



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur  
et de la Recherche Scientifique  
Université de Tissemsilt



Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme  
de Master académique en

Filière : Physique

Spécialité : Nano Physique

Présentée par :

Sami Houria

Oulimar Nadjat

*Thème*

---

*Effet du dopage sur les propriétés physiques d'un heusler a base du  
cobalt «  $Co_2ZrGe$  »*

---

Soutenu le, 19/06/2022

**Devant le Jury :**

Boumia Lakhdar	Président	M.C.A.	Univ-Tissemsilt
Mokhtari Mohamed	Encadreur	M.C.A.	Univ-Tissemsilt
Dehmane Fathallah	Examineur	Prof	Univ-Tissemsilt
Lazizi Mohamed	Co-encadreur	Doctorant	Univ-Tissemsilt

**Année universitaire : 2021-2022**

## *Sommaire*

---

Dédicace .....	I
Remerciement.....	III
Liste des figures .....	IV
Liste des tableaux .....	V
Liste des symboles.....	VII
Introduction général.....	1
Référence.....	3

### *Chapitre I : Généralités sur les alliages d'Heusler*

I. Généralités sur les alliages d'Heusler .....	4
I.1. Introduction .....	4
I.2. Les alliages d'Heusler .....	5
I.3. Les différents types Alliages d'Heusler .....	5
I.3.1. Alliages Full-Heusler .....	5
I.3.2. Alliages Half-Heusler.....	5
I.3.3. Alliages inverses Heusler .....	6
I.3.4. Alliages Heusler quaternaires .....	6
I.4. Propriétés structurelles.....	6
I.4.1. La structure cristalline des alliages de Heusler .....	7
I.4.2. Structure cristalline des alliages Half-Heusler.....	8
I.4.3. Différents types de désordre dans la structure des Half-Heusler .....	8
I.4.3.a. Structure de type L21 .....	8
I.4.3.b. Structure de type B2 (CsCl) .....	8
I.4.4. Structure cristalline des alliages full-Heuslers.....	9
I.4.5. Différents types de désordre dans la structure des Full-Heusler.....	10
I.5. Les propriétés magnétiques .....	10
I.5.1. Origine du moment magnétisme .....	10

## *Sommaire*

---

I.5.2 Les différent formées classiques du magnétiques.....	10
I.5.2.1. Diamagnétiques .....	11
I.5.2.2. Paramagnétiques .....	12
I.5.2.3. ferromagnétiques .....	13
I.5.2.4. antiferromagnétiques: .....	14
I.5.2.5. ferrimagnétiques .....	14
I.6. Les propriétés électroniques .....	15
I.6.1. Structure de bande .....	15
I.6.2. Densité d'états électroniques .....	15
I.7. Application.....	16
I.7.1. Magnétorésistance Géante (GMR).....	16
I.7.2. Magnétorésistance Tunnel (TMR) .....	16
I.7.3. Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM).....	17
I.8. Conclusion .....	19
Référence .....	20

## **Chapitre II : Calculs ab initio**

II. Calculs ab initio.....	22
II.1. Introduction.....	22
II.2. Equation de Schrödinger.....	22
II.3. Les approximations apportées sur l'équation de Schrödinger .....	23
II.3.1. Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer.....	23
II.3.2. Approximation de Hartree .....	23
II.3.3. Approximation Hartree-Fock.....	23
II.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	24
II.4.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	24
II.4.2. Les équations de Kohn et Sham.....	25

## *Sommaire*

---

II.5. La fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	27
II.5.1. Approximation de la Densité locale (LDA).....	27
II.5.2. Approximation du Gradient généralisé (GGA) .....	28
II.6. La méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW).....	28
II.6.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	28
II.6.2. La méthode des ondes planes augmentées est linéarisées (LAPW) .....	30
II.7. Développement en orbitales locales.....	30
II.7.1. La méthode LAPW+LO.....	30
II.7.2. La méthode APW+lo .....	31
II.8. Le concept de la méthode FP-LAPW .....	31
II.9. Code de calcul Wien2k.....	32
II.9.1. Initialisation .....	32
II.9.2. Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant).....	33
II.9.3. Détermination des propriétés .....	33
II.10. Conclusion .....	35
Reference.....	36

## **CHAPITRE III : Résultats et discussions**

III. Résultats et discussions .....	38
III.1. Introduction .....	38
III.2. Détail de calcul:.....	38
III.3 Structure cristalline.....	38
III.4 Propriétés structurales : .....	39
III.4.1 L'effet du dopage sur le paramétré de maille:.....	42
III.5 Propriétés électroniques : .....	42
III.5.1. Structures de bandes électroniques.....	42
III.5.2. L'effet du dopage sur le gap énergétique .....	45
III.6. propriétés magnétique .....	45

## *Sommaire*

---

III.6.1. L'effet du dopage sur le moment magnétique .....	48
III.7. conclusion.....	50
Référence .....	51
Conclusion Générale.....	52
Ruséme.....	
Abstract .....	

## *Introduction générale*

## **Introduction générale :**

Les alliages Heusler sont connus depuis plus de 100 ans. Ils portent le nom de Friedrich Heusler, un ingénieur des mines et chimiste allemand, qui découvrit en **1903** que le **Cu<sub>2</sub>MnAl** était ferromagnétique, bien que l'alliage soit constitué d'éléments non ferromagnétiques. Aujourd'hui, on constate une explosion d'articles scientifiques sur ces nouveaux matériaux Heusler dans le domaine de la physique des matériaux, mais il reste encore des combinaisons de sous famille inexplorées. C'est principalement cette raison qui a influencé notre choix pour la famille des alliages Heusler qui consiste à étudier certaines sous-familles. Pour exploiter d'autres propriétés et proposer de nouvelles phases et nouvelles sous famille dans le but d'ouvrir de nouvelles perspectives dans le domaine de la spintronique. [1]

La spintronique est née dans les années **1980** après la découverte des phénomènes de transport d'électrons dépendant du spin dans les dispositifs semi-conducteurs. Cela comprend l'observation de l'injection d'électrons polarisés en spin d'un métal ferromagnétique à un métal normal par Johnson et Silsbee (**1985**) [2] et la découverte de la magnétorésistance géante par Albert Fert et al.[3] et Peter Grünberg et al. (**1988**) [4]. L'origine de la spintronique peut être attribuée aux expériences d'effet tunnel ferromagnétique/supraconducteur lancées par Meservey et Tedrow et aux premières expériences sur les jonctions tunnel magnétiques par Julliere dans les années **1970**. [5] L'utilisation des semi-conducteurs pour la spintronique a commencé avec la proposition théorique d'un transistor à effet de champ de spin par Datta et Das en **1990**[6] et de la résonance de spin dipolaire électrique par Rashba en **1960**[7].

Le travail dans ce mémoire consiste à étudier l'effet du dopage sur les propriétés physiques l'alliage full-heusler à base du cobalt « **Co<sub>2</sub>ZrGe** ». En utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (**FP-LAPW**). L'avantage de cette méthode réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atome, la méthode **FP-LAPW**, introduite dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**), implémentée dans le code **wien2k**.

- L'objectif principal de ce mémoire est d'étudier l'effet du dopage sur les propriétés physiques (structurales, électroniques et magnétiques) d'un heusler à base de cobalt « **Co<sub>2</sub>ZrGe** », cette étude des propriétés structurales et électroniques est magnétiques en utilisant les approche **GGA** implémentées dans le code **WIEN2K**.
- Le mémoire est organisé comme suit ; Le cadre théorique est composé de deux chapitres :
  - Le premier chapitre présente les propriétés générales des heusler et leur application.
  - Le deuxième chapitre, nous présentons une description détaillée de la méthode ab initio utilisées dans le calcul des propriétés physiques des matériaux. Ainsi, nous décrivons la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) avec ses approximations théoriques adoptées dans la littérature. Nous rappelons, également les différentes méthodes des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**), Nous décrivons ainsi le code de calcul **wien2k**.
  - Le dernier chapitre, nous présentons l'ensemble des résultats de l'effet du dopage sur les propriétés physiques dans le composé heusler à base de cobalt « **Co<sub>2</sub>ZrGe** », ces résultats. Jusqu'à présent, il n'y a pas eu de résultats expérimentaux et théoriques

disponibles pour les comparer avec nos valeurs de composer **Co<sub>2</sub>ZrGe** dopé par le **Rhodium**.

Finalement, on terminera par une conclusion générale sur le travail et les résultats trouvés.



**Référence :**

- [1] Mr. Belbachire Souhil These de doctorats : « étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de composés heusler quaternaires ».
- [2] Johnson, M.; Silsbee, R. H. (1985). "Interfacial charge-spin coupling: Injection and detection of spin magnetization in metals". *Physical Review Letters*. 55 (17): 1790–1793. Bibcode: 1985PhRvL..55.1790J. doi:10.1103/PhysRevLett.55.1790. PMID 10031924.
- [3] Baibich, M. N.; Broto, J. M.; Fert, A.; Nguyen Van Dau, F. N.; Petroff, F.; Etienne, P.; Creuzet, G.; Friederich, A.; Chazelas, J. (1988). "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices"(PDF). *Physical Review Letters*. 61 (21): 2472–2475. Bibcode:1988PhRvL..61.2472B. doi:10.1103/PhysRevLett.61.2472. PMID 10039127.
- [4] Binasch, G.; Grünberg, P.; Saurenbach, F.; Zinn, W. (1989). "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange". *Physical Review B*. 39 (7): 4828–4830. Bibcode:1989PhRvB..39.4828B. doi:10.1103/PhysRevB.39.4828. PMID 9948867
- [5] Julliere, M.(1975). "Tunneling between ferromagnetic films". *Physics Letters A*. 54 (3): 225–226. Bibcode:1975PhLA...54..225J. doi:10.1016/0375-9601(75)90174-7.
- [6] Datta, S. & Das, B. (1990). "Electronic analog of the electrooptic modulator". *Applied Physics Letters*. 56 (7): 665–667. Bibcode:1990ApPhL..56..665D. doi:10.1063/1.102730.
- [7] E. I. Rashba, Cyclotron and combined resonances in a perpendicular field, *Sov. Phys. Solid State* 2, 1109 -1122 (1960)

***Chapitre I***  
***Généralités sur les alliages d'Heusler***

## **I. Généralités sur les alliages d'Heusler :**

### **I.1. Introduction :**

L'histoire d'une des classes des matériaux les plus passionnants peut être remontée à l'année 1903, Fritz Heusler a découvert qu'un alliage avec une formule de type **Cu<sub>2</sub>MnAl** se comporte comme un matériau ferromagnétique demi-métallique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques en eux-mêmes [1,2]. La notion de demi-métallicité provient du fait que la structure des bandes électroniques est métallique suivant une direction de spin alors qu'elle est semiconductrice suivant l'autre direction de spin. Par conséquent ils montrent 100% de polarisation de spin au niveau de l'énergie de Fermi [3].

Cette classe de matériaux remarquables comprend maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, connus sous le nom de composés ou alliages Heusler. Ils sont des matériaux ternaires semi-conducteurs ou métalliques avec une stœchiométrie de type **01:01:01** (également connus sous le nom "Half-Heusler") ou de type **02:01:01** (également connus sous le nom "FullHeusler"). La figure.(1,1) montre un aperçu des combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux. Dans le passé, les alliages Heusler ont souvent été compris comme alliages intermétalliques, bien que la description comme un composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur caractéristique d'ordre atomique. Les Heusler ont la formule générale **X<sub>2</sub>YZ**, où **X** et **Y** sont des métaux de transition et **Z** est un élément du groupe I, IV ou V dans le Tableau. périodique. Cependant, dans certains cas, **Y** est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux .

### **I.2. Les alliages d'Heusler :**

Un alliage de Heusler est un alliage métallique ferromagnétique basé sur une phase Heusler. Une phase intermétallique de composition particulière de structure cristallographique cubique à faces centrées, ils sont ferromagnétiques bien qu'aucun de leurs éléments constitutifs ne le soient, en raison du mécanisme de double échange entre les éléments magnétiques voisins, ces derniers sont habituellement des ions manganèse, situés au centre de la maille cubique, et qui portent la plus grande partie du moment magnétique de l'alliage.

**X<sub>2</sub>YZ Heusler compounds**

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

Figure I.1 : Structure cristalline des alliages full-Heusler  $X_2YZ$  ordonnés et classification Périodique des éléments résumant les combinaisons chimiques aboutissant à un alliage full-Heusler (image issue de la Ref[4]).

### I.3. Les différents types Alliages d'Heusler :

#### I.3.1. Alliages full heusler :

Les alliages full Heusler ont une composition de type  $X_2YZ$ , où  $X$  et  $Y$  sont des métaux de transition, et  $Z$  représente les éléments non magnétiques du groupe III, IV ou V du tableau périodique. En général, les alliages Heusler cristallisent dans la structure  $Cu_2MnAl$ , les atomes  $X$  occupent les sites  $(0, 0, 0)$  et  $(1/2, 1/2, 1/2)$ , l'atome  $Y$  occupe le site  $(1/4, 1/4, 1/4)$ , et l'atome de  $Z$  occupe le site  $(3/4, 3/4, 3/4)$ , voir figure I.6. Si le nombre atomique de l'atome  $Y$  est supérieure à celui de  $X$  appartenant à la même période, alors la structure inverse  $Hg_2CuTi$  est observée, les atomes  $X$  occupent le site  $(0, 0, 0)$  et  $(1/4, 1/4, 1/4)$ , l'atome  $Y$  occupe le site  $(1/2, 1/2, 1/2)$  et l'atome de  $Z$  occupe le site  $(0.75, 0.75, 0.75)$  [5].

#### I.3.2. Alliages half Heusler :

Les alliages de cette famille ont la formule générale  $XYZ$  de même composition, où  $X$  est souvent un métal de transition comme  $Cu$ ,  $Ni$  ou  $Co$ ,  $Y$  est souvent  $Mn$  ou  $Fe$ , et  $Z$  est souvent un semi-conducteur. Ils cristallisent dans une structure cubique (C1b) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type  $ZnS$  par un remplissage des sites octaédriques du réseau. Ce type de structure peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes  $X$ ,  $Y$  et  $Z$ . Les positions occupées sont respectivement  $(0, 0, 0)$ ,  $(1/4, 1/4, 1/4)$  et  $([13] C. Felser, G.H. Fecher, spintronics, springer (2013) (3/4, 3/4, 3/4) [5].$

#### I.3.3. Alliages inverses Heusler :

Les Full-Heusler inverses ont la formule  $X_2YZ$  où la valence de l'atome du métal de transition  $X$  est plus petite que celle de  $Y$ . Comme conséquence, les composés inverses Heusler cristallisent dans la structure dite  $X_A$  ou  $X_\alpha$ , où la séquence des atomes est  $X-X-Y-Z$  et le prototype est  $Hg_2TiCu$  [6]. Plusieurs Heusler inverses ont été étudiés en utilisant des calculs de structure électronique de premier-principe [7,8]. Dans tous les cas, la structure  $X_A$  est énergétiquement préférée par rapport à la structure  $L2_1$  des composés Full-Heusler habituels où la séquence des atomes est  $X-Y-X-Z$ . Ce dernier a également été confirmé par

des expériences sur **Mn<sub>2</sub>CoGa** et **Mn<sub>2</sub>CoSn** films ainsi que des échantillons Mn<sub>3</sub>Ga dopés au Co [9,10], mais des expériences sur **Mn<sub>2</sub>NiSb** révèlent que l'arrangement réel des atomes sur les différents sites peut être influencé par la méthode de préparation [11]. Les Heusler inverses sont devenus plus intéressants depuis leurs utilisations en combinant la croissance cohérente sur les semi-conducteurs avec de grandes températures de Curie qui peuvent dépasser les 1000°K comme dans le cas de **Cr<sub>2</sub>CoGa** [12]. Plusieurs de ces composés ont été identifiés comme étant des aimants semi-métalliques. L'apparence de la demi-métallicité est associée dans tous les cas à un comportement Slater-Pauling du moment total spin-magnétique.

### **I.3.4. Alliages Heusler quaternaires :**

Une autre famille de Heusler de type LiMgPdSn, également connue sous le nom de composés Heusler de type LiMgPdSb [13] appelés Heusler quaternaires. Ce sont des composés quaternaires de formule chimique **(XX') YZ** où **X, X'** et **Y** sont des atomes de métaux de transition. 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 centré (CFC) est **X-Y-X'-Z** qui est énergétiquement la plus stable [14].

### **I.4. Les propriétés structurales :**

Les propriétés physiques des alliages Heusler dépendent fortement des arrangements atomiques dans le cristal. Un léger désordre dans la structure peut modifier distinctement la structure électronique. Si chacun des éléments réside sur leurs sites respectifs, la résultante sera une structure cubique bien ordonnée. Plusieurs types de structures désordonnées ont été observés dans les alliages de Heusler. Certaines des structures désordonnées possibles dans FH et / ou QH sont appelées structures A<sub>2</sub>, DO<sub>3</sub> et B<sub>2</sub> [15]. Le désordre complet dans la structure FH et / ou QH (X, X', Y et Z répartis au hasard) aboutit à la structure A<sub>2</sub> avec une symétrie réduite et un réseau (bcc). D'autre part, la distribution aléatoire de X et Y ou X et Z conduit au trouble DO<sub>3</sub> qui aboutit à une structure de type BiF<sub>3</sub>. Le type B<sub>2</sub> est une autre structure fréquemment observée, dans laquelle les sites Y et Z deviennent équivalents. C'est à dire, Le désordre est entre les sites Y et Z, ce qui conduit à une structure similaire à CsCl. Les structures cristallines correspondant à différents types de structures, on a observé qu'une structure cristalline très ordonnée est essentielle pour avoir une structure électronique semi-métallique [15, 16, 17].

