



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique Computationnelle

Par :

Melle DEMMOUCHE Soumia

Sur le thème

**Etude Numérique des propriétés thermodynamiques des alliages Full-Heusler
de type Rh_2YIn ($Y=Sm, Gd, Tb$) pour la conversion Magnéto calorique**

Soutenue publiquement le 19/06/2021 devant le jury composé de :

Pr Smaine BEKHECHI	Professeur à l'Université de Tlemcen	Président
Mr BRAHMI Badr-Eddine Nabil	MCA à l'Université de Tlemcen	Encadreur
Mr Benali RERBAL	MCB à l'Université de Tlemcen	Examineur

*Laboratoire Automatique Tlemcen(LAT)
Tlemcen - Algérie*

« Qui se prive d'espoir, se prive de chemin ».

- John. Joss -

Dédicace

2004... 2021

Un parcours... pas très facile mais... merci à tous ceux qui en fait partie.

Merci à tous ceux qui ont toujours été présent ne serait qu'avec une prière...

Et merci à ceux qui ont toujours cherché à mettre des barrières dans ce parcours.

Sans vous je n'aurais jamais connue ma vraie force.

*Je dédie ce modeste travail en signe de respect, reconnaissance et de remerciement aux
personnes les plus chers à mon cœur :*

*A mes chers parents Mohamed et Fatna, pour tous : leurs sacrifices, leurs amours, leurs
tendresses, leurs soutiens leurs confiance et leurs prières tout au long de mes études, Je souhaite
prouver mon grand remerciement qui ne sera jamais suffisant à-ils que j'espère les rendre fière
par ce travail.*

A mes chères sœurs, Sihem, Fatima, Dounia, Nadjet et Habiba.

A mon cher frère, Hissa.

A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire.

A celui qui ne m'a pas épargné ses conseils et ses indications ♥.

Aux compagnons du sentier : Farah et Fatima.

A tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment.

*Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien
infaillible,*

Merci d'être toujours là pour moi, Je vous aime !

Remerciements

*Louange à Dieu pour ses innombrables bénédictions et surtout la connaissance qui nous éclaire
esprits.*

J'adresse mes profonds remerciements à mon encadreur *Badr-Eddine Nabil BRAHMI*, Maître de conférences au département de Physique, Faculté des Sciences, Université de *Tlemcen*, et membre du laboratoire Physique Théorique, pour la proposition de ce sujet et pour m'avoir soutenue tout au long de cette période de mémoire de master et qui a suivi l'évolution de mon travail avec un grand intérêt et je suis très reconnaissant pour la confiance qu'il m'a accordée, je le remercie vivement pour toute sa gentillesse, pour ses précieux conseils et pour sa patience avec nous, son soutien et ses encouragements à tout moment, J'espère que l'avenir nous offrira de nouvelles opportunités de collaborations scientifiques fructueuses.

Je tiens à remercier vivement monsieur *RERBAL Mohammed Benali*, Maître de conférences au département de Physique, faculté des Sciences, Université de *Tlemcen* pour l'honneur, qu'il m'a fait d'accepter d'examiner ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

A monsieur *BEKHECHI Smaine*, professeur au département de Physique, Faculté des Sciences, Université de *Tlemcen* qui nous a fait un grand honneur de présider le jury de cette soutenance, je le remercie pour son aide précieuse. Qu'il accepte l'expression de mon entière reconnaissance, ses critiques constructives dans le domaine des thermodynamiques et ses encouragements, qui ont tous contribué à la réalisation d'un travail de grande qualité.

Je remercie avec chaleur toute l'équipe du laboratoire (Physique Théorique) *Nour El Houda, Yahia* pour leur gentillesse sans limite et les étudiantes de doctorat : *Nabila, Asma, Amel* et tous les autres membres du laboratoire, pour l'aide qu'on s'est donnée toute au long de notre formation. Que tous ceux qui m'ont aidée, concrètement, moralement ou par leur simple présence à mener à bien cette thèse soient gratifiés par le tout puissant. Ils se reconnaîtront.

Enfin je remercie tous ceux qui ont apporté leur contribution de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Tableau des matières

Introduction Générale	2
I. Généralité sur les alliages Heusler	6
I.1. Classification des matériaux	7
I.1.1. Métaux	7
I.1.2. Non-métaux	7
I.1.3. Métalloïdes	7
I.2. Forces de liaison entre les atomes	8
I.2.1. Liaison covalente	8
I.2.2. Liaison ionique	8
I.2.3. Liaison métallique	9
I.2.4. Liaison de Van der Waals	9
I.3. Alliages Heusler	9
I.3.1. Alliages Heusler inverses	11
I.3.2. Alliages Half-Heusler	12
I.3.3. Alliages Heusler quaternaires	12
I.3.4. Alliages Full-Heusler	12
I.4. Propriétés magnétiques et la Semi-métallicité des alliages Full-Heusler	16
I.4.1. Propriétés magnétiques des alliages Full-Heusler	16
I.4.2. Semi-métallicité des alliages Full-Heusler	18
I.5. Conclusion	19
Références	20
II. Formalisme théorique et méthodes de calculs	24
II.1 Comportements magnétiques	25
II.1.1. Diamagnétisme	25
II.1.2. Paramagnétisme	26
II.1.3. Ferromagnétisme	26

II.1.4. Ferrimagnétisme	27
II.1.5. Antiferromagnétique	28
II.2. Ferromagnétisme semi-métallique	29
II.3. Propriétés Thermodynamique	29
II.3.1. Modèle d' <i>Einstein</i>	30
II.3.2. Modèle de <i>Debye</i>	30
II.3.3. Comparaison les deux modèles	32
II.4. Méthodes de calcul	32
II.4.1. Code <i>Wien2k</i>	33
II.4.2. Code <i>Gibbs2</i>	34
II.5. Conclusion	36
Références	37
III. Résultats et discussion	40
III.1. Propriétés structurales et magnétiques	41
III.1.1. Propriétés structurales	41
III.1.2. Moment Magnétique	43
III.1.3. Energie de formation	45
III.2. Propriétés Electroniques	46
III.3. Propriétés thermodynamiques	47
III.4. Interprétation des résultats	50
Références	55
Conclusion générale	57
Annexe	60

Liste des figures

Figure I.1 : Représentation schématique de la formation des liaisons.	8
Figure I.2: Triangle de van Arkel- Ketelaar trace la différence d'électronégativité $\Delta\chi$ et d'électronégativité moyenne dans une liaison $\Sigma\chi$.	9
Figure I.3 : Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler.	10
Figure I.4 : Tableau périodique des éléments constituant les alliages Heusler.	11
Figure I.5 : Structure cristallographique théorique des alliages Full-Heusler.	13
Figure I.6 : Température de Curie T_c pour un ensemble d'alliages Full-Heusler.	14
Figure I.7 : Paramètres de maille pour un ensemble d'alliages Full-Heusler.	14
Figure I.8 : Différents types de structure des alliages Full-Heusler.	15
Figure I.9 : Courbe de Slater-Pauling pour les alliages 3d en fonction d'électrons de valence.	18
Figure I.10 : Structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) semi- métallique.	19
Figure II.1 : (a) Variation de l'aimantation sous un champ appliqué, (b) variation thermique de $1/\chi$.	26
Figure II.2 : (a) Variation de l'aimantation sous l'effet du champ (b) variation thermique de $1/\chi$, (c) variation thermique de l'aimantation spontanée.	27
Figure II.3 : (a) Variation de l'aimantation sous l'effet du champ (b) variation thermique de $1/\chi$, (c) variation thermique de l'aimantation spontanée.	28
Figure II.4: (a) Variation de l'aimantation sous champ appliqué, (b) Variation thermique de $1/\chi$.	28
Figure II. 5 : Représentation schématique de la densité d'états (DOS).	29
Figure II.6 : Courbes de la capacité thermique par les modèles d'Einstein et de Debye.	32
Figure II.7 : Schéma itératif de résolution auto cohérente des équations de Kohn-Sham.	34
Figure III.1 : Illustration schématique de l'alliage Full Heusler Rh_2YIn ($Y=Sm, Gd, Tb$)	41
Figure III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume ajusté à l'équation d'état Murnaghan, (a), (b) et (c) pour Rh_2YIn ($Y=Sm, Gd$ et Tb) respectivement.	44

