



Université Ibn Khaldoun – Tiaret
Faculté des Sciences de la Matière
Département de physique

Mémoire

Présenté par

BELMESSAOUD Houari

Pour obtenir le diplôme

Master

Spécialité : Nano Physique

Sujet :

Propriétés Structurales, Électroniques, Magnétiques et
Élastiques de Full-Heusler Co_2CrAl : une étude ab initio par le
code QUANTUM ESPRESSO

Soutenu le : 26/06/2023

Devant le jury :

Mer LARABI Abdelkarim MCB
Mer HALLIS Ladjel MCB
Mer ADJADJ Aze Eddine MCA

Président
Examineur
Encadreur

U.Tiaret
U.Tiaret
U.Tiaret

Année Universitaire : 2022/2023

REMERCIEMENTS

D'abord et avant tout, Grâce vont à Allah pour m'avoir béni avec la patience, la connaissance et les moyens nécessaires pour accomplir ce travail.

*Mes plus sincères remerciements à mon encadreur. **Dr. ADJADJ Aze Eddine**, dont le soutien et les conseils ont rendu ce mémoire possible. J'aimerais également exprimer mes remerciements aux membres du jury, qui ont pris le temps d'évaluer ce travail.*

Je voudrais exprimer ma gratitude envers ma famille, en particulier ma chère maman, ma précieuse grand-mère et ma tante Hanane qui a toujours été d'un grand soutien.

Mes remerciements et mon appréciation vont également à mes camarades de classe pour avoir fait de l'université une deuxième maison, ainsi qu'à mes amis dont je peux toujours compter sur l'aide.

DEDICACE

Le mémoire a dédié à moi-même

À ma famille

À mes amis

Et au défunt Monsieur ALLAHU M Ahmed

Et à tous ceux qui ont contribué à sa rédaction

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1 : Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.	3
Figure I. 2 : Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler[6].	4
Figure I. 3 : (a) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure	6
Figure I. 4 : (a) structure de type CsCl, (b) une structure Heusler décalée par rapport à la cellule standard pour rendre la superstructure de CsCl visible.....	7
Figure I. 5 : la structure L2 ₁ , B2 et A2 pour l'alliage Heusler type X ₂ YZ.....	8
Figure I. 6 : la structure Heusler quaternaire de type II.....	9
Figure I. 7 : structure régulière et inverse des alliages Full-Heusler à base de Mn ₂ dépendant de la position de l'élément Y.	9
Figure I. 8 : Principe de fonctionnement d'un Spark Plasma Sintering.	10
Figure I. 9 : Structure de bande pour un matériau (a) p<1 ferromagnétique conventionnel (b) P=1 semi-métallique.	11
Figure I. 10 : les atomes qui porter des moments magnétiques (a) composé half-Heusler de la formule (structure C1 _b) (b) composé full-Heusler de formule (structure L2 ₁).	12
Figure I. 11 : diamagnétisme (a) variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique, (b) variation de la susceptibilité en fonction la température.	13
Figure I. 12 : paramagnétisme : (a) orientation des moments magnétiques, (b) variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique, (c) loi de Curie.	14
Figure I. 13 : ferromagnétique : (a) orientation des domaines, (b) variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique (c) Variation thermique de 1/χ (loi de Curie-Weiss).	14
Figure I. 14 : Antiferromagnétisme : (a) réseau de spins, (b) variation de l'aimantation en fonction du champ pour différentes températures, (c) Variation thermique de susceptibilité.	15
Figure I. 15 : Ferrimagnétisme : (a) Réseau de spins, (b)variation sous champ de l'aimantation, (c) Variation thermique de 1/x, (d) Variation thermique de l'aimantation	16
Figure I. 16 : schéma de la densité d'états (DOS).	16
Figure I. 17 : (a) Le moment magnétique par unité de formule des alliages Heusler à base de Co ₂ . (b) Les valeurs du moment magnétique pour des métaux des transitions 3d et leurs alliages.	18
Figure I. 18 : principe de fonctionnement de la GMR : (a) magnétisation parallèle (b) magnétisation antiparallèle.	20

Figure II. 1 : Processus itératif "self-consistent" permettant de résoudre les équations de Kohn-Sham	32
Figure II. 2 : Illustration schématique du potentiel réel en (Z/r) et du pseudo-potentiel V_{ps} , ainsi que de leurs fonctions d'onde associées, Ψ_v et Ψ_{ps} respectivement. Les grandeurs réelles sont représentées en traits pleins, les pseudo-grandeurs en pointillés. Le rayon de coupure est matérialisé par la ligne verticale en pointillés.	39
Figure III. 1 : test de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure. .	48
Figure III. 2 : test de convergence de l'énergie totale en fonction de nombre de K.	49
Figure III. 3 : énergie totale de l'alliage Co_2CrAl en fonction du volume dans l'approximation GGA-PBE	51
Figure III. 4 : Structure des bandes des spins majoritaires (a) et spin minoritaires (b) pour l'alliage Co_2CrAl	53
Figure III. 5 : densités d'états partielles calculées pour l'alliage Heusler Co_2CrAl	55
Figure III. 6 : densité d'états totales de l'alliage Co_2CrAl	56

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1 : Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type $C1_b$	6
Tableau I. 2 : Nombre, nature et distance des premiers voisins de chaque type d'atomes dans un alliage full-Heusler X_2YZ de structure $L2_1$. a_0 est le paramètre de maille de l'alliage.	7
Tableau I. 3 : Sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages quaternaire Heusler.	8
Tableau III. 1 : paramètre de maille a_0 , module de compressibilité B et sa dérivée B' pour l'alliage Co_2CrAl	52
Tableau III. 2 : calcul l'énergie de gap de Co_2CrAl dans l'approximation GGA-PBE.	54
Tableau III. 3 : moment magnétique totale et partiel de l'alliage Co_2CrAl	57
Tableau III. 4 : les constantes élastiques C_{ij} , Module de compressibilité B , module de Young E , module de cisaillement G , coefficient de Poisson ν et rapport B/G pour l'alliage Co_2CrAl	61

LISTE DES ABREVIATIONS

GMR : Magnétorésistance géante

TMR : Magnétorésistance tunnel

KS: Kohn and Sham

HF: Hartree Fock

DFT : La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory)

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

LDA : L'approximation de la densité locale (Local density approximation)

QE : Quantum ESPRESSO

PAW : Ondes augmentées par des projecteurs (Projector Augmented-Waves)

USPP : Pseudo-potentiels ultra-doux (ultra-soft pseudo-potential)

PW: ondes planes (Plane Wave)

Ecut : énergie de coupure (Energy cut-off)

Etot : énergie totale

BZ : Zone de Brillouin (Brillouin Zone)

DOS : La densité d'états (Density of states)

Table des matières

Liste des figures	
Liste des tableaux	
liste des abréviations	
Introduction générale	1
I. Généralité sur les alliages Heusler	
I.1 Introduction	3
I.2 Les types des alliages Heusler.....	4
I.2.1 Les alliages Heusler quaternaire	4
I.2.2 Les alliages Heusler inverses	5
I.2.3 Les alliages half-Heusler	5
I.2.4 Les alliages full-Heusler	5
I.3 Structure cristallographique des alliages	6
I.3.1 Half-Heusler	6
I.3.2 Full-Heusler.....	7
I.3.3 Heusler quaternaires	8
I.3.4 Full-Heusler inverse	9
I.4 Procédés de synthèse des Heusler	10
I.5 Semi-métallicité	10
I.6 Magnétisme et les alliages Heusler.....	11
I.6.1 Classification les comportements magnétiques.....	12
I.6.1.1 Comportement diamagnétisme	13
I.6.1.2 Comportement paramagnétisme.....	13
I.6.1.3 Comportement ferromagnétisme	14
I.6.1.4 Comportement antiferromagnétisme	15
I.6.1.5 Comportement ferrimagnétisme	15
I.6.2 Ferromagnétisme semi-métallique.....	16
I.6.2.1 La règle de Slater-Pauling	17
I.7 Les applications des alliages Heusler.....	19
I.7.1 Magnétorésistance géante (GMR).....	19
I.7.2 Magnétorésistance tunnel (TMR)	20
I.8 Conclusion.....	22
Références.....	23

II. Méthode de calcul

II.1.	Introduction	25
II.2.	Equation de Schrödinger	25
II.3.	Approximation de Born-Oppenheimer	26
II.4.	Approximation basée sur la fonction d'onde	27
II.4.1.	L'approximation de Hartree	27
II.4.2.	L'approximation de Hartree-Fock.....	28
II.5.	La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	28
II.5.1.	Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	29
II.5.2.	Les équations de Kohn-Sham	30
II.5.3.	Résolutions les équations de Kohn-Sham.....	31
II.6.	Fonctionnelle d'échange-corrélation	32
II.6.1.	L'approximation de la densité locale (LDA)	33
II.6.2.	L'approximation du gradient généralisé (GGA)	34
II.6.3.	Les approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin.....	34
II.6.4.	Les approximations DFT+U	35
II.7.	La méthode de pseudo-potentiels et ondes planes	36
II.7.1.	Introduction	36
II.7.2.	Théorème de Bloch et ondes planes	37
II.7.3.	L'approximation du cœur gelé	38
II.7.4.	Les pseudo-potentiels	38
II.7.4.1.	Pseudo-potentiels à normes conservées	40
II.7.4.2.	Pseudo-potentiels ultra-doux (USPP)	41
II.7.4.3.	Ondes augmentées par des projecteurs (PAW)	41
II.8.	Code du calcul : Quantum ESPRESSO	42
II.8.1.	Simulations de base	42
II.8.2.	PW.scf.....	43
II.9.	Conclusion.....	44
Références.....		45

III. Résultats et discussions

III.1	Introduction	47
III.2	Détails de calcul	47
III.2.1	Energie de coupure (Ecut)	48
III.2.2	L'échantillonnage de la première zone de Brillouin.....	49
III.2.3	Préparation des fichiers d'entrée (input fille).....	50
III.3	Propriété structurale	50
III.4	Propriétés électroniques.....	52
III.4.1	Structure de bandes	52
III.4.2	La densité d'états DOS.....	54
III.5	Propriétés magnétiques.....	57
III.6	Propriétés élastiques.....	58
III.7	Conclusion.....	63
	Références.....	64
	Conclusion générale.....	65

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction générale

La spintronique, également connue sous le nom d'électronique de spin, est une branche de la physique qui explore les propriétés et les interactions du spin des électrons pour créer des dispositifs électroniques novateurs. Contrairement à l'électronique conventionnelle, qui se concentre principalement sur la charge des électrons, la spintronique exploite également leur spin, qui est une propriété quantique intrinsèque des particules élémentaires. En utilisant le spin des électrons, il devient possible de manipuler et de contrôler l'information de manière plus efficace, offrant ainsi des opportunités pour des applications révolutionnaires telles que la mémoire magnétique, les capteurs de champ magnétique et les dispositifs de logique de spin. Parmi les matériaux étudiés pour leurs propriétés spintroniques, les alliages Heusler ont émergé comme un domaine d'intérêt particulier.

Les alliages Heusler sont des composés intermétalliques cristallins qui ont été nommés d'après le physicien allemand Friedrich Heusler, qui les a étudiés pour la première fois au début du XXe siècle. Ils se caractérisent par une structure cristalline ordonnée de type L21, ce qui signifie qu'ils possèdent une superstructure complexe et régulière. Cette structure cristalline spécifique confère aux alliages Heusler des propriétés uniques et des comportements électroniques et magnétiques intéressants.

Dans ce mémoire, nous nous sommes concentrés sur l'étude approfondie de l'alliage Co_2CrAl en utilisant des simulations ab-initio basées sur le code Quantum ESPRESSO. Notre objectif était de comprendre en détail les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques de cet alliage, en analysant les résultats de nos simulations et en les confrontant aux données expérimentales existantes.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres :

- Le premier chapitre de ce mémoire traite des généralités sur les alliages Heusler et la spintronique. Nous examinons les caractéristiques structurales et électroniques qui confèrent à ces alliages leurs propriétés uniques. De plus, nous abordons les principaux concepts et mécanismes de la spintronique.
- Le deuxième chapitre se concentre sur les méthodes de calcul utilisées dans cette étude. Nous abordons les fondements théoriques de l'équation de Schrödinger et les approximations nécessaires pour résoudre numériquement cette équation dans le contexte des systèmes complexes tels que les alliages Heusler. Nous introduisons également la théorie de la

Introduction

fonctionnelle de la densité (DFT) et son utilisation dans les simulations ab initio pour obtenir des informations précises sur les propriétés électroniques et structurales des matériaux. De plus, nous discutons de l'utilisation des pseudo-potentiels, qui permettent d'approximer efficacement les interactions électroniques dans le cadre de la DFT.

- Le troisième chapitre de notre mémoire présente les résultats de nos simulations et leurs discussions. Nous détaillons les différentes propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques de l'alliage Full-Heusler Co_2CrAl obtenues à partir de nos calculs.

Enfin, notre mémoire sera achevée par une conclusion générale.

**GENERALITE SUR LES
ALLIAGES HEUSLER**

I.1 Introduction

Les alliages Heusler découverts par le chimiste allemand Friedrich Heusler sont une catégorie particulière de composés intermétalliques qui en 1903 a rapporté que le Cu_2MnAl est un matériau ferromagnétique alors que ses constituants élémentaires ne sont pas ferromagnétiques [1]. Cependant, il a fallu trois décennies jusqu'à ce que sa structure cristalline soit déterminée qu'elle est une structure cubique à faces centrées [2,3]. Par la suite il a été montré en 1963 que le Mn pur qui présente un ordre de type antiferromagnétique est l'élément principal qui contribue au moment magnétique de spin dans cet alliage (Cu_2MnSb) [4].

Les alliages sont des composants qui peuvent être soit des quaternaires ou ternaire dans cet alliage il existe deux familles : les familles Full-Heusler (avec une stœchiométrie de type 02 :01 :01) et Half-Heusler (avec une stœchiométrie de type 01 :01 :01). Ce groupe de matériau contient à peu près 3000 composés identifiés. La figure I.1 montre un aperçu des combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux. Grâce à un large éventail de propriétés, ces composés peuvent avoir le comportement d'un métal, semi métal, semi-conducteur, supraconducteur.

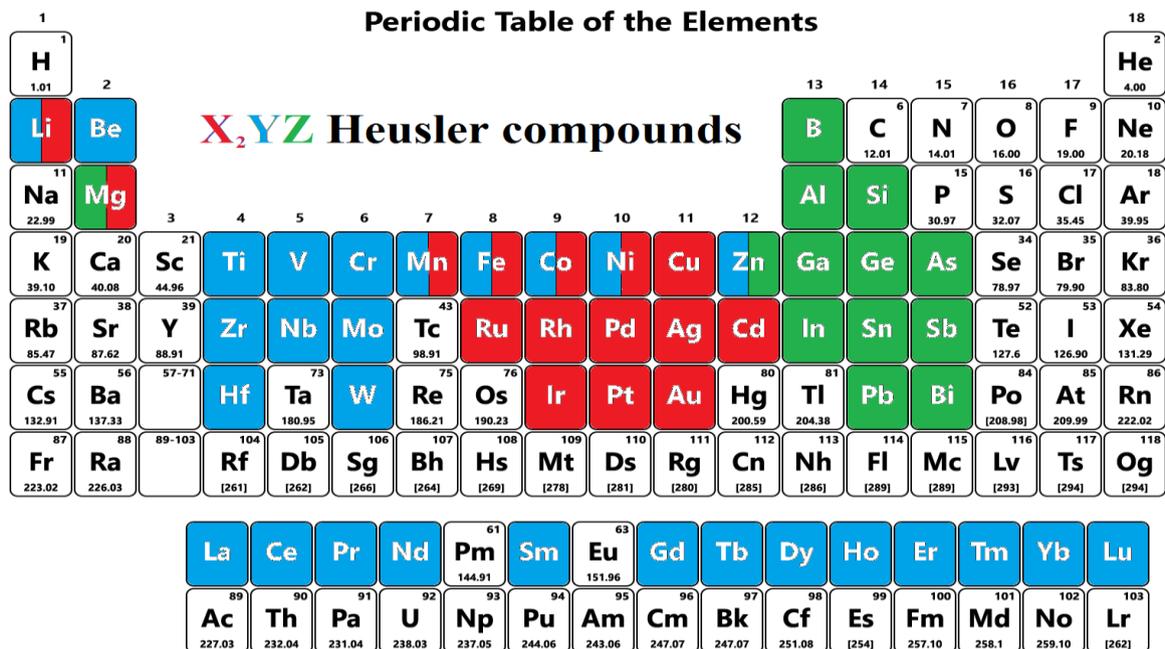


Figure I. 1 : Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

Les alliages Heusler ont ensuite attiré plus d'attention de la communauté scientifique depuis la première prédiction de la semi-métallicité sur un Half-Heusler $NiMnSb$ par Groot et al en 1983 [5]. Les alliages Heusler sont donc connus pour être l'un des meilleurs

ferromagnétiques semi-métalliques dans le but d'atteindre 100% de polarisation de spin à température ambiante en raison de leur haute température de curie et de grands moments magnétiques intrinsèques.

I.2 Les types des alliages Heusler

Il existe plusieurs types d'alliages Heusler tels que la figure I.2 qui représente ces différents types d'alliages :

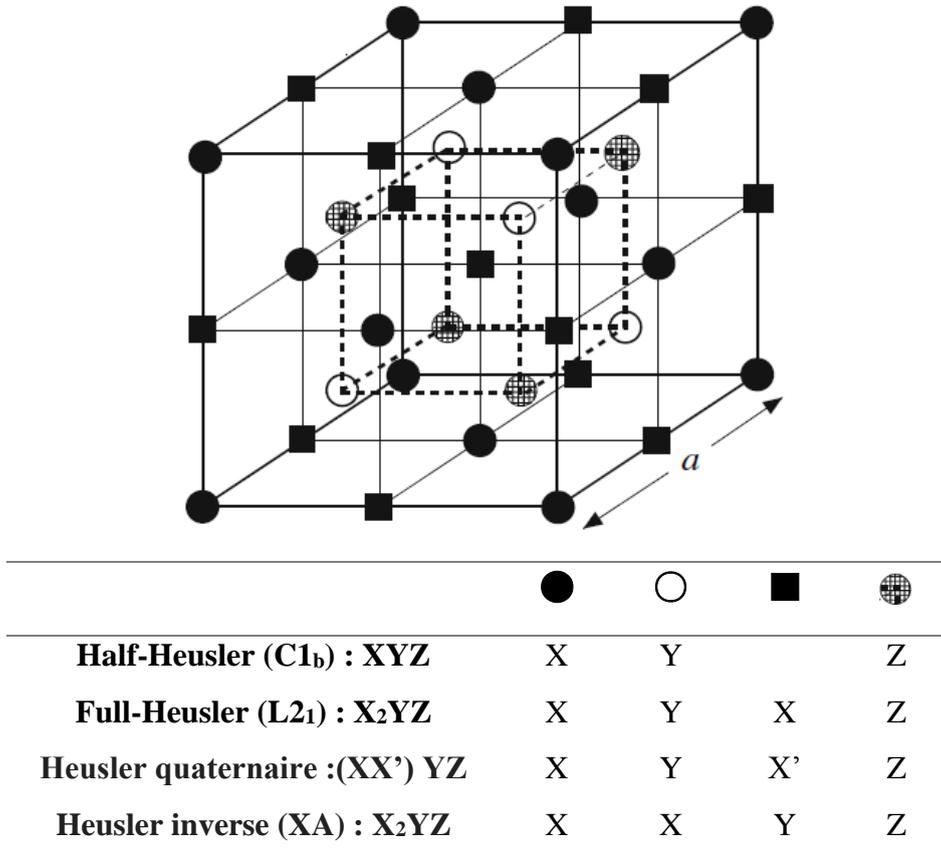


Figure I. 2 : Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler[6].

I.2.1 Les alliages Heusler quaternaire

Les alliages Heusler quaternaire sont composés de quatre atomes différents avec une stœchiométrie (01 :01 :01 :01). Ce sont des composés quaternaires de formule chimique (XX') YZ où X, X' et Y sont des atomes de métaux de transition et Z élément du groupe III, IV ou V (figure I.1). La valence de X' est plus basse que la valence de X, et la valence de l'élément Y est inférieure à la valence des deux X et X'. La séquence des atomes le long de la diagonale du cube à face centrée (cfc) est X-Y-X'-Z qui est énergétiquement la plus stable [7].