#### **I.4.1. La structure cristalline des alliages de Heusler :**

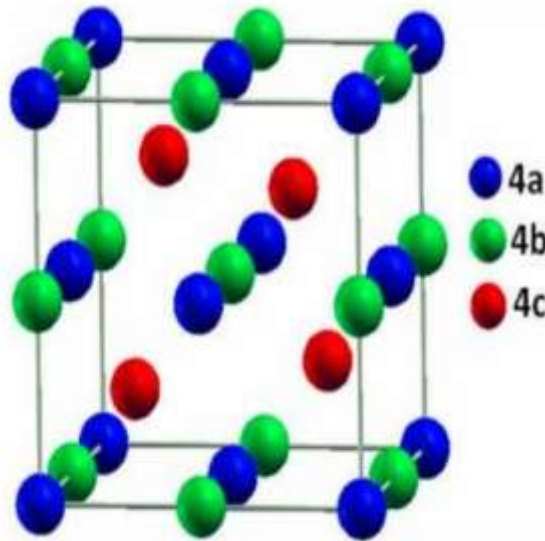
Les alliages FH sont des composés intermétalliques ternaires avec la composition stœchiométrique (X<sub>2</sub>YZ) [18,19], où (X) et (Y) sont des éléments de métaux de transition et (Z) est un groupe (III, IV ou V Élément). Ces composés cristallisent dans une structure cubique. Les composés FH sont trouvés soit dans le type (**Hg<sub>2</sub>CuTi**) noté (type-X) qui appartient à la symétrie (F43-m) (groupe spatial N ° 216) [20] ou dans le type (**Cu<sub>2</sub>MnAl**) noté (type-L<sub>21</sub>). Lorsque le nombre d'électrons de valence de l'élément (X) est supérieur à celui de l'élément (Y), le composé prend la structure (type-L<sub>21</sub>) [19,20], tandis que la structure de (type-X) est favorisée dans le cas inverse [21]. La cellule unitaire du (type-L<sub>21</sub>) La structure qui appartient à la symétrie (Fm-3m) (groupe spatial N ° 225) [22,23] se compose l'interpénétration de quatre sous-réseaux cubique à faces centrées (CFC) avec les coordonnées Wyckoff suivantes: **X<sub>1</sub> = (0,0,0)** , **X<sub>2</sub> = (1/2,1/2,1/2)**, **Y = (1/4,1/4,1/4)** et **Z = (3/4,3/4,3/4)**

.Pour le (type -X), dans lequel les paramètres d'occupation des éléments ( $X_2$ ) et (Y) sont échangés. Les composés Full-Heusler avec structure prototype ultérieure sont également appelés inverse Heusler.

Si les deux (X) atomes ne sont plus équivalents, ils produisent des alliages Heusler Ternaires et Quaternaires, les alliages Heusler quaternaires (HQ) avec une composition stœchiométrique de ( $XX'YZ$ ) se cristallisent généralement en tant que (type -LiMgPdSn) Structure Heusler, notée (type - Y), qui appartient à la symétrie ( $F43m$ ) (groupe spatial N° 216) [22,25,26]. La cellule unitaire pour la structure (type Y) comporte les positions Wyckoff suivantes:  $X = (1/2, 1/2, 1/2)$ ,  $X' = (0, 0, 0)$ ,  $Y = (1/4, 1/4, 1/4)$ ,  $Z = (3/4, 3/4, 3/4)$ .

**I.4.2. Structure cristallin des alliages half heusler :**

La famille de ce type se compose selon une stœchiométrie de 1 : 1 : 1 dont la formule est XYZ et cristallisent dans une structure cubique non-contrasymétrique (groupe d'espace N° 216,  $F43m$ ) connue sous la structure C1b, cette dernière, est l'équivalent d'un sous réseau ZnS avec les positions 4a et 4c, dont les sites octaédrique 4b sont occupés. L'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc), dont chacun est occupé par les atomes X, Y, Z [27], ce cas de figure caractérise ce type de structure. Les positions de Wyckoff sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4)



**Figure 1.2 : Structure de demi-Heusler (Half-Heusler)[28]**

Trois arrangements atomiques non équivalents à ce type de structure (C1b) peuvent être associés, le Tableau présente ces différentes possibilités.

Les atomes	X	Y	Z
1 <sup>ere</sup> arrangement	4a	4b	4c
2 <sup>eme</sup> arrangement	4b	4c	4a
3 <sup>eme</sup> arrangement	4c	4a	4b

**Tableau I.2. Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b.[28]**

Les arrangements atomiques cités précédemment, dépendent de deux facteurs, l'un est la différence de taille entre les atomes, alors que l'autre est de type des interactions interatomiques.

Souvent, la structure C1b est détaillée par le prototype MgAgAs, mais la plupart des alliages demi-Heusler n'ont pas de coïncidence avec ce prototype, la majorité des alliages demi-Heusler contiennent deux éléments de transition, qui sont souvent cités dans la littérature par le prototype MgAgAs [29].

Il faut préciser que ce matériau MgAgAs cristallise en effet avec un ordre atomique autre que la plupart des autres composés demi-Heusler, le ce fait, une situation exceptionnelle se présente dans le prototype lui-même dont MgCuSb est l'exemple [29,30].

**I.4.3. Différents types de désordre dans la structure des Half-Heusler :**

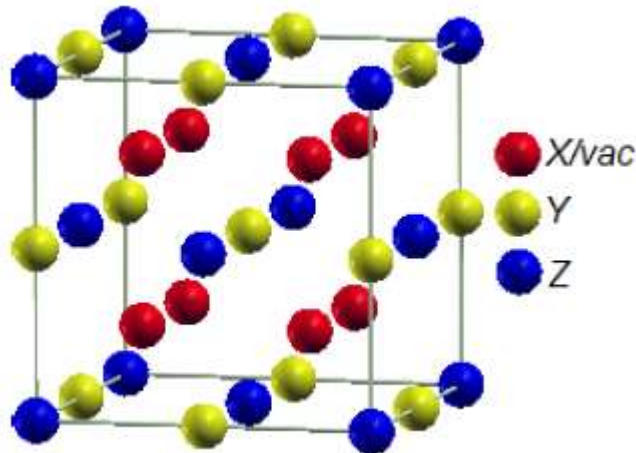
La structure cristalline décrite précédemment de ces alliages est un arrangement atomique, ou, la moindre modification dans l'empilement peut conduire à une nouvelle structure électronique avec de nouvelles propriétés. Plusieurs types de structure atomique désordonnée pour les Half-Heusler ont été observés, ces structures sont résumées dans le tableau (I.3) [31].

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

**Tableau I.3 : Occupation des sites, les formules générales, les différentes structures des ordres atomiques et l'espace groupe des Half-Heusler [31].**

**I.4.3.a. Structure de type L2<sub>1</sub> :**

La structure de type Cu<sub>2</sub>MnAl fait partie du groupe d'espace Fm-3m (N° 225). Cette structure est un mélange des positions 4c et 4d vacants toujours en même temps comme le montre la **figure (I.3)** [32].



**Figure I.3 : Structure demi-Heusler le désordre de type L2<sub>1</sub> [32].**



#### I.4.3.b. Structure de type B2 (CsCl) :

Lorsque les atomes dans les positions 4a et 4b remplacent leurs sites (désordre Y-Z) et occupent finalement leurs sites de façon absolument aléatoire, l'alliage se transforme en structure B2 avec un groupe d'espace Pm-3m (N° 221). La structure B2 est illustrée sur la figure (I.4) [32].

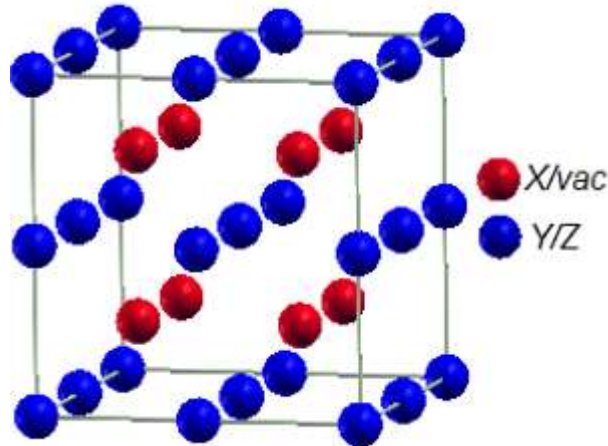


Figure I. 4 : Structure demi-Heusler : le désordre de type B2 [32].

#### I.4.4. Structure cristalline des alliages full-Heuslers :

Les composés full Heusler avec la stœchiométrie (2 :1 :1) se cristallisent selon la structure cubique à face centrée avec le prototype  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  (L21) qui appartient au groupe d'espace Fm-3m (N°225) [33]. Cette structure se compose de quatre sous-réseaux (cfc) interpénétrés. Mais, Il existe des cas où l'atome Y est le plus électronégatif que l'atome X, par conséquent le composé se cristallise dans la structure prototype  $\text{AgLi}_2\text{Sb}$  qui appartient au groupe d'espace (F-43m N°216) [34].

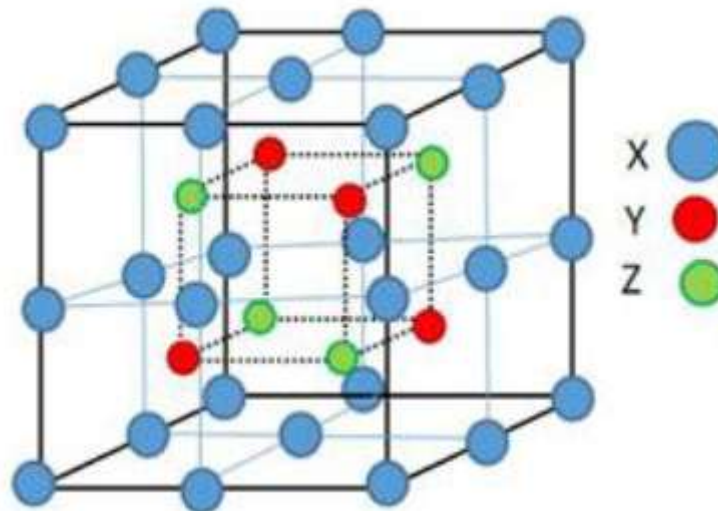


Figure I. 5 : Structure cristalline des alliages Full-Heusler [31].



Dans cette structure, tous les atomes sont bien arrangés tandis qu'il existe d'autres structures qui comportent un désordre au sein de la distribution des atomes sur les sites du réseau. Ce désordre va introduire des modifications dans la structure électronique ce qui va changer de multiples propriétés de ces alliages [35].

**I.4.5. Différents types de désordre dans la structure des Full-Heusler :**

Plusieurs types de structures désordonnées ont été déterminés pour les alliages full-Heuslers, comme la structure L21, Y, A2, DO3, et B2 tel qu'il est montré sur le tableau (I.3) [36].

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

**Tableau I.3 : Différentes structures des alliages full-Heuslers [36].**

**I.5. Les propriétés magnétiques :**

**I.5.1. Origine du moment magnétique :**

Le magnétisme est connu depuis longtemps quand nos ancêtres utilisaient les objets en matière magnétique comme les pierres d'aimant, puis leur successeurs découvraient la boussole. Vers la fin du dix-neuvième siècle, la science se développe et le magnétisme connaît l'unification de l'électricité et le magnétisme par des lois empiriques connu sous l'électromagnétisme par le physicien James Clark maxwell [37.38]. malgré tout ceci, l'origine du magnétisme reste inexplicable. Ce n'est qu'un début vingtième siècle que la mécanique quantique apporte son fruit en expliquant les phénomènes magnétique. Au niveau atomique un électron est caractérisé par une charge électrique et un moment magnétique appelé spin [39]. Ce moment magnétique intrinsèque ne peut prendre que deux position , soit orienté vers le haut (spin up) soit vers les bas (spin down) ,ainsi, le moment magnétique total représente donc la combinaison vectorielle des moment orbitaux et des spin. au niveau énergétique si la couche est partiellement remplie comme le cas des métaux de transition, la différence des spin up et down donne naissance a un moment magnétique permanent microscopique non nul au sein du matériau et c'est l'origine du moment magnétique des atomes [40.41].

**I.5.2. les différentes formées classiques du magnétisme :**

Souvent, dans la matière, les moment magnétique ne sont pas libres mais interagissent entre eux et avec leur environnement. en résulte un comportement collectif qui se manifeste, en dessus d'une température critique, par l'apparition d'ordre mantique tel que le Ferro-, le Ferri-ou l'anitiferrromagnetisme. ceux-ci se caractérisent base température, par un arrangement microscopique des moments magnétique atomique que l'on peut observer par diffraction neutronique, technique expérimentale essentielle en magnétisme.

### I.5.2.1. Diamagnétisme :

On définit l'aimantation  $M$  par la relation :

$$M = \chi H$$

Telle que  $\chi$  représente la susceptibilité magnétique et  $H$  c'est l'excitation magnétique appliquée qui vaut :

$$B = \mu H$$

$B$  c'est le champ magnétique et  $\mu$  la perméabilité magnétique du matériau. Le diamagnétisme est une propriété générale de la matière atomique qui provoque l'apparition d'un champ magnétique opposé à un champ appliqué. Il peut être expliqué par la modification du moment orbital des électrons autour du noyau. La susceptibilité magnétique des matériaux diamagnétiques est négative, très proche de zéro (de l'ordre de  $10^{-5}$ ) et elle reste constante quand la température varie alors que la diminution du champ magnétique reste donc très faible (figure II.6). Diamagnétisme est un phénomène qui apparaît dans toute la matière atomique mais il est masqué par les autres effets paramagnétique, ferromagnétique et antiferromagnétique lorsqu'ils coexistent dans le matériau. Les gaz rares, certains métaux et un grand nombre de composés organiques sont diamagnétiques. Susceptibilité magnétique  $\chi$  varie selon la loi de Curie-Weiss [42].

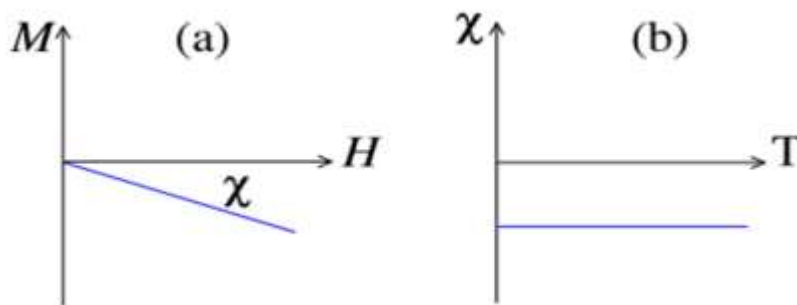


Figure II.6 : (a) Variations sous champ magnétique  $H$  de l'aimantation  $M$ , (b) Variation thermique de la susceptibilité magnétique  $\chi$  en fonction de la température  $T$ .

### I.5.2.2. paramagnétisme :

Le paramagnétisme n'est pas une propriété intrinsèque d'un matériau, Dans un matériau paramagnétique, les atomes possèdent un moment magnétique permanent  $m_i$ , ces moments sont orientés aléatoirement de sorte que l'aimantation  $M$  est nulle en absence de champ appliqué  $H$  figure (I.7, (a)). Cette orientation aléatoire est due à l'agitation thermique et au fait que les moments ne sont pas couplés. L'orsqu'on applique un champ magnétique extérieur  $H$ , les moments individuels  $m_i$  de chaque atome s'orientent suivant  $H$  et on aura une aimantation  $M$  non nulle dirigée suivant le champ appliqué  $H$ . Un matériau paramagnétique a une susceptibilité positive Figure (I.7, (b)) mais faible de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-6}$  à la température ambiante. Dans le cas idéal, l'inverse de la susceptibilité initiale varie proportionnellement à la température (c'est la loi de Curie) Figure (I.7, (c)). [43]

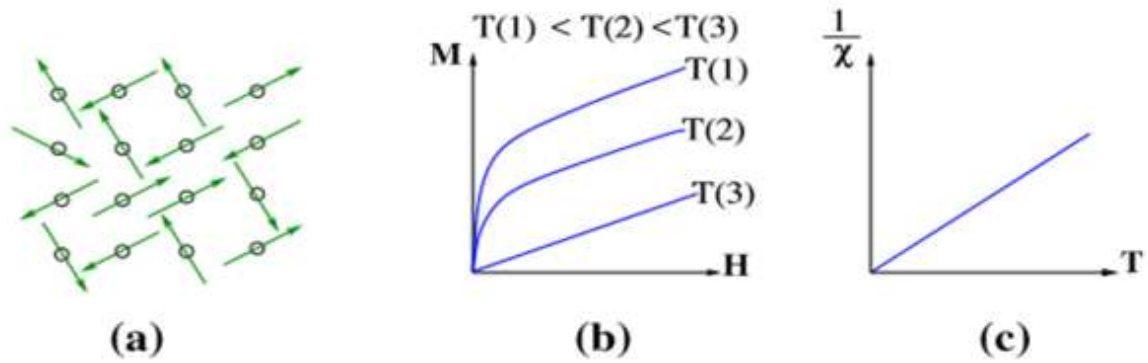
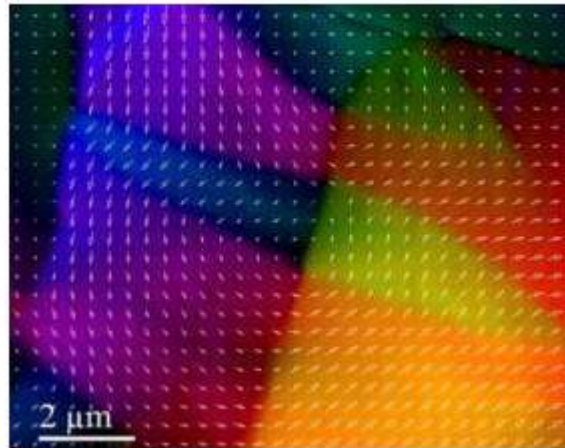


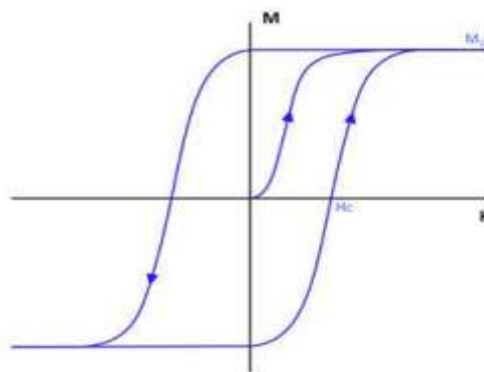
Figure I.7 :(a) réseau de spins ; (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation  $M(H)$  ;(c) l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température  $\chi(T)$  [44].