- Figure III.3 :** Moments magnétiques totaux calculés pour les alliages Full-Heusler Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$) et le comportement de Slater-Pauling. 45
- Figure III.4 :** Densités d'états totales et partielles pour (a) Rh_2SmIn , (b) Rh_2GdIn et (c) Rh_2TbIn . 48
- Figure III.5 :** Variation de la capacité calorifique a volume constant en fonction de la température pour une pression nulle pour les alliages Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$). 49
- Figure III.6 :** Représente l'évolution de C_p en fonction de la température pour les différentes alliages Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$). 49
- Figure III.7 :** Variation du coefficient de dilatation thermique α du Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$) en fonction de la température a pression constante nulle. 49
- Figure III.8 :** Evolution de la température de Debye $\theta_D(K)$ en fonction de la température du Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$). 49

Liste des tableaux

- Tableau III.1 :** *Valeurs des paramètres de maille (a_0), le module de compression (B) et la dérivée de la pression (B') et l'énergie totale pour les composés Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$).* 43
- Tableau III.2 :** *Moments magnétiques totaux (MM_{Tot}), Interstitiels (MM_{Int}) et partiels (MM) des différents éléments des alliages Heusler Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$).* 45
- Tableau III.3 :** *Energie de formation calculée des alliages Heusler Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$).* 46
- Tableau III.4 :** *Polarisation de spin $P(E)$ des alliages Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$).* 46

Introduction Générale

Introduction Générale

Au début du 21^{ème} siècle, le monde réel et le monde de la recherche sont confrontés à des défis en termes de ressources énergétiques propres. Avec l'énorme croissance de la population mondiale et la demande d'un meilleur niveau de vie dans la plupart des régions de l'humanité, la demande d'énergie est si grande que les ressources traditionnelles et fossiles (pétrole, gaz naturel et charbon) sont à leur maximum d'utilisation, et selon les estimations de l'agence internationale de l'énergie (2012), la consommation mondiale d'énergie est plus de 80%, qui sera bientôt épuisée [1].

Les économies de ces énergies sont un enjeu important de notre époque, trouver des matériaux aux propriétés thermiques est une solution, en particulier pour les climatiseurs d'aujourd'hui, exigeant que les propriétés spécifiques de chaque matériau jouent un effet synergique dans chaque cas. La production d'énergie elle-même est le moteur du développement de nouveaux matériaux, de secteurs de production comme l'énergie nucléaire ou de technologies futures comme la réfrigération magnétique.

La bonne connaissance des propriétés des matériaux sont nécessaires, d'une part, pour contrôler la fabrication des dispositifs électroniques et d'autre part pour la découverte de nouvelles propriétés intéressantes pour ces nouveaux domaines en termes d'intérêt scientifique et d'applications industriel.

De ce fait, les recherches actuelles se concentrent principalement sur plusieurs séries de matériaux ferromagnétiques. Ainsi, des nombreux travaux sont actuellement menés sur ces matériaux magnétiques pour enrichir les connaissances scientifiques dans le domaine des énergies moins polluantes.

L'une des catégories de matériaux les plus passionnantes remonte à 1903, lorsque *Fritz Heusler* a découvert qu'un alliage de Cu_2MnAl se comporte comme un ferromagnétique, bien que ses composants ne soient pas magnétiques. Ce matériau qui abrite aujourd'hui un large éventail de plus de 1000 composés, maintenant appelés composés ou alliages Heusler. En effet, a récemment prouvé ses excellentes performances magnétiques tels que magnéto-optique magnétocalorique et les caractéristiques magnéto-structurelle [2]. Pour cela, dans notre étude on a porté un intérêt de simulation *ab-initio* dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle

de la Densité (DFT) aux matériaux de type Full-Heusler à base de Rhodium (*Rh*) afin de prédire leurs propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques pour la conversion magnéto-calorique.

Notre travail est subdivisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une présentation des principales propriétés structurales, magnétiques et électroniques des alliages Heusler, plus précisément les alliages Full-Heusler.
- Dans le second chapitre on présente une étude sur le magnétisme et les principaux modèles pour prédire la capacité calorifique des cristaux, le modèle de *Debye*, le modèle d'*Einstein* et les différentes méthodes de calculs.
- Les résultats de nos calculs pour les alliages Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$), leurs interprétations constituent l'objectif du troisième chapitre.

Finalement nous terminons par une conclusion générale.

Références

- [1] Sonia Khadechi-Haj Khelifa. Propriétés structurales, magnétiques et magnéto-caloriques de pnictures isotypes de Mn(Fe,Co)P. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. ffNNT : 2016GREAY031ff. fftel-01496267f.

- [2] Belkhouane Nacéra . Etude Théorique des Propriétés magnétique, électronique et structurales d'alliage Semi Heusler. Diss. Université Abou bekr Belkaid Tlemcen, (2018).

Chapitre I
Généralité sur les alliages Heusler

C *h*apitre I

Généralité sur les alliages Heusler

Suivre les caractéristiques et le développement des matériaux basés sur l'histoire de la civilisation est une tâche passionnante, les métaux, alliages, céramiques, verres, fibres et autres matériaux sont accompagnés par presque tous les êtres humains. En fait, ces matériaux constituent toute la civilisation. On pense que les historiens et autres savants ont nommé des périodes basées sur des matériaux anciens qui étaient principalement utilisés aux moments correspondants en fonction de cette importance. Jusqu'à maintenant, le contrôle des matériaux était principalement obtenu par des moyens expérimentaux ou, au mieux, par toute forme chimique. Ce n'est qu'aux *XIX^{ème}* et *XX^{ème}* siècles que la recherche systématique a donné naissance à un champ de recherche interdisciplinaire : science des matériaux [1]. Cette science est au centre des nombreuses grandes révolutions techniques, surtout pour électronique (ordinateurs, lecteurs CD et DVD, etc.), automobile (moteurs, carrosseries, phares, etc.), aviation, énergies renouvelables (panneaux solaires, etc.), nanosciences, nanotechnologies, etc [2].

Les atomes d'un matériau sont constitués d'un noyau chargé positivement et d'électrons chargés négativement. Ces électrons sont représentés en termes simplifiés et tournent autour du noyau. Chaque orbite ne peut contenir que le nombre maximum d'électrons, qui est déterminé par la mécanique quantique [1].

I.1. Classification des matériaux

Selon le tableau périodique (le table de *Mendeleïev*), les 118 éléments chimiques sont classés en trois (03) groupes qui sont les métaux, les non-métaux et les métalloïdes (voir Annexe).

I.1.1. Métaux

La plupart des éléments du tableau périodique sont des métaux, ils sont des bons conducteurs d'électricité et de chaleur à des basses températures, ils sont caractériser par leurs malléabilités et ductilités (un corps est dit malléable lorsqu'il peut subir une importante déformation plastique à la compression) [3]. Ils sont généralement des donneurs des électrons. La plus part des métaux sont située à gauche du tableau périodique, tels que les *métaux alcalins* (à part l'Hydrogène (*H*)), les alcalino-terreux, les métaux de transition, les lanthanides ou terres rares et les actinides [4].

