **67**, 094438 (2003).
12. Y.-K. Wang and G. Guo, *Phys. Rev. B* **73**, 064424 (2006).
13. C. Felser and B. Hillebrands, *J. Appl. Phys.* **40**, (2007).
14. J.-C. Tung and G.-Y. Guo, *New J. Phys.* **15**, 033014 (2013).
15. D. P. Rai, A. Shankar, N. Devi, L. R. Singh, B. I. Sharma, M. P. Ghimire and R. K. Thapa, *J. Phys. Sci.* **25**, 45 (2014).
16. T. Graf, C. Felser and S. S. Parkin, *Progr. Solid State Chem.* **39**, 1 (2011).
17. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **864**, 136 (1964).
18. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, 1133 (1965).
19. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Hvasnicka and J. Luitz, *WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna University of Technology, Austria, 2001).
20. J. C. Slater, *Adv. Quantum Chem.* **1**, 35 (1937).
21. J. C. Slater, *Phys. Rev. B* **51**, 846 (1937).
22. D. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
23. E. Sjosted, L. Nordstrom and D. J. Singh, *Solid State Commun.* **114**, 15 (2000).
24. K. Schwarz and P. Blaha, *Comput. Mater. Sci.* **28**, 259 (2003).
25. J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
26. A. H. Reshak, *Sci. Rep.* **7**, 46415 (2017).
27. A. H. Reshak, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 10558 (2014).
28. G. E. Davydyuk, O. Y. Khyzhun, A. H. Reshak, H. Kamarudin, G. L. Myronchuk, S. P. Danylchuk, A. O. Fedorchuk, L. V. Piskach, M. Yu. Mozolyuk and O. V. Parasyuk, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 6965 (2013).
29. A. H. Reshak, Y. M. Kogut, A. O. Fedorchuk, O. V. Zamuruyeva, G. L. Myronchuk, O. V. Parasyuk, H. Kamarudin, S. Auluck, K. J. Plucinski and J. Bila, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 18979 (2013).
30. A. H. Reshak, D. Stys, S. Auluck and I. V. Kityk, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 2945 (2011).
31. A. H. Reshak, *RSC Adv.* **4**, 39565 (2014).
32. A. H. Reshak, *RSC Adv.* **4**, 63137 (2014).
33. F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 244 (1944).
34. M. Gillessen and R. Dronskowski, *J. Comput. Chem.* **31**, 612 (2010).
35. D. C. Gupta and I. H. Bhat, *Mater. Chem. Phys.* **146**, 303 (2014).
36. Y. J. Zhang, W. H. Wang, H. G. Zhang, E. K. Liu, R. S. Ma and G. H. Wu, *Phys. B* **420**, 86 (2013).
37. E. S. Popiel, W. Zarek and M. Tuszynski, *Nukleonika* **49**, S49–S52 (2004).
38. M. Labidi, S. Ghemid, H. Meradji, S. Labidi and F. El HajHassan, *Phys. Chem. Solids* **73**, 608 (2012).
39. Y. J. Zhang, W. H. Wang, H. G. Zhang, E. K. Liu, R. S. Ma and G. H. Wu, *Physica B* **420**, 86 (2013).
40. F. Nejadsattari, Z. M. Stadnik, J. Przewoznik and K. H. J. Buschow, *Physica B* **477**, 113 (2015).
41. L. Pauling, *Phys. Rev.* **54**, 899 (1938).
42. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **49**, 931 (1936).
43. M. Dacorogna, J. S. Ashkenazi and M. Peter, *Phy. Rev. B* **26**, 1527 (1982).
44. N. E. Christensen, *Solid State Commun.* **49**, 701 (1984).
45. D. C. Gupta and I. H. Bhat, *Mater. Chem. Phys.* **146**, 303 (2014).
46. M. B. Kanoun, S. Goumri-Said and A. H. Reshak, *Comput. Mater. Sci.* **47**, 491 (2009).
47. I. R. Shein and A. L. Ivanovskii, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 415218 (2008).

abstract

This work presents ab initio study of the structural, electronic, magnetic and mechanical properties of $Fe_2NiAl_{1_x}Ga_x$ Heusler compounds with variable concentrations (x = 0, x= 0.25, x = 0.50, x =0.75 and x =1) of Ga. Calculations have performed using the full potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW) method within generalized gradient approximation Perdew–Burke–Ernzerhof (GGA-PBE) formalism in order to describe the exchange–correlation potential. The obtained results showed that the equilibrium parameter values are in good agreement with the available experimental results. In the study of the electronic properties, band structure analysis indicated that all of our compounds have metallic behavior. The calculated total magnetic moments of our Heusler alloys are in line with the Slater–Pauling rule, and they agreed with the results of previous studies. For mechanical properties, shear modulus, Young's modulus, elastic constants, Poisson's ratio and shear anisotropy factor have studied. Their obtained values reveal that these compounds are mechanically and dynamically stable.
Keywords: DFT; quaternary Heusler alloys; electronic structure; magnetic properties; spintronics.

Resume

Ce travail présente une étude ab initio des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et mécaniques des composés Fe2NiAl1_xGax Heusler avec des concentrations variables (x = 0, x= 0,25, x = 0,50, x =0,75 et x =1) de Ga. . Les calculs ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel (FP-LAPW) dans le formalisme d'approximation de gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) afin de décrire le potentiel d'échange-corrélation .Les résultats obtenus ont montré que les valeurs des paramètres d'équilibre sont en bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles. Dans l'étude des propriétés électroniques, l'analyse de la structure des bandes a indiqué que tous nos composés ont un comportement métallique. Les moments magnétiques totaux calculés de nos alliages Heusler sont conformes à la règle de Slater-Pauling et sont en accord avec les résultats des études précédentes. Pour les propriétés mécaniques, le module de cisaillement, le module de Young, les constantes élastiques, le coefficient de Poisson et le facteur d'anisotropie de cisaillement ont été étudiés. Les valeurs obtenues révèlent que ces composés sont mécaniquement et dynamiquement stables.

Mots-clés : DFT ; alliages Heusler quaternaires; structure électronique; Propriétés magnétiques; spintronique.