### I.5.2.3. ferromagnétisme :

Un matériau ferromagnétique, les moments magnétiques interagissent entre eux et tendent à s'aligner parallèlement les uns par rapport aux autres. Cette interaction des moments entre eux est appelée interaction d'échange. En absence de champ appliqué, les moments s'arrangent dans des géométries complexes, appelées domaines magnétiques (**figure I.8**). Cet arrangement permet de diminuer l'énergie totale du système. Au sein d'un domaine, une multitude de moments sont alignés entre eux et la direction change rapidement dans les parois entre les domaines. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué sur un matériau ferromagnétique, les domaines magnétiques s'alignent progressivement avec la direction du champ. Si l'aimantation d'un matériau s'aligne facilement sous l'effet du champ, on dit que le matériau est doux. Ces matériaux sont caractérisés par des cycles d'hystérésis (**figure I.9**) étroits, et par conséquent, par des champs coercitifs faibles. Généralement, les matériaux doux possèdent des susceptibilités élevées du fait qu'ils réagissent facilement avec le champ. Si le matériau nécessite des champs importants pour aligner son aimantation, on dit lorsqu'il est dur. Ces matériaux sont caractérisés par des cycles d'hystérésis larges et par des champs coercitifs élevés. Ils sont souvent utilisés pour faire des aimants permanents.



**Figure I.8 : Image des domaines magnétiques faite par Microscopie Electronique par Transmission en mode Lorentz d'un échantillon ferromagnétique de Co<sub>2</sub>MnSi.**



**Figure I.9 : Schéma d'un cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du Champ magnétique. (MS est l'aimantation à saturation et Hc est le champ coercitif).**

Si le matériau est isotrope, la susceptibilité magnétique est positive et elle est généralement plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des matériaux paramagnétiques. Pour donner une idée, la susceptibilité des matériaux paramagnétiques est comprise entre  $10^{-5}$  et  $10^{-3}$ , et celle des matériaux ferromagnétiques, entre quelques unités et  $10^4$  [45].

#### **I.5.2.4. antiferromagnétisme :**

Ces matériaux composés d'atomes ont des moments magnétiques permanents identiques mais orientés de façon antiparallèle en deux sous-réseaux d'aimantations égales et opposées, ce qui résulte une aimantation globale nulle en absence du champ et ceci est dû aux interactions d'échange négatives entre atomes voisins. [46]. La susceptibilité est faiblement positive, elle augmente avec l'agitation thermique jusqu'à une valeur maximale de température dite température de Néel, au-dessus de cette température l'agitation thermique perturbe les moments magnétiques et le comportement des matériaux antiferromagnétiques devient comparable à celui des matériaux paramagnétiques [47]. (Figure I.10).

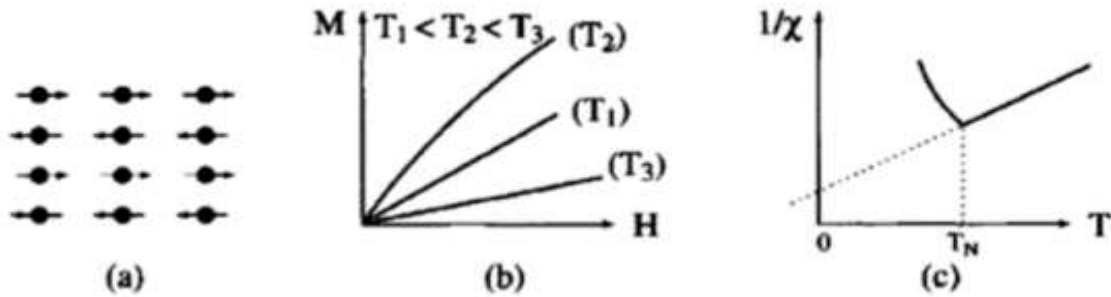


Figure I.10 : (a) réseau de spins ; (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation  $M(H)$  ;(c) l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température  $\chi(T)$  [44].

### I.5.2.5. ferrimagnétisme :

Le ferrimagnétisme est une propriété magnétique de certains corps solides, dans un matériau ferrimagnétique, les moments magnétiques sont antiparallèles mais d'amplitude différentielle en résulte une aimantation spontanée du matériau [48], il se distingue donc à la fois de l'antiferromagnétisme, pour lequel le moment magnétique résultant est nul, et du ferromagnétisme, pour lequel l'aimantation spontanée résulte au niveau microscopique d'un arrangement parallèle des moments magnétiques, certains ferrimagnétiques sont appelés ferrites mais il est important de noter que le mot dans ce contexte s'emploie au masculin, il ne faut donc pas le confondre avec la ferrite qui est un terme de métallurgie désignant la phase  $\alpha$  du fer,

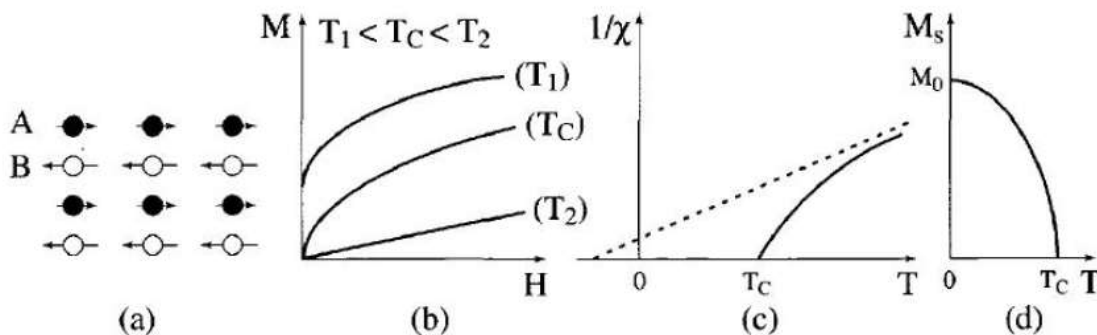


Figure I.11: Ferrimagnétisme (a) Réseau de spins, (b) Variation sous champ de l'aimantation, (c) Variation thermique de  $1/\chi$ , (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée

### I.6. Les propriétés électroniques :

L'étude de ces propriétés d'un matériau nous permet d'analyser et de comprendre la façon dont les différents éléments de ce matériau sont liés, cela se fait dans la phase magnétique la plus stable. Pour caractériser la structure électronique d'un solide, nous disposons d'outils complémentaires qui sont la densité d'états électroniques (DOS) et la structure de bandes.

### I.6.1. Structure de bande :

Le comportement isolant ou conducteur électrique d'un matériau s'explique par la théorie des bandes, qui permet la modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des bandes d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes.

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde. On les représente donc dans l'espace réciproque et dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de valence et bandes de conduction, voir **la figure (I.12)**. La bande de valence, la plus basse et la bande de conduction, la plus haute, séparées par la bande interdite déterminent principalement les propriétés de transport des électrons au sein du matériau [49].

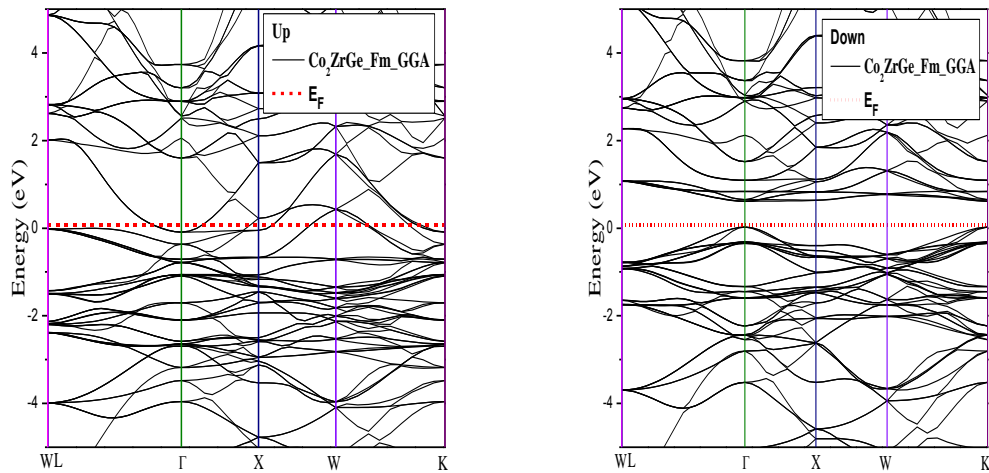


Figure.12 : La Structure de bande de spin polarisé (spin up et down)

### I.6.2. Densité d'états électroniques :

La densité d'états électroniques **DOS** (Density Of States) donne des informations sur l'évolution des niveaux d'énergies et de leurs densités associées en fonction de la configuration (changement de structure, variation d'énergie d'orbitale, etc...) du matériau.

La densité d'états totale **TDOS** permet, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s, p, d ou f. On obtient ainsi les densités d'états partielles **PDOS** qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'états totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'états partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative [50].

## I.7.Application :

### I.7.1.Magnétorésistance Géante (GMR) :

La magnétorésistance géante (**GMR** : Giant Magnétorésistance) est un effet physique dont la découverte en, 1988 [51.52], a été récompensée par un prix Nobel attribué en 2007. Cet effet relie la résistance d'un méta-matériau à l'orientation relative des aimantations des couches minces magnétiques le composant. Historiquement, le premier système où un tel effet fut observé est la superposition de couches minces **Fe/Cr/Fe**. Dans ce système (appelé vanne de spin) constitué de deux électrodes ferromagnétiques séparées par une couche conductrice d'aimantation nulle, l'effet **GMR** est caractérisé par la modification de la résistance de la tri-couche lorsqu'on change sa configuration magnétique : la résistance au passage des électrons d'une couche magnétique à une autre magnétique est plus faible lorsque les aimantations des électrodes sont parallèles que lorsqu'elles sont antiparallèles. Formellement, la valeur de la GMR est définie par l'équation suivante :

$$GMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P}$$

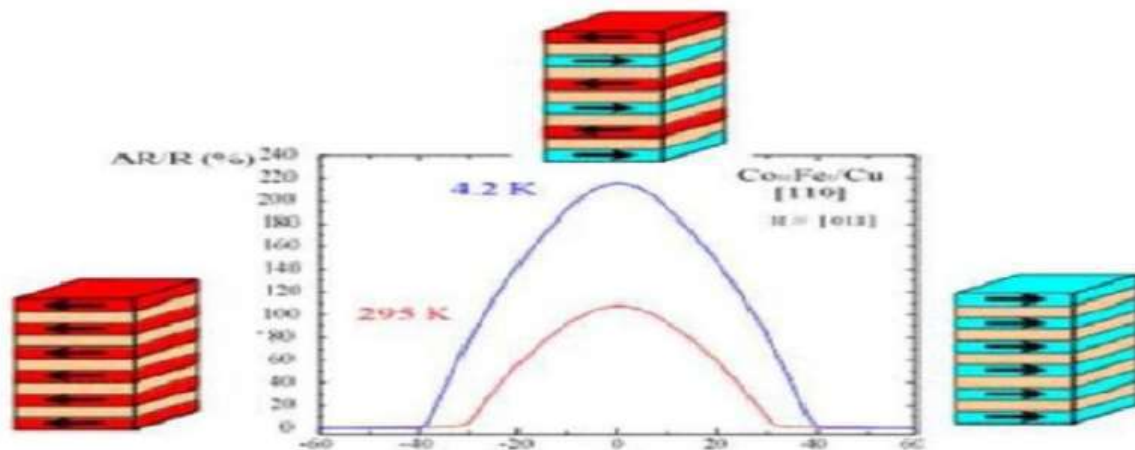


Figure (I.13) : Magnétorésistance géante dans une structure à base de Multicouches d'alliage cobalt-fer avec du cuivre [53].

### I.7.2.Magnétorésistance Tunnel (TMR) :

En physique, la magnétorésistance à effet tunnel, ou magnétorésistance tunnel (abrégée **TMR**) est une propriété qui apparaît dans une jonction tunnel. Une jonction tunnel est sous sa forme la plus simple, une mince barrière isolant entre deux électrodes conductrices, le passage du courant se fait par effet tunnel à travers cette barrière. Pour qu'un courant tunnel soit possible l'épaisseur de cette barrière ne doit pas excéder 1 à 2 nanomètre, puisque ce phénomène est interdit en physique classique, la magnétorésistance à effet tunnel est une propriété dérivant strictement de la mécanique quantique,



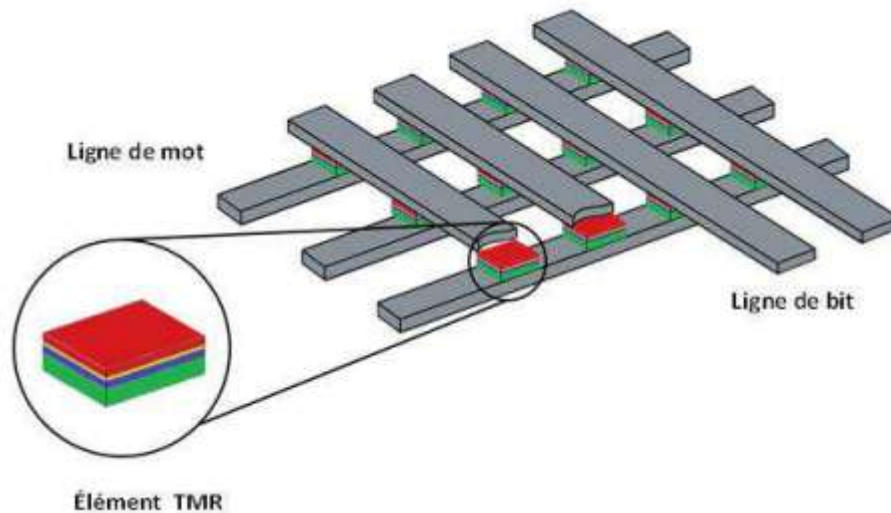


Figure I.14 : Les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique.

### I.7.3. Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM) :

La magnéto-résistance tunnel a rapidement trouvé des applications dans le stockage magnétique. Il est possible de fabriquer des matrices de jonctions (TMR) de taille submicronique pour coder l'information par une série de 0 et de 1 : état « 0 » correspond à la configuration parallèle (résistance faible) et état « 1 » correspond à la configuration antiparallèle (résistance forte). En pratique, plus la différence entre les deux niveaux de résistance est élevée, plus la lecture de l'état est rapide. La non-volatilité de ces systèmes magnétiques et la démonstration d'écriture sub-nanoseconde permettent d'envisager leur utilisation en tant que mémoire de stockage d'une grande fiabilité et de support pour le traitement de données logiques. De tels systèmes sont appelés **MRAM**. La figure I.3 représente l'architecture des **MRAM** : une jonction tunnel magnétique connectée en série avec un transistor de sélection, une ligne de bit et une ligne de mot. L'écriture est effectuée en fermant le transistor et en faisant passer des courants à travers la ligne de bit et la ligne de mot qui se croisent au niveau du point mémoire adressé. On crée ainsi deux champs magnétiques orthogonaux au niveau de la jonction. Ces deux champs sont suffisants pour changer l'orientation de la couche libre. Chaque champ magnétique pris indépendamment ne permet pas le renversement de l'aimantation de la couche libre car le champ magnétique créé à l'intersection des deux courants doit être supérieur au champ coercitif de la couche libre.





**Figure I.15 : architecture d'une mémoire MRAM constituée d'une matrice de jonctions tunnels magnétiques [54].**

Le principe de lecture d'un bit est de faire circuler un courant entre une ligne de mot et une ligne de bit. La mesure de la résistance ainsi obtenue correspond à l'état de résistance faible ou fort. Cependant, en appliquant une tension entre deux lignes, un ensemble de chemins possibles pour le courant traversant une ou plusieurs jonctions tunnel magnétiques se superposent. Pour éviter ce problème de lecture, un transistor en série a été ajouté avec chaque cellule pour pouvoir les adresser chacune individuellement lors de la lecture.

**I.8. Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons présenté une généralité sur les alliages Heusler compris y leurs définition, leurs types et leurs propriétés générales

Enfin, nous avons abordé les applications **GMR, TMR** et **MRAM**.