I.2.2 Les alliages Heusler inverses

La formule chimique d'un alliage Heusler inverse est X_2YZ , où la valence de l'atome de métal de transition X est inférieure à celle de Y. Plusieurs alliages Heusler inverses ont été étudiés à l'aide de calculs de structure électronique de premier principe [8,9]. Plusieurs de ces composés ont été identifiés comme étant des aimants semi-métalliques. L'apparence de la semi-métallicité est associée dans tous les cas à un comportement Slater-Pauling du moment total spin-magnétique.

I.2.3 Les alliages half-Heusler

Les alliages Half-Heusler ont comme formule chimique XYZ où X et Y sont des métaux de transition ou des métaux nobles, et Z un métalloïde sp ou un métal [10]. Les alliages Half-Heusler peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties, l'une covalente et l'autre ionique. Les atomes X et Y ont des propriétés nettement cationiques, tandis que Z peut être considéré comme un équivalent anionique.

La nomenclature dans la littérature varie beaucoup, allant de trier les éléments par ordre alphabétique, selon leur électronégativité ou d'une façon aléatoire, et donc, toutes les trois permutations possibles peuvent être trouvées [10–12].

I.2.4 Les alliages full-Heusler

La formule générale des alliages Heusler ou Full-Heusler est X_2YZ où X et Y sont les métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V. Dans certains cas, Y est remplacé par un élément des terres rares ou par un métal alcalino terreux. L'élément qui existe en double est mis au début de la formule, tandis que l'élément du groupe III, IV ou V est placé à la fin [13,14]. L'ordre de l'emplacement des éléments qui constituent le composé Heusler peut changer en fonction du degré d'électropositivité, exemple $LiCu_2Sb$ et YPd_2Sb [15]. Parmi ces composés, On peut citer quelques-uns, il y a des Heusler de nature ferromagnétiques Cu_2MnAl , les semi-conducteurs Fe_2VAl . Il faut savoir que les composés contenant du Co et du Mn sont des alliages Full-Heusler qui sont tous ferromagnétique avec haute température de Curie (au-dessus de 600°) [16].

I.3 Structure cristallographique des alliages

I.3.1 Half-Heusler

Les alliages de type Half-Heusler de formule XYZ avec la composition stœchiométrique 01 :01 :01 ont une structure cristalline cubique non-centrosymétrique du groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (N°216) comme prototype $MgAgAs$ ($C1_b$), et cette structure cristalline peut être dérivée de la structure tétraédrique de type zinc blende (ZnS) par un remplissage des sites octaédriques 4b du réseau comme le prouve la (Figure I.3).

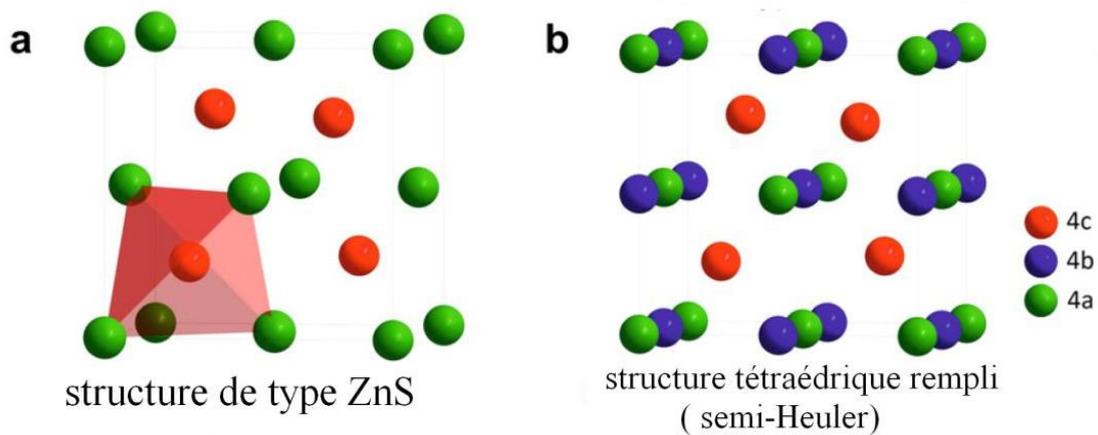


Figure I. 3 :(a) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure half-Heusler (b).

Ce type de structure semi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc), dont chacun est occupé par les atomes X, Y et Z [16]. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structures telles que résumés dans le tableau I.1.

	4a	4b	4c
1^{er} arrangement	X	Y	Z
2^{ème} arrangement	Z	X	Y
3^{ème} arrangement	Y	Z	X

Tableau I. 1 : Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type $C1_b$.

I.3.2 Full-Heusler

Les alliages Full-Heusler de composition chimique X_2YZ qui cristallisent dans le groupe d'espace cubique $Fm\bar{3}m$ (N° 225) avec Cu_2MnAl ($L2_1$) comme prototype [2]. Cette structure se compose de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés deux sont occupés par l'atome X. Le décalage par $(1/4, 1/4, 1/4)$ va changer les positions des atomes X, Y et Z donc les atomes X vont occuper les positions $(0,0,0)$ et $(1/2,1/2,1/2)$, les atomes Y $(3/4,3/4,3/4)$ et les atomes Z $(1/4,1/4,1/4)$. Les atomes Y et Z ont 8 atomes X comme premiers proches voisins et l'atome X a 4 atomes Y et 4 atomes Z comme premiers proches voisins, présentées dans le tableau I.2

Atome	1 ^{er} voisins	d/a ₀
X	4Y et 4Z	0.433
Y	8X	0.433
Z	8X	0.433

Tableau I. 2 : Nombre, nature et distance des premiers voisins de chaque type d'atomes dans un alliage full-Heusler X_2YZ de structure $L2_1$. a_0 est le paramètre de maille de l'alliage [17].

La combinaison des deux réseaux cfc de site X conduit à un réseau cubique simple et les atomes Y et Z occupent les centres de ce réseau, ce qui conduit à la structure de type structure cubique centrée (superstructure de type CsCl). La combinaison de deux alliages binaires qui cristallisent dans la structure de type CsCl conduit à la formation de composés Heusler. La cellule Heusler décalée, ainsi que la structure de CsCl, sont présentées dans la figure I.4

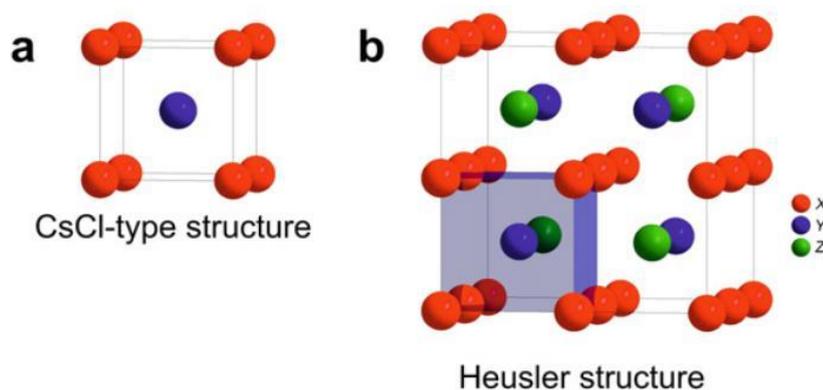


Figure I. 4 : (a) structure de type CsCl, (b) une structure Heusler décalée par rapport à la cellule standard pour rendre la superstructure de CsCl visible.

Lorsque les atomes Y et Z sont localisés de manière aléatoire, la structure cristalline $L2_1$ de phase complètement ordonnée passe à la phase B2 partiellement désordonnée. Ou si c'était

les atomes X, Y et Z qui sont localisés aléatoirement la structure passe à la phase A2 complètement désordonnée et la figure I.5 va nous l'illustré.

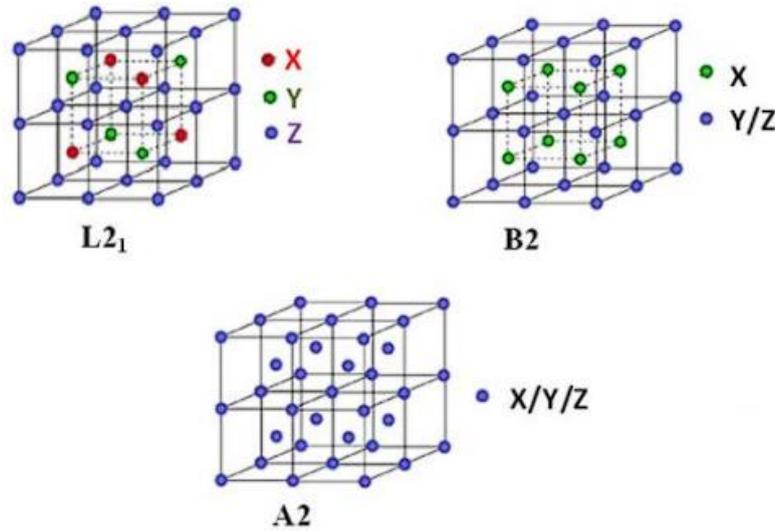


Figure I. 5 : la structure L2₁, B2 et A2 pour l'alliage Heusler type X₂YZ.

I.3.3 Heusler quaternaires

La structure del'alliage Heusler quaternaire est cristallise dans le groupe d'espace cubique F $\bar{4}3m$ (N°216) et le prototype LiMgPdSn. Les éléments X, X', Y et Z occupent les positions atomiques 4a(0,0,0), 4b(1/2,1/2,1/2) 4c(1/4,1/4,1/4) et 4d(3/4,3/4,3/4), avec trois arrangement possibles représente dans le tableau I.1. Une illustration de la structure l'alliage Heusler quaternaire est donnée dans la figure I.6.

Arrangement	X	X'	Y	Z
I	4c (1/4,1/4,1/4)	4d (3/4,3/4,3/4)	4d (3/4,3/4,3/4)	4d (3/4,3/4,3/4)
II	4b (1/2,1/2,1/2)	4d (3/4,3/4,3/4)	4c (1/4,1/4,1/4)	4a (0,0,0)
III	4a (0,0,0)	4d (3/4,3/4,3/4)	4b (1/2,1/2,1/2)	4c (1/4,1/4,1/4)

Tableau I. 3 : Sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages quaternaire Heusler.

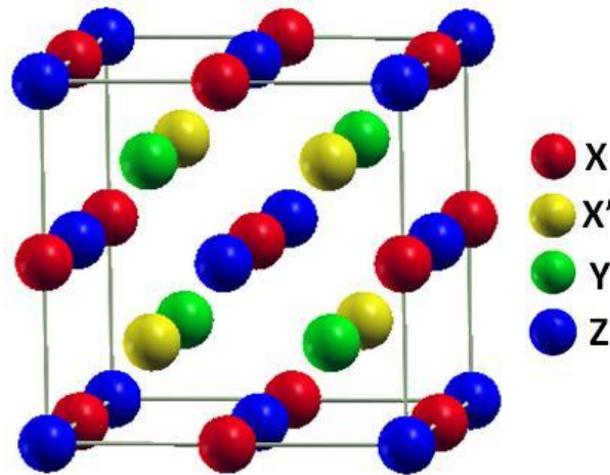


Figure I. 6 : la structure Heusler quaternaire de type II

I.3.4 Full-Heusler inverse

La structure des alliages Heusler inverses est observée dans le cas où le numéro atomique de l'élément Y est plus grand que le numéro atomique de X c'est-à-dire $Z(X) < Z(Y)$ sur la même période. Cette structure cristallise dans la phase cubique $F\bar{4}3m$ (N°216) avec le prototype est CuHg_2Ti . Peut distinguer entre les alliages Heusler inverses et les alliages Heusler directs par la formule $(XY)X'Z$. Cette structure Heusler inverse est souvent observée pour les matériaux à base de Mn_2 par exemple (Mn_2CoSn) où le X occupe les positions $4b(1/2, 1/2, 1/2)$, $4d(3/4, 3/4, 3/4)$ et les atomes Y et Z sont situés à $4c(1/4, 1/4, 1/4)$ et $4a(0, 0, 0)$ respectivement[18], comme illustré dans la figure I.7.

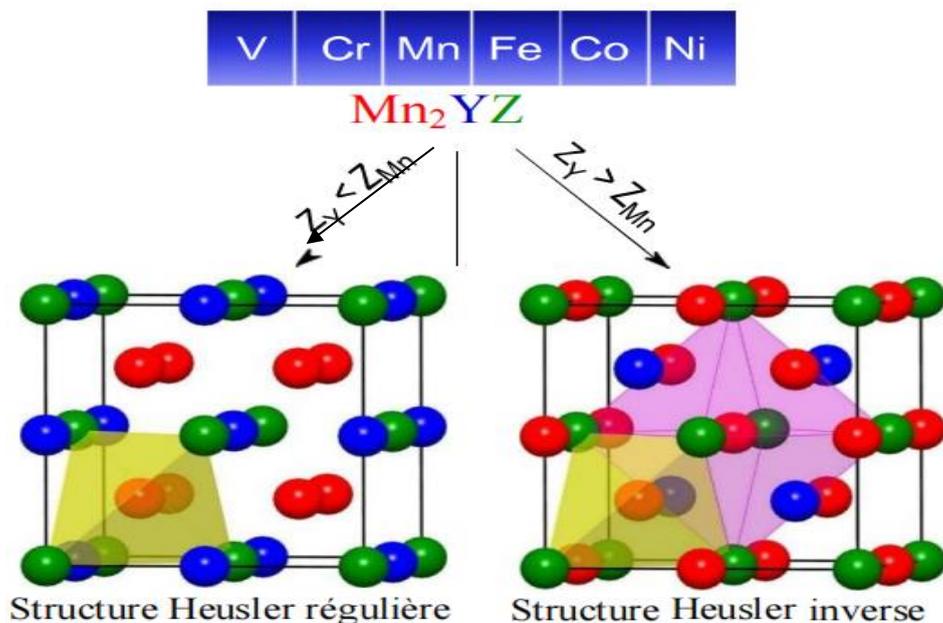


Figure I. 7 : structure régulière et inverse des alliages Full-Heusler à base de Mn_2 dépendant de la position de l'élément Y.

I.4 Procédés de synthèse des Heusler

La méthode « Spark Plasma Sintering » SPS ou littéralement « frittage plasma par étincelage » est la plus utilisée pour la synthèse des alliages Heusler [19]. Cette méthode consiste à faire passer un courant continu pulsé très intense à travers une poudre contenant les éléments en question afin d'utiliser la dissipation thermique pour chauffer très rapidement la poudre (l'effet Joule). Dans la pratique, les poudres éventuellement les nano-poudres, généralement en graphite, sont enfermées dans un container de forme cylindrique. Deux pistons permettent d'appliquer simultanément une forte pression.

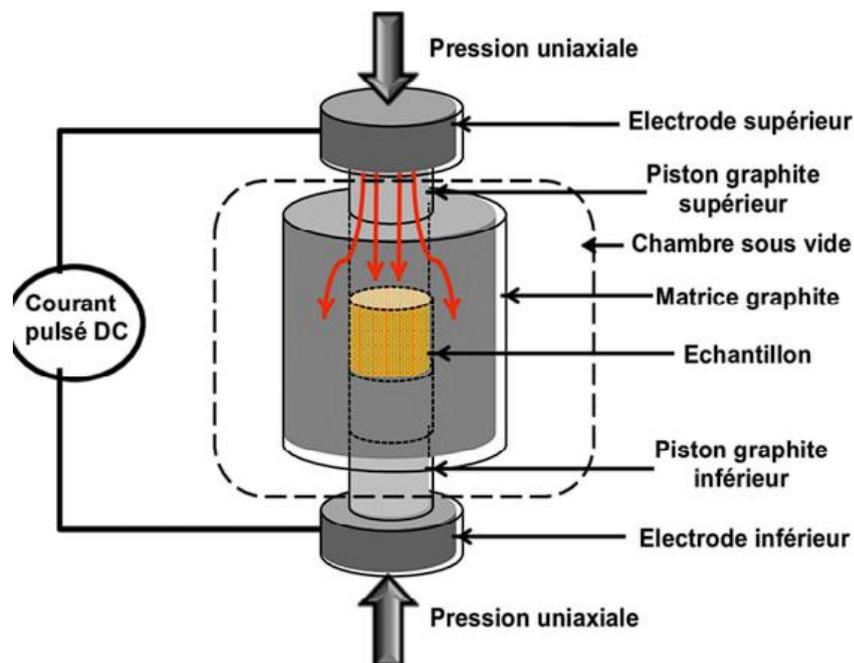


Figure I. 8 : Principe de fonctionnement d'un Spark Plasma Sintering.

I.5 Semi-métallicité

La notion de semi-métallicité a été introduit pour la première fois par Groot et al en s'intéressant au calcul de la structure de bande d'alliages half-Heusler $NiMnSb$ [5]. Les matériaux ferromagnétiques présentent la différente densité d'état électronique (N) au niveau de Fermi E_F pour les électrons de spin majoritaires (up: $N_{\uparrow}(E_F)$) et de spin minoritaires (down : $N_{\downarrow}(E_F)$). Pour évaluer cette asymétrie en spin, on introduit un facteur défini comme la polarisation en spin (P) du matériau par la relation suivante [20]:

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \quad (I.1)$$

Pour ($P=1$), les propriétés de conduction pour les spins majoritaires présentent une propriété métallique en raison de la densité d'état non-nulle au niveau de Fermi et pour les spins minoritaires présentent soit une propriété semi-conductrice ou isolante car la densité d'état au niveau de Fermi est nulle (possèdent un gap) (voir la figure I.9).

Grâce aux propriétés de conduction Les matériaux semi-métalliques peuvent potentiellement posséder une polarisation en spin de 100% au niveau de Fermi.

La structure électronique joue alors un rôle important dans la détermination des propriétés magnétiques et de semi-métalllicité des alliages Heusler donc sont considérés comme étant semi-métaux.

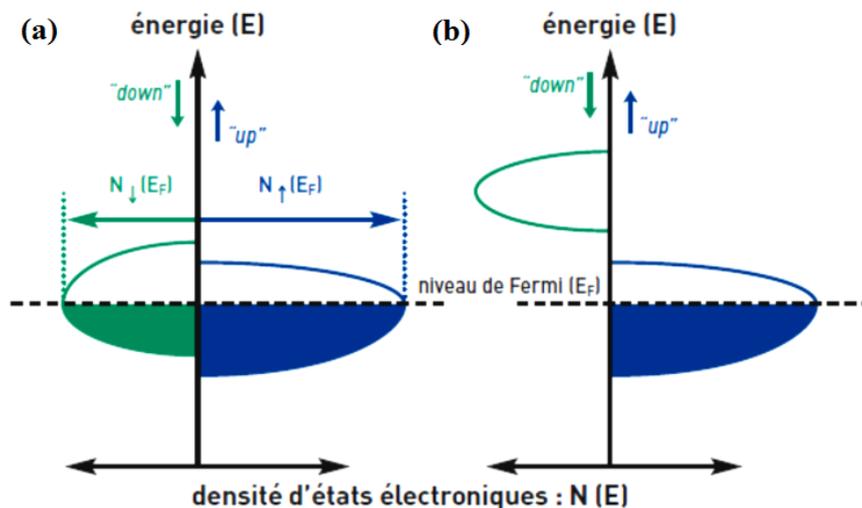


Figure I. 9 : Structure de bande pour un matériau (a) $p<1$ ferromagnétique conventionnel (b) $P=1$ semi-métallique.

I.6 Magnétisme et les alliages Heusler

Les alliages Heusler ont par regret de tombés dans l'oubli au cours du temps, seuls quelques rapports sur la synthèse de nouveaux composés Heusler ont été publiés dans les années 1970 [21,22]. Jusqu'à ce que de Groot et al prédisent le ferromagnétisme semi-métallique dans $MnNiSb$ [5]. Et dans Co_2MnSn par Kübler et al [23]. En 1983, les matériaux Heusler ont retrouvé l'attention scientifique.

Les composés half-Heusler présentent des sous-réseaux magnétiques car seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent porter des moments magnétiques (comme le montré dans la Figure I.10.a).

Pour les alliages full-Heusler et complètement différents des alliages half-Heusler du fait de l'existence des deux atomes X occupent les sites tétraédriques, ce qui permet une interaction magnétique entre les atomes X et la formation d'un second sous-réseau magnétique plus délocalisé (la figure.I.10.b). En raison de ces deux sous-réseaux magnétiques différents, les alliages full-Heusler peuvent montrer toutes sortes de phénomènes magnétiques. Les majorités des alliages full-Heusler sont ferromagnétique et saturent pour des faibles champs magnétiques appliqués.

