

THÈSE

N° d'ordre : 3252

En vue de l'obtention du : DOCTORAT

Discipline : Physique

Spécialité : Physique des Matériaux

Structure de recherche : Laboratoire de la Matière Condensée et des Sciences Interdisciplinaires

Présentée et soutenue le 26/10/2019 par :

Samira IDRISSI

**Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques
des nouveaux alliages Heusler quaternaires : CoFeCrP,
NiMnCuSb, LuCoVGe et NbRhCrAl par la méthode Ab-initio et
les simulations Monte Carlo**

JURY :

Abdelilah BENYOUSSEF	PES	L'académie Hassan II des sciences et Techniques, Rabat Maroc	Président
Lahoucine BAHMAD	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V -RABAT-	Directeur de thèse
Soumia ZITI	PH	Faculté des Sciences, Université Mohammed V -RABAT-	Co-Directrice de thèse
Said BENMOUKHTAR	PES	Faculté des Sciences Ben M'Sik, Université Hassan II Casablanca	Rapporteur/ Examineur
Mounir FAHOUME	PES	Faculté des Sciences, Université Ibn Tofail, Kénitra	Rapporteur/ Examineur
Hamid EZ-ZAHRAOUY	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V -RABAT-	Rapporteur/ Examineur
Hicham LABRIM	PhD	Centre National de l'Energie, des Sciences et des Techniques Nucléaires (CNESTEN), Rabat Maroc	Membre invité

Année Universitaire : 2018/2019

Dédicaces

J'adresse mes vifs remerciements et dédicaces à mes parents (Ma mère et Mon père) pour leur soutien moral et financier ainsi que pour leurs conseils durant de si longues années.

Je remercie et je dédie aussi ce travail à mes sœurs et mes frères.

Je remercie enfin tous mes amis (es) et qui m'ont aidé et soutenu durant ces années de thèse tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Samira

Remerciements

Remerciements

Je remercie avant tout ALLAH le plus Puissant qui m'a offert la volonté et la santé et m'a aidé à réaliser et accomplir ce travail.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de la Matière Condensée et des Sciences Interdisciplinaires (LaMCS*I*), à la Faculté des Sciences de l'Université Mohammed V de Rabat, sous la direction de Monsieur Lahoucine BAHMAD, professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des sciences de Rabat et la co-direction de Madame Soumia ZITI, Professeur Habilité à la Faculté des sciences de Rabat.

J'aimerais exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à Mon Directeur de Thèse Lahoucine BAHMAD professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des sciences Université Mohammed V de Rabat pour ses qualités scientifiques et humaines. Il a toujours eu le temps de répondre à mes questions et il a patiemment fourni la bonne vision, les encouragements et les conseils précieux qui ont éclairci mon chemin et pour sa bonne humeur quotidienne.

Un grand remerciement à ma Co-directrice de thèse Madame Soumia ZITI, Professeur Habilité à la Faculté des sciences Université Mohammed V de Rabat, pour ses idées scientifiques, sa disponibilité et le temps qu'elle m'a consacré. Je la remercie pour son aide, ses conseils, ses encouragements.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur Abdelilah BENYOUSSEF, membre résident de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques à Rabat, qui a bien voulu accepter de faire partie de ce jury de thèse. C'est un honneur pour moi d'avoir accepté de présider le Jury de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur Hamid EZ-ZAHRAOUY, professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des sciences Université Mohammed V de Rabat et Chef du Département de Physique pour avoir accepté de faire un rapport sur ce travail. Vraiment, Il m'a fait l'honneur de juger ce mémoire de thèse.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur Said BENMOUKHTAR, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences Ben M'Sik à L'Université Ben M'Sik Casablanca, qui a bien voulu mobiliser son temps et ses compétences en qualité de rapporteur de ce travail de thèse. Il m'a fait l'honneur de juger ce travail.

Je remercie sincèrement Monsieur Mounir FAHOUME, Professeur à L'Université Ibn Tofail,

Remerciements

Faculté des Sciences de Kénitra pour avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse. Je suis sensible à l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de participer à ce jury de thèse malgré ses nombreuses occupations.

Je remercie également Monsieur Hicham LABRIM, membre du Centre National de l'Energie, des Sciences et des Techniques Nucléaires (CNESTEN), Rabat. Je le remercie pour la qualité des remarques et des orientations données dans le but de l'amélioration et la valorisation de ce travail. Et pour m'avoir honoré et faire partie de mon jury.

Je voudrais également remercier tous les membres du laboratoire LaMCSsI et aussi mes collègues : Rajaa KHALLADI, Najlae EL MEKKAOUI, Sara MTOUGUI et Ibtissam EL HOUSNI, pour l'esprit d'équipe.

J'adresse mes vifs remerciements à mes parents pour leur soutien moral et financier ainsi que pour leurs conseils durant de si longues années. Je remercie également à mes sœurs et mes frères. Je remercie enfin tous mes amis (es) et qui m'ont aidé et soutenu durant ces années de thèse.

RESUME

Dans cette thèse, nous nous intéressons essentiellement à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des nouveaux alliages Heusler quaternaires : CoFeCrP, NiMnCuSb, LuCoVGe et NbRhCrAl, par deux méthodes de calcul : La méthode des premiers principes (Ab-initio) basée sur les théories de la fonctionnelle de densité (DFT) et les simulations de Monte Carlo sous l'algorithme de Metropolis.

La méthode Ab-initio permet de déduire les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de ces alliages Heusler en l'absence de tout effet de température. Pour prédire ces différentes propriétés, nous avons effectué nos calculs en appliquant la méthode dite Pseudo-Potential Plane Wave (PP-PW). Cette méthode est basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) en utilisant l'approximation du gradient généralisé proposée par Perdew-Burke-Ernzerh (GGA-PBE) pour traiter les termes d'échange et corrélation. Le package de cette méthode est implémenté dans le code Quantum Espresso.

Mots-clés : Alliages Heusler Quaternaires ; CoFeCrP, NiMnCuSb, LuCoVGe et NbRhCrAl ; Ab-initio ; Approximation GGA ; Demi-métallicité; Simulation Monte Carlo ; cycle Hystérésis ; Modèle d'Ising.

Abstract

In this thesis, we are mainly interested in the study of the structural, electronic and magnetic properties of the quaternary Heusler alloys: CoFeCrP, NiMnCuSb, LuCoVGe and NbRhCrAl, by the two computational methods: The method of the first principles (Ab-initio) based on DFT and Monte Carlo simulations under the Metropolis algorithm.

The Ab-initio method allowed us to deduce the structural, the electronic and the magnetic properties of these Heusler alloys in the absence of any temperature effect. To predict these different properties, we have performed our calculations using the Pseudo-Potential Plane Wave method (PP-PW). This method is based on the density functional theory (DFT) using the Perdew-Burke-Ernzerh generalized gradient approximation (GGA-PBE) to process the exchange and correlation terms, where the package of this method is implemented in the Quantum Espresso code.

Keywords: Quaternary Heusler alloys; CoFeCrP, NiMnCuSb, LuCoVGe and NbRhCrAl; Ab-initio; GGA approximation; Half-metallicity; Monte Carlo simulation; Hysteresis cycle; Ising model.

Liste des publications

Liste des publications

- 1) **S. Idrissi**, R. Khalladi, S. Mtougui, S. Ziti, H. Labrim, I. El Housni, N. El Mekkaoui, L. Bahmad, Magnetism and phase diagrams of the double perovskite Sr₂CrIrO₆: Monte Carlo simulations. *Physica A*, Volume 523, Pages 714-722, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.physa.2019.03.004>.
- 2) **S. Idrissi**, R. Khalladi, S. Ziti, N. El Mekkaoui, S. Mtougui, H. Labrim, I. El Housni, L. Bahmad, The electronic and magnetic properties of the rare earth-based quaternary Heusler compound LuCoVGe. *Physica B*, 562, 116–123 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.03.018>.
- 3) **Idrissi, S.**, Labrim, H., Ziti, S. et al. *Journal of Elec. Materiel*. (2019). Volume 48, pp 3579–3587 <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07110-z>.
- 4) **Idrissi, S.**, Bahmad, L., Ziti, S. et al. *Appl. Phys. A* (2019), 125: 306. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2580-2>.
- 5) **S. Idrissi**, S. Ziti, H. Labrim, R. Khalladi, S. Mtougui, N. El Mekkaoui, I. El Housni, L. Bahmad, Magnetic properties of the Heusler compound CoFeMnSi: Monte Carlo simulations, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Volume 527, (2019), 121406. [https://doi.org/10.1016/j.physa.\(2019\).121406](https://doi.org/10.1016/j.physa.(2019).121406).
- 6) **S. IDRISSE**, L. BAHMAD, R. KHALLADI, I. EL HOUSNI, N. EL MEKKAOU, S. MTOUGUI, H. LABRIM and S. ZITI, Phase diagrams, electronic and magnetic properties of the quaternary Heusler alloy NbRhCrAl, *Chinese Journal of Physics*, Volume 60, Pages 549-563, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2019.05.036>.
- 7) **S. IDRISSE**, N. El Mekkaoui, I. El Housni, R. Khalladi, S. Mtougui, S. Ziti, H. Labrim, L. Bahmad, Structural, magnetic properties and diagram phases of the quaternary Heusler compound MnNiCuSb, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (2019), 166059, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166059>.
- 8) N. EL MEKKAOU, **S. IDRISSE**, S. MTOUGUI, I. EL HOUSNI, R. KHALLADI, S. ZITI, H. LABRIM, L. BAHMAD, Magnetic properties of the double perovskite ruthenate compound Sr₂YRuO₆, (2019), *Chinese Physics B*, DOI: 10.1088/1674-1056/ab3441.

Liste des publications

- 9) N. EL MEKKAOUI, **S. IDRISSE**, S. MTOUGUI, I. EL HOUSNI, R. KHALLADI, H. LABRIM, S. ZITI, L. BAHMAD. *Applied Physics A* 125 (9), (2019), DOI: [10.1007/s00339-019-2880-6](https://doi.org/10.1007/s00339-019-2880-6)
- 10) I. El Housni, **S. Idrissi**, N. El Mekkaoui, S. Mtougui, R. Khalladi, H. Labrim, S. Ziti and L. Bahmad, (2019), accepted in *Multidiscipline Modeling in Materials and structures*.
- 11) R. Khalladi, H. Labrim, **S. Idrissi**, S. Mtougui, I. El Housni, S. Ziti, N. El Mekkaoui, L. Bahmad, Magnetic properties study of the anti-perovskite Mn₃CuN compound by Monte Carlo simulations, *Solid State Communications*, Volume 290, (2019), Pages 42-48, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2018.12.018>.
- 12) R. Khalladi, S. Mtougui, **S. Idrissi**, L. Bahmad, S. Ziti, H. Labrim, Magnetic properties and phase diagrams of the inter-metallic compound GdRhIn₅ by Monte Carlo simulations, *Chinese Journal of Physics*, Volume 56, (2018), Pages 2937-2947, <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2018.09.028>.
- 13) I. El Housni, H. Labrim, N. El Mekkaoui, **S. Idrissi**, R. Khalladi, S. Mtougui, S. Ziti and L. Bahmad, *SPIN* Vol. 09, No. 01, 1950002 (2019), <https://doi.org/10.1142/S2010324719500024>.
- 14) S. MTOUGUI, N. EL MEKKAOUI, S. ZITI, **S. IDRISSE**, H. LABRIM, I. ELHOUSNI, R. KHALLADI, and L. BAHMAD, Monte Carlo study of the magnetic properties of the rare-earth based perovskite LaSr₂Cr₃O₉", *Appl. Phys. A*, 125: 491. (2019), (DOI: 10.1007/s00339-019-2781-8).
- 15) S. Mtougui, R. Khalladi, N. El Mekkaoui, I. El Housni, **S. Idrissi**, S. Ziti, H. Labrim, L. Bahmad, Magnetic properties of the rare earth cerium orthochromite perovskite CeCrO₃, *Computational Condensed Matter*, Volume 17, (2018), e00331, <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2018.e00331>.
- 16) S. Mtougui, R. Khalladi, N. El Mekkaoui, I. El Housni, **S. Idrissi**, L. Bahmad, S. Ziti, H. Labrim, Study of the magnetic properties of the perovskite CeFeO₃: Monte Carlo Simulations, *Computational Condensed Matter*, Volume 17, (2018), e00329, <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2018.e00329>.

Table des matières

<i>Introduction générale</i>	1
<i>Chapitre I : Le magnétisme et les alliages Heusler</i>	6
I.1. Introduction.....	7
I.2. Origine du magnétisme	7
I.3. Classification des matériaux d'un point de vue magnétique.....	8
I.3.1. Diamagnétisme	8
I.3.2. Paramagnétisme.....	9
I.3.3. Ferromagnétisme	10
I.3.4. Antiferromagnétisme.....	10
I.3.5. Ferrimagnétisme	11
I.4. Les modèles des interactions magnétiques	13
I.4.1. Super-échange	13
I.4.2. Double échange	14
I.4.3. Le couplage Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY)	15
I.5. Définition d'un demi-métal selon 'de Groot' (1983).....	16
I.5.1. Quelques exemples de demi-métaux.....	17
I.6. Généralité sur les Alliages Heusler.....	18
I.6.1. Structure cristalline des alliages Half-Heusler	19
I.6.2. Structure cristalline des alliages Full-Heusler.....	21
I.6.3. Les propriétés magnétiques des alliages Heusler	22
I.6.4. Demi-métallicité des alliages Heusler	23
I.6.5. L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin	24
I.6.6. Le comportement de Slater Pauling et les alliages Heusler.....	25
I.7. Les composés Heusler dans les dispositifs pour les applications spintroniques	25
I.7.1. Magnétorésistance Géante (GMR)	27
I.7.2. Magnétorésistance Tunnel	28
I.8. Conclusion	28
<i>Chapitre II: Théorie et méthodes de calculs</i>	29
II.1. Introduction	30
II.2. Equation de Schrödinger	30
II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer	31
II.2.2. Théorie de Hartree-Fock	31
II.2.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	33

Table des matières

II.2.4. Premier théorème de Hohenberg et Kohn	34
II.2.5. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	34
II.2.6. Les équations de Kohn-Sham.....	36
II.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	38
II.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA).....	38
II.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	39
II.4. Méthode de calcul.....	40
II.4.1. La méthode des ondes planes augmentées et linéaires	40
II.5. Introduction à la simulation Monte Carlo	43
II.6. Principes de la simulation Monte Carlo statique.....	43
II.6.1. Equation maîtresse et estimateur.....	45
II.6.2. Processus de Markov	46
II.6.3. Ergodicité	47
II.6.4. Balance détaillée	47
II.6.5. Probabilité d'acceptation.....	48
II.6.6. Equilibre et mesures.....	49
II.7. Modèle d'Ising	50
II.7.1. Algorithme de Metropolis.....	51
II.8. Conditions aux bords	56
II.8.1. Conditions aux limites périodiques.....	56
II.8.2. Conditions aux limites de bord libre.....	57
II.9. Les exposants critiques	57
II.10. Conclusion.....	59
<i>Chapitre III : Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages Heusler quaternaires : CoFeCrP et NiMnCuSb.....</i>	<i>60</i>
III.1. Introduction.....	61
III.2. Etude des propriétés physiques des alliages Heusler	61
III.3. Résultats et discussion de premier principe de calcul (DFT).....	62
III.3.1. Méthode et détails de calcul	62
III.3.2. Propriétés Structurales.....	63
III.3.3. Les Propriétés électroniques	63
III.4. Résultats d'alliage Heusler quaternaire CoFeCrP par la méthode DFT.....	65
III.4.1. Propriété structurale du CoFeCrP.....	65
III.4.2. Densité d'états (D.O.S) du matériau CoFeCrP	66
III.4.3. Structure de bande du matériau CoFeCrP	68

Table des matières

III.5. Résultats du matériau Heusler quaternaire MnNiCuSb.....	69
III.5.1. Propriétés structurales du matériau MnNiCuSb.....	69
III.5.2. Densité d'états (DOS) du composé MnNiCuSb	70
III.6. Etude Monte Carlo des propriétés magnétiques des alliages Heusler CoFeCrP et NiMnCuSb	71
III.6.1. Construction des modèles des alliages Heusler : CoFeCrP et NiMnCuSb	71
III.6.2. Méthode de calcul de Monte Carlo	74
III.7. Résultats et discussion pour le composé CoFeCrP	75
III.7.1. Diagrammes de phases de l'état fondamental du matériau CoFeCrP	75
III.7.2. Résultats de la méthode Monte Carlo du composé CoFeCrP	80
III.8. Résultats et discussion pour le composé NiMnCuSb	83
III.8.1. Diagrammes de phases à l'état fondamental du composé NiMnCuSb	83
III.8.2. Résultats de Monte Carlo pour le composé NiMnCuSb.....	86
III.9. Conclusion	89
<i>Chapitre IV: Les propriétés électroniques et magnétiques des alliages Heusler quaternaires: LuCoVGe et NbRhCrAl</i>	<i>91</i>
IV.1. Introduction.....	91
IV.2. Etude du demi-métallicité des nouveaux alliages Heusler quaternaires	91
IV.3. Rappels cristallographiques	92
IV.4. Résultat de premier calcul (Ab-initio).....	93
IV.4.1. Méthode et détails de calcul	93
IV.5. Les Propriétés électroniques	94
IV.5.1. La densité d'états (D.O.S).....	94
IV.5.2. La densité d'états (D.O.S) du composé LuCoVGe	94
IV.5.3. La densité d'états (D.O.S) du composé NbRhCrAl.....	95
IV.5.4. Structure de bandes	98
IV.5.5. Structure de bandes du composé LuCoVGe.....	98
IV.5.6. Structure de bandes du composé NbRhCrAl	99
IV.6. Contributions à l'étude Monte Carlo des propriétés magnétiques des matériaux Heusler LuCoVGe et NbRhCrAl	103
IV.6.1. Construction des modèles Hamiltonien des alliages Heusler LuCoVGe et NbRhCrAl	1023
IV.7. Résultats de la méthode Monte Carlo pour de l'alliage Heusler quaternaire LuCoVGe.	104
IV.7.1. Etude de l'aimantation et de la susceptibilité la chaleur spécifique et d'énergie	104
IV.7.2. Effet du champ cristallin sur l'aimantation totale	107
IV.7.3. Effet de la variation des interactions de couplage.....	108
IV.7.4. Détermination des cycles d'hystérésis	109

Table des matières

IV.8. Résultats de la méthode Monte Carlo pour le composé NbRhCrAl.....	112
IV.8.1. Etude de l'aimantation et de la susceptibilité de l'alliage Heusler quaternaire NbRhCrAl	112
IV.8.2. Effet du champ cristallin sur l'aimantation totale	114
IV.8.3. Effet de la variation des interactions de couplage.....	116
IV.8.4. Détermination des cycles d'hystérésis du composé NbRhCrAl	119
IV.9. Conclusion	121
<i>Conclusion Générale et Perspectives</i>	122
<i>Annexes</i>	126
<i>Références</i>	134

Introduction générale

Introduction générale

L'électronique a connu un développement énorme, pendant les trois dernières décennies, mais peu d'attention a été dédiée à l'incorporation des matériaux magnétiques dans les dispositifs électroniques. En particulier, les nanomatériaux magnétiques connaissent un intérêt croissant grâce au développement de la spintronique visant à intégrer des composés magnétiques en électronique et spintronique. Le traitement de l'information est réalisé par la manipulation de la charge des porteurs dans les semi-conducteurs, tandis que le stockage des données est assuré par des matériaux magnétiques [1, 2].

Les développements récents de la spintronique a conduit à des nouvelles fonctionnalités de l'électronique de spin, qui tient compte à la fois de la charge de l'électron et de son spin. L'enregistrement magnétique [3] est devenu l'un des principaux domaines de recherche liés au stockage de l'information. La découverte de la magnétorésistance géante (GMR) a conduit les chercheurs en spintronique et a donné lieu à la première génération des dispositifs spintroniques dans la forme de valves de spin basées sur des structures de multicouches magnétiques.

Le transport des électrons et des trous est enrichie par un nouveau degré de liberté fourni par le spin de l'électronique classique. La magnétorésistance géante (Giant Magneto-Resistance ou GMR) découverte dans les multicouches par Peter Grünberg et Albert Fert en 1988 [4], a été à l'origine du prix Nobel 2007 en physique.

La seconde génération des dispositifs spintroniques intégrant des matériaux magnétiques et des semi-conducteurs a conduit de plus à la flexibilité (spin-transistors, spin-logique..). Cette seconde génération de la spintronique n'est pas une simple amélioration des capacités des dispositifs actuellement disponibles, mais constituer de nouvelles fonctionnalités qui permettrons aux ordinateurs d'être plus rapides tout en consommant moins d'énergie.

Actuellement plusieurs voies sont exploitées dans ce domaine :

- ✓ Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) (Ex. le $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ et le ZnO avec différents éléments de dopage).
- ✓ Les alliages Heusler (Ex. NiMnSb et CoMnGa).
- ✓ Les oxydes semi-métalliques magnétiques (ex. CrO_2 et Fe_3O_4)
- ✓ Les boites quantiques.

Pour les applications industrielles, la synthèse de ces matériaux aussi bien que la compréhension de leurs propriétés est ainsi essentielle pour ces nouveaux champs de recherche. D'autre part,

Introduction générale

les demi-métaux ferromagnétiques (HMFs) ont attiré l'attention pour leurs applications potentielles en spintronique.

Ces matériaux ont un gap énergétique dans une direction de spin au niveau de Fermi et un caractère métallique pour l'autre direction de spin. Ceci résulte de la polarisation de spin des électrons de conduction. Ils présentent de ce fait de bons candidats pour être utilisés comme des injecteurs de spin pour les MRAM (Magnetic Random Access Memories) et d'autres dispositifs spintroniques.

Aujourd'hui, l'électronique de spin est à la recherche de nouveaux matériaux permettant de répondre à un certain nombre de défis technologiques qui conditionnent la réalisation de nouveaux dispositifs. Parmi ces matériaux, les composés semi-conducteurs magnétiques et les Heusler font désormais l'objet de nombreuses études. En effet, le dopage d'un semi-conducteur avec un élément magnétique est susceptible de lui conférer des propriétés révélant d'un matériau ferromagnétique, tout en conservant son caractère semi-conducteur. Cela permet de manipuler l'état de spin des porteurs ainsi que la densité de porteurs, par l'intermédiaire de champs magnétiques et électriques.

Toutefois, un nouveau champ de recherche en électronique et la spintronique, a largement attiré l'attention des chercheurs. Le fondement de ces recherches est basé sur les propriétés de l'électron : présence d'un moment de spin et d'une charge électrique. Dans le contexte de l'électronique de spin, le moment de spin de l'électron est tenu en considération en plus de sa charge électrique.

Les matériaux magnétiques et les semi-conducteurs se sont développés séparément pendant longtemps avec les matériaux magnétiques principalement utilisés pour le stockage de données comme dans les disques durs et les dispositifs à base de semi-conducteurs pour le traitement de ces données comme dans les micro-processeurs des ordinateurs. C'est un défi de taille d'intégrer les deux classes de matériaux (les semi-conducteurs et les matériaux Heusler) pour le développement de dispositifs spintroniques. Ces derniers combinent les avantages des matériaux magnétiques et des semi-conducteurs pour être multilatéraux, rapides, et non volatiles.

Actuellement les progrès technologiques et industriels dans différents domaines dépendent fortement de l'avancement de la recherche dans le domaine des matériaux magnétiques (de nouvelles caractéristiques des matériaux doivent être prises en compte : la polarisation de spin, la bande de conduction, la symétrie des porteurs polarisés, le magnétisme des interfaces...).

Introduction générale

L'une des applications électroniques de spin est l'utilisation des demi-métaux. Une des principales propriétés de ces matériaux est la « demi-métallicité », c'est-à-dire, les électrons de conduction qui sont 100% polarisés en spin en raison d'un écart au niveau de Fermi. Ce phénomène a suscité un grand intérêt dans le développement des matériaux qui possèdent cette propriété. Une nouvelle classe de ces matériaux a été prédite et appelée les demi-métaux ferromagnétiques [4]. De tels matériaux sont les métaux pour les spins up, par exemple, et un semi-conducteurs (ou isolant) pour les spins down. Cette classe de matériaux est appelée ferromagnétique demi-métallique (en anglais Half-Metallic Ferromagnetic HMF) [5, 6]. Depuis l'année 1983, les composés Heusler ont été considérés comme des bons candidats pour montrer cette propriété.

Récemment, un grand nombre d'alliages Heusler a été déclaré posséder des propriétés intéressantes. Par exemple, Ishida et al. [5] ont constaté que l'alliage Heusler total Co_2MnZ ($Z = \text{Si, Ge}$) est un demi-métal; par la suite, les composés Mn_2Val et le Co_2MnX ($X = \text{Si, Ge, Sn}$) ainsi que Ru_2MnZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn, Sb}$) ont suscités plusieurs investigations [6]. Dernièrement, les matériaux Co_2CrAl , Co_2CrGa et Co_2FeSi ont montrés un caractère HMF suivant des études des structures électroniques [7]. Aussi, une forte magnéto-résistance tunnel (TMR) a été observée dans la majorité des jonctions tunnels magnétiques (MTJs) basées sur les travaux menés sur le matériau Co_2FeSi [8].

L'objectif de cette thèse est d'étudier propriétés structurales, magnétiques et électroniques des nouveaux alliages quaternaires Heusler CoFeCrP , NiMnCuSb , LuCoVGe et NbRhCrAl pour aboutir à une meilleure compréhension de ces composés.

Dans nos calcul, deux méthodes de simulations ont été envisagées selon les phénomènes physiques que nous étudions : la méthode des premiers principes Ab-initio et la méthode de Monte Carlo sous l'algorithme de Metropolis.

La méthode Ab-initio, nous permet de décrire le comportement énergétique des matériaux étudiés à partir de l'approximation GGA. Il suffit, en effet, de connaître la composition atomique des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique.

Ce manuscrit est structuré de la façon suivante :

Le chapitre I est une synthèse bibliographique sur les matériaux magnétiques et les alliages Heusler ainsi que leur classification selon leurs propriétés magnétiques et aussi la présentation des concepts fondamentaux de la spintronique.

Le chapitre II présente les deux méthodes de calculs utilisés : Ab-initio et Monte Carlo. Dans un premier temps, nous décrivons en détail le formalisme théorique des méthodes et des

approximations utilisées. Concernant la première méthode (Ab-initio), nous avons étudié les théories de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses approximations : celle de la densité local (LDA) et approximation du gradient généralisé (GGA). Nous présentons aussi les différents pseudo-potentiels, et nous donnons les informations concernant le code Quantum Espresso dans lequel cette méthode est implémentée.

Le chapitre III présente les résultats des propriétés structurales et électroniques des nouveaux composés CoFeCrP et MnNiCuSb et leurs interprétations. Nous subdivisons ce chapitre en deux parties, la première est consacrée à l'étude du premier principe de calcul (Ab-initio) par le code Quantum Espresso des deux alliages Heusler CoFeCrP et MnNiCuSb, et nous donnons les propriétés structurales, magnétiques et électroniques de chaque composé. La seconde partie est une étude des diagrammes de phase de l'état fondamentale des deux composés et les résultats de la simulation Monte Carlo.

Le chapitre IV est consacré aux résultats de notre travail sur les résultats des propriétés électroniques et magnétiques des nouveaux alliages quaternaires Heusler NbRhCrAl et LuCoVGe. Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présenté toutes les propriétés de ces composés, notamment les propriétés électroniques et magnétiques obtenues en utilisant la méthode GGA (the General Gradient Approximation). Nous avons ensuite montré que la demi-métallicité peut-être élucidée par la recherche explicite du gap d'énergie en incluant les effets des fortes corrélations entre les électrons de la couche 'd'. Par ailleurs, nous avons montré que les moments magnétiques des atomes de ces composés suivent une relation similaire à la règle de Slater-Pauling. Dans la seconde partie de ce chapitre, nous avons présenté les propriétés magnétiques des deux alliages Heusler : NbRhCrAl et LuCoVGe. Afin d'étudier ces propriétés magnétiques, nous avons construit deux modèles différents pour chaque composé décrivant un Hamiltonien qui dépend à la fois du nombre des atomes magnétiques, de l'interaction d'échange, du champ cristallin et du champ magnétique externe. De plus, la méthode Monte Carlo permet de simuler les résultats ainsi que le comportement critique des deux composés, en utilisant le modèle Ising sous algorithme Metropolis.

Une conclusion générale récapitule l'essentiel des points abordés et résume les résultats les plus marquants, tout en proposant des voies d'explorations futures.

***Chapitre I : Le magnétisme et les
alliages Heusler***

I.1. Introduction

Depuis les premières observations des propriétés magnétiques par les forces attractives entre la magnétite et le fer, ces phénomènes ont constamment attiré l'attention de l'Homme en général et en particulier les scientifiques surtout après les grandes avancées dans la théorie du magnétisme durant le XIXe siècle, notamment après la découverte des phénomènes de paramagnétisme, diamagnétisme et ferromagnétisme par Curie et la détermination du moment magnétique intrinsèque de l'électron par Dirac.

Dans ce chapitre on va donner quelques notions de base concernant le magnétisme et on va décrire les différents comportements des matériaux en présence d'un champ magnétique extérieur, puis on va définir les alliages Heusler, et on finit cette partie par les applications de ces alliages en domaine de la spintronique.

I.2. Origine du magnétisme

Le terme de magnétisme désigne l'ensemble de phénomènes que présentent les matériaux attirés ou repoussés à l'action d'un champ magnétique extérieur. Le magnétisme est une propriété générale de la matière, mais elle ne se manifeste plus fort que dans certains matériaux appelés matériaux magnétiques. Les responsables de ce phénomène sont les spins des électrons et, dans une faible mesure, leurs moments magnétiques orbitaux.

On sait que l'atome est constitué d'un noyau autour duquel des électrons tournent, et d'après la loi d'Ampère [9,10], ce mouvement crée un moment magnétique appelé « moment orbital ». En parallèle, l'électron fait un mouvement de rotation sur lui-même en provoquant un autre moment magnétique dit « moment de spin » [11], ces deux moments magnétiques se composent pour donner le moment magnétique atomique qui est l'origine du magnétisme [12]. En effet, ceci est montré sur la figure I.1.

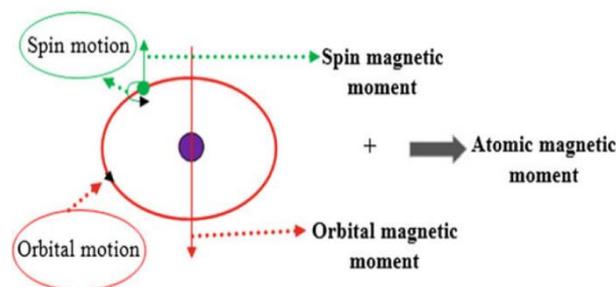


Figure I.1 : Circulation de l'électron autour du noyau d'un atome.

En fait, le moment magnétique de spin est un comportement intrinsèque d'un électron et il est associé au moment angulaire de spin (S) par l'équation (I.1) comme suit [13] :

$$\mu_S = \frac{e}{m} S \quad (\text{I.1})$$

où m et e font référence à la masse et la charge de l'électron, respectivement. Le moment S est quantifié et ne peut être que $\pm 1/2$. Puisque la seule composante z de S est mesurable, par conséquent, la composante z de μ_S peut être estimée à partir de l'équation. (I.2) [13] :

$$\mu_{S,z} = \pm \frac{eh}{4\pi m} S \quad (\text{I.2})$$

où h est la constante de Planck. La valeur positive de cette équation est égale à $9.27 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$ et est connu comme le magnéton de Bohr (μ_B). Le moment μ_B est l'unité de base du moment magnétique dans le magnétisme et les matériaux magnétiques sont exprimés en fonction de cette quantité. La combinaison du moment magnétique de spin et du moment magnétique orbital influence le type de magnétisme présent pour chaque élément.

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

Sur la base de leurs comportements en présence d'un champ magnétique d'excitation, il est possible de distinguer des différents types de matériaux selon leur susceptibilité magnétique qui est définie comme étant le coefficient de proportionnalité entre l'aimantation de la substance et le champ magnétique appliqué.

I.3.1. Diamagnétisme

Le diamagnétisme est le comportement des matériaux diamagnétiques dans lesquels les atomes n'ont pas de moment magnétique quand il n'y a pas de champ externe appliqué. Ainsi, par en appliquant un champ magnétique externe, ils auraient tendance à générer un champ magnétique dans une direction opposée du champ appliqué, entraînant un effet répulsif. En réalité, L'application d'un champ externe modifie la vitesse orbitale des électrons autour de leurs noyaux et conduit à la variation du moment dipolaire magnétique dans une direction opposée au champ appliqué [14]. La propriété de diamagnétisme étant très faible, toute autre forme de comportement magnétique qu'un matériau peut impliquer l'emporte généralement sur cet effet. Basé sur la configuration électronique des matériaux, cet état de magnétisme a lieu dans ces matériaux avec des couches électroniques remplies dans lesquelles le magnétisme des moments sont appariés et s'annulent mutuellement.

I.3.2. Paramagnétisme

Le paramagnétisme est le comportement de certains matériaux qui ne présentent pas de magnétisme permanent. Ces matériaux ont également une couche électronique non appariée [14, 15]. Différentes théories du paramagnétisme sont présentées, qui sont vraies pour certains types de matériaux. Par exemple, le modèle Langevin, valable pour ces matériaux avec des électrons concentrés non en interaction, affirme que le moment magnétique de chaque atome s'oriente dans un état aléatoire à la suite de l'agitation thermique. L'application d'un champ magnétique externe donne lieu à un alignement de moments de spin magnétiques, et par conséquence, aboutit à la création d'une aimantation faible dans la direction du champ appliqué.

Pour le paramagnétisme, le moment angulaire orbital et le spin de l'électron contribuent à l'aimantation, qui se traduit par une susceptibilité positive entre 10^{-2} et 10^{-4} (S.I.) à la température ambiante. Pour un champ faible appliqué, l'aimantation, M , est proportionnel au champ appliqué H , mais il s'écarte de la proportionnalité à un niveau plus élevé champ appliqué où l'aimantation de saturation commence à apparaître. La raison de l'apparition d'un léger alignement des moments de spin est décrite par la corrélation inverse de la susceptibilité (χ) avec la température (T). Cette manière est connue sous le nom la loi de Curie qui est présentée par l'équation suivante :

$$\chi = C / T \quad (I.3)$$

Selon cette équation, à un champ appliqué plus élevé, la température augmente et provoque une amélioration de l'agitation thermique. Par conséquent, il est difficile pour les moments magnétiques de s'aligner. La loi de Curie décrit également que la susceptibilité est positive, elle est généralement indiquée comme suit :

$$\chi = \frac{C \mu_0 N M^2}{KT} \quad (I.4)$$

où C , N , μ_0 , T et K désignent, respectivement, une constante positive, le nombre de dipôles magnétiques par unité de volume, la perméabilité du vide, la température absolue et la constante de Boltzmann [8]. Sauf pour les très basses températures, habituellement moins de 5 K, les propriétés de certains matériaux paramagnétiques découlent de cette équation. Cependant, la majorité des matériaux paramagnétiques obéissent à la loi de Curie – Weiss Loi :

$$\chi = \frac{C}{T-T_c} \quad (I.5)$$

où C : est la constante de Curie et T_c est la température critique.

I.3.3. Ferromagnétisme

Le ferromagnétisme est le principal mécanisme par lequel des types spéciaux de matériaux, tels que Fe, produit des aimants permanents et/ou présente des puissantes interactions avec les aimants. Ce problème ne se produit que par la disposition des atomes dans la structure du réseau. Ainsi, les moments magnétiques atomiques interagissent pour s'aligner. Les moments atomiques dans les matériaux ferromagnétiques présentent des interactions de force gigantesques qui sont dues à la force d'échange électronique et provoquent un alignement parallèle des moments atomiques. Ainsi, une énorme force d'échange, équivalent à un champ d'environ 1000 Tesla, est produite. De plus, un phénomène de mécanique quantique se produit par l'orientation relative des spins de deux électrons.

L'alignement, parallèle des moments nets dans les matériaux ferromagnétiques, provoque une magnétisation nette même s'il n'existe pas de champ externe appliqué. Par conséquent, ces matériaux ont deux traits principaux : (1) la magnétisation spontanée, qui est la magnétisation nette qui peut être présentée à l'intérieur d'un même volume aimanté, et (2) la présence d'une température de commande magnétique. La susceptibilité du matériau ferromagnétique est souvent grande et de valeur positive, de plus, cela dépend de la microstructure du matériau étudié.

I.3.4. Antiferromagnétisme

Le comportement antiferromagnétique se produit lorsque les deux sous-réseaux sont également présents dans une direction opposée donnant un moment magnétique net nul. Les matériaux antiferromagnétiques, tels que les oxydes de métaux de transition, sont similaires aux matériaux ferromagnétiques, mais l'interaction d'échange entre les atomes adjacents résulte d'un alignement antiparallèle des moments magnétiques atomiques. Ainsi, les moments magnétiques s'annulent et le matériau préférerait agir comme un matériau à faible aimantation. Le comportement de la susceptibilité au-dessus d'une température critique, appelée température de Néel (T_N), est la clé de l'explication des propriétés antiferromagnétiques. Au-dessus de cette température T_N , une énergie thermique suffisante provoque l'annulation des moments magnétiques atomiques égaux et alignés de manière opposée. Par conséquent, l'alignement à fluctuation aléatoire entraîne la disparition de leur ordre à long terme. Dans cet état, les matériaux préféreraient présenter. En fait, au-dessus de T_N , un comportement paramagnétique

est favorable et le paramètre de loi Curie – Weiss présente une interception négative impliquant des interactions d'échange négatives. En dessous de T_N , une aimantation spontanée se produit dans les matériaux antiferromagnétiques, résultant d'un alignement antiparallèle, l'un à l'autre, des moments dipolaires magnétiques des sous-réseaux [15].

I.3.5. Ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme est un comportement manifesté par les composés ioniques, notamment les structures cristallines complexes, dont les ions ou les atomes ont tendance à assumer un ordre magnétique mais avec un alignement non parallèle dans un champ appliqué égal à zéro. Les matériaux ferrimagnétiques conservent une aimantation spontanée en dessous de la température T_N et ne présentent aucun ordre magnétique au-dessus de T_N [16]. Normalement, dans un domaine magnétique, un moment magnétique net est induit par la disposition antiparallèle adjacente sous-réseaux non équivalents. Par conséquent, le comportement macroscopique du ferrimagnétisme est effectivement un comportement de ferromagnétisme. En effet, dans les matériaux ferrimagnétiques, les moments magnétiques dipolaires tombent dans des sous-réseaux et sont organisés comme un sous-ensemble de matériaux antiferromagnétiques. Chaque sous-réseau peut être réalisé sous forme de matériaux à comportement ferromagnétique ainsi l'existence d'une discordance entre les moments magnétiques dipolaires conduit à la l'aimantation nette pour le matériau ferrimagnétique [16]. L'interaction des moments magnétiques nets du réseau se produit sur le reste du cristal de telle sorte que le ferrimagnétisme puisse être réalisé pour certains types de matériaux ferromagnétiques et donc des domaines peuvent coexister. Le tableau I.1 présente le résumé de divers types de propriétés magnétiques dans les matériaux magnétiques.

Chapitre I : Le magnétisme et les alliages Heusler

Type	Le comportement magnétique	
Diamagnétisme	<p>-Les atomes n'ont pas de moment magnétique</p> <p>- La susceptibilité est faible et négative, -10^{-6} à -10^{-5} (S.I.)</p>	
Paramagnétisme	<p>-Les atomes sont orientés au hasard ;</p> <p>-La susceptibilité est faible et positive, $+ 10^{-5}$ à $+ 10^{-3}$ (S.I.)</p>	
Ferromagnétisme	<p>-Les moments magnétiques des atomes sont parallèles et alignés.</p> <p>-La susceptibilité est forte.</p>	
Antiferromagnétisme	<p>-Les moments magnétiques des atomes sont antiparallèles et alignés.</p> <p>-La susceptibilité est faible et positive, $+ 10^{-5}$ à $+ 10^{-3}$ (S.I.).</p>	
Ferrimagnétisme	<p>-Les moments magnétiques des atomes sont mixte parallèles et antiparallèles.</p> <p>- La susceptibilité est forte</p>	

Tableau I.1 : Les types de propriétés magnétiques dans les matériaux magnétiques.

I.4. Les modèles des interactions magnétiques

Plusieurs modèles peuvent décrire les interactions magnétiques, par exemple le double échange, le super échange et les interactions RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida).

I.4.1. Super-échange

L'interaction de super-échange est une interaction qui peut être ferromagnétique ou antiferromagnétique [17]. La figure I.2 présente les différentes configurations cation- anion- cation à 180° . Le couplage est direct par les règles de Hund et donne de l'antiferromagnétisme fort (cas 1), dans le cas où les deux cations ont une orbitale e_g à moitié pleine et pointant dans la direction de l'anion. Lorsque les deux orbitales e_g sont vides (cas 2), l'existence d'un faible antiferromagnétisme apparaît. Nous pouvons donc imaginer que les électrons du cation ont une probabilité non nulle de se trouver sur l'orbitale vide e_g , et que cette probabilité est identique pour les deux cations, ainsi, nous retrouvons le cas 1 de la figure I.2, mais uniquement pendant un temps très bref, ce qui explique pourquoi l'interaction est faible. Par contre, dans le cas 3 (figure. I.2), un des cations a une orbitale e_g à moitié pleine et l'autre vide. Dans ce cas, l'électron en question peut virtuellement passer d'un cation à l'autre à condition que les deux cations aient leurs spins parallèles. Ce passage virtuel donne naissance à une interaction ferromagnétique faible.

Cas	Configuration orbitale	Couplage par super-échange
1		Couplage antiferromagnétique fort
2		Couplage antiferromagnétique faible
3		Couplage ferromagnétique faible

Cation	Description
	Orbitales t_{2g} remplies et une orbitale e_g a demi-remplie pointant dans la direction de l'anion
	Orbitale t_{2g} remplie et une orbitale e_g vide pointant dans la direction de l'anion

Anion	Description
	Orbitale $P\sigma$

Figure I.2 : Ordre magnétique en fonction du type d'orbitale des cations avoisinants (l'angle entre deux cations est fixé à 180°) et description des orbitales 3d de l'anion [18].

I.4.2. Double échange

Le modèle à double échange a été introduit par Zener [19-20] en 1951 pour expliquer le ferromagnétisme dans les manganites (pérovskites de formule générale $A^{III}_x B^{II}_{1-x} MnO_{3-\alpha}$) comme $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-\alpha}$ [21]. Ce modèle fait intervenir les ions d'oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations de manganèse ayant des états de charges différents (charges (III) et (IV)), qui sont séparés par une distance trop grande et pour lesquels l'échange direct (cation-cation) est nul. Le cas de deux ions Mn^{4+} et Mn^{3+} séparés par un ion oxygène est représenté sur la figure I.3. En effet, au moment où un électron de l'ion Mn^{4+} saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron vers l'autre ion Mn. Ceci n'est possible que si les deux ions de Mn ont leurs spins parallèles. L'interaction de double échange permet au système d'occuper deux états différents. Le système peut passer d'un état à l'autre si les spins des ions Mn sont

alignés parallèlement car le saut peut se faire sans émission d'excitations magnétiques. L'état de plus basse énergie correspond à une hybridation résonante des deux états : l'état fondamental est donc un état ferromagnétique.

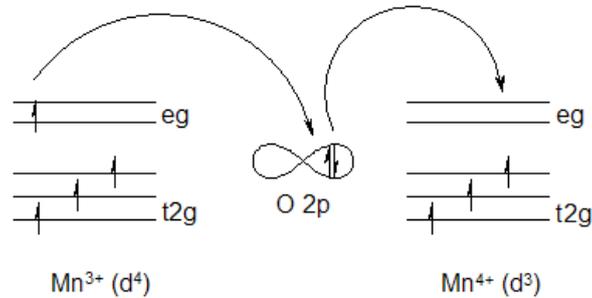


Figure I.3: Interaction à double échange.

I.4.3. Le couplage Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY)

L'interaction Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY), réalisée par l'intermédiaire des électrons de la bande de conduction, est une interaction d'échange indirecte très forte entre les moments localisés portés par les orbitales "d" de la couche interne. Un spin d'électron de l'orbitales "d" interagit avec un électron de conduction, ce dernier interagit avec un autre spin d'électron "d" créant ainsi une corrélation d'énergie entre les deux spins. Le spin de l'électron de conduction s'oriente dans l'environnement de l'ion magnétique et sa polarisation décroît avec l'éloignement par rapport à l'ion magnétique de manière oscillante. Ainsi, le signe du couplage J_{RKKY} dépend de la densité électronique dans le gaz d'électrons libres et de la distance entre deux ions magnétiques, il est alternativement ferromagnétique et antiferromagnétique (figure. I.4). Ce type d'interaction nécessite la présence de porteurs de charges libres (électrons itinérants ou trou). Ce modèle a ensuite été appliqué pour expliquer le couplage ferromagnétique/antiferromagnétique entre deux couches minces d'un métal ferromagnétique séparées par une couche mince d'un métal non-magnétique. Selon l'épaisseur de la couche non-magnétique on a un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique entre les deux couches [22]. La théorie de l'interaction RKKY appliquée aux semi-conducteurs magnétiques dilués (de l'anglais : diluted magnetic semiconductor DMS), permet de calculer les interactions d'échange indirect entre les moments magnétiques localisés, véhiculés par les électrons et les trous provenant des impuretés [23].

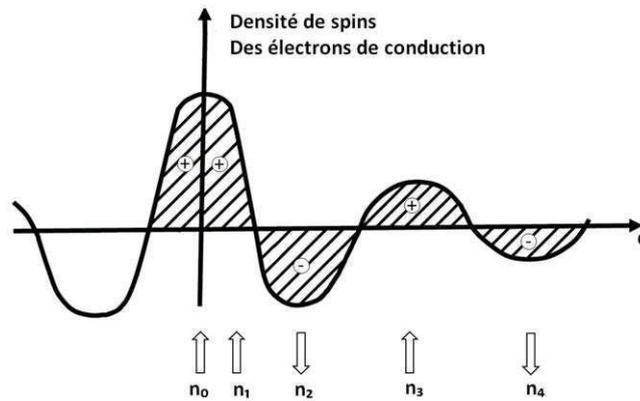


Figure I.4 : Représentation schématique de l'interaction d'échange indirect RKKY. (+) et (-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement d de l'ion magnétique situé en site n_0 . \uparrow et \downarrow représentent l'orientation des moments magnétiques.

I.5. Définition d'un demi-métal selon 'de Groot' (1983)

La première apparition du terme « demi-métal » date du début des années 1980 (de Groot et al. 1983 [24]), et notamment sur le composé demi-Heusler NiMnSb [25].