**Références:**

- [1] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5, 220, (1903).
- [2] F. Heusler, Verh DPG 5, 219, (1903).
- [3] I. Galanakis. Phys. Rev. B., 71, 012413, (2005).
- [4] Tanja Graf, Claudia Falser, and Stuart S. P. Parkin. Simple rules for the understanding Of Heusler compounds. Progress in Solid State Chemistry, 39:1, 2011
- [5] C. Felser, G.H. Fecher, spintronics, springer (2013)
- [6] Le magazine d'information de l'université Paris-Sud, janvier- février 2008 numéro 69.
- [7] K. Zdogan, Ü. I. Galanakis, J. Magn. Magn. Mater. 321, L34 (2009)
- [8] E. Bayar, N. Kervan, S. Kervan, J. Magn. Magn. Mater. 323, 2945 (2011)
- [9] J. Winterlik, G.H. Fecher, B. Balke, T. Graf, V. Alijani, V. Ksenofontov, C.A. Jenkins, O. Meshcheriakova, C. Felser, G. Liu, S. Ueda, K. Kobayashi, T. Nakamura, M. W—jcik, Phys. Rev. B 83, 174448 (2011)
- [10] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, C. Felser, Appl. Phys. Lett. 99, 222510 (2012)
- [11] H. Luo, W. Zhu, L. Ma, G. Liu, Y. Li, X. Zhu, C. Jiang, H. Xu, G. Wu, J. Phys. D Appl. Phys. 42, 095001 (2009)
- [12] I. Galanakis, E. Saüsöoglu, Appl. Phys. Lett. 99, 052509 (2011)
- [13] D. Xu, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, J. Appl. Phys. 105, 07E901 (2009)
- [14] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S.S. Naghavi, C. Felser, Phys. Rev. B 83, 184428
- [15] P. Riblet, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1995).
- [16] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," Phys. Rev. Lett. 45: 566, 1980.
- [17] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048, 1981.
- [18] F. Heusler, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 5, 219 (1903).
- [19] O. Heusler. Ann. Phys., 155:411, (1934).
- [20] M. Pusej and Z. Ban. Croat. Chem. Acta, 41:79, (1969).
- [21] Ahmadian, F. J. Supercond. Nov. Magn. 26, 1737–1743 (2013).
- [22] Fr. Heusler, Z. Anorg. Allg. Chem. 161,159 – 160, (1927).
- [23] N. Tezuka, N. Ikeda, F. Mitsuhashi and S. Sugimoto. Appl. Phys. Lett., 94:162504, (2009).
- [24] J. Drews, U. Eberz, H. Schuster, J. Less-Common. Met. 116, 271 (1986).
- [25] X. Dai, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, J. Appl. Phys. 105, 07E901 (2009).
- [26] U. Eberz, W. Seelentag, and H. U. Schuster, Z. Naturforsch. B, 35:1341, (1980).
- [27] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer; 19 (1988) 75-184.
- [28] S. BENAYED, « Étude des propriétés structurales et mécaniques de l'alliage Heusler quaternaire CoFeScP », Université de Mostaganem, Master (2017).
- [29] P. Villars, L.D Calvert. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. American Society of Metals; vol 1-3 (1991) 3258.
- [30] H. Nowotny, W. Sibert, Z. Metallkunde 33 (1941) 391.
- [31] G. E. Bacon, J. S. Plant, J Phys F. Met. Phys., 1, 524 (1971).
- [32] A. BAHNES, « Les propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des alliages de type Heuslers : Étude de premiers principes », Université d'Oran, Thèse (2018).
- [33] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.

- [34] H.C.Kandpal, C.Felser, et R.Seshadri. J Phys. D: Appl. Phys., 39(5), 776 (2006).
- [35] P.J. Webster, Contemp Phys 10, 559 (1969).
- [36] T. Graf, F. Casper, J. Winterlik, B. Balke, G.H. Fecher, C. Felser, Z.Anorg.Allg.Chem 635, pp. 976 (2009).
- [37] E. Du Tremolet de Lacheisserie.Magnetisme, Tomes 1 : Fondement (Coll.Grenbol sciences). EDP Sciences ,2000.
- [38] W.Gerlach and O.Stren. Z Physik, 9:353, 1922.
- [39] J.P. Nozières, La spintronique, SPINTEC? URA CEA-DSM/CNRS-SPM/STIC n°2512. Grenoble.
- [40] Maria Marins De Castro Souza. Commutation précessionnelle de mémoire magnétique Avec polariseur à anisotropie perpendiculaire. Other.Université de Grenoble, 2011.French.
- [41]-charles kittel (trad,nathalie bardou,évelyne kolb ),physique de l'état solide (solide state physics),1998(détail des éditions
- [42] Kittel C, Physique de l'etat solide ( Dunod,1998).
- [43] N. H. Duc, T. D. Hien, D. Givord, J. J. M. Franse, and F. R. de Boer. J. Magn. Magn. Mater. 124 (1993) 305.
- [44] R. J. Radwanski, J. J. M. Franse, and S. Sinnema. J. Magn. Magn. Mater.70 (1987) 313.
- [45] D.C. Jiles. Chapman and Hall, 1998.
- [46] J. Hu, B. Shen, J. Zhao, W. Zhan, and Z.Wang. Solid State Comm. 89 (1994)799.
- [47] Z. W. Li and A. H. Morrish. Phys. Rev. B 55 (1997)3670.
- [48] E. Du Tremolet de Lacheisserie.Magnetisme, Tomes 1 : Fondement (Coll.Grenbol sciences). EDP Sciences ,2000.
- [49] Henry Mathieu, physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Dunod, ISBN 2. 10 005654 9, paris, 2001
- [50] D. Sanchez-Portal, E. Artacho and J. L. Soler, (1995) Solid State Comm. 95, 685.
- [51]-charles kittel (trad,nathalie bardou,évelyne kolb ),physique de l'état solide (solide state physics),1998(détail des éditions
- [52] J.C. Slater, Phys Rev 49 (1936)537.
- [53] BELKHOUANE Mohammed, "Etude de premier principe des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux Heusler de type  $Fe_2MnZ$  ( $Z = Al, Si$ )  $Fe_2MnAl_{0.5}Si_{0.5}$ ". Thèse de Doctorat en Sciences Physiques, Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès, Algérie. 2016.
- [54] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. Physical Review B, 39(7) :4828\_4830, March 1989.

*Chapitre II*  
*Calculs ab initio*

## II. Calculs ab initio :

### II.1.Introduction :

La physique de la matière condensée a pour objectif de décrire et d'expliquer les propriétés physiques des systèmes (électronique, structurale et optique), contenant des particules en interaction et cela en se basant sur la mécanique quantique. Cependant à cause du nombre d'interactions très élevé entre les particules qui forment des systèmes à plusieurs corps, la résolution de l'équation de Schrödinger devient ainsi extrêmement difficile. Pour cela les techniques et les approximations de calculs ne cessent de se développer depuis la première approximation faite par Dirac (1929) [1], dans le but de simplifier la résolution de l'équation caractéristique de ce système complexe.

C'est dans cet horizon que le développement de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) a été mis en évidence pour résoudre ce type de problèmes caractérisés par des systèmes pouvant contenir jusqu'à cent atomes par cellule unitaire. Ainsi toute l'information que l'on peut obtenir sur le système est contenue dans sa fonction d'onde [2].

### II.2.L'équation de Schrödinger :

Si on considère un système cristallin constitué de deux types de particules : les noyaux et les électrons en interaction. On désigne par  $r_1, r_2, \dots, r_K$ , les coordonnées spatiales des électrons qui constituent le système cristallin et par  $R_1, R_2, \dots, R_K$ , celles des noyaux. On peut représenter l'état d'un système par l'équation de Schrödinger [3] qui décrit le mouvement des électrons et des noyaux d'un système moléculaire. Cette équation dans le cas stationnaire indépendante du temps s'écrit:

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

Où  $E$  est l'énergie du système,  $H$  son hamiltonien et  $\Psi$  sa fonction d'onde.

L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons), ce sont ces interactions qui vont nous déterminer les propriétés de l'état fondamentale d'un matériau, l'opérateur hamiltonien sera tel que :

$$T_{\text{total}} = T_n + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_e \quad (\text{II.2})$$

Où  $T_n$  : est l'énergie cinétique des noyaux,

$V_{nn}$  : énergie potentielle d'interaction entre les noyaux,

$V_{ne}$  : énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,

$V_{ee}$  : énergie potentielle de répulsion entre les électrons,

$T_e$  : énergie cinétique des électrons.

### II.3. Les approximations apportées sur l'équation de Schrödinger :

#### II.3.1. Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer :

Au début du dix-neuvième siècle, Born et Oppenheimer [4] ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (II-3) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde.

Cette approximation est fondée sur le fait que les électrons ont une vitesse beaucoup plus grande que celle des noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois plus petite que la masse du proton). La fonction d'onde approchée du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born et Oppenheimer peut donc s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions :

$$\Psi = \Psi_e \cdot \Psi_n \quad (\text{II-3})$$

$\Psi_e$  : est la fonction d'onde électronique.

$\Psi_n$  : est la fonction d'onde nucléaire.

Et l'Hamiltonien du système donné par l'équation (II-2), peut s'écrire comme la somme de deux termes :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_e + \mathbf{H}_n \quad (\text{II-4})$$

Où  $\mathbf{H}_e$  et  $\mathbf{H}_n$  désignent les Hamiltoniens électronique et nucléaire, respectivement. Par suite, l'équation de Schrödinger électronique s'écrit :

$$\mathbf{H}_e \cdot \Psi_e = \varepsilon \Psi_e \quad (\text{II-5})$$

#### II.3.2. Approximation de Hartree :

Cette approximation a été proposée par Hartree en 1928 [5,6] avec des arguments intuitifs. Son idée repose sur l'approximation du champ moyen, en effet lorsqu'un électron se trouve dans un solide, il est soumis à l'action du champ de tous les noyaux et de tous les autres électrons. Supposons qu'à l'aide d'un champ appliqué nous réussissons à créer à tout instant à l'emplacement de l'électron considéré un champ identique à celui produit par tous les autres électrons. Pour Hartree ce champ qui représente une énergie ne dépend que des coordonnées de l'électron considéré. Il déduit que ce champ non seulement détermine le mouvement de l'électron considéré, mais en est à son tour fonction, ce qui conduit à l'appeler champ self-consistent. Malheureusement le système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit et manque de précisions car l'énergie calculée par la méthode de Hartree est plus petite que celle du système réel d'une valeur appelée énergie d'échange. Cette dernière exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde, c'est-à-dire le fait de permuter deux électrons de leurs positions [8], car les électrons sont des fermions et ils obéissent donc à la statistique de Fermi-Dirac .

#### II.3.3. Approximation Hartree-Fock

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres qui se déplacent à l'intérieur d'un potentiel créé par les noyaux, mais aussi dans le potentiel moyen de tous les électrons. La fonction d'onde  $\Psi_{HF}$  est décrite par un unique déterminant de Slater  $\phi_e$  [7] selon l'équation (II.9), lui même produit antisymétrique de n fonctions d'onde mono électroniques.

$$\Psi_e = \Psi_{\text{HF}} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \phi_1(\mathbf{1}) & \cdots & \phi_1(\mathbf{n}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(\mathbf{1}) & \cdots & \phi_n(\mathbf{n}) \end{bmatrix} \quad \text{II-6}$$

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

Les spin orbitales  $\phi_i(\mathbf{i})$  sont les solutions de l'équation de Hartree-Fock :

$$F\phi_i(\mathbf{i}) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{i}) \quad \text{II-7}$$

Où  $F$  est l'opérateur de Hartree-Fock défini pour un électron par :

$$F(\mathbf{i}) = T_e(\mathbf{1}) + V_{e-N}(\mathbf{1}) + V_{\text{HF}}(\mathbf{1}) \quad \text{II-8}$$

$V_{\text{HF}}$  : est le potentiel de Hartree-Fock qui représente le potentiel appliqué sur l'électron par les autres électrons. Ce potentiel s'exprime à l'aide de deux opérateurs  $J$  et  $K$  :

$$V_{\text{HF}}(\mathbf{1}) = \sum_i^N (J_i(\mathbf{1}) + K_i(\mathbf{1})) \quad \text{II-9}$$

Avec

$$J_i(\mathbf{1}) = \int \phi_i^*(\mathbf{2}) \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \phi_i(\mathbf{2}) d\mathbf{r}_2 \quad \text{II-10}$$

Où  $J_i(\mathbf{1})$  est un opérateur coulombien représente le potentiel moyen créé par les autres électrons.

$$K_i(\mathbf{1})\phi_j(\mathbf{1}) = \phi_i(\mathbf{1}) \int \phi_i^*(\mathbf{2}) \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \phi_j(\mathbf{2}) d\mathbf{r}_2 \quad \text{II-11}$$

Où  $K_i(\mathbf{1})$  est l'opérateur d'échange défini par son action sur une spinorbitale

Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides restent difficile à appliquer [8].

## II.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

### II.4.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

L'approche de Hohenberg et Kohn, vise à faire de la **DFT** une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps. Cette formulation s'applique à tout système de particules interagissant mutuellement dans un potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i)$  où l'Hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2me} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad \text{II-12}$$

Le principe fondateur de la **DFT** se résume en deux théorèmes, introduit en premier temps par Hohenberg et Kohn [9] qui affirment qu'il y a bijection entre l'ensemble des potentiels  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i)$  et celui des densités minimisant l'équation (II.3), se basant sur les points suivants :



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

$$E_{HK}[\mathbf{n}] = T[\mathbf{n}] + E_{int}[\mathbf{n}] + \int d^3 r V_{ext}(\mathbf{r}) + E_{nn}(\vec{\mathbf{R}}) \quad \text{II-13}$$

$$\equiv E_{HK}[\mathbf{n}] + \int d^3 r V_{ext} + E_{nn}(\vec{\mathbf{R}})$$

b) En conséquence obtenir la densité  $n_0(\mathbf{r})$  minimisant l'énergie associée à l'Hamiltonien (II.12) permet d'évaluer l'énergie de l'état fondamental du système. Le principe établi dans le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn qui précisent que la densité qui minimise l'énergie est celle de l'état fondamental

$$E^{HK}(\vec{\mathbf{R}}) = \min_E (\vec{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{n}(\vec{\mathbf{r}})) \quad \text{II-14}$$

Cependant, comme l'état fondamental est concerné, il est possible de remplacer la fonction d'onde du système (3Ne dimensions dans l'espace de Hilbert) par la densité de charge électronique (3 dimensions dans l'espace réel), qui devient par conséquent la quantité fondamentale du problème. En principe, le problème se résume à minimiser l'énergie totale du système en respectant les variations de la densité régie par la contrainte sur le nombre de ce  $\int n(\vec{\mathbf{r}})d^3r = N_e$ . A stade la **DFT** permet de reformuler le problème, mais pas de le résoudre compte tenu de la méconnaissance de la forme de la fonctionnelle **F<sub>HK</sub> [n]**.

#### II.4.2. Les équations de Kohn et Sham :

Le système de Kohn- Sham [10] est simplement un fictif système des électrons sans interaction, choisis pour avoir la même densité que le système physique. Alors Ses orbitales sont donnés par :

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_S(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad \text{II-15}$$

Et

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=0}^n |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad \text{II-16}$$

Le « s » en indice dénote des équations mono-électronique.

L'énergie cinétique vaut alors exactement :

$$T_0[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad \text{II-17}$$

La fonctionnelle de Hohenberg-Kohn  $F[\rho]$

$$F[\rho] = T_0[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad \text{II-18}$$

En utilisant l'expression (II-18), l'expression de la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn  $F_{KH}[\rho]$  ce système sans interaction sera écrite comme :

$$F[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\vec{\mathbf{r}})}{|\mathbf{r}-\vec{\mathbf{r}}|} d\mathbf{r}d\vec{\mathbf{r}} + E_{xc}[\rho] \quad \text{II-19}$$

Où :

$T_0[\rho]$ : Fonctionnelle de l'énergie cinétique d'un système fictif d'électrons non interagissant.

$$\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' : \text{Fonctionnelle de Hartree } (V_H[\rho])$$

$E_{xc}[\rho]$ : Fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation

Donc l'énergie totale du système peut être réécrite sous la forme :

$$E_{KS}[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad \text{II-20}$$

Où l'on peut écrire :

$$E_{KS}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad \text{II-21}$$

En appliquant le principe variationnel :

$$\frac{\delta E_{KS}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = V_{ext}[\rho] + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad \text{II-22}$$

Si on compare l'équation (II-22) ci-dessus à l'équation similaire pour un système d'électrons noninteragissant, se déplaçant dans un potentiel effectif  $V_{eff}(\mathbf{r})$  donnée par:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = V_{eff}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad \text{II-23}$$

La condition pour que les deux équations soient identiques :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad \text{II-24}$$

Avec :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

$V_{xc}(\mathbf{r})$ :est le potentiel d'échange et de corrélation.

Résumons les équations de Kohn Sham interdépendants :

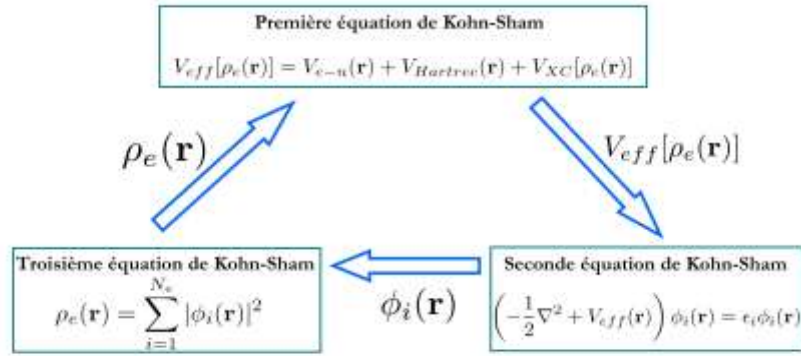


Figure II.1 : Interdépendance des équations de Kohn-Sham.

Le potentiel de KS dépendant de la densité, les trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental. A partir de la densité on tire par la suite toutes les propriétés dérivées de l'énergie totale du système. Notons que pour **la DFT**, seules l'énergie totale, l'énergie de Fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de Kohn Sham ne sont que des intermédiaires de calcul. Pour l'instant **la DFT** est une méthode exacte, mais il est nécessaire d'introduire une expression pour  $E_{xc}$  qui est inconnue, pour cela différentes approximations de cette énergie d'échange et de corrélation ont été proposées.

## II.5. La fonctionnelle d'échange et de corrélation :

### II.5.1. Approximation de la Densité locale (LDA) :

Dans leur article original, Kohn et Sham ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange- corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale (**LDA**), dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}[n]$  LDA n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace, en supposant que  $\epsilon_{xc}[n(r)]$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité  $n$

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(r) \epsilon_x^{hom}[n(r)] d^3r \quad \text{II-25}$$

$$= \int n(r) \{ \epsilon_x^{hom}[n(r)] + \epsilon_x^{hom}[n(r)] \} d^3r$$

Le terme d'échange  $\epsilon_x^{hom}[n(r)]$  (peut être exprimé analytiquement, tandis que le terme de corrélation est calculé avec précision, utilisant la technique de Monte Carlo, par Ceperley et Alder (CA) [11] et ensuite paramétré en différentes formes [12]. Hormis la nature locale du terme d'échange-corrélation, L'approximation **LDA** suppose que la distribution de la densité n'affiche pas une variation rapide. En dépit de sa simplicité cette approximation a fait ses preuves notamment dans le cas traitant les systèmes non homogènes. La réussite de cette approximation à traiter des systèmes différents, l'a rendue très réputée et a donné naissance à de nouvelles idées pour l'améliorer.