I.1.2. Non-métaux

Les non-métaux sont le contraire des métaux, ces atomes sont liés entre eux par des liaisons covalentes et forme avec les métaux des liaisons ioniques. Ils sont des mauvais conducteurs d'électricités et ne conduit pas la chaleur c'est-à-dire des isolants thermiques et électriques, ils sont généralement des accepteurs d'électrons. Les semi-métaux ont des constantes diélectriques de réseau élevées et des susceptibilités diamagnétiques élevées [5].

Ils sont situés à droite de tableau périodique parmi lesquels 11 éléments sont gazeux comme (l'Hydrogène (*H*), Hélium (*He*), Oxygène (*O*), Azote (*N*), Flour (*F*), Néon (*Ne*), Clore (*Cl*), Argon (*Ar*), Krypton (*Kr*), Xénon (*Xe*) et Radon (*Rn*)) à température et pression ambiantes, cinq sont des solide (Charbon (*C*), Phosphore (*P*), Soufre (*S*), Sélénium (*Se*) et Iode (*I*)) et un liquide qui est le Brome (*Br*)) [6].

I.1.3. Métalloïdes

Les éléments qui séparent les métaux et les non-métaux sont appelés les métalloïdes ou bien les semi-métaux, ils sont à la fois caractérisés par les propriétés des métaux et des non-métaux. Ils ont tendance à être des solides brillants comportent comme des isolants à température ambiante et comme des conducteurs lorsqu'ils sont chauffés ou combinés avec d'autres éléments, c'est-à-dire des semi-conducteurs [5].

Le matériau est uni par les principales attractions entre les noyaux positifs et les électrons délocalisés. Donc la classification des matériaux s'appuie sur la nature des forces de liaison chimique entre ces atomes [1].

I.2. Forces de liaison entre les atomes

Toutes les liaisons ont une origine commune : l'attraction électrostatique entre les charges positives du noyau atomique et les charges négatives des électrons, on distingue plusieurs types de liaison représentée par les triangles de liaison ou triangles de *van Arkel* (voir figure I.2).

I.2.1. Liaison covalente

Lorsque deux électrons célibataires ou plus sont partagés entre deux non-métaux, il y aura une formation de la liaison covalente. Les matériaux liés avec une liaison covalente sont durs et cassants grâce à les couches d'électrons remplies. Dans ce type de liaison, la différence d'*électronégativité* doit être soit nulle soit inférieure à 1.7 sur l'échelle de *Pauling*, si cette différence n'est pas nulle on parle de liaison covalente polaire, c'est-à-dire les deux non-métaux ne sont pas les mêmes [7] voir figure (I.1).

I.2.2. Liaison ionique

Une liaison ionique (ou liaison électrovalence) est une liaison chimique qui peut être formé par deux atomes (par exemple *A* et *B* où l'atome *A* est un métal et *B* est non métal) possédant une grande différence d'*électronégativité* supérieure à 1.7, lorsque l'atome *A* transfère un ou plusieurs électrons pour former un ion chargé positivement (*cation*) à l'atome *B* qui capte ces électrons pour former un ion chargé négativement (*anion*). La liaison résulte de cette attraction entre le cation et l'anion c'est une liaison ionique [8]. Par exemple, le Sodium (*Na*) est mis à réagir avec le Chlore (*Cl*), pour former du Chlorure de Sodium (*NaCl*).

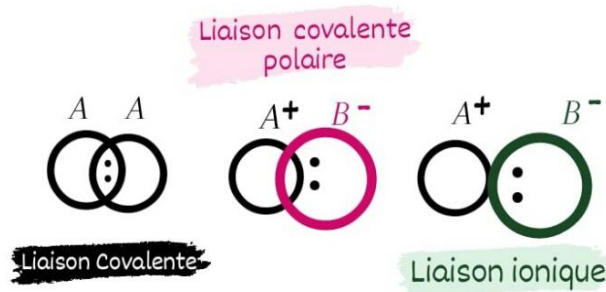


Figure I.1 : Représentation schématique de la formation des liaisons.

I.2.3. Liaison métallique

Une liaison métallique est un type de liaison chimique formée entre des atomes chargés positivement dans laquelle les électrons libres sont partagés entre un réseau de cations. En revanche, des liaisons covalentes et ioniques se forment entre deux atomes discrets. La liaison métallique est le principal type de liaison chimique qui se forme entre les atomes métalliques.

Les liaisons métalliques sont observées dans les métaux purs et les alliages et certains métalloïdes [9].

I.2.4. Liaison de Van der Waals

Les forces de Van der Waals c'est une liaison physique, des forces électriques relativement faibles qui attirent les molécules neutres les unes vers les autres dans les gaz liquéfiés et solidifiés, et dans presque tous les liquides et solides organiques. Les solides qui sont maintenus ensemble par les forces de van der Waals ont de manière caractéristique des points de fusion inférieurs et sont plus mous que ceux maintenus ensemble par les liaisons ioniques, covalentes et métalliques plus fortes [10].

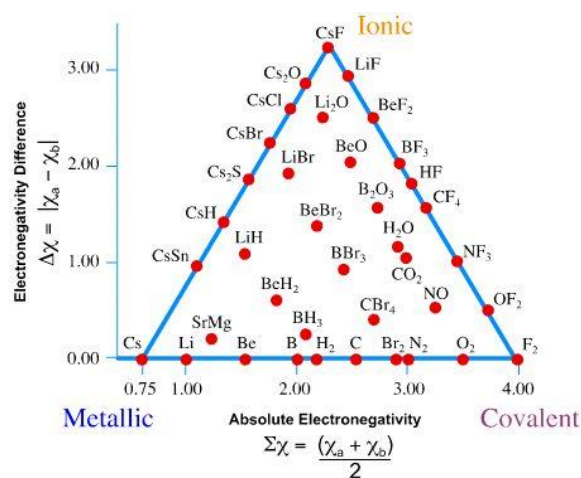


Figure I.2: Triangle de van Arkel-Ketelaar trace la différence d'électronégativité $\Delta\chi$ et d'électronégativité moyenne dans une liaison $\Sigma\chi$ [11].

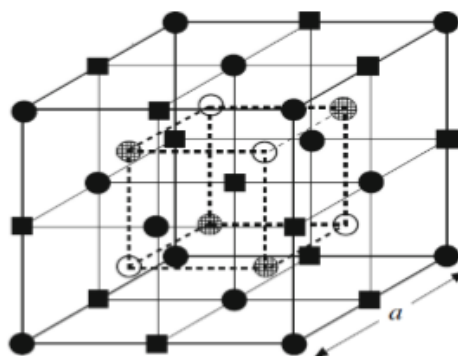
I.3. Alliages Heusler

Lorsque on combine deux ou plusieurs métaux purs ou bien des métaux et non métaux par fusion pour obtenir ou améliorer des propriétés qui ne peuvent pas être obtenu uniquement avec des matériaux originaux on parle des alliages c'est-à-dire un solide obtenu par cristallisation d'un mélange de au moins deux métaux liquides. Après solidification, on obtient un solide

polycristallin [3]. Il existe plusieurs types d'alliage tels que *Devarda*, *Heusler*, *Titane*, *Zamak*, *Ferroalliage*, alliage *Or-Cuivre*, etc, dans notre étude on a porté un intérêt au alliages *Heusler*.