Dans un demi-métal, d'après de Groot, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (« up » ou « down ») sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisqu'ils ne contribuent pas à la conduction que se soit des électrons de spin « up » ou des électrons de spin « down » (Figure I.5). Les matériaux demi-métaux ne doivent pas être confondus avec les matériaux ferromagnétiques forts comme le Co ou le Ni. En effet, les bandes 3d du Co ou Ni sont bien polarisées en spin à 100 % mais les bandes 4s, qui se trouvent au niveau de Fermi, ne sont pas polarisées. Des électrons « up » ou « down » sont donc présents au niveau de Fermi. Pour obtenir un demi-métal, il faut alors une hybridation des bandes 3d et 4s pour que le niveau de Fermi ne se trouve plus dans la bande 4s. C'est pour cela qu'aucun matériau constitué d'un seul atome n'est demi-métallique. Les demi-métaux ne doivent pas non plus être confondus avec les semi-métaux (comme le bismuth) qui ont un nombre égal de trous et d'électrons du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction.

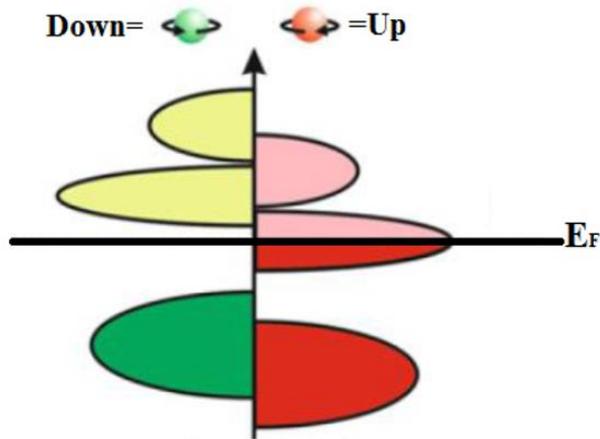


Figure I.5 : Structure électronique d'un demi-métal

I.5.1. Quelques exemples de demi-métaux

On peut remarquer tout d'abord que les matériaux donnés dans le tableau I.2 ne paraissent pas avoir grand-chose en commun au niveau de leur structure cristallographique, alors qu'ils sont tous demi-métalliques. Les mécanismes à l'origine de leur demi-métallité sont multiples. De plus, les demi-métaux dont on a pu mesurer une polarisation proche de 100 % sont rares. Cela est dû, d'une part à des difficultés expérimentales de synthèse des matériaux, et d'autre part à des difficultés de mesure de la polarisation. Beaucoup de demi-métaux ont la particularité d'avoir une aimantation égale à un nombre entier de magnétons de Bohr.

Structure	Matériau	P à 5k	$M_s(\mu_B/u.f.)$	$T_c[K]$
Heuslers A_2MnB	Co_2MnSi [26]	89%	5	985
Demi-Heuslers $AMnB$	$NiMnSb$ [27]	*	4	730
Double Perovskite	Sr_2FeMoO_6 [28]	85%	4	415
Spinnelle AB_2O_4	Fe_3O_4 [29]	*	4	840
SC Magnétique dilués	$(Ga, Mn)As$ [30]	85%	–	110
Rutile AO_2	CrO_2 [31]	96%	2	390

Tableau I.2 : Quelques exemples de demi-métaux avec leur structure, leur polarisation de spin mesurée, leur aimantation à saturation et leur température de Curie.

Enfin, on remarque que certains demi-métaux ont des températures de Curie plus élevées que d'autres. Les demi-métaux dont la température de Curie est supérieure à la température ambiante sont plus intéressants pour les applications. En effet, la perte de l'ordre ferromagnétique s'accompagne d'une décroissance de la polarisation. A cause de phases parasites, Certains demi-métaux, comme la magnétite, offrent des températures de Curie très élevées, mais posent des problèmes d'élaboration sous forme de couches minces, par exemple.

I.6. Généralité sur les Alliages Heusler

En l'année 1903, Fritz Heusler a découvert qu'un alliage avec une formule de type Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques en eux-mêmes [32]. Cette classe de matériaux remarquables comprend maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, connus sous le nom de composés ou alliages Heusler. Ces derniers sont devenus un domaine d'intérêt de la recherche pour les applications de l'électronique de spin [33]. Le nombre des alliages Heusler contient à peu près 3000 composés identifiés. La famille des alliages Heusler est essentiellement constituée de deux catégories différentes : Half-Heusler et Full-Heusler. La première catégorie est décrite par la formule XYZ et la seconde catégorie par X_2YZ , où le X et Y sont des métaux de transition et le Z est un élément sans spin appartenant au groupe principal. La figure I.6 montre un aperçu des combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux. La grande classe de composés magnétiques X_2YZ montre toutes sortes de comportement magnétique et les propriétés multifonctionnels [34].

L'intérêt majeur de certains alliages Heusler peuvent être magnétiques et présenter une structure électronique très différente selon le spin, ainsi la bande de valence de spin majoritaire peut être métallique, alors que la bande de valence de spin minoritaire peut être isolante ou semi-conductrice. Le terme demi-métal est utilisé pour décrire tout matériau ayant cette asymétrie de spin dans les bandes de structure. Les alliages Heusler demi métallique à base de Co_2 ont un grand intérêt en raison de leurs températures Curie élevés [26] et sont utilisés aujourd'hui dans les jonctions magnétiques à effet tunnel [26].

X₂YZ 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.6: Tableau périodique des éléments. Un grand nombre des alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs X₂YZ.

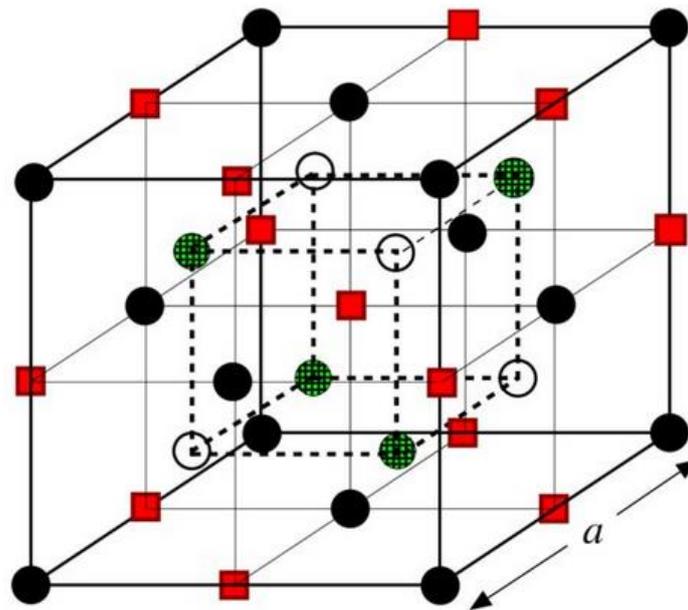
I.6.1. Structure cristalline des alliages Half-Heusler

En général, les alliages Half-Heusler XYZ peuvent appartenir à des composés constitués de deux parties : une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que l'atome Z peut être considéré comme l'équivalent anionique. La nomenclature dans la littérature varie beaucoup, allant de trier les éléments par ordre alphabétique, selon leur électronégativité ou d'une façon aléatoire, et donc, toutes les trois permutations possibles peut être trouvées. Dans ce travail, nous tiendrons l'ordre qui reflète l'électronégativité. L'élément le plus électropositif est placé au début de la formule. Il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rare. L'élément le plus électronégatif se trouve à la fin et c'est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple, LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn [35-36].

Grâce à un large éventail de propriétés, ces composés peuvent avoir le comportement de demi-métallique, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres.

Les alliages de la première famille ont la formule générale XYZ et cristallisent selon une structure cubique non Centro symétrique (groupe spatial no. 216, F-43m C_{1b}), qui est un système ternaire de structure CaF₂ et peut être déduit de la structure tétraédriques de type ZnS

en remplissant les sites du réseau octaédriques. Ce type de structure Half-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupé par les atomes X, Y et Z. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure.



	●	○	■	●
Half-Heusler (C1_b) : XYZ	X	Y		Z
Full-Heusler (L2₁) : X₂YZ	X	Y	X	Z
Heusler quaternary : (XX')YZ	X	Y	X'	Z
Heusler inverse (XA) : X₂YZ	X	X	Y	Z

Figure I.7 : Représentation schématisée des différentes structures des composés Heusler.

Les composés Half-Heusler présentent un ferromagnétique demi-métallique HMF. Ils ont un gap énergétique dans une direction de spin au niveau de Fermi alors que l'autre direction est fortement métallique. Ceci résulte en une spin polarisation des électrons de conduction. L'occupation des sites et les formules générales de différents ordres atomiques des alliages Heusler sont présentés sur le tableau I.3 [37].

Occupation des Sites	Formule générale	SB	Groupe d'espace
4a,4b,4c	XYZ	C1 _b	F-43m(N°.216)
4a=4b,4c	XZ ₂	C1	Fm-3m(N°.225)
4a,4b,4c=4d	X ₂ YZ	L2 ₁	Fm-3m(N°.225)
4a=4b,4c=4d	XZ	B2	Pm-3m(N°.221)
4a=4c,4b=4d	YZ	B32a	Fd-3m(N°.227)
4a=4b=4c=4d	X	A2	Im-3m(N°.229)

Tableau I.3 : Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des alliages Heusler [37].

I.6.2. Structure cristalline des alliages Full-Heusler

Les alliages Full-Heusler sont connus sous la structure L21. Cette structure est la plus connue, elle a été découverte par Heusler. Tous les atomes de cette structure sont bien arrangés mais il y a d'autres structures qui ont des résultats de désordre au sein de la distribution des atomes sur les sites du réseau. Ce désordre dans la structure peut modifier la structure électronique de manière distincte. Cette structure a une influence sur les propriétés magnétiques et celles des propriétés de transport de charge.

Les alliages Full Heusler ont la formule générale X₂YZ, où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, 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 [37]. Une nouvelle série d'alliages Heusler quaternaires sont composés de 4 atomes différents avec une stœchiométrie de type 1:1:1:1. Ces alliages ont la structure dite de type LiMgPbSb avec le groupe d'espace F-43m (No 216) sous la formule chimique XX'YZ, où X, X', et Y sont des métaux de transition et Z est un élément *sp*. La valence des atomes X' est inférieure à la valence des atomes X, et la valence de Y est strictement inférieure à celle des deux (X et X').

Trois variantes de la structure LiMgPdSn sont possibles : à savoir le type Y-(I), le type Y-(II) et le type Y-(III). On montre dans le tableau (I.4) les différentes positions atomiques des alliages Heusler quaternaires.

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

Tableau I.4 : Positions des atomes pour les trois configurations possibles pour les alliages Heusler quaternaires $XX'YZ$.

I.6.3. Les propriétés magnétiques des alliages Heusler

Les alliages Heusler présentent des propriétés magnétiques très intéressantes. Dans la même famille d'alliages, on trouve divers phénomènes magnétiques comme le magnétisme itinérant et localisé, l'antiferromagnétisme et le paramagnétisme de Pauli. Ce comportement magnétique intéressant reflète la nature complexe des interactions d'échange dans ces systèmes. Cependant, la majorité des alliages de Heusler sont ferromagnétiques et saturent pour de faibles champs magnétiques appliqués. L'apparition du ferromagnétisme est due au caractère demi-métallique dans ces alliages Heusler et pose des questions subtiles et compliquée. Récemment, Galanakis *et al.* [38] ont discuté ce problème dans le détail. Selon le nombre d'atomes magnétiques présents dans la cellule élémentaire, plusieurs mécanismes d'échange sont susceptibles de coexister et de se mélanger les uns avec les autres. Par exemple, dans les systèmes à base de Mn ($XMnZ$) où le moment magnétique total est confiné uniquement à l'atome Mn, le mécanisme d'échange indirect semble le plus probable en raison de la grande distance séparant les moments magnétiques de Mn. L'hypothèse d'un couplage d'échange indirect entre les atomes de Mn via les électrons de conduction permet d'expliquer qualitativement la nature du magnétisme pour ces systèmes. Cependant, dans plusieurs composés Heusler appartenant à cette famille (X_2MnZ , $X = Fe, Co, Ni, Rh$) les atomes X portent un moment magnétique substantiel. Les choses deviennent compliquées car il y a beaucoup d'interactions d'échange entre les différents atomes magnétiques qui ont chacune une contribution à la formation de l'état magnétique d'une manière coopérative. Les propriétés magnétiques du composé quaternaire NiCoMnSb ayant trois atomes magnétiques au sein de la cellule élémentaire, sont régies par au moins six interactions d'échange différentes. Une description exacte du couplage ferromagnétique dans ces alliages. Les propriétés des alliages Heusler ne sont pas véritablement établies. Cependant, dans les études récentes, trois différents mécanismes de couplage ont été

pris en compte pour obtenir un bon accord avec les données expérimentales [39].

I.6.4. Demi-métallicité des alliages Heusler

En s'intéressant au calcul de la structure de bande des alliages Half-Heusler : NiMnSb, les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'états électronique $N(E_F)$ au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (up : $N_\uparrow(E_F)$) et de spin minoritaires (down : $N_\downarrow(E_F)$). Nous pouvons alors définir la polarisation P en spin, qui mesure l'asymétrie en spin, par l'expression suivante [40]:

$$P = \frac{N_\uparrow(E_F) - N_\downarrow(E_F)}{N_\uparrow(E_F) + N_\downarrow(E_F)} \quad (I.6)$$

Les matériaux demi-métalliques ($P=1$) ont des propriétés de conduction complètement différentes entre spins minoritaires et spins majoritaires. Ils présentent ainsi une propriété métallique pour une direction de spin (densité d'état non-nulle au niveau de Fermi) et une propriété semi-conductrice ou même isolante pour l'autre direction de spin et par conséquent un taux de polarisation en spin de 100%.

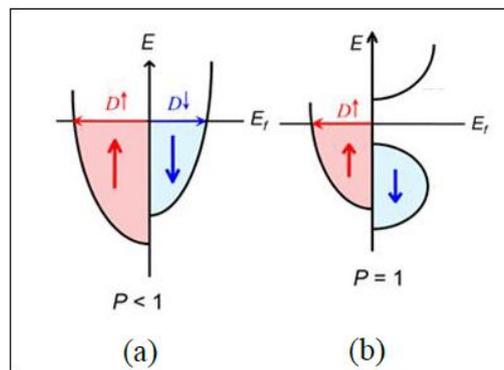


Figure I.8: Structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel (b) demi-métallique.

Depuis l'étude de Groot [25], un grand nombre des alliages Heusler tels que, CrO_2 [41] ou le graphène [42] sont prédits comme étant des demi-métaux. Grâce aux propriétés de conduction, les matériaux demi-métalliques peuvent potentiellement posséder une polarisation en spin de 100%, envisageant alors de forts effets magnéto-résistifs (magnétorésistance tunnel et magnétorésistance géante).

La structure électronique joue un rôle important dans la détermination des propriétés magnétiques et de demi-métallicité des alliages Heusler, par conséquent, les calculs de structure de bande prennent une place importante. Après les premières synthèses des alliages Heusler à base de cobalt, dans les années 70, les premières indications de demi-métallicité sont rapportées

sur les couches de Co_2MnAl et de Co_2MnSn par Kübler [43] et de Co_2MnSi , Co_2MnGe par Ishida [44].

Le composé Co_2FeSi [45], [46] présente aussi, expérimentalement et théoriquement, un comportement demi-métallique.

Miura *et al.* [47] ont étudié la demi-métallicité des alliages Heusler $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$. Dans le cas de Co_2FeAl , les pics de spins majoritaires se trouvent bien en dessous du niveau de Fermi par rapport aux pics de Co_2CrAl . Cet effet provient de la présence de Fe car il possède deux électrons de valence de plus que Cr, ce qui conduit à une réduction de la polarisation en spin. D'un autre côté, Xu *et al.* [48] ont étudié la demi-métallicité de Co_2FeAl sous forme de massif et de couche mince, respectivement. Ils ont montré que la demi-métallicité s'atténue avec la réduction de taille. Cette diminution est généralement associée au désordre chimique.

I.6.5. L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin

Dans cette partie, nous nous intéressons au cas des jonctions tunnel magnétiques, dans le cas où les deux électrodes sont des électrodes ferromagnétiques classiques (non demi métalliques) et dans le cas où ces deux électrodes ferromagnétiques sont demi-métalliques. Si l'on considère que le spin de l'électron est conservé lors du processus tunnel, les électrons de spin « up » et de spin « down » peuvent traverser la barrière tunnel de manière indépendante. On peut donc modéliser la conduction dans la jonction tunnel par un réseau de deux résistances électriques en parallèle, où chaque résistance correspond à un canal de spin. La résistance totale va différer selon que les aimantations des deux électrodes sont en configuration parallèle ou antiparallèle. On suppose également que la conductivité est proportionnelle au produit des densités d'états de chaque côté de la barrière sans tenir compte de la probabilité de transmission par effet tunnel pour les électrons de chaque direction de spin. Intéressons-nous à la figure I.9 : dans le cas d'un matériau ferromagnétique classique, pour lequel les deux électrodes ont leur aimantation dans une configuration parallèle (Figure I.9). Les densités d'états de spin « up » sont majoritaires dans les deux électrodes. Le courant de spin est donc important et la résistance de ce canal est faible. Les densités d'états de spin «down » sont minoritaires dans les deux électrodes, ainsi le courant de spin est faible et donc la résistance est élevée pour ce canal de spin. La résistance totale de la jonction, qui provient des résistances des deux canaux de spin mises en parallèle, est donc faible. Dans la configuration antiparallèle (voir la figure I.9), les électrons de spin « up » ou « down » sont majoritaires pour une électrode, mais minoritaires pour l'autre, et vice-versa. Les résistances correspondantes à chaque canal de spin sont élevées, ainsi que la

résistance totale de la jonction. C'est l'existence de ces deux états de résistance, faible ou élevée, qui permet l'utilisation des jonctions tunnel magnétiques dans des mémoires ou des capteurs.

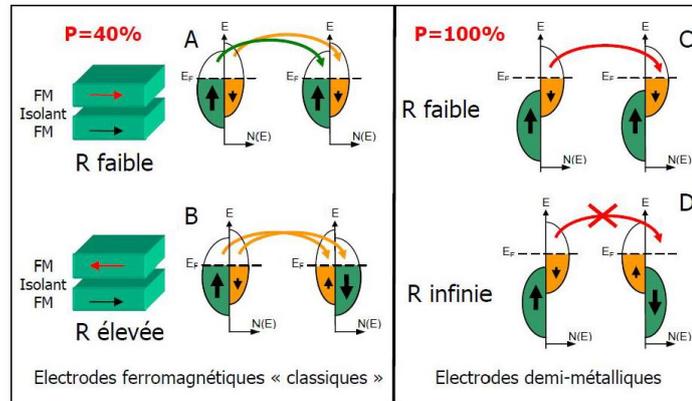


Figure I.9 : Diagramme expliquant l'origine de la magnétorésistance dans le cas d'un matériau ferromagnétique et pour des électrodes demi métalliques.

I.6.6. Le comportement de Slater Pauling et les alliages Heusler

L'apparition du magnétisme dans les alliages Heusler est appelé effet Slater-Pauling [49-50]. Slater et Pauling ont découvert que le moment magnétique d'un métal 3d peut être estimé à partir du nombre d'électrons de valence. La figure I.10 présente le moment magnétique total en fonction du nombre d'électrons de valence (comportement Slater-Pauling). Cette courbe contient de deux partie : la partie positive ($+\mu_B/f.u.$) et la partie négative ($-\mu_B/f.u.$). Les alliages se plaçant sur la courbe négative présentent un magnétisme itinérant tandis que les composants se situant sur la courbe positive et montrent plutôt un magnétisme localisé.

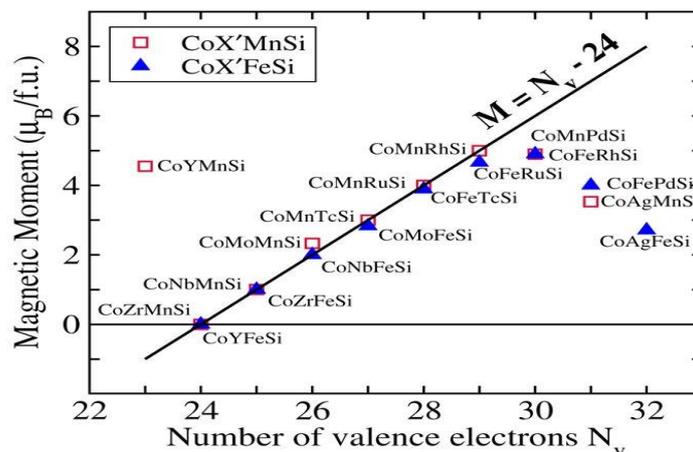


Figure I.10 : La courbe de Slater-Pauling pour les alliages Heusler quaternaires en fonction du nombre d'électrons de valence [51].

Chapitre I : Le magnétisme et les alliages Heusler

Le moment magnétique par atome est assumé être donné par la relation suivante [52] :

$$m \approx N_v - 6 \quad (I.7)$$

où N_v est le nombre d'électrons de valence, comme présenté plus haut, les alliages Heusler à base de cobalt montrent huit états 'd' minoritaires contenus dans la maille. Il existe un état doublement dégénéré de plus basse énergie e_g , un état triplement dégénéré de plus basse énergie t_{2g} et un état triplement dégénéré de plus haute énergie t_{1u} en dessous du niveau de Fermi. À côté des états 'd', il y a un état 's' et trois états 'p' qui ne sont pas comptés dans la structure du gap. Finalement, il existe douze états minoritaires occupés par maille.

Le moment magnétique total est donné par le nombre d'électrons majoritaires en excès (N_{maj}) par rapport aux électrons minoritaires (N_{min}) [53] :

$$m = N_{maj} - N_{min} \quad (I.8)$$

Le nombre d'électrons de valence par maille est déterminé par :

$$N_v = N_{maj} + N_{min} \quad (I.9)$$

Le moment magnétique total devient :

$$m = N_v - 24 \quad (I.10)$$

Cette dernière relation est dite règle de Slater-Pauling généralisée, équivalente au comportement Slater-Pauling pour les alliages binaires des métaux de transition [54].

Puisque les alliages Heusler à base de cobalt possèdent un nombre de valence entier, cette règle est utilisée pour déterminer leurs moments magnétiques [55].

I.7. Les composés Heusler dans les dispositifs pour les applications spintroniques

L'année de la découverte de la magnétorésistance géante (1988) par les équipes d'Albert Fert [56] et de Peter Grunberg [57], pour lesquelles le prix Nobel de Physique a été attribué en 2007. Cet effet était observé dans une structure composée des multicouches ferromagnétiques et il est réellement le point de départ de la spintronique qui peut se décrire comme une électronique qui contrôle non seulement la charge, mais aussi le spin des électrons, simultanément. Le concept général de la spintronique est de placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'utiliser l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Cette influence, d'abord suggérée par Mott en 1936 [58], a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60 [59, 60].

De nos jours la spintronique possède des applications importantes, les plus répandues sont : la lecture des disques durs par la magnétorésistance géante (GMR), la magnétorésistance tunnel (TMR: Tunnel Magneto Resistance) et l'écriture des mémoires magnétiques (MRAM : Magnetoresistive Random Access Memories) dans les ordinateurs.

I.7.1. Magnétorésistance Géante (GMR)

La magnétorésistance est un phénomène qui a été découvert en 1857 par William Thomson. Elle correspond à la variation de la résistance électrique en présence d'un champ magnétique à la fin des années 1980, soit après plus d'un siècle de recherches théoriques et applications relatives à la magnétorésistance, de tels appareils de mesure, détecteurs, et capteurs ont vu le jour après cette découverte. L'effet GMR est un effet quantique qui est observé dans un empilement de type Ferro/Métal/Ferro [61]. Ces systèmes se composent d'un empilement de deux couches minces ferromagnétiques séparées par une couche conductrice non-magnétique. Les matériaux les plus couramment utilisés pour les électrodes ferromagnétiques sont le fer, le cobalt et leurs alliages, tandis que le cuivre et le chrome sont utilisés pour la couche non-magnétique. L'effet GMR correspond à une différence de résistance électrique suivant l'orientation relative des aimantations dans les deux électrodes où la résistance au passage des électrons d'une électrode à l'autre, est plus élevée si les deux électrodes ont leur aimantation antiparallèle l'une par rapport à l'autre que si leur aimantation est parallèle.

I.7.2. Magnétorésistance Tunnel (TMR)

La magnétorésistance à effet tunnel est une propriété dérivant strictement de la mécanique quantique et elle est similaire à la magnétorésistance géante. Les premières observations de cet effet ont été établies en 1975 par Julliere [61]. Ce n'est qu'à partir de 1995 que les travaux de Moodera *et al.*, sur des empilements Co/Al₂O₃/CoFe, que la TMR a connu un regain d'intérêt.

La TMR a une structure semblable à celle des vannes de spin mais, à la différence que la couche séparatrice est une fine couche de matériau isolant appelée barrière tunnel (par exemple en alumine d'épaisseur 1.5 nm) et donc elle peut être observée dans les systèmes Ferro/Isolant/Ferro. Le passage du courant se fait par effet tunnel à travers cette barrière et pour qu'il soit possible l'épaisseur de cette couche ne doit pas excéder 1 à 2 nanomètre. Des travaux récents ont montrés qu'en utilisant des matériaux Heusler comme des électrodes dans des MTJ (jonctions magnétiques tunnels) [62-64], permettent d'atteindre des valeurs élevées de la TMR.

I.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons défini l'origine du magnétisme en rappelant que chaque atome de la matière possède un moment magnétique atomique qui résulte des moments de spin et du moment orbital des électrons. Ensuite, on a cité plusieurs types de magnétisme selon la susceptibilité de chaque matériau et leur comportement au niveau microscopique en présence d'un champ magnétique extérieur. Les matériaux magnétiques qui possèdent de nombreux avantages et qui peuvent bien s'adapter à des technologies actuelles, surtout dans le domaine de la spintronique depuis la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance à effet tunnel (TMR). Lorsqu'on parle de la spintronique on parle des alliages Heusler. Pour étudier ces alliages théoriquement plusieurs méthodes ont été proposées. Dans le chapitre 2 nous allons présenter quelques notions sur la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).

***Chapitre II : Théorie et méthodes
de calculs***

II.1. Introduction

Ce chapitre permet de traiter les fondements théoriques des calculs effectués tout au long de cette thèse. Nous avons utilisé deux méthodes complémentaires : La méthode Ab-initio (DFT), et la méthode de simulation Monte Carlo. Nous détaillerons dans un premier temps les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, puis nous expliciterons la méthode de simulation Monte Carlo sous l'algorithme de Metropolis.

II.2. Equation de Schrödinger

La structure électronique d'un système à N corps est décrite par l'équation dite de Schrödinger :

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

où Ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute l'information du système, E est l'énergie totale et \hat{H}_T est l'opérateur Hamiltonien total correspondant du système et décrivant l'ensemble des interactions s'y produisant. Cet opérateur s'écrit comme et exprimé sous sa forme exacte suivante :

$$\hat{H}_T = T_{el} + T_{noy} + V_{el-el} + V_{el-noy} + V_{noy-noy} \quad (\text{II.2})$$

Ou encore

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.3})$$

Avec:

T_{el} : est l'énergie cinétique des N électrons de masse m_e .

T_{noy} : est l'énergie cinétique des M noyaux de masse M_n .

V_{el-el} : est l'interaction Coulombienne répulsive électron-électron.

V_{el-noy} : est l'interaction Coulombienne attractive noyau-électron.

$V_{noy-noy}$: est l'interaction Coulombienne répulsive noyau-noyau.

r_i, m_e : sont respectivement la position et la masse de l'électron.

R_i, M_n : sont respectivement la position et la masse du noyau.

Le traitement du problème à N corps en mécanique quantique, consiste en la résolution de l'équation de Schrödinger exacte où la fonction d'onde globale dépend de $3N$ coordonnées de toutes les particules et du temps, chose extrêmement difficile, voire impossible. Or la

mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre les problèmes où les particules sont en grand nombre dans le système. De ce fait, cette équation sera simplifiée par diverses approximations, qu'on verra par la suite, de manière à ce qu'elle puisse être résolue.

II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer

Afin de réduire la complexité de la résolution de l'équation de Schrödinger, l'approximation de Born-Oppenheimer [65] a été introduite en se basant sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons. La différence importante de masse implique que les noyaux sont caractérisés par des mouvements beaucoup plus lents que ceux des électrons du système, ce qui offre la possibilité de découpler les mouvements des différentes particules (électrons et noyaux) de sorte que l'on peut envisager la séparation des variables électroniques et nucléaires. Dans ce contexte, et en considérant que les noyaux sont figés, leur mouvement est négligé devant celui des électrons et leur énergie cinétique est négligeable; l'énergie d'interaction Coulombienne répulsive ($V_{noy-noy}$) devient constante et en plus elle est prise comme nouvelle origine des énergies. On écrit :

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + C^{ste} \quad (\text{II.4})$$

Par conséquent, l'Hamiltonien du système se réduit aux termes de l'énergie cinétique des électrons, de l'énergie potentielle due aux interactions électron-électron et à celui de l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel désormais externe des noyaux, et on écrit :

$$\hat{H}_T = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (\text{II.5})$$

Où \hat{V}_{ext} représente à la fois au potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et à celui des autres électrons-noyaux dans le système et \hat{V} le potentiel de Hartree. Cependant, l'approximation de Born-Oppenheimer ne permet toujours pas de résoudre l'équation de Schrödinger en raison de la corrélation des interactions de la distribution des électrons. On a ainsi recours à des approximations supplémentaires, dont celle de Hartree [66].

II.2.2. Théorie de Hartree-Fock

La méthode de Hartree [66] permet de réduire le système à N corps en un système à une particule en considérant les électrons comme indépendants, et chacun d'eux se mouvant dans le champ moyen créé par les autres particules et de faire correspondre une orbitale à chaque électron.

Chapitre II : Théorie et méthodes de calculs

La fonction d'onde du système électronique est considérée comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \dots \dots \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \psi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{II.6})$$

En 1930 Fock [67] a montré que les solutions de l'Hamiltonien (II.5) violent le principe d'exclusion de Pauli car elles ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons quelconques.

L'anti-symétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

$$\psi(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_i, \dots \vec{r}_j, \dots \vec{r}_N) = -\psi(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_j, \dots \vec{r}_i, \dots \vec{r}_N) \quad (\text{II.7})$$

La fonction ψ donnée par ce déterminant conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule :

$$\left[T + \vec{V}_{ext}(\vec{r}) + \sum_{i \neq j, j=1}^N \int \frac{|\psi_j(\vec{r}')|}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' \right] \psi_i(\vec{r}) - \sum_{i \neq j, j=1}^N \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \frac{|\psi_i(\vec{r})\psi_j^*(\vec{r}')|}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' \psi_j(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.8})$$

Où σ représente le moment de spin.

Ces équations, dites de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons. Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'approximation de Hartree-Fock, qui sont appelés termes d'énergie de corrélation selon Wigner [68].

Cependant, la portée des calculs à de tous petits systèmes est limitée par le nombre de configurations qui croit rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu. Pour y remédier, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été élaborée pour la résolution de l'équation de Schrödinger à partir de la densité électronique qui est prise pour variable fondamentale décrivant l'état d'un système. Et non pas seulement des fonctions d'ondes, donnant ainsi une simplification conceptuelle considérable de ce problème étant donné que la fonction d'onde décrit le nombre de degrés de liberté de $3N$, aux degrés de liberté d'une fonction scalaire dans l'espace à trois dimensions, ramenant ainsi un système à N corps.

II.2.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Peu de temps après la formulation de la mécanique quantique dans les années 1920, Thomas (1926) et Fermi (1928) [69,70] ont introduit l'idée d'exprimer l'énergie totale d'un système comme une fonctionnelle de la densité électronique, mais la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock dans la mesure où les orbitales n'étaient pas représentées.

Dirac en 1930 [71] a apporté une amélioration de cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Cependant, le terme de corrélation électronique demeurait toujours absent dans cette approche. Ce n'est que vers le milieu des années 1960 que la théorie de la fonctionnelle de la densité, élaborée par Hohenberg et Kohn (1964) [72] et Kohn et Sham (1965) [73], a fourni le fondement d'une approche théorique précise du calcul de la structure électronique. Mais bien avant, motivé par la recherche de méthodes pratiques pour le calcul de structure électronique. Slater (1951) [74] a mis au point une approche qui deviendra plus tard la méthode X_α (Slater, 1974) était à l'origine prévue comme une approximation de la théorie Hartree-Fock. Aujourd'hui, la méthode X_α est considérée comme une forme simplifiée ou précurseur de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

A la différence de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde, l'énergie totale du système à l'état fondamental est défini dans le formalisme de la DFT comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental. La formulation de l'équation de Schrödinger dans le cadre de cette théorie est basée sur la densité électronique, régie par les théorèmes de Hohenberg et Kohn [72] présentés ci-après. Pierre Hohenberg et Walter Kohn ont développé la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi en une théorie exacte décrivant un système à N corps en se situant dans l'approximation de Born-Oppenheimer et en utilisant la densité électronique comme fonction de base permettant la reformulation du problème de la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette approche est valable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle est basée sur deux théorèmes énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn en 1964 [72] et qui constituent les fondements de la DFT actuellement utilisée [75].

II.2.4. Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$, ce potentiel est déterminé uniquement, à une constante près, par la densité électronique $\rho_0(\vec{r})$ de la particule dans son état fondamental.

II.2.5. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Il existe une fonctionnelle universelle de l'énergie $E(\rho)$ exprimant l'énergie en terme de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ qui peut être définie pour tout potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$. Pour chaque potentiel $V_{ext}(\vec{r})$ particulier, l'énergie exacte de l'état fondamental du système est la valeur minimale de cette fonctionnelle, et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité $\rho_0(\vec{r})$ exacte de l'état fondamental.

En d'autres termes, le premier théorème de Hohenberg et Kohn stipule que toute observable d'un état fondamental stationnaire non-dégénéré peut être obtenue par l'intermédiaire de la densité électronique de cet état fondamental.

L'énergie totale est donc fonctionnelle de la densité électronique :

$$E = E(\rho) \quad (\text{II.9})$$

Ce premier théorème peut être étendu aux systèmes à spin polarisé où l'énergie totale du système ainsi que toutes les autres propriétés de l'état fondamental sont des fonctionnelles à la fois de la densité de spin up (\uparrow) et de la densité de spin down (\downarrow) :

$$E = E(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \quad (\text{II.10})$$

Le second théorème de Hohenberg et Kohn énonce que l'énergie totale de l'état fondamental est minimale pour la densité de l'état fondamental ρ_0 par rapport à toutes les densités conduisant au nombre réel d'électrons :

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

où ρ_0 est la densité de l'état fondamental.

Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité $E(\rho)$ et non d'une fonction d'onde $E(\psi)$ [76,77].

La fonctionnelle énergie s'écrit alors :

$$E(\rho) = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (\text{II.12})$$

Chapitre II : Théorie et méthodes de calculs

Où \hat{V}_{ext} est le potentiel extérieur, \hat{T} l'énergie cinétique et \hat{V} l'énergie d'interaction entre particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur.

L'Hamiltonien d'un système ne dépend que du nombre d'électrons considéré et du potentiel extérieur qui représente l'interaction entre les électrons et les noyaux. Il est possible de démontrer qu'à une densité $\rho(r)$ donnée correspondant à un unique potentiel extérieur (défini à une constante près).

La connaissance de la densité entraîne, ainsi celle du potentiel, lequel entraîne celle de l'Hamiltonien et donc celle des valeurs moyennes associées. Ce théorème est valable pour les cas où la densité est N -représentable (c'est-à-dire quand l'intégration de la densité sur la coordonnée spatiale restante permet de retrouver le nombre d'électrons N et quand la densité est non-négative), et où le potentiel extérieur est représentable.

En vertu du théorème de Hohenberg et Kohn, on peut écrire l'équation (I.12) sous la forme :

$$E(\rho) = T(\rho) + V(\rho) + V_{ext}(\rho) \quad (\text{II.13})$$

Où $T(\rho)$ représente la fonctionnelle de l'énergie cinétique, $V(\rho)$ le potentiel d'interaction électron-électron et $V_{ext}(\rho)$ le potentiel externe.

L'équation (II.13) permet de rassembler les deux premiers termes en une fonctionnelle appelée la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn (F_{KH}) :

$$E(\rho) = F_{KH}(\rho) + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) dr \quad (\text{II.14})$$

$$F_{KH}(\rho) = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (\text{II.15})$$

La fonctionnelle $F_{KH}(\rho)$ ne comporte aucune information ni sur les noyaux ni sur leurs positions, est commune à l'ensemble des systèmes poly-électroniques. C'est une grandeur universelle entièrement indépendante du potentiel des noyaux. En principe, la minimisation de cette fonctionnelle avec la condition que le nombre total de particules N soit préservé comme ci-après :

$$\int \rho(\vec{r}) dr = N \quad (\text{II.16})$$

Cette équation donne l'énergie totale du système et la densité de charge de l'état fondamental, lesquelles sont suffisantes pour la détermination des différentes propriétés physiques des systèmes traités. Cependant, la fonctionnelle $F_{KH}(\rho)$ n'est pas connue en pratique, ce qui a

conduit Kohn et Sham à introduire un développement supplémentaire pour lui donner une utilité pratique.

II.2.6. Les équations de Kohn-Sham

L'idée de Kohn et Sham [73] est basée principalement sur deux approximations : le passage du système réel à un système fictif de particules sans interactions ayant la même densité d'états $\rho(\vec{r})$ et l'introduction des orbitales mono-particules pour un traitement plus précis du terme de l'énergie cinétique. Ces deux auteurs ont proposé une nouvelle expression de la fonctionnelle universelle $F_{KH}(\rho)$ dite fonction de Hohenberg et Kohn :

$$F_{KH}(\rho) = T_0(\rho) + V_H(\rho) + V_{xc}(\rho) \quad (\text{II.17})$$

où $T_0(\rho)$ est la fonctionnelle de l'énergie cinétique du gaz d'électrons sans interaction, $V_H(\rho)$ représente la fonctionnelle correspondant à la composante de Hartree de l'énergie de répulsion électron-électron. La fonction $V_{xc}(\rho)$ appelée la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation qui tient compte des effets à plusieurs corps qui ne sont pas décrits dans les autres termes. Cela conduit à l'expression de la fonctionnelle de l'énergie d'un gaz d'électrons non interagissants, soumis à deux potentiels externes dont l'un est dû aux noyaux et l'autre aux effets d'échange et de corrélation :

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H(\rho) + V_{xc}(\rho) + V_{ext}(\rho) \quad (\text{II.18})$$

Avec

$$V_{ext}(\rho) = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) \quad (\text{II.19})$$

$$\vec{H}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \quad (\text{II.20})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} est la dérivée de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (\text{II.21})$$

La densité exacte de l'état fondamental d'un système à N électrons est :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \varphi_i(\vec{r}) \varphi_i^*(\vec{r}) \quad (\text{II.22})$$

Où $\varphi_i(\vec{r})$ est la fonction d'onde d'une seule particule qui décrit mathématiquement des quasi-particules et non les fonctions d'ondes des électrons, et qui est la solution de l'équation de Kohn et Sham à une particule :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \right] \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (\text{II.23})$$

Cette approche donne une description basée sur N fonctions d'ondes à un électron φ_i au lieu de la fonction d'onde de N électrons (ψ) [78]. Ceci implique la résolution de N équations de Schrödinger "mono-électroniques", ce qui nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations connues par équations de Kohn et Sham.

La méthode de Kohn et Sham demeure exacte dans sa formulation, car tous les termes de l'énergie ainsi que leur potentiel associé, peuvent être évalués, sauf celui d'échange corrélation, qui n'est pas connu exactement même s'il apparaît comme un terme correctif. Plus la connaissance de ce dernier sera précise, plus la densité sera obtenue avec précision, et donc plus proche sera l'énergie déterminée par rapport à l'énergie exacte. De ce fait, la fonctionnelle d'échange et de corrélation doit être approchée de manière à fournir une description aussi précise que possible du système. Dans tous les cas, il est nécessaire de recourir à diverses approximations dont nous allons présenter les plus utilisées.

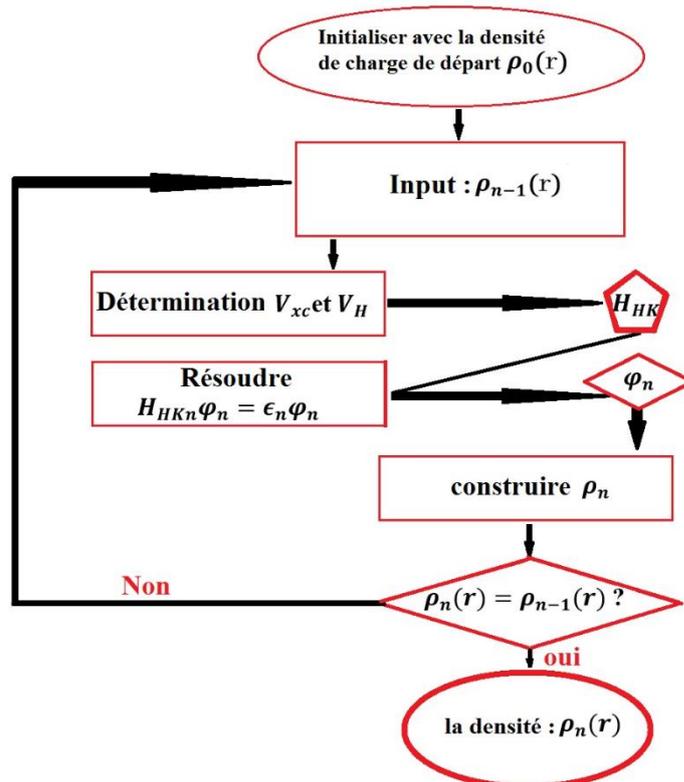


Figure II.1 : Organigramme représentant les différentes étapes de résolution de Kohn-Sham.

II.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation

Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation, pour cela, différents classes de fonctionnelles sont actuellement disponibles.

II.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [78], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}(\vec{r})[\rho(\vec{r})] dr^3 \quad (\text{II.24})$$

Où

$$\varepsilon_{xc}(\vec{r}) = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.25})$$

Avec $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ représente la densité homogène d'un gaz d'électrons qui peut être constante. Dans la plupart des cas, cette fonction est déterminée par des procédures de paramétrisation comme celle: de Wigner (1938) [68], de Hedin et al (1971) [79], de Vosko-Wilk-Nussair (1980) [80] et de Perdew-Zunger (1981) [81].

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.26})$$

$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$ L'énergie d'échange pour un gaz homogène d'électrons et $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ L'énergie de corrélation ne peut être exprimée de manière exacte. L'approximation de cette énergie est établie par Vosko, Wilk et Nussair (VWN) [80]. Elle est basée sur une interpolation de résultats de calculs Monte-Carlo quantique très précis sur le gaz uniforme.

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA : Local Spin Density Approximation) où l'énergie d'échange et de corrélation :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho_{\downarrow}(\vec{r}), \rho_{\uparrow}(\vec{r})] dr^3 \quad (\text{II.27})$$

Cette relation devient ainsi une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas.

II.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du Gradient Généralisé (GGA pour Generalized Gradient Approximation) dans laquelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ se comporte, d'une manière générale, comme une fonction de la densité d'électrons et dépend de sa variation locale car le gradient permet de prendre en compte la variation de la densité au voisinage de chaque point.

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

Les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_x^{GGA}[\rho, \nabla\rho] + E_c^{GGA}[\rho, \nabla\rho] \quad (\text{II.29})$$

Perdew en 1985 a analysé l'expansion en gradient de l'énergie d'échange-corrélation dans l'espace réel en 1986, avec Wang [82-84], ils proposèrent la première fonctionnelle GGA, notée PW86. Parallèlement, Becke au début de 1988 proposa une fonctionnelle pour la partie corrélation [88], puis toujours en 1988 une nouvelle fonctionnelle d'échange notée B88 [85].

II.3.3. Approximations de la densité avec la correction d'Hubbard (LDA+U et GGA+U)

Pour les systèmes à orbitales d ou f fortement localisées, la répulsion Coulombienne effective intra-site entre électrons localisés, représentée par le terme d'Hubbard U , est forte devant la largeur de bande.

La méthode LDA est alors insuffisante et les corrélations intra-atomiques doivent être prises en compte. Les isolants de Mott Hubbard tels que les composés de métaux de transition de la fin de la série 3d, de terres rares, ou d'actinides ont un effet métallique en utilisant la méthode LDA.

Les fortes interactions Coulombiennes intra-site localisées entre les électrons d ont été introduites selon l'approche désignée sous le nom de méthode DFT+U qui combine la méthode DFT (LSDA ou GGA avec polarisation du spin) avec un Hamiltonien de Hubbard, U d'Hubbard [86-87]. Ainsi, nous avons utilisé une version de DFT+U simple, proposée par Dudarev et al. [88], basée sur un Hamiltonien de la forme :

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

Où $\hat{n}_{m,\sigma}$ est l'opérateur qui donne le nombre d'électrons occupant une orbitale de nombre quantique magnétique m et de spin σ à un site particulier. U est le paramètre d'Hubbard moyenné sphériquement qui décrit le coût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur un site particulier:

$$U = E(f^{n+1}) + E(f^{n-1}) - 2E(f^n) \quad (\text{II.31})$$

Où J représente l'énergie d'échange écrantée. Le terme U dépend de l'extension spatiale des fonctions d'onde et de l'interaction, J est une approximation du paramètre d'échange de Stoner. Les paramètres U et J caractérisent la répulsion coulombienne intra-site.

L'Hamiltonien de Mott-Hubbard contient les contributions de l'énergie déjà comptabilisées par la fonctionnelle DFT. La méthode DFT classique donnant l'énergie de la fonctionnelle DFT+ U en polarisation de spin de Dudarev *et al.* [86-87] est obtenue comme suit:

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m,\sigma} (\hat{n}_{m,\sigma} - \hat{n}_{m,\sigma}^2) \quad (\text{II.32})$$

après soustraction des termes comptés deux fois à l'énergie de base.

II.4. Méthode de calcul

Il existe différentes méthodes de calcul de structure électronique pour la résolution des équations de la DFT. Ces méthodes se différencient par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) est l'une des méthodes les plus précises. Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : linearized Augmented Plane Wave), développée par Anderson [89], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) développée par Slater [90].

II.4.1. La méthode des ondes planes augmentées et linéaires

La méthode dite des ondes planes augmentées ou APW a été introduite par Slater, elle est ensuite reprise par Andersen, elle a été améliorée et transformée en une nouvelle méthode linéaire appelée la méthode LAPW. Cette méthode et autres méthodes de pseudo-potentiel [91, 92] sont implémentées dans le Code Quantum Espresso [93].

Dans cette approche, l'espace de la matière est divisé en deux régions : une région sphérique proche du noyau des atomes dite sphère MT « muffin-tin » et une région interstitielle (voir la figure (II.2)). Dans cette dernière région le potentiel à la surface de la sphère «muffin-tin » (MT) est continu et prend la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) V_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.33})$$

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

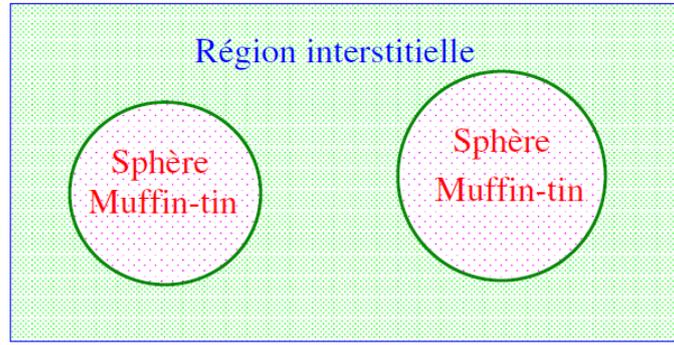


Figure II.2 : Potentiel « Muffin-Tin »

Cette approximation, « full-potential LAPW », donne de bons résultats pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, mais elle est moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du système.