Bien que la détermination de la structure électronique des solides soit possible, notons qu'avec cette méthode, les énergies de cohésion sont systématiquement surestimées, et

l'erreur augmente au fur et à mesure que la taille ou la dimensionnalité du système diminue. Cette méthode sous-estime également les gaps dans un matériau isolant, les longueurs de liaison à l'équilibre, tandis que les fréquences de vibration des petits systèmes sont généralement surestimées. Ces erreurs proviennent du modèle de gaz d'électrons homogène, car l'approximation n'est correcte que dans la limite d'une distribution de densité variant infiniment lentement. Une amélioration a ensuite été apportée à la **LDA** et cette nouvelle approximation prend en compte non seulement la densité électronique locale mais également un gradient local dans cette densité (qui rend ainsi compte de l'hétérogénéité de la densité). Il s'agit de l'approximation du gradient généralisé (**GGA**, Généralisé Gradient Approximation).

### **II.5.2.Approximation du Gradient généralisé (GGA) :**

Pour pallier les défauts des méthodes **LDA** et **LSDA**, l'approximation du gradient généralisé considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité  $n$  et de sa variation locale  $|\nabla n|$ . Une première approche ; l'approximation du Gradient d'Expansion (GEA) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux de Herman et al. [13]. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la **LDA**, aboutissant à de faux résultats. La notion d'approximation du gradient généralisé (**GGA**) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'énergie s'écrit dans sa forme générale [14]:

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int n(r) \epsilon_{xc}[n, |\nabla n|, \dots] d^3 r$$

$$\equiv \int n(r) \epsilon_x^{hom}(n) + F_{xc}[[n, |\nabla n|, \dots]] \quad \text{II-26}$$

Où  $\epsilon_x^{hom}$  est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité  $n(r)$ . Il existe plusieurs versions de la **GGA** les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [15] et Perdew [16]. **Meta-GGA** introduite par Tao al en 2003 et **GGA-WC** introduite par Wu-Cohen en 2006.

## **II.6.La méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW) :**

### **II.6.1.La méthode des ondes planes augmentées (APW) :**

La méthode des ondes planes augmentées (APW) [17, 18] a été développée par Slater en 1937 [19]. Elle est issue du constat suivant : la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Une façon de décrire un potentiel cristallin de type Muffin-tin (MT) (Les figures II-2 et II-3) est donc de diviser l'espace en deux régions :

1. une première région (S) constituée de sphères centrées sur chaque site atomique dans lesquelles les fonctions d'ondes seront basées sur des fonctions radiales.

2. une seconde région (I), dite interstitielle, se situant entre les atomes et pour laquelle les fonctions de bases sont des ondes planes.

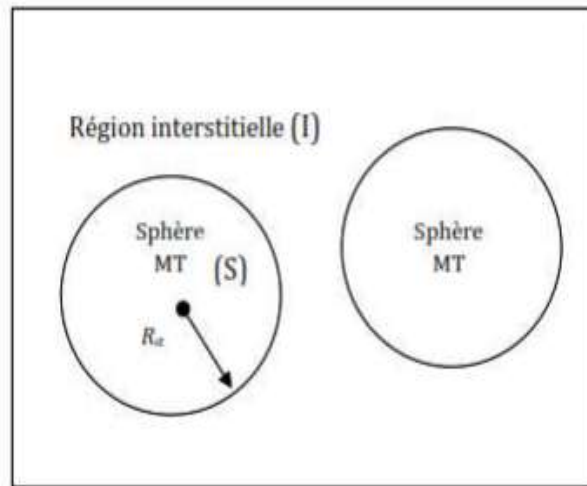


Figure II.2 : construction des différentes régions du cristal dans la méthode APW

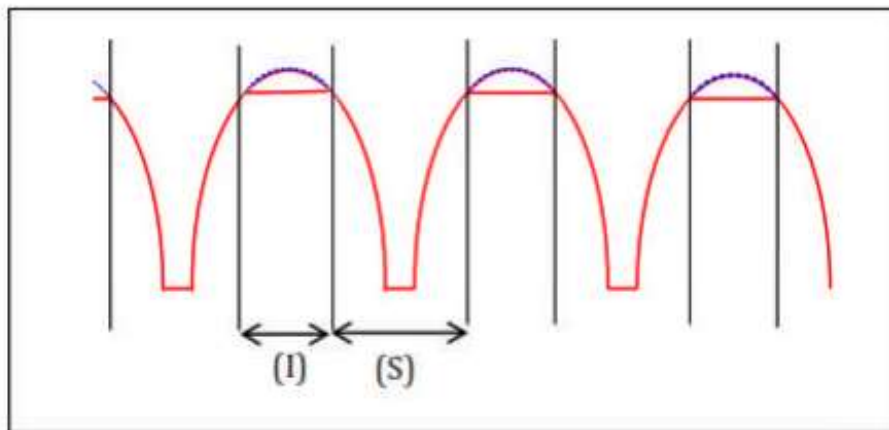


Figure II.3 : Approximation de la forme du potentiel

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par les fonctions d'ondes :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \in S \end{cases} \quad \text{II-27}$$

Où  $\Omega$  est le volume de la maille unitaire,

$C_{\mathbf{G}}$  et  $A_{lm}$  sont les coefficients de développement,

$\mathbf{r}$  est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère,

$\mathbf{K}$  est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ),

$\mathbf{G}$  est le vecteur de l'espace réciproque et  $U_l(r)$  est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger avec l'énergie  $E_l$  :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_L \right\} r U_L(r) = 0 \quad \text{II-28}$$

Avec  $V$  : la composante sphérique du potentiel dans la sphère. Les fonctions radiales définies par cette équation sont automatiquement orthogonales à chaque état du même Hamiltonien qui disparaît à la frontière des sphères. Le chevauchement de ces dernières est construit à partir de :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2ru_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2ru_2}{dr^2} \quad \text{II-29}$$

Où  $u_1$  et  $u_2$  sont les solutions radiales aux différentes énergies  $E_1$  et  $E_2$ .

Pour assurer la continuité de la fonction  $\varphi(\mathbf{r})$  à la surface de la sphère muffin-tin MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans la région interstitielle :

$$A_{Lm} = \frac{4\pi\hat{r}}{\Omega^{1/2}U_L(R_{MT})} \sum_G C_G J_L(|K + G|R_{MT}) Y_{lm}(K + G) \quad \text{II-30}$$

Où l'origine est prise au centre de la sphère dont le rayon de la sphère  $R_{MT}$ .

Les coefficients  $A_{lm}$  contiennent le terme  $u_1$  au numérateur, il est possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquelles  $u_1$  s'annule à la limite de la sphère, et par conséquent, les coefficients  $A_{lm}$  divergent. De plus, si les bandes se produisent près de l'asymptote, des difficultés numériques peuvent se produire, c'est le problème de l'asymptote.

### **II.6.2. La méthode des ondes planes augmentées est linéarisées (LAPW) :**

La présence d'asymptotes dans la méthode APW était le principal inconvénient néanmoins elle fonctionne au mieux pour les systèmes simples avec seulement peu de valeurs propres. En 1975, Anderson [20] a proposé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continuées en les égalisant pour une énergie fixe. Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW.

### **II.7. Développement en orbitales locales :**

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $0^{1/4}$  [21]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $0^{1/4}$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [22, 23] et les métaux de transition [24, 25].

C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

#### **II.7.1. La méthode LAPW+LO :**

Dans notre cas le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes des bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Singh [26] a proposé une combinaison linéaire de deux

fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance à la méthode **LAPW+LO** :

$$\phi_{Lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad r > R_\alpha \quad \text{II-31}$$

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

### II.7.2. La méthode **APW+lo** :

Le problème de la méthode **APW** était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode **LAPW+LO**, au prix d'un plus grand ensemble de fonctions de base. Récemment, une approche alternative est proposée par Sjösted et al [27] nommée la méthode **APW+lo**. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode **APW**. Dans ce sens, **APW+lo** combine les avantages de la méthode **APW** et ceux de la méthode **LAPW+LO**. L'ensemble des fonctions de base de **APW+lo** contient deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées **APW**, avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées :

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

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

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II-33}$$

Dans un calcul, une base mixte **LAPW** et **APW+lo** peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre  $l$ . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base **APW+lo** et le reste avec une base **LAPW** [28]

### II.8. Le concept de la méthode **FP-LAPW** :

La **FP-LAPW** combine le choix de groupe de base de **LAPW** avec le traitement complet du potentiel et de la densité de charge [29]. Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : (**FP-LAPW**) [30] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel (**figure : I.3**) ni sur la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{ikr} & r \in I \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad \text{II-34}$$

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} & \text{r}\in\text{I} \\ \sum_{lm} Y_{lm}(\mathbf{r}) & \text{r}\in\text{S} \end{cases} \quad \text{II-35}$$

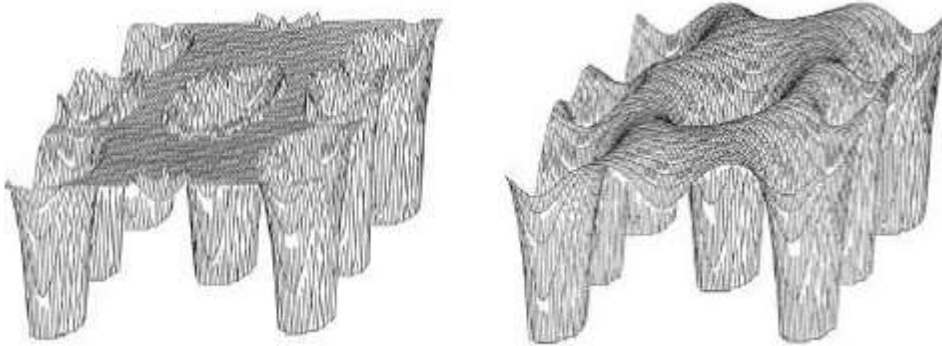


Figure II.4 : (a) potentiel muffin-tin (b) potentiel complet

### II.9. Code de calcul Wien2k :

La méthode **FP-LAPW** a été implémentée dans le code **Wien**, ce code est un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [31], qui a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [32], les minéraux [33], les surfaces des métaux de transition [34], les oxydes non ferromagnétiques [35], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [36]. Il existe plusieurs versions du code Wien dont le **Wien97** [37] qui a été par la suite amélioré pour la version **Wien2k** [38]. L'organigramme du code **Wien2k** est représenté schématiquement dans la Figure (II.3), notant que les différents programmes indépendants qui comprennent le code Wien sont liés par le **C-SHELL SCRIPT**, où ils peuvent être exécutés, en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul se résume en trois étapes :

#### II.9.1. Initialisation :

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), tel que les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires exécutés tel que :

**NN** : un sousprogramme permettant de vérifier les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi de déterminer le rayon atomique des sphères.

**LSTART** : il permet de générer les densités atomiques, aussi il définit comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

**SYMMETRY** : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

**KGEN** : il génère le nombre de k-points dans la première zone de Brillouin.



**DSART** : il génère une densité électronique de départ (initiale) pour démarrer le cycle auto-cohérent (le cycle SCF), où cette densité est produite par la superposition des densités atomiques qui sont déjà générées dans **LSTART**.

### **II.9.2. Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent) :**

Dans cette étape, les énergies et les densités électroniques de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

**LAPW0**: il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité électronique.

**LAPW1**: il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2**: il calcule les densités électroniques de valence et l'énergie du niveau de Fermi.

**LCORE**: il calcule les états et les densités électroniques de cœur.

**MIXER**: il réunit les densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et du cœur).

### **II.9.3. Détermination des propriétés :**

Une fois le calcul auto-cohérent est achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

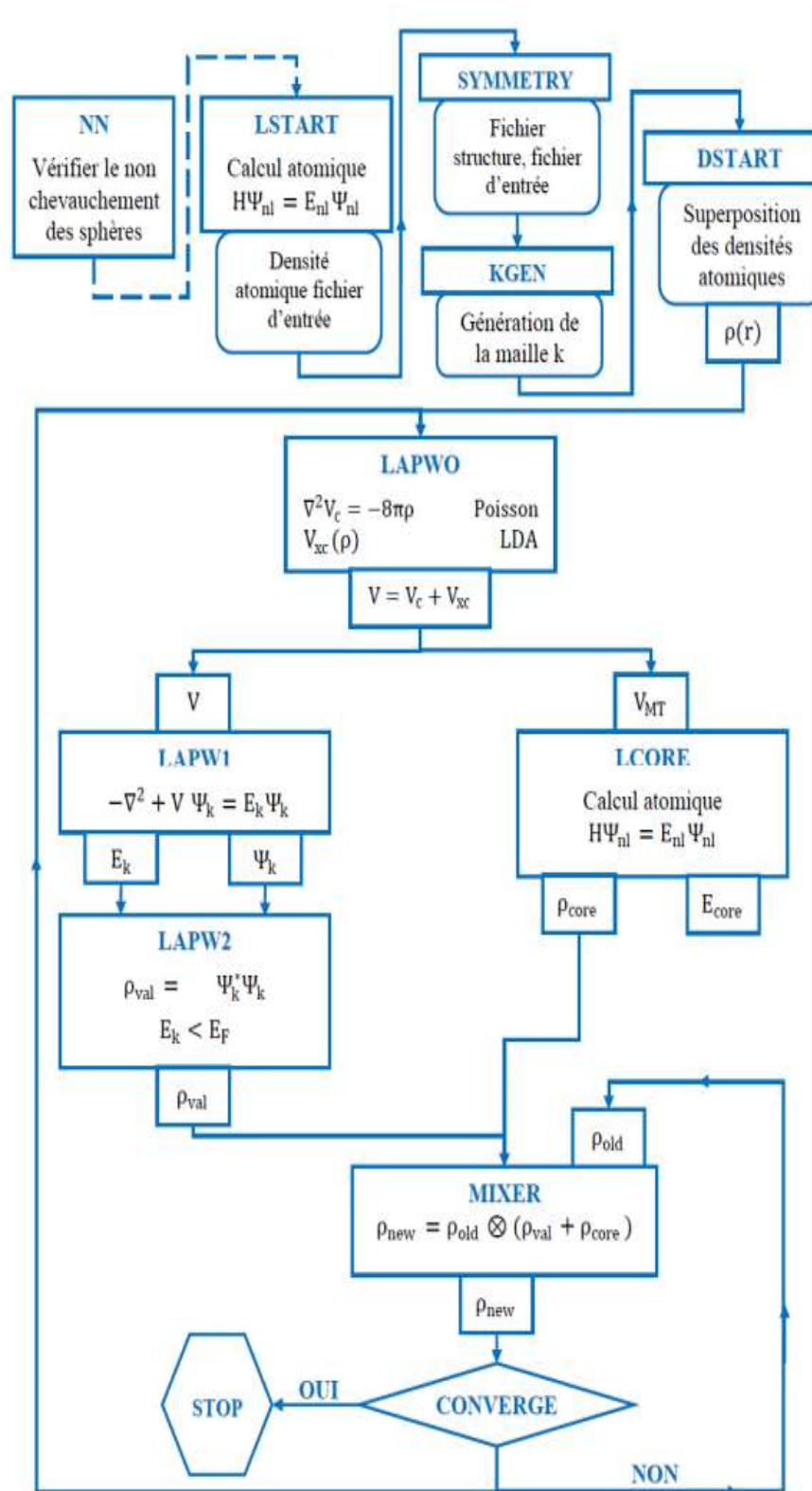


Figure II.5 :L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WINE2K)

## **II.10. Conclusion :**

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté une description détaillée de la méthode ab-initio utilisée dans le calcul des propriétés physique des matériaux.

**Référence :**

- [1] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc (London) 123, 714 (1929).
- [2] E. Schrödinger, Ann. Phys, 1926, 79, 361.
- [3] P. Kiréev. La physique des semi-conducteurs. Edition MIR. Mosco. 1975
- [4] M. Born, J. Oppenheimer, Ann. Phys, 1927, 84, 361.
- [5] D.R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. 24, 89, (1928).
- [6] C.C. Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, Mécanique quantique II, Hermann (1986).
- [7] I. N. Levine, Quantum Chemistry. Prentice Hall, New Jersey, 5th ed, 2000.
- [8] N.Richard, CEA/DAM-Direction Ile de France (2002).
- [9] P. Hohenberg, and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," Phys. Rev. B136 :864,1964.
- [10] Kohn W, Sham LJ. Phys Rev 140 :A1133–8. (1965).
- [11] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," Phys. Rev. Lett. 45: 566, 1980.
- [12] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048, 1981.
- [13] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, "Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems," Phys. Rev. Lett. 22:807,1969.
- [14] J. P. Perdew and K. Burke, "Comparison shopping for a gradient-corrected density functional," Int. J. Quant. Chem. 57:309-319, 1996.
- [15] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs, and G. Rajagopal, "Quantum Monte Carlosimulations of solids," Rev. Mod. Phys. 73:33-83, 2001.
- [16] W. G. Aulber, L. Jonsson, and J. W. Wilkins, "Quasiparticle Calculations in solids," Solid State Physics, 54:1-218, 2000
- [17] T. L. Loucks, The Augmented-Plane-Wave Method (Benjamin, NewYork) (1967).
- [18] ImTsidilkovski, Band structure of semi-conductors, 19,35(1982).
- [19] J.C. Slater, The Self-Consistent Field for S. Molecules and Solids (McGraw- Hill, NewYork, 1974).
- [20] O.K. Anderson, Phys. Rev. B12, 3060(1975).
- [21] O. K. Andersen, Phys. Rev. B. 12 (1975) 3060
- [22] D. J. Singh, Phys. Rev. B. 44(1991) 7451.
- [13]S. Goedecker, K. Maschke, Phys. Rev. B. 42 (1990) 8858.
- [24] D. Singh, Phys. Rev. B. 43 (1991) 6388.
- [25] D. J. Singh , H. Krakauer, Phys. Rev. B. 43 (1991) 1441.
- [26] D. J. Singh, K Schwarz , P. Blaha, Phys. Rev. B. 46 (1992) 5849.
- [27] E. Sjösted, L. Nordström , D. J. Singh, Solid State Commun. 114 (2000) 15.
- [28] G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted , L. Nordström, Phys. Rev. B. 64 (2001) 195134.
- [29] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, (B), 1964, p 864.
- [30] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [31] P.Blaha, K.Schwarz and R.Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University,Vienna(1993).
- [32] K.Schwarz, C.Ambrosch-Draxl and P. Blaha, Phys. Rev, B42, pp. 2051-2061 (1990).
- [33] B.Winkler, P.Blaha, K. Schwarz, American. Mineralogist, 81, pp. 545-549 (1996).
- [34] B.Kohler, P.Ruggerone, S.Wilke and M.Scheffler, Phys. Rev. Lett, 74, pp. 1387- 1390 (1995).