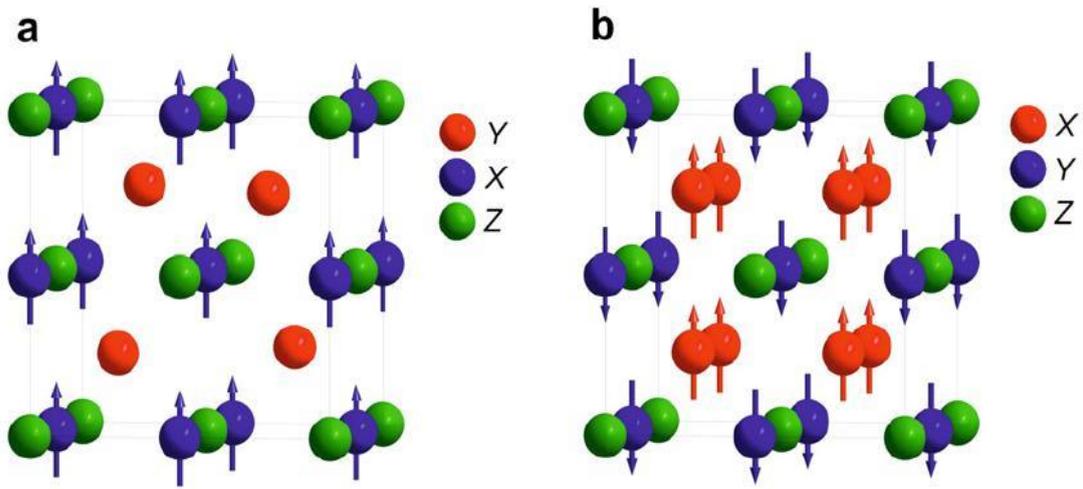


Figure I. 10 : les atomes qui porter des moments magnétiques (a) composé half-Heusler de la formule (structure C1_b) (b) composé full-Heusler de formule (structure L2₁).

I.6.1 Classification les comportements magnétiques

Un milieu magnétique est caractérisé par l'existence d'un moment magnétique macroscopique \vec{M} (Aimantation) qui est le résultat de moment magnétique à l'échelle microscopie. Il existe Cinq types fondamentaux de magnétisme ont été observés et classés sur la base du comportement magnétique des matériaux en réponse à des champs magnétiques à différentes températures. L'équation qui relie l'aimantation au champ magnétique :

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (I.2)$$

Où

\vec{M} : Aimantation (A/m)

χ : Susceptibilité magnétique

\vec{H} : champ magnétique (A/m)

On remarquer que la susceptibilité élevée induite une aimantation plus grande.

I.6.1.1 Comportement diamagnétisme

Les matériaux diamagnétiques comme le Cuivre, l'or et l'argent sont des matériaux composés des couches électroniques complète et qui ne possèdent pas des moments magnétiques permanents.

L'application d'un champ magnétique externe induit une aimantation. Ce magnétisme induit est dû à la modification du mouvement orbital des électrons.

Cette aimantation est indépendante de la température et faiblement dépendante du champ magnétique externe et de plus ces deux vecteurs (vecteur de champ magnétique et aimantation) sont de sens opposés à cause la susceptibilité est très faible de l'ordre 10^{-6} et négative.

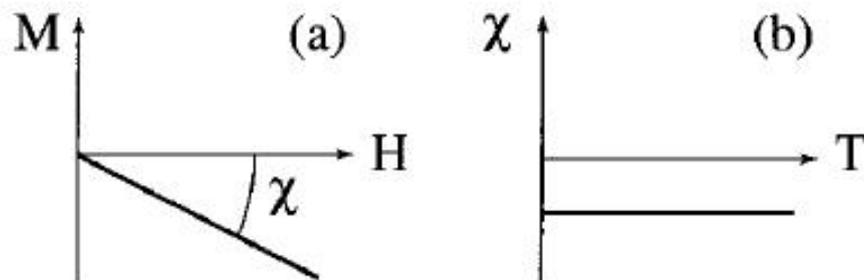


Figure I. 11 : diamagnétisme (a) variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique, (b) variation de la susceptibilité en fonction la température.

I.6.1.2 Comportement paramagnétisme

Dans ces matériaux les atomes portent chacun un moment magnétique permanent mais l'aimantation dans est nulle dans l'absence de champ magnétique externe a cause l'orientation des moments magnétiques est aléatoire et les distances entre interatomiques est suffisamment importantes pour que ces moments n'exercent entre eux aucune interaction mutuelle.

Si on applique un champ magnétique, l'orientation moyenne des moments magnétique change dans la direction et le sens de ce champ appliqué qui apparait une aimantation parallèle. En d'autres termes, le champ magnétique appliqué et l'aimantation induite sont de même sens. Cette aimantation est faible et dépend à la température à cause de la susceptibilité qui positive mais faible de l'ordre 10^{-5} à 10^{-3} , et l'inverse de la susceptibilité varie proportionnellement à la température (loi de Curie), donc si la température augmente l'aimantation diminue, comme montrer dans la figure I.12

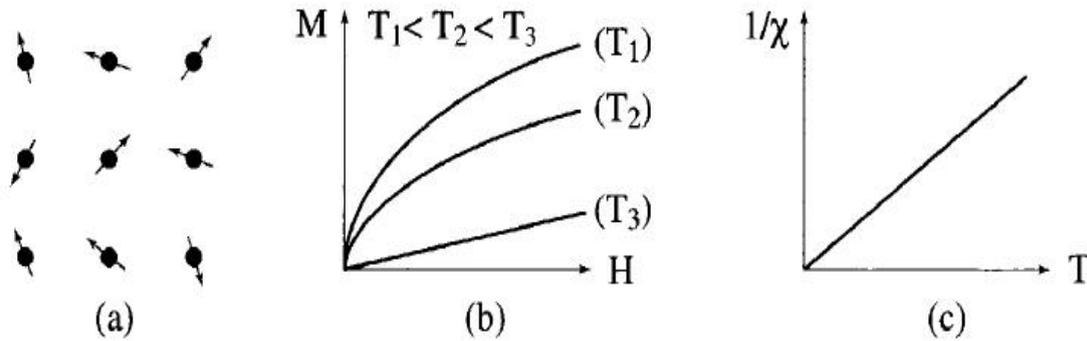


Figure I. 12 : paramagnétisme : (a) orientation des moments magnétiques, (b) variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique, (c) loi de Curie.

I.6.1.3 Comportement ferromagnétisme

Une substance ferromagnétique comme le fer, cobalt et nickel est caractérisée par des petits domaines à l'intérieur desquels tous les atomes ont un moment magnétique parallèle, chaque domaine apparaît une aimantation non nulle même en l'absence de champ magnétique externe, mais la direction de cette aimantation varie d'un domaine à l'autre du fait de l'agitation thermique. Ce qui implique que l'aimantation globale est statistiquement nulle.

L'application d'un champ magnétique extérieur induit une modification de la direction des domaines magnétiques ce qui implique une aimantation parallèle au champ magnétique pour chaque domaine, ce qui confère un matériau une forte aimantation.

Il existe une température déterminée pour chaque substance appelée température de Curie T_c . Si la température est inférieure à T_c la susceptibilité a des valeurs élevées entre 10^3 et 10^6 , et l'aimantation spontanée a le même sens que le champ magnétique appliqué, à $T=0^\circ\text{K}$ l'aimantation atteint sa valeur maximale. Lorsque la température est supérieure à la température de Curie, l'agitation thermique devient plus importante donc la susceptibilité diminue et le matériau se comporte comme un matériau paramagnétique (illustré dans la figure I.13 b et c)

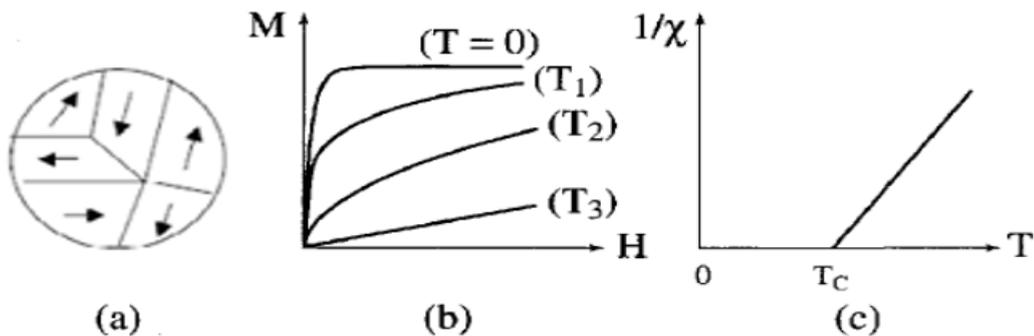


Figure I. 13 : ferromagnétique : (a) orientation des domaines, (b) variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique (c) Variation thermique de $1/\chi$ (loi de Curie-Weiss).

I.6.1.4 Comportement antiferromagnétisme

L'état antiferromagnétisme est caractérisée par des moments magnétiques égaux et orientés suivant une façon antiparallèle, donc le résultat de l'aimantation globale est nul.

Ces matériaux ne possèdent jamais de moment magnétique permanent et leur susceptibilité est qui faible mais augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à un certain température critique appelée température de Néel T_N . Quand la température décroît en dessous de T_N , les domaines sont détruits et susceptibilité diminue car l'agitation thermique et le matériau devient paramagnétique, comme montre la figure I.14.

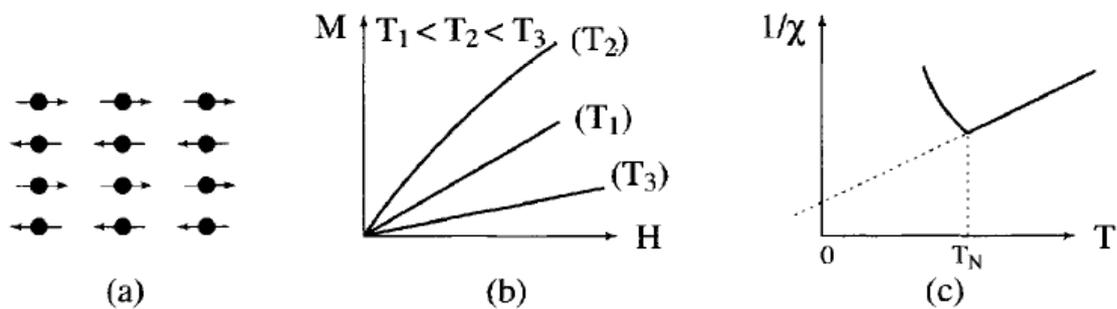


Figure I. 14 : Antiferromagnétisme : (a) réseau de spins, (b) variation de l'aimantation en fonction du champ pour différentes températures, (c) Variation thermique de susceptibilité.

Nous avons proposé des substances antiferromagnétiques avec seulement deux sous-réseaux antiparallèles, mais il existe d'autres substances antiferromagnétiques qui constituent des structures magnétiques plus compliquées.

I.6.1.5 Comportement ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme est le magnétisme d'une classe spéciale de céramiques appelées ferrites ; ce sont des oxydes composés de cations bivalents et trivalents comme l'oxyde de fer FeO et Fe₂O₃. Ce sont des matériaux dont les moments magnétiques atomiques sont inégaux en module et forment des domaines où ils sont alignés de manière antiparallèle. Ils possèdent une aimantation spontanée même en l'absence de champ magnétique extérieur appliqué. Une aimantation toutefois généralement plus faible que dans le cas d'un matériau ferromagnétique.

Le moment magnétique d'un ferrimagnétique n'est pas nul et sa susceptibilité reste élevée et l'aimantation spontanée en-dessus de la température T_C , mais au-dessus de cette température le matériau devient paramagnétique comme les matériaux ferromagnétiques, comme l'illustrent les figures I.15.b, c et d.

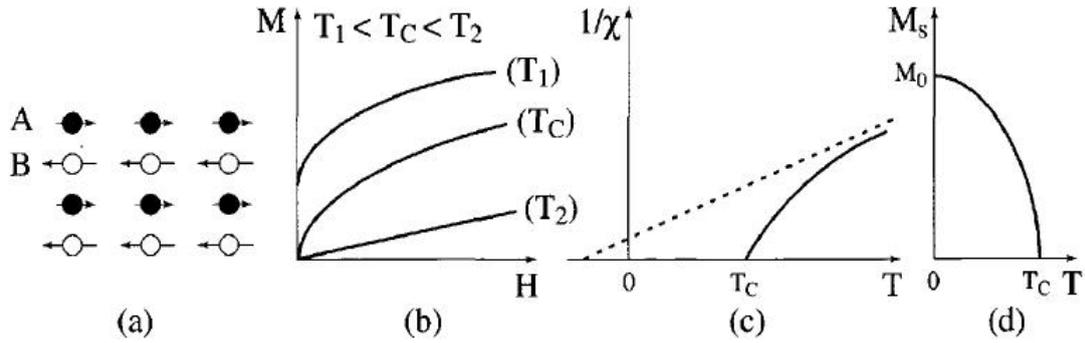


Figure I. 15 : Ferrimagnétisme : (a) Réseau de spins, (b) variation sous champ de l'aimantation, (c) Variation thermique de $1/\chi$, (d) Variation thermique de l'aimantation

I.6.2 Ferromagnétisme semi-métallique

Les propriétés magnétiques étonnantes des composés Heusler ont poussé à étudier leurs propriétés électroniques dans les années quatre-vingt qui ont donné un résultat intéressant et imprévu qui consiste à ce que certains matériaux Heusler ferromagnétique semi-métalliques sont des semi-conducteurs ou isolante selon une orientation du spin (spin up ou spin down) et un métallique pour l'orientation opposée. La classification citée ci-dessus donne les différents types de ferromagnétisme semi-métallique. De Groot et al. ont mis au point un système de classification en distinguant trois types différents de ferromagnétisme semi-métallique [24].

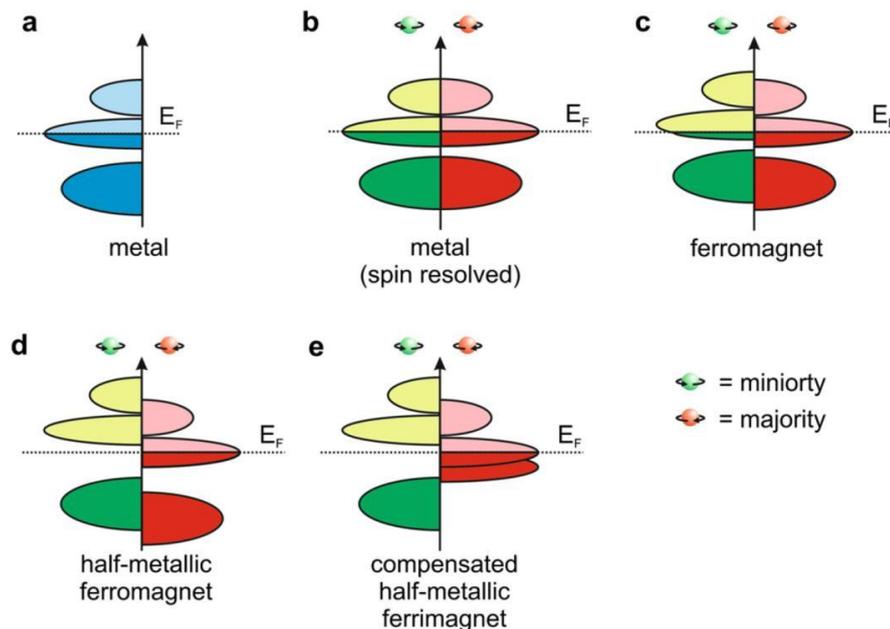


Figure I. 16 : schéma de la densité d'états (DOS).

Cette figure donnée une représentation schématique de la densité d'états (DOS) de :

- (a) Un métal avec une densité d'états au niveau de Fermi.
- (b) Une représentation avec spin polarisé d'un métal : les deux états minoritaires et majoritaires sont identiques dans les deux directions de spin et tout aussi occupés.
- (c) Un matériau ferromagnétique, dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, conduisant à une aimantation mesurable.
- (d) Un semi-métal ferromagnétique qui se comporte comme un métal pour une orientation de spin et comme un isolant ou semi-conducteur pour orientation opposé de spin.

Ces composés montrent une complète polarisation de spin pour les électrons de conduction dans le cas où la température devient très proche de 0°k et les interactions spin-orbite disparaissent. Quand les composés Heusler ne présentent pas de couplage spin-orbite, ce sont les métaux de transition qui constituent. Donc on peut dire que les alliages Heusler sont des candidats idéaux pour présenter le ferromagnétisme semi-métallique.

I.6.2.1 La règle de Slater-Pauling

Slater et Pauling ont découvert indépendamment que le moment magnétique des éléments 3d et leurs alliages peut être estimé à partir du nombre d'électrons de valence (N_v) par atomes [25,26]. Ainsi, il existe une courbe, appelée le Slater courbe de Pauling, qui représente la variation du moment magnétique en fonction du nombre total d'électrons de valence (illustrer dans la figure I.17.b). Selon le moment magnétique, les matériaux sont divisés en deux zones :

- La première zone de la courbe est le domaine des faibles concentrations d'électrons de valence ($N_v \leq 8$) et du magnétisme localisé. On trouve ici les structures cubiques centré (cc).
- La deuxième zone de la courbe est une zone de fortes concentrations d'électrons de valence ($N_v \geq 8$), et du magnétisme itinérant avec des structures cubique face centrée (cfc) et hexagonal compact (hcp).

Les alliages Heusler sont situés dans la partie localisée de cette courbe. Par conséquent, nous nous concentrons sur cette zone de la courbe. Le moment magnétique est donné par la relation :

$$m = N_v - 2 n \downarrow \quad (I.3)$$

$2n_{\downarrow}$ désigne le nombre d'électrons dans les états minoritaires. Le minimum de la densité d'états minoritaire force le nombre d'électrons dans la couche d minoritaire d'être environ trois. En négligeant les électrons de la couche s et p , le moment magnétique dans la zone localisée de la courbe Slater-Pauling peut être calculé selon ce qui suit :

$$M_{\text{tot}} = N_v - 6 \quad (\text{I.4})$$

Pour les composés Half-Heusler de formule chimique XYZ, la règle de Slater-Pauling déterminant le moment magnétique m est donnée par :

$$M_{\text{tot}} = N_v - 18 \quad (\text{I.5})$$

Nous allons étudier le comportement de Slater-Pauling pour les alliages Full-Heusler et dans ces alliages il y a quatre atomes par maille, la relation devient :

$$M_{\text{tot}} = N_v - 24 \quad (\text{I.6})$$

La figure I.17.a présente le moment magnétique total en fonction du nombre d'électrons de valence (comportement Slater- Pauling). Cette courbe comprend deux parties : la partie positive ($+\mu_B/1e$) et la partie négative ($-\mu_B/1e$). Les alliages se trouvant sur la courbe positive montrent plutôt un magnétisme localisé.

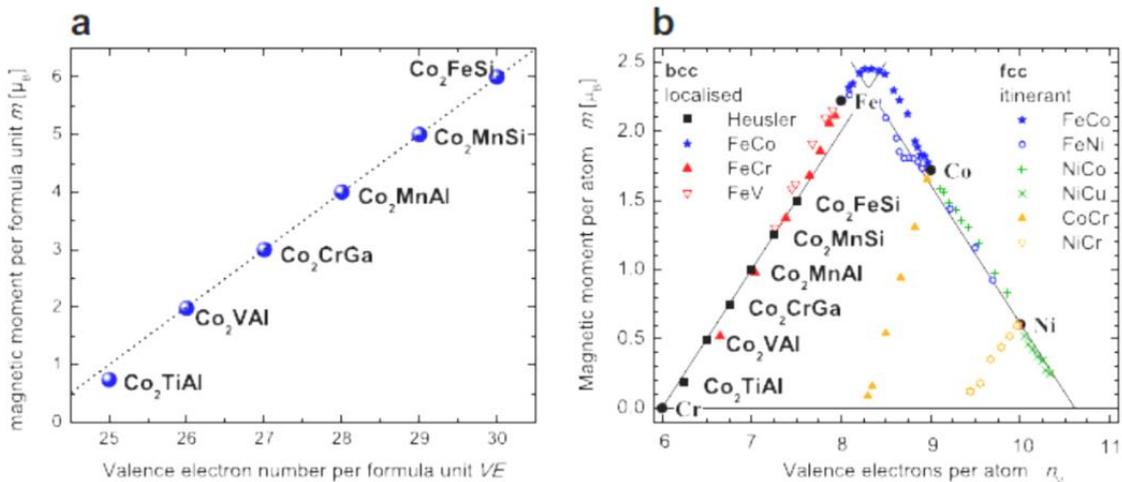


Figure I. 17 : (a) Le moment magnétique par unité de formule des alliages Heusler à base de Co_2 . (b) Les valeurs du moment magnétique pour des métaux des transitions 3d et leurs alliages.