La fonction de base de la méthode LAPW possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales dans les sphères. Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.34})$$

La fonction d'onde est donnée par :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G \cdot e^{i(G+K) \cdot r} & r > R_\alpha \\ \sum_k [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.35})$$

où A_{lm} et B_{lm} sont des coefficients correspondant respectivement aux fonctions U_l et \dot{U}_l . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW.

Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \cdot \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.36})$$

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

Deux paramètres régissent la précision de la méthode LAPW : le produit $(R_\alpha^{min} \cdot K_{max})$ et l_{max} .

R_α^{min} : Représente le plus petit rayon des sphères Muffin-tin.

K_{max} : La coupure des ondes planes dans la région interstitielle.

l_{max} : La coupure du moment angulaire dans les sphères Muffin-tin.

Un choix judicieux de ces paramètres de coupure consiste à prendre :

$$l_{max} = R_\alpha^{min} \cdot K_{max} \quad (\text{II.37})$$

Mais en pratique l_{max} est fixé à 10 et $(R_\alpha^{min} \cdot K_{max})$ est compris entre 6 et 9.

La méthode LAPW dérive de la méthode APW, elle se réduit à la méthode APW lorsque E_l est égale à la valeur de l'énergie E . De plus, les erreurs commises sur la fonction d'onde sont de l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et de $O(E - E_l)^4$ sur les bandes d'énergies, ce qui indique que le meilleur choix du paramètre E_l doit être au centre de la bande pour assurer de bons résultats.

Par ailleurs on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et on sélectionne par la suite le paramètre qui donne l'énergie la plus basse.

Les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à chaque état du cœur strictement limité à la sphère MT. Cette condition n'est jamais satisfaite en totalité excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même nombre azimutal l ; par conséquent, les états semi-cœur risquent d'être confondus avec les états de valence.

Dans la méthode (FP-LAPW) les fonctions de base $U_l(r)$ sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition qu'elles soient, ainsi que leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$, continuées à la limite de cette sphère et à celle des ondes planes dans la région interstitielle. Ainsi, la construction des fonctions de base consiste à déterminer: les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ pour le cas non-relativiste ou relativiste, selon le nombre atomique de l'élément étudié. Les coefficients A_{lm} et B_{lm} doivent satisfaire aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites permettent de déterminer les moments angulaires de coupure l_{max} de la représentation des sphères dans les termes du coefficient des ondes planes G_{max} (pour les détails concernant la détermination des fonctions radiales relativistes et non-relativistes et les coefficients A_{lm} et B_{lm} , voir les références [94, 95]. Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves :

FP-LAPW), aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

II.5. Introduction à la simulation Monte Carlo

La méthode de Monte Carlo offre des solutions approximatives à des problèmes variés dans plusieurs domaines en générant des tirages statistiques. La méthode est utile pour obtenir des solutions numériques à des problèmes trop compliqués à résoudre analytiquement. Cette méthode a été introduite par Nicholas Metropolis en 1947, et publiée pour la première fois dans un article coécrit avec Stanislaw Ulam en 1949 [96]. Le nom de Monte Carlo (MC) fait référence à la ville de Monaco célèbre par ses casinos, où la roulette et les machines à sous constituent des jeux de hasard présentant un comportement aléatoire [97]. La méthode MC est basée sur l'idée d'échantillonnage aléatoire et l'application des statistiques pour calculer la grandeur recherchée [98]. La méthode a tendance à être utilisée lorsqu'il est impossible de calculer un résultat exact avec un algorithme déterministe. Le premier algorithme de Monte Carlo remonte à la moitié du 19ème siècle. De nos jours, les techniques de Monte Carlo sont utilisées dans de nombreux domaines : sciences des matériaux, biologie, statistiques, finances, chimie et physique...

Il s'agit d'une méthode stochastique pour calculer toute quantité d'un système qui a plusieurs degrés de liberté [99]. Plusieurs modèles ont été réalisés pour étudier les comportements magnétiques et les propriétés pour les systèmes complexes ordonnés et désordonnés. Ces outils de modélisation peuvent dépasser la capacité expérimentale et la limite mathématique. Ces outils peuvent être utilisés pour prévoir de nouveaux matériaux difficiles à tester par l'expérience, et pour calculer leurs propriétés physiques et chimiques de base dans des conditions extrêmes difficiles à atteindre expérimentalement. La méthode MC permet de calculer plus facilement et plus rapidement les propriétés dans certains cas, tester les théories par rapport aux observations expérimentales et suggérer des expériences qui permettent de valider les théories.

II.6. Principes de la simulation Monte Carlo statique

La Simulation de Monte Carlo est fondamentalement définie comme une technique de résolution de problèmes utilisée pour transmettre l'approximation de probabilité de certains

résultats en exécutant plusieurs essais, appelés simulations, en s'appuyant sur des variables sélectionnées au hasard.

Dans le domaine de la physique statistique, de la physique atomique et de la matière condensée, le même principe est suivi pour effectuer des programmes Monte Carlo pour étudier le comportement de divers systèmes complexes [100]. La simulation MC est donc une technique de calcul largement utilisée pour déterminer les propriétés thermodynamiques et de transport des systèmes physiques. Le processus clé dans les simulations MC est de suivre la dépendance temporelle d'un modèle. Cette dépendance temporelle est communément appelée étape Monte Carlo qui constitue la base du processus stochastique dans lequel le modèle change selon une séquence de nombres aléatoires générés lors de la simulation. La simulation MC est basée sur la résolution numérique des systèmes en observant leur évolution dans le temps jusqu'à atteindre l'équilibre, et c'est donc la classe la plus importante des techniques numériques utilisées pour résoudre des problèmes dans le domaine de la physique statistique soit dans le cas de l'équilibre soit dans le cas hors équilibre. La simulation MC est généralement basée sur un algorithme d'échantillonnage. Parmi plusieurs algorithmes utilisés dans les processus MC, l'algorithme de Metropolis est le plus populaire et le plus simple, qui s'applique à une large gamme de problèmes. L'algorithme a été nommé d'après Nicholas Metropolis qui a d'abord proposé de résoudre le cas spécifique de l'ensemble canonique en utilisant cet algorithme. L'algorithme de Metropolis est une méthode de Monte Carlo de chaîne de Markov [101-103] qui utilise une distribution de probabilité pour créer des échantillons dans une séquence aléatoire [104,105]. Cette séquence sert donc d'approximation de la distribution. L'utilisation de la simulation MC, en combinaison avec l'algorithme de Metropolis, révèle une grande efficacité dans l'étude des propriétés physiques des composés avec des structures complexes et des interactions et des comportements complexes entrelacés, mais son pouvoir est encore limité par le temps de calcul et la mémoire dont il a besoin. Les systèmes de matière condensée sont bien connus pour être traités dans le contexte de la mécanique statistique qui a été conçue essentiellement pour calculer leurs propriétés. Cette branche de la physique est basée sur un concept qui considère que dans un système, les quantités microscopiques reflètent de près les phénomènes macroscopiques observés dans ce système. La principale contrainte est le grand nombre de particules dans un système de matière condensée qui implique de nombreux problèmes difficiles liés à la structure et le type d'interactions qui se produisent dans le système, ce qui rend difficile la recherche de réponses concrètes à toutes les questions.

Au cours des dernières années, il y a eu un intérêt croissant pour les phénomènes critiques et les transitions de phase magnétique par les physiciens théoriciens et expérimentateurs de la matière condensée [106]. Afin de développer des matériaux magnétiques à haute performance à utiliser dans des applications technologiques telles que la spintronique, de nombreuses recherches ont été mises en évidence sur les propriétés magnétiques et les transitions de phase des modèles magnétiques décrivant les matériaux magnétiques.

Dans la section suivante, nous présenterons les éléments de base de la simulation Monte Carlo, qui est crucial dans la compréhension des simulations Monte Carlo thermiques réalisées au cours des trente dernières années.

II.6.1. Equation maîtresse et estimateur

L'estimation de toute quantité observable, telle que l'aimantation ou l'énergie interne, est idéalement calculée en faisant la moyenne de la quantité Q dans l'espace de phases sur tous les états de spin du système, qui est dans l'ensemble canonique :

$$\langle Q \rangle = \frac{\sum_a Q_a e^{-\beta E_a}}{\sum_a e^{-\beta E_a}} \quad (\text{II.38})$$

où β représente l'inverse de la température du système et E est l'énergie interne qui comprend habituellement les interactions qui régissent le comportement du système, où la somme s'exécute sur tous les états de spin du système. Le nombre d'états est discret dans le cas particulier de spin, mais dans d'autres cas, il peut être continu.

Dans les grands systèmes, le mieux que nous pouvons faire est de moyenner sur un sous-ensemble d'états, mais cela introduit nécessairement une certaine inexactitude dans le calcul. Les techniques de Monte Carlo fonctionnent en choisissant au hasard un sous-ensemble d'états $\{a_1 \dots a_M\}$ d'une distribution de probabilité p_a que nous spécifions. La meilleure estimation de la quantité Q sera alors donnée par :

$$Q_M = \frac{\sum_{i=1}^M Q_{a_i} p_{a_i}^{-1} e^{-\beta E_{a_i}}}{\sum_{j=1}^M p_{a_j}^{-1} e^{-\beta E_{a_j}}} \quad (\text{II.39})$$

Q_M s'appelle l'estimation de la grandeur Q . Si le nombre M des états des échantillons augmente, Q_M devient une estimation plus précise de $\langle Q \rangle$, et lorsque $M \rightarrow \infty$, nous avons $Q_M = \langle Q \rangle$.

La question à laquelle nous souhaitons répondre maintenant est de savoir comment choisir les états M pour que Q_M soit une estimation précise de $\langle Q \rangle$. En d'autres termes, comment choisir la distribution de probabilité p_a . Le choix le plus simple est de choisir tous les états avec une

probabilité égale; en d'autres termes, rendre tous les pa égaux. En remplaçant ce choix en équation (II.39) devient :

$$Q_M = \frac{\sum_{i=1}^M Q_{ai} e^{-\beta E_{ai}}}{\sum_{j=1}^M e^{-\beta E_{aj}}} \quad (\text{II.40})$$

Il s'avère cependant que c'est généralement un choix assez médiocre à faire. Dans la plupart des calculs numériques, il est seulement possible d'échantillonner une très petite fraction du nombre total d'états.

En plus de l'échantillon important, La simulation MC est également basée sur d'autres idées telles que l'ergodicité, la balance détaillée et la probabilité d'acceptation.

II.6.2. Processus de Markov

La partie délicate de l'exécution d'une simulation de Monte Carlo est la génération d'un ensemble aléatoire approprié selon la distribution de probabilité de Boltzmann. Ce ne serait pas mieux que le schéma original des états d'échantillonnage au hasard; on finit par rejeter pratiquement tous les états, car les probabilités pour leur acceptation seraient extrêmement faibles. Ainsi, presque tous les systèmes de Monte Carlo s'appuient sur les processus de Markov comme moteur de génération pour l'ensemble des états utilisés.

Pour nos besoins, un processus de Markov est un mécanisme qui, compte tenu d'un système dans un seul état a, génère un nouvel état de ce système b. Il le fait de façon aléatoire; il ne génère pas le même nouvel état à chaque fois qu'il reçoit l'état initial a. La probabilité de générer l'état b donné à partir de l'état a est appelée probabilité de transition $P(a \rightarrow b)$ de a vers b, et pour une vraie procédure de Markov, toutes les probabilités de transition doivent satisfaire à deux conditions : elle ne doit pas varier au cours du temps, et elle ne doit dépendre que des propriétés des états actuels a et b, et non d'autre état intermédiaire. Les probabilités de transition $P(a \rightarrow b)$ doivent également satisfaire la contrainte puisque le processus de Markov doit générer un état b lorsqu'il est remis un système dans l'état a. La probabilité de transition $P(a \rightarrow b)$, qui est la probabilité que le nouvel état généré soit identique à l'ancien, ne doit pas être nulle. Cela équivaut à dire qu'il peut y avoir une probabilité limitée, que le processus de Markov restera juste dans l'état a.

Dans une simulation de Monte Carlo, nous utilisons un processus de Markov à plusieurs reprises pour générer une chaîne d'états de Markov. En commençant par un état a, nous utilisons le processus pour générer un nouvel état b, puis nous alimentons cet état dans le processus pour générer un autre état c, et ainsi de suite. Le processus de Markov est choisi spécialement car,

lorsqu'il fonctionne assez longtemps à partir de n'importe quel état du système, il produira éventuellement une succession d'états qui apparaissent avec des probabilités données par la distribution de Boltzmann. Pour ce faire, nous mettons deux autres conditions sur notre processus de Markov, en plus de celles spécifiées ci-dessus, les conditions de l'ergodicité et la balance détaillée.

II.6.3. Ergodicité

La condition d'ergodicité est que le système peut, à partir d'un état donné, assumer tout état possible après un temps suffisamment long pendant le processus de Markov [110]. La condition d'ergodicité n'est pas satisfaite si toutes les probabilités de transition d'un état donné sont nulles.

II.6.4. Balance détaillée

La condition de la balance détaillée garantit que l'équilibre atteint n'est qu'une distribution de Boltzmann et non une autre distribution [107]. Si le système est en équilibre, les probabilités de transition d'un état vers le même état sont égales :

$$\sum_a P_\beta^a W(a \rightarrow b) = \sum_b P_\beta^b W(b \rightarrow a) \quad (\text{II.41})$$

A partir de $W(a \rightarrow b) = 1$, il vient :

$$P_\beta^a = \sum_b P_\beta^b W(b \rightarrow a) \quad (\text{II.42})$$

Pour tout ensemble de probabilités de transition, qui satisfait l'équation (II.41) la répartition sera la distribution d'équilibre impliquée par la dynamique des processus de Markov. Cette équation ne garantit pas la distribution de l'état du système. Pour démontrer cela, considérons que les probabilités de transition $W(a \rightarrow b)$ sont les éléments de la matrice de Markov :

$$q_b(t+1) = \sum_a W(a \rightarrow b) q_a(t) \quad (\text{II.43})$$

En notation matricielle, l'équation (II.43) est donnée comme suit :

$$Q(t+1) = W \cdot Q(t) \quad (\text{II.44})$$

Si le processus de Markov atteint l'équilibre :

$$Q(\infty) = W \cdot Q(\infty) \quad (\text{II.45})$$

Si le processus de Markov atteint le cycle limite :

$$Q(\infty) = W^n \cdot Q(\infty) \quad (\text{II.46})$$

où n est la taille du cycle.

L'équation (II.41) ne garantit donc pas l'équilibre défini par la distribution. Pour surmonter cette difficulté, on impose la condition de balance détaillée donnée par :

$$P^a W_\beta(a \rightarrow b) = P^b W_\beta(b \rightarrow a) \quad (\text{II.47})$$

Cette condition permet d'éliminer le cycle limite. Lorsque le temps approche à l'infini, $Q(t)$ tend exponentielle vers le vecteur propre correspondant à la plus grande valeur propre.

L'équation (II.47) peut être écrite comme suit

$$P = W.P \quad (\text{II.48})$$

À l'équilibre, $Q(t)$ tend vers P alors que le temps s'approche de l'infini. Les systèmes réels satisfont à la condition de la balance détaillée.

Pour que la distribution de Boltzmann soit équilibrée, une condition supplémentaire est donnée par :

$$\frac{W(a \rightarrow b)}{W(b \rightarrow a)} = \frac{P_\beta^a}{P_\beta^b} = e^{-\beta(E_b - E_a)} \quad (\text{II.49})$$

L'objectif principal est donc de créer un programme qui construit la chaîne de Markov en fonction des probabilités de transition. Le programme doit fonctionner assez longtemps pour s'assurer que $q_a(t)$ tend à la distribution de Boltzmann.

II.6.5. Probabilité d'acceptation

Les méthodes standards ne s'appliquent pas aux nouveaux problèmes. De nouveaux algorithmes sont conçus pour des besoins spécifiques et plusieurs processus de Markov peuvent être proposés. L'ensemble exact des probabilités de transition n'est pas nécessairement défini par un algorithme donné. Par conséquent, la probabilité d'acceptation permet de trouver les bonnes probabilités de transition de n'importe quel processus de Markov [108]. Dans ce cas, la condition $W(a \rightarrow a) \neq 0$ est autorisée et répond toujours à la balance détaillée. Ainsi, la probabilité de transition peut être donnée par :

$$W(a \rightarrow b) = g(a \rightarrow b)A(a \rightarrow b) \quad (\text{II.50})$$

où $g(a \rightarrow b)$ est la probabilité de sélection. C'est la probabilité d'obtenir un nouvel état b à partir de l'ancien état a par l'algorithme. $A(a \rightarrow b)$ est la probabilité d'acceptation. C'est la probabilité d'accepter la transition de l'ancien état a vers le nouvel état b . La valeur de probabilité

d'acceptation est aléatoire entre 0 et 1. Si $A(a \rightarrow b) = 0$, alors $W(a \rightarrow a) = 1$ pour toute transition.

$$\frac{W(a \rightarrow b)}{W(b \rightarrow a)} = \frac{g(a \rightarrow b)A(a \rightarrow b)}{g(b \rightarrow a)A(b \rightarrow a)} \quad (\text{II.51})$$

Afin d'éviter la lenteur de l'algorithme, nous admettons généralement l'acceptation près de 1. Le meilleur algorithme est donc celui qui ajoute la probabilité de sélection $g(a \rightarrow b)$ et prend $A(a \rightarrow b) \approx 1$.

II.6.6. Equilibre et mesures

Le programme de simulation doit fonctionner suffisamment longtemps pour atteindre l'équilibre. Le temps dans ce cas est défini par les étapes MC. Après l'équilibre, on calcule sur une nouvelle période l'estimation des grandeurs physiques. Afin de déterminer l'étape MC à l'équilibre, l'évolution d'une quantité est suivie, par exemple, l'aimantation ou l'énergie interne, ce qui montre que la quantité change d'abord, puis se stabilise à l'équilibre pour atteindre uniquement des fluctuations. Dans certains cas, le système reste piégé dans un minimum d'énergie local. Pour éviter cela, on recommence à partir de différentes configurations initiales. Pour le modèle d'Ising, on peut calculer certaines quantités intéressantes telles que l'aimantation, la susceptibilité magnétique et la chaleur spécifique qui sont données par:

- l'aimantation :

$$M = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_i \quad (\text{II.52})$$

- la susceptibilité magnétique :

$$\chi = \beta (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2) \quad (\text{II.53})$$

- la chaleur spécifique :

$$C_v = \beta^2 (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) \quad (\text{II.54})$$

où N représente le nombre total de spins dans le système. Pour les matériaux réels, il convient de noter que, dans l'Hamiltonien, les couplages d'interaction d'échange et d'autres termes tels que les champs cristallins sont généralement déterminés soit par des moyens expérimentaux ou théoriques. Mais dans la plupart des cas, le matériel en considération est tellement nouveau que les paramètres tels que les couplages et les champs cristallins ne sont toujours pas déterminés ni expérimentalement ni théoriquement. Par conséquent, les propriétés magnétiques sont étudiées selon des paramètres réduits au lieu des paramètres réels. Cette technique fournit des résultats qui décrivent le comportement qualitatif du système étudié sans utiliser les paramètres réels et permettent de prédire les effets de certains paramètres, sur les différentes propriétés

telles que la stabilité du magnétisme, et les transitions de phases. En outre, des exposants critiques, qui sont indépendants du système, peuvent également être étudiés selon cette méthode et comparés à la classe d'universalité.

II.7. Modèle d'Ising

L'étude des propriétés magnétiques est basée sur la réduction des systèmes étudiés en modèles simples constitués de variables discrètes qui représentent les moments dipolaires magnétiques des atomes qui ne peuvent prendre que deux directions, direction ascendante (spin up) ou descendante (spin down). Par conséquent, les modèles les plus appropriés qui peuvent décrire les propriétés magnétiques en considération sont ceux qui sont basés sur des spins discrets tels que le modèle Ising [112-114]. Ce modèle, doit son nom au physicien Ernst Ising [114].

Ce modèle a d'abord été proposé comme un problème par Wilhelm Lenz à son étudiant Ernst Ising pour étudier un réseau magnétique unidimensionnel qui n'a pas de transition de phase [115].

L'aimantation dans le cas d'un composé réel est écrite comme : $m = \langle S \rangle$ est donc unidimensionnel.

Le modèle d'Ising est également devenu un modèle standard pour tester les hypothèses d'échelle et d'universalité [116]. Dans ce modèle, les rotations interagissent selon l'Hamiltonien suivant:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - H \sum_i S_i \quad (\text{II.55})$$

Par conséquent, le modèle d'Ising est ferromagnétique si la configuration pour laquelle les spins voisins les plus proches ont la même direction de polarisation a une probabilité plus élevée. Contrairement, le modèle est antiferromagnétique si la majorité des spins voisins les plus proches est dans une configuration antiparallèle.

Sinon, la convention dans le deuxième terme de l'Hamiltonien fournit la manière dont un spin interagit avec le champ magnétique externe. Par conséquent, pour :

- $H > 0$, le spin S_i a la direction du champ magnétique externe.
- $H < 0$, le spin S_i a la direction opposée du champ magnétique externe.
- $H = 0$, le spin S_i n'est pas influencé par le champ magnétique externe.

Suivant cette classification conventionnelle, il semble que la probabilité de configuration soit

le paramètre principal pour décrire le comportement magnétique d'un système dans le cadre du modèle d'Ising. Ainsi, la probabilité de configuration est donnée par la distribution de Boltzmann. Pour un champ magnétique externe égal à zéro ($H=0$), il y a une symétrie dans le système en basculant les spins dans les deux directions (haut \uparrow et bas \downarrow). Cette symétrie est perdue par l'influence du champ externe. Cette brise de la symétrie est habituellement déterminée par le cycle d'hystérésis.

En l'absence d'un champ magnétique externe et en supposant que tous les voisins les plus proches $\langle ij \rangle$ ont la même force de couplage d'échange, le modèle d'Ising peut être simplifié :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j \quad (\text{II.56})$$

Ce modèle indique que, à basse température, les spins sont ordonnés et la valeur de l'aimantation est différente de zéro, alors que dans la température élevée, les spins sont désordonnés et l'aimantation disparaît. Lors de la transition de phase, on peut identifier soit la température de Curie (T_C) si le système présente essentiellement un ordre ferromagnétique ou la température de Néel (T_N) si le système présente un ordre antiferromagnétique. Par conséquent, ce modèle est le modèle de base le plus approprié pour étudier toutes les transitions de désordre dans les composés magnétiques.

II.7.1. Algorithme de Metropolis

L'algorithme de Metropolis est connu pour sa capacité à être appliqué dans pratiquement tous les cas. Cet algorithme est étroitement lié au choix de l'acceptation $A(a \rightarrow b)$. Il convient de noter qu'il existe deux types de dynamique de simulations MC, dans le premier, un seul spin présente une tentative de retournement à chaque étape MC et, dans le second, tous les spins dans le système présentent une tentative de retournement à chaque étape MC. La deuxième dynamique est encore limitée par la grande taille du système et le temps de calcul qui pourrait être long dans ce cas, bien qu'il donne des résultats plus précis que le premier. La dynamique adoptée, dans le cas de l'application de cet algorithme sur le modèle d'Ising, consiste à faire une seule tentative de retournement à chaque étape MC [117]. Dans ce cas, toutes les probabilités de sélection sont égales, et sont données par :

$$g(a \rightarrow b) = \frac{1}{N} \quad (\text{II.57})$$

où N est le nombre de spins dans le système.

L'équation de la balance détaillée peut donc être écrite de la manière suivante :

$$\frac{W(a \rightarrow b)}{W(b \rightarrow a)} = \frac{g(a \rightarrow b)A(a \rightarrow b)}{g(b \rightarrow a)A(b \rightarrow a)} = \frac{A(a \rightarrow b)}{A(b \rightarrow a)} = e^{-\beta(E_b - E_a)} \quad (\text{II.58})$$

$$A(a \rightarrow b) = A_0 e^{-\frac{1}{2}\beta(E_b - E_a)} \quad (\text{II.59})$$

À chaque étape MC, le retournement d'un spin est toujours accepté s'il provoque une perte d'énergie. D'autre part, lorsque le flip est effectué et, par conséquent, le système suppose une nouvelle configuration qui a une énergie plus élevée, la mise à jour doit encore être acceptée avec une certaine probabilité [118]. Par conséquent, un nombre aléatoire uniformément distribué $r : 0 < r < 1$, et si $W > r$, la nouvelle configuration est acceptée, sinon, la tentative de retournement est rejetée. Le système conserve son ancienne configuration et une nouvelle tentative de retournement est effectuée pour le prochain retournement. L'algorithme de Metropolis est pratiquement mis en œuvre suite à quelques étapes qui sont présentées.

Pour le modèle d'Ising, dans le cas d'un champ magnétique externe, le nouvel état b est généré à partir de l'ancien état a , les deux états ne diffèrent que par un simple retournement. Certains détails pratiques devraient être respectés lors de la mise en œuvre pratique de l'algorithme de Metropolis :

- Configuration initiale

En principe, la discussion de la transition d'un état a vers un nouvel état b , l'état initial ne devrait, en aucun cas, influencer le nouvel état. Toutefois, pour atteindre l'équilibre plus rapidement, la configuration initiale doit être choisie correctement.

- Sélectionnons les degrés de liberté

Les degrés de liberté, qui peuvent présenter une mise à jour, peuvent être choisis de façon aléatoire ou sur la base d'une permutation aléatoire. Cependant, ils peuvent suivre un certain ordre ; par exemple, ils peuvent être sélectionnés en imposant un simple ordre séquentiel fixe. Dans certains cas particuliers, les degrés de liberté sont habituellement traités de telle sorte que tous les sites pairs sont mis à jour en premier et ensuite tous les sites impairs. Le choix du programme de mise à jour influence de près la performance quantitative, alors que le même schéma n'affecte pas le comportement qualitatif.

- Conditions aux limites

Généralement, on peut distinguer deux types de conditions aux limites : périodiques et libres. Les conditions limites périodiques sont généralement utilisées pour des systèmes infinis de telle

sorte que le système se répète régulièrement dans toutes les directions. Bien que des conditions de limites libres soient utilisées pour décrire des systèmes finis tels que des nanoparticules. Dans le cas de systèmes semi-finis comme, les systèmes multicouches, les systèmes de surface et les systèmes à nanomatériaux, les deux conditions aux limites peuvent être utilisées.

- Effets de taille finie

Dans les simulations MC, le réseau d'un système est considéré comme un outil numérique encore limité par la capacité de l'ordinateur. Par conséquent, la taille du réseau doit être définie correctement et soigneusement pour imiter les propriétés macroscopiques du système infini. Ainsi, au-dessus de laquelle les grandeurs physiques ne changent pas, est connue sous le nom de limite thermodynamique. Afin de définir cette limite, habituellement, on calcule une moyenne pour plusieurs tailles différentes.

- Erreurs statistiques

Le premier détail qui doit être résolu est le grand nombre d'étapes MC, qui, comme la taille du réseau, sont également limitées par la capacité de l'ordinateur. À une certaine étape MC, l'équilibre est atteint et les mesures peuvent donc être effectuées et les moyennes en considération peuvent être calculées à partir de cette étape jusqu'à la dernière étape MC. Par conséquent, l'étape MC qui définit le début de l'équilibre doit être déterminée avec soin pour éviter l'effet d'erreurs statistiques qui deviennent plus grandes près du point critique.

L'algorithme de Metropolis sera utilisé tout au long de ce travail pour la détermination des propriétés magnétiques de quelques nano-systèmes. Les étapes de calcul sont les suivantes (Figure II.3) :

1) On choisit une configuration initiale, par exemple :

- tous les spins alignés,
- ou spins aléatoirement distribués

2) On choisit un spin, au hasard.

3) On envisage comme tentative de mouvement le retournement de ce spin.

4) On calcule la différence d'énergie ΔE d'interaction des spins entre la nouvelle configuration avec un spin retourné et la configuration de départ.

5) Si $\Delta E \leq 0$ c'est-à-dire que le retournement du spin diminue l'énergie, ou la laisse

invariante, on accepte donc la nouvelle configuration.

6) Si $\Delta E > 0$:

On tire un nombre η , au hasard, suivant une loi uniforme sur le segment $[0,1[$.

Si $\eta < \exp(-\Delta E/kBT)$, avec k_B désigne la constante de Boltzmann et T est la température absolue, on accepte la configuration avec spin retourné comme nouvelle configuration.

7) On calcule les grandeurs suivantes : aimantation par spin, susceptibilité par spin...

8) On réitère.

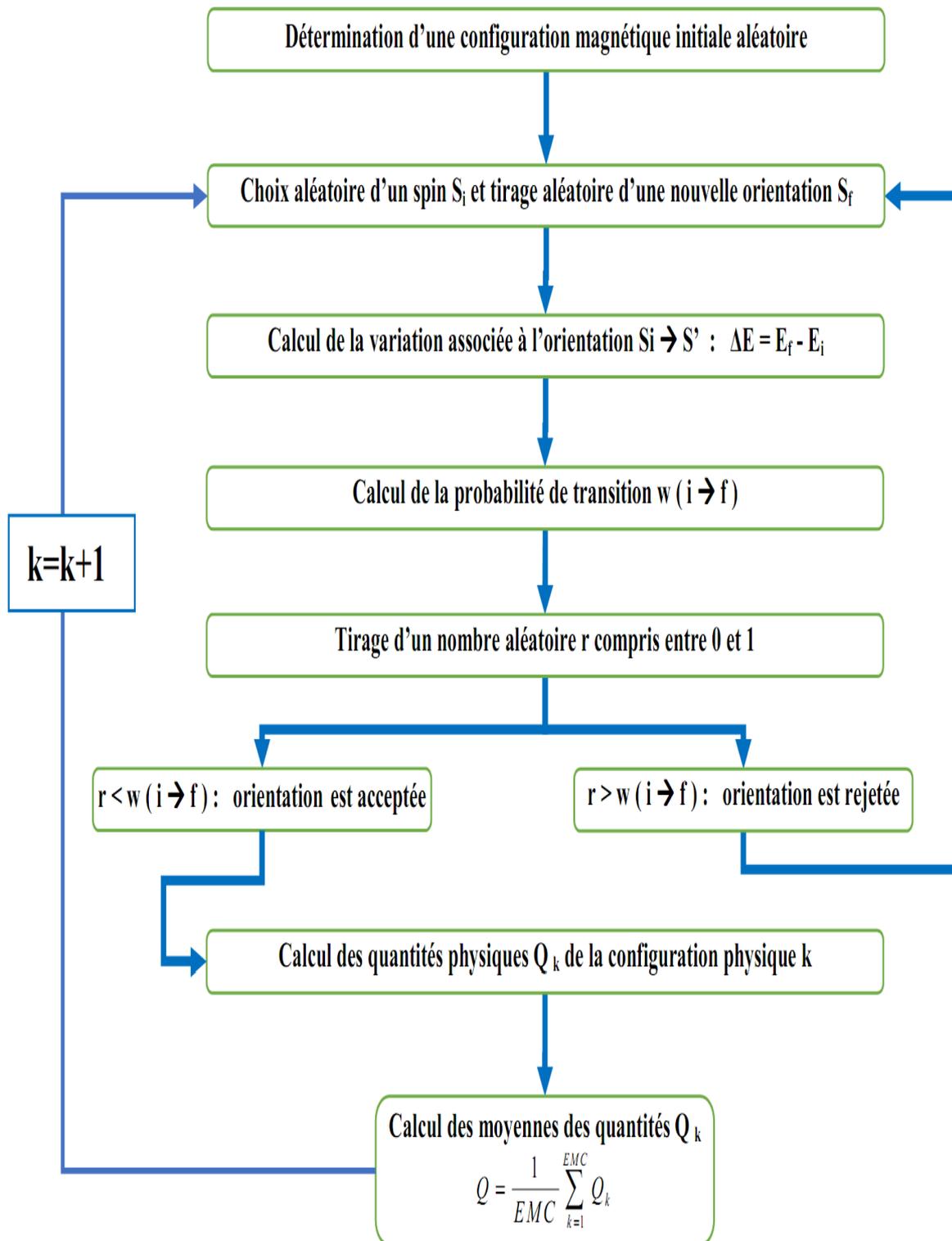


Figure II.3 : Organigramme d'un programme Monte Carlo sous l'algorithme de Metropolis [119].

II.8. Conditions aux bords

La méthode Monte Carlo étudie les propriétés d'un système fini, alors que l'on s'intéresse généralement aux propriétés d'un système infini. Afin d'être en mesure d'effectuer une extrapolation significative à la limite thermodynamique, la question des conditions aux bords s'impose. Pour traiter les effets de bords il faut tenir compte de la formulation du problème autant bien que de la nature du système. Ceci a donné naissance à différentes approches que nous étalons dans ce qui suit.

II.8.1. Conditions aux limites périodiques

Une façon pour éliminer les limites aux bords, connus aussi par limites du réseau, revient à encapsuler un réseau de dimension d sur un tore de dimension $(d+1)$ [109]. Cette condition aux limites périodiques fait que le premier spin dans une rangée considère le dernier spin dans la ligne comme un plus proche voisin et vice-versa [110]. Il en est de même pour les spins en haut et en bas d'une colonne comme il est montré dans la figure (II.4) pour un réseau carré.

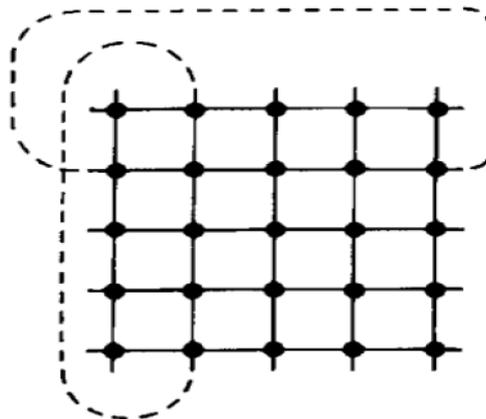


Figure II.4 : Conditions aux bords périodiques pour le modèle d'Ising bidimensionnel [110].

Les conditions aux limites périodiques est donc une procédure qui élimine effectivement les effets de bord pour un système qui demeure caractérisé par la taille de réseau fini L , puisque la valeur maximale de la longueur de corrélation est limitée à $L/2$ et les propriétés qui en résultent du système vont différer de celles du réseau infini correspondant [110].

II.8.2. Conditions aux limites de bord libre

C'est un autre type de limite qui ne comporte aucun type de connexion entre la fin d'une ligne et de n'importe quelle autre ligne dans un réseau. Par conséquent, les spins à la fin d'une ligne ne possèdent aucun proche voisin comme présenté sur la figure (II.5) pour le modèle d'Ising bidimensionnel.

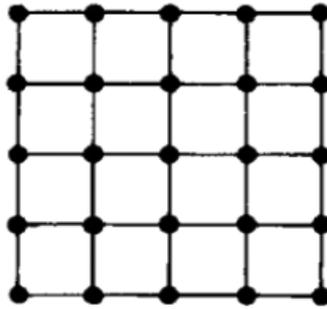


Figure II.5 : Conditions aux limites de bord libre pour le modèle d'Ising bidimensionnel [110].

De plus, la limite de bord libre n'introduit pas seulement la bavure de taille finie, mais elle tient compte également des effets de surfaces et de coins qui sont dûs aux liaisons pendantes sur les bords puisque d'importants changements peuvent se produire près des surfaces où le comportement du système n'est pas homogène [110]. Notons aussi que les limites de bord libres constituent l'approche la plus réaliste pour certaines situations tel que la modélisation du comportement des particules ou des nanoparticules super-paramagnétiques. En général, les propriétés des systèmes avec des limites de bord libre diffèrent des propriétés du système infini avec des conditions aux limites périodiques [111].

II.9. Les exposants critiques

La transformation d'un liquide en gaz, d'un matériau conducteur en supraconducteur, d'un état fluide à un état superfluide ou le passage du ferromagnétisme au paramagnétisme sont des phénomènes que l'on dénomme transition de phase. Ce changement d'état physique ou d'une phase à un autre se produit de manière brutale pour une valeur critique d'un paramètre intensif (température, pression, champ électrique, champ magnétique, ...). Les transitions de phase sont caractérisées par la discontinuité de certaines grandeurs qui en résultent.

Chapitre II : Théorie et méthodes de calculs

En 1937, Landau proposa une autre classification des transitions de phases, basée sur le fait que certaines transitions (sans chaleur latente) s'accompagnent d'un changement de symétrie du système. Ce qui a conduit Landau à introduire la notion de paramètre d'ordre, cette grandeur est nulle dans la phase la plus symétrique (haute température) et différente de zéro ailleurs. Landau proposa 2 Catégories de transitions :

1. Les transitions sans paramètre d'ordre se sont des transitions du premier ordre au sens d'Ehrenfels. Elles se traduisent aussi par un saut du paramètre d'ordre (discontinuité).
2. Les transitions avec paramètre d'ordre, correspondent à une continuité du paramètre d'ordre ainsi qu'à des discontinuités des dérivées des fonctions thermodynamiques. Dans ce dernier cas elles peuvent être du 2ème ordre si la dérivée seconde est discontinue, du 3ème ordre si la dérivée troisième est discontinue, etc... Ces transitions sont qualifiées de transitions continues ou de phénomènes critiques. C'est le comportement des propriétés thermodynamiques d'un système au voisinage de la transition de phase.

A l'approche du point critique (point de transition) T_c , la phase ordonnée a une stabilité comparable à celle de la phase désordonnée et il apparaît des zones localement ordonnées de taille x .

Le comportement des grandeurs physiques du système au voisinage du point critique T_c est représenté par une puissance de $|T - T_c|$. Ces puissances sont nommées exposants critiques. Les exposants critiques gouvernent le comportement au point critique de certaines grandeurs thermodynamiques. Le tableau II.2 résume les définitions des exposants critiques.

Exposant	Définition	Signification
A	$C_v(T) \sim T - T_c ^{-\alpha}$	Chaleur spécifique
B	$M(T) \sim T - T_c ^\beta$	Aimantation
Γ	$\chi(T) \sim T - T_c ^{-\gamma}$	Susceptibilité

Tableau II.2 : Définition et signification des exposants critiques.

Les valeurs des coefficients α , β et γ ont un caractère universel. Les exposants critiques ne dépendent que la dimensionnalité du paramètre d'ordre et de la dimensionnalité d de l'espace physique.

Modèles	A	β	Γ
2D Ising	0	1/8	7/4
3D Ising	0.1	0.33	5/4

Tableau II.3 : Les valeurs des exposants critique pour les modèles d'Ising 2D et 3D.

II.10. Conclusion

Dans un premier temps, nous avons présenté dans ce chapitre les différentes approximations utilisées pour réduire des systèmes ayant N particules à un système d'une particule telles que l'approximation de Hartree-Fock et celle Kohn et Sham. Ces méthodes imposent des difficultés pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Donc nous avons insisté sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour la résolution de cette dernière. Nous avons montré que la difficulté essentielle provient de la formulation de la fonctionnelle d'échange corrélation qui a engendré plusieurs types d'approximations, comme l'approximation du gradient généralisé la GGA et l'approximation de la densité locale la LDA, utilisées pour les calculs des différentes propriétés des matériaux, objets de cette étude, que l'on présentera par la suite. Ensuite, nous avons exposé dans ce chapitre, l'essentiel sur le concept et les étapes de la méthode de Monte Carlo, le modèle d'Ising et l'algorithme de Metropolis. Le modèle d'Ising permet la détermination des propriétés magnétiques des matériaux telles que l'aimantation et la susceptibilité. L'étude de l'effet du champ cristallin et/ou du champ magnétique externe sur ces grandeurs est aussi possible. La méthode de Monte Carlo (Mc) qui a été utilisée dans les chapitres suivants de cette thèse, car la méthode (Mc) constitue un moyen informatique adéquat dans la compréhension de phénomènes physiques complexes tels ceux rencontrés dans le cas des matériaux ou systèmes magnétiques.

***Chapitre III : Les propriétés structurales,
électroniques et magnétiques des alliages
Heusler quaternaires : CoFeCrP et NiMnCuSb***

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de calcul de la stabilité structurale et des propriétés électroniques et magnétiques des différents alliages Heusler quaternaires CoFeCrP et NiMnCuSb. Ainsi les diagrammes de phase de l'état fondamental et les simulations Monte Carlo seront présentées afin d'étudier les effets des différents paramètres physiques sur le comportement critique et la température de transition de ces composés.

Pour chacun de ces composés, la première partie de ce chapitre consiste à déterminer la structure plus stable. Et consiste aussi à étudier les propriétés électroniques et magnétiques dans la structure la plus stable, à savoir la densité d'états et la structure de bande.

Dans la seconde partie, nous nous intéressons aux propriétés magnétiques de ces alliages Heusler en présence d'un champ magnétique externe et d'un champ cristallin. De même l'influence des interactions de couplage sur l'aimantation et la susceptibilité de ces matériaux est présentée et discutée.

III.2. Etude des propriétés physiques des alliages Heusler

Les alliages Heusler ont des propriétés physiques intéressantes dans l'industrie, par exemple la magnéto-électronique et les applications spintroniques [24, 121, 122]. C'est pourquoi ces alliages ont suscité un intérêt extraordinaire de la part des chercheurs. De nombreux alliages Heusler ont des propriétés physiques exceptionnelles, telles que : le ferromagnétisme [123-126], le comportement demi-métallique [127-131] et les propriétés thermoélectriques [132-134]. Des recherches sur ce type de composé ont révélé qu'un autre arrangement d'alliages Heusler quaternaires peut être obtenu en combinant l'une des molécules X dans X₂YZ avec un autre atome X'. Ces composés ont une structure appelée type LiMgPbSb [135, 136] ou de sorte Y(L21), le groupe d'espace étant de type F-43m [137, 138]. La formule chimique des alliages Heusler est de type : XX'YZ, où X, X' et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe sp primaire.

Le nombre des alliages Heusler quaternaires (à peu près 60 alliages) sont étudiés par Ozdogan *et al.* [139]. Tous les 41 composés sont conformes à la règle de Slater-Pauling. Les composés qui finissent par être des semi-métaux, 2 semi-conducteurs magnétiques, 8 et 9 semi-conducteurs sans spin. Vajihah Alijani *et al.* [140, 141] ont examinés les matériaux CoFeMnZ (Z = Al, Ga, Si et Ge) et CoFeMnZ (Z = Si, As et Sb) de manière expérimentale et théorique. De nouveaux groupes d'alliages Heusler quaternaires sont encore en phase d'étude. En

particulier, les composés CoFeCrZ ($Z = \text{P, As et Sb}$) peuvent également avoir un comportement demi-métallique.

L'alliage Heusler quaternaire MnNiCuSb a été synthétisé expérimentalement par Zeba Haque *et al.* [142]. Ces chercheurs ont montré que ce nouvel alliage s'ordonne dans la structure cristallographique (MnNiCuSb) de type LiMgPdSb avec un groupe d'espace $F-43m$. Ces auteurs ont également constaté que ce composé (MnNiCuSb) est un ferromagnétique avec un moment magnétique de $3.85 \mu\text{B} / \text{f.u}$ avec une température critique élevée d'environ 690 K .

Nous avons également étudiée avec efficacité et efficacité des nouveaux alliages Heusler quaternaires : CoFeMnSi , LuCoVGe , NbRhCrAl [143-146], et nous avons trouvés des résultats ayant des propriétés physiques intéressantes que nous allons voir par la suite. Notre études des propriétés physiques des alliages Heusler ne s'arrête pas à ces trois alliages quaternaires : CoFeMnSi , LuCoVGe et NbRhCrAl , mais notre intérêt de recherche concentre d'autres nouveaux alliages Heusler comme CoFeCrP , MnNiCuSb et d'autres alliages Half-Heusler.

III.3. Résultats et discussion de premier principe de calcul (DFT)

III.3.1. Méthode et détails de calcul

Dans ce contexte, les différentes propriétés physiques sont étudiées avec les méthodes de premiers principes de calcul basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [71,73, 147]. Nous avons utilisés la méthode Pseudo-Potential Plane Wave (PP-PW) [148] qui est implémentée dans le code Quantum Espresso [93]. L'énergie d'échange et de corrélation est paramétrée par l'approximation du gradient généralisé (GGA) proposée par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [149, 150]. Les calculs DFT (PBE-GGA) sont utilisés pour déterminer et obtenir les différentes propriétés des composés et aussi de faire une comparaison avec d'autres résultats disponibles dans la littérature.

Dans la première partie de ce travail, nous allons étudier le composé Heusler CoFeCrP . Pour l'intégration de la zone de Brillouin, nous prenons le nombre de k-point équivalent à $8 \times 8 \times 8$. Parmi les cycles d'auto-cohérence, la vitalité de coupure, qui définit la partition de la valence et des états centraux, a été définie à 25 Ry .

Concernant le matériau MnNiCuSb, pour l'intégration de la zone de Brillouin, on prendra le nombre de k-point égal à $(8 \times 8 \times 8)$ pour tous les calculs. Au cours des cycles d'auto-cohérence, l'énergie de coupure, qui définit la séparation de la valence et des états du noyau, a été fixée comme étant égale à 26.669 Ry. Simultanément, la convergence de la charge a été fixée à 10^{-4} eV.

III.3.2. Propriétés Structurales

L'étape la plus importante dans le calcul du premier principe est la détermination de la structure la plus stable et le paramètre de maille d'équilibre du matériau étudié. La simulation consiste en la minimisation de l'énergie du système pour un paramètre de maille donné, nous calculons ainsi de manière auto-cohérente (self-consistent) les différentes énergies. Nous traçons ensuite l'évolution des énergies minimales du système en fonction du paramètre de réseau, les courbes obtenues nous permettent ainsi de remonter au paramètre optimal du système.

La connaissance de ces informations va nous permettre d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, magnétiques,...). Dans cette optique, nous allons effectuer un calcul auto-cohérent pour déterminer l'énergie totale en fonction de paramètre de maille de la cellule unitaire de nos composés.

III.3.3. Les Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait que ces dernières permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés comprennent : les densités d'états et les structures de bandes. L'étude électronique renseigne parfaitement sur le comportement des matériaux c.à.d. sur leur structure la plus complexe quand il s'agit d'une discussion approfondie sur leurs états (en général les orbitales : d ou f), aussi sur la nature chimique qui engendre ce matériau et son influence sur son comportement.

- La densité d'états (DOS) :

La densité d'états (DOS) est une technique physique importante pour la compréhension des propriétés physiques d'un matériau. La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de la connaissance de cette technique. En plus, elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (en calculant le taux d'occupation de chaque état atomique) et par conséquent, le transfert de charge entre les différents atomes. On procède au calcul des densités d'états totales et partielles des alliages Heusler pour comprendre d'une façon

générale la structure électronique d'un composé d'une manière détaillée, en tenant compte de la polarisation des deux types de spin (les spins up et down).