- [35] X.G.Wang, W.Weiss, Sh. K.Shaikhutdinov, M.Ritter, M.Petersen, F.Wagner, R. Schlögl and M.Scheffler, Phys. Rev. Lett, 81, pp. 1038-1840 (1998).
- [36] P.Dufek, P.Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett, 75, pp. 3545-3548 (1995).
- [37] P.Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).
- [38] P.Blaha, K.Schwarz, G.Madsen, D.Kvasnicka and J.Luitz, WIEN2K, Technical University, Vienna, (2008).

## ***CHAPITRE III : Résultats et discussions***

### III. Résultats et discussions

#### III.1. Introduction :

Dans le cadre de la **DFT**, les méthodes de type ab initio permettent d'étudier les propriétés physico-chimiques des matériaux solides. Dans des plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but de comprendre les mesures expérimentales et plus récemment, de prédire de nouveaux effets dans un souci de conception de nouveaux matériaux.

L'objectif de cette mémoire est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés, structurales, électroniques, magnétiques du composé du type **Co<sub>2</sub>ZrGe** et l'influence du dopage par l'atome de **Rh (Rhodium)** sur ce matériau. L'analyse de la littérature concernant les alliages d'Heusler montre qu'il existe deux phases cubiques L<sub>21</sub> et X. La phase L<sub>21</sub> de type **Cu<sub>2</sub>MnAl** (225, Fm-3m) et La phase X de type **Hg<sub>2</sub>CuTi** (216, F4-3m) (voir le chapitre I). nous allons, tout d'abord, faire des études sur le matériau pur (**Co<sub>2</sub>ZrGe**) et nous avons procédé au dopage par le **Rh (Rhodium)** à différents taux de dopage **12.5%, 25%, 37.5% 50%**. ce matériaux joue un rôle très important de point de vue technologique .Cela a suscité de l'intérêt dans les études expérimentales et théoriques avec diverses applications industrielles pour divers dispositifs optoélectroniques, électroniques et spintroniques, grâce à ces bonnes propriétés physiques, particulièrement les propriétés structurales, électroniques et magnétiques.

#### III.2. Détail de calcul :

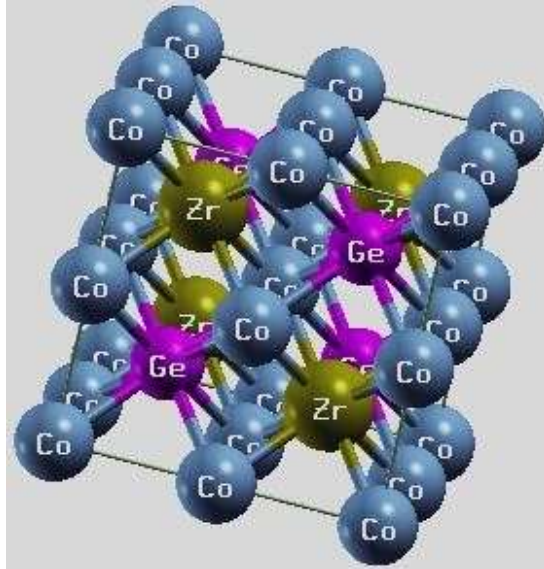
Dans notre travail, nous avons étudié ces matériaux Heusler **Co<sub>2</sub>ZrGe** et **Co<sub>2</sub>ZrGe** dopé **Rh (Rhodium)** en utilisant la méthode ab initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (**DFT**) [1] en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées (**FP-LAPW**) implémentées dans le code **Wien2k** [2].

Nous avons utilisé l'approximation **GGA-PBE** tel que développé par (Perdew, Burk et Ernzerhof) [3] pour déterminer le Potentiel d'échange et de corrélation. Pour toutes les autres ondes partielles, l'arrangement de **LAPW** est employé. La résolution des équations de Kohn et Sham est effectuée en deux étapes : l'initialisation et le cycle auto-cohérent. L'initialisation se présente sous une série de programmes qui génèrent des fichiers D'entrée dans le but de définir une densité de départ, qui est utilisée par la suite dans le cycle auto-cohérent pour la détermination du potentiel et ainsi la résolution de l'équation de Schrödinger qui donne les valeurs propres et les fonctions propres. Ensuite, une nouvelle densité est générée à partir des fonctions propres calculées. Ce cycle est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. En outre, les calculs spin polarisés sont réalisés avec deux différentes densités de spin haut et de spin bas, ce qui implique la résolution de deux séries d'équations de Kohn-Sham d'une particule simple de façon auto-cohérente. Dans nos calculs, nous avons traité les états **Co : [Ar] 3d<sup>7</sup> 4s<sup>2</sup>**, **Zr : [Ar] 4d<sup>2</sup> 5s<sup>2</sup>** , **Ge : [Ar] 3s<sup>10</sup> 4p<sup>2</sup>**. Les valeurs des rayons muffin-tin utilisées dans le calcul c'est pour les atomes respectivement. En plus, nous avons considéré le produit **Rmin \* Kmax** égale à **7** d'où **Rmin** représente le plus petit rayon muffin tin et **Kmax** le cutt-off des ondes planes. Ce produit détermine les fonctions de base ou la taille de la matrice, et le nombre des points « k » utilisés dans l'intégration de la première zone de Brillouin. En fin le nombre de points spéciaux dans la zone de Brillouin opté dans le calcul est de **100 k-points**. D'autres valeurs de paramètres sont **Gmax = 12** (le maximum des ondes planes utilisées).

#### III.3. Structure cristalline :

La plus part des composés Heusler (**X<sub>2</sub>YZ**) cristallisent dans la structure cubique de type **Cu<sub>2</sub>MnAl** (L21) avec le groupe d'espace 225 (Fm 3m), dans lequel le réseau est constitué de quatre sous réseaux cfc qui s'interpénètrent dont deux sont occupés par X. Les atomes X occupent la position Wyckoff **Co (0, 0, 0)**, **Co (1/2, 1/2, 1/2)**, les atomes Y et Z sont situés respectivement **Zr (1/4,1/4,1/4)** et **Ge (3/4, 3/4,3/4)**. Un réseau de type rock salt est formé par l'élément le moins

et le plus électropositif (Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments sont coordonnés octaédriquement. D'autre part, tous les sites tétraédres sont occupés par X (voir chapitre I). Cette structure peut aussi être comprise comme un sous réseau de type zinc blende, construit par un X et Z, le second X occupe les trous tétraédriques restants, alors que Y est situé dans les sites octaédriques. Ces relations sont illustrées dans la **figure III.1**.



**Figure III.1 : Structure Cristalline de Co<sub>2</sub>ZrGe.**

#### III.4 Propriétés structurales :

Toutes les étapes fondamentales basés sur la détermination des structures d'équilibre.

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

L'équation d'état empirique de Birch-Murnaghan [3] est utilisée pour déterminer les propriétés structurales des composés, notamment de minimiser l'énergie totale du système et de distraire les paramètres L'équilibre structuraux optimisés, comme le paramètre de réseau ( $a_0$ ), le module de compressibilité ( $B_0$ ) et la première dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression ( $B'$ ) :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} \frac{B'_0}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 \cdot V_0}{B'_0 - 1}$$

où  $B_0$  et  $B'_0$  sont respectivement le module compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et  $V_0$  le volume à l'équilibre de la maille élémentaire.



Alloys		$a$ (Å)	B(GPa)	B'	$E_{\min}$ (eV)	
<b>Co<sub>2</sub>ZrGe – Hg<sub>2</sub>CuTi –type</b>	GGA	6.1362	161.0247	4.7610	- 16970.5209 11	NM
		6.1673	143.0099	3.6714	- 16970.5365 1	M
<b>Co<sub>2</sub>ZrGe – Cu<sub>2</sub>MnAl –type</b>	GGA	6.0581	183.1350	5.3471	- 16970/614665	NM
		6.0858	173.8281	4.9127	- 16970.632650	M
Reference [4] exp		6.08	168.78	4.74	-16970.63	
<b>CoRh<sub>12%</sub>ZrGe–Cu<sub>2</sub>MnAl –type</b>	GGA	6.1309	175.0877	6.4165	- 74666.128170	M
<b>CoRh<sub>25%</sub>ZrGe – Cu<sub>2</sub>MnAl –type</b>	GGA	6.1790	158.7209	2.5510	- 81449.737738	M
<b>CoRh<sub>37%</sub>ZrGe I–Cu<sub>2</sub>MnAl –type</b>	GGA	6.2135	166.9180	6.3474	- 88233.346498	M
<b>CoRh<sub>50%</sub>ZrGe – Cu<sub>2</sub>MnAl –type</b>	GGA	6.2500	159.7296	6.8500	- 95016.962487	M

**Tableau III. 1 : Propriétés structurales de composés Co<sub>2</sub>ZrGe et Co<sub>2</sub>ZrGe dopé Rh avec des différents pourcentage obtenues à l'aide de l'approximation GGA.**

Pour trouver le type le plus stable Nous avons effectué les calculs des énergies totale pour nos composés ternaires **Co<sub>2</sub>ZrGe** (voir la figure III.2.a ) dans des différentes phases magnétiques et non magnétiques dans les deux types **Cu<sub>2</sub>MnAl** et **Hg<sub>2</sub>CuTi** et Nous avons présenté les énergies totales du système de **Co<sub>2</sub>ZrGe** dopé a **12.5% 25% 37.5%** et **50%** sont minimisées en fonction de paramètre du réseau ( $a_0$ ) dans les figures III.2.b III.2.c III.2.d III.2.e respectivement :

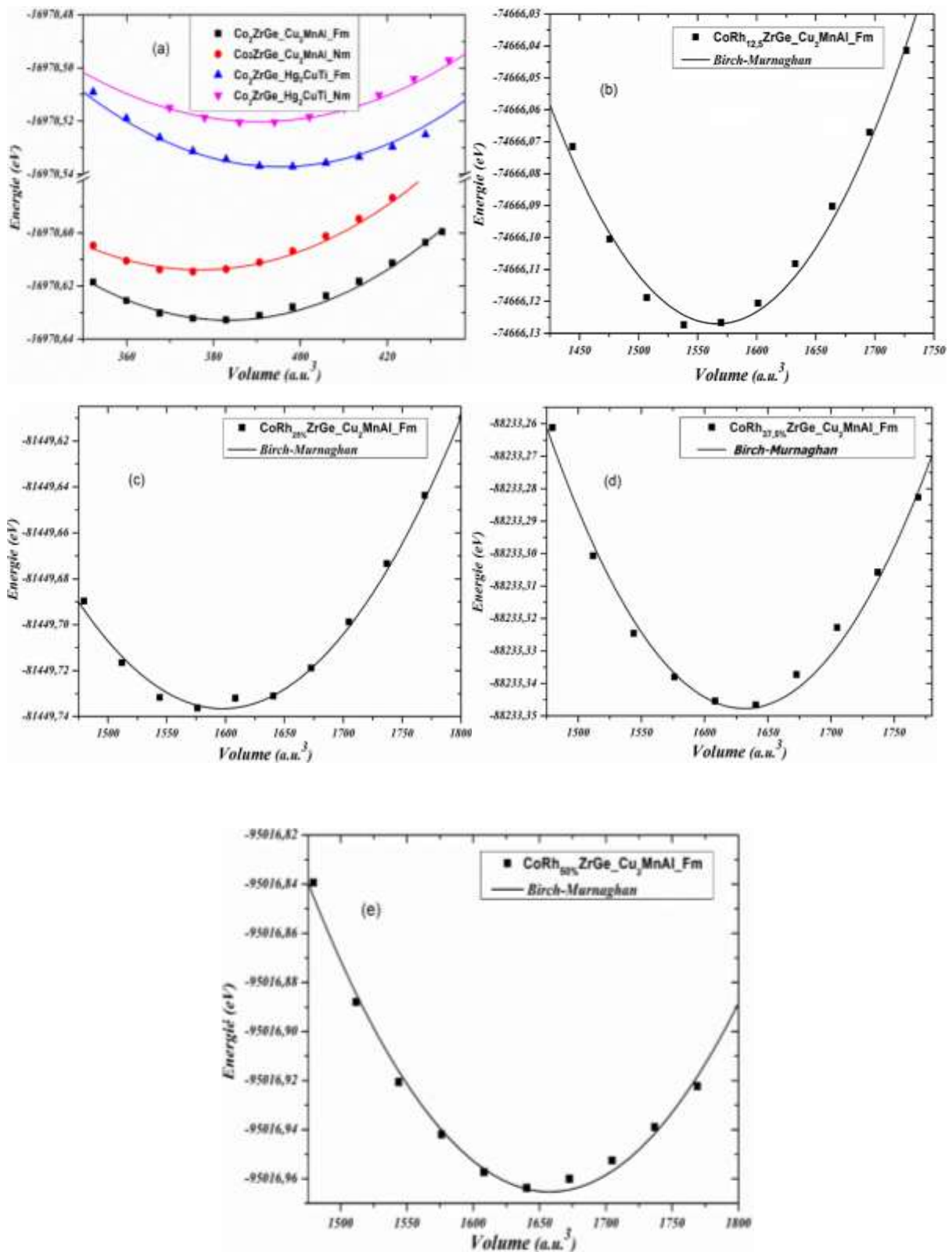


Figure III.2 : Energies totales calculées pour l'alliage  $\text{Co}_2\text{ZrGe}$  et  $\text{Co}_2\text{ZrGe}$  dopé en fonction du volume de la maille pour l'état ferromagnétique (FM) dans la phase  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ . La courbe en ligne noire plein est l'ajustement par l'équation de Murnaghan.

### III.4.1. L'effet du dopage sur le paramètre de maille :

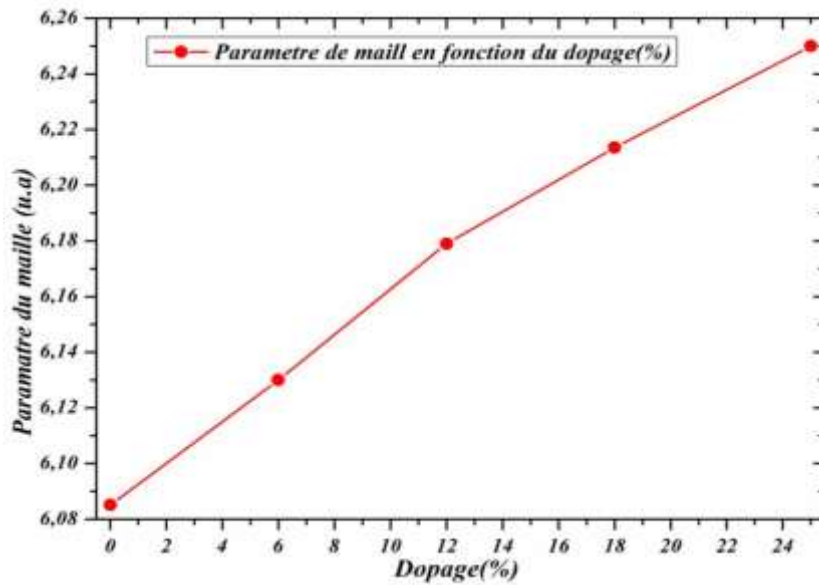


Figure III.3 : la variation de Paramètre de maille ( $a_0$ ) en fonction du dopage (%).

- à partir de la figure **Figure III.1.a** On remarque que le composé **Co<sub>2</sub>ZrGe** montre une stabilité de structure. Dans l'état ferromagnétique dans la phase **Cu<sub>2</sub>MnAl**.

-L'ensemble des résultats des paramètres structuraux de l'état fondamental du composé **Co<sub>2</sub>ZrGe** et **Co<sub>2</sub>ZrGe** dopé par le **Rh (Rhodium)** obtenues par **GGA** tel que le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée sont rassemblés dans le **tableau III.1**. Nous remarquons la bonne concordance de nos résultats.

-La variation du paramètre de réseaux (l'augmentation ligger) s'expliquer par la substitution de l'atome **Rh (Rhodium)** dans les sites de **Co** (le rayon atomique de **Rh** plus supérieur de **RCo**), sont changement de la structure cristalline (**voir la figure III.3**).