I.7 Les applications des alliages Heusler

La spintronique ou communément appelé électronique de spin est considéré comme le nouveau domaine de la physique, et définie comme un nouveau de type d'électronique. Le développement de ce dernier est dû à la découverte du la magnétorésistance géante (GMR) en 1988 par P. Grünberg [27] et par A. Fert [28]. Car avec la découverte de GMR, la spintronique a suscité un intérêt commercial et de recherche intense notamment dans le domaine du stockage de l'information.

Contrairement à l'électronique classique qui exploite seulement la charge des électrons, la spintronique se base sur l'utilisation de la charge de l'électron et le moment magnétique des électrons et cela pour l'augmentation de la capacité de la mémoire. L'électronique de spin a pour principe d'exploité le fait de passer les électrons dans des matériaux ferromagnétiques et l'influence du spin sur la mobilité des électrons.

Pour l'utilisation de la spintronique il faut que les matériaux combinent des propriétés magnétiques et électriques (transport de charge) mais malheureusement les ferromagnétiques typiques des métaux de transition ne sont pas adaptés en raison de la capacité de polarisation de spin habituellement inférieure à 50% d'où une efficacité d'injection à faible spin. Donc les alliages Heusler semi-métallique est considéré comme l'un des candidats les plus avantageux pour la spintronique car [29]:

- Ils offrent une polarisation de spin beaucoup plus grande, qui pourrait atteindre 100%.
- Une haute température de Curie.
- Moment magnétique élevée.

La spintronique possède des applications importantes, les plus répandues étant la lecture des disques durs par la GMR (Chaque année, plus de 600 millions de têtes de lecture GMR sont fabriquées par l'industrie informatique), la magnétorésistance tunnel (TMR) et l'écriture des mémoires magnétiques (MRAM : Magnetic Random Access Memories) qui est conçue pour remplacer la technologie actuelle à base de transistors dans nos ordinateurs.

I.7.1 Magnétorésistance géante (GMR)

Phénomène consistant en un basculement de la résistance électrique de multicouches composées d'une alternance de couches minces ferromagnétiques qui sont séparé par des couches conductrices non magnétiques comme le francium (*Fr*) et chrome (*Cr*).

Il existe deux configurations des couches ferromagnétiques possibles (comme le montre Figure I.18) :

-La première où les couches ferromagnétiques sont en parallèles conduisant les électrons majoritaires qui traversent facilement la structure sans subir d'évènement de diffusion et en résulte un effondrement de la résistance électrique.

-La deuxième les couches sont antiparallèles conduisant à une résistance très élevée à cause des électrons majoritaires qui traversent difficilement la structure. Il faut noter que la magnétisation antiparallèle peut devenir parallèle si en applique un champ magnétique externe.

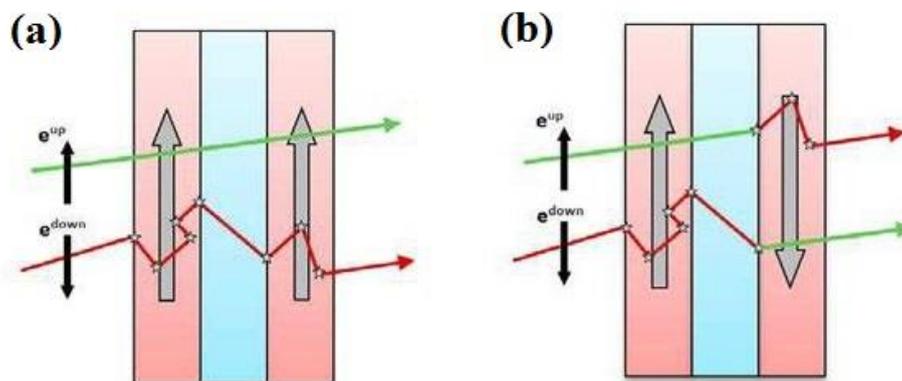


Figure I. 18 : principe de fonctionnement de la GMR : (a) magnétisation parallèle (b) magnétisation antiparallèle.

La magnétorésistance géante est l'outil adéquat pour détecter des champs magnétiques de très faible amplitude. L'application principale a été développée dans les années 90. Elle concerne les têtes de lecture pour disques durs où un petit élément magnétorésistif détecte la variation de champ magnétique généré par les transitions entre bits de données dans un support d'information et transcrit l'information sous la forme de pulses électriques images du changement de résistance. Aujourd'hui, la totalité de la production mondiale des têtes de lecture/ écriture pour disques durs est constituée de têtes magnétorésistives de type vanes de spin.

I.7.2 Magnétorésistance tunnel (TMR)

La magnétorésistance à l'effet tunnel est un phénomène observé dans des jonctions tunnel métal/isolant/métal dans lesquelles les deux électrodes métalliques sont ferromagnétiques. Découvert pour la première fois en 1975 par M. Julliere [30].

Il faut avoir connaissance que la résistance électrique opposée au passage du courant par effet tunnel d'un matériau à l'autre au travers de la couche isolante varie en fonction de l'orientation relative de l'aimantation des deux couches. C'est pour un alignement parallèle que le courant aura plus tendance à traverser l'isolant, l'effet Tunnel étant plus probable. Mais lorsque les aimantations sont antiparallèles, c'est la résistance qui est alors maximale. L'application d'un champ magnétique permet de modifier individuellement l'orientation de l'aimantation d'une couche. Ainsi on peut passer d'un maximum de résistance à un minimum.

Le dispositif le plus utilisé dans les technologies actuelles (mémoires MRAM par exemple), exploitant la TRM, est la jonction tunnel magnétique (MTJ pour Magnetic Tunnel Junction). Tandis que, le mécanisme physique à l'origine de la magnétorésistance tunnel dépend de l'asymétrie de spin, de la structure électronique de l'isolant et du caractère des liaisons électroniques à l'interface métal/isolant.

I.8 Conclusion

Ce chapitre, est principalement divisé en deux parties :

La première partie qui consiste a donné un aperçu sur les alliages Heusler où nous nous sommes concentrés le plus sur leurs propriétés structurales et magnétiques, suite nous avons donné les différents domaines d'application qui peuvent bien s'adapter à des technologies actuelles surtout dans le domaine de spintronique en raison de leur possession de nombreux avantages comme leur température de curie élevée et le fort moment magnétique intrinsèque.

Dans la deuxième partie nous avons donné un petit rappel sur l'origine du magnétisme puis on a mis en évidence les différents types de magnétisme comme le diamagnétisme, le paramagnétisme, le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme et ferrimagnétisme que nous les distinguons selon la susceptibilité, leur comportement avec la température et le moment magnétique intrinsèque en l'absence et en présence d'un champ magnétique extérieur. Pour finir nous présentons c'est quoi que les se semi-métaux et ferromagnétisme semi-métallique.

Références

- [1] F. Heusler, « Über magnetische manganlegierungen », *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, vol. 5, p. 219, 1903.
- [2] O. Heusler, « Kristallstruktur und Ferromagnetismus der Mangan-Aluminium-Kupferlegierungen », *Annalen der Physik*, vol. 411, n° 2, p. 155-201, 1934.
- [3] A. J. Bradley et J. W. Rodgers, « The crystal structure of the Heusler alloys », *Proceedings of the royal society of london. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 144, n° 852, p. 340-359, 1934.
- [4] K. End, T. Ohoyama, et ito K. Ren, « On the magnetic moment of Mn in aluminum Heusler alloy », *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 19, n° 8, p. 1494-1495, 1964.
- [5] R. A. De Groot, F. M. Mueller, P. v van Engen, et K. H. J. Buschow, « New class of materials: half-metallic ferromagnets », *Physical review letters*, vol. 50, n° 25, p. 2024, 1983.
- [6] C. Felser et A. Hirohata, *Heusler Alloys: Properties, Growth, Applications*, vol. 222. 2016. doi: 10.1007/978-3-319-21449-8.
- [7] V. Alijani, J. Winterlik, G. H. Fecher, S. S. Naghavi, et C. Felser, « Quaternary half-metallic Heusler ferromagnets for spintronics applications », *Physical Review B*, vol. 83, n° 18, p. 184428, 2011.
- [8] K. Özdog et I. Galanakis, « First-principles electronic and magnetic properties of the half-metallic antiferromagnet Cr₂MnSb », *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 321, n° 15, p. L34-L36, 2009.
- [9] E. Bayar, N. Kervan, et S. Kervan, « Half-metallic ferrimagnetism in the Ti₂CoAl Heusler compound », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, n° 23, p. 2945-2948, 2011.
- [10] H. Hohl, A. P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wölfing, et E. Bucher, « Efficient dopants for ZrNiSn-based thermoelectric materials », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 11, n° 7, p. 1697, 1999.
- [11] H. U. Schuster, H. W. Hinterkeuser, W. Schaefer, et G. Will, « Investigations on neutron diffraction of the phases LiAlSi and LiAlGe », *Z Naturforsch, B*, vol. 31b, n° 11, p. 1540-1541, 1976.
- [12] C. P. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.-D. Hoffmann, et R. Pöttgen, « Crystal chemistry and spectroscopic properties of ScAuSn, YAuSn, and LuAuSn », *Solid state sciences*, vol. 8, n° 5, p. 560-566, 2006.
- [13] L. Ritchie *et al.*, « Magnetic, structural, and transport properties of the Heusler alloys Co₂MnSi and NiMnSb », *Physical Review B*, vol. 68, n° 10, p. 104430, 2003.
- [14] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, et U. Mizutani, « Semiconductorlike behavior of electrical resistivity in Heusler-type Fe₂VAl compound », *Physical review letters*, vol. 79, n° 10, p. 1909, 1997
- [15] M. Morcrette, D. Larcher, J. M. Tarascon, K. Edström, J. T. Vaughey, et M. M. Thackeray, « Influence of electrode microstructure on the reactivity of Cu₂Sb with

- lithium », *Electrochimica Acta*, vol. 17, n° 52, p. 5339-5345, 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2007.01.083.
- [16] P. J. Webster et K. R. A. Ziebeck, « Alloys and compounds of d-elements with main group elements. Part 2 », *Landolt-Bornstein, New Series, Group III*, vol. 19, p. 75-184, 1988.
- [17] B. Pradines, « Electronic structure and static and dynamic magnetic properties of partly disordered bulk Heusler alloys and all-Heusler hétérostructures », phdthesis, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, 2017. Consulté le: 13 février 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://hal.science/tel-01666719>
- [18] J. Winterlik *et al.*, « Electronic, magnetic, and structural properties of the ferrimagnet Mn₂CoSn », *Physical Review B*, vol. 83, n° 17, p. 174448, 2011.
- [19] O. Guillon *et al.*, « Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: mechanisms, materials, and technology developments », *Advanced Engineering Materials*, vol. 16, n° 7, p. 830-849, 2014.
- [20] M. HEHN, F. MONTAIGNE, et A. SCHUHL, « Magnétorésistance géante et électronique de spin », *Techniques de l'ingénieur. Electronique*, vol. 3, n° E2135, p. 1-15, 2002.
- [21] J. S. Brooks et J. M. Williams, « Magnetic Hyperfine Interactions in the Ferromagnetic Heusler-Type Alloy Co₂TiSn Studied by Means of the Mössbauer Effect in ¹¹⁹Sn », *physica status solidi (a)*, vol. 32, n° 2, p. 413-417, 1975.
- [22] P. J. Webster, « Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 32, n° 6, p. 1221-1231, 1971.
- [23] J. Kübler, A. R. William, et C. B. Sommers, « Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys », *Physical Review B*, vol. 28, n° 4, p. 1745, 1983.
- [24] C. M. Fang, G. A. De Wijs, et R. A. De Groot, « Spin-polarization in half-metals », *Journal of Applied Physics*, vol. 91, n° 10, p. 8340-8344, 2002.
- [25] J. C. Slater, « The ferromagnetism of nickel », *Physical Review*, vol. 49, n° 7, p. 537, 1936.
- [26] L. Pauling, « The nature of the interatomic forces in metals », *Physical Review*, vol. 54, n° 11, p. 899, 1938.
- [27] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, et H. Sowers, « Layered magnetic structures: evidence for antiferromagnetic coupling of Fe layers across Cr interlayers », *Physical review letters*, vol. 57, n° 19, p. 2442, 1986.
- [28] M. N. Baibich *et al.*, « Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices », *Physical review letters*, vol. 61, n° 21, p. 2472, 1988.
- [29] T. Huminiuc, « Novel Antiferromagnets for Spintronic Devices », PhD Thesis, University of York, 2017.
- [30] M. Julliere, « Tunneling between ferromagnetic films », *Physics letters A*, vol. 54, n° 3, p. 225-226, 1975.

METHODE DE CALCUL

II.1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode de calcul en physique et en chimie théoriques qui permet de décrire les propriétés électroniques des molécules et des matériaux, la DFT est une théorie développée sur la base des deux théorèmes de Hohenberg-Kohn et allant au-delà de l'approximation de Hartree Fock (HF) prenant en compte les effets de corrélation dans l'étude des propriétés physique de l'état fondamental des systèmes poly électroniques corrélés. Cette méthode repose sur la notion de densité électronique, c'est-à-dire qu'elle consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bicorps si l'on considère les effets de spin) avec pour paramètre la densité électronique, et cela pour résoudre l'équation de Schrödinger sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience.

Les méthodes *ab initio* qui reposent sur la DFT permettent de modéliser les matériaux de manière fiable et quantitative et de traiter des systèmes de taille importante. Elles autorisent de ce fait la comparaison avec les résultats expérimentaux, et en définie les *Ab initio* (du latin "à partir des premiers principes") comme une approche de modélisation qui consiste à résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique pour décrire les propriétés des systèmes moléculaires et des matériaux. Elle repose sur l'utilisation de la théorie quantique de la matière et ne nécessite pas de paramètres empiriques.

Dans ce chapitre, nous exposerons les bases sur lesquels repose la théorie de la fonctionnelle de la densité qui constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées pour déterminer les propriétés d'un système discutant les différents niveaux d'approximations nécessaires pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

II.2. Equation de Schrödinger

Un cristal est constitué d'un très grand nombre de particules en interaction, le problème théorique fondamental de la physique du solide est de maîtriser l'organisation intime de ces particules qui est à l'origine de leurs propriétés physico-chimiques. Il est clair que la mécanique classique est impuissante pour la résolution de ce type de système et il faut faire appel à la mécanique quantique à travers la résolution de l'équation de Schrödinger [1]:

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II.1})$$

Où : - E : est l'énergie totale de système.

- Ψ : est la fonction d'onde Independent de temps.

- H : est l'Hamiltonien du système.

L'Hamiltonien d'un cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction (répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons)) est donné par la relation suivante :

$$H = T_n + T_e + V_{e-n} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (\text{II.2})$$

Où :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_i} : \text{Énergie cinétique des noyaux.}$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} : \text{Énergie cinétique des électrons de masse } m_e.$$

$$V_{e-n} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électron.}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.}$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux.}$$

L'équation (II.1), équation d'Erwin Schrödinger (1926) avec H s'est révélée être extrêmement difficile à résoudre, même dans les cas les plus simples. Effectivement lorsque le nombre d'atomes augmente, les difficultés du calcul augmentent de façon exponentielle. Ainsi, lorsque l'on considère un certain nombre d'électrons N, ces fonctions d'ondes dépendent de leurs N coordonnées tridimensionnelles. Par suite, la fonction globale dépend de 3N variables. Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations réparties sur trois niveaux : L'approximation de Born-Oppenheimer, L'approximation de Hartree-Fock et les approximations inhérentes à la résolution des équations.

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927 Born et Oppenheimer ont proposé une approximation pour simplifier l'étude des molécules en considérant que le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparée est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette approximation est basée sur l'approximation adiabatique connue sous le nom « approximation adiabatique de BO » [2] car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation adiabatique, peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Psi_n(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}) \quad (\text{II.3})$$

Où :

Ψ_n : La fonction d'onde nucléaire.

Ψ_e : La fonction d'onde électronique.

L'approximation de BO est valable lorsque la différence de masse entre les noyaux et les électrons est importante, c'est-à-dire lorsque les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons (environ 2000 fois). Par conséquent, on peut supposer que les noyaux sont immobiles par rapport aux électrons. Donc, le mouvement de noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nul et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient une constante [3] qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (II.2) devient :

$$H = T_e + V_{e-n} + V_{e-e} \quad (T_n=0, V_{n-n}=\text{cst}) \quad (\text{II.4})$$

Bien que la résolution exacte de l'équation de Schrödinger soit toujours impossible à cause de la complexité des interactions électron-électron. Cependant il est possible d'accéder à l'état fondamental du système grâce à un principe variationnel qui permet de minimiser l'énergie associée. Par conséquent, l'état fondamental du système de N électrons est défini comme l'état qui minimise l'énergie, E_e . Les techniques ab-initio sont alors utilisées pour rechercher le minimum d'énergie possible, afin de déterminer l'état fondamental du système.

II.4. Approximation basée sur la fonction d'onde

II.4.1. L'approximation de Hartree

L'approximation de Hartree [4], aussi appelée méthode de champ moyen de Hartree, est une méthode de calcul en physique atomique et moléculaire qui permet d'approximer la fonction d'onde d'un système quantique multi-électronique en considérant que chaque électron interagit avec un potentiel moyen créé par les autres électrons, c'est-à-dire qu'elle basée sur l'hypothèse d'électrons libres. Cette méthode est utilisée pour résoudre l'équation de Schrödinger pour des systèmes moléculaires complexes. Dans ce cas la fonction d'onde à N électrons est le produit direct des fonctions d'onde mono-électronique.

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.5})$$

Chaque fonction d'onde mono-électronique est alors solution de

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_H + V_{ext}\right)\Psi_i(\vec{r}_i) = E_i\Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.6})$$

V_H : potentiel de Hartree agissant sur chaque électron et traduisant l'effet moyen de l'ensemble des autres électrons.

Vu que cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres, ça revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin, et il y a deux conséquences importantes à cela :

- La première est que la répulsion coulombienne totale du système électronique est surestimée.
- La seconde est que le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte, cette seconde conséquence étant plus grave que la première.

Cette approche sert encore aujourd'hui de base pour résoudre le problème des électrons en interaction, en particulier via l'ansatz de Kohn-Sham. Elle souffre cependant de différents problèmes : l'hamiltonien de départ n'est qu'une approximation de champ moyen et les électrons ne sont pas traités comme des fermions.

II.4.2. L'approximation de Hartree-Fock

Cette approximation est appliquée pour la première fois aux atomes en 1930 [5], pour corriger les défauts de l'approximation de Hartree, Fock a proposé le principe d'exclusion de Pauli. Cette méthode fait aucune approximation sur l'hamiltonien et la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater, qui permet de représenter la fonction d'onde de l'ensemble des électrons d'une molécule comme un produit d'orbitales moléculaires simples, pour tenir compte du principe d'exclusion de Pauli

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \cdots & \Psi_N(\vec{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(\vec{r}_N) & \cdots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{bmatrix} \quad (\text{II.7})$$

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

Il est à noter que les méthodes précédentes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides.

II.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

La DFT (ou théorie de la fonctionnelle de la densité) repose sur le principe fondamental que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité électronique. Cette idée est apparue pour la première fois dans les travaux de Thomas [6] et Fermi [7] en 1927, mais ce n'est qu'avec l'introduction des théorèmes fondamentaux d'Hohenberg et Kohn en 1964 [8] que la DFT a été véritablement établie. Ces théorèmes ont permis de lier de manière unique l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique à sa densité électronique.