- la structure de bande :

Par définition, la structure de bande est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. D'une façon générale, ces énergies ont la possibilité de prendre des valeurs dans certains intervalles, à savoir les bandes permises "bande de valence" et "bande de conduction" lesquelles sont séparées parfois par une bande d'énergie "bande interdite".

D'une façon générale, le solide est un système complexe qui contient un grand nombre d'atomes et d'électrons. Un atome peut se trouver dans plusieurs niveaux d'énergie distincts, un électron lié à cet atome se trouve nécessairement dans l'un de ces niveaux. Cependant, dans une structure cristalline, les niveaux d'énergie des atomes indépendants se rassemblent dans la structure globale du cristal pour former des bandes d'énergie, où ces bandes d'énergie s'appellent les bandes d'énergies « autorisées » qui sont séparées par des zones « interdites ». Une illustration des bandes d'énergie est donnée sur la figure III.1. Les niveaux et les bandes d'énergie sont représentés sur un diagramme vertical, suivant les énergies croissantes. Les deux bandes d'énergie les plus élevées sont les bandes de valence et les bandes de conduction séparées par une zone interdite ou un gap énergétique.

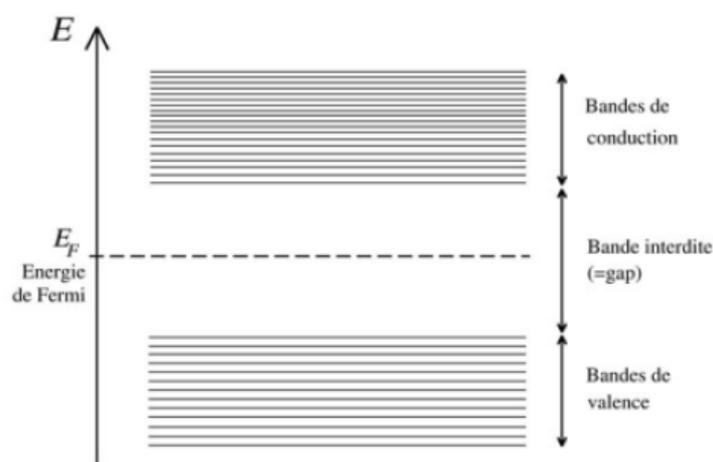


Figure III.1 : Bandes de valence, bandes de conduction, bande interdite et le niveau de Fermi.

Le niveau de Fermi constitue la « ligne de séparation », au-dessus de laquelle les niveaux d'énergie tendent à être vides et en dessous de laquelle les niveaux d'énergie tendent à être remplis. Il permet de déterminer les propriétés de conduction d'un matériau.

III.4. Résultats d'alliage Heusler quaternaire CoFeCrP par la méthode DFT

III.4.1. Propriété structurale du CoFeCrP

L'alliage Heusler CoFeCrP se cristallise dans la structure cubique. La géométrie du système étudié appartient au groupe d'espace F-43m. La géométrie est représentée sur la Figure III.2. Nous avons examinés trois configurations possibles de la structure LiMgPdSn : à savoir le type (I), le type (II) et le type (III). Les trois types de configurations possibles d'arrangement d'atomes dans le composé Heusler quaternaire CoFeCrP sont présentés dans le tableau III.1. Les positions des atomes des différents constituants de ce composé sont données dans la Réf. [152]. Nous avons reproduit cette figure via le package VESTA [151].

	4a (0, 0, 0)	4c (1/4, 1/4, 1/4)	4b (1/2, 1/2, 1/2)	4d (3/4, 3/4, 3/4)
Type (I)	P	Fe	Cr	Co
Type (II)	P	Cr	Fe	Co
Type(III)	Fe	P	Cr	Co

Tableau III.1 : Les trois types de structures d'atomes possibles pour le composé quaternaire Heusler CoFeCrP [152].

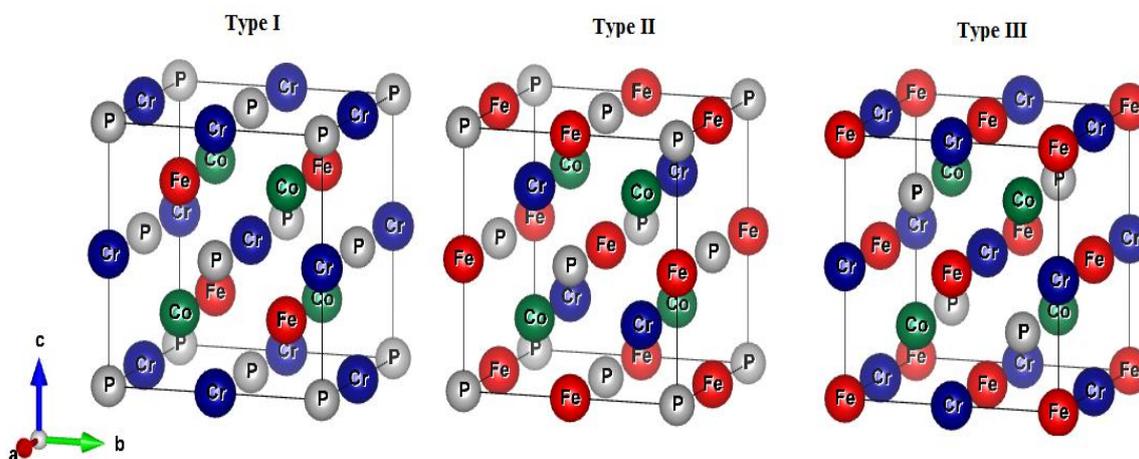


Figure III.2 : Les trois géométries possibles de l'alliage Heusler quaternaire CoFeCrP.

Pour prédire la propriété structurale de ce composé, nous devrions trouver la structure optimale qui minimise l'énergie. Trois variantes de structures sont analysées : type (I), type (II) et type (III). Le tableau III.1 résume les différents types d'atomes possibles dans le composé quaternaire Heusler, CoFeCrP. La figure III.3 représente l'énergie

totale en fonction de la constante de réseau pour les trois types I, II et III de l'alliage CoFeCrP. D'après cette figure, nous constatons que la structure de type I a l'énergie totale la plus basse, ce qui indique qu'il s'agit de la structure cristalline préférée pour le matériau CoFeCrP. Ceci est en bon accord avec les autres études menées pour ce composé Heusler, voir Ref. [152]. D'autres études ont montré que le type I des composés Heusler quaternaires est le plus stable, voir Refs. [153-154].

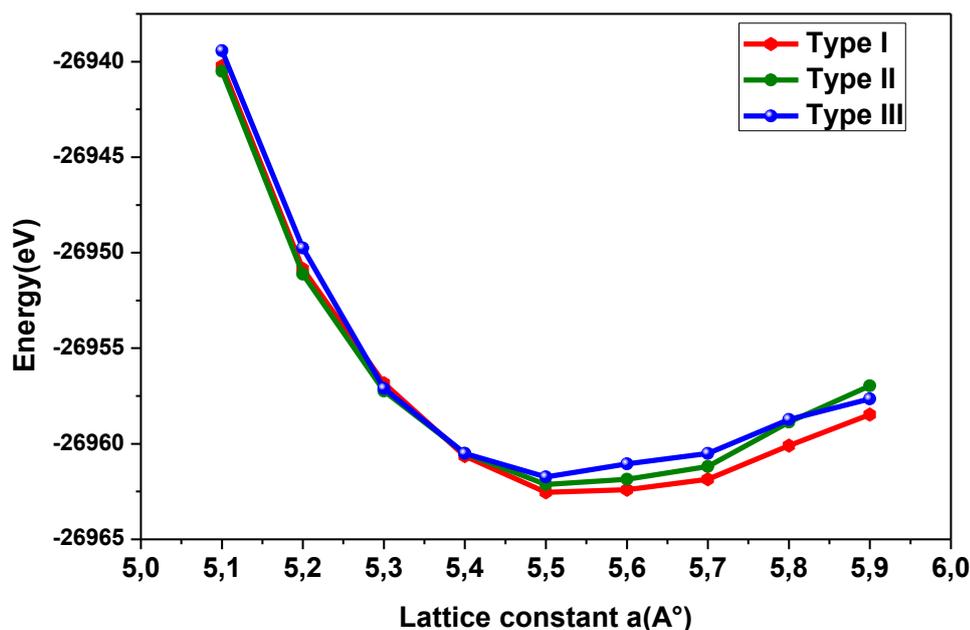


Figure III.3 : L'énergie totale calculée en fonction de la constante de réseau du composé Heusler quaternaire CoFeCrP pour les trois types de structures.

III.4.2. Densité d'états (DOS) du matériau CoFeCrP

Dans cette section, nous discutons les propriétés électroniques et magnétiques du composé Heusler CoFeCrP pour le type de structure stable (I). La figure III.4 représente la densité d'états totale et partielles (DOS) de chaque atome de Co, Fe, Cr et P du composé quaternaire divisé en deux canaux de spin (Up et Down).

D'après la règle de Hund, les configurations d'électrons de valence pour les éléments de transition sont : Co ($3d^74s^2$), Fe ($3d^64s^2$), Cr ($3d^54s^1$) et P ($3s^23p^3$). Il y a donc 28 électrons de valence dans le composé CoFeCrP. Comme il est indiqué dans le tableau III.2, le moment magnétique total de cet alliage est égal à $4 \mu_B$, ce qui est conforme à la règle de Slater-Pauling. Sur la figure III.4, un écart énergétique est nettement visible entre les états de spin minoritaires

autour du niveau de Fermi pour le composé CoFeCrP. Ce qui prouve que le composé étudié a un comportement ferromagnétique et demi-métallique, voir le tableau III.3.

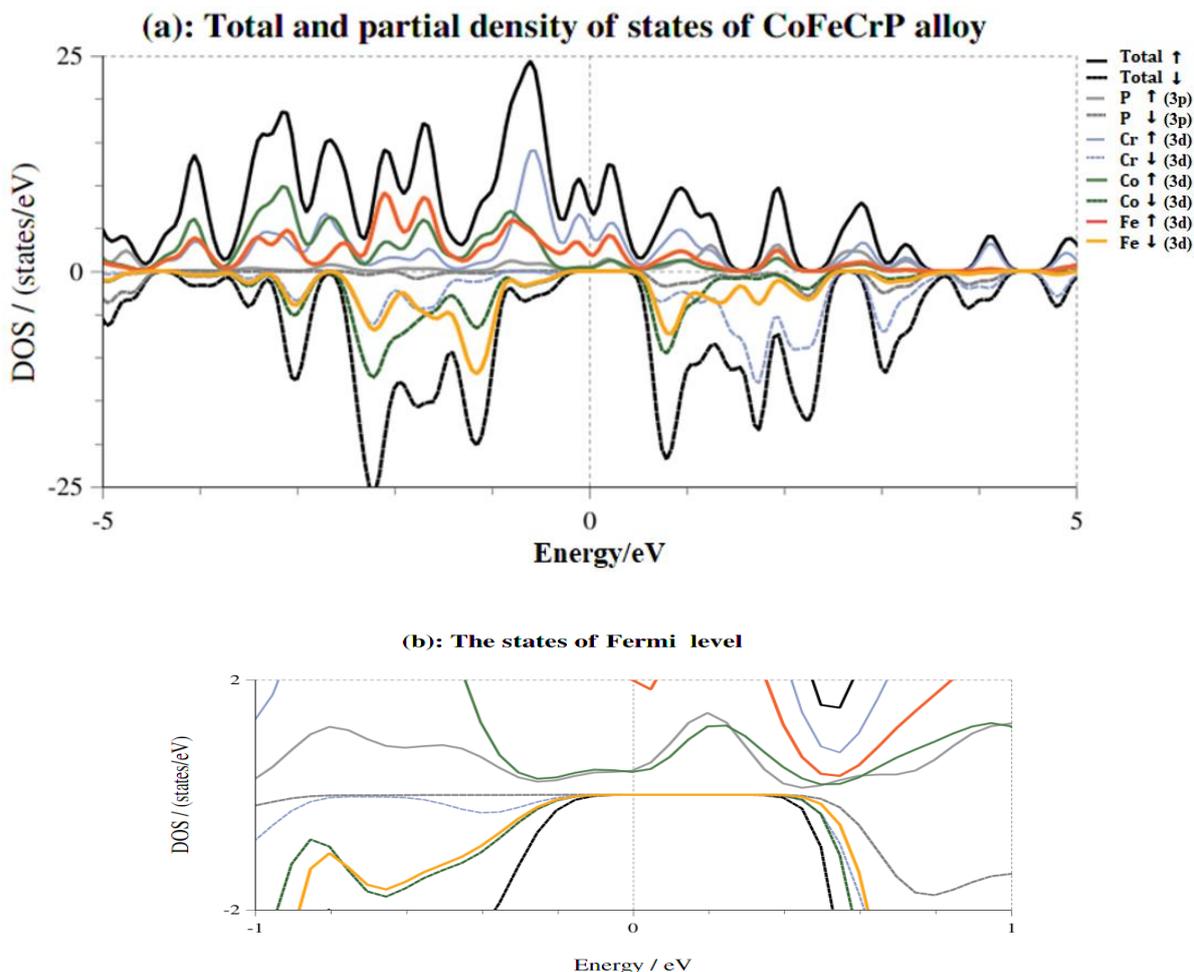


Figure III.4 : En (a) Les densités d'états (DOS) totale et partielles pour le composé Heusler quaternaire CoFeCrP avec la structure atomique de type I; en (b) les DOS agrandies autour du niveau de Fermi.

CoFeCrP	mp (μ_B)	m _{Co} (μ_B)	m _{Fe} (μ_B)	m _{Cr} (μ_B)	m _{tot} (μ_B)
[152]	0.014	1.036	0.904	1.974	4.00
Nos calculs	0.08	1.03	0.87	2.02	4.00

Tableau III.2 : Moments magnétiques partiels et totales du composé CoFeCrP.

	$a_0(\text{\AA})$	E_{tot} (eV)	E_g (eV)	Le comportement
CoFeCrP [152]	5.59	-110459.08	1.00	Demi-métallicité
CoFeCrP (Nos calculs)	5.50	-107849.2	0.5	Demi-métallicité

Table III.3 : Résultats de l'optimisation du réseau de l'alliage Heusler quaternaire CoFeCrP. a_0 est la constante du réseau d'équilibre, E_{tot} est l'énergie totale.

III.4.3. Structure de bande du matériau CoFeCrP

Nous présentons sur les figures III.5 (a et b) la structure de bande du matériau CoFeCrP pour les deux canaux de spins : up et down. La structure de bande des spins majoritaires (up) montre le comportement métallique du composé CoFeCrP, voir figure III.5 (a). Tandis que la structure de bande des spins minoritaires (down) permet de confirmer que ce composé présente un comportement semi-conducteur. En effet, la figure III.5 (b) montre un gap direct au niveau de la bande G qui présente un maximum de la bande de valence (BV), correspondant au minimum de la bande de conduction (BC). L'écart énergétique pour l'alliage CoFeCrP est approximativement égal à environ 0.95 eV.

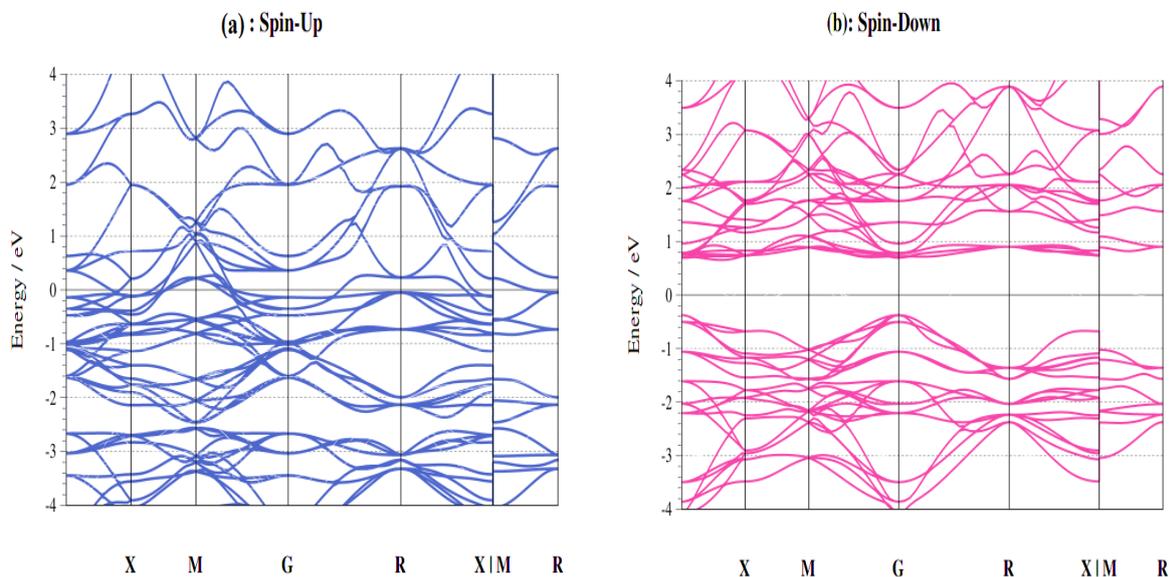


Figure III.5. La structure de bande du composé CoFeCrP avec un arrangement de type I. Dans (a) les configurations des spins majoritaires et dans (b) les configurations de spin minoritaires.

III.5. Résultats du matériau Heusler quaternaire MnNiCuSb

III.5.1. Propriétés structurales du matériau MnNiCuSb

Le composé Heusler MnNiCuSb, cristallise dans la structure cubique ayant le paramètre de réseau $a = 5.92 \text{ \AA}$ [142]. La géométrie de ce système appartient au groupe d'espace F-43m. Nous avons utilisé le logiciel VESTA [151] pour tracer la structure cristalline de ce matériau. Sur la figure III.6, nous avons illustré les positions des atomes de cet alliage Heusler.

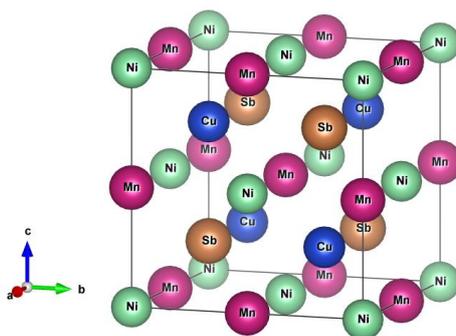


Figure III.6 : La géométrie de l'alliage Heusler quaternaire MnNiCuSb.

Dans la figure III.7, nous fournissons la dépendance énergétique du composé Heusler MnNiCuSb en fonction du paramètre de réseau a (\AA). D'après cette figure, il ressort que le minimum de l'énergie correspond à la valeur du paramètre de réseau $a = 5.90236 \text{ \AA}$. Ceci est en bon accord avec la valeur obtenue expérimentalement, donnée dans la Ref. [142] qui est $a = 5.92382 \text{ \AA}$.

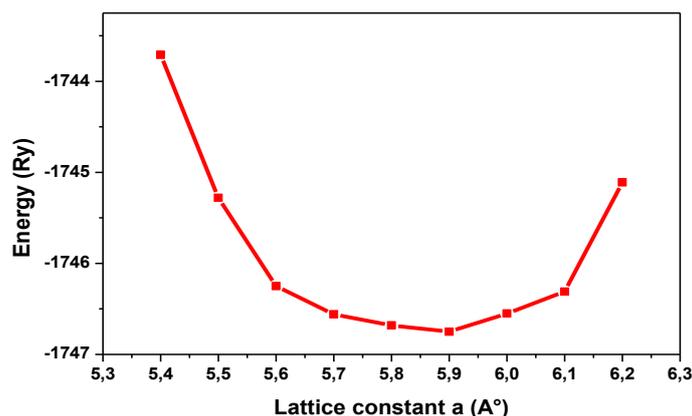


Figure III.7 : Energie totale en fonction du paramètre de réseau a (\AA) pour le composé Heusler quaternaire MnNiCuSb.

III.5.2. Densité d'états (DOS) du composé MnNiCuSb

Afin d'étudier les densités d'états totale et partielles (DOS) du composé Heusler MnNiCuSb, nous illustrons sur les figures III.8 (a) et III.8 (b) les résultats obtenus. En effet, la figure III.8 (a) montre que le comportement de l'alliage Heusler étudié est de type demi-métallique. Plus précisément, la figure III.8 (b), qui est un agrandissement de la densité d'états au niveau de Fermi de la figure III.8 (a), confirme le comportement demi-métallique de ce matériau. Cela est dû au fait que des états sont présents dans le niveau de Fermi, pour la région de spin up, alors qu'ils sont absents dans la région de spin down. De plus, cet alliage présente un comportement magnétique puisque la densité d'états (DOS) n'est pas symétrique, voir figure III.8 (a).

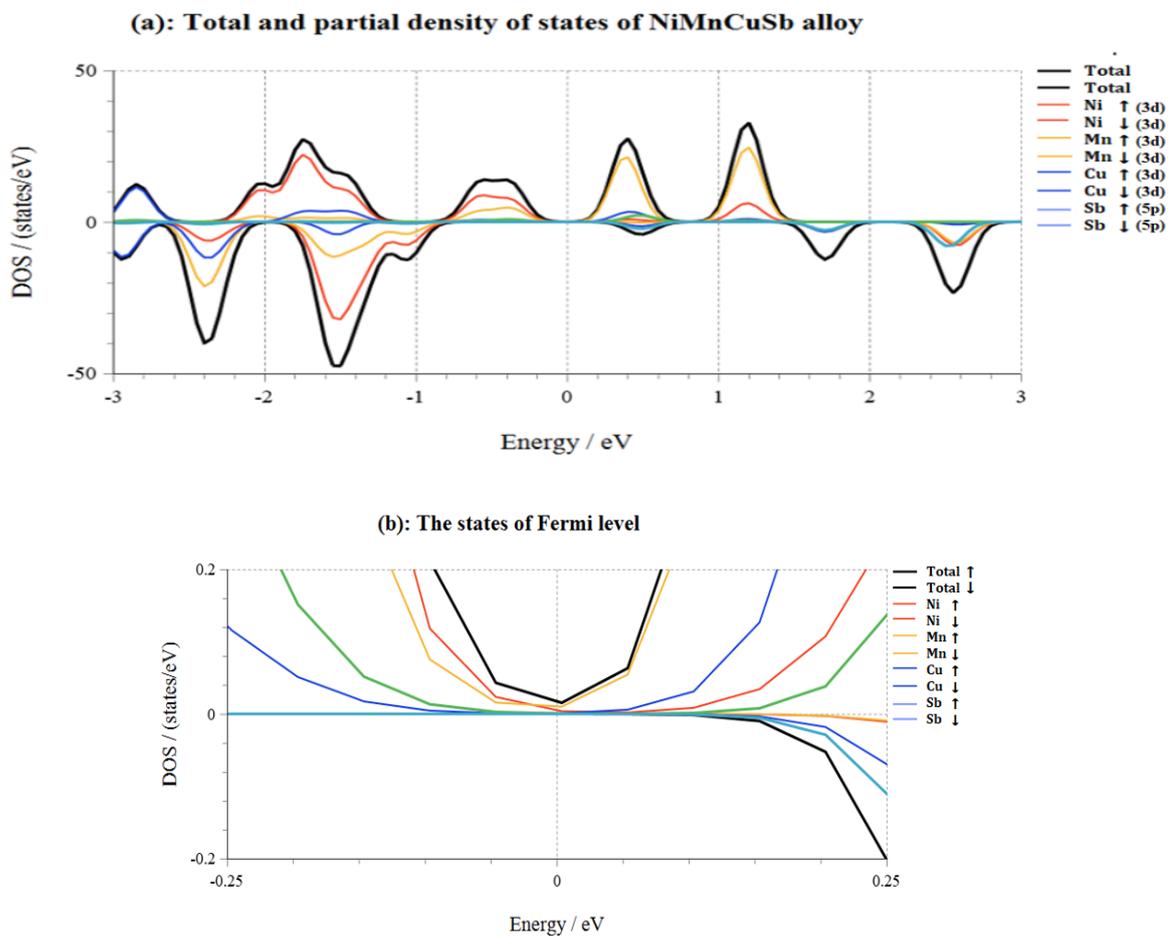


Figure III.8 : En (a) les densités d'états (DOS) totale et partielles du composé Heusler quaternaire MnNiCuSb; en (b) les DOS agrandies autour du niveau de Fermi.

III.6. Etude Monte Carlo des propriétés magnétiques des alliages Heusler CoFeCrP et NiMnCuSb

III.6.1. Construction des modèles des alliages Heusler : CoFeCrP et NiMnCuSb

Dans ce paragraphe, nous allons étudier les propriétés magnétiques des deux alliages quaternaires: CoFeCrP et MnNiCuSb à l'aide des simulations de Monte Carlo (MCS).

Pour construire ces modèles, nous nous sommes concentrés uniquement sur les atomes magnétiques. Chacun de ces deux alliages Heusler contient trois éléments magnétiques. Pour le composé CoFeCrP, nous avons construit le modèle correspondant, à partir de type I, voir figure III.1. Les atomes magnétiques : Co, Fe et Cr sont modélisés par les moments de spin $S = 2$, $\sigma = 2$ et $Q = 3/2$, respectivement. Pour le composé NiMnCuSb, nous avons construit le modèle correspondant en se basant sur la figure III.4 reproduite par le code Vesta [151]. Les atomes magnétiques du composé NiMnCuSb sont : Ni, Mn et Cu qui sont modélisés par les moments de spin $S = 2$, $\sigma = 1$ et $Q = 1/2$, respectivement. Les deux modèles sont détaillées dans le tableau III.4.

Les alliages Heusler	<i>CoFeCrP</i>	<i>MnNiCuSb</i>
Hamiltonien	Modelé par Equation III.1	Modelé par Equation III.2
Moments de spin	S = 2 pour les atomes de Co $\sigma = 2$ pour les atomes de Fe Q = 3/2 pour les atomes de Cr	S = 2 pour les atomes de Mn, $\sigma = 1$ pour les atomes de Ni Q = 1/2 pour les atomes de Cu.
Les interactions d'échange entre les atomes magnétiques	J_{Co-Co} : interaction d'échange entre Co-Co. J_{Fe-Fe} : interaction d'échange entre Fe-Fe. J_{Cr-Cr} : interaction d'échange entre Cr-Cr. J_{Co-Fe} : interaction d'échange entre Co-Fe. J_{Co-Cr} : interaction d'échange entre Co-Cr. J_{Fe-Cr} : interaction d'échange entre Fe-Cr.	J_{Mn-Mn} : interaction d'échange entre Mn-Mn. J_{Ni-Ni} : interaction d'échange entre Ni-Ni. J_{Cu-Cu} : interaction d'échange entre Cu-Cu. J_{Mn-Ni} : interaction d'échange entre Mn-Ni. J_{Mn-Cu} : interaction d'échange entre Mn-Cu. J_{Ni-Cu} : interaction d'échange entre Ni-Cu.

Tableau III.4 : Différentes modélisation des deux alliages Heusler quaternaires : *CoFeCrP* et *NiMnCuSb*.

L'Hamiltonien suivant décrit le composé Heusler quaternaire CoFeCrP :

$$\mathcal{H} = -J_{\text{Co-Co}} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - J_{\text{Fe-Fe}} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - J_{\text{Cr-Cr}} \sum_{\langle i,j \rangle} Q_i Q_j - J_{\text{Co-Fe}} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i \sigma_j - J_{\text{Co-Cr}} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i Q_j - J_{\text{Fe-Cr}} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i Q_j - D (\sum_i (S_i^2 + \sigma_i^2 + Q_i^2)) - H(\sum_i (S_i + \sigma_i + Q_i)) \quad (\text{III.1})$$

D_S : est le champ cristallin des ions Co, D_σ : est le champ cristallin des ions Fe et D_Q : est le champ cristallin des ions Co. Pour simplifier, nous supposons dans toute la suite que $D = D_Q = D_S = D_\sigma$.

L'Hamiltonien suivant permet de modéliser le composé Heusler quaternaire MnNiCuSb :

$$\mathcal{H} = -J_{\text{Mn-Mn}} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - J_{\text{Ni-Ni}} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - J_{\text{Cu-Cu}} \sum_{\langle i,j \rangle} Q_i Q_j - J_{\text{Mn-Ni}} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i \sigma_j - J_{\text{Mn-Cu}} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i Q_j - J_{\text{Ni-Cu}} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i Q_j - D_S \sum_i S_i^2 - D_\sigma \sum_i \sigma_i^2 - H(\sum_i (S_i + \sigma_i + Q_i)) \quad (\text{III.2})$$

D_S : est le champ cristallin des ions Mn et D_σ : est le champ cristallin des ions Ni.

Pour simplifier, nous supposons pour ce composé que dans tout ce qui suit : $J = J_{\text{Mn-Mn}} = J_{\text{Ni-Ni}} = J_{\text{Cu-Cu}} = J_{\text{Mn-Ni}} = J_{\text{Mn-Cu}} = J_{\text{Ni-Cu}}$, $D = D_S = D_\sigma$ et $d = D/J$. On note par H le champ magnétique externe.

L'expression des aimantations et susceptibilités, totales et partielles, pour les deux composés sont donnés par :

- Les aimantations totales sont écrites comme suit :

$$m_T = \frac{N_S m_S + N_\sigma m_\sigma + N_Q m_Q}{N_S + N_\sigma + N_Q} \quad (\text{III.3})$$

- Les aimantations partielles sont calculées par :

$$m_{(S)} = \langle \frac{1}{N_S} \sum_i S_i \rangle, m_{(\sigma)} = \langle \frac{1}{N_\sigma} \sum_i \sigma_i \rangle \text{ et } m_{(Q)} = \langle \frac{1}{N_Q} \sum_i Q_i \rangle \quad (\text{III.4})$$

- La susceptibilité totale :

$$\chi_T = \frac{\langle M_T^2 \rangle - \langle M_T \rangle^2}{k_B T} \quad (\text{III.5})$$

- Les susceptibilités partielles :

$$\chi_S = \frac{\langle M_S^2 \rangle - \langle M_S \rangle^2}{k_B T}, \chi_\sigma = \frac{\langle M_\sigma^2 \rangle - \langle M_\sigma \rangle^2}{k_B T} \text{ et } \chi_Q = \frac{\langle M_Q^2 \rangle - \langle M_Q \rangle^2}{k_B T} \quad (\text{III.6})$$

L'expression de l'énergie totale et de la chaleur spécifique pour les deux alliages Heusler sont:

L'énergie totale :

$$E_T = \frac{1}{N} \langle \mathcal{H} \rangle \quad (\text{III.7})$$

La chaleur spécifique :

$$C_v = \beta^2 (\langle E_T^2 \rangle - \langle E_T \rangle^2) \quad (\text{III.8})$$

Où k_B est la constante de Boltzmann ($k_B = 1$), T étant la température absolue.

Dans les expressions ci-dessus N_S , N_σ et N_Q représentent le nombre d'atomes magnétiques S , σ et Q , respectivement.

III.6.2. Méthode de calcul de Monte Carlo

Afin d'étudier les propriétés magnétiques par la méthode de simulation Monte Carlo pour les deux composés Heusler CoFeCrP et MnNiCuSb, nous avons appliqué le modèle d'Ising sous l'algorithme de Metropolis. Nos calculs sont basés sur les Hamiltoniens donnés dans le tableau III.4, voir l'équation (III.1) pour le composé CoFeCrP et l'équation (III.2) correspondant au composé MnNiCuSb. Nous utilisons des conditions aux limites libres sur le réseau dans l'algorithme de calcul pour chaque composé.

Pour chaque composé, les résultats obtenus dans ce travail sont donnés pour la même taille spécifique de la cellule élémentaire (super-cell) $N = 5 \times 5 \times 5$.

Pour chaque configuration, l'algorithme de calcul performe 10^5 étapes de Monte Carlo. À chaque étape Monte Carlo, tous les sites du système sont balayés et des tentatives de retournement à une rotation de spin sont effectuées. Les retournement sont acceptés ou rejetés selon une probabilité basée sur les statistiques de Boltzmann. Avant d'atteindre l'équilibre, nous écartons les 10^4 premières étapes de Monte Carlo, en partant de différentes configurations initiales. À l'équilibre thermodynamique, des moyennes des aimantations totales, des susceptibilités totales de chaque composé, ont été calculées. Ensuite, nous déterminons les aimantations et les susceptibilités magnétiques pour des valeurs fixées des paramètres physiques étudiés.

Afin de perfectionner nos calculs, les barres d'erreur sont calculées par la méthode Jack-knife [155]. En général, les barres d'erreur sont plus petites que la taille des symboles utilisés dans les différentes figures des propriétés magnétiques.

III.7. Résultats et discussion pour le composé CoFeCrP

Dans cette section, nous analysons d'abord et discutons les diagrammes de phase des états fondamentaux du composé Heusler, CoFeCrP, en absence de température ($T = 0$ K). Ensuite, nous fournissons les résultats de la simulation de Monte Carlo pour des valeurs non nulle de température ($T \neq 0$ K). Par ailleurs, nous étudions le comportement thermique des aimantations et des susceptibilités en fonction des différents paramètres physiques. Nous présentons également les résultats obtenus lors de la variation des interactions de couplage d'échange.

III.7.1. Diagrammes de phases de l'état fondamental du matériau CoFeCrP

Dans cette section, nous discutons et examinons les différents diagrammes de phases de l'état fondamental du composé Heusler CoFeCrP, pour une température nulle ($T = 0$ K). Nous étudions et interprétons les effets des paramètres physiques sur les aimantations et les susceptibilités de ce système. Les calculs sont établis sur la base de l'Hamiltonien donné dans l'équation III.1. Pour chaque simulation, nous utilisons les conditions aux limites libres sur le réseau. Les résultats obtenus dans ce travail sont donnés pour l'estimation particulière de la super-cell : $5 \times 5 \times 5$. Les différents éléments du composé CoFeCrP sont modélisés par les spins magnétiques : Co, Fe et Cr par $S = 2$, $\sigma = 2$ et $Q = 3/2$, respectivement.

(a ₁)= (-2.0 , -2.0 , -1.5)	(a ₂)= (-1.0 , -1.0 , -1.5)	(a ₃)= (-1.0 , -1.0 , -0.5)
(a ₄)= (0.0 , 0.0 , -1.5)	(a ₅)= (0.0 , 0.0 , -0.5)	(a ₆)= (-2.0 , -2.0 , -0.5)
(a ₇)= (-2.0 , -2.0 , 0.5)	(a ₈)= (-2.0 , -2.0 , 1.5)	(a ₉)= (-2.0 , -1.0 , -1.5)
(a ₁₀)= (-2.0 , 0.0 , -1.5)	(a ₁₁)= (-2.0 , 0.0 , -0.5)	(a ₁₂)= (-2.0 , 1.0 , -1.5)
(a ₁₃)= (-2.0 , -1.0 , -0.5)	(a ₁₄)= (-2.0 , 2.0 , -1.5)	(a ₁₅)= (-1.0 , -2.0 , -1.5)
(a ₁₆)= (-1.0 , -2.0 , -0.5)	(a ₁₇)= (-1.0 , -2.0 , 1.5)	(a ₁₈)= (-1.0 , 0.0 , -1.5)
(a ₁₉)= (-1.0 , -1.0 , -1.5)	(a ₂₀)= (-1.0 , 2.0 , -1.5)	(a ₂₁)= (0.0 , -2.0 , -1.5)
(a ₂₂)= (0.0 , -2.0 , -0.5)	(a ₂₃)= (0.0 , -2.0 , 1.5)	(a ₂₄)= (0.0 , -1.0 , -1.5)
(a ₂₅)= (0.0 , -1.0 , -0.5)	(a ₂₆)= (0.0 , 1.0 , -1.5)	(a ₂₇)= (-1.0 , -2.0 , -1.5)
(a ₂₈)= (-1.0 , -2.0 , -0.5)	(a ₂₉)= (1.0 , 0.0 , -1.5)	(a ₃₀)= (-1.0 , 0.0 , -1.5)
(a ₃₁)= (0.0 , -2.0 , -1.5)	(a ₃₂)= (0.0 , -2.0 , 1.5)	(a ₃₃)= (-2.0 , -1.0 , -0.5)

Tableau III.5 : Différentes phases du composé CoFeCrP avec les étiquettes correspondant à chaque configuration, dans les figures III.9 (a, b, c, d) et les figures III.10 (a, b, c, d, e, f).

Dans la figure III.9 (a), nous présentons dans le plan (H, D) les configurations stables pour une valeur fixe de différentes interactions de couplage d'échange : $J_{Co-Co} = J_{Fe-Fe} = J_{Cr-Cr} = J_{Co-Fe} = J_{Co-Cr} = J_{Fe-Cr} = 1$. Le nombre total des configurations possibles est : $(2xS + 1) \times (2x\sigma + 1) \times (2xQ + 1) = 100$ configurations, avec $S = 2$, $\sigma = 2$ et $Q = 3/2$. Parmi ces 100 configurations possibles, seules les configurations (a₁), (a₂), (a₃) et (a₄) et leurs opposés (-a₁), (-a₂), (-a₃) et (-a₄) se révèlent être stables voir tableau III.5. Une symétrie parfaite est présente sur cette figure selon l'axe $H = 0$.

D'autre part, nous avons tracé sur la figure III.9 (b), correspondant au plan (D, J_{Fe-Fe}), les résultats obtenus pour $H = 1$ et $J_{Co-Co} = J_{Cr-Cr} = J_{Co-Fe} = J_{Co-Cr} = J_{Fe-Cr} = 1$. Cette figure présente 4 régions; la région 1 où les phases (a₁), (a₃), (a₁₅) et (a₂₂) se révèlent être stable et la région 2 qui contient les configurations stables: (a₁), (a₃), (a₉), (a₁₀), (a₁₈) et (a₂₆). Les configurations (a₁), (a₉), (a₁₂), (a₁₉) et (a₂₆) sont présentes dans la région 3. La quatrième région de cette figure, contient les configurations stables : (a₃), (a₂₂), (a₂₅) et (a₂₆).

De la même manière que sur les figures III.9 (a, b et c), nous traçons sur les figures III.10 (a, b, c, d, e et f) les configurations stables dans différents plans correspondant aux différents paramètres physiques. En effet, nous illustrons sur la figure III.10 (a) le diagramme de phase obtenu du système étudié dans le plan (J_{Co-Co} , J_{Fe-Fe}) pour $J_{Cr-Cr} = J_{Co-Fe} = J_{Co-Cr} = J_{Fe-Cr} = 1$ et $H = D = 1$. Cette figure montre 4 régions : la région 1, contenant uniquement les deux phases stables (a_{21}) et (a_{27}). La région 2, qui présente les 9 configurations stables, à savoir : (a_1), (a_4), (a_{10}), (a_{12}), (a_{15}), (a_{21}), (a_{26}), (a_{30}) et (a_{33}). Dans la région 3, nous avons trouvé les trois configurations stables : (a_{12}), (a_{26}) et (a_{30}). Finalement, dans la dernière région, nous avons trouvé quatre configurations stables : (a_{21}), (a_{26}), (a_{27}) et (a_{30}).

Dans le plan (J_{Co-Co} , J_{Co-Fe}) correspondant à la figure III.10 (b), nous fournissons les configurations stables pour les valeurs fixes des interactions de couplage d'échange pour $J_{Fe-Fe} = J_{Cr-Cr} = J_{Co-Cr} = J_{Fe-Cr} = 1$ et $H = D = 1$. De cette figure, il ressort que les huit configurations stables : (a_{15}), (a_{31}), (a_{21}), (a_{27}), (a_{32}), (a_{20}), (a_{14}) et (a_{32}) sont présentes pour les valeurs négatives de J_{Co-Co} .

Lors de l'exploration des phases stables dans le plan (J_{Co-Co} , J_{Co-Cr}), nous fournissons dans la figure III.10 (c), les résultats obtenus pour $J_{Fe-Fe} = J_{Cr-Cr} = J_{Co-Fe} = J_{Fe-Cr} = 1$ et $H = D = 1$. Pour des valeurs négatives J_{Co-Co} , les configurations stables : (a_1), (a_{15}), (a_{21}), (a_{27}), (a_{17}), (a_8) et (a_{23}) sont toutes présentes dans cette région. Alors que, pour $J_{Co-Co} > 0$, les seules phases stables sont : (a_1), (a_8), (a_{13}) et (a_{21}).

Afin d'envisager l'effet du couplage J_{Fe-Fe} , nous traçons la figure III.10 (d) dans le plan (J_{Fe-Fe} , J_{Cr-Cr}) et obtenons les configurations stables pour $J_{Co-Co} = J_{Co-Fe} = J_{Co-Cr} = J_{Fe-Cr} = 1$ et $H = D = 1$. Les seules phases stables : (a_{10}), (a_{12}), (a_1), (a_6) et (a_9) occupent quatre régions différentes. En combinant l'effet des interactions de couplage d'échange J_{Cr-Cr} et J_{Co-Co} sur les configurations stables, nous illustrons à la figure III.10 (e) les résultats obtenus pour $J_{Fe-Fe} = J_{Co-Fe} = J_{Co-Cr} = J_{Fe-Cr} = 1$. Cette figure montre que les phases stables sont : (a_1), (a_6), (a_{10}), (a_{15}), (a_{16}), (a_{21}), (a_{22}), (a_{27}) et (a_{28}) dans quatre régions différentes, voir figure III.10 (e).

L'effet de la variation de l'interaction de couplage d'échange J_{Fe-Cr} , sur les phases stables, est illustré sur la figure III.10 (f), tracée dans le plan (J_{Fe-Cr} , J_{Cr-Cr}) pour $J_{Co-Co} = J_{Fe-Fe} = J_{Co-Fe} = J_{Co-Cr} = 1$ et $H = D = 1$. Seules quatre configurations stables sont présentes dans cette figure, à savoir : (a_7), (a_8), (a_1) et (a_6). Ces configurations sont stables dans quatre régions différentes, voir figure III.10 (f).

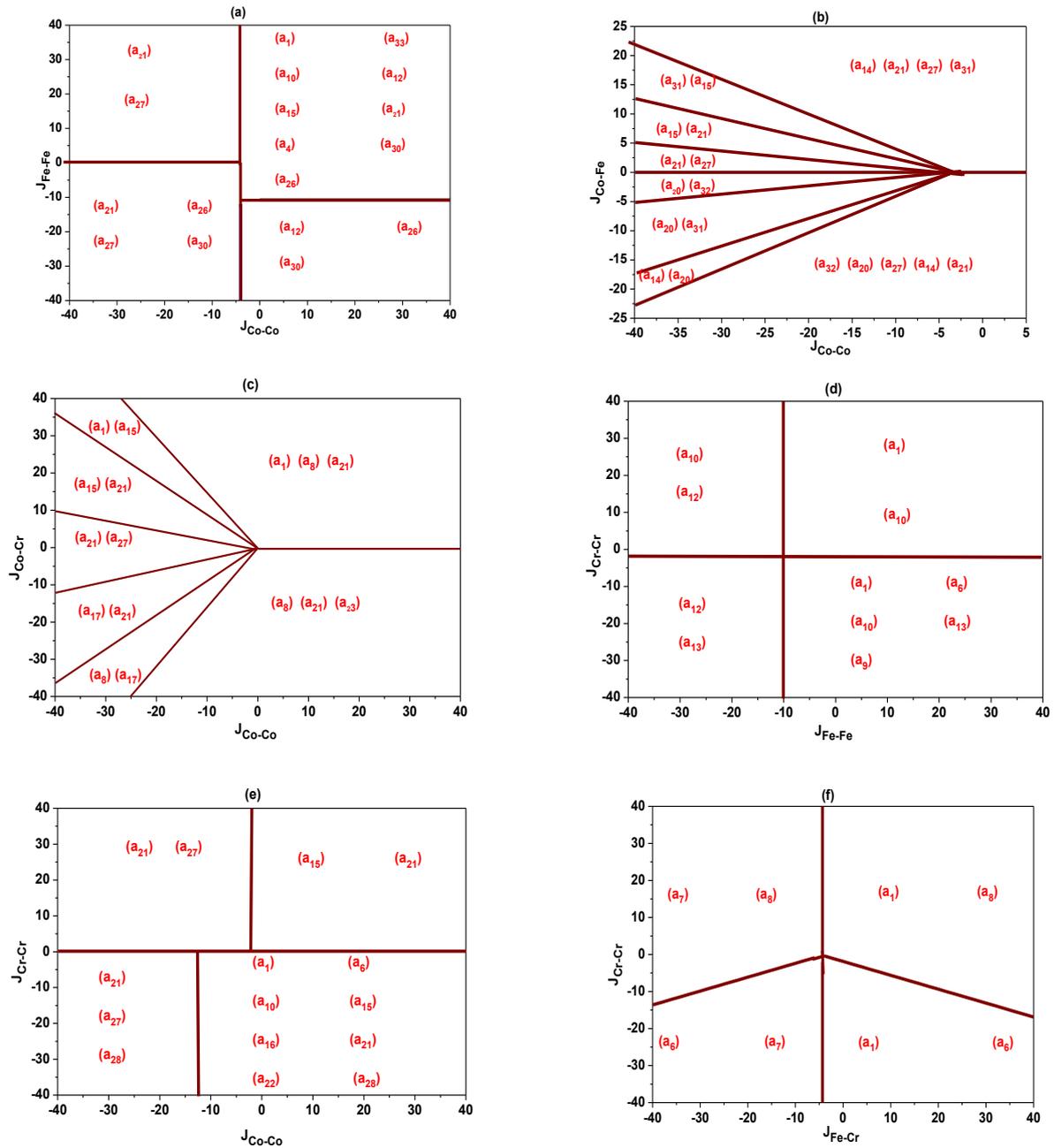


Figure III.10 : Diagrammes de phase des états fondamentaux du système étudié pour $H = D = 1$: en (a) le plan (J_{Co-Co}, J_{Fe-Fe}) et $J_{Cr-Cr}=J_{Co-Fe}=J_{Co-Cr}=J_{Fe-Cr}=1$; en (b) le plan (J_{Co-Co}, J_{Co-Fe}) pour $J_{Fe-Fe}=J_{Cr-Cr}=J_{Co-Cr}=J_{Fe-Cr}=1$; en (c) dans le plan (J_{Co-Co}, J_{Co-Cr}) pour $J_{Fe-Fe}=J_{Cr-Cr}=J_{Co-Fe}=J_{Fe-Cr}=1$; en (d) dans le plan (J_{Fe-Fe}, J_{Cr-Cr}) pour $J_{Co-Co}=J_{Co-Fe}=J_{Co-Cr}=J_{Fe-Cr}=1$; en (e) dans le plan (J_{Co-Co}, J_{Cr-Cr}) pour $J_{Fe-Fe}=J_{Co-Fe}=J_{Co-Cr}=J_{Fe-Cr}=1$; en (f) dans le plan (J_{Fe-Cr}, J_{Cr-Cr}) pour $J_{Co-Co}=J_{Fe-Fe}=J_{Co-Fe}=J_{Co-Cr}=1$.