### III.5. Les Propriétés électroniques des composés **Co<sub>2</sub>ZrGe** et **Co<sub>2</sub>ZrGe** dopé :

#### III.5.1. Structure de bande et la densité d'état (DOS) :

L'étude de La structure de bande est une représentation dans l'espace réciproque soumis à la relation de dispersion, qui nous aide à mieux comprendre le phénomène de la demi-métallicité dans nos composés **Co<sub>2</sub>ZrGe** et **Co<sub>2</sub>ZrGe** dopé. Toutes les structures de bandes polarisées en spin (spin up et spin-down) sont calculées par la méthode **GGA**. Les **figure III.4 III.5 III.6 III.7 III.8**, présentent les structures de bandes de nos composés dans l'état ferromagnétique de la phase **Cu<sub>2</sub>MnAl** nos Composés étudiés aux points et le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin pour les deux cas de spin-up et de spin-down. Via ces figures :

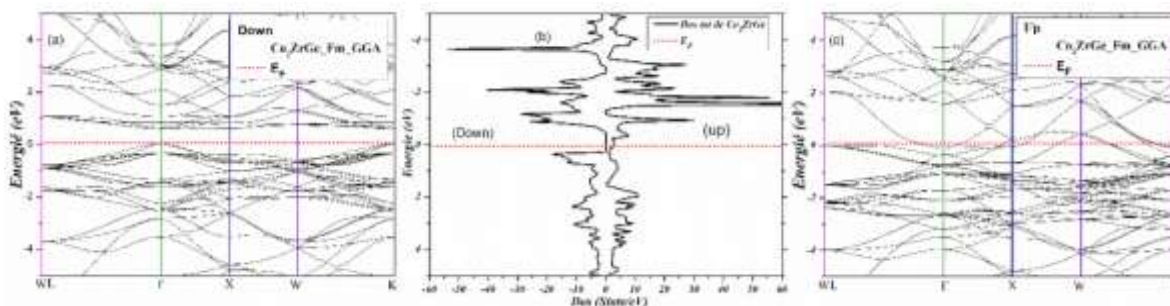


Figure III.4 : Structure de bande et la densité d'état (b) à spin polarisé (up (c) et down (a)) pour le composé Co<sub>2</sub>ZrGe dopé par le Rh (0%).

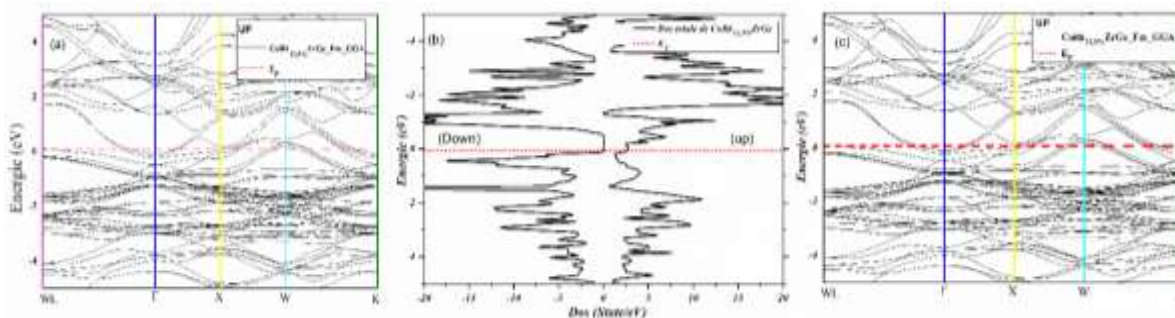


Figure III.5: structure de bande et la densité d'état (b) à spin polarisé (up (c) et down (a)) pour le composé Co<sub>2</sub>ZrGe dopé par le Rh (12.5%).

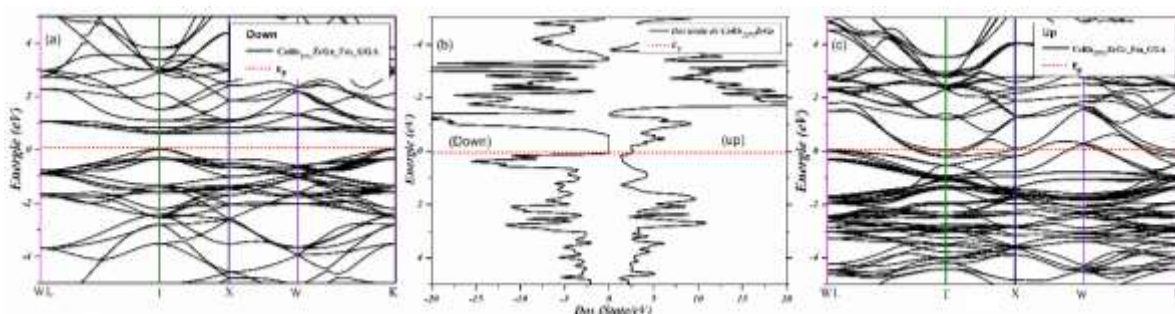


Figure III.6 : structure de bande et la densité d'état (b) à spin polarisé (up (c) et down (a)) pour le composé Co<sub>2</sub>ZrGe dopé par le Rh (25%).

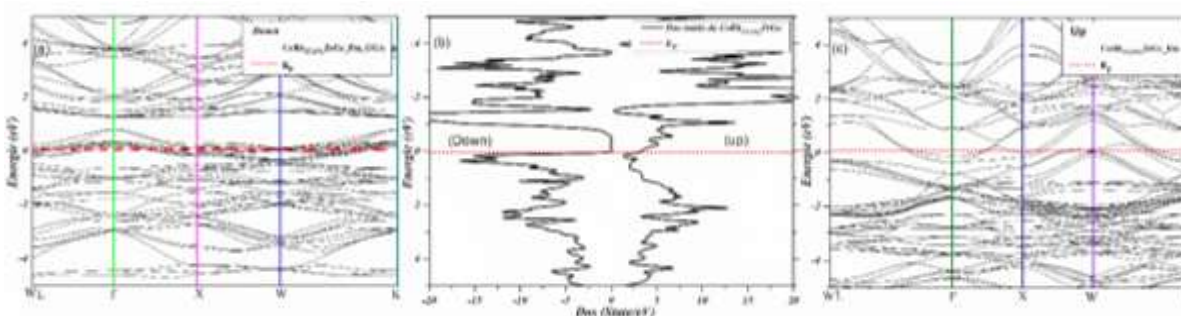


Figure III.7: structure de bande et la densité d'état (b) à spin polarisé (up (c) et down (a)) pour le composé Co<sub>2</sub>ZrGe dopé par le Rh (37.5%).



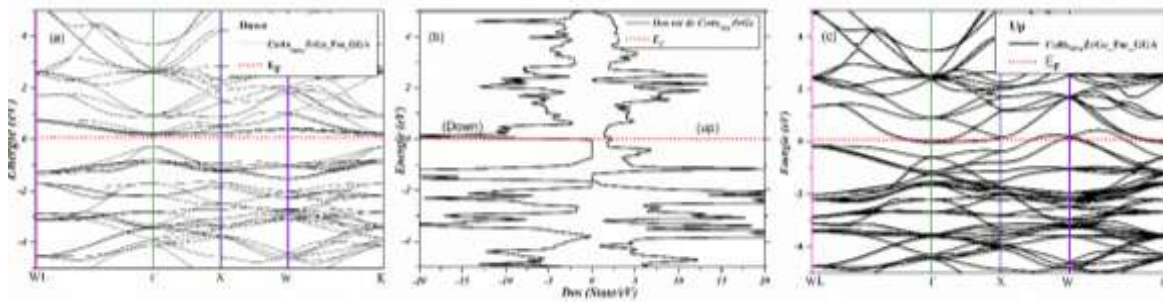


Figure III.8: structure de bande et la densité d'état (b) à spin polarisé (up (c) et down (a)) pour le composé  $\text{Co}_2\text{ZrGe}$  dopé par le Rh (50%).

Nous avons calculé les bandes d'énergie de  $\text{Co}_2\text{ZrGe}$  et  $\text{Co}_2\text{ZrGe}$  dopé par Rh (Rhodium) dans différents pourcentages de dopage 0%, 12.5%, 25%, 37.5%, 50% dans la première Zone de Brillouin, nous avons injecté les paramètres structuraux trouvés à l'équilibre auparavant en utilisant les approximations GGA, dans le type le plus stable. Pour tous les figures III.4 III.5 III.6 III.8 on voit clairement que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence exhibent un gap direct ( $\Gamma - \Gamma$ ) autour de de 0.58 eV, 0.32 eV, 0.21 eV, 0.11 eV respectivement. En général, dans le cas de spin-majoritaires (spin-up), l'absence de la bande interdite autour du niveau de Fermi est due au chevauchement entre les bandes d'énergies où tous les composés étudiés montrent le caractère métallique, dans le cas de spin-minoritaires (spin-down) il y a un gap énergétique dans tous les composés qui indique le comportement semi-conducteur, cela est expliqué par la confirmation de la propriété de demi-métallicité sauf que la figure III.7.a c.-à-d. le dopage de 37.5% dans le cas de spin-minoritaires (spin-down)), le niveau de Fermi se trouve dans la bande de valence et cette bande dépasser le 0 eV comme un chevauchement des bands qui indique le comportement métallique aussi pour spin-majoritaires (spin-up), l'absence de la bande interdite autour du niveau de Fermi est due au chevauchement entre les bandes donc dans ce cas le composé est parfaitement un métal, si on dépasse le dopage jusque 50% on aura une nouvelle matériau quaternaire de la forme  $\text{XX}'\text{YZ}$  [5,6] c'est un alliage heusler quaternaire ( $\text{CoRhZrGe}$ ).

Pour la densité d'état Dos la plupart des propriétés électroniques sont déterminées sur le bas de la connaissance de la densité d'état. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimique

dans un matériau (calculant le taux d'occupation et chaque état électroniques) et par conséquent le transfert de charge entre les atomes.

- Nous avons tracé la densité d'états totale (TDOS) III.4.b III.5.b III.6.b III.7.b III.8.c Nous avons remarqué à partir du TDOS une antisymétrie autour du niveau de Fermi (EF) qui confirme que notre matériau est ferromagnétique et autour du niveau de Fermi, il existe un large échange de fission entre les états de spin-up et de spin-down. Les électrons des spins majoritaires ont un caractère métallique pour tous les cas des composés étudiés sauf que le  $\text{Co}_2\text{ZrGe}$  dopé à 37.5 % (dans les deux spin un caractère métallique), tandis que l'apparition d'un gap au niveau de Fermi dans le cas des spins minoritaires, confirme la propriété de demi-métallicité de ces alliages.

### III.5.2. L'effet du dopage sur le gap énergétique :

Pour voir l'effet du dopage sur le gap énergétique on a tracé la courbe de l'énergie du gap en fonction du dopage (voir la figure III.9) :

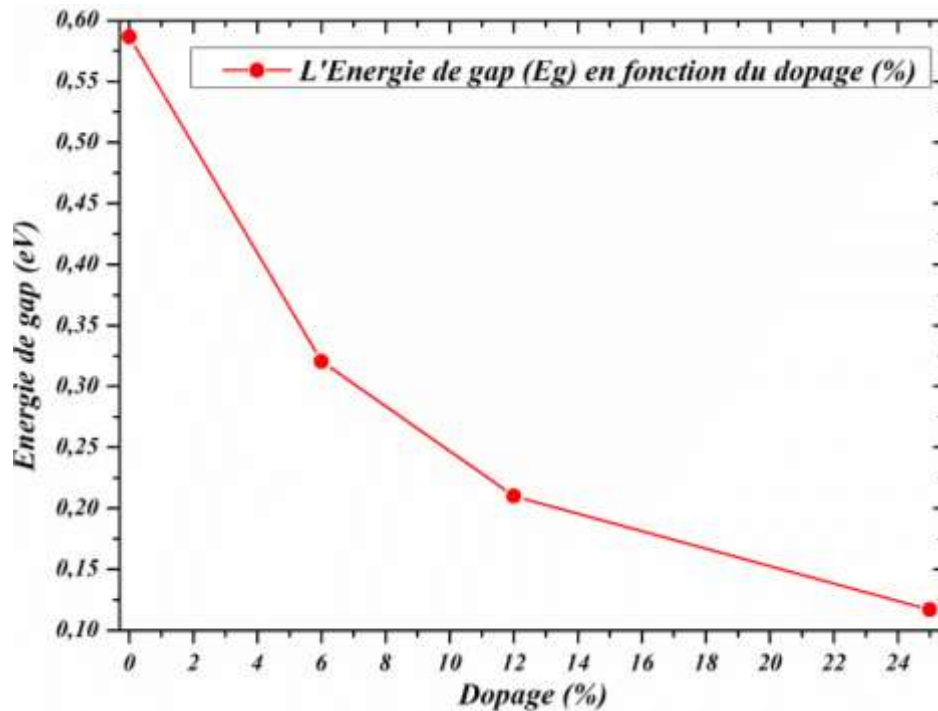


Figure III.9 : la variation de l'énergie de gap en fonction du dopage (%)

On ne voit clairement que la diminution de l'énergie du gap en fonction du dopage a 0%, 12,5%, 25%, et 50%. A travers la figure III.9 et les figures III.4 III.5 III.6 III.8, les bandes trouvées entre -6 eV et 0 eV sont l'origine des électrons  $p$  de l'atome Ge. Ainsi les bandes autour du niveau de Fermi sont globalement dues aux électrons  $3d$  de l'atome Rh(Rhodium)

### III.6. Propriétés Magnétiques :

Les alliages heusler possèdent de propriété magnétique très intéressante, les valeurs de moments magnétiques totales ( $\mu_b$ ) et moment interstitiel ( $\mu_{inter}$ ) par atomes calculés dans les sphères muffin-tin, dans ce travail nous avons étudié les propriétés magnétiques du composé  $Co_2ZrGe$  et  $Co_2ZrGe$  dopé Rh (Rhodium) dans différents pourcentages 12,5%, 25%, 37,5%, 50% dans la phase  $Co_2MnAl$  dans l'état ferromagnétique. .

Les valeurs du moment magnétique total et partiel des composés  $Co_2ZrGe$  et  $Co_2ZrGe$  dopé obtenus de nos calculs sont listés dans les tableaux III.1 III.2 III.3 III.4 III.5. A notre connaissance, jusqu'à présent, il n'y a pas eu de résultats expérimentaux et théoriques sur les moments magnétiques disponibles pour les comparer avec nos valeurs de composé  $Co_2ZrGe$  dopé par le Rh(Rhodium). Cependant, Nos résultats des moments magnétiques du composé  $Co_2ZrGe$  sont en excellent accord :

Les atomes	Co <sub>2</sub> ZrGe (0%)	Les atomes	Co <sub>2</sub> ZrGe (0%)
$\mu$ (inter)	-0.66454	Co	1.13401
$\mu$ (tot)	7.99787	Zr	-0.13184
Co	1.13694	Zr	-0.13274
Co	1.13819	Zr	-0.13287
Co	1.13174	Zr	-0.13205
Co	1.13303	Ge	0.02810
Co	1.13235	Ge	0.02780
Co	1.13251	Ge	0.02759
Co	1.14107	Ge	0.02859

**Tableau III.2 : les variations du moment magnétique de composent Co<sub>2</sub>ZrGe.**

Les atomes	Co <sub>2</sub> ZrGe (12.5%)	Les atomes	Co <sub>2</sub> ZrGe (12.5%)
$\mu$ (inter)	-0.032244	Co	1.11866
$\mu$ (tot)	8.01029	Zr	-0.06757
Co	1.21272	Zr	-0.06834
Co	1.16729	Zr	-0.06832
Co	1.17032	Zr	-0.06833
Co	1.17076	Ge	0.03779
Rh	0.37273	Ge	0.03781
Co	1.12345	Ge	0.03781
Co	1.11811	Ge	0.03782

**Tableau III.3 : les variations du moment magnétique de composent Co<sub>2</sub>ZrGe dopé par le Rh à 12.5%.**

Les atomes	Co <sub>2</sub> ZrGe (25%)	Les atomes	Co <sub>2</sub> ZrGe (25%)
$\mu$ (inter)	-0.21223	Co	1.15126
$\mu$ (tot)	7.99808	Zr	-0.04473
Co	1.29820	Zr	-0.04471
Co	1.29540	Zr	-0.04515
Co	1.26627	Zr	-0.04511

<b>Co</b>	1.26637	<b>Ge</b>	0.04522
<b>Rh</b>	0.39104	<b>Ge</b>	0.04522
<b>Rh</b>	0.39085	<b>Ge</b>	0.04528
<b>Co</b>	1.14964	<b>Ge</b>	0.04527

**Tableau III.4 : les variations du moment magnétique de composent Co<sub>2</sub>ZrGe dopé par le Rh à 25%**

<b>Les atomes</b>	<b>Co<sub>2</sub>ZrGe (37.5%)</b>	<b>Les atomes</b>	<b>Co<sub>2</sub>ZrGe (37.5%)</b>
<b>μ (inter)</b>	-0.08184	<b>Co</b>	1.19047
<b>μ (tot)</b>	8.00315	<b>Zr</b>	-0.01415
<b>Co</b>	1.381993	<b>Zr</b>	-0.01415
<b>Co</b>	1.38067	<b>Zr</b>	-0.01413
<b>Co</b>	1.38098	<b>Zr</b>	-0.01409
<b>Co</b>	1.35587	<b>Ge</b>	0.05272
<b>Rh</b>	0.41351	<b>Ge</b>	0.05272
<b>Rh</b>	0.41365	<b>Ge</b>	0.05273
<b>Rh</b>	0.41358	<b>Ge</b>	0.05268

**Tableau III.5 : les variations du moment magnétique de composent Co<sub>2</sub>ZrGe dopé par le Rh à 37.5%**

<b>Les atomes</b>	<b>Co<sub>2</sub>ZrGe (50%)</b>	<b>Les atomes</b>	<b>Co<sub>2</sub>ZrGe (50%)</b>
<b>μ<sub>inter</sub></b>	0.06561	<b>Rh</b>	0.43549
<b>μ</b>	8.08438	<b>Zr</b>	0.02233
<b>Co</b>	1.48672	<b>Zr</b>	0.02244
<b>Co</b>	1.48555	<b>Zr</b>	0.02250
<b>Co</b>	1.48670	<b>Zr</b>	0.02255
<b>Co</b>	1.48614	<b>Ge</b>	0.06128
<b>Rh</b>	0.43405	<b>Ge</b>	0.06124
<b>Rh</b>	0.43479	<b>Ge</b>	0.06131
<b>Rh</b>	0.43444	<b>Ge</b>	0.06125

**Tableau III.6 : les variations du moment magnétique de composent Co<sub>2</sub>ZrGe par Rh à 50%.**

On ne voit clairement que le moment magnétique total, qui inclut la contribution de la région interstitielle, est principalement dû au moment magnétique de l'élément (Co) et de



l'élément (**Rh**) avec une petite contribution antiparallèle de l'atome de Zr. Le moment local de l'élément (**Ge**) est négligeable par rapport aux moments magnétiques de l'atome de transition métallique occupant les sites X dans le cristal, ce qui représente un comportement célèbre pour la plupart des alliages full-Heusler. Cet effet est dû à l'hybridation avec les métaux de transition comme rapporté par Kandpal et al. [7]. En effet, nos résultats obtenus de moments magnétiques sont en accord avec la règle de Slater-Pauling proposée par Galanakis et al. [8]. Cette règle stipule que dans le cas des alliages Heusler semi-métalliques, le moment magnétique total suit une relation bien définie  $M_t = N_v - 24$ , où  $N_v$  est le nombre total des électrons de valence, même pour les composés contenant plus de 24 électrons tels que l'alliage étudié dans notre travail. D'après la relation précédente les composés **Co<sub>2</sub>ZrGe** et **Co<sub>2</sub>ZrGe** dopé qui ont 26 électrons de valence par cellule son moment magnétique par unité de formule doit être  $2\mu_B/f.u.$ , dans chaque dopage Le moment local d l'élément (**Rh**) (**Rhodium**) est négligeable par rapport aux moments magnétiques de l'atome de transition métallique occupant les sites X , dans le cas du dopage à **50 %** il y a un changement du signe de l'atome Zr qui indique que cette atome et parallèle au l'atome Co par conter dans les autres dopage l'atome Zr de signe négative donc est antiparallèle, alors dans toutes les cas nos résultats confirme que nos composés est ferromagnétiques demi-métalliques.