II.5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn ont publié deux articles en 1964 et 1965 [8], qui ont marqué le début du développement de la théorie de la fonctionnelle de densité. Cette théorie repose sur les deux théorèmes suivants formulés par ces deux scientifiques :

Premier théorème : L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ donné. Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. Par conséquent, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$ comme nous le montre la formule suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.8})$$

Où :

$\int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$: représente l'interaction noyaux-électrons.

$F[\rho(\vec{r})]$: est la fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$ indépendamment du potentiel extérieur V_{ext} , comporte les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie :

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.9})$$

Où :

$T[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie cinétique du système électronique.

$V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$: est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree $E_{Hartree}[\rho(\vec{r})]$ la répulsion coulombienne électron-électron.

$E_{XC}[\rho(\vec{r})]$: l'énergie d'échange et de corrélation.

$F[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle qui n'est pas connue de façon exacte car les expressions de l'énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ ne sont pas connues exactement.

Deuxième théorème : Ce théorème indique le principe variationnel, où la fonctionnelle de l'énergie globale $E[\rho(\vec{r})]$ est minimale, quand la densité électronique $\rho(\vec{r})$ correspond à celle de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$, ce qui donne :

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.11})$$

Par conséquent l'équation fondamentale de la DFT s'écrit comme :

$$\left[\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right] = V_{ext}(\vec{r}) + \left[\frac{\partial F[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right] \quad (\text{II.12})$$

Avec :

$$\left[\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right]_{\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{II.13})$$

La fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement le théorème de ne donne pas aucune indication sur la forme.

II.5.2. Les équations de Kohn-Sham

La théorie de Kohn-Sham [9] est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction par un système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Le système réel constitué d'électrons en interaction est remplacé par un ensemble de particules fictives et indépendantes évoluant dans un potentiel effectif. Toutes les interactions à N corps étant contenues dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.14})$$

Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie s'écrit sous la forme :

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.15})$$

Où :

$T[\rho(\vec{r})]$ l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant.

$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$: Le potentiel de Hartree des électrons.

$V_{xc}[\rho(r)]$: Le potentiel d'échange-corrélation.

Les fonctions d'onde Ψ sont alors obtenues par la solution d'une équation de type Schrödinger avec un potentiel effectif :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E_i \Psi(\vec{r}) \quad (\text{II.16})$$

Avec

$$V_{eff} = V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.17})$$

II.5.3. Résolutions les équations de Kohn-Sham

La modélisation des propriétés des matériaux de manière ab initio nécessite la résolution des équations de Kohn-Sham, ce qui nécessite l'utilisation de techniques numériques itératives. La méthode la plus fréquemment employée à cette fin est la méthode auto-cohérente, qui implique la résolution itérative des équations jusqu'à ce que la densité électronique converge vers une valeur stable.

Pour atteindre cette convergence, on commence par construire une densité électronique initiale ρ_{in} en superposant les densités atomiques, qui est ensuite utilisée pour calculer le potentiel $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ nécessaire dans les équations de Kohn et Sham. Les équations sont résolues avec cette densité électronique initiale pour donner une nouvelle fonction d'onde, qui est utilisée pour calculer la nouvelle densité électronique ρ_{out} . Si la convergence n'est pas atteinte, les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} sont mélangées en utilisant une combinaison linéaire suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.18})$$

Où :

i : représente la $i^{\text{ème}}$ itération.

α : un paramètre de mélange (mixage)

Une fois la convergence atteinte, la densité électronique est utilisée pour calculer les propriétés du système étudié, telles que l'énergie totale et les forces. Le diagramme suivant illustre la procédure

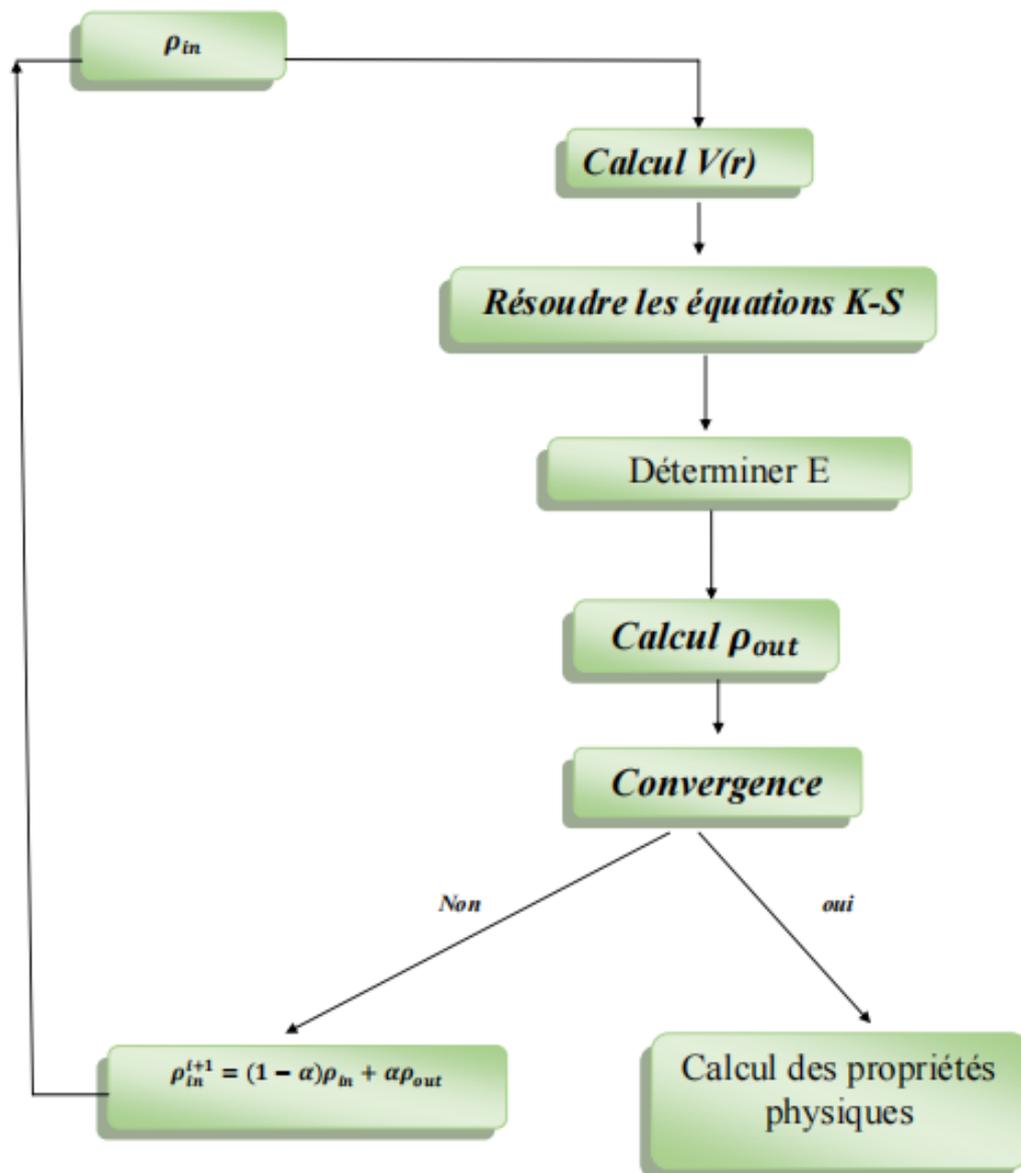


Figure II. 1 : Processus itératif "self-consistent" permettant de résoudre les équations de Kohn-Sham

II.6. Fonctionnelle d'échange-corrélation

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes. Elle est généralement divisée en deux parties :

- L'effet d'échange, encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de

Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde Ψ .

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

II.6.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité local (Local Density Approximation LDA) considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point r . Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(\vec{r})$ il sera associé à un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité $\rho(\vec{r})$. L'énergie d'échange et corrélation $E[\rho(\vec{r})]$ d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons, de densité ρ s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.19})$$

Enfin, le terme $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ peut être approximé par une somme de deux contributions (cas linéaire). L'une correspondant au terme d'échange, l'autre au terme de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.20})$$

Où le terme d'échange terme dit « d'échange de Dirac » est donné par :

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.21})$$

Les calculs Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [10] ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises du $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$. Ces valeurs ont été ensuite interpolées par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [11] et par Perdew et Zunger [12] pour aboutir à une forme analytique de $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$.

Le potentiel d'échange-corrélation peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})])}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.22})$$

La LDA était la fonctionnelle locale la plus utilisée jusqu'à 1992 avec l'apparition de la fonctionnelle de Perdew-Wang, mais elle est incapable de résoudre les systèmes fortement corrélés, en particulier les composantes des métaux de transitions de type isolant, ou isolant à

transfert de charge. C'est pourquoi d'autres termes devraient être réintroduits dans l'expression d'échange et de corrélation, c'est l'outil des méthodes dites GGA.

II.6.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé [13,14] apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité $\rho(\vec{r})$ alors que dans l'approximation GGA, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale $\rho(\vec{r})$ et de son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$ pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons. Elle s'écrit comme suit :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.23})$$

$f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$: étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient

L'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules de compressibilité. Toutefois, les largeurs de bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs restent beaucoup trop faibles. Les systèmes à fortes corrélations (bandes d ou f étroites) sont mal décrits

II.6.3. Les approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin

La polarisation de spin peut avoir un impact significatif sur les propriétés électroniques des matériaux magnétiques, notamment leur magnétisme et leur conductivité. Les approximations LSDA et GGA avec polarisation du spin prennent en compte ces effets en utilisant la polarisation de spin pour décrire plus précisément les propriétés des matériaux magnétiques.

Dans l'étude des matériaux magnétiques, l'énergie d'échange et de corrélation ne peut pas être décrite de manière complète sans prendre en compte le rôle crucial du spin de l'électron dans ces systèmes. Pour cela, les deux densités électroniques $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$ pour les électrons de spin majoritaire (spin-up) et $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$ pour les électrons de spin minoritaire (spin-down) sont introduites dans la matrice de densité, où le potentiel $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ dépend explicitement des orientations de spin (up et down). La formule pour l'énergie d'échange et de corrélation prend en compte ces densités électroniques et est décrite par les expressions suivantes :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.24})$$

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), \nabla\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \nabla\rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.25})$$

II.6.4. Les approximations DFT+U

La DFT standard a échoué à décrire en précision les systèmes contenant les métaux de transitions, les lanthanides et les actinides. Par exemple, les études expérimentales prouvent que les oxydes des métaux de transitions (les isolants de Mott-Hubbard) sont des isolants, alors que la DFT donne un résultat contraire [15]. Pour bien traiter ces systèmes, et généralement les systèmes contenant les orbitales d et f (couramment dites : systèmes fortement corrélés), on doit aller au-delà de la DFT. Plusieurs approches sont développées pour ces systèmes, tels que l'approche DFT+U.

Cette méthode incorpore une correction U terme d'Hubbard [16], qui prend en compte les interactions de Coulomb entre les électrons des orbitales d du même atome. Cette correction permet de mieux traiter les systèmes avec des orbitales partiellement remplies.

La fonctionnelle de l'énergie dans l'approximation DFT+U se présente de la manière suivante :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + E_{Hub} - E_{DC} \quad (\text{II.26})$$

Le premier terme (E^{DFT}) représente la contribution de la DFT standard à l'énergie totale. Le deuxième terme (E_{Hub}) le terme correctif qui prend en compte les fortes corrélations des électrons localisés. Ce terme est appelé terme de Hubbard car il prend une forme équivalente à celle du terme U du modèle de Hubbard. Cependant, quelque soit l'approximation DFT+U utilisée, le terme d'interaction de Hubbard peut s'écrire de la forme suivante :

$$E_{Hub} = \frac{1}{2} (U - J\delta_{i,j}) \sum_{i,j} n_i n_j \quad (\text{II.27})$$

Où :

n_i : Représente l'opérateur qui donne le nombre d'électrons occupant une orbitale de spin i ou j à un site particulier.

U : Représente le paramètre d'Hubbard moyenné sphériquement, qui décrit le coût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur un site particulier, U dépend de l'extension spatiale des fonctions d'onde et de l'écrantage.

$$U = E(f^{n+1}) + E(f^{n-1}) - 2E(f^n)$$

J : représente l'énergie d'échange écrantée. Si les spins des deux électrons sont différents ($i \neq j$), l'interaction d'échange disparaît.

Enfin, le dernier terme (E_{DC}) de l'équation (II.12) représente le terme de double comptage, et s'exprime de la façon suivante [17] :

$$E_{DC} = \frac{U}{2}N(N-1) - \frac{1}{2}J\delta_{i,j}\sum_i(n_i^2 - n_i) \quad (\text{II.28})$$

Où N représente le nombre total d'électrons

Alors l'équation (II.26) dans le cas où les deux spins sont différents devient :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + \frac{1}{2}U\sum_{i \neq j}n_in_j - \frac{U}{2}N(N-1) \quad (\text{II.29})$$

II.7. La méthode de pseudo-potentiels et ondes planes

II.7.1. Introduction

Les calculs pour déterminer l'état fondamental électronique d'un système selon la formulation de Kohn et Sham peuvent devenir de plus en plus coûteux en temps à mesure que la taille des atomes augmente. Cela est dû à l'augmentation du nombre d'électrons et au caractère localisé de certaines orbitales, telles que les orbitales d . Ainsi, certains éléments du tableau périodique peuvent être modélisés de manière efficace, tandis que d'autres, tels que les éléments lourds ou les métaux de transition, nécessitent des ressources de calcul extrêmement puissantes. Cependant, dans la plupart des cas, seuls les électrons de valence interviennent dans les liaisons chimiques. Les électrons de cœur sont peu affectés par les changements d'environnement et restent inchangés par rapport à la situation de l'atome isolé. C'est pourquoi l'approximation des pseudo-potentiels est utilisée. Elle se base sur le fait que les propriétés physiques sont principalement déterminées par les électrons de valence. Cette approximation permet de réduire la taille de l'espace de calcul en remplaçant les électrons de cœur par des pseudo-potentiels.

Plusieurs codes ont été développés dans ce cadre, tels que CASTEP, SIESTA, VASP, et le code Quantum ESPRESSO utilisé dans ce travail. Ces codes exploitent l'approximation des pseudo-potentiels pour réaliser des calculs efficaces et précis.

II.7.2. Théorème de Bloch et ondes planes

Le théorème de Bloch [18] stipule que dans un cristal parfait, à 0°K, les atomes sont arrangés de manière parfaitement périodique. Cette périodicité est aussi caractéristique du potentiel cristallin, de sorte qu'en un point quelconque r , on peut écrire :

$$V_{eff}(\vec{R} + \vec{r}) = V_{eff}(\vec{r}) \quad (\text{II.30})$$

Où \vec{R} est un vecteur de translation du réseau direct correspondant à une combinaison linéaire entière des trois vecteurs unitaires déterminant la périodicité du réseau dans les trois directions de l'espace.

La fonction d'onde (Ψ_i), en fonction des vecteurs de l'espace réciproque, peut alors s'exprimer :

$$\Psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (\text{II.31})$$

Avec, \vec{k} est le vecteur appartenant à l'espace réciproque, et caractérisant la fonction d'onde. Du fait de la symétrie de translation, seuls les vecteurs appartenant à la première Zone de Brillouin sont pris en compte, et $u_i(\vec{r})$ =fonction périodique, pouvant être développée en série de Fourier, c'est-à-dire sur une base d'ondes planes dont les vecteurs d'ondes G sont ceux du réseau réciproque :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i,G} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (\text{II.32})$$

En combinant les équations (II.31) et (II.32) on obtient la fonction d'onde mono-particule écrite comme une somme d'ondes planes :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i,G} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (\text{II.33})$$

Pour décrire une fonction d'onde mono-particule, il faudrait logiquement un nombre infini d'ondes planes. Néanmoins, en pratique, ce nombre est limité par une énergie de coupure notée E_{cut} . Cette énergie de coupure permet de limiter la base aux ondes planes dont le vecteur $K+G$ vérifie :

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2 \leq E_{cut} \quad (\text{II.34})$$

Où m est la masse de l'électron. Plus E_{cut} est grande, plus la base est étendue mais plus le temps de calcul est important.

II.7.3. L'approximation du cœur gelé

Dans l'atome, on peut faire la distinction entre deux types d'électrons : les électrons de cœur (ceux des couches les plus proches du noyau, et sont peu affectés par les potentiels créés par les noyaux environnants) et les électrons de valence. Les orbitales de cœur sont les plus basses en énergie, elles sont localisées près du noyau, sont très peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. En outre, elles sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour des noyaux. En revanche, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent donc loin du noyau. Ce sont elles qui déterminent au premier ordre les propriétés physico-chimiques.

L'idée introduite par Fermi est de simplifier les calculs de la structure électronique en éliminant les états de cœur qui présentent de fortes oscillations, réduisant ainsi le temps de calcul. C'est ce qu'on appelle l'approximation des cœurs gelés (Frozen Core Approximation (FCA)).

L'effet des électrons de cœur sera remplacé par un pseudo-potentiel effectif. Le système que l'on traite à présent n'est plus le système {noyau nu + électrons} mais {(noyau nu + électrons de cœur) + électrons de valence}. Cette approximation consiste à regrouper les électrons de cœur avec leur noyau pour former un ion de cœur, dont les états électroniques resteront inchangés, quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé.

II.7.4. Les pseudo-potentiels

La méthode des pseudo-potentiels repose sur l'approximation du cœur gelé où l'idée principale est de geler les électrons de cœur et de ne traiter explicitement que les électrons de valence. Cette méthode donc remplace le potentiel effectif réel dans les équations de Kohn et Sham par un pseudo-potentiel plus faible, qui représente le potentiel ressenti par les électrons de valence, et qui traduit l'écrantage du noyau par les électrons du cœur. Par ailleurs, la méthode à base de pseudo-potentiel respecte les approximations suivantes :

En pratique, les fonctions d'onde réelles représentant les électrons de valence qui sont appelées fonctions d'onde de valence tous électrons, sont remplacés par des pseudo-fonctions d'onde Ψ_{pseudo} . Ces pseudo-fonctions d'onde sont plus lisses ou douces que celles des

fonctions d'onde réelles, et elles peuvent de ce fait être représentées d'un nombre d'ondes planes très inférieur à celui nécessité dans le traitement des fonctions d'onde réelles. On définit le rayon de coupure r_c , le rayon de la sphère qui délimite la région du cœur. À l'extérieur de cette sphère ($r > r_c$) l'égalité $\Psi_{pseudo}(\vec{r}) = \Psi_i(\vec{r})$ est imposée. À l'intérieur ($r < r_c$), la forme de Ψ_{pseudo} est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dus à l'orthogonalisation des fonctions d'onde avec les états du cœur.

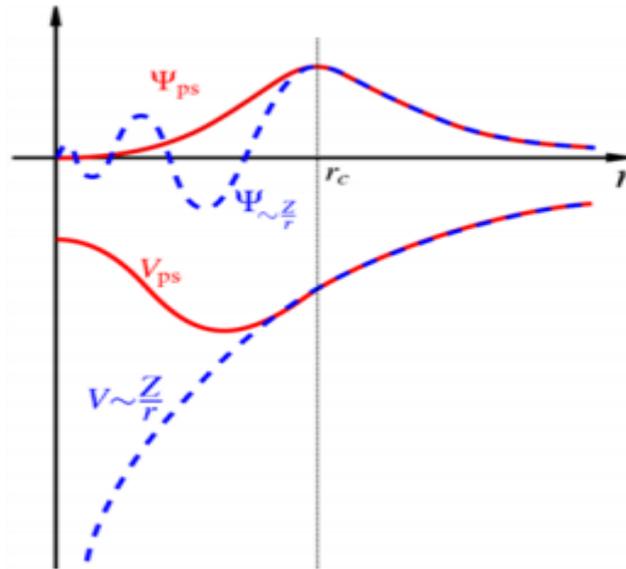


Figure II. 2 : Illustration schématique du potentiel réel en (Z/r) et du pseudo-potential V_{ps} , ainsi que de leurs fonctions d'onde associées, Ψ_v et Ψ_{ps} respectivement. Les grandeurs réelles sont représentées en traits pleins, les pseudo-grandeurs en pointillés. Le rayon de coupure est matérialisé par la ligne verticale en pointillés.

L'effet d'orthogonalisation aux états du cœur dans la méthode des pseudo-potentiels vise à séparer la contribution rapidement variable de la région du cœur du potentiel réel. En utilisant cette approche, le pseudo-potential est conçu de manière à être lentement variable, tandis que les fonctions d'onde de valence et les pseudo-fonctions d'onde sont contraintes d'avoir les mêmes énergies propres.