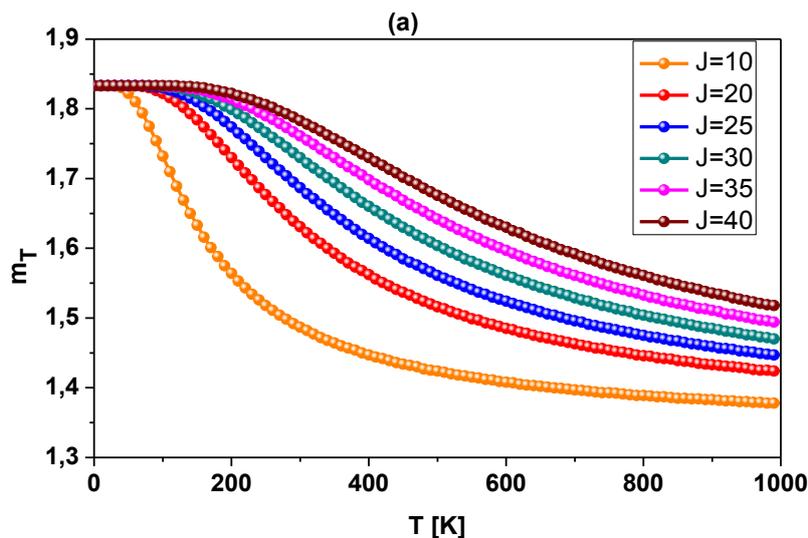
III.7.2. Résultats de la méthode Monte Carlo du composé CoFeCrP

Dans la figure III.11 (a), nous illustrons le comportement de l'aimantation totale de l'alliage Heusler quaternaire CoFeCrP. A partir de cette figure, on constate que pour des valeurs de température très basses, nous avons atteint la valeur de l'état fondamental :

$$(S + \sigma + Q)/3 = (2 + 2 + 3/2)/3 = 1.83.$$

Ceci est un bon accord avec les diagrammes de phase de l'état fondamental présentés dans les figures III.9 et III.10. Cette figure montre également le fait qu'en augmentant l'interaction de couplage d'échange $J = J_{\text{Co-Co}} = J_{\text{Fe-Fe}} = J_{\text{Cr-Cr}} = J_{\text{Co-Fe}} = J_{\text{Co-Cr}} = J_{\text{Fe-Cr}}$, la saturation des aimantations est retardée.

En relation avec la figure III.11 (a), nous reportons sur la figure III.11 (b), les susceptibilités correspondantes en fonction de la température pour les mêmes valeurs des interactions de couplage d'échange $J = J_{\text{Co-Co}} = J_{\text{Fe-Fe}} = J_{\text{Cr-Cr}} = J_{\text{Co-Fe}} = J_{\text{Co-Cr}} = J_{\text{Fe-Cr}}$. Cette figure confirme le fait que la température de transition est augmentée vers des valeurs plus élevées de la température lors de l'augmentation du paramètre J . Ceci est bien reflété par le déplacement du pic des susceptibilités comme cela est montré dans la figure III.11 (b). Le tableau III.8 résume la variation de la température de transition lorsque les valeurs de couplage d'échange augmentent de $T = 200$ K à $T = 750$ K, quand l'interaction d'échange augmente de $J = 10$ à $J = 40$, respectivement. La valeur de la température $T = 750$ K obtenue par nos calculs est en bon accord avec celle donnée dans la littérature $T_c = 759$ K Réf. [152].



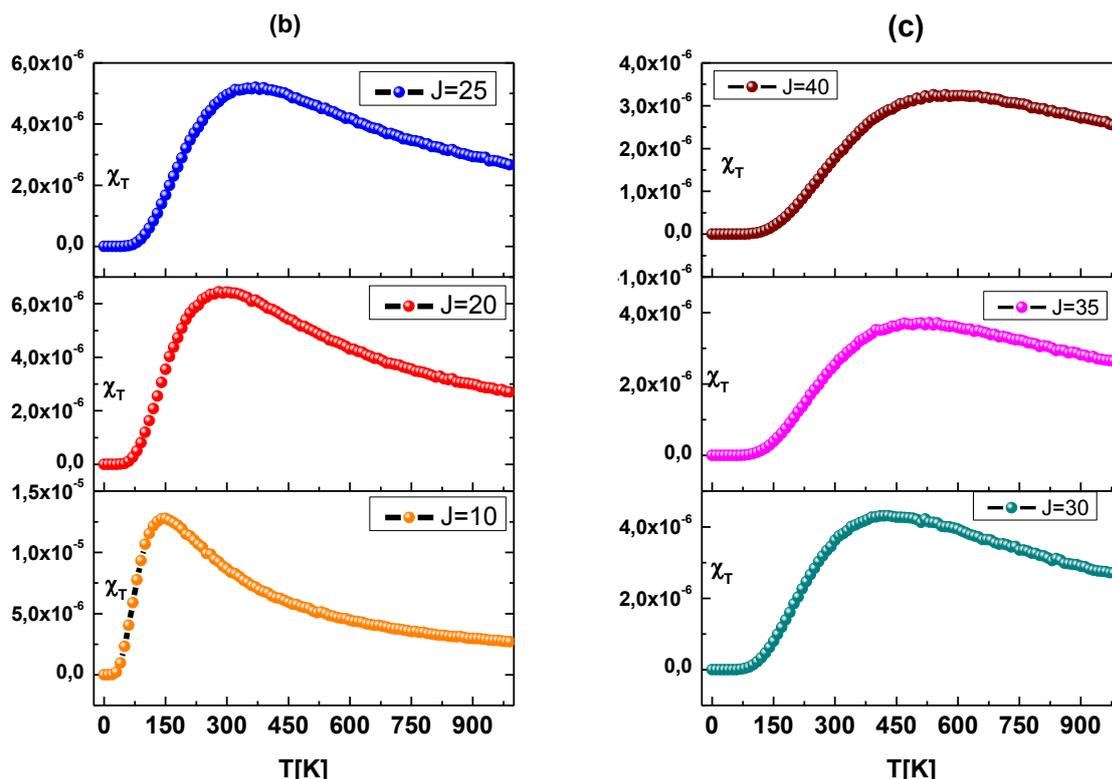


Figure III.11 : Variation en fonction de la température pour $H=0$, $D=1$ et valeurs sélectionnées des couplages d'interactions d'échanges $J=J_{Co-Co}=J_{Fe-Fe}=J_{Cr-Cr}=J_{Co-Fe}=J_{Co-Cr}=J_{Fe-Cr}$; (a) les aimantations totales ; (b, c) les susceptibilités totales.

Interaction de couplage	J=10	J=20	J=25	J=30	J=35	J=40
Température de transition (Bloking)	200 K	350 K	400 K	450 K	600 K	750 K

Tableau III.8 : Les valeurs de la température de transition pour des valeurs données du couplage d'échange.

Pour compléter cette étude, nous fournissons sur la figure III.12 le comportement de la chaleur spécifique en fonction de la température pour des valeurs fixes de l'interaction de couplage d'échange indiquées sur les figures III. 11 (b et c). En effet, la figure III.12 confirme également l'augmentation de la température de transition lors de l'accroissement de l'interaction de couplage d'échange. De plus, le pic de la chaleur spécifique se déplace vers des températures plus élevées, comme cela est bien illustré sur la figure III.12.

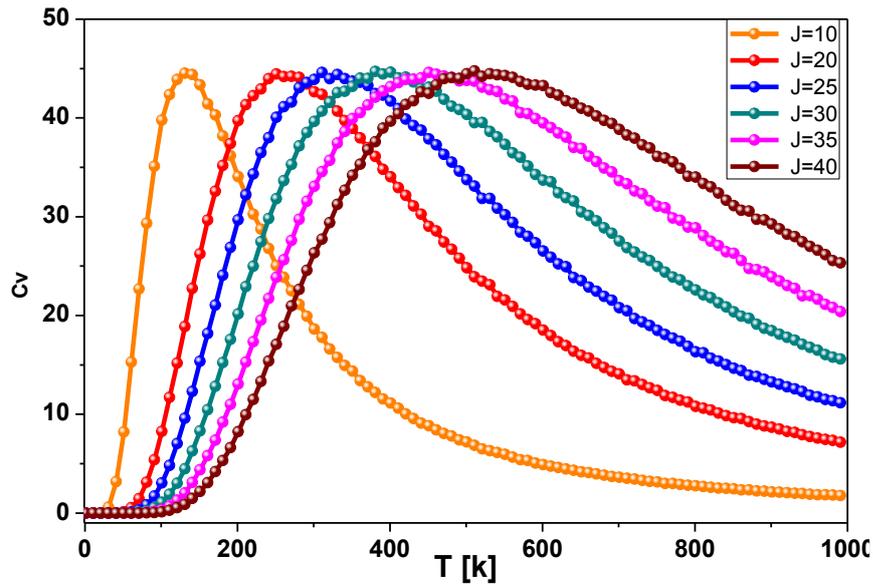


Figure III.12 : Variation de la chaleur spécifique en fonction de la température pour $H=0$, $D=1$ et des valeurs différentes des couplages d'échange : $J=10, 20, 25, 30, 35$ et 40 .

Enfin, la figure III.13 représente le comportement de l'énergie totale du composé CoFeCrP en fonction de la température pour $H = 0$, $D = 1$ et une constante du couplage $J = 10$. D'après cette figure, l'énergie totale atteint sa valeur de saturation pour des valeurs élevées de la température, voir figure III.13.

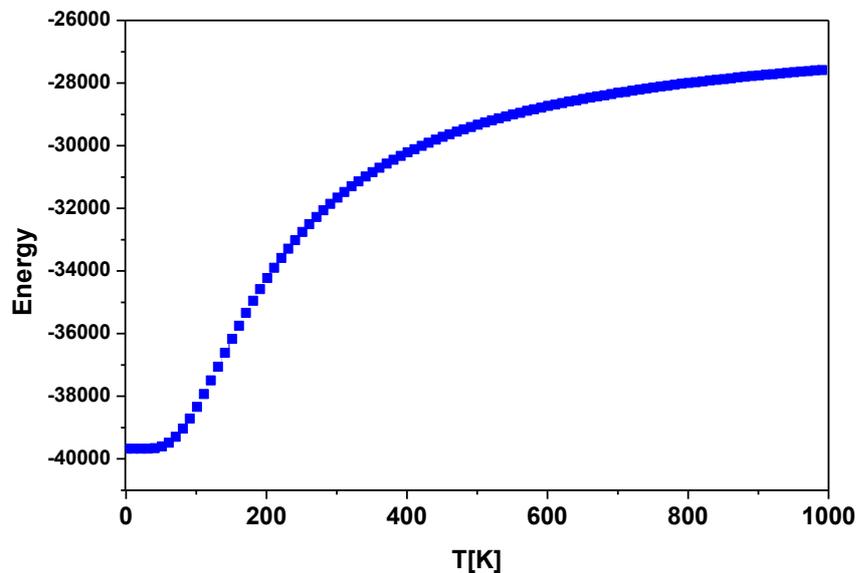


Figure III.13 : Energie totale du matériau Heusler quaternaire CoFeCrP en fonction de la température pour $H=0$, $D=1$ et $J=10$.

III.8. Résultats et discussion pour le composé NiMnCuSb

Nous avons élaboré et discuté les diagrammes de phase de l'état fondamental dans différents plans des différents paramètres physiques. Les simulations de Monte Carlo (MCS) sont effectuées sous l'algorithme Metropolis pour des valeurs de température non nulles. Cette étude présente une discussion détaillée des aimantations en fonction de la température, du champ cristallin et des interactions de couplage d'échange.

III.8.1. Diagrammes de phases à l'état fondamental du composé NiMnCuSb

Dans cette partie, nous présentons une discussion des diagrammes de phase de l'état fondamental du composé MnNiCuSb en l'absence de toute fluctuation de température.

Pour étudier les configurations stables, dans les différents plans correspondants au champ magnétique externe, au champ cristallin et aux interactions de couplage d'échange, nous donnons dans les figures III.14 (a, b et c) les résultats obtenus pour le composé Heusler MnNiCuSb. En effet, la figure III.14 (a) est tracée dans le plan (H, D) pour une valeur unifiée des couplages $J_{Mn-Mn} = J_{Ni-Ni} = J_{Cu-Cu} = J_{Mn-Ni} = J_{Mn-Cu} = J_{Ni-Cu} = 1$. On voit sur cette figure que 12 phases stables sont présentés, à savoir : (2.0, 1.0, 0.5), (1.0, 1.0, 0.5), (0.0, 0.0, 0.5), (0.0, 0.0, -0.5), (-1.0, -1.0, -0.5) et (-2.0, -1.0, -0.5) ainsi que leurs opposées. Une symétrie parfaite est présente sur la figure III.14 (a) selon l'axe à $H = 0$. En outre, les configurations avec des moments positifs sont stables pour les valeurs positives des paramètres H et D. Afin de contrôler l'effet des interactions de couplage d'échange et du champ magnétique externe, nous traçons sur la figure III.14 (b) les résultats obtenus dans le plan (H, J_{Mn-Mn}), pour $D = 1$ et $J_{Ni-Ni} = J_{Cu-Cu} = J_{Mn-Ni} = J_{Mn-Cu} = J_{Ni-Cu} = 1$. À partir de cette figure, les configurations stables sont les suivantes : (2.0, 1.0, 0.5), (-1.0, -1.0, -0.5), (-2.0, -1.0, -0.5), (1.0, 1.0, 0.5) et (0.0, -1.0, -0.5). Une symétrie parfaite est toujours présente sur cette figure par rapport à l'axe $H=0$. La phase paramagnétique n'est présente que pour les valeurs négatives du paramètre J_{Mn-Mn} . Dans le plan (H, J_{Ni-Ni}), correspondant à la figure III.14 (c), nous montrons les configurations stables pour $D = 1$ et $J_{Mn-Mn} = J_{Cu-Cu} = J_{Mn-Ni} = J_{Mn-Cu} = J_{Ni-Cu} = 1$. L'axe $H = 0$ présente toujours une symétrie entre les phases stables : (2.0, 1.0, 0.5), (2.0, 0.0, 0.5), (-2.0, -1.0, -0.5) et (-2.0, 0.0, -0.5). Les deux phases stables (2.0, 1.0, 0.5) et (2.0, 0.0, 0.5) apparaissent dans ce plan uniquement pour des valeurs de $H > 0$ et $J_{Ni-Ni} > -5$ ainsi que pour $H < 0$ et $J_{Ni-Ni} < -5$.

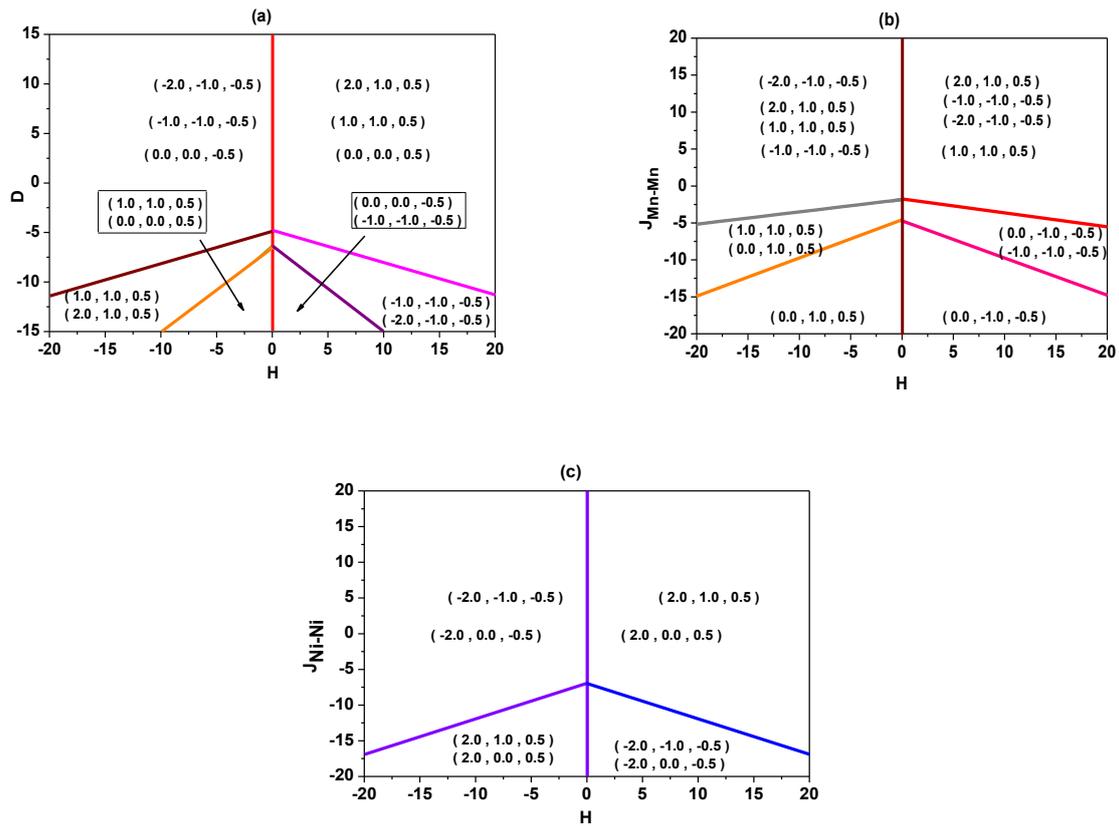


Figure III.14 : Diagrammes de phase de l'état fondamental du composé Heusler MnNiCuSb. (a) dans le plan (H, D) pour J=1. (b) dans le plan (H, J_{Mn-Mn}) pour D=1 et J_{Ni-Ni} = J_{Cu-Cu} = J_{Mn-Ni} = J_{Mn-Cu} = J_{Ni-Cu}=1. (c) dans le plan (H, J_{Ni-Ni}) pour D=1 et J_{Mn-Mn}= J_{Cu-Cu} = J_{Mn-Ni} = J_{Mn-Cu} = J_{Ni-Cu}=1

En ce qui concerne l'effet du champ cristallin et les interactions de couplage d'échange J_{Mn-Mn} et J_{Ni-Ni} les résultats obtenus sont présentés sur les figures III.15 (a et b). La figure III.15 (a) est tracée dans le plan (D, J_{Mn-Mn}) pour H = 1 et J_{Ni-Ni} = J_{Cu-Cu} = J_{Mn-Ni} = J_{Mn-Cu} = J_{Ni-Cu} = 1. Cette figure montre que les configurations stables sont : (-1.0, 0.0, -0.5), (-2.0, -1.0, -0.5), (-1.0, -1.0, -0.5), (0.0, -1.0, -0.5), (-1.0, 0.0, -0.5) et (0.0, 0.0, -0.5). La phase (-2.0, -1.0, -0.5) s'avère stable quel que soit les valeurs de D et J_{Mn-Mn}. Alors que la phase (-1.0, -1.0, -0.5) apparaît uniquement dans la région D > -4.5 et n'importe quelle valeur de J_{Mn-Mn}.

Pour compléter l'étude des diagrammes de phase de l'état fondamental du matériau Heusler NiMnCuSb, nous fournissons dans la Figure III.15 (b) les configurations stables dans le plan (D, J_{Ni-Ni}) pour $H = 1$ et la valeur choisie de couplage d'échange $J_{Mn-Mn} = J_{Ni-Ni} = J_{Cu-Cu} = J_{Mn-Ni} = J_{Mn-Cu} = J_{Ni-Cu} = 1$. En effet, les configurations stables sont : $(0.0, -1.0, -0.5)$, $(-2.0, -1.0, -0.5)$, $(-1.0, -1.0, -0.5)$, $(-2.0, -1.0, -0.5)$, $(-2.0, 0.0, -0.5)$, $(-1.0, 0.0, -0.5)$, $(-1.0, -1.0, -0.5)$, $(0.0, 0.0, -0.5)$, $(0.0, -1.0, -0.5)$ et $(-2.0, 0.0, -0.5)$. La phase $(-2.0, -1.0, -0.5)$ apparaît seulement dans la région $D > -4.5$ et n'importe quelle valeur de J_{Ni-Ni} . De plus, cette spécifique phase est la seule configuration stable dans la région : $D > -4.5$ et $J_{Ni-Ni} < -7.5$.

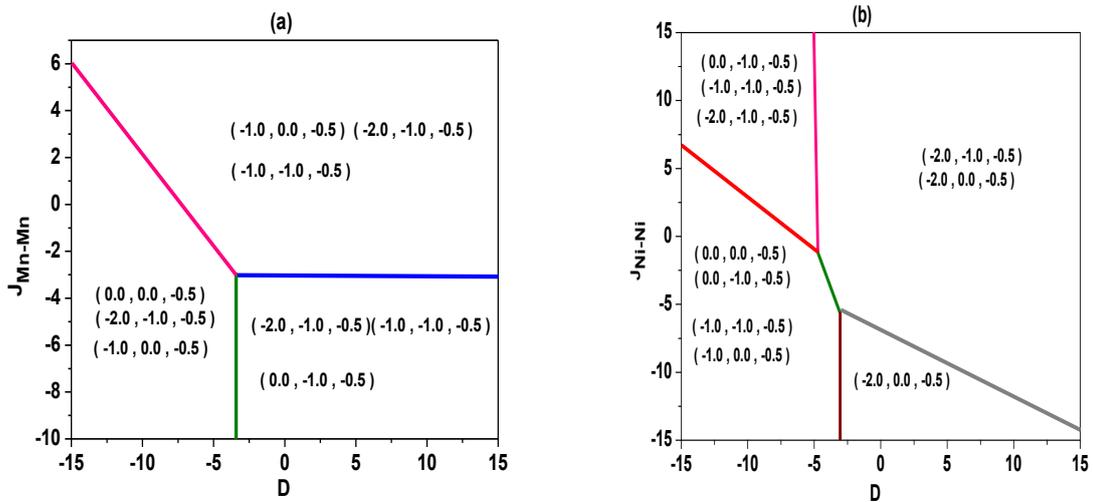
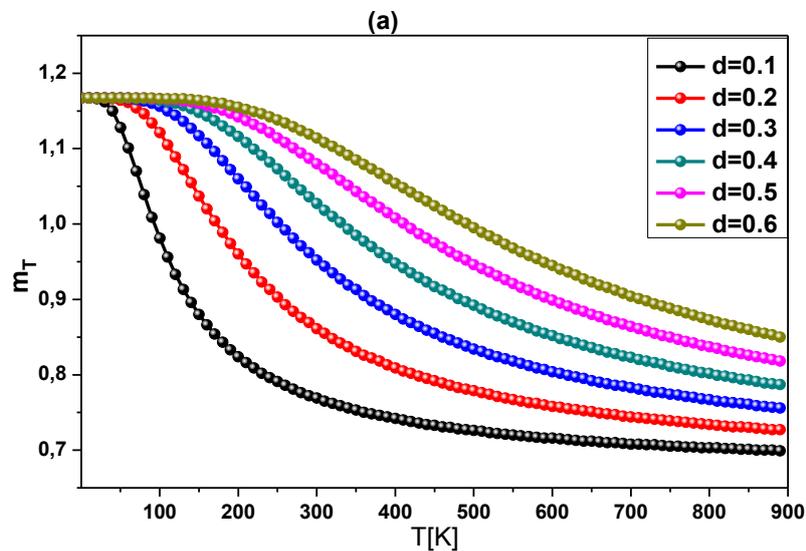


Figure III.15 : Diagrammes de phase de l'état fondamental du composé Heusler MnNiCuSb. (a) dans le plan (D, J_{Mn-Mn}) pour $H=1$ et $J_{Ni-Ni} = J_{Cu-Cu} = J_{Mn-Ni} = J_{Mn-Cu} = J_{Ni-Cu}=1$. (b) dans le plan (D, J_{Ni-Ni}) pour $H=1$ et des valeurs choisies du couplage d'échange $J_{Mn-Mn}= J_{Cu-Cu} = J_{Mn-Ni} = J_{Mn-Cu} = J_{Ni-Cu}=1$.

III.8.2. Résultats de Monte Carlo pour le composé NiMnCuSb

Dans cette section, nous étudierons les propriétés magnétiques pour une valeur de température non nulle. Cette étude est basée sur les simulations de Monte-Carlo sous l'algorithme Metropolis. Les simulations sont effectuées lors de la modification de la valeur et/ou de la direction du spin de chaque site du réseau pour chaque étape de Monte Carlo. Nos calculs sont effectués sur la base de l'Hamiltonien donné par l'équation III.2. Les conditions aux limites libres sont appliquées pour cette étude et des valeurs numériques sont données pour une taille fixe de la super-cellule spécifique $N = 5 \times 5 \times 5$.

Pour inspecter le comportement thermique des aimantations et des susceptibilités magnétiques totales correspondantes, nous reportons sur les figures III.16 (a, b et c) les résultats obtenus de l'alliage MnNiCuSb pour $H = 1$ et les valeurs fixes du champ cristallin réduit $d = 0.1$, $d = 0.2$, $d = 0.3$, $d = 0.4$, $d = 0.5$ et $d = 0.6$. En effet, la figure III.16 (a) représente le comportement de l'aimantation totale, montrant que la température de transition augmente avec l'augmentation des valeurs de champ cristallin réduit. Ces résultats sont également reflétés par les susceptibilités magnétiques correspondantes tracées sur les figures III.16 (b et c). Les résultats obtenus sont aussi résumés dans le tableau III.9 pour $d = 0.1$, $d = 0.2$, $d = 0.3$, $d = 0.4$, $d = 0.5$ et $d = 0.6$.



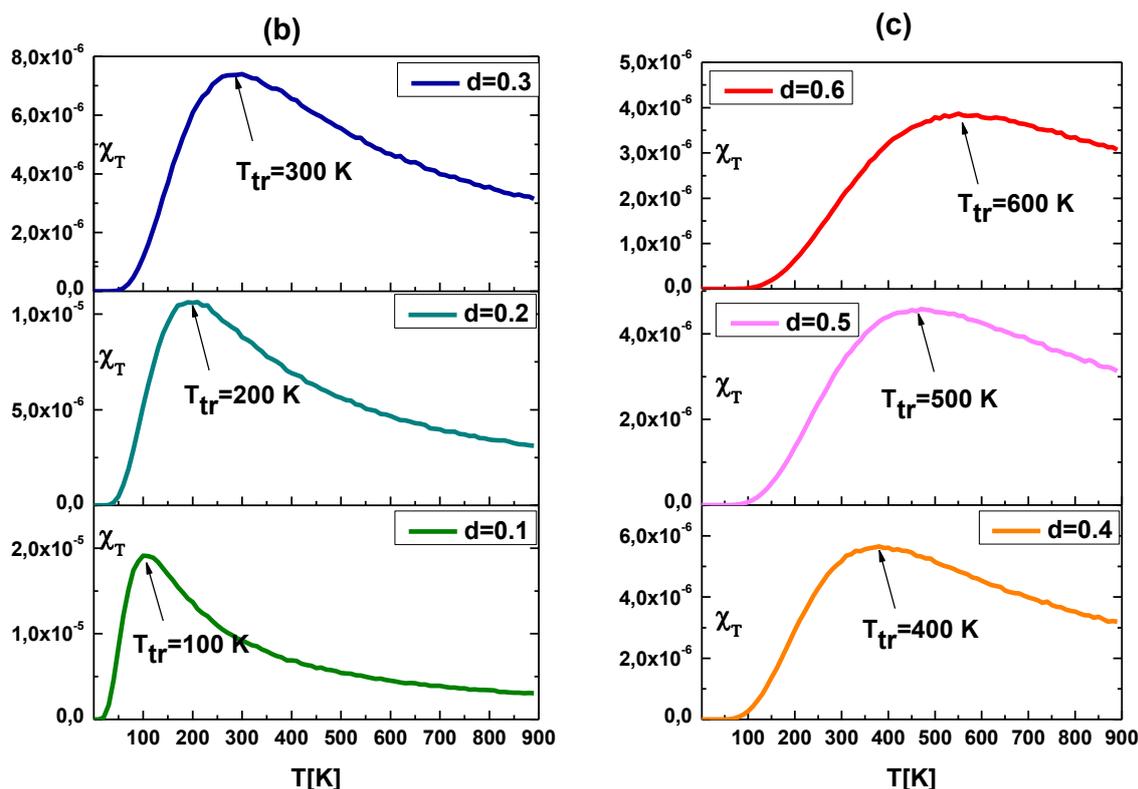


Figure III.16 : Comportement thermique du système étudié MnNiCuSb pour $H = 1$ et des valeurs fixes du paramètre $d = 0.1, d = 0.2, d = 0.3, d = 0.4, d = 0.5$ et $d = 0.6$; (a) l'aimantation totale; (b) et (c) les susceptibilités totales.

Champ cristallin réduit (d)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
Température de transition (T_{Tr})	100 K	200 K	300 K	400 K	500 K	600 K
Blocking						

Tableau III.9 : Champ cristallin réduit et température de transition correspondante pour l'alliage Heusler MnNiCuSb.

En explorant le comportement des cycles d'hystérésis magnétiques du composé quaternaire Heusler MnNiCuSb, nous avons présenté les résultats intéressants trouvés dans les figures III.17 (a) et (b). En effet, la Figure III.17 (a) montre le comportement des aimantations totales en fonction du champ magnétique externe H pour une valeur fixe du champ cristallin réduit ($d = 0.1$) et des valeurs sélectionnées de la température $T = 5$ K et $T = 600$ K. D'après cette figure, on constate que l'effet de la température ne consiste pas seulement à diminuer la surface des

cycles, mais également à diminuer le champ coercitif correspondant et la valeur de saturation de l'aimantation totale. Afin d'examiner l'effet de la variation du champ cristallin réduit sur les cycles d'hystérésis, nous avons présenté sur la figure III.17 (b) les résultats obtenus pour une température fixe $T = 600$ K et des valeurs sélectionnées du champ cristallin réduit $d = 0.1$ et $d = -0.1$. On constate l'apparition des cycles secondaires pour la valeur négative du champ cristallin réduit pour la valeur ($d = -0.1$). Tandis que de telles boucles sont absentes pour les valeurs positives de ce paramètre. De même, la surface des cycles d'hystérésis diminue notablement lorsque le cristal réduit devient négatif, voir Figure III. 17 (b).

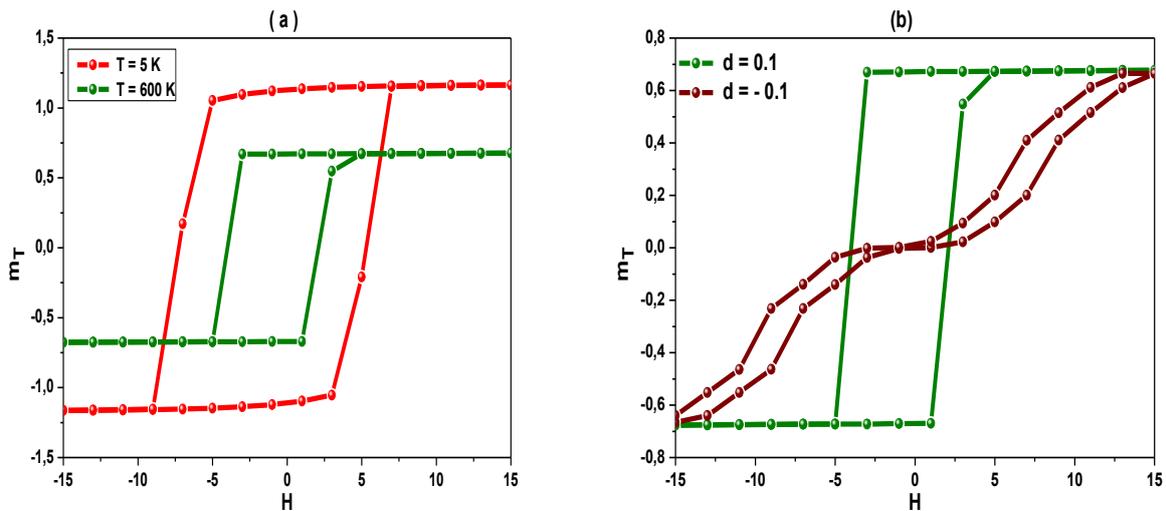


Figure III.17 : Les cycles d'hystérésis du matériau Heusler quaternaire MnNiCuSb : en (a) les cycles d'hystérésis pour $d=0.1$ et des valeurs sélectionnées de la température $T=5$ K et $T=600$ K. en (b) pour $T=600$ K et des valeurs sélectionnées du champ cristallin réduit $d=0.1$ et $d=-0.1$.

Afin de montrer l'effet de la variation du champ cristallin sur le comportement du champ coercitif, nous présentons les résultats obtenus sur la figure III.18 pour une température fixe $T = 5$ K et des valeurs des couplages d'échange $J_{Mn-Mn} = J_{Ni-Ni} = J_{Cu-Cu} = J_{Mn-Ni} = J_{Mn-Cu} = J_{Ni-Cu} = 1$. A partir de cette figure, on constate que le champ coercitif augmente presque linéairement dans la région $-5 < D < 2$; tandis que ce paramètre atteint la valeur constante pour $H_c = 5$ et $D > 2$.

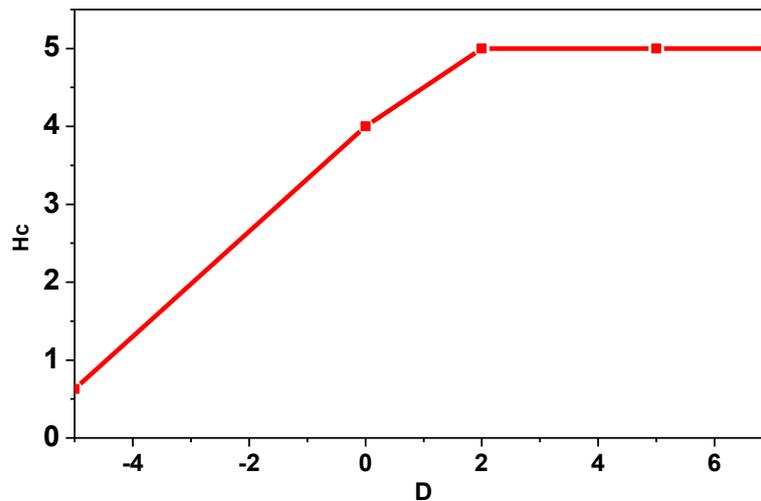


Figure III.18 : Champ coercitif en fonction du champs cristallin pour une température $T=5$ K et des coefficients d'échange $J_{Mn-Mn} = J_{Ni-Ni} = J_{Cu-Cu} = J_{Mn-Ni} = J_{Mn-Cu} = J_{Ni-Cu} = 1$.

III.9. Conclusion

En résumé, ce chapitre présente une étude détaillée sur les alliages quaternaires Heusler : CoFeCrP et NiMnCuSb par les calculs du premier principe de simulation et l'étude par la méthode Monte Carlo. Dans un premier temps, nous avons illustré les résultats obtenus par la méthode (DFT) basée sur le code Quantum Espresso [93]. En effet, nous avons étudié et discuté les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de ces composés. Cette méthode (DFT) nous a permis de déterminer la structure et le paramètre du maille la phase la plus stable, et les propriétés électroniques et magnétiques de ces deux composés Heusler.

Nous avons également présenté et discuté les diagrammes de phase de l'état fondamental dans différents plans correspondants à différents paramètres physiques. Pour des valeurs de température non nulles, nous avons appliqué les simulations de Monte Carlo (MCS) en utilisant le model Ising sous l'algorithme Metropolis afin d'étudier les comportements critiques de chaque composé.

***Chapitre IV : Les propriétés électroniques
et magnétiques des alliages Heusler
quaternaires: LuCoVGe et NbRhCrAl***

IV.1. Introduction

Ce chapitre, contient les résultats que nous avons obtenus et leurs discussions lors des études approfondies faites sur les propriétés électroniques et magnétiques des alliages Heusler quaternaire : NbRhCrAl et LuCoVGe, en utilisant deux méthodes de calcul : La méthode de premier principe (Ab-initio) basée sur la théorie DFT et les simulations de Monte Carlo.

La méthode Ab-initio permet de déduire les propriétés électroniques et magnétiques de ces composés en l'absence de tout effet de température. La méthode Monte Carlo est utilisée pour établir le comportement critique des composés Heusler à une température finie.

IV.2. Etude du demi-métallicité des nouveaux alliages Heusler quaternaires

Comme nous l'avons déjà mentionnée dans le chapitre I, les alliages Heusler jouent un rôle important dans la physique de la spintronique parce qu'ils sont non seulement magnétiques mais aussi ils présentent une structure électronique très différente selon l'état de spin. Ces alliages présentent aussi un aspect attractif comme candidats potentiels pour les applications technologiques en raison de leur température de Curie, qui est largement supérieure à la température ambiante. Aussi leur structure est cohérente avec la structure zinc blende des semi-conducteurs binaires utilisés dans l'industrie.

À la recherche des nouveaux matériaux spintroniques, les nouveaux semi-conducteurs verres de spin (spin-gapless semiconductors SGSs), HM et SFS, attirent actuellement une attention considérable, suite à cette tendance de recherche [156-158]. Une grande attention a été portée aux composés Heusler [159,160], car beaucoup d'entre eux se sont révélés avoir des propriétés magnétiques des demi-métalliques magnétiques (half-metal HM) ayant une haute température de Curie [161].

Les propriétés demi-métalliques des composés EQHs (en anglais Equiatomic Quaternary Heusler) sont cependant assez robustes contre les effets d'interférence [162]. Les matériaux HMs, basés sur les propriétés des EQHs, présentent un canal conducteur pour un spin et un canal semi-conducteur / isolant pour l'autre spin. A ce jour, de nombreux composés EQHs de formule XYMZ, où X, Y et M désignent des métaux de transition 3d, ont été prédits expérimentalement et/ou théoriquement et peuvent être des nouveaux HMs, tels que CoMnCrAl [162], NbCoCrAl et NbRhCrAl [153].

Le champ d'application des HMs à base des EQHs a ensuite été étendu aux composés contenant des métaux de transition 4d ou des terres rares, tels que LuCoVGe [163], ZrCoTiZ (Z = Al, Ga, Si, Ge) [164], ZrFeVZ (Z = Al, Ga, In) [165], et YCoCrZ (Z = Si, Ge, Ga) [166]. La largeur de la bande interdite semi-métallique de ces composés est normalement supérieure à celle des composés EQHs ne contenant que des métaux de transition 3d, ce qui est bénéfique pour la stabilité de la demi-métallicité dans les applications industrielles [167].

Dans ce mémoire notre choix est basé sur les alliages «LuCoVGe » et «NbRhCrAl » : qui sont des nouveaux matériaux appartenant à la famille des Heusler quaternaires, connus pour leurs caractères demi-métallique et qui prennent de plus en plus d'ampleur dans les futures industries. En particulier, leurs applications en spintronique dont les dispositifs combinent les avantages des matériaux magnétiques et des semi-conducteurs pour être multilatéraux, rapides et non volatiles, sont très bénéfiques.

IV.3. Rappels cristallographiques

Lorsque l'un des deux atomes X de l'alliage Heusler X_2YZ est substitué par un autre élément de transition différent X_0 , un nouveau alliage Heusler quaternaire XX_0YZ est alors généré (groupe d'espace no.216 Fm3m). La structure prototype des alliages Heusler quaternaires est de type LiMgPdSn. En effet, pour un alliage Heusler quaternaire il existe trois structures non équivalentes qui sont basées sur les différentes positions des quatre atomes.

La géométrie décrivant une unité de cellule du composé Heusler quaternaire se cristallise dans la structure cubique avec le paramètre de maille $a = 6.32 \text{ \AA}$ [163] pour LuCoVGe et $a = 6.18 \text{ \AA}$ [153] pour NbRhCrAl. La géométrie des systèmes étudiés appartient au groupe d'espace F-43m.

Le tableau IV.1 illustre les différents types d'activités atomiques des composés Heusler quaternaires NbRhCrAl. La géométrie de cet alliage est illustrée sur la Fig. IV.1. Nous avons utilisé le logiciel VESTA [151]. Ce tableau résume les trois différentes structures : Type I, Type II et Type III des composés Heusler quaternaires.

Type	4a (0,0,0)	4b(0.25,0.25,0.25)	4c(0.5, 0.5, 0.5)	4d(0.75, 0.75, 0.75)
Type I	Cr	Nb	Rh	Al
Type II	Cr	Rh	Nb	Al
Type III	Nb	Cr	Rh	Al

Tableau IV.1 : Les différents types d'activités atomiques pour le composé Heusler quaternaires NbRhCrAl [153].

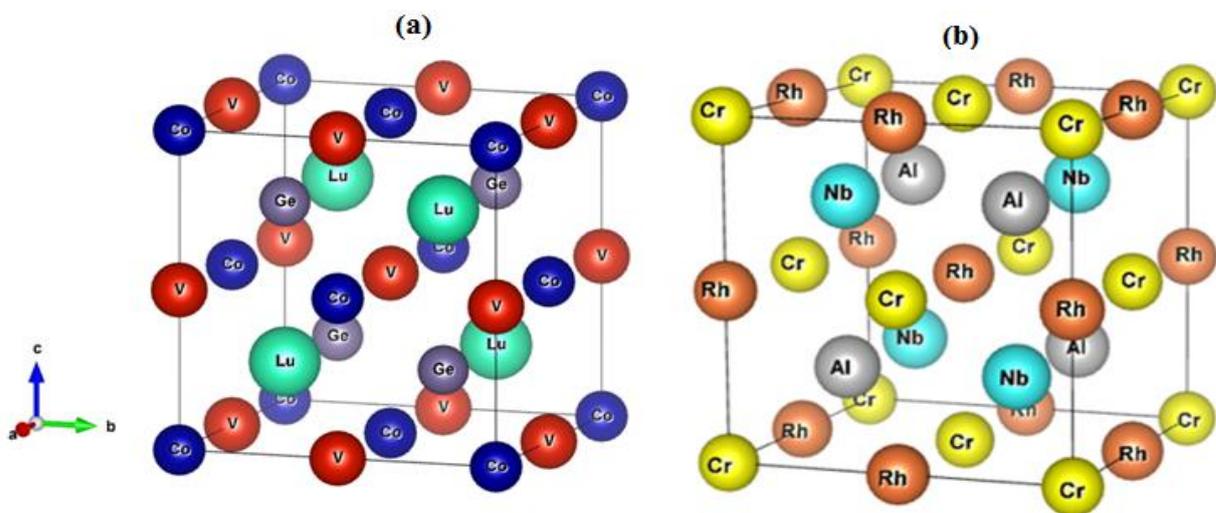


Figure IV.1 : Structures cristallines dans une cellule unitaire conventionnelle dans des composés EQHs, en (a) pour le matériau LuCoVGe; en (b) pour le matériau NbRhCrAl.

IV.4. Résultat de premier calcul (Ab-initio)

IV.4.1. Méthode et détails de calcul

Les résultats donnés dans ce travail, concernant les propriétés électroniques et magnétiques du composé Heusler NbRhCrAl, sont obtenus en utilisant le code Quantum Espresso [93] basé sur les ondes planes. Les interactions entre le noyau atomique et les électrons de valence ont été décrites par les ultra-potentiels : pseudo-potentiels de Vanderbilt [136], combinés avec l'approximation DFT (Density Functional Theory). Les interactions d'échange et la correction entre électrons ont été calculées par la méthode PBE (Perdew – Burke – Ernzerh) dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) [136, 137]. Pour l'intégration de la zone de Brillouin, nous prenons le nombre de k-point égal à (6 x 6 x 6) utilisé pour les structures infinies

de la structure Heusler. La géométrie des super-cells a été prise pour être une cellule cubique avec une constante de réseau (6.18 Å).

Au cours des cycles d'auto-cohérence, l'énergie de coupure, qui définit la séparation de la valence et des états du noyau, a été prise égales à 719.65 eV. Ont été sélectionnés et la tolérance de convergence dans les calculs a été fixée à 1×10^{-6} eV par atome.

Les simulations par le code Quantum Espresso [93] ont été réalisées à l'aide du même procédé pour le matériau LuCoVGe, que pour le matériau NbRhCrAl. Un maillage de k-points (3x3x3) a été utilisé pour la structure à une dimension de la structure Heusler LuCoVGe. La géométrie de la super-cellule est une cellule cubique avec une constante de réseau (6.32 Å).

IV.5. Les propriétés électroniques

Comme, nous l'avons déjà cité dans le chapitre précédent, l'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait que ces propriétés permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états. Dans cette section nous allons étudier les propriétés électroniques (la densité d'états totale et partielles et la structure de bande) des alliages Heusler quaternaires «LuCoVGe » et «NbRhCrAl » dans la structure type I (voir tableau IV.1) pour le matériau NbRhCrAl, car cette structure est la plus stable en plus elle se présente dans la phase ferromagnétique [153].

IV.5.1. La densité d'états (DOS)

IV.5.2. La densité d'états (DOS) du composé LuCoVGe

La densité d'état totale (TDOS) et partielles (PDOSs) ont été calculées et tracées en utilisant l'approximation GGA pour le composé LuCoVGe dans la figure IV.2 et le composé NbRhCrAl dans la figure IV.3.

Dans la Figure IV.2, nous illustrons les densités d'états totale et partielles calculées du composé étudié LuCoVGe. Cette figure montre les densités de spin: la DOS totale et les DOS partielles de chacun des constituants de l'atome: Lu, Co, V et Ge. Nous avons trouvé que les DOSs partielles indiquent que les atomes 3d cobalt (Co) et vanadium (V) contribuent principalement à la DOS totale proche du niveau de Fermi. En comparant les DOSs partielles des atomes 3d, on voit que les énergies des atomes de terres rares Lu et du groupe principal Ge sont relativement plus basses au niveau de l'énergie de Fermi. Il ressort clairement de cette figure

que le comportement demi métallique du composé LuCoVGe est bien décrit. Ceci est dû à l'existence des états dans le niveau de Fermi appartenant à la bande de valence. De plus, l'état ferromagnétique du composé LuCoVGe est bien souligné sur cette figure. Ce comportement ferromagnétique est dû à la non-symétrie des densités de spin des DOSs totale et partielles, voir Figure IV.2. Les arguments avancés précédemment sont confirmés par la structure de bande de ce composé (LuCoVGe), voir Figure IV.4.

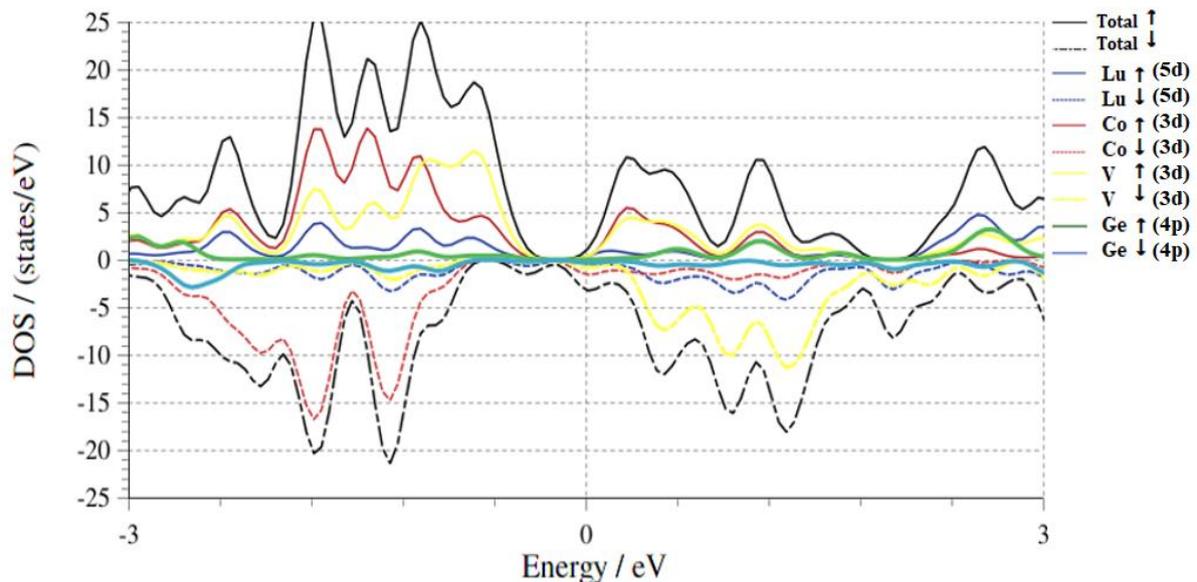


Figure IV.2 : Les densités des états électroniques : totale et partielles du matériau Heusler quaternaire LuCoVGe.