### III.6.1. L'effet du dopage sur le moment magnétique :

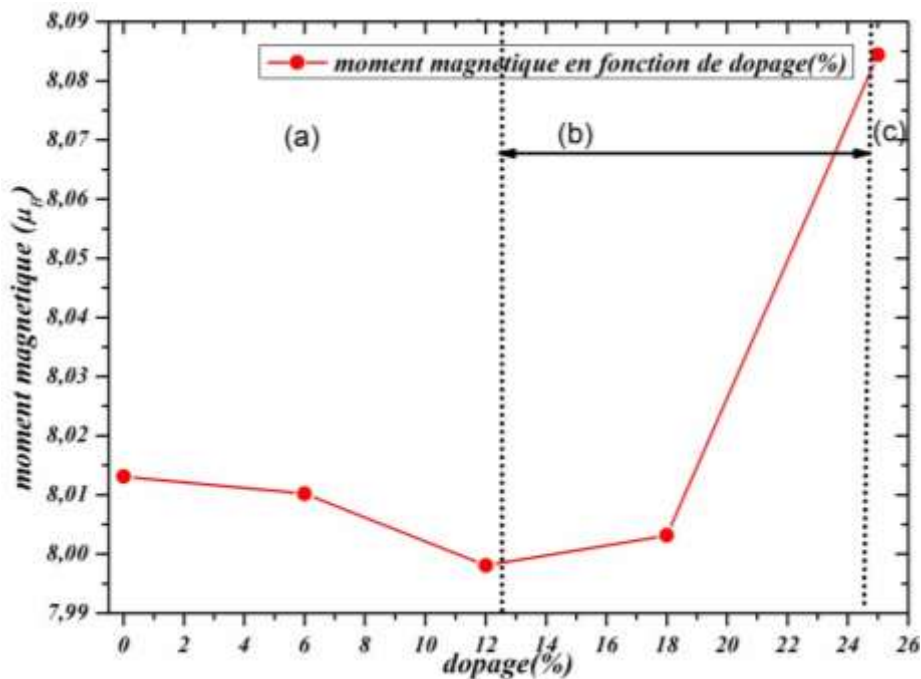


Figure III.10 : la variation du moment magnétique totale en fonction du dopage (0%, 12.5%, 25%, 37.5%, 50%).

Dans la figure de variation du moment magnétique totale en fonction de dopage on remarque :

**Région a (pourcentage de dopage à 0% ,12.5 %,25%) :** on remarque la réduction de la valeur des moments magnétiques totale en fonction du dopage où tous ce changement est due à la forte hybridation qui existe entre les états d de l'élément de transition dopant et les états p de Ge même le moment magnétique de l'atome Co plus grand du moment magnétique de l'élément dopant donc si le **Rh (Rhodium)** occupé des site interstitielle du Co le moment magnétique totale diminue.

**Région b (pourcentage de dopage à 37.5%) :** dans ce cas il y a une variation du moment magnétique due à transformation du phase full-Heusler vers un métal.

**Région c (pourcentage de dopage à 50%) :** dans cette région le moment magnétique totale augmente due aussi de transformation du phase **Co<sub>2</sub>ZrGe** vers un alliage Heusler quaternaire **CoRhZrGe**.

### **III.7. conclusion :**

Par l'utilisation d'un calcul par la méthode des ondes planes augmentées linéairement (**FP-LAPW**), avec la considération d'une approximation dans le traitement du terme d'échange et de corrélation (**GGA**), nous avons exploré les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés **Co<sub>2</sub>ZrGe** et **Co<sub>2</sub>ZrGe** dopé le **Rh(Rhodium)** avec des différents pourcentage **6.25%, 12.5%, 18.75%, 25%**.

Dans les propriétés structurales on constat que la phase **Cu<sub>2</sub>AlMn** est plus favorable dans l'état ferromagnétique que l'état non magnétique dans ces composés.

le dopage par le **Rh** jusqu'à **12%** réduits le gap énergétique et le moment magnétique total et le dopage à **25%** pour le composés full-heusler **Co<sub>2</sub>ZrGe** donnant un nouvelle matériau heusler quaternaire **CoRhZrGe** avec un bon gap et un bon moment magnétique.

L'analyse systématique de la structure de bande d'énergie et de la densité d'état électronique de spin dépendante montre clairement que ces matériaux sont de véritables demi-métaux ferromagnétiques.

Les moments magnétiques entiers par supercellule proviennent principalement de l'atome de **Co** et **Rh** avec une petite contribution provenant de **Zr** et **Ge**.

**Référence :**

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna (2001).
- [3] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [4] A. Ahmed, H. Said, O. Tarik, A. Bouhalouane, A. Kadda, "Ab initio Study of Co<sub>2</sub>ZrGe and Co<sub>2</sub>NbB Full Heusler Compounds"
- [5] Xu, G., You, Y., Gong, Y., Liu, E., Xu, F., & Wang, W. (2017). Highly-dispersive spin gapless semiconductors in rare-earth-element contained quaternary Heusler compounds. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(10), 105003.
- [6] Lee, S. C. (2018). Robust mechanical stability, electronic structure, magnetism and thermoelectric properties of CoFeMnSb quaternary Heusler alloy: A first principle study. *Journal of Alloys and Compounds*, 742, 903-909.
- [7] Kandpal, H.C., Fecher, G.H., Felser, C.: J. Phys.D. 40, 1507 (2007)
- [8] Galanakis, I., Dederichs, P.H., Papanikolaou, N.: Phys. Rev. B. 66,134428 (2002)

## *Conclusion générale*

## Conclusion Générale

Ce travail est l'effet du dopage sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques de l'alliage full Heusler du type **Co<sub>2</sub>ZrGe** en utilisant la méthode du premier principe **LAPW** dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (**DFT**).

-Les propriétés structurales du composé **Co<sub>2</sub>ZrGe** est stable dans la phase **Cu<sub>2</sub>MnAl** dans l'état ferromagnétique est le dopage par l'atome de **Rh (Rhodium)** incorporé dans la structure cfc du **Co<sub>2</sub>ZrGe** en se substituant aux cations de **Co** sans la formation d'aucune phase Notre étude a aussi montrée qu'en augmentant le contenu en **Rh** la taille des cristallites augmente.

-Nos calculs de structure de bande électronique pour l'alliage semi Heusler pour le composé étudié **Co<sub>2</sub>ZrGe** et **Co<sub>2</sub>ZrGe** dopé par le **Rh (Rhodium)** au différent taux de dopage **0 %**, **12,5%**, **25%**, et **50% (Rhodium)** montre que, pour les spins majoritaire (spin up) on a trouvé un comportement métalliques dû aux chevauchement des bandes autour de l'énergie de Fermi confirme la nature métallique, quant aux spins minoritaire (spin down), on a trouvé un gap énergétique directe de **0.58 eV**, **0.32 eV**, **0.21 eV**, **0.11 eV** respectivement autour du niveau de Fermi entre le point  $\Gamma$  de la bande de valence et le point  $\Gamma$  de la bande de conduction, révélant une nature semi-conductrice. Tenir compte de la nature métallique des spins up et la nature semi-conductrice des spins down, on a conclu que le composé **Co<sub>2</sub>ZrGe** un semi-métal ferromagnétique. le dopage **37,5%** dans le cas de spin-minoritaires (spin-down)), le niveau de Fermi se trouve dans la bande de valence et cette bande dépasser le **0 eV** comme un chevauchement des bands qui indique le comportement métallique, pour les spin-majoritaires (spin-Down), l'absence de la bande interdite autour du niveau de Fermi est due au chevauchement entre les bandes donc dans ce cas le composé est parfaitement un métal et le dopage par l'atome de **Rh** diminue le gap énergétique **E<sub>g</sub>**, si on dépasse le dopage jusque **50 %** on aura une nouvelle matériau quaternaire de la forme **XX'YZ**, c'est un alliage heusler quaternaire (**CoRhZrGe**).

De plus, L'analyse du **TDOS** révèle que l'hybridation entre les états d des métaux de transition (**Co/Zr**) et (**Rh/Zr**) est essentielle pour la formation de la bande interdite au niveau de Fermi (**EF**) dans le spin minoritaire.

Le moment magnétique total est **2 $\mu_B$**  et situé principalement en atome **Co**. Et par super celle **8 $\mu_B$** . Tandis que l'atome dopant (**Rh**) porte un moment magnétique parallèle qui ne contribue pas largement au moment magnétique. Notre étude a aussi montré qu'en augmentant le contenu en **Rh** le moment magnétique totale diminue, le moment local de l'élément (**Ge**) et (**Zr**) est négligeable. Le moment magnétique totale calculé est obéi à la règle de Slater-Pouling **M<sub>t</sub> = Z<sub>t</sub> -24**. Tout que nous avons fait est également qualifié pour être l'un des principaux composés participants dans le domaine de la spintronique.

**Perspectives :**

Ce travail est loin d'être terminé, par des d'autres méthodes **Mbj** et **LDA, LSDA** et c'est facilement d'élaboré ces matériaux au niveau de l'laboratoire. Ces calculs et mesure seront envisagées dans un prochain travail de recherche.

## *Liste des symboles*

---

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

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

GGA : Approximation de gradient généralisée (Generalised gradient approximation)

FP-LAPW : Onde plane augmentée linéarisée- potential complet (Full-potential linearized Augmented plane wave)

LAPW : Onde plane augmentée linéarisée (Linearized augmented plane wave)

PAW : Pseudo-potential et onde augmentées (Projector augmented wave)

PP : Pseudo- potentiel (Pseudo potentiel)

EF : Niveau de Fermi (Fermi level)

DOS : Densité d'états (Density states)

Exc : Energie d'échange-correlation (Exchange-correlation energy)

FM : Ferromagnétique

AFM : Antiferromagnétique

BC : Bande de conduction

BV : Bande de valence

HF : Hartree- Fock

HK : Hohenberg et Kohn

KS: Kohn et Shan

MT: Muffin-tin



*Chapitre I*

<b>Figure I.1 :</b> Structure cristalline des alliages full-Heusler $X_2YZ$ ordonnés et classification Périodique des éléments résumant les combinaisons chimiques aboutissant à un alliage full-Heusler [4]	5
Figure I.2 : Structure de demi-Heusler (Half-Heusler).[28]	7
<b>Figure I.3 :</b> Structure demi-Heusler : le désordre de type L21[39].	8
<b>Figure I.4 :</b> Structure demi-Heusler : le désordre de type B2 [39].	9
<b>Figure I.5 :</b> Structure cristalline des alliages Full-Heusler [36].	9
<b>Figure I.6 :</b> (a) Variations sous champ magnétique H de l'aimantation M, (b) Variation thermique de la susceptibilité magnétique $\chi$ en fonction de la température T	11
<b>Figure I.7:</b> (a) réseau de spins ; (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation M(H) ;(c) l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température $\chi$ (T).[44]	12
<b>Figure I.8:</b> Image des domaines magnétiques faite par Microscopie Electronique par Transmission en mode Lorentz d'un échantillon ferromagnétique de Co <sub>2</sub> MnSi	13
<b>Figure I.9 :</b> Schéma d'un cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du Champ magnétique. (MS est l'aimantation à saturation et Hc est le champ coercitif)	13
<b>Figure I.10 :</b> (a) réseau de spins ; (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation M(H) ;(c) l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température $\chi$ (T).[44]	14
<b>Figure I.11 :</b> Ferrimagnétisme (a) Réseau de spins, (b) Variation sous champ de l'aimantation, (c) Variation thermique de $1/x$ , (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée	14
<b>Figure I. 12:</b> La Structure de bande de spin polarisé (spin up et down)	15
<b>Figure I.13 :</b> Magnétorésistance géante dans une structure à base de multicouches d'alliage cobalt-fer du cuivre[53]	16
<b>Figure I.14:</b> Les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique	17
<b>Figure I. 15:</b> architecture d'une mémoire MRAM constituée d'une matrice de jonctions magnétiques. [54]	18

**Chapitre II**

<b>Figure II. 1:</b> Interdépendance des équations de Kohn-Sham	27
<b>Figure II. 2:</b> construction des différentes régions du cristal dans la méthode APW	29
<b>Figure II. 3:</b> Approximation de la forme du potentiel	29
<b>FigureII.4 :</b> (a) potentiel muffin-tin      (b) potentiel complet	32
<b>FigureII.5 :</b> L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WINE2K)	34

**Chapitre III**

<b>Figure III 1 :</b> structure cristalline de $\text{Co}_2\text{ZrGe}$	39
<b>Figure III 2:</b> Energies totales calculées pour l'alliage <b>Co<sub>2</sub>ZrGe</b> et <b>Co<sub>2</sub>ZrGe</b> dopé en fonction du volume de la maille pour l'état ferromagnétique ( <b>FM</b> ) dans la phase $\text{Cu}_2\text{AlMn}$ . La courbe en ligne noire plein est l'ajustement par l'équation de Murnaghan	41
<b>Figure III 3 :</b> la variation de Paramètre de maille ( $a_0$ ) en fonction du dopage(%)	42
<b>Figure III.4 :</b> structure de bande et la densité d'état (b) à spin polarisé (up (c) et down (a)) pour le composé $\text{Co}_2\text{ZrGe}$ dopé par le Rh (0%).	43
<b>Figure III.5 :</b> structure de bande et la densité d'état (b) à spin polarisé (up (c) et down (a)) pour le composé $\text{Co}_2\text{ZrGe}$ dopé par le Rh (12.5%).	43
<b>Figure III.6 :</b> structure de bande et la densité d'état (b) à spin polarisé (up (c) et down (a)) pour le composé $\text{Co}_2\text{ZrGe}$ dopé par le Rh (25%).	43
<b>Figure III.7 :</b> structure de bande et la densité d'état (b) à spin polarisé (up (c) et down (a)) pour le composé $\text{Co}_2\text{ZrGe}$ dopé par le Rh (37.5%).	43
<b>Figure III.8 :</b> structure de bande et la densité d'état (b) à spin polarisé (up (c) et down (a)) pour le composé $\text{Co}_2\text{ZrGe}$ dopé par le Rh (50%).	44
<b>Figure III.9 :</b> la variation de l'énergie de gap en fonction du dopage (%)	45
<b>Figure III.10:</b> la variation du moment magnétique totale en fonction du dopage (0%, 12.5%, 25%, 37.5%, 50%)	48

## *Liste des tableaux*

---

### *Chapitre I*

<b>Tableau I. 1:</b> Différentes type d'occupations des sites non-équivalents dans la structure de type C1b	3
<b>Tableau I. 2:</b> Occupation des sites, les formules générales, les différentes structures des ordres atomiques et l'espace groupe des Half-Heusler	6
<b>Tableau I. 3:</b> Différentes structures des alliages full-Heusler	6

### *Chapitre III*

<b>Tableau III. 1:</b> Propriétés structurales de composés $\text{Co}_2\text{ZrGe}$ et $\text{Co}_2\text{ZrGe}$ dopé Rh avec des différents pourcentages obtenues à l'aide du l'approximation GGA	40
<b>Tableau III. 2:</b> les variations du moment magnétique de composent $\text{Co}_2\text{ZrGe}$	46
<b>Tableau III. 3:</b> les variations du moment magnétique de composent $\text{Co}_2\text{ZrGe}$ dopé par le Rh (Rhodium) à 12.5%	46
<b>Tableau III.4 :</b> les variations du moment magnétique de composent $\text{Co}_2\text{ZrGe}$ dopé par le Rh (Rhodium) à 25%	47
<b>Tableau III.5 :</b> les variations du moment magnétique de composent $\text{Co}_2\text{ZrGe}$ dopé par le Rh (Rhodium) à 37.5%	47
<b>Tableau III.6:</b> les variations du moment magnétique de composent $\text{Co}_2\text{ZrGe}$ dopé par le Rh (Rhodium) à 50%	47