En 1903, un alliage avec une formule de type Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique, sans avoir aucun élément ferromagnétique comme *Fe*, *Co*, *Ni* et *Gd* a été découvert par *Friedrich Heusler*. Ces alliages ont été démontré pour former l'antiphase thermique limitée, qui peut être utilisé pour les matériaux à mémoire et réfrigération magnétique. Les alliages Heusler ont ensuite attiré plus d'attention de la communauté spintronique depuis la première prédiction de la semi- métallicité sur un Half-Heusler *NiMnSb* par *Groot et al* en 1983. Ils sont donc connus pour être l'un des meilleurs ferromagnétiques semi-métalliques dans le but d'atteindre 100% de spin polarisation à température ambiante en raison de leur haute température de *Curie* et de grands moments magnétiques intrinsèques [13].

Les alliages Heusler sont regroupés en 04 familles en fonction de leur composition chimique tels que la figure (I.3) représente les différents types des alliages.



	●	○	■	▨
	A	B	C	D
Semi-Heusler ($C1_b$) : XYZ	X	Y		Z
Full-Heusler ($L2_1$) : X₂YZ	X	Y	X	Z
Heusler quaternaire : (XX') YZ	X	Y	X'	Z
Heusler inverse (XA) : X₂YZ	X	X	Y	Z

Figure I.3 : Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler [12].

Plusieurs alliages Heusler peut être formé en joignant différents éléments selon le tableau périodique qui sont présentés par la figure (I.4), où les éléments X, Y et Z sont respectivement les cases rouges, bleues et vertes.

X_2YZ 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.4 : Tableau périodique des éléments constituant les alliages Heusler [13].

I.3.1 Alliages Heusler inverses

Les Full-Heusler inverses ont la formule X_2YZ où la valence de l'atome du métal de transition X est plus petite que celle de Y . Comme conséquence, les composés inverses Heusler cristallisent dans la structure dite XA ou $X\alpha$, où la séquence des atomes est $X-X-Y-Z$ et le prototype est Hg_2TiCu [14]. Dans tous les cas, la structure XA est énergétiquement préférée par rapport à la structure $L2_1$ des composés Full-Heusler habituels où la séquence des atomes est $X-Y-X-Z$. Ce dernier a également été confirmé par des expériences sur Mn_2CoGa et Mn_2CoSn films ainsi que des échantillons Mn_3Ga dopés au (Co) [15-16], mais des expériences sur Mn_2NiSb révèlent que l'arrangement réel des atomes sur les différents sites peut être influencé par la méthode de préparation [17]. Les Heusler inverses sont devenus plus intéressants depuis leurs utilisations en combinant la croissance cohérente sur les semi-conducteurs avec de grandes températures de *Curie* qui peuvent dépasser les $1000^\circ K$ comme dans le cas de Cr_2CoGa [18]. Plusieurs de ces composés ont été identifiés comme étant des aimants semi-métalliques. L'apparence de la semi-métallicité est associée dans tous les cas à un comportement *Slater-Pauling* du moment total spin-magnétique [19].

I.3.2. Alliages Half-Heusler

Alliages semi-Heusler « Half-Heusler » ont une formule chimique XYZ , qui sont constitués de deux parties : une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique. Leur structure cristallographique est $C1_b$ avec le groupe d'espace cubique $F-43m$ (groupe d'espace N° 216) [19].

I.3.3. Alliages Heusler quaternaires

Une autre famille de Heusler de type $LiMgPdSn$, également connue sous le nom de composés Heusler de type $LiMgPdSb$ [20] appelés Heusler quaternaires. Ce sont des composés quaternaires de formule chimique $(XX')YZ$ où X, X' et Y sont des atomes de métaux de transition. La valence de X' est plus basse que la valence de X et la valence de l'élément Y est inférieure à la valence des deux X et X' . La séquence des atomes le long de la diagonale du cube à face centré (*cfc*) est $X-Y-X'-Z$ qui est énergétiquement la plus stable [21].

I.3.4. Alliages Full-Heusler

Les alliages Heusler ou Full-Heusler ils cristallisent dans la structure $L2_1$, dans un groupe d'espace cubique $Fm-3m$ (groupe d'espace N° 225) et leur prototype est le Cu_2MnAl . Ils sont donnés par la formule chimique X_2YZ où X et Y appartient à des métaux de transition et Z est un élément du groupe (III), (IV) ou (V) selon le tableau périodique, Y peut être remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux (groupe (II-A)) [19].

a) Structure cristallographique

Les alliages Full-Heusler représentent la deuxième famille d'alliages Heusler après les semi Heusler. En particulier les composés contenant du Co et du Mn , ce sont des alliages Full-Heusler qui ont attiré le plus d'attention. Ils sont tous ferromagnétiques avec hautes températures de *Curie* (au-dessus de $600^\circ K$) [22].

Les alliages Full-Heusler de composition chimique X_2YZ cristallisent théoriquement dans la phase $L2_1$ (voir figure. I.8). Les deux atomes de X se positionnent aux sites tétraédriques de la maille (c'est-à-dire les sites $(0, 0, 0)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$) alors que les atomes Y et Z se trouvent au niveau des sites octaédriques ainsi qu'aux positions $(1/4, 1/4, 1/4)$ pour les atomes Y et $(3/4, 3/4, 3/4)$ pour les atomes Z .

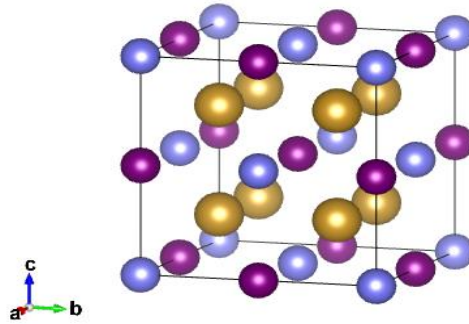


Figure I.5 : Structure cristallographique théorique des alliages Full-Heusler

La structure $L2_1$ a des phases complètement ordonnées mais, souvent les alliages Full-Heusler adoptent généralement des phases partiellement désordonnées telles que les phases B_2 , DO_3 ou bien complètement désordonnées dans le cas de la phase A_2 . Lorsque les atomes X occupent leurs sites respectifs, alors que le désordre complet se produit qu'entre les sites des atomes Y et Z , la structure B_2 est obtenue. Dans le cas de la phase DO_3 , il y a un échange de site entre les atomes X et les atomes Y et enfin, si tous les sites sont occupés au hasard par les atomes de X , Y et Z , alors cette phase est appelée A_2 (Voir Figure (I.8)) [19-23].

b) Température de Curie

La température de *Curie* T_c ou point de *Curie* d'un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique est un point très important dans le développement de matériaux semi-métalliques magnétiques à laquelle le matériau perd son aimantation permanente, c'est -à-dire le matériau devient alors paramagnétique. Comparés aux semi-conducteurs magnétiques dilués (*DMS*), il est plus courant de trouver des alliages Heusler avec des températures de *Curie* supérieures à l'ambiante. Néanmoins, il reste nécessaire de prendre en compte ce facteur lors du développement de nouvelles compositions : en effet, T_c dépend fortement de la composition [19] .

La figure (I.6) présente les valeurs de la température de *Curie* pour une sélection de matériaux Full-Heusler [24].

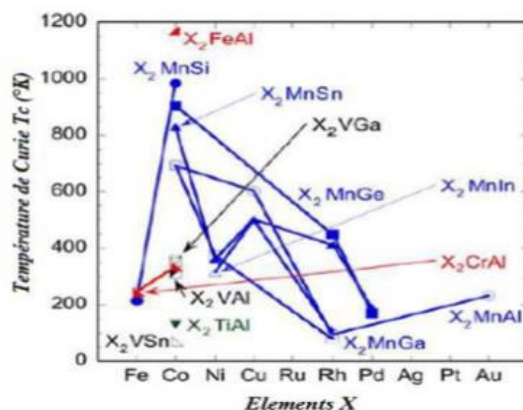


Figure.I.6 : Température de Curie T_c pour un ensemble d'alliages Full-Heusler [24].

c) Paramètre de maille

Le paramètre de maille est un point très important pour le développement des alliages Heusler sans modifier ses propriétés cristallines, où la figure (I.7) présente les paramètres de maille pour une sélection des alliages Full-Heusler.