IV.5.3. La densité d'états (DOS) du composé NbRhCrAl

Pour prédire les propriétés électroniques et magnétiques du composé Heusler NbRhCrAl, par le code Ab-initio Quantum Espresso, nous avons utilisé la structure de type I, illustrée sur la figure IV.1 (a). Nous avons utilisé ce type de structure car elle est la plus stable par rapport aux autres types (structures II et III) pour le composé Heusler NbRhCrAl, voir Réf. [153]. Afin d'étudier les densités d'états totale (TDOS) et partielles (PDOSs) de ce composé, nous présentons sur les figures IV.3 (a), (b) et (c) les résultats obtenus (TDOS) et (PDOS). Les états dans le niveau de Fermi de la (PDOS) des électrons 4d des atomes de Nb, Rh et Cr, des électrons p de l'atome d'Al, sont bien représentés. La demi-métallicité est le comportement de certains composés ayant une structure électronique inhabituelle, comparée aux matériaux métalliques. En réalité, certains états d'un matériau subsistent au niveau de Fermi, mais pour les états

opposés, ils sont absents. Il existe un intervalle dans la densité d'états polarisée en spin, correspondant à un semi-conducteur ou un isolant.

Comme il existe des états dans le niveau de Fermi, le composé Heusler NbRhCrAl est clairement demi-métallique, voir figure IV.3. La non-symétrie des états entraîne également un comportement magnétique de ce matériau. Ce comportement provient des atomes constitutifs : Nb, Rh et Cr. Nos résultats révèlent nettement la demi-métallicité du composé Heusler NbRhCrAl.

Les propriétés magnétiques nous renseignent spécialement sur le moment magnétique qui est un indicateur très important sur le taux du champ magnétique dans un matériau par rapport à un autre, ou bien sur le taux du moment magnétique qui diffère d'un élément à un autre dans le même matériau.

Le tableau IV.2 rassemble les résultats du moment magnétique total et partiel en (μ_B) à l'équilibre pour notre composé, en plus des résultats expérimentaux.

La somme des moments magnétiques atomiques est calculée en fonction du nombre d'électrons de valence total dans chaque cellule. Le moment total de spin calculé est de l'ordre $1 \mu_B$ pour le composé étudié NbRhCrAl. La valeur calculée est proche de celle prédite par la loi de Slater Pauling : $M_t = 24 - Z_t$, où Z_t est le nombre total d'électrons de valence. Les moments magnétiques atomiques des éléments : Nb, Rh, Cr et Al sont respectivement de -0.26, 0.02, 1.26 et -0.02 μ_B pour le composé Heusler quaternaire NbRhCrAl [153].

En comparant nos résultats avec ceux de la littérature, nous rassemblons dans le tableau IV.2 les valeurs des moments magnétiques totale et partielles que nous avons calculées (en particulier $M_t = 1.00 \mu_B$). Cette valeur coïncide avec celle citée dans la référence [153] ($M_t = 1.00 \mu_B$).

NbRhCrAl	m_{Al} (μ_B /atom)	m_{Rh} (μ_B /atom)	m_{Nb} (μ_B /atom)	m_{Cr} (μ_B /atom)	M_t (μ_B)
[153]	0.02	-0.02	-0.26	1.26	1.00
Nos calculs	0.09	-0.09	-0.20	1.20	1.00

Tableau IV.2 : Moments magnétiques partiels et totales du composé NbRhCrAl.

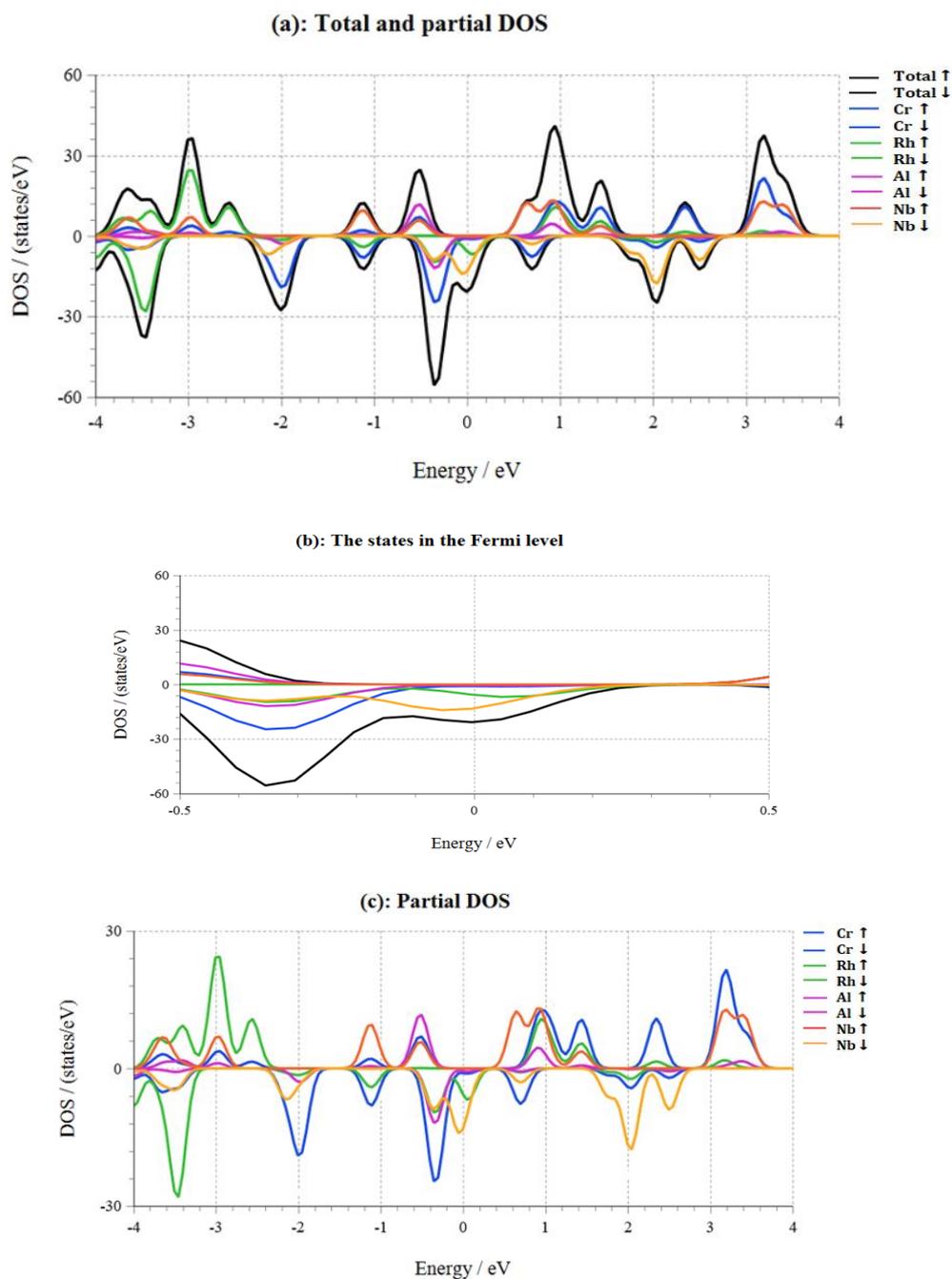


Figure IV.3 : Les densités totale et partielles d'états pour le composé NbRhCrAl avec un arrangement atomique de type I; dans (a) densité totale (TDOS) et les densités partielles (PDOS); dans (b) les densités d'états au niveau de Fermi et dans (c) les densités partielles (PDOS) des électrons 4d des atomes de Nb, Rh et Cr, des électrons p de l'atome d'Al.

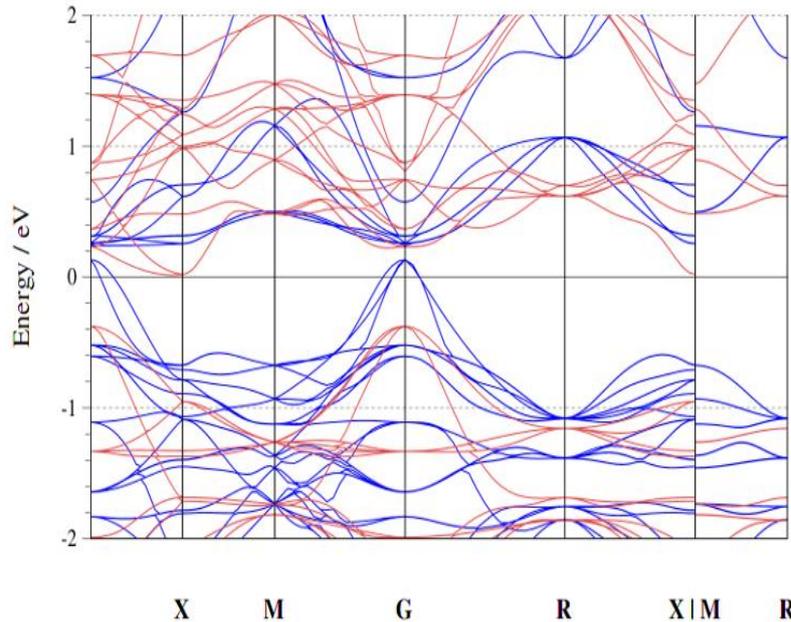
IV.5.4. Structure de bandes

La théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peut 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, séparées par des "bandes" d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes. La structure de bande est l'un des concepts les plus importants en physique de l'état solide, il fournit les niveaux électroniques dans les structures idéales. Cette structure idéale est une gamme continue d'énergie appelée bande d'énergie qui a été utilisée avec succès pour expliquer plusieurs propriétés physiques, électroniques, optiques et magnétiques de certains cristaux.

En utilisant l'approche GGA, les structures des bandes, d'un composé, sont relatives aux deux cas de spin-up et de spin-down. Afin de montrer les structures de bandes des matériaux étudiés : LuCoVGe et NbRhCrAl nous représentons sur les figures IV.4 et IV.5 les résultats obtenus.

IV.5.5. Structure de bandes du composé LuCoVGe

En fait, la figure IV.4 montre le comportement demi-métallique décrit par le composé LuCoVGe. En effet, une bande interdite indirecte apparaît dans la structure de bande. Puisque le maximum de la densité des états des spins up est apparu dans le point G, tandis que le minimum de la densité des états des spins down apparaît dans le point X, alors on a un gap indirect. Toutefois, dans le canal de spin-up, la bande interdite est différente de celle du canal de spin-down : dans le sens de rotation, le maximum de la bande de valence apparaît au niveau de Fermi et un écart d'énergie visible peut être observé entre le niveau de Fermi et le minimum de la bande de conduction. La différence entre les écarts d'énergie entre les canaux de spin-up et de spin-down indique que les mécanismes de ces deux canaux de spin sont différents.



*Figure IV.4 : La structure de bande (avec les lignes bleues qui représentent les états de spin majoritaire et les lignes rouges représentent les états de spin minoritaires) pour le composé **LuCoVGe**.*

IV.5.6. Structure de bandes du composé NbRhCrAl

Afin d'inspecter les différentes configurations avec des états up et down, nous avons illustré sur la figure IV.5 les structures de bande correspondantes du composé NbRhCrAl étudié. Cette figure correspond à l'arrangement atomique de type I. Les configurations de spin-down sont présentées sur la figure IV.5 (a) en «bleu»; tandis que les configurations de spin-up sont représentées en "rouge" sur la figure IV.5 (b). Ces figures montrent que le comportement demi-métallique de ce composé est bien présenté. Etant donné que les états de configuration de spin-down sont présents dans le niveau de Fermi, alors que les états de configuration de spin-up sont absents dans ce niveau. Les électrons ayant des spins minoritaires présentent un comportement métallique et les électrons ayant des spins majoritaires présentent des propriétés semi-conductrices. En outre, la figure IV.5 (b) montre un gap direct évident au point G que l'on peut observer dans l'intervalle de bande direct correspondant au canal de spins up. La structure de bande et les densités d'état prouvent le caractère ferromagnétique ainsi que demi-métallique de l'alliage Heusler quaternaire NbRhCrAl.

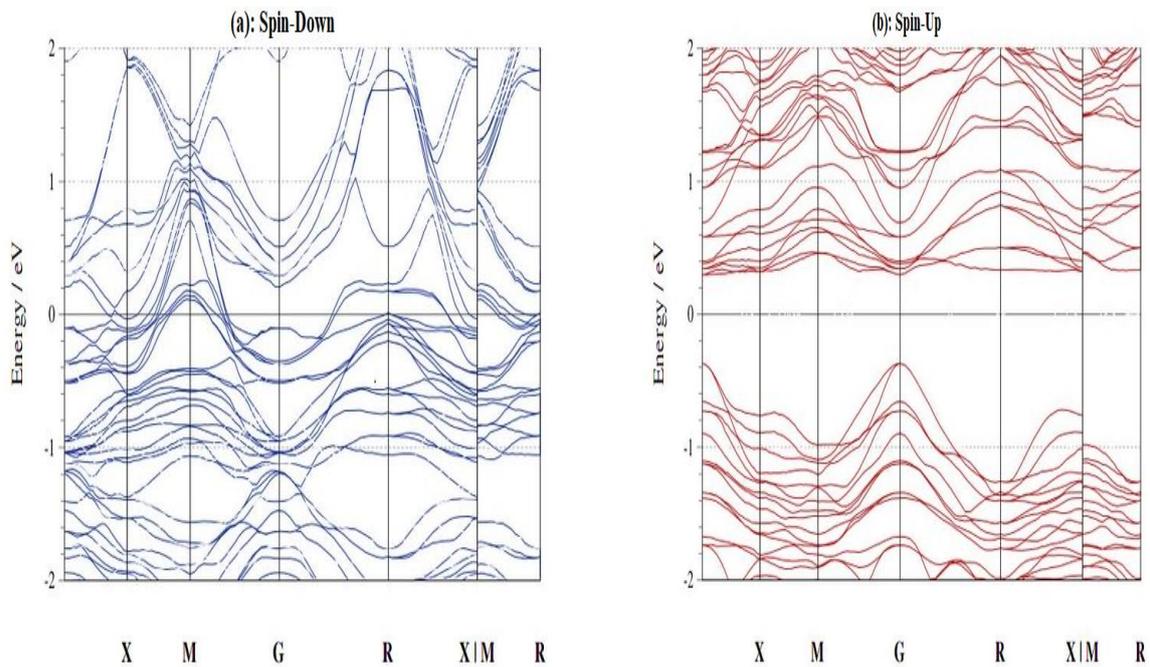


Figure IV.5 : La structure de bande du composé NbRhCrAl avec un arrangement de type I. Dans (a) les configurations des spins minoritaires et dans (b) les configurations de spin majoritaires.

Les résultats obtenus précédemment des alliages Heusler LuCoVGe et NbRhCrAl sont données par la méthode Ab-initio basée sur la DFT avec l'approximation GGA montrent que le comportement demi-métallique est dominant pour les deux composés, cela veut dire que chaque composé est demi-métallique ce qui lui permet d'être un très bon candidat pour les applications de la spintronique.

Le caractère demi-métallique est un facteur commun aux deux composés étudiés. Ce résultat est en bon accord avec les différentes publications de la recherche scientifique théorique et expérimentale [153, 163] menées sur ces deux matériaux Heusler.

IV.6. Contributions à l'étude Monte Carlo des propriétés magnétiques des matériaux Heusler LuCoVGe et NbRhCrAl

La géométrie des deux composés étudiés (LuCoVGe et NbRhCrAl) est représenté sur les figures IV.6 (a) et IV.6 (b). Tout au long de cette partie de mémoire, nous avons appliqués les simulations de Monte Carlo (MCS) pour étudier les propriétés magnétiques du composé Heusler LuCoVGe. Nos résultats sont réalisés sous l'algorithme de Metropolis. Concernant les conditions aux bords, elles ont été choisies de façon que le système présente des conditions aux

limites libres. Les résultats obtenus dans ce travail sont donnés pour la taille spécifique de la super-cellule $N = 4 \times 4 \times 4$. Pour chaque configuration de départ, 10^5 étapes de Monte Carlo sont effectuées. À chaque étape du MCS, tous les sites du système sont balayés et des tentatives de retournement à une rotation sont effectuées. Les flips sont acceptés ou rejetés selon une probabilité basée sur les statistiques de Boltzmann. Avant d'atteindre l'équilibre, nous écartons les 10^4 premières étapes de Monte Carlo, en partant de différentes configurations initiales.

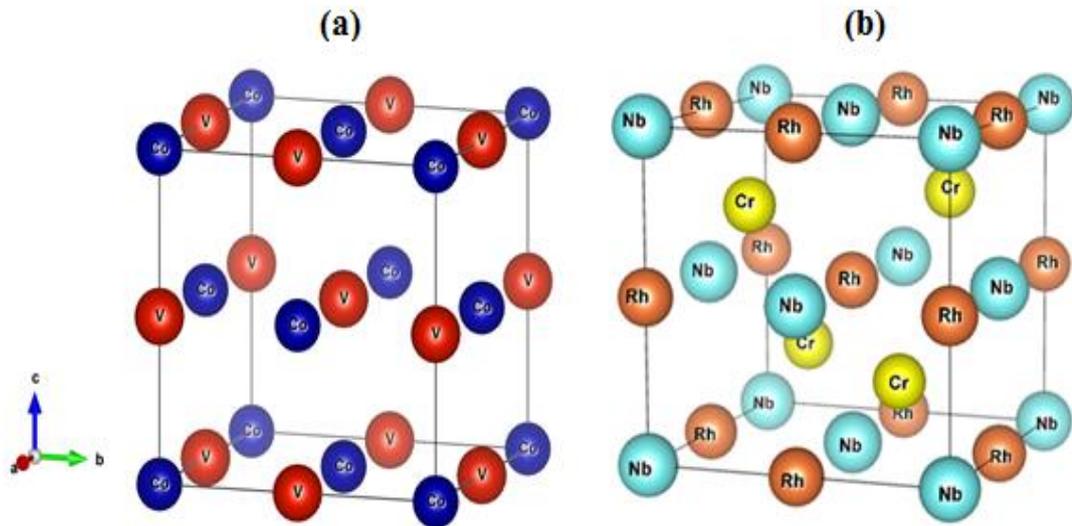


Figure IV.6 : Structures cristallines dans une cellule unitaire conventionnelle des composés Heusler pour seulement les éléments magnétiques, en (a) pour le matériau LuCoVGe ; en (b) pour le matériau NbRhCrAl.

IV.6.1. Construction des modèles Hamiltonien des alliages Heusler LuCoVGe et NbRhCrAl

Les alliages Heusler	<i>LuCoVGe</i>	<i>NbRhCrAl</i>
Hamiltonien	Voir Equation IV.1	Voir Equation IV.2
Le nombre de spin	S = 5/2 pour les atomes de Co $\sigma = 1$ pour les atomes de V	S = 1 pour les atomes de Nb, P = 5/2 pour les atomes de Rh Q = 3/2 pour les atomes de Cr.
Les interactions d'échange	J _{Co-Co} : J11 l'interaction d'échange entre les atomes de Co. J _{V-V} : J22 interaction d'échange entre V atomes. J _{Co-V} : J12 l'interaction d'échange entre les atomes de Co et de V.	J _{Nb-Nb} : interaction d'échange entre les atomes de Nb. J _{Rh-Rh} : interaction d'échange entre les atomes de Rh. J _{Cr-Cr} : interaction d'échange entre les atomes de Cr. J _{Nb-Rh} : interaction d'échange entre les atomes de Nb et de Rh. J _{Nb-Cr} : interaction d'échange entre les atomes de Nb et de Cr. J _{Rh-Cr} : interaction d'échange entre les atomes de Cr et de Rh.
l'aimantation totale et partielle	$m_S = \frac{1}{N_S} \sum_i S_i$ $m_\sigma = \frac{1}{N_\sigma} \sum_i \sigma_i$ $m_T = \frac{N_\sigma m_\sigma + N_S m_S}{N_\sigma + N_S}$	$M_S = \langle \frac{1}{N_S} \sum_i S_i \rangle$ $M_P = \langle \frac{1}{N_P} \sum_i P_i \rangle$ $M_Q = \langle \frac{1}{M_Q} \sum_i Q_i \rangle$ $M_T = \frac{N_S M_S + N_P M_P + N_Q M_Q}{N_S + N_P + N_Q}$

Les susceptibilités totales et partielles	$\chi_s = \frac{\langle m_s^2 \rangle - \langle m_s \rangle^2}{k_B T}$	$\chi_s = \frac{\langle M_s^2 \rangle - \langle M_s \rangle^2}{k_B T}$
	$\chi_\sigma = \frac{\langle m_\sigma^2 \rangle - \langle m_\sigma \rangle^2}{k_B T}$	$\chi_P = \frac{\langle M_P^2 \rangle - \langle M_P \rangle^2}{k_B T}$
	$\chi_T = \frac{\langle m_T^2 \rangle - \langle m_T \rangle^2}{k_B T}$	$\chi_Q = \frac{\langle M_Q^2 \rangle - \langle M_Q \rangle^2}{k_B T}$
		$\chi_T = \frac{\langle M_T^2 \rangle - \langle M_T \rangle^2}{k_B T}$

Tableau IV.3 : Etude comparative des deux modèles correspondant aux composés Heusler quaternaires LuCoVGe et NbRhCrAl.

Hamiltonien décrivant le composé Heusler LuCoVGe :

$$\mathcal{H} = -J_{Co-Co} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - J_{V-V} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - J_{Co-V} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i \sigma_j - D_S \sum_i S_i^2 - D_\sigma \sum_i \sigma_i^2 - H(\sum_i (S_i + \sigma_i)) \quad (IV.1)$$

D_S, D_σ sont les champs cristallins des ions Co et V, respectivement.

Pour simplicité, on supposera dans tout ce qui suit que $D = D_S = D_\sigma$.

H est le champ magnétique externe. $N = N_\sigma + N_S$, N_σ et N_S étant respectivement le nombre d'atomes σ et S .

Hamiltonien décrivant le composé Heusler NbRhCrAl :

$$\mathcal{H} = -J_{Nb-Nb} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - J_{Rh-Rh} \sum_{\langle i,j \rangle} P_i P_j - J_{Cr-Cr} \sum_{\langle i,j \rangle} Q_i Q_j - J_{Nb-Rh} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i P_j - J_{Nb-Cr} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i Q_j - J_{Rh-Cr} \sum_{\langle i,j \rangle} P_i Q_j - D_S \sum_i S_i^2 - D_P \sum_i P_i^2 - D_Q \sum_i Q_i^2 - H(\sum_i (S_i + P_i + Q_i)) \quad (IV.2)$$

D_S, D_P et D_Q : sont les champs cristallins des ions Nb, Rh et Cr, respectivement.

Par souci de simplicité, supposons dans tout ce qui suit que $D = D_S = D_P = D_Q$.

H est le champ magnétique externe.

L'expression de l'énergie totale et de la chaleur spécifique pour les deux composés sont :

L'énergie totale :

$$E_T = \frac{1}{N} \langle \mathcal{H} \rangle \quad (IV.3)$$

La chaleur spécifique :

$$C_v = \beta^2 (\langle E_T^2 \rangle - \langle E_T \rangle^2) \quad (\text{IV.4})$$

IV.7. Résultats de la méthode Monte Carlo pour de l'alliage Heusler quaternaire LuCoVGe

Pour des valeurs non nulles de température, le comportement des aimantations totales est illustré en fonction de la température, des interactions de couplage d'échange, du champ cristallin et du champ magnétique externe. En effet, nous allons présenter et discuter les boucles d'hystérésis en fonction du champ magnétique externe pour déterminer les valeurs du champ coercitif, de l'aimantation de saturation et des aimantations de rémanence.

IV.7.1. Etude de l'aimantation, la susceptibilité, la chaleur spécifique et l'énergie

Afin d'étudier l'effet de la température sur le comportement des aimantations totales et partielles, nous présentons sur la figure IV.7 les résultats obtenus. En effet, cette figure est divisée en deux parties : figure IV.7 (a) et figure IV.7 (b). La Figure IV.7 (a) illustre le comportement des aimantations totale et partielles en absence des champs externe et cristallin ($H = 0, D = 0$) et des valeurs sélectionnées des interactions de couplage d'échange : $J_{11} = J_{12} = J_{22} = 1$. A partir de cette figure, les aimantations partielles confirment les valeurs des diagrammes de phase de l'état fondamental, à savoir $S = 5/2$ pour les atomes de Co et $\sigma = 1$ pour les atomes de V. La saturation des aimantations est ralentie du fait des conditions aux limites libres imposées au système étudié. L'aimantation totale du composé Heusler LuCoVGe atteint sa valeur maximale $(5/2 + 1) / 2 = 1.75$ pour une très basse température. Cette valeur est en bon accord avec les résultats publiés par Xiaotian Wang et al. [163]. En relation avec la figure IV.7 (a) nous reportons sur la figure IV.7 (b) les susceptibilités totale et partielles correspondantes du système étudié pour $H = 0, D = 0$ et $J_{11} = J_{12} = J_{22} = 1$. Le pic de chaque courbe correspond à la température de transition de composé LuCoVGe. De plus, on constate que cette température de transition augmente avec le moment croissant de chaque atome : $\sigma = 1$ pour les atomes de V et $S = 5/2$ pour les atomes de Co.

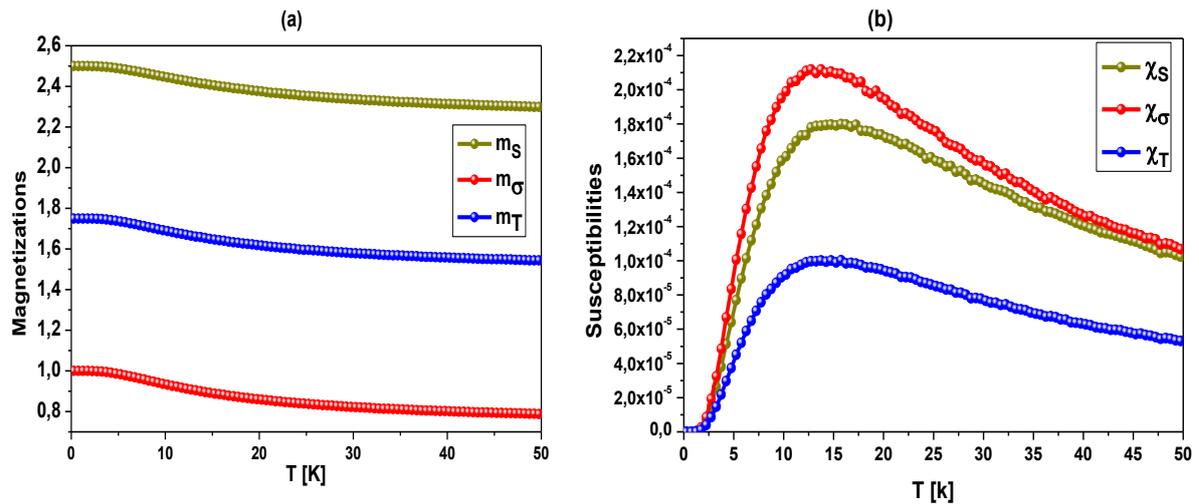


Figure IV.7 : Comportement thermique du matériau Heusler quaternaire LuCoVGe, (a) aimantation totale et partielles pour $H = 0$; (b) susceptibilités totale et partielles pour $H = 0$, $D = 0$ et $J_{11} = J_{12} = J_{13} = 1$.

L'effet de l'augmentation du champ cristallin sur les aimantations totales est illustré sur la figure IV.8 (a) pour $H = 1$, $J_{11} = J_{12} = J_{22} = 1$ et des valeurs sélectionnées du champ cristallin $D = -1, 0, 1, 5$ et 10 . Il ressort de cette figure que, pour des valeurs de température très basses, les aimantations totales ne sont pas affectées par la variation du champ cristallin. D'autre part, l'augmentation de ce paramètre a pour effet de retarder la valeur de saturation des aimantations totales.

Les résultats de la figure IV.8 (a) reflètent ceux obtenus dans la figure IV.8 (b) pour les susceptibilités totales en fixant les mêmes valeurs $H = 1$, $J_{11} = J_{12} = J_{22} = 1$ et des valeurs sélectionnées du champ cristallin $D = -1, 0, 1, 5$ et 10 . L'effet croissant du champ cristallin consiste à déplacer la température de transition vers leurs valeurs les plus élevées.

Afin de montrer l'effet du champ cristallin sur la chaleur spécifique du système étudié, nous reportons dans la figure IV.8 (c) les résultats obtenus pour $H = 1$, $J_{11} = J_{12} = J_{22} = 1$ et les valeurs sélectionnées du champ cristallin $D = -1, 0$ et 1 . Il ressort de cette figure que le pic de la chaleur spécifique est déplacé vers des températures plus élevées lors de l'augmentation du champ cristallin, voir figure IV.8 (c). Pour compléter cette étude, nous présentons sur la figure IV.8 (d) l'énergie totale en fonction de la température en absence des champs externe et cristallin ($H = 0, D = 0$) et des valeurs sélectionnées des interactions de couplage d'échange (α_1

= $J_{11} = J_{12} = J_{22} = -1$), ($\alpha_2 = J_{11} = J_{22} = -J_{12} = 1$), ($\alpha_3 = J_{11} = J_{12} = J_{22} = 1$) et ($\alpha_4 = J_{11} = J_{12} = J_{22} = 2$). Il ressort de cette figure que la configuration la plus stable du système correspond à celle de α_4 , tandis que la configuration la moins stable correspond à celle de α_1 . Ceci est dû au comportement antiferromagnétique de cette dernière configuration.

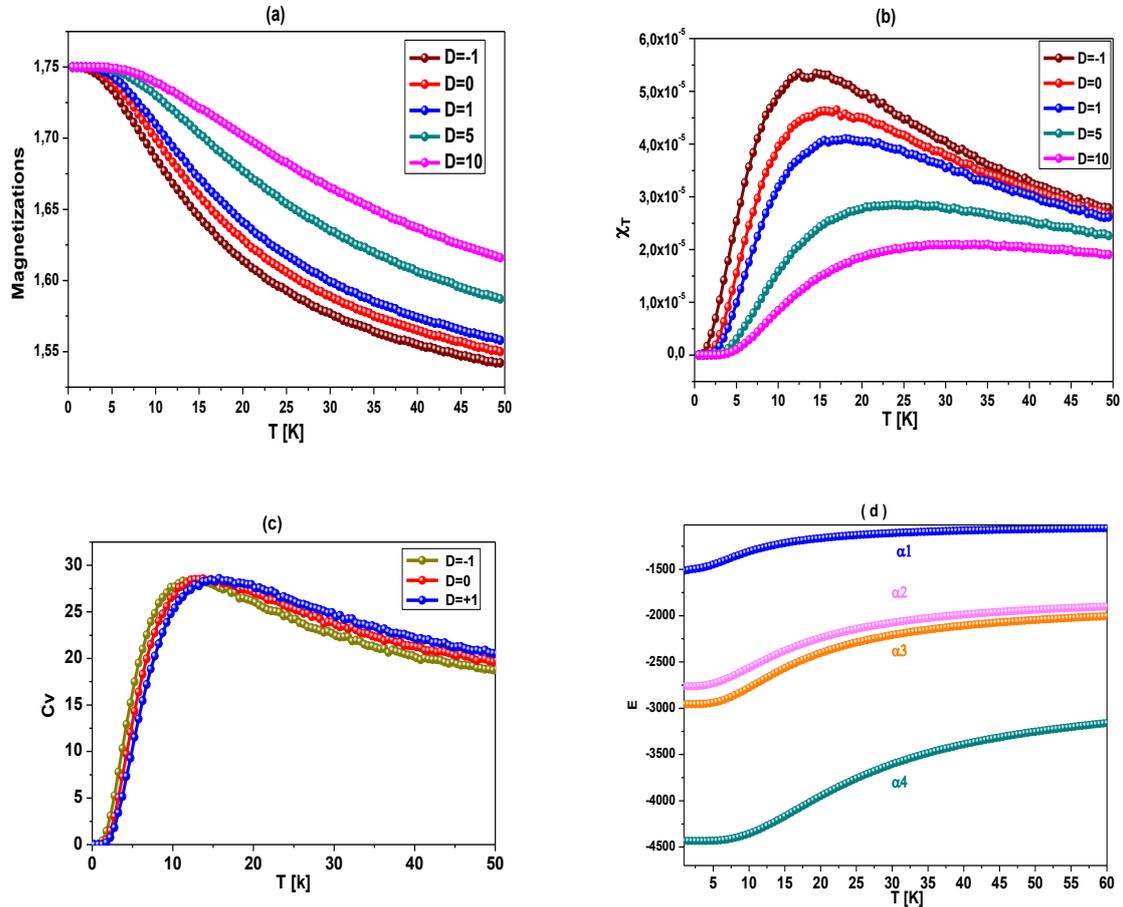


Figure IV.8 : Comportement thermique ; (a) dans l'aimantation totale pour $H = 1$, $J_{11} = J_{12} = J_{22} = 1$ et valeurs sélectionnées du champ cristallin $D = -1, D = 0, D = 1, D = 5$ et $D = 10$; en (b) les susceptibilités totales pour $H = 1$, $J_{11} = J_{12} = J_{22} = 1$ et des valeurs sélectionnées de cristal champ $D = -1, D = 0, D = 1, D = 5$ et $D = 10$; dans (c) la chaleur spécifique pour $H = 1$, $J_{11} = J_{12} = J_{22} = 1$ et des valeurs sélectionnées du champ cristallin $D = -1, D = 0$ et $D = 1$; en (d) l'énergie totale pour $H = 0, D = 0$ et des valeurs sélectionnées d'interactions de couplage d'échange ($\alpha_1 = J_{11} = J_{12} = J_{13} = -1$), ($\alpha_2 = J_{11} = J_{22} = -J_{12} = 1$), ($\alpha_3 = J_{11} = J_{12} = J_{13} = 1$) et ($\alpha_4 = J_{11} = J_{12} = J_{13} = 2$).

IV.7.2. Effet du champ cristallin sur l'aimantation totale

Pour étudier l'effet de la variation du champ cristallin sur le comportement des aimantations totales, nous présentons sur les figures IV.9 (a et b) les résultats obtenus pour une valeur fixée des constants de couplage $J_{11} = J_{12} = J_{22} = 1$. En effet, la figure IV.9 (a) illustre un tel comportement pour une valeur fixée du champ externe $H = 1$ et des valeurs sélectionnées de la température $T = 3$ K, $T = 10$ K et $T = 45$ K. A partir de cette figure, il est clair que l'effet de l'augmentation de la température est d'accélérer les valeurs de saturations totales des aimantations. De plus, une transition de premier ordre apparaît dans cette figure concernant le comportement les aimantations totales. Cette figure montre aussi que l'effet du champ cristallin croissant consiste à augmenter les valeurs de saturation des aimantations, voir figure IV.9 (a). De plus, l'effet de l'augmentation des valeurs du champ externe est représenté sur la figure IV.9 (b), pour la température $T = 20$ K, et des valeurs sélectionnées du champ externe : $H = -1$, $H = 0$, $H = 2$ et $H = 3$. D'après cette figure, il est clair que pour des valeurs négatives du champ cristallin, l'augmentation du champ magnétique externe est moins ressentie. Tandis que pour des valeurs positives de ce paramètre, les aimantations totales atteignent leur valeur de saturation en respectant le signe du champ magnétique externe choisi, voir figure IV.9 (b).

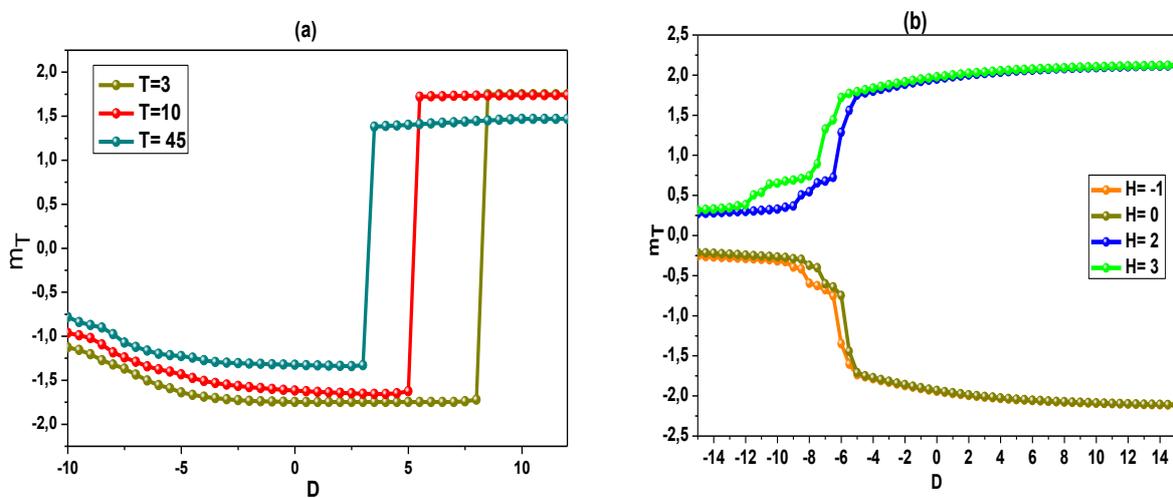


Figure IV.9 : Les aimantations totales en fonction du champ cristallin pour $J_{11} = J_{12} = J_{22} = 1$; (a) pour $H = 1$ et des valeurs sélectionnées de la température $T = 3$ K, $T = 10$ K et $T = 45$ K; (b) pour $T = 20$ K et des valeurs sélectionnées du champ magnétique externe $H = -1$, $H = 0$, $H = 2$ et $H = 3$.

IV.7.3. Effet de la variation des interactions de couplage

Afin d'étudier l'effet de la variation des interactions de couplage et d'échange sur le comportement des aimantations totales, nous présentons sur les figures IV.10 (a, b et c) les résultats obtenus pour une température $T = 14$ K, un champ externe $H = 1$ et des valeurs sélectionnées du champ cristallin $D = -3$, $D = 0$ et $D = +5$. Dans la figure IV.10 (a) nous faisons varier l'interaction de couplage d'échange J_{11} et nous fixons la valeur des autres couplages $J_{12} = J_{22} = 1$. Par contre sur la figure IV.10 (b) nous faisons varier l'interaction de couplage d'échange J_{12} tout en fixant les valeurs des couplages $J_{11} = J_{22} = 1$. Finalement sur la figure IV.10 (c), nous faisons varier l'interaction des couplages d'échange J_{22} tout en fixant les valeurs des paramètres $J_{11} = J_{12} = 1$.

En effet, la figure IV.10 (a) montre que, pour un couplage négatif $J_{11} < 0$, la modification des valeurs du champ cristallin n'a pas d'effet sur les aimantations totales. En revanche, pour un couplage positif $J_{11} > 0$, la saturation des aimantations totales suit le signe de celui du champ cristallin choisi. Si nous modifions l'interaction de couplage d'échange J_{12} , voir la figure IV.10 (b), l'aimantation totale subit une transition du premier ordre pour la valeur positive du champ cristallin ($D = +5$). Sur la figure IV.10 (c), le fait d'augmenter l'interaction de couplage d'échange J_{22} n'affecte pas vraiment la variation des aimantations totales quand on fait varier le champ cristallin. Une fois de plus le signe de la saturation des aimantations totales suit celui du champ cristallin, voir la figure IV.10 (c).

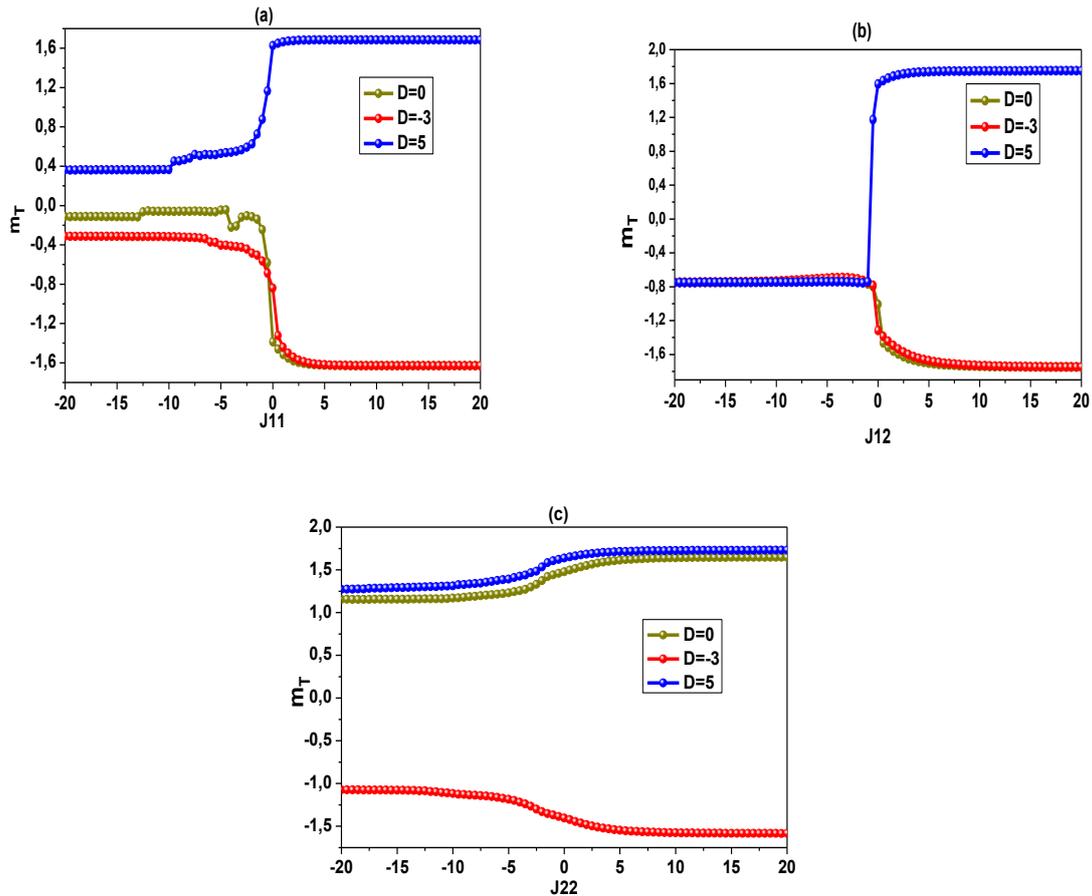


Figure IV.10 : Les aimantations totales en fonction des couplages d'échanges pour une température $T = 14$ K, un champ $H = 1$ et des valeurs sélectionnées du champ cristallin $D = -3$, $D = 0$ et $D = +5$; en (a) l'interaction de couplage d'échange J_{11} en fixant $J_{12} = J_{22} = 1$; en (b) l'interaction de couplage d'échange J_{12} pour $J_{11} = J_{22} = 1$; en (c) l'interaction de couplage d'échange J_{22} pour $J_{11} = J_{12} = 1$.

IV.7.4. Détermination des cycles d'hystérésis

Afin d'explorer l'effet des différents paramètres physiques sur les cycles d'hystérésis du composé étudié LuCoVGe, nous présentons sur les figures IV.11 (a), IV.11 (b) et IV.11 (c) les résultats obtenus pour de tels cycles d'hystérésis du composé Heusler LuCoVGe en l'absence du champ cristallin ($D = 0$). En effet, nous avons présenté sur la figure IV.11 (a) nos résultats pour les aimantations totales et partielles, ceci pour une température fixe $T = 15$ K et pour des interactions de couplage d'échange également fixées $J_{11} = J_{12} = J_{22} = 1$. A partir de cette figure, l'aimantation totale atteint sa valeur de saturation : $(5/2 + 1) / 2 = 1.75$ pour les valeurs

grandes et positives du champ magnétique externe; tandis que les aimantations partielles atteignent leurs valeurs de saturation: $S = 5/2$ et $\sigma = 1$ lorsque le champ magnétique externe H augmente. Une symétrie parfaite est trouvée dans cette figure par rapport au point ($H = 0, m_T = 0$).

L'effet d'augmenter les valeurs de la température est tracé sur la figure IV.11 (b), pour $J_{11} = J_{12} = J_{22} = 1$ et des valeurs sélectionnées de la température $T = 5$ K, $T = 15$ K et $T = 100$ K. Il est constaté que lorsque la température augmente, non seulement la surface des cycles d'hystérésis diminue, mais aussi les valeurs de la saturation de l'aimantation ainsi que la valeur correspondante du champ coercitif.

L'effet de la variation des interactions de couplage d'échange sur le comportement des cycles d'hystérésis est illustré sur la figure IV.11 (c) pour une valeur fixe de la température $T = 15$ K et des valeurs sélectionnées des interactions de couplage d'échange J_{11}, J_{12} et J_{22} . Dans toute la suite et pour plus de simplicité, nous allons utiliser les notations condensées ($\beta_1 : J_{11} = J_{12} = J_{22} = 2$), ($\beta_2 : J_{11} = J_{12} = J_{22} = 1$), ($\beta_3 : J_{11} = -J_{22} = J_{12} = 1$) et ($\beta_4 : -J_{11} = J_{12} = -J_{22} = 1$), pour désigner les valeurs sélectionnées de ces paramètres.

D'après la figure IV.11 (c), on constate que lorsque les valeurs des interactions de couplage d'échange prennent les valeurs $\beta_1 : J_{11} = J_{12} = J_{22} = 2$, la surface de la boucle est très importante. Alors que si on diminue cette valeur, ce paramètre prennent les valeurs $\beta_2 : J_{11} = J_{12} = J_{22} = 1$, la surface du cycle diminue de façon notable, voir figure IV.11 (c). En imposant une valeur négative du paramètre $J_{22} = -1$ et en maintenant les autres paramètres à leur valeur unitaire $J_{11} = J_{12} = 1$, la surface du cycle diminue et une marche apparaît dans ce cycle d'hystérésis. Finalement, la surface des cycles disparaît pour des valeurs de couplage d'échange $J_{11} = J_{22} = -1$ et $J_{12} = +1$, conduisant à une valeur nulle du champ coercitif, voir figure IV.11 (c).