L'interaction entre les électrons de valence et les ions dans le pseudo-potential inclut l'interaction coulombienne des électrons de valence avec les noyaux atomiques, en tenant compte de l'écrantage dû aux électrons du cœur.

À l'extérieur de la région du cœur, le pseudo-potential et le potentiel réel doivent être identiques pour assurer la continuité et la cohérence de la description. Plus le rayon choisi pour définir la région du cœur est grand, plus les pseudo-fonctions d'onde et le pseudo-potential seront lisses. La figure (II.2) mentionnée illustre le processus de pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel.

Trois grandes familles de pseudo-potentials ont ainsi été créées : les pseudo-potentials standards dits à norme conservée, les pseudo-potentials de Vanderbilt appelés ultra-doux (ultra-soft) [19] et les pseudo-potentials projetés PAW (Projector Augmented Waves) [20] qui ne conservent pas la norme.

II.7.4.1. Pseudo-potentials à normes conservées

Pour qu'un pseudo-potential soit utilisable, il faut que sa densité puisse reproduire, de façon aussi précise que possible, la densité de valence. D'autre part, un pseudo-potential est valable s'il est doux et transférable. Le terme doux veut dire que le développement des pseudo-fonctions de valence doit s'effectuer avec un petit nombre d'ondes planes. Pour la transférabilité, elle signifie qu'un pseudo-potential généré pour une configuration atomique particulière, devrait permettre de reproduire d'autres configurations de manière précise. C'est un point très important, notamment dans le cas des solides où les potentials qui règnent sont différents. Les conflits qui apparaissent dans ces caractéristiques des pseudo-potentials peuvent être résolus en utilisant la notion de conservation de norme [21]. Dans cette démarche, les pseudo-potentials sont construits de sorte à ce qu'ils soient égaux aux fonctions d'ondes réelles en dehors d'un certain rayon de coupure. Cependant, si $r < r_c$ les fonctions diffèrent des fonctions réelles, mais leurs normes sont imposées à être identiques. Comme suite :

$$\int_0^{r_c} \psi_{ps}^*(\vec{r}) \Psi_{ps}(\vec{r}) r^2 d\vec{r} = \int_0^{r_c} \psi_v^*(\vec{r}) \Psi_v(\vec{r}) r^2 d\vec{r} \quad (\text{II.35})$$

Les limites de la conservation de la norme se manifestent lors de l'étude des systèmes dotés d'orbitales de valence localisées, qui nécessitent plusieurs ondes planes pour être décrites à proximité du noyau. Afin de contourner cette contrainte, d'autres catégories de pseudo-potentials ont été suggérées, connues sous le nom de pseudo-potentials à norme non conservée ou relaxée.

II.7.4.2. Pseudo-potentiels ultra-doux (USPP)

En 1990, David Vanderbilt [19] a introduit une nouvelle approche dans laquelle les pseudo-fonctions d'ondes sont contraintes à être égales aux fonctions d'ondes tous-électrons au-delà d'une certaine distance r_c . Cela permet d'avoir des pseudo-fonctions d'ondes les plus lisses possibles à l'intérieur, mais au détriment de la conservation de la norme. Par conséquent, de grandes valeurs de r_c peuvent être utilisées, ce qui permet de réduire considérablement l'énergie de coupure de l'onde plane nécessaire au calcul. Cependant, les défauts suivants doivent être pris en compte :

1. Les pseudo-fonctions d'ondes ne sont pas normalisées, car elles sont identiques aux fonctions d'ondes tous-électrons dans l'espace interstitiel (et donc ont la même norme), mais elles diffèrent dans le cœur. Cela introduit un recouvrement non-diagonal dans l'équation séculaire.
2. La densité de pseudo-charge n'est pas calculée en résolvant la $\sum \psi^* \psi$, comme dans la méthode de conservation de la norme. Un terme supplémentaire doit être ajouté dans la région du cœur.
3. L'abandon de la conservation de la norme entraîne une diminution de la transférabilité des pseudo-potentiels.

II.7.4.3. Ondes augmentées par des projecteurs (PAW)

Peter Blöchl développa en 1994 l'algorithme PAW [20] en combinant les principes des méthodes à base de pseudo-potentiels d'une part et à base d'onde plane augmentée linéarisée (LAPW) d'autre part. Dans le contexte de PAW, la fonction d'onde est décrite en superposant différents termes : (i) une onde plane, (ii) une pseudo-fonction d'onde, et (iii) des orbitales étendues, atomiques et pseudo-atomiques.

Le terme (i) permet de décrire les régions liantes et les caractéristiques de la fonction d'onde. Cependant, l'utilisation de ce terme seul nécessite une grande base pour décrire correctement toutes les oscillations de la fonction d'onde près du noyau. Le terme (iii) reproduit fidèlement cet aspect en tenant compte des degrés de liberté variationnels et des caractéristiques. La méthode PAW regroupe donc tous ces aspects dans une base bien définie.

Pour éviter un double effort de calcul (ondes planes et orbitales atomiques), la méthode PAW ne détermine pas les coefficients des orbitales atomiques dans le cadre variationnel. De

plus, ces orbitales sont traitées comme des fonctions dépendant des coefficients de l'onde plane. L'énergie totale ainsi que les autres quantités calculées sont composées de trois contributions, respectivement dues à l'onde plane et à une paire d'orbitales atomiques étendues. Les contributions des orbitales atomiques sont attribuées à chaque atome. Cela signifie qu'il n'y a pas de chevauchement entre les orbitales atomiques des différents sites, ce qui réduit l'effort de calcul.

En principe, la méthode PAW permet de traiter les états semi-cœur comme des états de valence, ce qui conduit à de meilleurs résultats que les USPP dans l'étude des systèmes magnétiques. Cependant, les potentiels PAW sont généralement moins doux que les USPP.

II.8. Code du calcul : Quantum ESPRESSO

Quantum ESPRESSO (QE) est une suite de codes de calcul open source utilisée en chimie quantique pour effectuer des calculs *ab initio* sur la structure électronique et d'autres propriétés des matériaux de dimensions. Cette suite de logiciels est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), utilisant les ondes planes comme base de projection et les pseudo-potentiels pour représenter les cœurs atomiques.

QE offre plusieurs fonctions d'échange-corrélation, y compris les corrections de Hubbard U.

II.8.1. Simulations de base

Ce code présente un très grand intérêt dans la caractérisation et la compréhension des matériaux, il est utilisé dans divers applications scientifique tels que :

- Le calcul des orbitales de Kohn-Sham pour des systèmes périodiques ou isolés, et de leurs énergies fondamentales.
- Optimisation structurale complète des systèmes microscopiques et macroscopiques.
- L'état fondamental des systèmes magnétiques, incluant le magnétisme non colinéaire et le couplage spin-orbite.
- Dynamique moléculaire *ab initio*.
- Théorie de la fonctionnelle de la densité en perturbation (DFPT), afin de calculer les secondes et troisièmes dérivées de l'énergie pour une longueur d'onde arbitraire, ce qui nous permet d'obtenir les courbes de dispersion des phonons, les interactions électrons-phonons et phonons-phonons...etc.

II.8.2. PW.scf

Les calculs de nature self-consistent sont réalisés grâce à l'algorithme PWscf ; celui-ci implémente une approche itérative afin d'atteindre la convergence, utilisant à chaque étape une technique de diagonalisation, dans le cadre de la méthode du pseudo-potentiel et les ondes planes [22]. L'algorithme implémente les pseudo-potentiels à norme conservée et ultra-doux mais aussi la méthode PAW (Projector Augmented Waves). Pour le potentiel d'échange-corrélation, PWscf peut utiliser la GGA et la LDA, incluant la polarisation de spin et le traitement du magnétisme non-colinéaire, comme par exemple le magnétisme induit par des effets relativistes (interaction spin-orbite). La convergence s'obtient via la méthode de Broyden [23] et Les symétries cristallines sont automatiquement détectées et exploitées pour simplifier et réduire les coûts de calcul.

II.9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous allons explorer les principaux fondements de la DFT et les différentes approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation. La DFT est une méthode théorique utilisant les équations de la mécanique quantique pour développer un modèle auto-cohérent de résolution de l'équation de Schrödinger à l'état fondamental. Enfin, nous allons présenter le code QE, un outil de calcul qui permet de déterminer certaines propriétés physiques d'un système atomique fini.

Dans le chapitre suivant, nous appliquerons l'ensemble des concepts implémentés dans le code QE, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), pour calculer des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques de Full-Heusler Co_2CrAl . Cette étude permettra d'approfondir notre compréhension des propriétés de composé de Full Heusler Co_2CrAl et leur potentiel pour des applications futur.

Références

- [1] E. Schrödinger, « Der energieimpulssatz der materiewellen », *Annalen der Physik*, vol. 387, n° 2, p. 265-272, 1927.
- [2] M. Born, « R. Oppenheimer », *Ann. Physik*, vol. 84, p. 457, 1927.
- [3] W. Kohn, « Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals », *Reviews of Modern Physics*, vol. 71, n° 5, p. 1253, 1999.
- [4] D. R. Hartree, « The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods », in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge university press, 1928, p. 89-110.
- [5] V. Fock, « Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems », *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, p. 126-148, 1930.
- [6] L. H. Thomas, « The calculation of atomic fields », in *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, Cambridge University Press, 1927, p. 542-548.
- [7] E. Fermi, *Z. Physik* 48 (1928) 73.
- [8] P. Hohenberg et W. Kohn, « Inhomogeneous electron gas », *Physical review*, vol. 136, n° 3B, p. B864, 1964.
- [9] W. Kohn et L. J. Sham, « Self-consistent equations including exchange and correlation effects », *Physical review*, vol. 140, n° 4A, p. A1133, 1965.
- [10] D. M. Ceperley et B. J. Alder, « Ground state of the electron gas by a stochastic method », *Physical review letters*, vol. 45, n° 7, p. 566, 1980.
- [11] S. H. Vosko, L. Wilk, et M. Nusair, « Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis », *Canadian Journal of physics*, vol. 58, n° 8, p. 1200-1211, 1980.
- [12] J. P. Perdew et A. Zunger, « Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems », *Physical Review B*, vol. 23, n° 10, p. 5048, 1981.
- [13] J. P. Perdew, « Accurate density functional for the energy: Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole », *Physical Review Letters*, vol. 55, n° 16, p. 1665, 1985.
- [14] J. P. Perdew, « Generalized gradient approximations for exchange and correlation: A look backward and forward », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 172, n° 1-2, p. 1-6, 1991.
- [15] J. H. de Boer et E. J. Verwey, « Semi-conductors with partially and with completely filled 3d-lattice bands », *Proceedings of the Physical Society*, vol. 49, n° 4S, p. 59, 1937.
- [16] J. Hubbard, « Electron correlations in narrow energy bands-IV. The atomic representation », *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 285, n° 1403, p. 542-560, 1965.
- [17] M. T. Czyżyk et G. A. Sawatzky, « Local-density functional and on-site correlations: The electronic structure of La_2CuO_4 and LaCuO_3 », *Physical Review B*, vol. 49, n° 20, p. 14211, 1994.

-
- [18] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin, « Solid state physics (saunders college, philadelphia) », *Google Scholar*, vol. 404, 1976.
- [19] D. Vanderbilt, « Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism », *Physical review B*, vol. 41, n° 11, p. 7892, 1990.
- [20] P. E. Blöchl, « Projector augmented-wave method », *Physical review B*, vol. 50, n° 24, p. 17953, 1994.
- [21] D. R. Hamann, M. Schlüter, et C. Chiang, « Norm-conserving pseudopotentials », *Physical Review Letters*, vol. 43, n° 20, p. 1494, 1979.
- [22] A. Dal Corso, « A pseudopotential plane waves program (pwscf) and some case studies », *Quantum-mechanical Ab-initio calculation of the properties of crystalline materials*, p. 155-178, 1996.
- [23] D. D. Johnson, « Modified Broyden's method for accelerating convergence in self-consistent calculations », *Physical Review B*, vol. 38, n° 18, p. 12807, 1988.

**RESULTATS ET
DISCUSSIONS**

III.1 Introduction

Aujourd'hui, la recherche scientifique est basée essentiellement sur deux approches complémentaires : la théorie et l'expérimentation. Il restait néanmoins un inconvénient de taille : La résolution analytique des modèles physiques réalistes donc très complexes pour décrire finement les comportements expérimentaux. Cependant l'évolution récente (ces dernières années) des ordinateurs et des algorithmes et plus précisément de l'expérimentation numérique a permis en partie de pallier cette difficulté, malgré le temps de calculs peuvent demeurer longs dans certains cas.

Au cours de ce chapitre, nous présentons les résultats détaillés de nos calculs sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques de l'alliage Full-Heusler Co_2CrAl . Ces calculs ont été réalisés en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et ont été effectués avec le logiciel QE. Nous avons employé la méthode ab-initio Projector Augmented-Wave (PAW) pour obtenir des descriptions précises des interactions électroniques. De plus, afin de prendre en compte les effets d'échange et de corrélation électroniques, nous avons utilisé l'approximation GGA de Perdew-Burke-Ernzerhof [1]. Cette approche nous a permis d'obtenir des résultats fiables et cohérents pour les différentes propriétés étudiées. Ces informations contribuent à une meilleure compréhension du comportement du composé Co_2CrAl .

III.2 Détails de calcul

Les calculs actuels ont été réalisés en utilisant une approche de la DFT basée sur les ondes planes, telle qu'implémentée dans le code QE [2]. Ce code utilise des ondes planes (PW) et des pseudo-potentiels. Pour nos calculs, nous avons employé les pseudo-potentiels PAW (projector augmented-waves) et la fonction de corrélation d'échange GGA de Perdew-Burke-Ernzerhof [1], également connue sous le nom de GGA-PBE.

Dans ce travail, nous nous intéresserons à de composé contenant des éléments Co , Cr et Al qui sont constitués par les états :

[Co] : [Ar] $3d^7 4s^2$

[Cr] : [Ar] $3d^4 4s^2$

[Al] : [Ne] $3s^2 3p^1$

Avant de réaliser tout calcul pour une propriété donnée, il est fortement recommandé de procéder à des tests de convergence sur certains paramètres tels que l'énergie de coupure (E_{cut}), ainsi que le nombre de points k dans la zone réduite de Brillouin. Ces tests de convergence revêtent une importance capitale, car ils permettent d'économiser du temps de calcul tout en garantissant la convergence des résultats.

III.2.1 Energie de coupure (E_{cut})

L'énergie de coupure (energy cut-off) est utilisée pour déterminer jusqu'à quelle énergie cinétique maximale les ondes planes doivent être incluses dans le calcul. Les ondes planes avec une énergie cinétique supérieure à l'énergie de coupure sont négligées.

Le choix d'une valeur optimale pour l'énergie de coupure E_{cut} est crucial. Si l'énergie de coupure est trop basse, cela signifie que certaines contributions électroniques importantes sont négligées, ce qui peut conduire à une convergence insuffisante des résultats. En revanche, si l'énergie de coupure est trop élevée, cela implique l'inclusion d'un grand nombre d'ondes planes et peut entraîner des calculs coûteux en termes de temps et de ressources de calcul. Ainsi, trouver une valeur optimale d'énergie E_{cut} assure un minimum de temps de calcul.

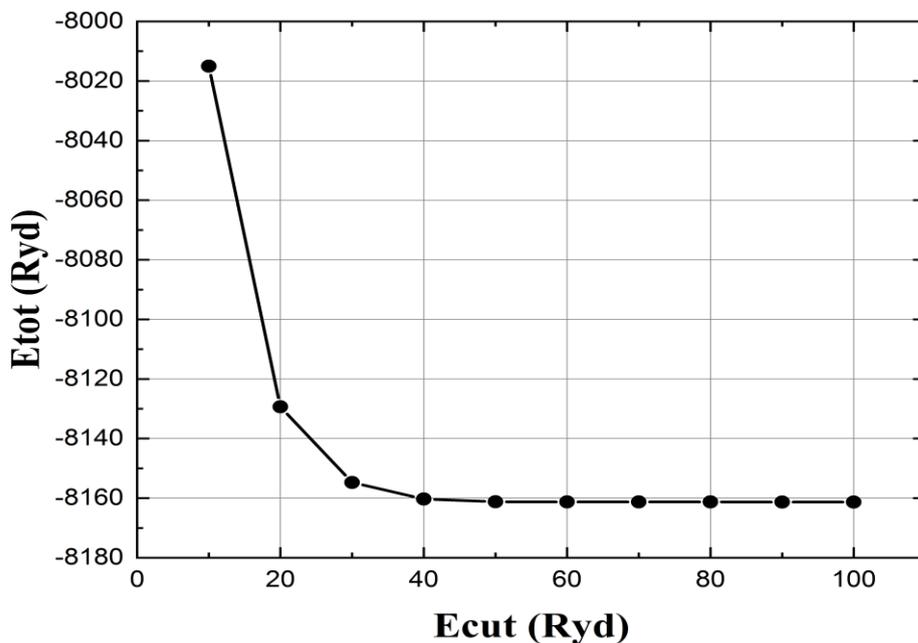


Figure III. 1 : test de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure.

La figure III.1, il apparaît que l'on obtient une bonne valeur de l'énergie de coupure (E_{cut}) correspondant à 50 Ry. Au-delà de cette valeur, l'énergie totale devient presque constante, indiquant ainsi un seuil de convergence.

III.2.2 L'échantillonnage de la première zone de Brillouin

Le choix de la meilleure valeur de l'énergie de coupure n'est pas le seul critère pour faire des calculs sur une telle propriété de notre matériau étudié. Un autre paramètre important sur lequel on doit faire aussi un test de convergence est le nombre de points k (échantillonnage de la zone de Brillouin). Ce paramètre utilisé en physique des matériaux pour représenter le comportement électronique d'un matériau cristallin. Il consiste à discrétiser la zone de Brillouin, qui représente l'espace réciproque du réseau cristallin. Le nombre de k-points utilisés dans l'échantillonnage détermine la résolution avec laquelle les propriétés électroniques sont calculées. Un nombre élevé de k-points permet d'obtenir une meilleure précision, mais augmente le temps de calcul. En revanche, un nombre réduit de k-points peut simplifier le calcul.

Donc, il est important de tracer l'évolution de l'énergie totale du système Co_2CrAl en fonction du nombre de points k.

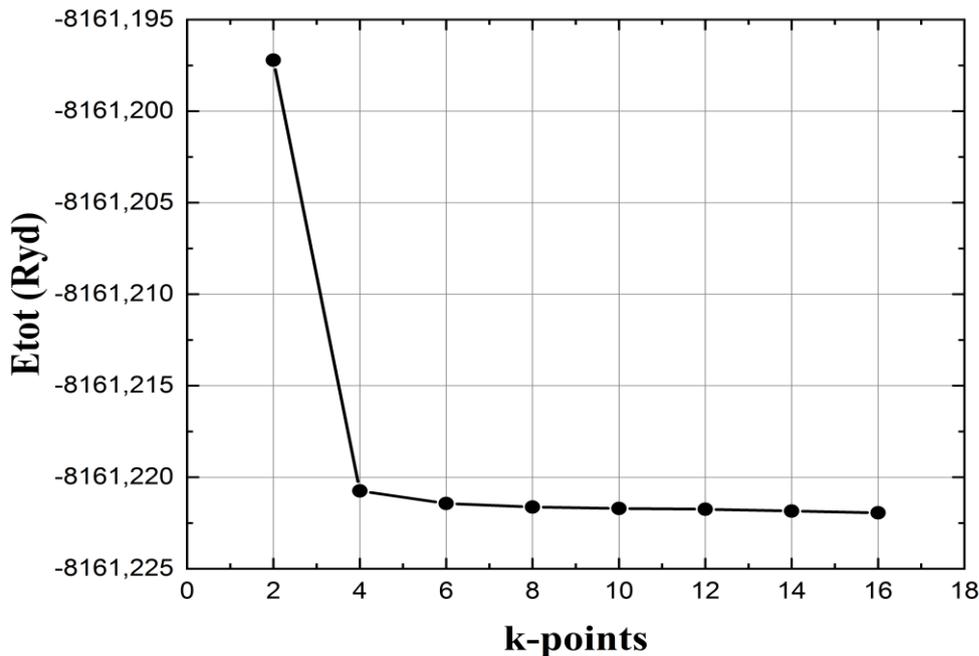


Figure III. 2 : test de convergence de l'énergie totale en fonction de nombre de K.