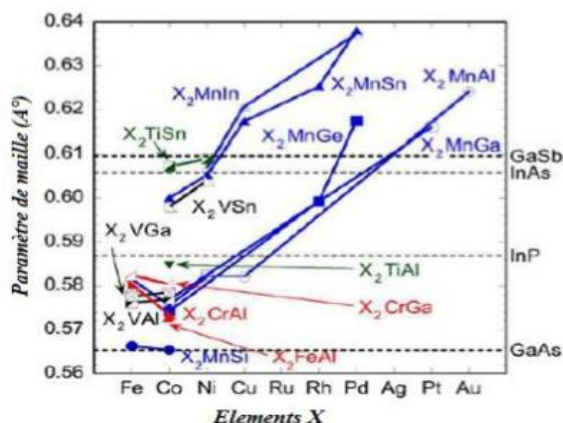


Figure I.7 : Paramètres de maille pour un ensemble d'alliages Full-Heusler [24].

d) Type des phases structurales des alliages Full-Heusler

L'occupation de deux sous-réseaux cubique à face centré (*cf*) par des atomes de X distingue les alliages Full-Heusler avec la structure $L2_1$ avec le groupe d'espace $Fm-3m$. Bien que dans cette structure, les atomes de X sont situés sur les positions des seconds voisins, leur interaction est importante pour expliquer les propriétés magnétiques de ces composés [19-25].

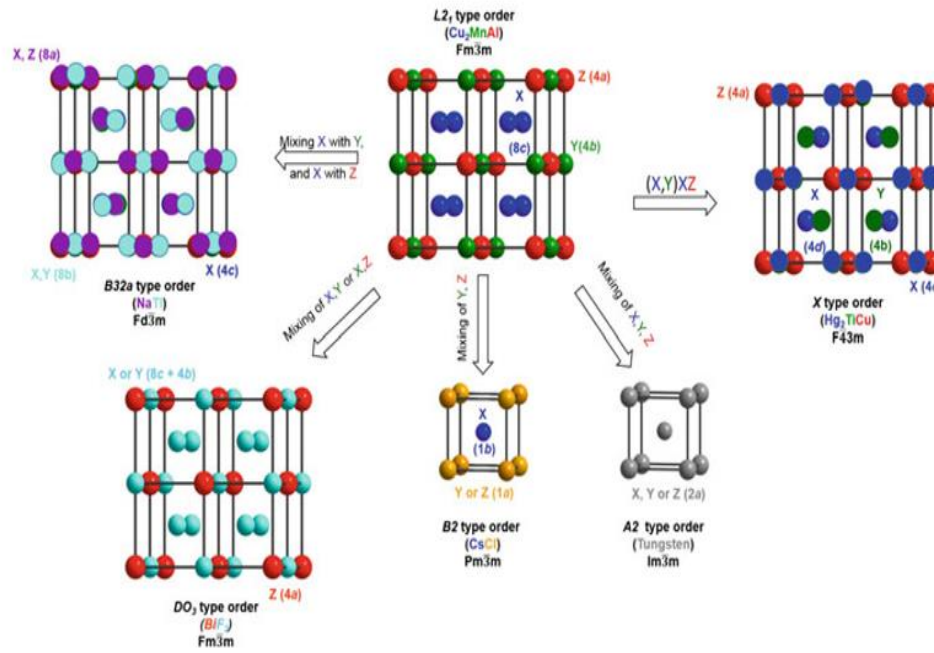


Figure I.8 : Différents types de structure des alliages Full-Heusler [12-19].

Pour cela on peut citer les types de structures les plus courants :

- Structure DO₃

La structure DO₃ est obtenue lorsqu'un échange entre les positions cristallographiques des atomes X et Y ou X et Z dans le même groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, elle est décrite sur la base d'un réseau BiF_3 .

- Structure B₂

S'il y a un mélange aléatoire sur les positions cristallographiques des atomes Y et Z et les sites Y et Z deviennent équivalents alors la structure de type B₂ est obtenue. Cette structure peut être décrite sur la base du réseau $CsCl$ et à cause de ce mélange, nous obtenons le réseau $CsCl$, où X est situé au centre d'un cube entouré au hasard par les atomes Y et Z (voir figure (I.8)). La symétrie est réduite et le résultat est le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$, donc c'est une structure de type $CsCl$. Tous les atomes X sont situés en position Wykhoff (1b), les atomes Z et Y sont répartis aléatoirement en position (1a) [19].

- Structure A₂

Un désordre complet sur la position Wykhoff (2a), dont les composés Full-Heusler X₂YZ entre tous les sites donnent la structure de type A₂ avec une symétrie réduite $Im\bar{3}m$. Les sites X, Y et

Z deviennent équivalents, ce qui donne un réseau cubique centré également connu sous le nom de structure en Tungstène (W) [19].

- Structure B32a

Ce type de structure est formé si les atomes X sur les deux réseaux (*cfc*) se mélangent. Par ailleurs, les atomes X d'un sous réseau (*cfc*) sont distribués aléatoirement avec les atomes Y, les atomes X dans le second réseau (*cfc*) entremêlés avec les atomes Z (groupe d'espace *Fd3m*). Cependant, ce type de commande est très rare à réaliser expérimentalement [19].

- Structure X

La structure de type X est aussi parfois appelée structure de Heusler inverse (groupe d'espace *F-43m*). Ce type de structure est formé si le nombre atomique de l'atome Y est supérieur au nombre atomique de l'atome X. La différence avec la structure $L2_1$ est mise en évidence en se référant à la structure X en tant que composé (XY)X Z [19].

- Structure Y

La structure de type Y est formée si chacun des quatre réseaux (*cfc*) interpénétrés de l'ancienne structure de type $L2_1$ est occupé par un atome différent. Ce type de structure est connu sous le nom $LiMgPdSn$ avec le groupe d'espace *F-43m* [19].

I.4. Propriétés magnétiques et la Semi-métallicité des alliages Full-Heusler

I.4.1. Propriétés magnétiques des alliages Full-Heusler

Dans cette partie, nous allons discuter les propriétés magnétiques des alliages Heusler et en expliquant leurs moments magnétiques et leurs interactions d'échange.

L'alliage Heusler a un magnétisme très intéressant. Dans la même série d'alliages différents phénomènes magnétiques peuvent être étudiés, comme l'antiferromagnétisme et le paramagnétisme de *Pauli*. Ce comportement magnétique reflète la nature complexe des interactions d'échange dans ces systèmes. Notez que la plupart des alliages Heusler sont ferromagnétiques et saturés pour les champs magnétiques faibles appliqués. Les propriétés ferromagnétiques et semi-métalliques de ces alliages posent de sérieux problèmes et leurs explications sont très compliquées. Selon le nombre d'atomes magnétiques présents dans l'unité de base, plusieurs mécanismes d'échange peuvent coexister et se mélanger.

Par exemple, dans un système basé sur (Mn) (X_2MnZ), le moment magnétique total est limité à (Mn) . L'échange indirect semble être le mécanisme le plus probable dû à (Mn) . Les moments magnétiques sont séparés par une grande distance [19].

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. Dans ce cas, les choses se compliquent car il y a beaucoup d'interactions d'échange entre les différents atomes magnétiques contribuant chacune à la formation de l'état magnétique d'une manière coopérative [19].