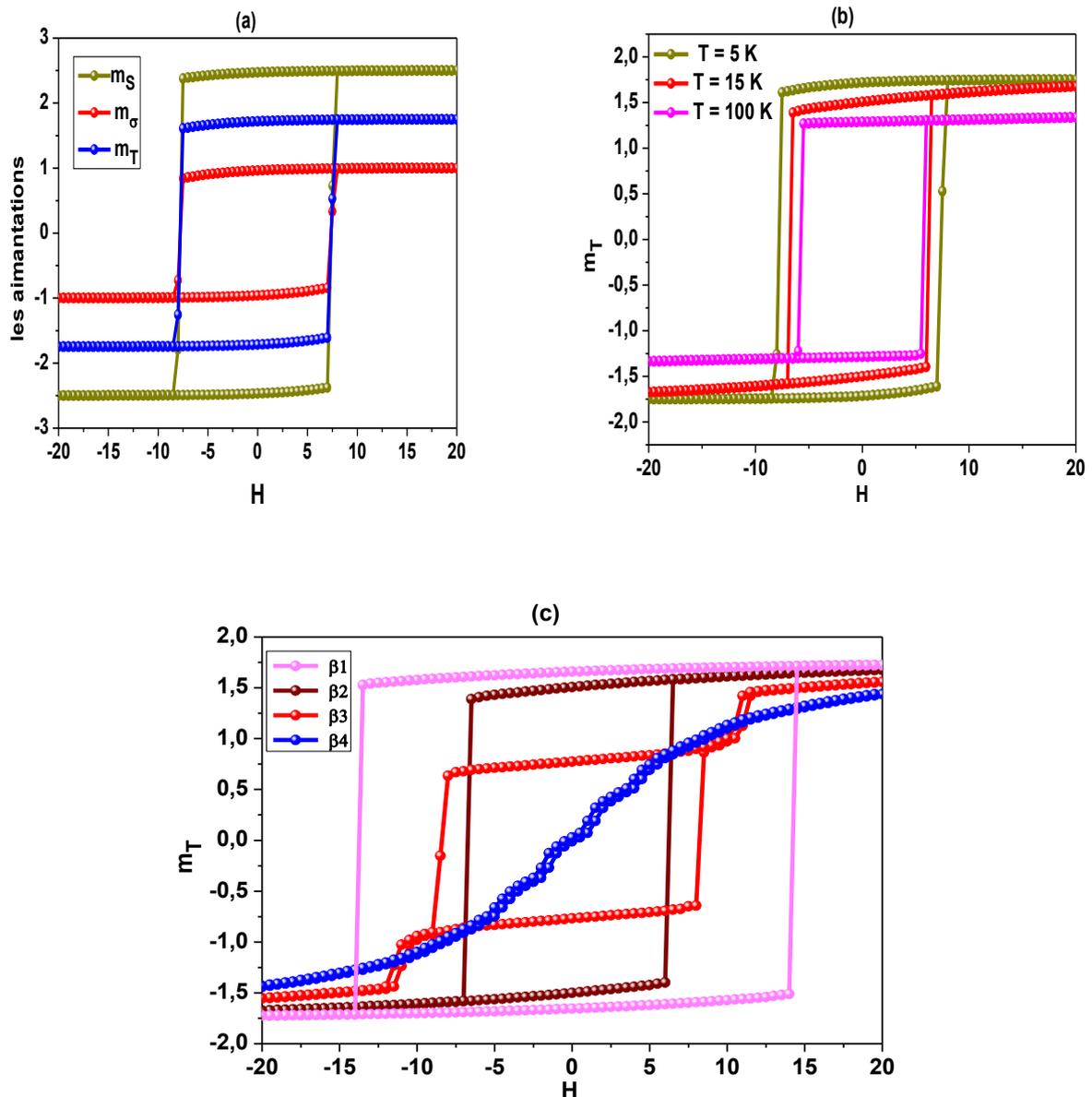


Figure IV.11 : Cycles d'hystérésis de l'alliage Heusler quaternaire LuCoVGe pour $D = 0$; en (a) cycles d'hystérésis totale et partielles pour $T = 15 \text{ K}$ et $J_{11} = J_{12} = J_{22} = 1$; en (b) cycles d'hystérésis pour $J_{11} = J_{12} = J_{22} = 1$ et des valeurs sélectionnées de la température $T = 5 \text{ K}$, $T = 15 \text{ K}$ et $T = 100 \text{ K}$; en (c) cycles d'hystérésis pour $T = 15 \text{ K}$ et différentes valeurs du couplage d'échange J_{11} , J_{12} et J_{22} , ($\beta_1 : J_{11} = J_{12} = J_{22} = 2$), ($\beta_2 : J_{11} = J_{12} = J_{22} = 1$), ($\beta_3 : J_{11} = -J_{22} = J_{12} = 1$) et ($\beta_4 : -J_{11} = J_{12} = -J_{22} = 1$).

En conclusion, nous avons illustré et discuté les cycles d'hystérésis du matériau LuCoVGe en fonction du champ magnétique externe, tout en fixant les valeurs des paramètres physiques étudiés.

IV.8. Résultats de la méthode Monte Carlo pour le composé NbRhCrAl

Le matériau NbRhCrAl contient trois atomes magnétiques : Nb, Rh et Cr modélisés par les moments de spin $S = 1$, $P = 5/2$ et $Q = 3/2$, respectivement. Nous allons utiliser les simulations Monte Carlo (MCS) pour étudier le comportement thermique des aimantations de ce système. Nous allons également étudier l'effet de la variation du champ cristallin et du champ magnétique externe sur les aimantations totales de ce matériau. Pour compléter cette étude, nous allons illustrer et discuter les cycles d'hystérésis en fonction du champ magnétique externe, pour des valeurs fixées des paramètres physiques étudiés.

IV.8.1. Etude de l'aimantation et de la susceptibilité de l'alliage Heusler quaternaire NbRhCrAl

Afin de montrer le comportement des aimantations totales et partielles en fonction de la température, nous illustrons sur la figure IV.12 (a) les résultats obtenus. D'après cette figure, il est clair que pour les très basses températures, il ressort que les aimantations partielles m_s , m_p et m_q atteignent les valeurs limites : 1, 3/2 et 5/2. Ceci est en bon accord avec les diagrammes de phase d'état fondamental. Cette figure correspond à une aimantation totale donnée dans le tableau IV.3 pour une taille de la super cellule égale à $4 \times 4 \times 4$. En relation avec la figure IV.12 (a), nous avons tracé sur la figure IV.12 (b) les susceptibilités partielles et totale correspondantes. A partir de cette dernière figure, le pic de la courbe de chaque élément magnétique du composé étudié, correspondant aux atomes magnétiques Nb, Rh et Cr, est présent sur cette figure. En particulier, la susceptibilité totale présente un pic prononcé correspondant à la valeur de la température de transition $T_{tr} \sim 13$ K. Les autres susceptibilités partielles présentent également un pic déplacé vers des valeurs de température plus élevées.

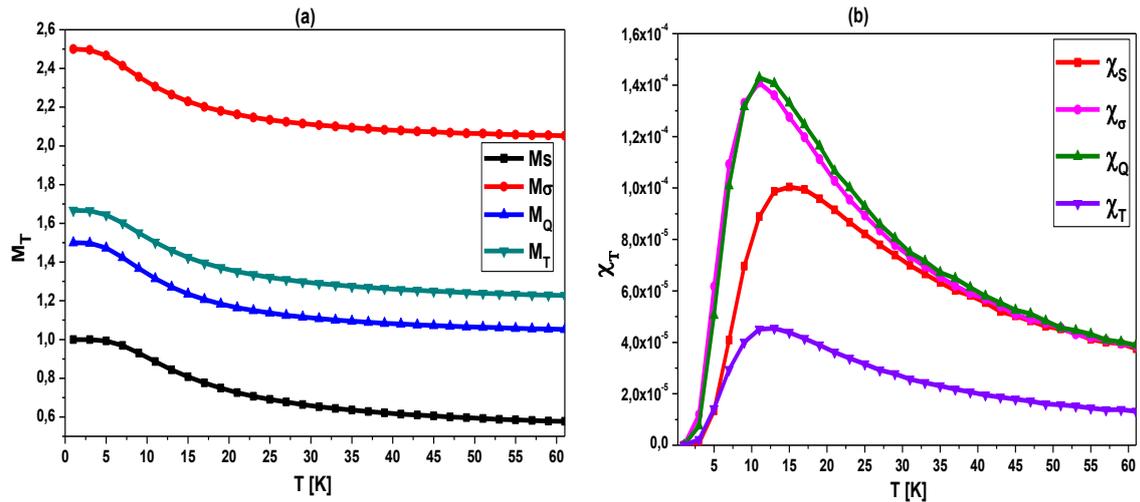


Figure IV.12 : *Etude de l'alliage Heusler quaternaire NbRhCrAl pour $H=0$, $D=0$ et $J_{Nb-Nb} = J_{Nb-Rh} = J_{Nb-Cr} = J_{Rh-Cr} = J_{Rh-Rh} = J_{Cr-Cr} = 1$; En (a) les aimantations totale et partielles ; en (b) les susceptibilités totale et partielles.*

Afin de montrer l'effet de la variation du champ cristallin sur le comportement des aimantations totales, nous illustrons sur la figure IV.13 (a) ce comportement pour des valeurs fixes du champ cristallin : $D = -1, 0, 1$ et 5 . A partir de cette figure, il est clair que les aimantations totales ne sont pas affectées par la variation du champ cristallin pour des valeurs de basse température. D'autre part, la température de transition correspondante est décalée vers des valeurs de température plus élevées.

Le comportement de l'énergie totale est illustré sur la figure IV.13 (b) pour différentes valeurs des interactions de couplage d'échange. En effet, l'accroissement des valeurs d'interaction de couplage d'échange conduit à des énergies des saturations décalées vers leurs plus grandes valeurs absolues.

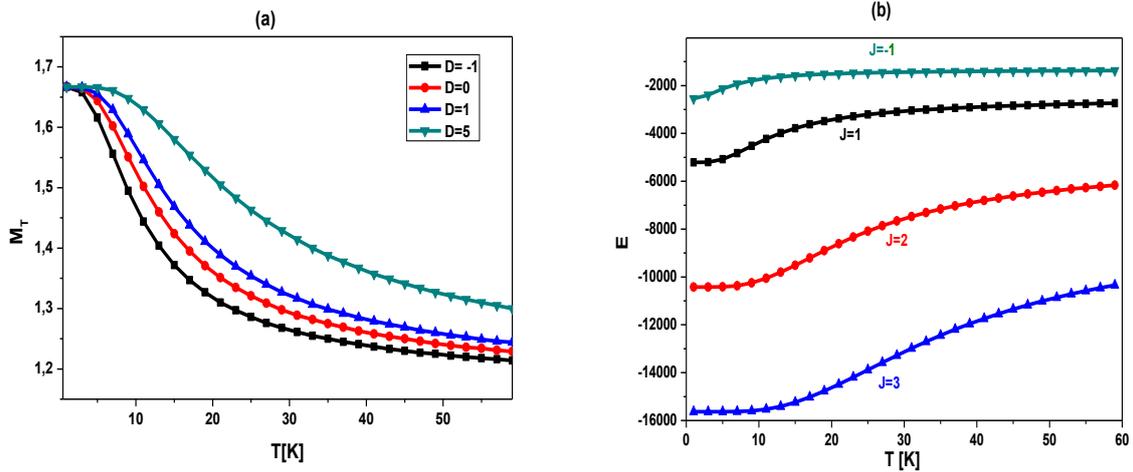


Figure IV.13 : Le comportement thermique pour $H=0$; en (a) des aimantations totales pour $J_{Nb-Nb} = J_{Nb-Rh} = J_{Nb-Cr} = J_{Rh-Cr} = J_{Rh-Rh} = J_{Cr-Cr} = 1$ et $D = -1, 0, +1$ and 5 ; en (b) énergie totale pour $D=0$ et des valeurs fixées des interactions d'échanges $J = J_{Nb-Nb} = J_{Nb-Rh} = J_{Nb-Cr} = J_{Rh-Cr} = J_{Rh-Rh} = J_{Cr-Cr}$.

IV.8.2. Effet du champ cristallin sur l'aimantation totale

Le comportement des aimantations totales en fonction du champ cristallin D est présenté sur la figure IV.14 (a) pour différentes valeurs de température $T = 1, 12, 50$ et 100 K. On constate à partir de cette figure, que pour $D < -5$, les aimantations totales ne sont pas affectées par la variation de la température. Alors que dans la région $-5 < D < 5$, les aimantations diminuent brusquement pour augmenter de façon brutale pour des valeurs du champ cristallin tels que : $D > 5$ pour $T > 50$ K. Pour une température $T < 12$ K, l'effet croissant du champ cristallin consiste à atteindre la valeur de saturation de l'aimantation totale ($M_T = -1.66$). Lors de la variation de l'interaction de couplage d'échange, la figure IV.14 (b) montre le comportement de l'aimantation totale en fonction du champ cristallin, on faisant varier différentes valeurs des couplages d'interaction. Pour des valeurs de champ cristallin telles que : $D < -5$, l'aimantation totale n'est pas affectée par la variation des interactions de couplage d'échange, voir la figure IV.14 (b). Pour $J_{Nb-Nb} = J_{Nb-Rh} = -J_{Nb-Cr} = -J_{Rh-Cr} = -J_{Rh-Rh} = J_{Cr-Cr} = 1$, les aimantations totales subissent une saturation avec une valeur positive. Par contre pour des valeurs d'interaction de couplage d'échange: $J_{Nb-Nb} = J_{Nb-Rh} = J_{Nb-Cr} = J_{Rh-Cr} = J_{Rh-Rh} = J_{Cr-Cr} = -1$, l'aimantation totale ne dépend pas de la variation du champ cristallin, voir figure IV.14 (b). Lorsque la valeur des couplages d'interaction est fixée à : $J_{Nb-Nb} = J_{Nb-Rh} = J_{Nb-Cr} = J_{Rh-Cr} = J_{Rh-Rh} = J_{Cr-Cr} = 1$, l'aimantation totale

atteint sa saturation avec des valeurs négatives lorsque le champ cristallin augmente de plus en plus.

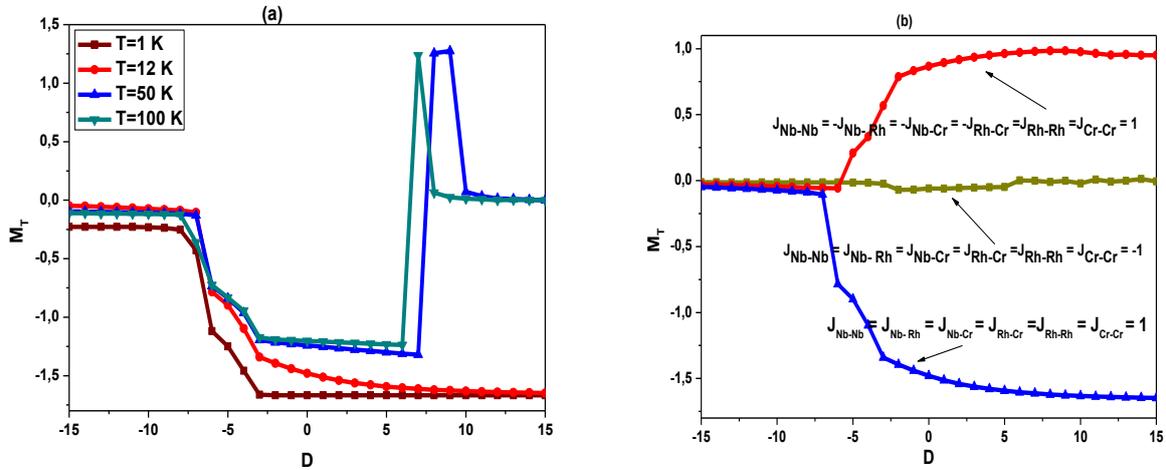


Figure IV.14 : Les aimantations totales en fonction du champ cristallin ; en (a) pour $H = 0$ et $J_{Nb-Nb} = J_{Nb-Rh} = J_{Nb-Cr} = J_{Rh-Cr} = J_{Rh-Rh} = J_{Cr-Cr} = 1$ et des valeurs de la température $T = 1 K, T = 12 K, T = 50 K$ et $T = 100 K$; en (b) pour une température $T = 12 K, H = 0$ et des valeurs sélectionnées de l'interaction de couplage d'échange.

L'effet du champ magnétique externe sur la variation des aimantations totales est présenté sur la figure IV.15 (a) pour une température $T = 25 K, J_{Nb-Nb} = J_{Nb-Rh} = J_{Nb-Cr} = J_{Rh-Cr} = J_{Rh-Rh} = J_{Cr-Cr} = 1$ et des valeurs sélectionnées du champ magnétique externe $H = -5, H = 0$ et $H = 5$. En effet, à partir de cette figure, les valeurs négatives ou nulle ($H = -5$ ou $H = 0$) du champ magnétique externe conduisent à une aimantation de saturation négative. Par contre, pour des valeurs positives du champ externe, l'aimantation totale de saturation devient positive, voir figure IV.15 (a) pour $H = + 5$.

Afin de montrer l'effet du champ cristallin sur les aimantations totales du système étudié, nous donnons sur la figure IV.15 (b) les résultats obtenus pour $T = 0.1 K, H = 1$ et des valeurs sélectionnées des interactions de couplage d'échange : Pour $J_{Nb-Nb} = J_{Nb-Rh} = J_{Nb-Cr} = J_{Rh-Cr} = J_{Rh-Rh} = J_{Cr-Cr} = 0.5$ pour la courbe (i); pour $J_{Nb-Nb} = -J_{Nb-Rh} = -J_{Nb-Cr} = -J_{Rh-Cr} = J_{Rh-Rh} = J_{Cr-Cr} = 1$ pour la courbe (ii) et pour $J_{Nb-Rh} = J_{Nb-Cr} = J_{Rh-Cr} = -J_{Nb-Nb} = -J_{Rh-Rh} = -J_{Cr-Cr} = 1$ pour la courbe (iii). A partir de cette figure, il ressort que pour $D < - 4$, le champ cristallin n'a aucun effet sur les aimantations totales. Par contre pour des valeurs du champ cristallin appartenant à

l'intervalle $[-4, 0]$, les aimantations totales sont faiblement affectées avant d'atteindre la saturation. Sauf dans le cas de la courbe (iii), la saturation atteinte par les aimantations totales est positive.

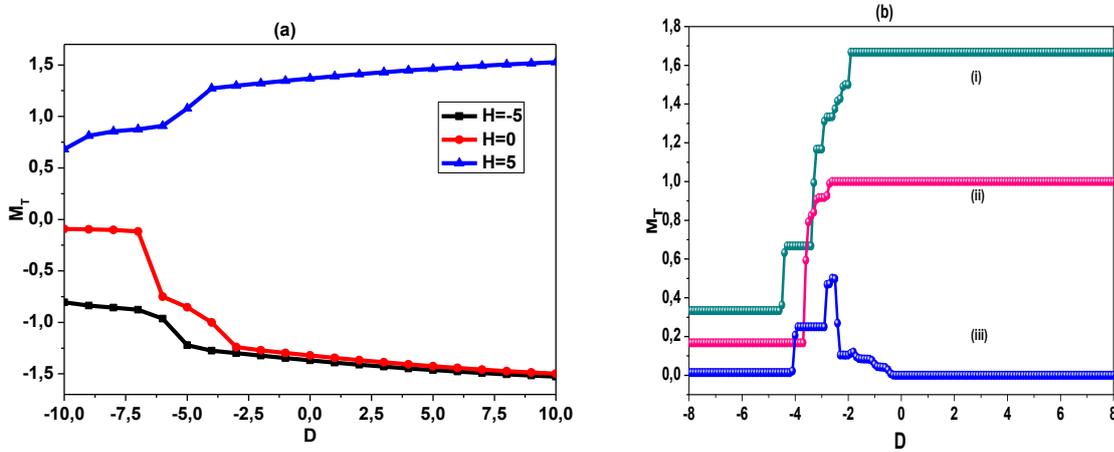


Figure IV.15 : Les aimantations totales en fonction du champ cristallin ; en (a) pour une température $T = 25$ K, $J_{Nb-Rh} = J_{Nb-Cr} = J_{Rh-Cr} = J_{Nb-Nb} = J_{Rh-Rh} = J_{Cr-Cr} = 1$ et des valeurs sélectionnées du champ magnétique externe $H = -5$, $H = 0$ et $H = 5$; en (b) pour $T = 0.1$ K, $H = 1$ et valeurs vérifiées des interactions de couplage d'échange en (i) pour $J_{Nb-Nb} = J_{Nb-Rh} = J_{Nb-Cr} = J_{Rh-Cr} = J_{Rh-Rh} = J_{Cr-Cr} = 0.5$, en (ii) pour $J_{Nb-Nb} = -J_{Nb-Rh} = -J_{Nb-Cr} = -J_{Rh-Cr} = J_{Rh-Rh} = J_{Cr-Cr} = 1$, en (iii) pour $J_{Nb-Rh} = J_{Nb-Cr} = J_{Rh-Cr} = -J_{Nb-Nb} = -J_{Rh-Rh} = -J_{Cr-Cr} = 1$.

IV.8.3. Effet de la variation des interactions de couplage

Le comportement des aimantations totales en fonction des interactions d'échange de couplage est représenté sur les figures IV.16 (a), IV.16 (b) et IV.16 (c), pour $T = 0.1$ K, $H = 1$ et des valeurs sélectionnées du champ cristallin $D = -2$, $D = 0$ et $D = +2$. En effet, la figure IV.16 (a) est représentée en fonction de J_{Nb-Nb} pour des valeurs fixées des autres paramètres : $J_{Nb-Rh} = J_{Nb-Cr} = J_{Rh-Rh} = J_{Rh-Cr} = J_{Cr-Cr} = 1$. Le signe du champ cristallin affecte de façon notable la valeur de saturation des aimantations totales. Pour une valeur proche de $J_{Nb-Nb} \approx -6$, l'aimantation de saturation subit un saut pour les valeurs positives du champ cristallin. Dans l'intervalle des valeurs du couplage $J_{Nb-Nb} [-2, 1]$, l'aimantation de saturation subit un double saut avant d'atteindre sa valeur de saturation.

Nous présentons sur la figure IV.16 (b) le comportement des aimantations totales est présent sur en fonction du couplage J_{Rh-Rh} pour des valeurs fixées des autres couplages $J_{Nb-Nb} = J_{Nb-Rh} =$

$J_{\text{Nb-Cr}} = J_{\text{Rh-Cr}} = J_{\text{Cr-Cr}} = 1$. A partir de cette figure, on constate que dans l'intervalle des valeurs du couplage $J_{\text{Rh-Rh}} [-1,5, +0,5]$, l'aimantation de saturation subit des sauts avant d'atteindre sa valeur de saturation. Il ressort clairement de cette figure que le fait d'augmenter le champ cristallin consiste à retarder la saturation des aimantations. Pour compléter cette discussion, nous présentons sur la figure IV.16 (c) le comportement des aimantations totales en fonction du couplage $J_{\text{Cr-Cr}}$ pour des valeurs fixées des autres paramètres $J_{\text{Nb-Nb}} = J_{\text{Nb-Rh}} = J_{\text{Nb-Cr}} = J_{\text{Rh-Rh}} = J_{\text{Rh-Cr}} = 1$. A partir de cette figure on voit que la saturation des aimantations présente un double saut avant d'atteindre sa valeur de saturation.

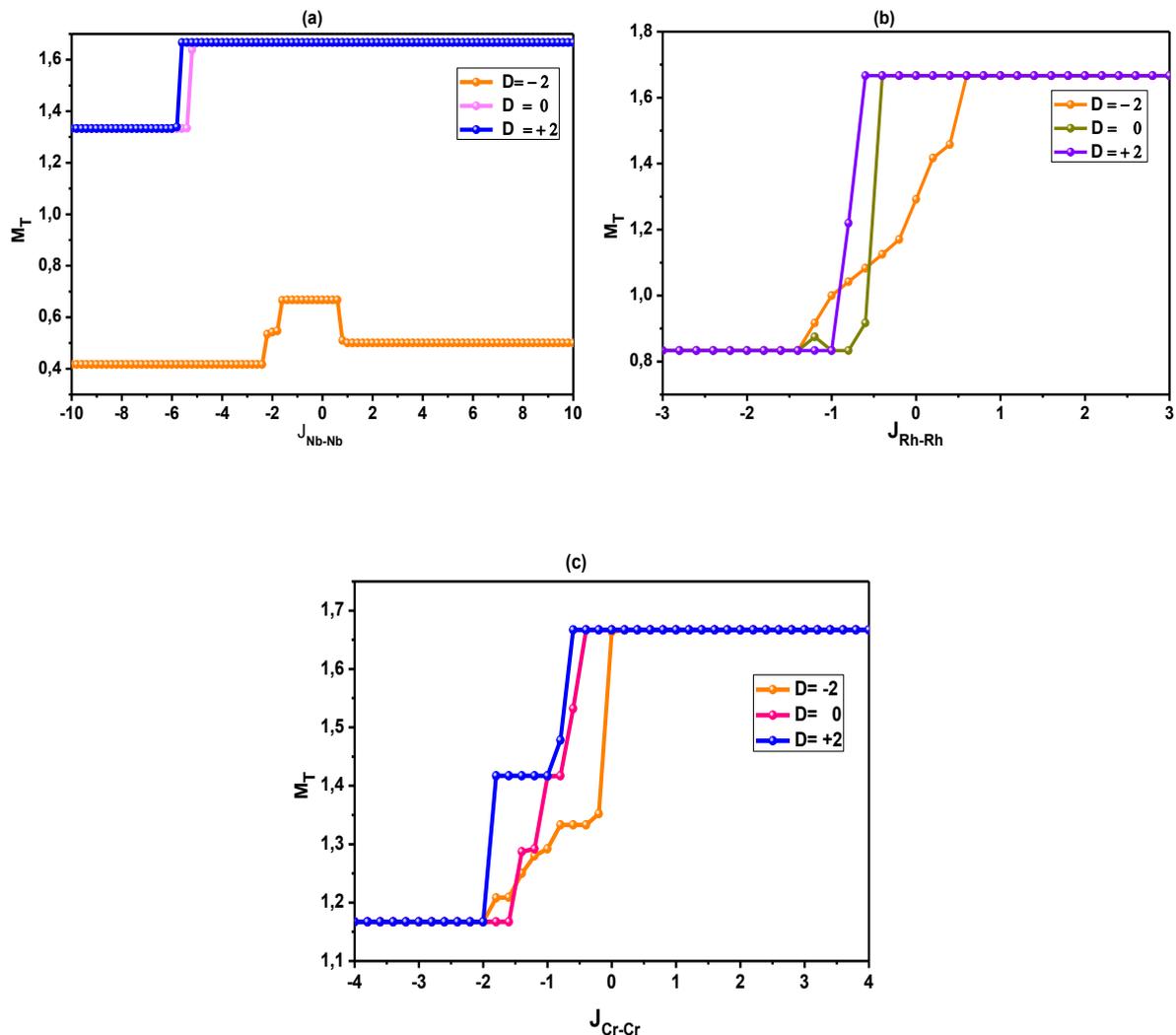


Figure IV.16 : Les aimantations totales en fonction des interactions de couplage d'échange pour $T = 0.1 \text{ K}$, $H = 1$ et valeurs sélectionnées du champ cristallin $D = -2$, $D = 0$ et $D = +2$; en (a) en fonction du couplage $J_{\text{Nb-Nb}}$ pour $J_{\text{Nb-Rh}} = J_{\text{Nb-Cr}} = J_{\text{Rh-Rh}} = J_{\text{Rh-Cr}} = J_{\text{Cr-Cr}} = 1$; en (b) en fonction du couplage $J_{\text{Rh-Rh}}$ pour $J_{\text{Nb-Nb}} = J_{\text{Nb-Rh}} = J_{\text{Nb-Cr}} = J_{\text{Rh-Cr}} = J_{\text{Cr-Cr}} = 1$.

$c_r = 1$; en (c) en fonction du couplage J_{Cr-Cr} pour $J_{Nb-Nb} = J_{Nb-Rh} = J_{Nb-Cr} = J_{Rh-Rh} = J_{Rh-Cr} = 1$.

Pour examiner l'effet de l'augmentation des valeurs de température sur le comportement des aimantations totales, nous illustrons sur les figures IV.17 (a) et IV.17 (b) les résultats obtenus pour $T = 1, 5, 20$ et 100 K.

La figure IV.17 (a) illustre la variation des aimantations en fonction de l'interaction de couplage d'échange J_{Nb-Cr} pour $J_{Nb-Nb} = J_{Nb-Rh} = J_{Rh-Cr} = J_{Rh-Rh} = J_{Cr-Cr} = 1$, par contre la figure IV.17 (b) représente des aimantations totales en fonction de J_{Rh-Cr} pour $J_{Nb-Nb} = J_{Nb-Rh} = J_{Nb-Cr} = J_{Rh-Rh} = J_{Cr-Cr} = 1$.

Pour les valeurs négatives de l'interaction de couplage d'échange J_{Nb-Cr} et J_{Rh-Cr} , l'aimantation totale n'est pas affectée par la variation de la température, voir les figures IV.17 (a) et IV.17 (b). D'autre part, pour les valeurs positives de l'interaction de couplage d'échange J_{Nb-Cr} et J_{Rh-Cr} , la saturation de l'aimantation totale est atteinte après une transition du premier ordre autour des valeurs $J_{Nb-Cr} = 0$ et $J_{Rh-Cr} = 0$.

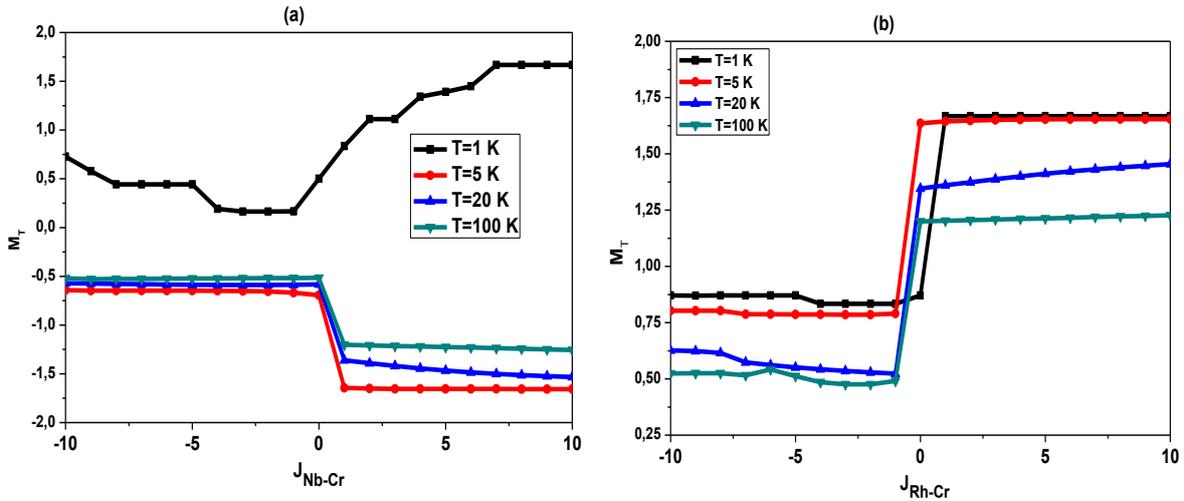


Figure IV.17 : Les aimantations totales en fonction des interactions de couplage d'échange $H=0$, $T = 1$ K, $T = 5$ K, $T = 20$ K et $T = 100$ K ; (a) en fonction de J_{Nb-Cr} pour $J_{Nb-Nb} = J_{Nb-Rh} = J_{Rh-Rh} = J_{Cr-Cr} = J_{Rh-Cr} = 1$; (b) en fonction de J_{Rh-Cr} pour $J_{Nb-Nb} = J_{Nb-Rh} = J_{Nb-Cr} = J_{Rh-Rh} = J_{Cr-Cr} = 1$.

IV.8.4. Détermination des cycles d'hystérésis du composé NbRhCrAl

Dans le but d'étudier les cycles d'hystérésis, nous présentons dans les figures. IV.18 (a), IV.18 (b), IV.19 (a) et IV.19 (b) les résultats obtenus en fonction du champ magnétique externe. En effet, la figure IV.18 (a) représente les cycles d'hystérésis, total et partiel pour une température $T = 13$ K. D'après cette figure, la saturation des aimantations totales est rapidement atteinte avec une transition de premier ordre, de plus, le champ coercitif est le même pour les aimantations partielles et totales. Dans la figure IV.18 (b), nous présentons les cycles d'hystérésis pour $D = 1$ et $J_{Nb-Nb} = J_{Nb-Rh} = J_{Rh-Cr} = J_{Rh-Rh} = J_{Cr-Cr} = 1$ et des valeurs sélectionnées de la température $T = 15$, $T = 60$, $T = 100$ et $T = 500$ K. Il ressort que le champ coercitif n'est pas affecté de manière directe par la température croissante pour des valeurs plus élevées de ce paramètre.

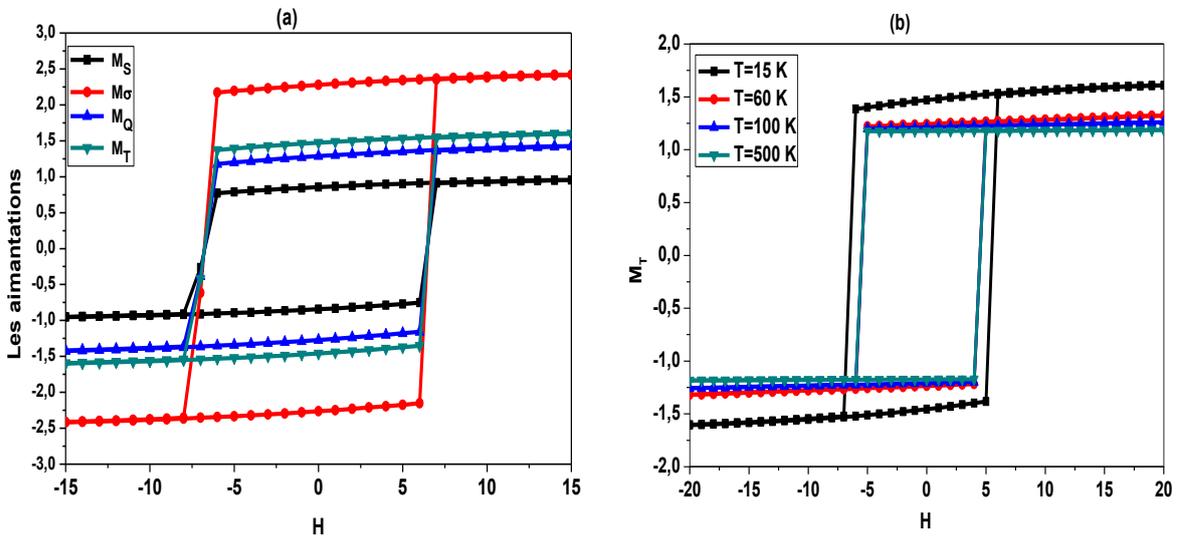


Figure IV.18 : Cycles d'hystérésis du composé de Heusler NbRhCrAl en fonction du champ externe, en (a) cycle Hystérésis total et partiel pour $T = 13$ K; en (b) cycles d'hystérésis total pour $D = 1$, $J_{Nb-Nb} = J_{Rh-Rh} = J_{Cr-Cr} = J_{Nb-Rh} = J_{Nb-Cr} = J_{Rh-Cr} = 1$ et des valeurs sélectionnées de la température $T = 15$ K, $T = 60$ K, $T = 100$ K et $T = 500$ K.

Alors que la figure IV.19 (a) est consacrée aux cycles d'hystérésis pour $T = 0.1$ K, $D = 0$ et différentes valeurs du couplage d'échange :

- i) ($J_{Nb-Nb} = J_{Nb-Rh} = J_{Nb-Cr} = J_{Rh-Rh} = J_{Rh-Cr} = J_{Cr-Cr} = 0.5$) cercles rouges
- ii) ($J_{Nb-Nb} = J_{Rh-Rh} = J_{Cr-Cr} = -1$ et $J_{Nb-Rh} = J_{Nb-Cr} = J_{Rh-Cr} = 1$) cercles bleus
- iii) ($J_{Nb-Nb} = J_{Rh-Rh} = J_{Cr-Cr} = 1$ et $J_{Nb-Rh} = J_{Nb-Cr} = J_{Rh-Cr} = -1$) cercles verts

Dans le cas de la courbe (i), la surface du cycle est importante, ce qui correspond à un important champ coercitif. Dans le cas de la courbe (ii), un double cycle apparaît en raison du comportement antiferromagnétique provoqué par la valeur négative des interactions de couplage d'échange. Une quadruple boucle apparaît dans le cas de la courbe (iii), ceci est dû à la fois à la valeur négative de l'interaction de couplage d'échange et à la valeur plus élevée du moment de spin ($P = 5/2$).

Pour compléter l'étude des cycles d'hystérésis du composé NbRhCrAl, nous présentons sur la figure IV.19 (b) les résultats obtenus pour différentes valeurs du champ cristallin, une température $T = 13$ K et des couplages : $J_{\text{Nb-Nb}} = J_{\text{Rh-Rh}} = J_{\text{Cr-Cr}} = J_{\text{Nb-Rh}} = J_{\text{Rh-Cr}} = J_{\text{Nb-Cr}} = 1$. A partir de cette figure, l'effet croissant du champ cristallin a pour effet d'augmenter la surface des cycles d'hystérésis et les champs coercitifs correspondants.

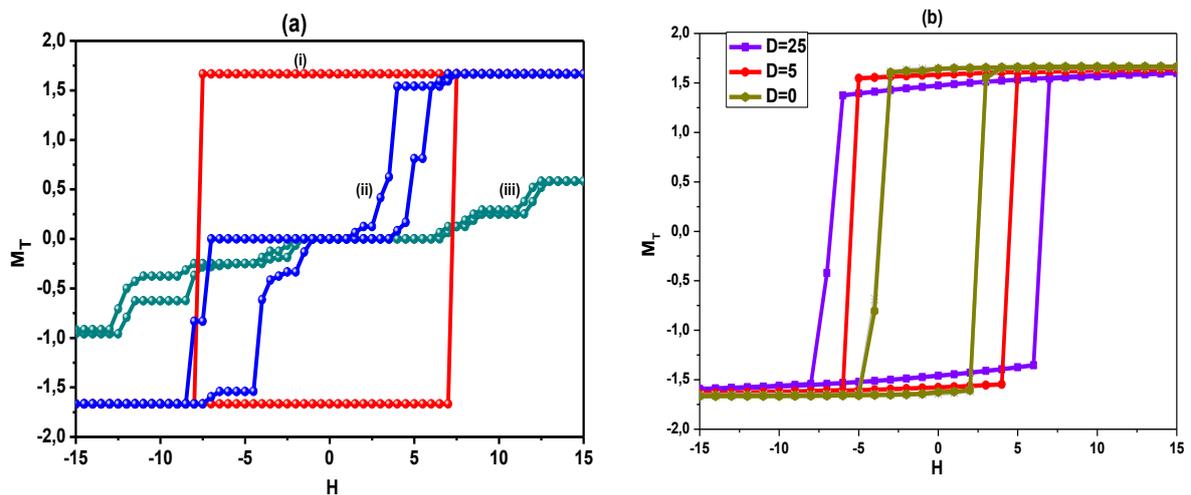


Figure IV.19 : Cycles d'hystérésis du composé de Heusler NbRhCrAl en fonction du champ externe, en (a) Boucles d'hystérésis pour $T = 0.1$ et $D = 0$ pour différentes valeurs du couplage d'échange: ($J_{\text{Nb-Nb}} = J_{\text{Rh-Rh}} = J_{\text{Cr-Cr}} = 1$ et $J_{\text{Nb-Rh}} = J_{\text{Nb-Cr}} = J_{\text{Rh-Cr}} = -1$ cercles verts , ($J_{\text{Nb-Nb}} = J_{\text{Nb-Rh}} = J_{\text{Nb-Cr}} = J_{\text{Rh-Rh}} = J_{\text{Rh-Cr}} = J_{\text{Cr-Cr}} = 0.5$) des cercles rouges et ($J_{\text{Nb-Nb}} = J_{\text{Rh-Rh}} = J_{\text{Cr-Cr}} = -1$ et $J_{\text{Nb-Rh}} = J_{\text{Nb-Cr}} = J_{\text{Rh-Cr}} = 1$) cercles bleus; en (b) cycles d'hystérésis total pour $T = 13$ K, $J_{\text{Nb-Nb}} = J_{\text{Rh-Rh}} = J_{\text{Cr-Cr}} = J_{\text{Nb-Rh}} = J_{\text{Nb-Cr}} = J_{\text{Rh-Cr}} = 1$ et des valeurs de champ cristallin différentes.

IV.9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les alliages Heusler quaternaires LuCoVGe et NbRhCrAl par deux méthodes de calculs : les premiers principes (Ab-initio) basé sur le code (DFT) Quantum Espresso et des simulations de Monte Carlo. Dans un premier temps, nous avons utilisé le code Quantum Espresso pour étudier les propriétés électroniques et magnétiques de ces deux composés. Cette méthode (DFT) nous permet d'examiner les diagrammes de densité des états (DOS) partielle et totale ainsi que le comportement de la structure de bande des deux composés. D'après cette méthode le comportement demi-métallique est bien décrit pour les deux alliages Heusler étudiés.

D'autre part, nous avons appliqué les simulations Monte Carlo (MCS) pour étudier le comportement thermique et les propriétés magnétiques des composés LuCoVGe et NbRhCrAl. Pour des valeurs de température non nulles, le comportement des aimantations totales est examiné en fonction de la température, des interactions de couplage d'échange, du champ cristallin et du champ magnétique externe. Enfin, nous avons illustré et discuté les cycles d'hystérésis en fonction du champ magnétique externe, lors de la fixation des valeurs des paramètres physiques étudiés.

Conclusion Générale et Perspectives

Conclusion générale et perspectives

De nos jours, les matériaux magnétiques sont devenus omniprésents et indispensables dans notre vie quotidienne en raison de leur capacité à guider le flux magnétique et à mémoriser l'information. Pour les optimiser et les fabriquer, il est nécessaire de comprendre leur structure et leur comportement. Intéressés par ce domaine de recherche pertinent, nous avons consacré ce mémoire de thèse à l'étude des propriétés structurales, électronique et magnétiques des nouveaux alliages quaternaires Heusler.

Dans ce mémoire nous avons montré le contexte dans lequel cette thèse est inscrite, notamment, nous avons défini les alliages Heusler avec l'ensemble d'études de leurs différentes propriétés, où ils présentent un domaine très étendu et qui reste toujours en évolution grâce à leurs nombreux avantages et à leurs contributions qui peuvent être utilisés dans des technologies nouvelles et leurs applications dans plusieurs secteurs: comme le secteur médical, militaire, spatial, industriel, ... etc.

L'étude des alliages Heusler est une idée très récente par rapport au nombre des prédictions aussi bien théoriques qu'expérimentales qui existent dans la littérature. De ce fait, nous nous sommes intéressés à étudier théoriquement les alliages Heusler quaternaires. Ces derniers ont un caractère très intéressant comme les demi-métaux ferromagnétiques. De plus ils ont la particularité d'obéir à la règle de Slater et Pauling où ils peuvent avoir une polarisation en spin maximale (de 100 %). Ces intéressantes propriétés montrent l'intérêt des alliages Heusler quaternaires dans les domaines de la spintronique (l'électronique de spin) et de l'optoélectronique qui est toujours un sujet d'actualité et d'innovation.

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages Heusler quaternaires : NbRhCrAl, LuCoVGe, NiMnCuSb et CoFeCrP. Ces derniers alliages ont un intérêt technologique bien particulier dans les applications « Spintronique ». Cette étude est réalisée par méthode dite Pseudo-Potential Plane Wave (PP-PW). Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT implémentée dans le code Quantum Espresso [93]. Pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation on a utilisé l'approximation du gradient généralisée (GGA).

Conclusion générale et perspectives

Nous avons commencé par étudier les propriétés structurales qui montrent que nos matériaux sont stables dans la phase ferromagnétique de Type I, un calcul systématique est ainsi réalisé, pour déterminer les paramètres du réseau. Ensuite, nous avons étudié les propriétés électroniques des composés en question, où les densités partielles et totales, structure de bande sont calculées tout en vérifiant les critères de stabilité pour nos composés.

Ce manuscrit comporte quatre chapitres en plus d'une introduction générale. En effet, nous avons consacré deux chapitres à nos récents résultats obtenus dans ce domaine. Plus précisément, ce volet présente notre étude par la méthode Monte Carlo et la méthode DFT implémentée sous le code Quantum Espresso [93]. Les différentes propriétés électroniques, magnétiques ainsi que les cycles d'hystérésis des nouveaux matériaux étudiés ont été élaborées, vu leur intérêt et leur importance dans le domaine de la matière condensée et de la nano technologie. Cette conclusion générale présente un bilan condensé des idées clés développées dans ce manuscrit.

Ce travail a été consacré aux propriétés électroniques et magnétiques, ainsi le bilan des résultats nous a permis de faire les conclusions suivantes :

- L'étude des propriétés électroniques montrent que les alliages Heusler quaternaires : NbRhCrAl, LuCoVGe, NiMnCuSb et CoFeCrP ont un caractère demi-métallique complet (HFM).
- La densité d'états donne une explication détaillée sur la contribution des atomes pour les différentes orbitales dans la structure électronique. On a fait une estimation de la polarisation en spin pour chaque composé; les résultats donnent une polarisation complète (de 100%) pour le cas des NbRhCrAl, LuCoVGe, NiMnCuSb et CoFeCrP.
- Les propriétés magnétiques sont estimées en raison de calcul des moments magnétiques locaux de chaque atome ainsi que le moment magnétique total pour quelques composés. Ces derniers composés NbRhCrAl, CoFeCrP obéissent à la règle de Slater et Pauling.
- Le moment magnétique est principalement originaire des atomes : Co, Fe et Cr pour l'alliage CoFeCrP, alors que le moment magnétique total des alliages NbRhCrAl, vient principalement des éléments de transition Nb, Rh et Cr. Pour l'alliage NiMnCuSb le magnétisme vient principalement des éléments de transition Ni, Mn et Cu. Par contre pour l'alliage LuCoVGe le magnétisme provient seulement des éléments Co et V. Cela est confirmé dans les contours des densités de spin.

Conclusion générale et perspectives

- La méthode Monte Carlo nous a permis de déduire les propriétés critiques des alliages Heusler quaternaires étudiés.

À partir de tous ces résultats, il est évident que les alliages Heusler quaternaires étudiés sont des très bons candidats pour les futures applications dans les domaines de la spintronique.

En perspective, nous envisageons dans l'avenir :

- + compléter la présente étude par la détermination d'autres paramètres qui peuvent influencer l'état ferromagnétique et la température critique.
- + étudier d'autres nouveaux alliages Heusler.
- + proposer des nouveaux modèles magnétiques.
- + utiliser d'autres algorithmes et modèles pour déterminer les propriétés magnétiques de nanomatériaux.
- + Réaliser des travaux expérimentaux sur l'élaboration et la caractérisation de ces matériaux.
- + Comparer les résultats obtenus par le code Quantum Espresso avec d'autres codes, par exemple KKR-Akai, Wien2k, et d'autres codes.