À partir de la figure III.2, il est clairement observé que le système atteint rapidement une valeur quasi constante. Cependant, pour obtenir de meilleurs résultats, nous avons pris la décision de fixer la densité des points K à 8x8x8 dans la ZB.

III.2.3 Préparation des fichiers d'entrée (input fille)

Le fichier est écrit en langage Fortran et nécessite un éditeur de texte approprié. Il contient tous les paramètres physiques des matériaux à étudier, tels que le paramètre de maille (celldm), l'énergie de coupure (ecutrho), les pseudo-potentiels utilisés dans le calcul, ainsi que leur type GGA. Il inclut également les méthodes de calcul de la densité électronique, les positions et masses atomiques de chaque élément, ainsi que les vecteurs d'ondes K de la première Zone de Brillouin. Le fichier d'entrée (input) est essentiel pour lancer le calcul. On donne les fichiers utilisés pour les calculs en annexe.

III.3 Propriété structurale

L'étape la plus cruciale d'un calcul ab-initio consiste à déterminer les propriétés structurales du matériau étudié. Ces informations structurales nous permettent ensuite d'accéder à d'autres propriétés physiques telles que les propriétés électroniques, magnétiques et élastiques.

Dans notre étude visant à déterminer les propriétés structurales de l'alliage Co_2CrAl , nous nous concentrons tout d'abord sur les paramètres d'équilibre tels que le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' . Une procédure couramment utilisée pour déterminer ces propriétés consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs de volume. La figure III.3 illustre la courbe de l'énergie totale en fonction du volume, qui est ensuite interpolée à l'aide de l'équation de Murnaghan [3] :

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

Où

$E(v)$: L'énergie de l'état fondamental en fonction du volume de la maille élémentaire V.

E_0 : L'énergie de l'état fondamental correspondante au volume d'équilibre.

B_0 : module de compressibilité qui mesure la rigidité du cristal, c'est à dire l'énergie requise pour produire une déformation du cristal ; plus ce module est grand, plus ce cristal est rigide.

Il est donné au zéro absolu par la relation, défini par :

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

B' : dérivée du module de compressibilité définie par :

$$B' = \left(\frac{\partial B_0}{\partial V} \right) \quad (\text{III.3})$$

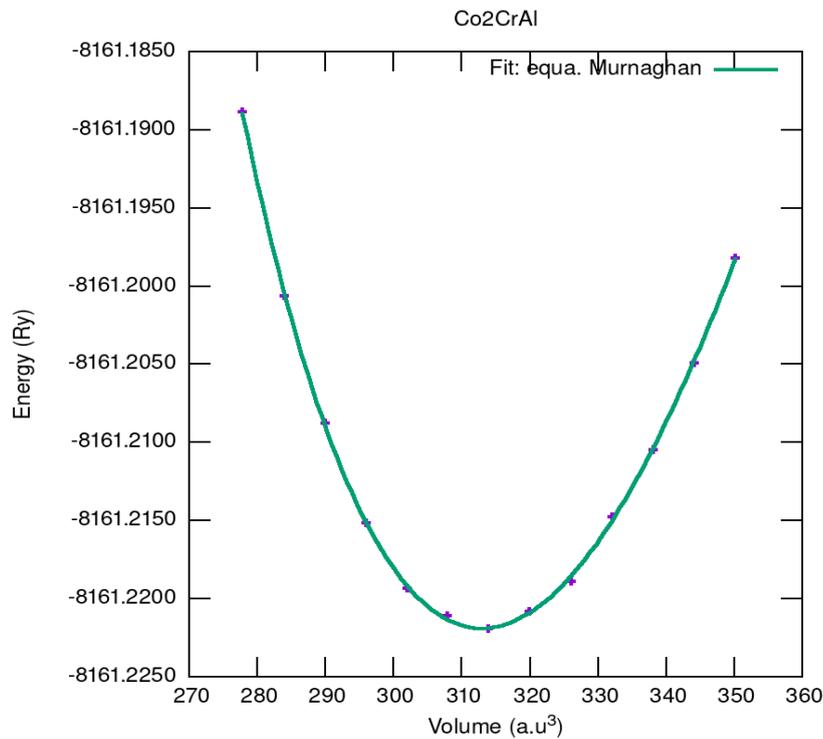


Figure III. 3 : énergie totale de l'alliage Co_2CrAl en fonction du volume dans l'approximation GGA-PBE

On remarque que lorsque le volume augmente, l'énergie totale diminue jusqu'à atteindre un minimum ($E_0 = -8161.229372 \text{ Ry}$) à $V_0 = 312.97 \text{ (a.u.}^3\text{)}$. Cette énergie correspond à l'énergie d'équilibre du système. Au-delà de ce point, on observe que l'énergie totale augmente avec l'augmentation du volume. Cela indique que le système est plus stable à son volume d'équilibre.

Les valeurs obtenues pour des paramètres structuraux sont regroupées dans le tableau (III.3) ci-dessous.

	Nos calculs	Autres calculs
a_0 (Å)	5.70322	5.701 [4], 5.74 [5]
B_0 (GPa)	194.1	204.9 [4]
B'	4.19	5 [4]

Tableau III. 1 : paramètre de maille a_0 , module de compressibilité B et sa dérivée B' pour l'alliage Co_2CrAl .

Notre paramètre du réseau calculé a , est en excellent accord avec les paramètres théoriques cités dans la référence [4,5]. De plus, le module de compressibilité B_0 pour Co_2CrAl est également en accord raisonnable avec les calculs précédents mentionnés dans la référence [4].

La valeur de la dérivée du module de compression B' , égale à 4.19, se situe entre la gamme de 3.5 à 5, ce qui est le cas pour la plupart des solides. Cela confirme la précision et la cohérence de nos calculs avec les données théoriques existantes. Les paramètres de réseau optimisés sont donc utiles pour les calculs futurs d'autres propriétés.

III.4 Propriétés électroniques

III.4.1 Structure de bandes

Les propriétés électroniques de Full-Heusler Co_2CrAl peuvent être examinées en interprétant l'énergie de la structure de bande et les densités d'états totales et partielles.

Les bandes électroniques le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin pour les spins majoritaires (spin-up) et minoritaires (spin-down) du Co_2CrAl , calculées à l'aide de la méthode GGA-PBE, sont représentées dans la figure ci-dessous.

À partir de la figure III.4, on remarque que pour l'alliage Co_2CrAl , les deux bandes des spins majoritaires et minoritaires ont un comportement différent, un groupe représente le comportement métallique, alors que l'autre son comportement est semi-conducteur.

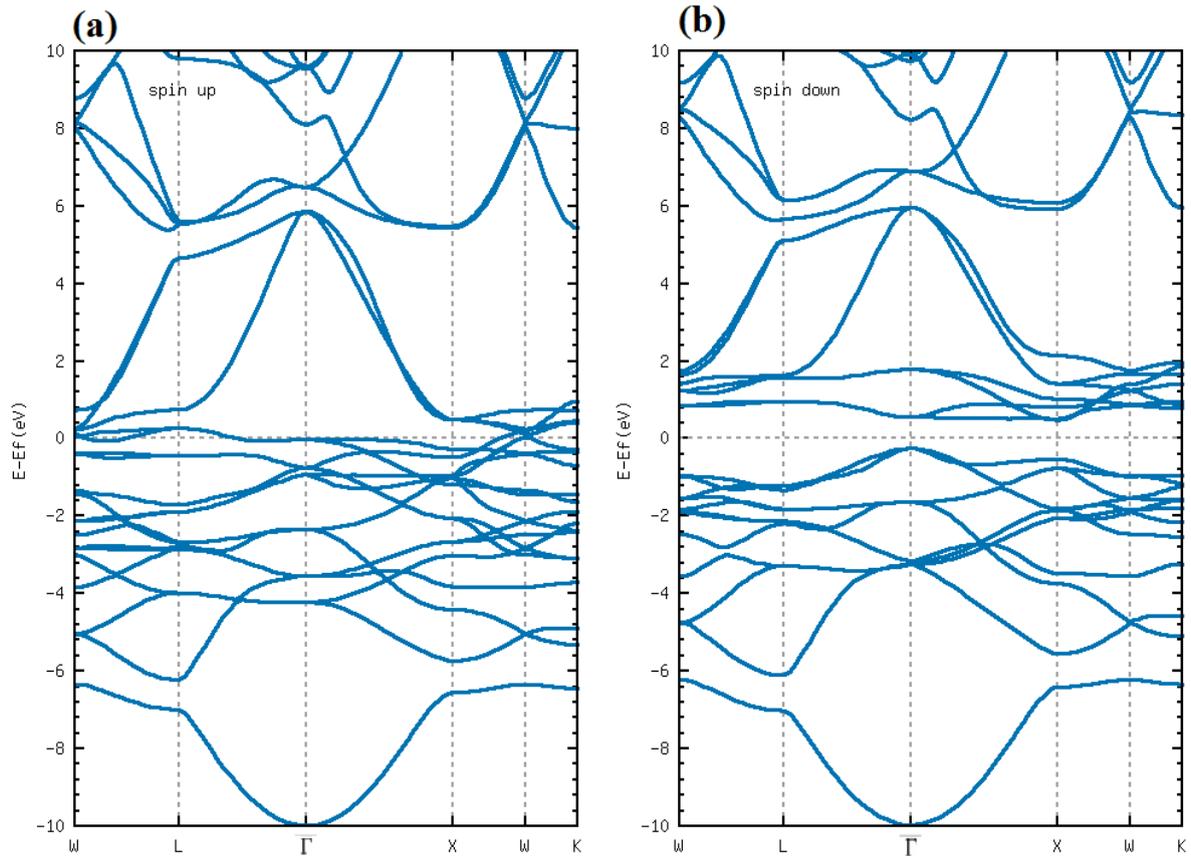


Figure III. 4 : Structure des bandes des spins majoritaires (a) et spin minoritaires (b) pour l'alliage Co_2CrAl

Pour les spins majoritaires, on observe la présence d'états électroniques au niveau de Fermi, ce qui indique un chevauchement des bandes de valence et de conduction. Cela suggère que les spins majoritaires présentent une caractéristique métallique.

Alors que les spins minoritaires, le maximum de la bande de valence est situé au point Γ , en dessous de niveau de Fermi, et le minimum de la bande de conduction est situé au point X , il s'agit donc d'un gap indirect dans la direction Γ - X , ce qui suggère une absence de chevauchement significatif entre les bandes de valence et de conduction. Cette observation indique que les spins minoritaires présentent un comportement semi-conducteur.

La valeur de l'énergie de gap est représentée dans le tableau suivant. Les résultats obtenus confirment principalement un comportement semi-métallique, ce qui indique clairement que l'alliage Co_2CrAl est de nature semi-métallique. Le caractère semi-métallique est un facteur commun de notre alliage étudié dans différentes publications scientifiques, et ces résultats sont en parfait accord avec les études théoriques et expérimentales réalisées sur cet alliage.

	Nos calculs	Autres calculs
$E_g^{\Gamma \rightarrow X}$ (eV)	0.7	0.6 [6]

Tableau III. 2 : calcul l'énergie de gap de Co_2CrAl dans l'approximation GGA-PBE.

Les résultats obtenus confirment principalement un comportement semi-métallique. Le caractère semi-métallique est un facteur commun de notre alliage étudié dans différentes publications scientifiques, et ces résultats sont en parfait accord avec les études théoriques et expérimentales réalisées sur cet alliage.

III.4.2 La densité d'états DOS

La densité d'états (DOS) est une grandeur importante en physique des solides qui mesure le nombre d'états électroniques disponibles à différentes énergies dans un matériau. Elle est utilisée pour étudier la distribution d'énergie des électrons dans les bandes de valence et de conduction. Pour mieux comprendre la structure des bandes, il est intéressant de déterminer les spectres des densités d'états totales et partielles.

La densité d'états totale (TDOS) représente le nombre total d'états électroniques par unité d'énergie, donnant ainsi une vision globale de la répartition des états électroniques dans le matériau. Alors que la densité d'états partielle (PDOS) est une extension de la TDOS qui permet de décomposer la contribution de chaque atome ou orbitale spécifique à la TDOS. Elle fournit des informations sur la répartition des états électroniques en fonction des différents atomes ou orbitales présents dans le matériau. La PDOS peut être utile pour comprendre les propriétés électroniques spécifiques à chaque élément constitutif d'un alliage.

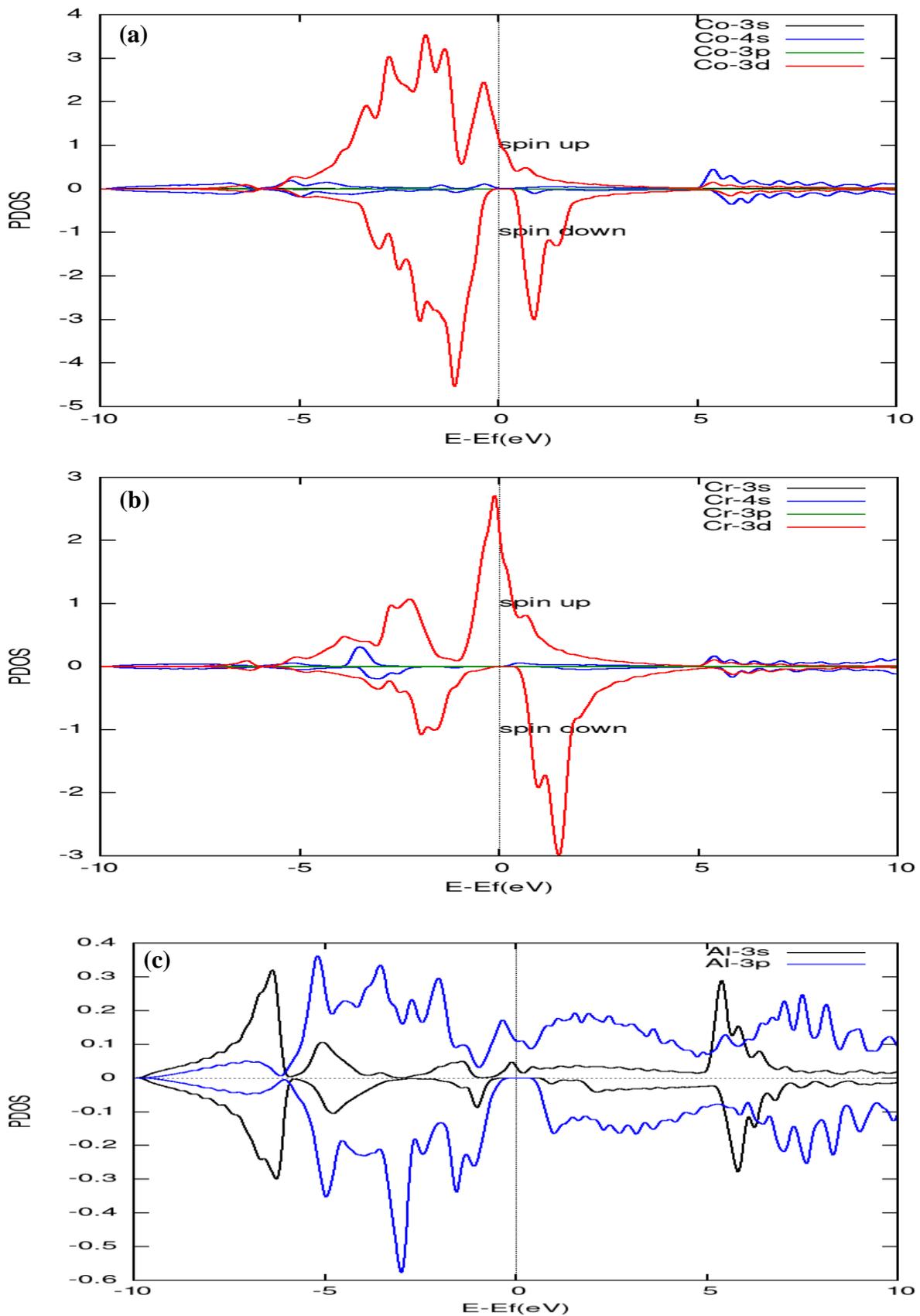


Figure III. 5 : densités d'états partielles de (a) Co, (b) Cr et (c) Al calculées pour l'alliage Heusler Co_2CrAl .

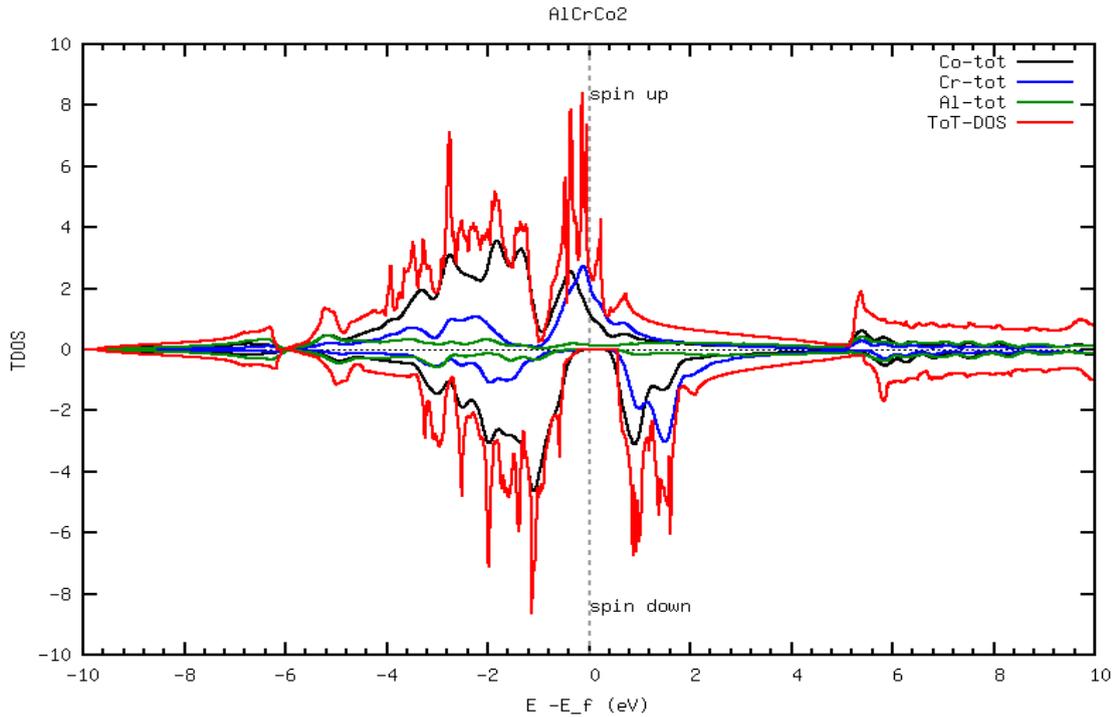


Figure III. 6 : densité d'états totales de l'alliage Co_2CrAl .

La PDOS et TDOS de l'alliage Co_2CrAl sont représentées sur les Figure III.5 et Figure III.6 respectivement, en utilisant l'approximation GGA-PBE.

D'après la Figure III.6 et en se basant sur les densités d'états partielles (figure III.5), on peut observer plusieurs informations importantes. Dans la bande de valence, située en dessous de -6 eV, on constate qu'elle est principalement composée de l'état s de l'aluminium (Al). Au-dessus de cette bande, entre -6,4 eV et 0, dans la composante de spin majoritaire, on trouve les états $3d$ du chrome (Cr) qui s'hybrident avec les électrons $3d$ du cobalt (Co). En revanche, dans la composante de spin minoritaire, on observe principalement des états $3d$ du cobalt (Co) qui sont locaux et non hybrides. Dans la bande de conduction (niveaux d'énergie supérieurs à celui de Fermi), on observe des états d du cobalt Co , des états d du chrome Cr . Ces états d contribuent à la bande de conduction de l'alliage Co_2CrAl .

Les densités d'états confirment que les électrons de spin majoritaire présentent un comportement métallique, c'est-à-dire qu'ils peuvent se déplacer librement dans le matériau. En revanche, les électrons de spin minoritaire ont un comportement semi-conducteur, ce qui signifie qu'ils ont une bande interdite d'environ 0,7 eV autour du niveau de Fermi, ce qui limite leur capacité à se déplacer. Cette observation suggère que l'alliage Co_2CrAl présente un comportement semi-métallique, où la combinaison des comportements métallique et semi-

conducteur conduit à une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi. La densité de spins up et down étant antisymétrique, cela indique que notre alliage est ferromagnétique.