D'après *Slater* et *Pauling* le moment magnétique d'un métal peut être estimé à partir du nombre d'électrons de valence où la figure (I.9) présente le moment magnétique total en fonction du nombre d'électrons de valence (comportement *Slater-Pauling*). Cette courbe comprend deux parties : la partie positive ($+\mu_B/1e$) et la partie négative ($-\mu_B/1e$) [19-26-27].

Les alliages situés sur la courbe négative présentent un magnétisme itinérant tandis que les composants se trouvant sur la courbe positive montrent plutôt un magnétisme localisé. Le moment magnétique par atome est assumé être donné par la relation suivante [19-28] :

$$m \approx N_v - 6 \quad (\text{I.1})$$

Où N_v est le nombre d'électrons de valence.

Ce qui signifie que le moment magnétique par atome n'est que le nombre d'électrons de valence moins six. Pour les alliages Full-Heusler X_2YZ on a quatre atomes par maille et la règle *Slater-Pauling* est donnée par [19] :

$$m_{X_2YZ} = N_v - 24 \quad (\text{I.2})$$

D'après la figure (I.9), le moment magnétique des alliages Heusler est également contrôlé par l'atome Z . Par exemple le (Si) , qui a 4 électrons de valence, possède un moment magnétique plus élevé par rapport aux composés Heusler équivalents contenant (Al) comme élément Z . Cet effet provient de l'accroissance du nombre d'électrons d associés à l'atome Z [19].

Comme indiqué précédemment, les changements structuraux des alliages Heusler peuvent avoir un effet important sur leurs propriétés magnétiques. Tous les échanges atomiques peuvent changer l'hybridation locale des orbitales. Les moments magnétiques provenant des

électrons de valence localisés au niveau des orbitales (d) peuvent être affectés par cet échange interatomique [14].

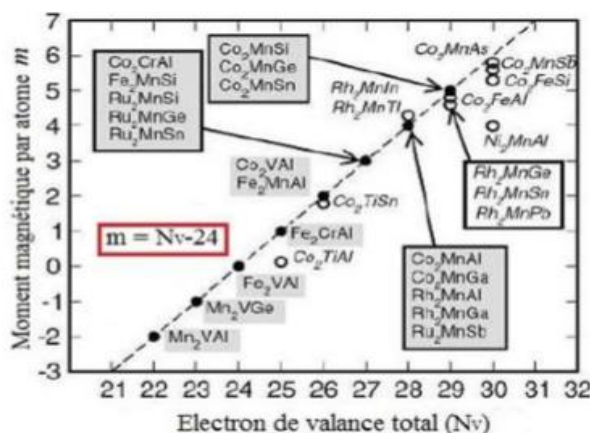


Figure I.9 : Courbe de Slater-Pauling pour les alliages 3d en fonction d'électrons de valence [29].

I.4.2. Semi-métallicité des alliages Ful-Heusler

Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'état électronique ($N(E_F)$) au niveau de *Fermi* pour les électrons de spin majoritaires (*up* : $N\uparrow(E_F)$) et de spin minoritaires (*down* : $N\downarrow(E_F)$). La polarisation P en spin, qui mesure l'asymétrie en spin, peut se définir par l'expression [19-30] :

$$P = \frac{N\uparrow(E_F) - N\downarrow(E_F)}{N\uparrow(E_F) + N\downarrow(E_F)} \quad (\text{I.3})$$

Pour ($P = 1$), les matériaux semi-métalliques présentent des caractéristiques 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 par conséquent, leur polarisation en spin est de 100% (voir figure (I.10)) [19].

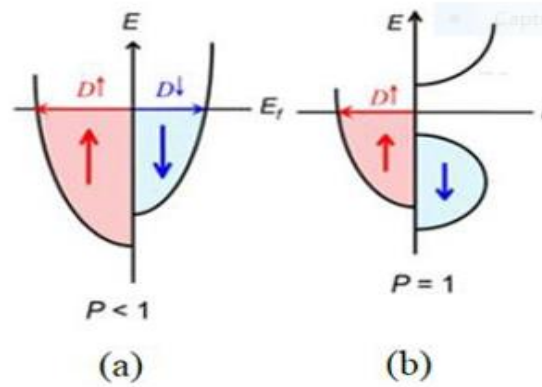


Figure I.10 : Structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) semi-métallique [19].

Cependant, depuis l'étude de *Groot* [19-31], un grand nombre de composés, tels que les alliages Heusler, CrO_2 [19-32], ou le Graphène [19-33] sont considérés comme étant des semi-métaux et grâce aux propriétés de conduction, les matériaux semi-métalliques peuvent potentiellement posséder une polarisation en spin de 100%, tout en envisageant de forts effets magnéto résistifs (magnétorésistance tunnel et magnétorésistance géante).

La structure électronique joue alors un rôle important dans la détermination des propriétés magnétiques et de semi-métallicité des alliages Heusler. Après les premières études des alliages Heusler, dans les années 70, les premières indications de semi-métallicité sont menées sur les couches de Co_2MnAl et de Co_2MnSn par *Kübler* [34] et de Co_2MnSi , Co_2MnGe par *Ishida* [35]. Le composé Co_2FeSi [36-37] présente également un comportement semi-métallique expérimentalement et théoriquement.

I.5. Conclusion

Dans ce chapitre, on a vu un aperçu général sur la classification des matériaux (métal, non métal et metalloïde), les alliages Heusler et plus précisément les alliages Full-Heusler qui sont caractérisés par leurs grandes températures de *Curie* supérieure à l'ambiante et un grand moment magnétique intrinsèque, pour étudier ces alliages théoriquement plusieurs méthodes ont été proposer. Dans le chapitre suivant nous allons présenter un formalisme théorique sur le comportement magnétique et thermodynamique des matériaux et les codes utilisés pour calculer ces propriétés.

Références

- [1] Understanding materials science / Rolf E. Hummel.—2nd ed, TA401.6.A1H86 2004.
- [2] « Science des matériaux ». *Wikipédia*, 22 mai 2021. *Wikipedia*, https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Science_des_mat%C3%A9riaux&oldid=183142483.
- [3] Support de Cours « Rappels atomistiques, structure des métaux, des alliages et des céramiques» (2009-2010).
- [4] Futura.« Métal ». *Futura*, <https://www.futurasciences.com/sciences/definitions/matiere-metal-3877/>.
- [5] « Liste des éléments: demi-métaux ou métalloïdes ». Liste des éléments: demi-métaux ou métalloïdes,(2019), <https://www.greelane.com/fr/science-technologie/mathematiques/science/semimetals-or-metalloids-list-606662>.
- [6] « Non métal ». *Wikipédia*, (2020) . *Wikipedia*, <https://fr.wikipedia.org/wiki/Nonm%C3%A9tal>.
- [7] « Liaison covalente ». *Wikipedia*, https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Liaison_covalente&oldid=181135526
- [8] « Liaison ionique ». *Wikipédia*,(2020) . *Wikipedia*, https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Liaison_ionique&oldid=169062829.
- [9] By Anne Marie Helmenstine, Ph.D.Metallic Bond: Definition, Properties, and ExamplesUnderstand How Metallic Bonding Works.
- [10] « Van Der Waals Forces | Chemistry and Physics ». *Encyclopedia Britannica*, <https://www.britannica.com/science/van-der-Waals-forces>.
- [11] Chemistry LibreTexts. 2021. 23.5: Metallic Bonding. Available at: [https://chem.libretexts.org/Courses/University_of_Missouri/MU%3A__1330H_\(Keller\)/23%3A_Metals_and_Metallurgy/23.5%3A_Metallic_Bonding](https://chem.libretexts.org/Courses/University_of_Missouri/MU%3A__1330H_(Keller)/23%3A_Metals_and_Metallurgy/23.5%3A_Metallic_Bonding).
- [12] C. Felser, H.Atsumi. Heusler Alloys Properties, Growth, Applications. Springer Series in Materials Science 222 (2016).
- [13] A. Hirohata, M. Kikuchi, N. Tezuka, K. Inomata, J. Claydon, Y. Xu, and G. Vanderlaan, —Heusler alloy/semiconductor hybrid structures, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 10, no. 2, pp. 93–107, (2006).
- [14] Le magazine d'information de l'université Paris-Sud, janvier- février 2008 numéro 69.
- [15] J. Winterlik, G.H. Fecher, B. Balke, T. Graf, V. Alijani, V. Ksenofontov, C.A. Jenkins, O. Meshcheriakova, C. Felser, G. Liu, S. Ueda, K. Kobayashi, T. Nakamura, M. W—jcik, *Phys. Rev. B* 83, 174448 (2011).
- [16] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, C. Felser, *Appl. Phys. Lett.* 99, 222510 (2012).