Annexes

Quantum Espresso (QE) est une suite de codes de calcul, pour les structures électroniques et la modélisation de matériaux, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, une base d'ondes planes et les pseudo-potentiels [93]. Ce code (QE) est distribué gratuitement sous licence GNU General Public License. Cette suite de codes est construite autour de l'usage des conditions aux limites périodiques qui permet de traiter les systèmes cristallins. Les systèmes finis sont aussi traités en utilisant des super-cellules. Quantum Espresso peut être utilisé, aussi bien pour les métaux que pour les isolants. Les cœurs atomiques peuvent être représentés par des pseudo-potentiels à norme conservés (NCPPs), Ultrasoft (USPPs), ou par des bases de type PAW (Projector-augmented wave). Plusieurs fonctions d'échange-corrélation sont disponibles (LDA, GGA, ou plus avancées Hubbard U corrections, meta-GGA et fonctionnelles hybrides).

Simulations de base [93] :

Parmi les simulations de base pouvant être réalisées avec Quantum Espresso, nous citons:

- Le calcul des orbitales de Kohn-Sham pour des systèmes périodiques ou isolés, et de leurs énergies fondamentales. Les figures A.1 et A.2 expliquent le fonctionnement du code (QE) au cours de manipulations des calculs.
- Optimisation structurale complète des systèmes microscopiques et macroscopiques.
- L'état fondamental des systèmes magnétiques, incluant le magnétisme non colinéaire et le couplage spin-orbite.
- Dynamique moléculaire Ab-initio.
- Théorie de la fonctionnelle de la densité en perturbation (DFPT ; Density functional perturbation théorie), afin de calculer les secondes et troisièmes dérivées de l'énergie pour une longueur d'onde arbitraire, ce qui nous permet d'obtenir les courbes de dispersion de phonons, les interactions électron-phonons et phonons phonons, spectres infrarouge ...etc.
- Calcul de la résonance magnétique nucléaire (RMN).

Les calculs de nature self-consistent sont réalisés grâce à l'algorithme Pwscf (Plane waves self consistent field) ; celui-ci implémente une approche itérative afin d'atteindre la convergence, utilisant à chaque étape une technique de diagonalisation, dans le cadre de la méthode pseudo-

potentiel et ondes planes [91]. L'algorithme implémente les pseudo-potentiels à norme conservée et ultrasoft mais aussi la méthode PAW (projector augmented waves). Pour le potentiel d'échange-corrélation, PWscf peut utiliser et la GGA et la LDA, incluant la polarisation de spin et le traitement du magnétisme non-colinéaire, comme par exemple le magnétisme induit par des effets relativistes (interaction spin-orbite) ou en présence d'interactions magnétiques complexes (ex. la présence de frustration). La convergence s'obtient via la méthode de Broyden [92], l'échantillonnage de la zone de Brillouin (BZ) en prenant des directions spéciales pour les points K, fournis dans le fichier d'entrée, ou alors calculés à partir d'une grille uniforme de départ. Les symétries cristallines sont automatiquement détectées et exploitées pour simplifier et réduire les coûts de calcul. L'optimisation structurale (relaxation) est réalisée en utilisant l'algorithme de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS), et peut impliquer les coordonnées atomiques, la forme et la taille de la cellule primitive.

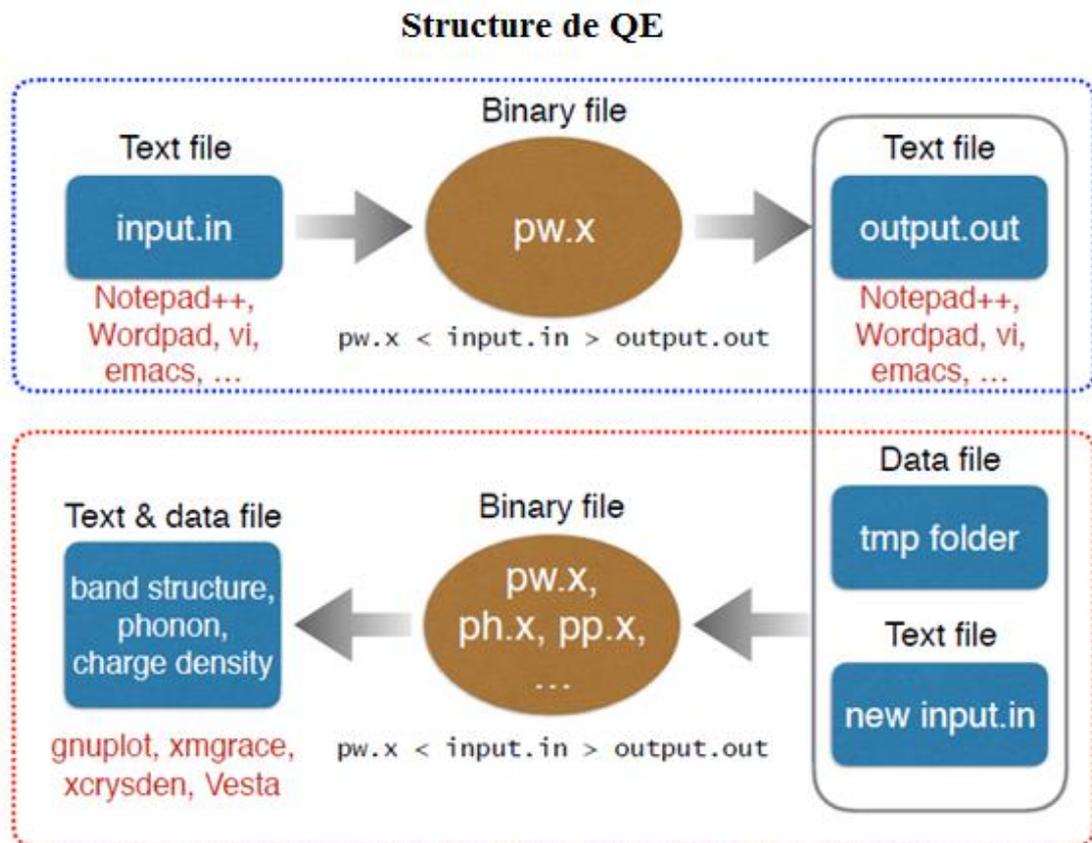


Figure A.1 : Les différentes étapes du code Quantum Espresso (QE).

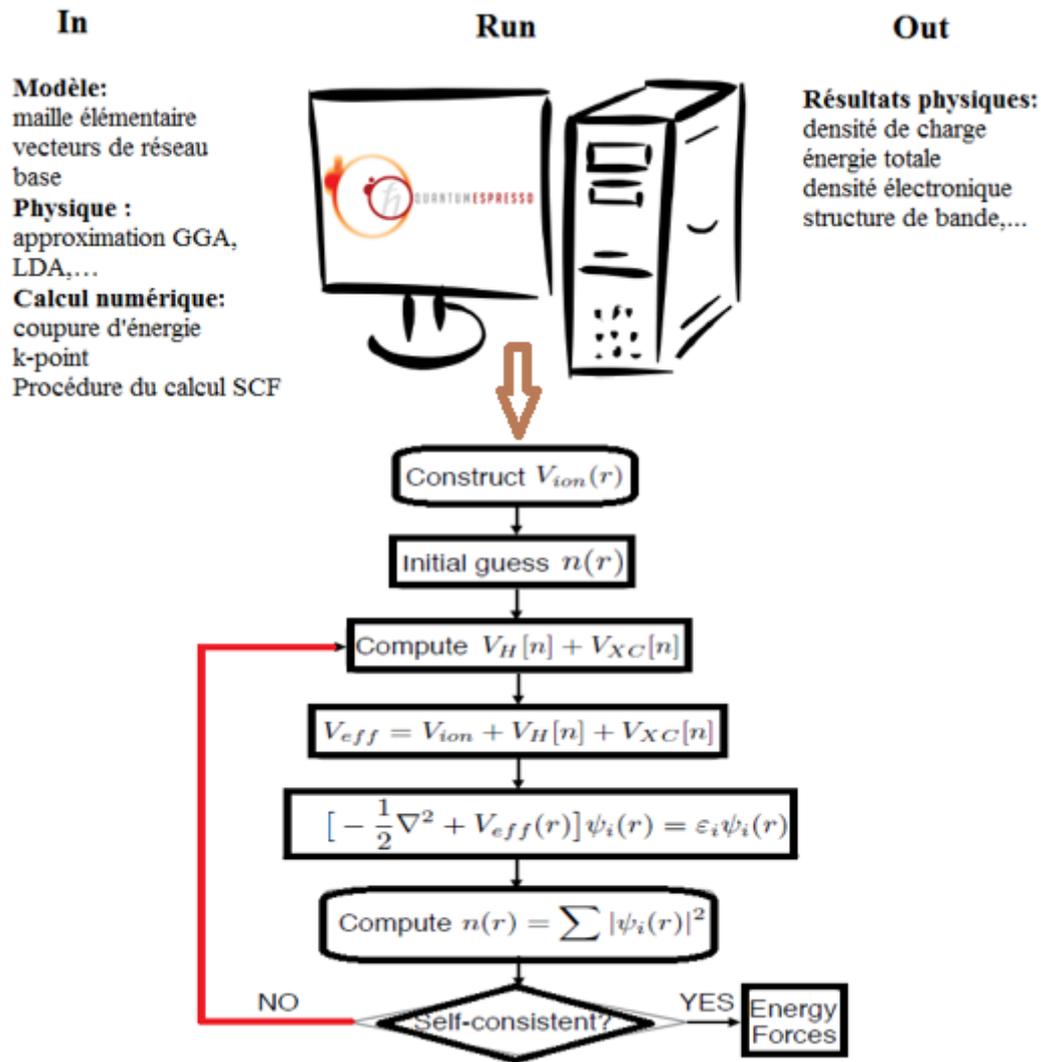


Figure A.2 : Organigramme des différentes étapes du code Quantum Espresso (QE) avec les étapes de la DFT.

Les figures A.1 et A.2 expliquent le fonctionnement du code (QE) au cours de manipulations des calculs.

Le tableau A.1 décrit un exemple de <input> du code Quantum Espresso (QE) pour la structure quaternaire Heusler CoFeCrP étudié dans ce travail. Cet input est utilisé durant le calcul Ab-initio (voir les résultats de ce composé dans le chapitre III) avec descriptions des paramètres physiques.

<pre> &CONTROL calculation = "scf" prefix='Heusler CoFeCrP' / &SYSTEM ibrav = 1 a = 5.59000e+00 nspin = 2 ntyp = 4 / &ELECTRONS conv_thr = 1.00000e-06 electron_maxstep = 200 mixing_beta = 4.00000e-01 / ATOMIC_SPECIES P 30.97376 P.pbe-n-van.UPF Cr 51.99610 Cr.pbe-sp-van.UPF Co 58.93320 Co.pbe-nd-rrkjus.UPF Fe 55.84500 Fe.pbe-nd-rrkjus.UPF / ATOMIC_POSITIONS {angstrom} P 0.000000 0.000000 0.000000 P 2.795000 2.795000 0.000000 P 2.795000 0.000000 2.795000 P 0.000000 2.795000 2.795000 Cr 2.795000 2.795000 2.795000 Cr 2.795000 0.000000 0.000000 Cr 0.000000 2.795000 0.000000 Cr 0.000000 0.000000 2.795000 Co 4.192500 4.192500 4.192500 Co 4.192500 1.397500 1.397500 Co 1.397500 4.192500 1.397500 Co 1.397500 1.397500 4.192500 Fe 1.397500 1.397500 1.397500 Fe 1.397500 4.192500 4.192500 Fe 4.192500 1.397500 4.192500 Fe 4.192500 4.192500 1.397500 / K_POINTS {automatic} 8 8 8 0 0 0 </pre>	<p>→ le type de calcul (Basic self consistent calculation (scf))</p> <p>→ ibrav = 1 (SC), ibrav = 2 (FCC), ibrav = 4 (Hexagonal),...</p> <p>→ quatre types des atomes : Co, Fe, Cr et P.</p> <p>→ diagonalisation = 'david' (DEFAULT)</p> <p>→ Les pseudo-potentiels des atomes : { Le nom d'atome, la masse, type de corrélation échangée, type de pseudopotentiel } { P 30.97376 P.pbe-n-van.UPF }</p> <p>→ les positions des atomes</p> <p>→ K_POINTS automatique nk1, nk2, nk3, k1, k2, k3</p>
---	---

Tableau A.1 : un exemple de <input> de Quantum Espresso (QE) pour la structure quaternaire Heusler CoFeCrP étudiée dans ce mémoire.

Annexes

Les données utilisé dans ce travail à partir du pseudo-potentiels des atomes Co, Fe, Cr et P décrit dans le site suivant : <http://www.quantum-espresso.org/pseudopotentials/>.

La figure A.3 montre une représentation des différents pseudo-potentiels des atomes trouvés dans le tableau périodique.

1																	2	
H																	He	
3	4											5	6	7	8	9	10	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
11	12											13	14	15	16	17	18	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
55	56	57-70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	*	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89-102	103	104	105	106	107	108	109									
Fr	Ra	**	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
* Lanthanoids			57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70		
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		
** Actinoids			89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102		
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No		

Figure A.3 : représentation des différents pseudo-potentiels des atomes trouvés dans le tableau périodique.

Concernant la vérification de la structure du modèle, nous avons utilisée Xcrysden package (Xcrysden: <http://www.xcrysden.org/>), la figure A.4 représente la géométrie de la maille élémentaire du système quaternaire Heusler CoFeCrP pour la structure de type I. Nous avons reproduit cette figure à partir de l'input montré dans le tableau A.1.

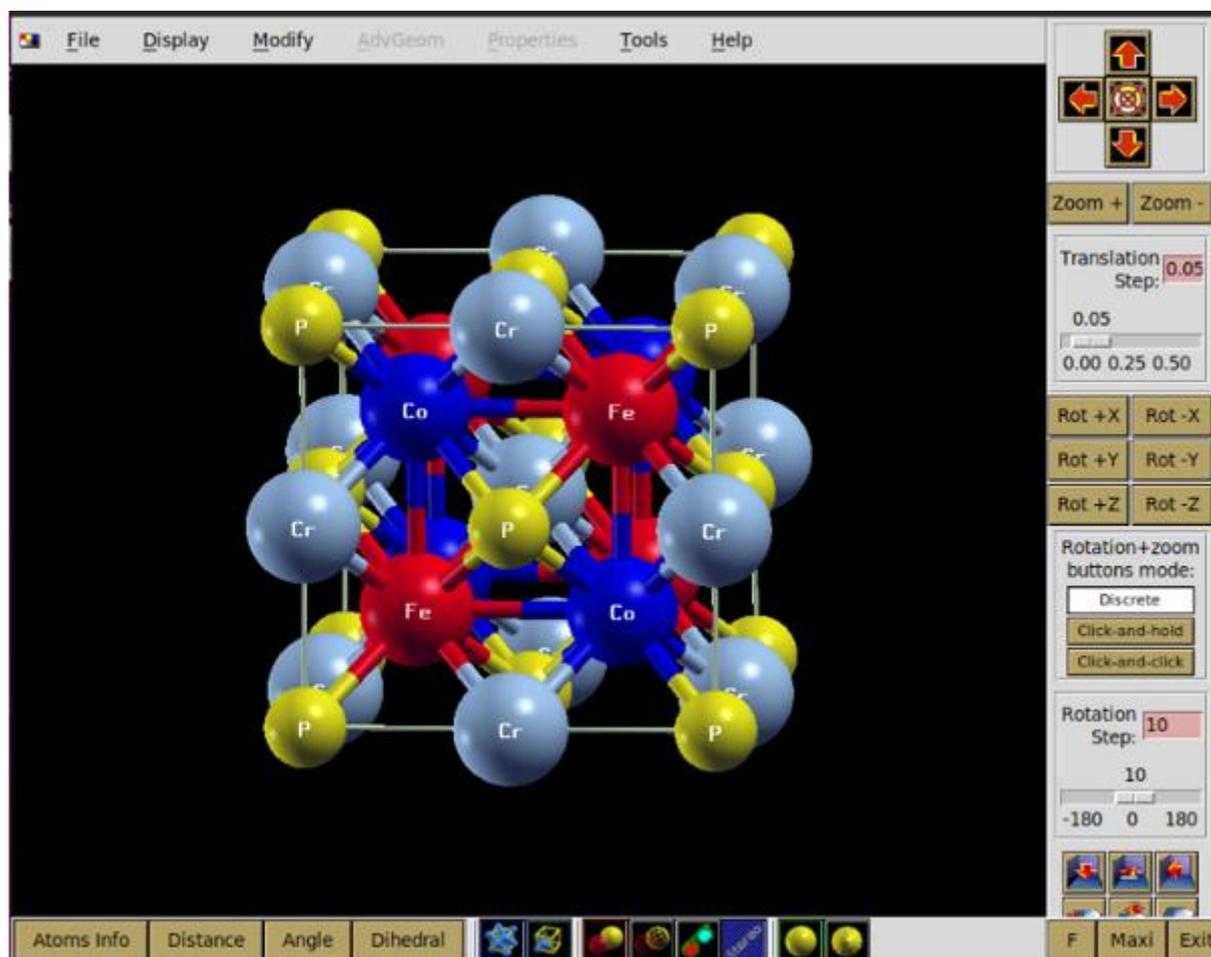


Figure A.4 : Représentation de la structure quaternaire Heusler CoFeCrP (Type I) par le logiciel Xcrysden.

Des nouvelles propriétés physiques ont été ajoutés à code Quantum Espresso (QE), à part les propriétés magnétiques et électroniques par le code (QE).

Nous citer en particulier plusieurs nouveaux packages :

- turboTDDFT [168-171] et turboEELS [172, 173], pour calculs à l'état excité dans une

TFD en fonction du temps (TDDFT), sans calculer les orbitales virtuelles, est également interfacé avec le module Environ (voir ci-dessus).

- QE-GIPAW, en remplacement de l'ancien package GIPAW, pour résonance magnétique nucléaire et paramagnétique électronique calculs de résonance.
- EPW, pour les calculs électron – phonon utilisant la fonction de Wannier interpolation [174].
- GWL et SternheimerGW pour quasi-particules et calculs à l'état excité dans une perturbation à plusieurs corps théorie, sans calculer aucune orbitale virtuelle, en utilisant le Bi-orthogonalisation de Lanczos [175, 176] et multi-shift méthodes du gradient conjugué [177], respectivement.
- thermo_pw, pour calculer les propriétés thermodynamiques dans l'approximation quasi-harmonique, comportant également un schéma de calcul distribué dernier maître-esclave, Applicable to Calcics Generals to Haut débit [178].
- d3q et thermal2, pour le calcul de l'anharmonique Constantes de force interatomiques à 3 corps, phonon-phonon interaction et transport thermique [179, 180].

Références

- [1] Zhang, Q., et al. Synthesis of a MoS₂@ MWNT nanostructure with enhanced field emission and electrochemical properties. RSC Advances, 3(27) (2013) 10994.
- [2] Minoli, D. Nanotechnology applications to telecommunications and networking. John Wiley & Sons (2005).
- [3] Saito, Y. (Ed.). Carbon nanotube and related field emitters: fundamentals and applications. John Wiley & Sons (2010).
- [4] Fert, A., Grünberg, P., Barthelemy, A., Petroff, F., Zinn, W. Layered magnetic structures: interlayer exchange coupling and giant magneto-resistance. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 140 (1995) 1.
- [5] Fujii S, Sugimura S, Ishida S, Asano S. J Phys : Condens Matter 1990 ; 2-8 583.
- [6] Hongzhi Luo et al. Journal of Magnetism and magnetic Materials 320 (2008) 421 – 428.
- [7] A. Kellow, N.E. Fenineche, T. Grosdidier, H. Aourag, C. Coddet, J. Appl. Phys. 94(2003) 3292.
- [8] T. Marukame et al. Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 262503.
- [9] J. Thurin, « *Electricité générale* », 2ème édition, Eyrolles, Paris, (1974).
- [10] C. Kittel, « *Physique de l'état solide* », Dunod, Paris, (1983).
- [11] D. M. Pozar, « *Microwave Engineering* », 3ème édition, John Wiley et Sons Inc, USA, (2005).
- [12] G. Goudet, « *L'électricité et la matière* », Vol. 3 du traité d'électricité, Masson, Paris, (1975).
- [13] Halliday, D., Walker, J.: Fundamentals of Physics. Wiley, New York (1997).
- [14] Goldman, A.: Handbook of Modern Ferromagnetic Materials. Kluwer Academic Publishers, Boston (1999).
- [15] Winkler, G.: Magnetic Garnets. Vieweg, Braunschweig (1981).
- [16] Jakubovics, J.P.: Magnetism and Magnetic Materials. Institute of Materials, London (1994).
- [17] Moriya, T. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. Physical Review, 120 (1) (1960) 91.
- [18] J.B. Goodenough, A. Wold, R.J. Arnot, N. Menyuk, "Relationship Between Crystal Symmetry and Magnetic Properties of Ionic Compounds Containing Mn³⁺", Phys.Rev. 124 (1961), 373-384.
- [19] Anna Zukova, Arunas Teiserskis, V. Kazlauskienė, Y.K. Gun'ko, Sebastiaan van Dijken,

- “Structural and magnetic properties of Co-doped ZnO films grown by pulse- injection MOCVD”, *J. Magn. Magn. Mater* 316 (2007) e203-e206.
- [20] J.H. Kim, H. Kim, D. Kim, Y.E. Ihm, W. K. Choo, “Magnetic properties of epitaxially grown semiconducting $Zn_{1-x}Co_xO$ thin films by pulsed laser deposition” , *J. App. Phys.* 92 (2002), 6066-6071.
- [21] C.B. Fitzgerald, M. Venkatesan, J.G. Lunney, L.S. Dorneles, J.M.D. Coey, “Cobalt- doped ZnO - a room temperature dilute magnetic semiconductor”, *Appl. Surf. Sci.* 247 (2005) 493-496.
- [22] P. Bruno, C. Chappert, “Oscillatory coupling between ferromagnetic layers separated by a nonmagnetic metal spacer”, *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991) 2592-2592.
- [23] R. Skomski, J. Zhou, J. Zhang, and D. J. Sellmyer , “Indirect exchange in dilute magnetic semiconductors”. *J. Appl. Phys.* 99 (2006), 08D504.1-08D504.3.
- [24] de Groot, R. A. and e. al. *Phys. Rev. Lett.* 50: (1983) 2024.
- [25] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).
- [26] Yuya Sakuraba, Jun Nakata, Mikihiro Oogane, Hitoshi Kubota, Yasuo Ando, Akimasa Sakuma and Terunobu Miyazaki, *Japanese Journal of Applied Physics*, Volume 44, Part 2, Numbers 33–36 (2005).
- [27] J. Soulen Jr., J. M. Byers, M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry, J. M. D. Coey, Vol. 282, pp. 85-88 (1998) DOI: 10.1126/science.282.5386.85.
- [28] M. Bibes, K. Bouzehouane, A. Barthélémy, M. Besse, S. Fusil, M. Bowen, P. Seneor, J. Carrey, V. Cros, A. Vaurès, J.-P. Contour, and A. Fert, *Appl. Phys. Lett.* <https://doi.org/10.1063/1.1612902> 83, 2629 (2003)
- [29] G. Hu and Y. Suzuki *Phys. Rev. Lett.* 89, 276601 – Published 20 December (2002).
- [30] J. G. Braden, J. S. Parker, P. Xiong, S. H. Chun, and N. Samarth *Phys. Rev. Lett.* 91, 056602 – Published 31 July 2003
- [31] Y. Ji, G. J. Strijkers, F. Y. Yang, C. L. Chien, J. M. Byers, A. Anguelouch, Gang Xiao, and A. Gupta *Phys. Rev. Lett.* 86, 5585 – Published 11 June (2001).
- [32] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verh DPG* 5 (1903) 220.
- [33] F. Heusler, *Verh DPG* 5(1903) 219.

- [34] I. Asfour, H. Rached, D. Rached, M. Caid, M. Labair, Magneto-electronic, mechanical and thermodynamic properties of full-Heusler alloys $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 742, (2018), Pages 736-750,
- [35] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, *Z Naturforsch B* 31 (1976)1540.
- [36] H. Zenasni, Etude théorique des propriétés Magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler, Thèse de doctorat, Université de ABOU BAKR BELKAID, Telemcen, (2013).
- [37] P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. P ttgen, *Solid State Sci* 8 (2006) 560.
- [38] I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, “Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 17, Nov. (2002).
- [39] J. Kübler, A. William, and C. Sommers, “Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 28, no. 4, pp. 1745–1755, Aug. 1983.
- [40] M. Hehn, F. Montaigne, and A. Schuhl, “Magnétorésistance géante et électronique de spin.” *Techniques de l’Ingénieur l’expertise technique et scientifique de référence*, 10-Nov-2002.
- [41] J. M. D. Coey and M. Venkatesan, “Half-metallic ferromagnetism: Example of CrO_2 (invited),” *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 10, p. 8345, 2002.
- [42] Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, “Half-metallic graphene nanoribbons,” *Nature*, vol. 444, no. 7117, pp. 347–349, Nov. 2006.
- [43] J. Kübler, A. William, and C. Sommers, “Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 28, no. 4, pp. 1745–1755, Aug. 1983.
- [44] S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii, and S. Asano, “Theoretical search for half-metallic films of Co_2MnZ ($Z = \text{Si}, \text{Ge}$),” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 245, no. 1, pp. 1–8, Jan. 1998.
- [45] K. Inomata, S. Okamura, A. Miyazaki, M. Kikuchi, N. Tezuka, M. Wojcik, and E. Jedryka, “Structural and magnetic properties and tunnel magnetoresistance for $\text{Co}_2(\text{Cr},\text{Fe})\text{Al}$ and Co_2FeSi full-Heusler alloys,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 5, pp. 816–823, Mar. 2006.
- [46] Z. Gercsi and K. Hono, “*Ab initio* predictions for the effect of disorder and quaternary alloying on the half-metallic properties of selected Co_2Fe -based Heusler alloys,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, no. 32, p. 326216, Aug. 2007.

- [47] Y. Miura, K. Nagao, and M. Shirai, “Atomic disorder effects on half-metallicity of the full-Heusler alloys $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$: A first-principles study,” *Phys. Rev. B*, vol. 69, no. 14, Apr. 2004.
- [48] X. Xu, Y. Wang, D. Zhang, and Y. Jiang, “Electronic structures and the spin polarization of Heusler alloy Co_2FeAl surface,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 263, p. 012016, Jan. 2011.
- [49] J. Slater, “The Ferromagnetism of Nickel,” *Phys. Rev.*, vol. 49, no. 7, pp. 537–545, Apr. 1936.
- [50] L. Pauling, “The Nature of the Interatomic Forces in Metals,” *Phys. Rev.*, vol. 54, no. 11, pp. 899–904, Dec. 1938.2002.
- [51] Ashis Kundu, Srikrishna Ghosh, Rudra Banerjee, Subhradip Ghosh & Biplab Sanya, | New quaternary half-metallic ferromagnets with large Curie temperatures, *SCIENTIFIC Reports* | 7:1803, DOI: 10.1038/s41598-017-01782-5.
- [52] S. Wurmehl, G. Fecher, H. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.-J. Lin, and J. Morais, “Geometric, electronic, and magnetic structure of Co_2FeSi : Curie temperature and magnetic moment measurements and calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 18, Nov. 2005.
- [53] S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, and B. Hillebrands, “Magnetic anisotropy, exchange and damping in cobalt-based full-Heusler compounds: an experimental review,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 19, p. 193001, May 2010.
- [54] J. Kübler, A. William, and C. Sommers, “Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 28, no. 4, pp. 1745–1755, Aug. 1983.
- [55] J. Kübler, “First principle theory of metallic magnetism,” *Phys. BC*, vol. 127, no. 1–3, pp. 257–263, Dec. 1984.
- [56] M.N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, *Phys Rev Lett* 61 (1988) 2472.
- [57] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, H. Sowers, *Phys Rev Lett* 57 (1986) 2442.
- [58] N. F. Mott, *Prac Roy. Soc. A*153 (1936) 699.
- [59] A. fert et I. A. Campbelle, *Phys. Rev. Lett.* 21 (1968) 1190, *J. physique* 32 (1978), C1 46, *J. phys. F*.6 (1976) 849.
- [60] B. Loegel , F. Gautier, *J. phys. Chem. Sol.*32 (1971) 2723.
- [61] C. Felser, G. H. Fecher, B. Balke, *Angew. Chem.* 2007, 119, 680; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007), 668.

- [62] K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, N. Yezuka, *Jpn J Appl Phys* 42 (2003) L419.
- [63] S. Kämmerer, A. Thomas, A. Hütten, G. Reiss, *Appl Phys Lett* 85 (2004) 79.
- [64] C. Herbot, E.A. Jorge, M. Jordan, *Appl Phys Lett* 94 (2009) 142504.
- [65] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, 87, 457 (1927).
- [66] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge. Philos. Soc.*, 24, 328 (1928).
- [67] V. A. Fock, *Z. Phys.*, 15, 126 (1930).
- [68] E. P. Wigner, *Trans. Faraday Soc.*, 34, 678 (1938).
- [69] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.*, vol. 23,1 1927, p. 542-548
- [70] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. 6,1 1927, p. 602-607
- [71] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 26, 376 (1930)
- [72] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [73] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [74] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1951).
- [75] Richard M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, 2004, p-122.
- [76] M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 76, 6062 (1979).
- [77] M. Levy, *Phys. Rev. A* 26, 1200 (1982).
- [78] L. J. Sham, W. Kohn, *Phys. Rev.* 145 (1966) 561
- [79] L. Hedin and B. I. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, 2064 (1971).
- [80] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).
- [81] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [82] Perdew. J. P. *Physical Review Letters*, 55, (1985), 1665-1668.
- [83] Perdew. J. P, Yue. W. *Physical Review B*, 33, (1986), 8800-8802.
- [84] Becke. A. D. *Journal of Chemical Physics*, 88, (1988), 1053-1062.
- [85] Becke. A. D. *Physical Review A*, 38, (1988), 3098-3100.
- [86] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, —Band theory and Mott insulators : Hubbard U instead of Stoner II, *Phys. Rev. B.* 44 (3) (1991), 943-954.
- [87] S.L. Dudarev, A.I. Liechtenstein, M.R. Castell, G.A.D. Briggs, A.P. Sutton, —Surface states on NiO (100) and the origin of the contrast reversal in atomically resolved scanning tunneling microscope images, *Phys. Rev. B* 56 (1997), 4900-4908.
- [88] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, —Electron

- energy loss spectra and the structural stability of nickel oxide : An LSDA+U study, *Phys. Rev. B* (57) (1998), 1505-1509.
- [89] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [90] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [91] A pseudopotential plane waves program (pwsfc) and some case studies, volume 67. *Lecture Notes in Chemistry*, 1996.
- [92] D. D. Johnson. Modified broyden's method for accelerating convergence in self-consistent calculations. *Phys. Rev. B*, 38 :12807-12813, Dec 1988.
- [93] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch. Quantum espresso : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21 (39): 395502, 2009. 2008.
- [94] D. J. Singh and L. Nordström, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, Second Edition, Springer (2006).
- [95] Fouad El Haj Hassan, «Contribution à l'étude des propriétés électroniques et structurales des composés à base de bore et de cuivre», Thèse de doctorat, Université de Metz, France (2000).
- [96] Metropolis, N., Ulam, S. The Monte Carlo method. *Journal of the American statistical association*, 44(247) (1949) 335.
- [97] Kalos, M. H., Whitlock, P. A. *Monte carlo methods*. John Wiley & Sons (2008).
- [98] Niederreiter, H. *Random number generation and quasi-Monte Carlo methods*. Society for Industrial and Applied Mathematics (1992).
- [99] De Freitas, N., Andrieu, C., Højen-Sørensen, P., Niranjana, M., & Gee, A. *Sequential Monte Carlo methods for neural networks*. In *Sequential Monte Carlo methods in practice*. Springer New York. (2001) 359
- [100] Geyer, C. J. *Practical markov chain Monte Carlo*. *Statistical science*, (1992) 473.

- [101] Hastings, W. K. Monte Carlo sampling methods using Markov chains and their applications. *Biometrika*, 57(1) (1970) 97.
- [102] Smith, A. F., Roberts, G. O. Bayesian computation via the Gibbs sampler and related Markov chain Monte Carlo methods. *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)*, (1993) 3.
- [103] Haario, H., Saksman, E., Tamminen, J. An adaptive Metropolis algorithm. *Bernoulli*, 7(2) (2001) 223-242.
- [104] Gilks, W. R., Richardson, S., Spiegelhalter, D. (Eds.). *Markov chain Monte Carlo in practice*. CRC press (1995).
- [105] Binder, K. Introduction: Theory and “technical” aspects of Monte Carlo simulations. In *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. Springer Berlin Heidelberg. (1986) 1
- [106] Wolf-Gladrow, D. A. *Lattice-gas cellular automata and lattice Boltzmann models: an introduction*. Springer. (2004).
- [107] Larget, B., Simon, D. L. Markov chain Monte Carlo algorithms for the Bayesian analysis of phylogenetic trees. *Molecular biology and evolution*, 16 (6) (1999) 750.
- [108] Glauber, R. J. Time- dependent statistics of the Ising model. *Journal of mathematical physics*, 4(2) (1963) 294
- [109] M. P. Allen et D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, 1991.
- [110] D. P. Landau et K. Binder, *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, Cambridge University Press, 2009.
- [111] W. S. Kendall, F. Liang et J. S. Wang, *Markov Chain Monte Carlo Innovations and Applications*, World Scientific Publishing, 2005.
- [112] Lee, T. D., Yang, C. N. Statistical theory of equations of state and phase transitions. II. Lattice gas and Ising model. *Physical Review*, 87(3) (1952) 410.
- [113] Pfeuty, P. The one-dimensional Ising model with a transverse field. *Annals of Physics*, 57(1) (1970) 79.
- [114] Kobe, S. Ernst Ising—physicist and teacher. *Journal of statistical physics*, 88(3) (1997) 991.
- [115] Pfeuty, P. The one-dimensional Ising model with a transverse field. *Annals of Physics*, 57 (1) (1970) 79.

- [116] Berg, A. Bernd, “Introduction to Markov chain Monte Carlo simulations and their statistical analysis”. *Markov chain Monte Carlo: Innovations and Applications* 7 (2005): 1-52.
- [117] Diaconis, P., Saloff-Coste, L. What do we know about the Metropolis algorithm?. In *Proceedings of the twenty-seventh annual ACM symposium on Theory of computing*. ACM. (1995) 112.
- [118] Amar, J. G., Sullivan, F. E., Mountain, R. D. Monte Carlo study of growth in the two-dimensional spin-exchange kinetic Ising model. *Physical Review B*, 37(1) (1988) 196.
- [119] Taoufik Sahdane. PROPRIETES MAGNETIQUES DE NANOMATERIAUX : ETUDE PAR LA METHODE MONTE CARLO. *Science des matériaux*. Université Mohammed V Rabat (Maroc), 2017.
- [120] W. Krauth, *Statistical Mechanics Algorithms and Computations*, Oxford University Press, 2006.
- [121] Klaer, P.; Balke, B.; Alijani, V.; Winterlik, J.; Fecher, G. H.; Felser, C.; Elmers, H. J. Element-specific magnetic moments and spin-resolved density of states in CoFeMnZ (Z = Al, Ga; Si, Ge). *Phys. Rev. B* 2011, 84, 144413.
- [122] M. Julliere, *Phys. Lett. A* 54 (1975) 225.
- [123] S. Picozzi, A. Continenza, A. J. Freeman, Role of structural defects on the half-metallic character of Co₂MnGe and Co₂MnSi Heusler alloys, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 094423.
- [124] C. Li, Q. Hu, R. Yang, B. Johansson, L. Vitos, *Phys. Rev. B*. 92 (2015).
- [125] T. Roy, A. Chakrabarti, *J. Magn. Mater.* 423 (2017) 395.
- [126] T. Roy, M. E. Gruner, P. Entel, A. Chakrabarti, *J. Alloy. Compd.* 632 (2015) 822.
- [127] T. Taira, T. Ishikawa, N. Itabashi, K. Matsuda, T. Uemura, M. Yamamoto, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 084015.
- [128] J. Kübler, A. R. Williams, C. B. Sommers, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 28 (1983) 1745.
- [129] A. Akriche, B. Abidri, S. Hiadsi, H. Bouafia, B. Sahli, *Intermetallics* 68 (2016) 42.

- [130] M. K. Hussain, G. Y. Gao, K. Yao, J. Supercond Nov Magn. 28 (2015) 3285.
- [131] T. Djaafri, A. Djaafri, A. Elias, G. Murtaza, R. Khenata, R. Ahmed, S. Bin Omran, D. Rached, Chin. Phys B. 23 (2014).
- [132] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D.T. Morelli, G. P. Meisner, Phys. Rev. B. 59 (1999) 8615.
- [133] W. Xie, Q. Jin, X. Tang, J. Appl. Phys. 103 (2008).
- [134] K. Mastronardi, D. Young, C. C. Wang, P. Khalifah, R. J. Cava, A. P. Ramirez, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 1415.
- [135] J. Drews, U. Eberz, H. Schuster, J. Less-Common Met. 116 (1986) 271.
- [136] Gao GY, Hu L, Yao KL, Luo B, Liu N. Large half-metallic gaps in the quaternary Heusler alloys CoFeCrZ (Z = Al, Si, Ga, Ge): A first-principles study. J Alloys Compd 551 (2013) 539–43.
- [137] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, “Erratum to Generalized Gradient Approximation Made Simple”, Phys. Rev. Lett. 78, 1396 (1997).
- [138] X. Dai, G. Liu, G. H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, J. Appl. Phys. 105 (2009) 07E901.
- [139] K. Ozdogan, E. Sasioglu, I. Galanakis, J. Appl. Phys. 113 (2013) 193903.
- [140] V. Alijani, S. Ouardi, G. H. Fecher, J. Winterlik, S. S. Naghavi, X. Kozina, G. Stryganyuk, C. Felser, Phys. Rev. B 84 (2011) 224416.
- [141] H. Rached, M.H. Elahmar, D. Rached, R. Khenata, G. Murtaza, S. Bin Omran, W. K. Ahmed, J. Magn. Mater. 393 (2015) 165e174.
- [142] Zeba Haque, Gohil S Thakur, Somnath Ghara, L C Gupta, A Sundaresan and A K Ganguli, Structural and magnetic properties of a new and ordered quaternary alloy MnNiCuSb (SG: F-43m). Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Volume 397, (2016), Pages 315-318.
- [143] S. Idrissi, S. Ziti, H. Labrim, R. Khalladi, S. Mtougui, N. El Mekkaoui, I. El Housni, L. Bahmad, Magnetic properties of the Heusler compound CoFeMnSi: Monte Carlo simulations, Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, Volume 527, (2019), 121406. [https://doi.org/10.1016/j.physa.\(2019\).121406](https://doi.org/10.1016/j.physa.(2019).121406).

- [144] S. Idrissi, R. Khalladi, S. Ziti, N. El Mekkaoui, S. Mtougui, H. Labrim, I. El Housni, L. Bahmad, The electronic and magnetic proprieties of the rare earth-based quaternary Heusler compound LuCoVGe. *Physica B* 562, 116–123 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.03.018>.
- [145] Idrissi, S., Bahmad, L., Ziti, S. et al. *Appl. Phys. A* (2019), 125: 306.
<https://doi.org/10.1007/s00339-019-2580-2>.
- [146] S. IDRISSE, L. BAHMAD, R. KHALLADI, I. EL HOUSNI, N. EL MEKKAOU, S. MTOUGUI, H. LABRIM and S. ZITI, Phase diagrams, electronic and magnetic properties of the quaternary Heusler alloy NbRhCrAl, accepted in *Chinese Journal of Physics*, (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.cjph.2019.05.036>.
- [147] J.P. Perdew, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J and C. Fiolhais, *Phys. Rev, B* 46, pp. 6671-6687(1992).
- [148] D. Vanderbilt “Soft self-consistent pseudo potentials in a generalized eigenvalue formalism“, *Phys. Rev. B* 41, 7892-7898(1990).
- [149] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, pp. 3865-3868 (1996).
- [150] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev, B* 45, pp. 13244-13249 (1992).
- [151] K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J. Appl. Crystallogr*, 44, 1272-1276 (2011).
- [152] A. Bahnes, A. Boukortt, H. Abbassa, D. E. Aimouch, R. Hayn, A. Zaoui, Half-metallic ferromagnets behavior of a new quaternary Heusler alloys CoFeCrZ (Z = P, As and Sb): Ab-initio study, *Journal of Alloys and Compounds* 731 (2018) 1208e1213.
- [153] Y. Li, G.D. Liu, X. T. Wang, E. K. Liu, X. K. Xi, W. H. Wang, G. H. Wu, L. Y. Wang, X. F. Dai, First-principles study on electronic structure, magnetism and half-metallicity of the NbCoCrAl and NbRhCrAl compounds *Results in Physics* 7 (2017) 2248–2254.
- [154] Jiannan Ma, Liefeng Feng, Ruikang Guo, Yi Liao, Rabah Khenata, Guodong Liu and Liying Wang, New Half-Metallic Materials: FeRuCrP and FeRhCrP Quaternary Heusler Compounds, *Materials*, (2017), 10,1367.
- [155] K. Binder, D.W. Heermann, *MC Simulations in Statistical Physics*, Springer, Germany, 2002.

- [156] Zutic, I., Fabian, J. & Das Sarma, S. *Rev. Mod. Phys.* 76, (2004). 323–410.
- [157] Wolf, S. A., Awschalom, D. D., Buhrman, R. A., Daughton, J. M., vonMolnar, S., Roukes, M. L., Chtchelkanova, A. Y. & Treger, D. M. *Science*, 294, (2001) 1488–1495.
- [158] Graf, T., Felser, C. & Parkin, S. P. *Prog. Solid State Chem.* 39, (2011) 1–50.
- [159] Felser, C., Wollmann, L., Chadov, S., Fecher, G. H. & Parkin, S. S. P. *APL Mater.* 3, (2015) 041518.
- [160] Kundu, A., Ghosh, S., Banerjee, R., Ghosh, S. & Sanyal, B. *Sci. Rep.* 7, (2017) 1803.
- [161] Feng, Y., Chen, H., Yuan, H., Zhou, Y. & Chen, X. *J. Magn. Mater.* 378, (2015) 7–15.
- [162] Mohamedi, M. W., Chahed, A., Amar, A., Rozale, H., Lakdja, A., Benhelal, O. & Sayede, A. *Eur. Phys. J. B*, 89, (2016) 267.
- [163] Xiaotian Wang, Zhenxiang Cheng, Guodong Liu, Xuefang Dai, Rabah, Khenata, Liying Wang and Abdelmadjid Bouhemadou, *IUCrJ* Vol. 4, (2017). 758–768,
- [164] Berri, S., Ibrir, M., Maouche, D. & Attallah, M. *Comput. Condens. Matter*, 1, (2014) 26–31.
- [165] Guo, R., Liu, G., Wang, X., Rozale, H., Wang, L., Khenata, R., Wu, Z. & Dai, X. *RSC Adv.* 6, (2016) 109394–109400.
- [166] Rasool, M. N., Mehmood, S., Sattar, M. A., Khan, M. & Hussain, A. *J. Magn. Mater.* 395, (2015) 97–108.
- [167] Zhang, L., Wang, X. & Cheng, Z. *J. Alloys Compd.* 718, (2017) 63–74.
- [168] Walker B, Saitta A M, Gebauer R and Baroni S (2006) *Phys. Rev. Lett.* 96 113001.
- [169] Rocca D, Gebauer R, Saad Y and Baroni S (2008) *J. Chem. Phys.* 128 154105.
- [170] Malcioglu O B, Gebauer R, Rocca D and Baroni S (2011), *Comput. Phys. Commun.* 182 1744.
- [171] Ge X, Binnie S, Rocca D, Gebauer R and Baroni S (2014), *Comput. Phys. Commun.* 185 2080.
- [172] Timrov I, Vast N, Gebauer R and Baroni S (2013) *Phys. Rev. B*, 88 064301; Timrov I, Vast N, Gebauer R and Baroni S (2015) *Phys. Rev. B*, 91 139901.
- [173] Timrov I, Vast N, Gebauer R and Baroni S (2015) *Comput. Phys. Commun.* 196 460.
- [174] Ponce S, Margine E, Verdi C and Giustino F (2016) *Comput. Phys. Commun.* 209 116.
- [175] Umari P, Stenuit G and Baroni S (2009) *Phys. Rev. B* 79 201104.
- [176] Umari P, Stenuit G and Baroni S (2010) *Phys. Rev. B* 81 115104.

Références

- [177] Schlipf M, Lambert H, Zibouche N and Giustino F (2017) Sternheimer GW <https://github.com/QEF/Sternheimer> GW.
- [178] Dal Corso A https://github.com/dalcorso/thermo_pw.
- [179] Paulatto L, Mauri F and Lazzeri M, Phys. Rev. (2013), B 87 214303.
- [180] Fugallo G, Lazzeri M, Paulatto L and Mauri F, Phys. Rev. B 88, (2013) 045430.

CENTRE D'ETUDES DOCTORALES – SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Résumé

Dans cette thèse, nous nous intéressons essentiellement à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des nouveaux alliages Heusler quaternaires : CoFeCrP, NiMnCuSb, LuCoVGe et NbRhCrAl, par deux méthodes de calcul : La méthode des premiers principes (Ab-initio) basée sur les théories de la fonctionnelle de densité (DFT) et les simulations de Monte Carlo sous l'algorithme de Metropolis.

La méthode Ab-initio permet de déduire les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de ces alliages Heusler en l'absence de tout effet de température. Pour prédire ces différentes propriétés, nous avons effectué nos calculs en appliquant la méthode dite Pseudo-Potential Plane Wave (PP-PW). Cette méthode est basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) en utilisant l'approximation du gradient généralisée proposée par Perdew-Burke-Ernzerh (GGA-PBE) pour traiter les termes d'échange et de corrélation. Le package de cette méthode est implémenté dans le code Quantum Espresso.

Mots-clés: Alliages Heusler Quaternaires ; CoFeCrP, NiMnCuSb, LuCoVGe et NbRhCrAl ; Ab-initio ; Approximation GGA ; Demi-métallicité ; Simulation Monte Carlo ; cycle Hystérésis ; Modèle d'Ising.

Abstract

In this thesis, we are mainly interested in the study of the structural, electronic and magnetic properties of the quaternary Heusler alloys: CoFeCrP, NiMnCuSb, LuCoVGe and NbRhCrAl, by the two computational methods: The method of the first principles (Ab-initio) based on DFT and Monte Carlo simulations under the Metropolis algorithm.

The Ab-initio method allowed us to deduce the structural, the electronic and the magnetic properties of these Heusler alloys in the absence of any temperature effect. To predict these different properties, we have performed our calculations using the Pseudo-Potential Plane Wave method (PP-PW). This method is based on the density functional theory (DFT) using the Perdew-Burke-Ernzerh generalized gradient approximation (GGA-PBE) to process the exchange and correlation terms, where the package of this method is implemented in the Quantum Espresso code.

Keywords: Quaternary Heusler alloys; CoFeCrP, NiMnCuSb, LuCoVGe and NbRhCrAl; Ab-initio; GGA approximation; Half-metallicity; Monte Carlo simulation; Hysteresis cycle; Ising model.