III.5 Propriétés magnétiques

Dans cette partie, nous avons calculé le moment magnétique total et partiel pour le composé Heusler, normal, et également comparé les résultats avec d'autres travaux expérimentaux et théoriques comme indiqué dans les tableaux III-3. Nous avons constaté que l'alliage Co_2CrAl est ferromagnétique. D'autre part, le moment magnétique total est de $3.01 \mu_B$. Par conséquent, les résultats actuels montrent que le moment magnétique total calculé du composé normal est en excellent accord avec les résultats théoriques avec 0,4 % de plus, comme indiqué dans le tableau III-3.

La principale contribution au moment magnétique total est due au Chrome et le moment magnétique sur les atomes de Cobalt et d'Aluminium est faible. Pour le composé Co_2CrAl , la grande séparation d'échange des états $Co-3d$ conduit à un grand moment magnétique. Lorsque le moment magnétique total est une valeur entière, cela signifie qu'il s'agit d'un matériau semi-métallique.

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.

Moments magnétiques	$M_{Co} (\mu_B)$	$M_{Cr} (\mu_B)$	$M_{Al} (\mu_B)$	$M_{tot} (\mu_B)$
Nos calculs	0.8181	1.4679	-0.0515	3.01
Autre travaux	1.0181 [6]	1.32570 [6]	-0.06082 [6]	3 [6]
	0.736 [7]	1.693 [7]	-0.0485 [7]	3.073 [7]

Tableau III. 3 : moment magnétique totale et partiel de l'alliage Co_2CrAl

Selon les résultats, les moments magnétiques calculés de cet alliage sont des nombres entiers, ce qui est caractéristique des matériaux semi-métalliques. Co_2CrAl est ferromagnétique avec un moment magnétique total de $3.01 \mu_B$.

Le moment magnétique de notre composé est un nombre entier, ce qui satisfait la règle de Slater-Pauling. Selon la règle de Slater-Pauling, le moment magnétique total d'un matériau est donné par :

$$M_{\text{tot}} = N_v - 24 \quad (\text{III.4})$$

Où N_v est le nombre de valence. Dans notre cas, N_v est égal à 27, donc :

$$M_{\text{tot}} = 27 - 24 = 3.$$

Nos résultats concordent avec les résultats théoriques précédemment obtenus et suivent la loi de Slater-Pauling définie dans le premier chapitre. On peut conclure que notre alliage Co_2CrAl est un matériau ferromagnétique semi-métallique avec une polarisation de spin à 100%. Cela signifie que cet alliage possède des propriétés magnétiques et une polarisation de spin élevée. Ces caractéristiques en font un candidat prometteur pour diverses applications de spintronique

III.6 Propriétés élastiques

L'étude des propriétés élastiques et mécaniques est un outil indispensable pour la vérification de la stabilité de tel matériau à telle structure. Les propriétés élastiques donnent une information importante sur les caractéristiques des liaisons entre plans atomiques adjacents, et le caractère anisotrope des liaisons, et aussi sur la stabilité structurale. Elles définissent les propriétés d'un matériau qui subit une contrainte, se déforme et puis revient à sa forme originale après la cessation de la contrainte. Le matériau, qui sont l'objet de notre étude dans ce mémoire, se cristallisent dans la phase cubique. Afin de déterminer les constantes élastiques C_{ij} de cette phase nous avons utilisé le modèle de Mehl [8–10].

Dans le cas d'un cristal cubique, le nombre de modules d'élasticité peut être réduit à trois constantes indépendantes non nulles C_{11} , C_{12} et C_{44} , suite à certaines considérations de symétrie, leur détermination nécessite la disposition des trois équations à résoudre, qui sont générées par l'application de trois types différents de déformation. Le calcul des constants élastiques à partir de l'énergie totale consiste à imposer la conservation du volume de l'échantillon sous l'effet de la pression.

Le module ($C_{11}-C_{12}$) est calculé par le tenseur de déformation orthorhombique en volume conservé :

$$\vec{\epsilon} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta}{(1-\delta^2)} \end{pmatrix} \quad (\text{III.4})$$

Où δ est la déformation appliquée.

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

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V\delta^2 + 0[\delta^4] \quad (\text{III.5})$$

Où $E(0)$ est l'énergie du système prise dans l'état initial (sans contrainte) et V est le volume conservé de la maille élémentaire à l'état d'équilibre.

Pour obtenir les valeurs de C_{11} et C_{12} , nous avons besoin d'une deuxième équation qui est donnée par le module de compressibilité pour un cristal cubique isotrope par :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{III.6})$$

Finalement, pour déterminer la troisième constante élastique C_{44} , on exerce une déformation monoclinique à volume conservé, donné par l'expression suivant :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{après diagonalisation}} \vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{pmatrix} \quad (\text{III.7})$$

L'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2}C_{44}V\delta^2 + 0[\delta^4] \quad (\text{III.8})$$

Les constantes élastiques C_{ij} d'un matériau cubique doivent satisfaire les critères de stabilité suivants :

$$C_{11} > 0$$

$$(C_{11} + 2C_{12}) > 0$$

$$C_{11} - C_{12} > 0$$

$$C_{44} > 0$$

$$C_{11} > B > C_{12}$$

Dans ce travail, nous avons utilisé le code Thermo_PW pour déterminer les constants élastiques de notre alliage.

A partir des constants élastiques on peut déterminer des propriétés élastiques très importantes telles que :

- L'anisotropie élastique (A) qui est égal à 1 pour un cristal isotrope, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope :

$$A = \frac{C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III.9})$$

- Les modules de cisaillement (G) qui mesurent la résistance au mouvement du glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ce dernier, pour des cristaux cubiques, le module de cisaillement est lié aux constants élastiques selon l'approximation de Reuss [11] par la relation :

$$G = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{III.10})$$

- Le module de Young (E) qui mesure la résistance du solide au changement de sa longueur

$$E = \frac{9BG_R}{3B + G_R} \quad (\text{III.11})$$

- Le coefficient de Poisson (ν) qui permet de caractériser la contraction du solide Perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué

$$\nu = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{3B} \right) \quad (\text{III.12})$$

Les valeurs obtenues des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} et les paramètres E , B , G , ν , A et le rapport B/G de nos composés sont listées dans le tableau III.4

	Nos calculs	Autre calcul [6]
C₁₁ (GPa)	245.019	268.592
C₁₂ (GPa)	153.471	169.462
C₄₄ (GPa)	147.0247	154.343
B (GPa)	183.987	202.505
A	1.605	1.557
G (GPa)	78.058	83.628
B/G	2.357	2.422
E (GPa)	205.04	220.528
ν	0.3142	0.319

Tableau III. 4 : les constantes élastiques C_{ij} , Module de compressibilité B, module de Young E, module de cisaillement G, coefficient de Poisson ν et rapport B/G pour l'alliage Co_2CrAl

Il est encourageant de constater que les résultats des propriétés élastiques de l'alliage Co_2CrAl , présentés dans le tableau III.4, sont en accord avec les résultats précédents. Cela suggère une cohérence et une fiabilité des calculs effectués.

L'alliage Co_2CrAl semble mécaniquement stable, car il satisfait tous les critères de stabilité mécanique étudiés. Cela indique que sa structure cristalline est robuste et résistante aux déformations

Le fait que le matériau ait un module de cisaillement (G) et module de Young (E) seront également plus élevés. Cela indique une résistance accrue aux contraintes et une plus grande rigidité du matériau.

L'anisotropie du matériau est mise en évidence par le coefficient (A) supérieur à l'unité. Cela signifie que les propriétés élastiques du matériau varient selon la direction dans le cristal.

Du point de vue ductilité et fragilité, le rapport (B/G) est supérieur à la valeur critique 1.75 qui sépare les comportements ductile / fragile ($fragile < 1.75 < ductile$), ce qui suggère que l'alliage Co_2CrAl présente un comportement ductile. Cela signifie qu'il a une capacité à se déformer sans se rompre de manière fragile.

Le module de compressibilité élevé indique que le matériau est résistant à la rupture. Une faible distance interatomique et une forte cohésion dans le cristal contribuent à cette résistance.

Enfin, le coefficient de Poisson (ν) est supérieur à 0,26, ce qui confirme la ductilité du matériau. Un coefficient de Poisson inférieur à 0,26 est généralement associé à des matériaux fragiles. Dans notre cas le coefficient de Poisson est égal à 0.3142, ce qui est supérieur à 0.26, confirmant ainsi la ductilité de ce composé.

Ces résultats indiquent que l'alliage Co_2CrAl possède des propriétés élastiques favorables, avec une résistance aux déformations, une anisotropie, une ductilité et une résistance à la rupture. Cela suggère qu'il peut être un matériau prometteur pour différentes applications dans le domaine de la science des matériaux.

III.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques de l'alliage Co_2CrAl en utilisant la méthode GGA-PBE. Voici les principaux résultats obtenus :

- L'optimisation de l'énergie totale pour l'alliage Co_2CrAl en fonction du volume a donné un paramètre de maille $a = 5.70322 \text{ \AA}$. Cela représente la taille optimale de la structure cristalline de l'alliage.
- Les spins majoritaires (spin-up) dans l'alliage ont un caractère métallique, tandis que les spins minoritaires (spin-down) ont un caractère semi-conducteur. Par conséquent, l'alliage présente un comportement semi-métallique. Cependant, les structures de bandes des spins minoritaires au niveau de Fermi présentent un gap d'énergie indirect de 0.7 eV entre les points Γ et X. De plus, on observe une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi.
- Le moment magnétique total de l'alliage est de $3 \mu_B$, ce qui satisfait la règle de Slater-Pauling. Par conséquent, notre alliage est un ferromagnétique semi-métallique.
- Les constants élastiques obtenus pour cet alliage satisfont les critères de stabilité mécanique, ce qui indique que l'alliage est mécaniquement stable.

Ces résultats font de l'alliage Co_2CrAl un matériau potentiellement intéressant pour diverses applications dans le domaine de la spintronique et d'autres domaines de la science des matériaux.

Références

- [1] Z. Wu et R. E. Cohen, « More accurate generalized gradient approximation for solids », *Physical Review B*, vol. 73, n° 23, p. 235116, 2006.
- [2] P. Giannozzi *et al.*, « QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials », *Journal of physics: Condensed matter*, vol. 21, n° 39, p. 395502, 2009.
- [3] F. D. Murnaghan, « The compressibility of media under extreme pressures », *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 30, n° 9, p. 244-247, 1944.
- [4] A. Boochani *et al.*, « Co₂CrAl Heuslerene: Mechanical, Thermodynamic and Electronic Properties », *Metals*, vol. 13, n° 3, p. 582, 2023.
- [5] M. Zhang *et al.*, « Is Heusler compound Co₂CrAl a half-metallic ferromagnet: electronic band structure, and transport properties », *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 277, n° 1-2, p. 130-135, 2004.
- [6] S. J. Yahya *et al.*, « The Structural, Electronic, Magnetic and Elastic Properties of Full-Heusler Co₂CrAl and Cr₂MnSb: An Ab Initio Study », *Crystals*, vol. 12, n° 11, p. 1580, 2022.
- [7] D. P. Rai, A. Shankar, Sandeep, M. P. Ghimire, et R. K. Thapa, « Electronic structure and magnetic properties of Co₂YZ (Y= Cr, Z= Al, Ga) type Heusler compounds: a first principle study », *International Journal of Modern Physics B*, vol. 26, n° 08, p. 1250071, 2012.
- [8] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, et B. M. Klein, « Structural properties of ordered high-melting-temperature intermetallic alloys from first-principles total-energy calculations », *Physical Review B*, vol. 41, n° 15, p. 10311, 1990.
- [9] M. J. Mehl, « Pressure dependence of the elastic moduli in aluminum-rich Al-Li compounds », *Physical Review B*, vol. 47, n° 5, p. 2493, 1993.
- [10] M. J. Mehl, B. M. Klein, et D. A. Papaconstantopoulos, « Intermetallic compounds: principle and practice », *Principles*, vol. 1, p. 195-210, 1995.
- [11] A. Reuss, « Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle . », *ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, vol. 9, n° 1, p. 49-58, 1929, doi: 10.1002/zamm.19290090104.

**CONCLUSION
GENERALE**

Conclusion générale

Cette étude s'est concentrée sur les propriétés élastiques, magnétiques, électroniques et structurales du composé Heusler conventionnel Co_2CrAl et la mise au point de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode Projector Augmented-Wave (PAW) pour obtenir des descriptions précises des interactions électroniques, appliquée dans le code Quantum Espresso (Q.E), en adoptant l'Approximation du gradient généralisé *GGA* formulée par Perdew-Burke-Ernzerhof.

Ainsi, nous avons focalisé notre attention sur la variation du paramètre de maille (a_0) afin de prédire l'intervalle de la valeur expérimentale en démontrant que ce composé à la température ambiante, avec et sans spin polarisé, révèle une variation dans les propriétés structurales et nous avons observé que l'aimantation est renforcée par l'inclusion d'éléments de cobalt. A noter que le composé est énergétiquement stable (vu l'existence de l'énergie de formation).

Les résultats ont montré que les composés Heusler Co_2CrAl conventionnels été un demi-métal. Ce caractère semi-métallique est une caractéristique prometteuse des matériaux pour les applications spintroniques.

Nous concluons que l'alliage Full-Heusler Co_2CrAl a un comportement semi-métallique vu la structure de densité d'état qui illustre une polarisation pour l'orientation *up* (métal) et un pseudo gap au niveau de l'orientation *down* (semi-conducteur).

L'écart d'énergie indirecte de l'alliage Co_2CrAl conventionnel était de 0,6 eV dans le schéma PBE-GGA. Ce composé a été calculé à 0,9 eV. Dans l'approximation PBE-GGA, Nous avons découvert que le composé Heusler Co_2CrAl conventionnel était un composé ferromagnétique avec un moment magnétique total de $M_{tot} = 3 \mu_B$.

Nous avons constaté que les composés Heusler Co_2CrAl conventionnel été mécaniquement stables. Les valeurs B/S ont indiqué que ce dernier avait des caractéristiques ductiles. À partir des valeurs du coefficient de Poisson, nous avons constaté qu'il avait des liaisons ioniques dominantes. Enfin, le composé Heusler Co_2CrAl était anisotropes élastique.

L'étude de ces alliages Heusler suscite actuellement plus d'intérêt dans la création des aimants permanents et dans la fabrication des machines à refroidissement magnétique.

Nous proposons à cet égard, ces démarches dans les perspectives de ce travail et préconisons à cet effet :

- Des améliorations au niveau des approximations sur une période plus étalée.

Conclusion

- Etudier l'effet magnéto-calorique (EMC) de ces matériaux puisqu'elles contribuent efficacement dans le domaine de la réfrigération magnétique par leurs moments magnétiques.
- Faire des études similaires pour d'autres composés à base de terres rares.

ANNEXE

&CONTROL

```
calculation = 'scf'  
outdir      = './out'  
pseudo_dir  = './'  
prefix      = 'Co2CrAl'  
verbosity = 'high',  
etot_conv_thr = 1.d-06 ,  
/  

```

&SYSTEM

```
ibrav      = 2  
celldm(1)  = 10.65  
nat        = 4  
ntyp       = 3  
ecutwfc    = 50  
ecutrho    = 400  
occupations = "smearing"  
degauss    = 0.02  
smearing   = "gaussian"  
nspin      = 2  
starting_magnetization(1) = 1  
starting_magnetization(2) = 1  
starting_magnetization(3) = 0  
/  

```

&ELECTRONS

```
conv_thr = 1e-8  
mixing_beta = 0.4  
/  

```

&&ATOMIC_SPECIES

```
Co 58.93 Co.pbe-spn-kjpaw_psl.0.3.1.UPF  
Cr 52.00 Cr.pbe-spn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF  
Al 26.98 Al.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
```

&ATOMIC_POSITIONS crystal

```
Co 0.25 0.25 0.25  
Co 0.75 0.75 0.75  
Cr 0.50 0.50 0.50  
Al 0.00 0.00 0.00
```

&K_POINTS automatic

```
8 8 8 0 0 0
```

Annexe 1 : fichier d'entrée utilisé pour calculer l'énergie d'équilibre

&CONTROL

```
calculation= 'bands'
outdir      = './out'
pseudo_dir  = './'
prefix      = 'Co2CrAl'
verbosity   = 'high' ,
etot_conv_thr = 1.d-06 ,
/
```

&SYSTEM

```
ibrav      = 2
celldm(1)  = 10.65
nat        = 4
ntyp       = 3
nbnd= 51.00
ecutwfc    = 50
ecutrho    = 400
occupations = "smearing"
degauss    = 0.02
smearing   = "gaussian"
nspin      = 2
starting_magnetization(1) = 1
starting_magnetization(2) = 1
starting_magnetization(3) = 0
/
```

&ELECTRONS

```
conv_thr = 1e-8
mixing_beta = 0.4
```

&ATOMIC_SPECIES

```
Co 58.93 Co.pbe-spn-
kjpaw_psl.0.3.1.UPF
Cr 52.00 Cr.pbe-spn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
Al 26.98 Al.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
```

&ATOMIC_POSITIONS crystal

```
Co 0.25 0.25 0.25
Co 0.75 0.75 0.75
Cr 0.50 0.50 0.50
Al 0.00 0.00 0.00
```

K_POINTS {tpiba_b}

```
6
W 20
L 20
gG 40
X 20
W 20
K 20
```

&BANDS

```
prefix      = 'Co2CrAl' ,
outdir      = './out',
filband     = dn_AlCrCo2.band,
spin_component = 2
lsym        = .true.
```

&Plotband_dn

```
dn_AlCrCo2.band
-27.0342, 27.0342
dn_AlCrCo2.bands.pdf
dn_AlCrCo2.bands.ps
17.0342
1.0 , 17.0342
```

&BANDS

```
prefix      = 'Co2CrAl' ,
outdir      = './out',
filband     = up_AlCrCo2.band,
spin_component = 1
lsym        = .true.
```

&Plotband_up

```
dn_AlCrCo2.band
-27.0342, 27.0342
up_AlCrCo2.bands.pdf
up_AlCrCo2.bands.ps
17.0342
1.0 , 17.0342
```

Annexe 2 : fichiers d'entrée pour calculer structure des bandes pour les spins up et down

Résumé

Cette étude se concentre sur une analyse théorique des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques du composé Full-Heusler Co_2CrAl . Ce matériau présente un comportement semi-métallique, un moment magnétique total élevé de $3 \mu_B$, ainsi qu'une stabilité mécanique, ce qui en fait un candidat prometteur pour des applications dans le domaine de la spintronique. Nous avons utilisé la méthode Projector Augmented-Wave (PAW) implémentée dans le code Quantum ESPRESSO, qui repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) a été utilisée pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation.

Mots clés : Full-Heusler, DFT, PAW, spintronique, Quantum ESPRESSO

Abstract

This study focuses on a theoretical analysis of the structural, electronic, magnetic, and elastic properties of the Full-Heusler compound Co_2CrAl . This material exhibits a semi-metallic behavior, a high total magnetic moment of $3 \mu_B$, and mechanical stability, making it a promising candidate for applications in the field of spintronics. We employed the Projector Augmented-Wave (PAW) method implemented in the Quantum ESPRESSO code, which is based on the density functional theory (DFT). The generalized gradient approximation of Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) was used to determine the exchange-correlation potential.

Keywords: Full-Heusler, DFT, GGA-PBE, PAW, spintronics, Quantum ESPRESSO.

الملخص

تركز هذه الدراسة على تحليل نظري للخصائص البنيوية، الإلكترونية، المغناطيسية والمرونة للمركب هيسلر الكامل Co_2CrAl يتميز هذا المادة بسلوك نصف معدني وعزم مغناطيسية كلية عالية تبلغ $3\mu_B$ واستقرار ميكانيكي، مما يجعلها مرشحا واعد في التطبيقات في مجال السبين الإلكتروني. قمنا باستخدام طريقة (PAW) Projector Augmented-Wave المستعملة في برنامج Quantum ESPRESSO والذي يعتمد على نظرية الكثافة الوظيفية، تم استخدام تقريب تدرج المعمة ل(GGA-PBE) لتحديد كمون التبادلي-ترابطي.

الكلمات المفتاحية: هيسلر الكامل، DFT، GGA-PBE، PAW، السبين الإلكتروني، Quantum ESPRESSO