- [17] H. Luo, W. Zhu, L. Ma, G. Liu, Y. Li, X. Zhu, C. Jiang, H. Xu, G. Wu, *J. Phys. D Appl. Phys.* 42, 095001 (2009).
- [18] I. Galanakis, E. Saisiöoglu, *Appl. Phys. Lett.* 99, 052509 (2011).
- [19] NN. KOUDJETI, Etude Théorique des propriétés structurales électroniques et magnétiques d'alliage Full Heusler à base de terres rares, (2018) université de Tlemcen (mémoire-Master).
- [20] D. Xu, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, *J. Appl. Phys.* 105, 07E901 (2009).
- [21] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S.S. Naghavi, C. Felser, *Phys. Rev. B* 83, 184428 (2011).
- [22] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, in *Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements. Part 2. Landolt-Börnstein, New Series, Group III*, vol 19c, ed. by H.R.J. Wijn (Springer, Berlin 1988) pp. 75D184.
- [23] A.Neggache. Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de Co_2FeAl . Thèse de doctorat : Spécialité Physique. Université Paris Nord-Paris XIII. 168p. (2014).
- [24] Heusler Alloys/ Semiconductor hybrid structures: A. Hirohata, M.Kikuchi, N. Tezuka, K. Inomata. *Current Opinion in Solid State and Material Science* 10 (2006) 93-107. [15] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow. *Phys. Rev. Lett.* 50, 2024 (1983)
- [25] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow. *Phys. Rev. Lett.* 50, 2024 (1983).
- [26] .C. Slater, *Phys Rev* 49 (1936)537.
- [27] L. Pauling, *Phys Rev* 54 (1938) 899.
- [28] 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 (2005).
- [29] I. Galanakis, P. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, —Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles, *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 5, pp. 765–775, (2006).
- [30] 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).
- [31] R. A. de Groot and F. M. Mueller, —New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027,(1983).
- [32] 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.

- [33] Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, —Half-metallic graphene nanoribbons, *Nature*, vol. 444, no. 7117, pp. 347–349, (Nov. 2006).
- [34] 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).
- [35] 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).
- [36] 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).
- [37] 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).

Chapitre II

Formalisme théorique et méthodes de calculs

C *hapitre II*

Formalisme théorique et méthodes de calculs

Comme on a déjà mentionné que les alliages Heusler présentent des propriétés physico-chimiques très intéressantes qui sont la base des applications industrielles tels que les cellules solaires, les applications thermoélectriques, la spintronique, ou les technologies d'avenir comme la réfrigération magnétique...etc.

Ces dernières années, il y a eu un intérêt croissant dans le domaine des solides en raison du développement d'outils expérimentaux et de modélisation avancés. La prédiction des transitions de phase structurelles, des propriétés électroniques, magnétiques et thermodynamiques trouve des applications importantes dans la recherche sur la matière condensée et la science des matériaux, ainsi que dans la recherche interdisciplinaire impliquant la géophysique et les sciences de la Terre.

II.1 Comportements magnétiques

Les matériaux et plus précisément les alliages Heusler ont des propriétés magnétiques très intéressantes, tous ces matériaux sont plus ou moins affectés par le champ magnétique et l'état magnétique du matériau dépend de sa température et d'autres variables (comme la pression et le champ magnétique externe). De sorte que le matériau présente différentes formes de magnétisme en fonction de sa température.

Les aimants permanents possèdent des moments magnétiques permanents à l'origine du ferromagnétisme. Cependant, la plupart des matériaux n'ont pas de moments permanents. Dans ce dernier, certains sont attirés par la présence d'un champ magnétique (paramagnétisme). Au contraire, d'autres en sont repoussés (diamagnétisme) et certains ont des relations plus compliquées avec le champ magnétique externe (antiferromagnétisme) [1]. Ces moments magnétiques peuvent s'aligner en appliquant un champ magnétique qui produit une aimantation \vec{M} proportionnelle au champ d'induction \vec{H} donné par la relation (II.1) [2].

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (\text{II.1})$$

Où χ désigne le coefficient de proportionnalité appelé susceptibilité magnétique, selon sa valeur et son signe on distingue différents types de magnétisme [2], cela signifie que les matériaux magnétiques peuvent être divisés en deux catégories : les matériaux magnétiques désordonnés et les matériaux magnétiques ordonnés.

Dans la première catégorie (non coopérative) on trouve les diamagnétiques et les paramagnétiques.

II.1.1. Diamagnétisme

Selon la loi de *Lenz*, ce magnétisme provient de changements dans le mouvement orbital des électrons lorsqu'ils sont affectés par un champ magnétique. On dit que les matériaux sont diamagnétiques si leurs composés d'atomes ne comportent pas des moments magnétiques lorsqu'aucun champ magnétique n'est appliqué, lors de l'application d'un champ magnétique, ils obtiendront une polarisation magnétique (apparition d'une faible aimantation) de sens opposé à la direction du champ appliqué [3].

Lorsque la susceptibilité magnétique χ est négative (généralement très faible), le corps est dit "diamagnétique" tels que le Carbone (C), le Cuivre (Cu)... Les supraconducteurs peuvent être aussi considérés comme des corps diamagnétiques idéaux avec $\chi = -1$. Cette susceptibilité magnétique est indépendante de la température et l'aimantation est caractérisée

par une susceptibilité négative. Notons que lorsque le champ égal à zéro, l'aimantation est nulle. Ces matériaux sont caractérisés par une perméabilité magnétique relative $\mu_r < 1$ [4].

II.1.2. Paramagnétisme

Le matériau a des moments magnétiques permanents libres non nuls, ils n'interagissent pas les uns avec les autres et peuvent se déplacer de manière aléatoire dans n'importe quelle direction est dit matériau paramagnétique comme l'Aluminium (*Al*), le Manganèse (*Mn*) et le Tungstène (*W*). Sous l'action du champ magnétique, le moment magnétique a tendance à être partiellement aligné avec la direction du champ magnétique (la valeur moyenne de la direction du moment magnétique a été modifiée) [5], ce qui conduit à une aimantation positive « à aimantation inductive » apparaît parallèle au champ magnétique c'est-à-dire $\chi > 1$. [3]

Notons que ce phénomène diminue avec l'augmentation de la température puisque l'agitation thermique désoriente les dipôles magnétiques élémentaires. Les argiles contenant du Fer sont paramagnétiques. En absence du champ magnétique, les moments magnétiques sont disposés au hasard et se compensent en moyenne de telle sorte que l'aimantation totale soit nulle. Ce dernier est non nul si on applique un champ magnétique \vec{B} qui devient de plus en plus importante vers les très basses températures [2]. Ces matériaux sont caractérisés en général par une perméabilité magnétique relative $\mu_r > 1$ [4].

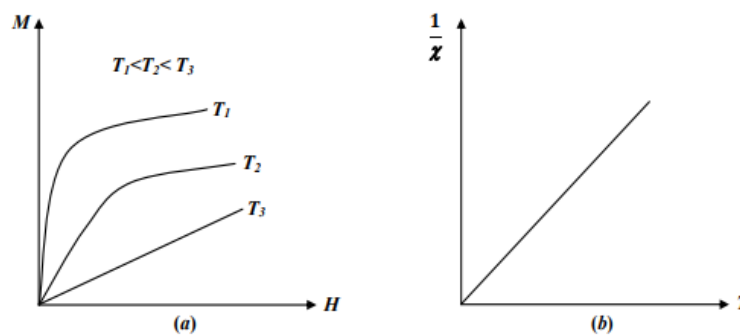


Figure II.1 : (a) Variation de l'aimantation sous un champ appliqué, (b) variation thermique de $1/\chi$.

La deuxième catégorie (coopérative) on trouve les ferromagnétiques, les ferrimagnétiques et les antiferromagnétiques.

II.1.3. Ferromagnétisme

Dans les substances ferromagnétiques, l'interaction entre les atomes adjacents est appelée une interaction d'échange positive et cette interaction favorise l'alignement des moments

magnétiques dans une région locale appelée domaine de *Weiss* ou domaine magnétique. En l'absence de champ magnétique externe, l'aimantation spontanée M_s apparaîtra dans chaque domaine à orientation aléatoire, de sorte que l'aimantation totale de l'échantillon reste nulle. En appliquant un champ magnétique externe au matériau ferromagnétique, les domaines magnétiques sont progressivement alignés avec la direction du champ magnétique [3-7].

La susceptibilité magnétique est positive très grande lorsque la température est inférieure à la température critique cependant, à haute température, au-dessus de la température de transition, la susceptibilité sera similaire à celle d'un matériau paramagnétique à cause de l'agitation thermique : c'est la loi de *Curie-Weiss* [3].

Cependant, en raison des interactions magnétiques, la susceptibilité au lieu de devenir infinie à $0^\circ K$ comme dans un paramagnétique devient infinie à une température caractéristique, appelée température de Curie T_c en dessous de cette dernière, les interactions dominent l'agitation thermique et une aimantation spontanée M_s apparaît en l'absence de champ appliqué, aimantation qui atteint à température nulle sa valeur maximale M_0 , correspondant au parallélisme de tous les moments individuels. On peut observer le ferromagnétisme dans les métaux de transitions comme : le Fer (*Fe*), le Cobalt (*Co*), le Nickel (*Ni*) et certains des matériaux de terres rares comme le Gadolinium (*Gd*) [4].

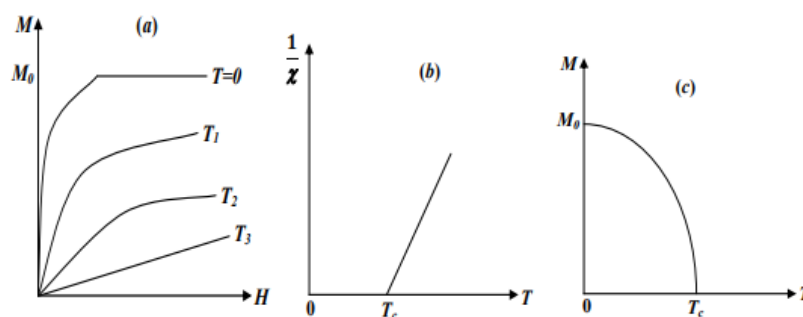


Figure II.2 : (a) Variation de l'aimantation sous l'effet du champ (b) variation thermique de $1/\chi$, (c) variation thermique de l'aimantation spontanée.

II.1.4. Ferrimagnétisme

Dans un matériau ferrimagnétique, l'interaction d'échange négative et l'orientation des moments magnétiques se fait dans deux sous-réseaux qui n'ont pas la même aimantation et de directions antiparallèles d'amplitude différente.

Le comportement magnétique se traduit par une aimantation spontanée similaire au ferromagnétiques même en l'absence d'un champ extérieur appliqué. Au-dessus d'une

température critique (température de *Curie*), l'ordre magnétique est perdu et le matériau se comporte comme un paramagnétique. Le ferrimagnétisme présente donc des similitudes avec le ferromagnétisme au-dessous de T_c mais ils sont différents au niveau de l'ordre magnétique, les ferrites, les grenats sont des exemples de matériaux ferrimagnétiques [3-4].

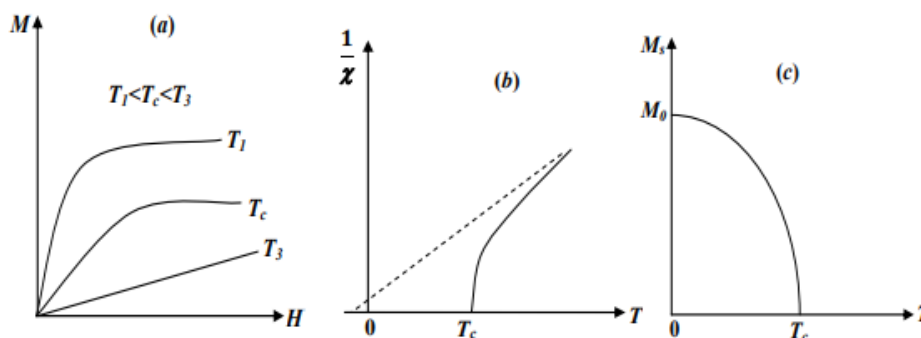


Figure II.3 : (a) Variation de l'aimantation sous l'effet du champ (b) variation thermique de $1/\chi$, (c) variation thermique de l'aimantation spontanée.

II.1.5. Antiferromagnétique

Les matériaux antiferromagnétiques, se décomposent en deux sous-réseaux ferromagnétiques de moments magnétiques antiparallèles. L'interaction entre les moments appelée interaction d'échange négative empêche l'alignement des moments dans un seul sens sous l'action d'un champ magnétique extérieur [2].

La susceptibilité magnétique est positive mais généralement plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques. De manière similaire aux matériaux ferromagnétiques, pour des températures supérieures à une température critique appelée température de *Néel*, qui présente un minimum pour des substances polycristalline, ces matériaux se comportent comme des paramagnétiques. Les alliages ($FeMn$) et l'oxyde (NiO) sont des exemples de matériaux antiferromagnétiques [3-6-7].

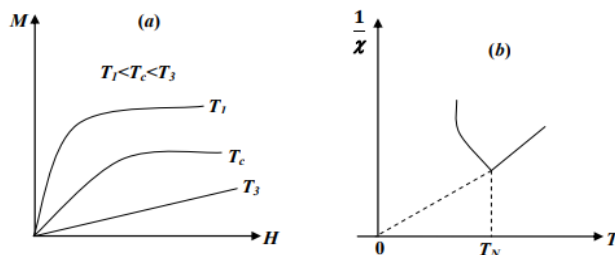


Figure II.4: (a) Variation de l'aimantation sous champ appliqué, (b) Variation thermique de $1/\chi$.

II.2. Ferromagnétisme semi-métallique

Dans les années 1980, les propriétés magnéto-optiques inhabituelles de plusieurs matériaux ont inspiré des recherches sur leur structure électronique, ce qui a conduit à des résultats inattendus. Selon l'orientation du spin, certains matériaux se présenteront comme des métaux, alors qu'en même temps ils montreront des propriétés isolantes dans d'autres orientations de spin (figure (II.5)). Cette propriété est appelée ferromagnétisme semi-métallique (HFM) [8-9]. De *Groot et al* ont développé un système de classification pour distinguer trois types différents de ferromagnétisme semi-métallique [10].

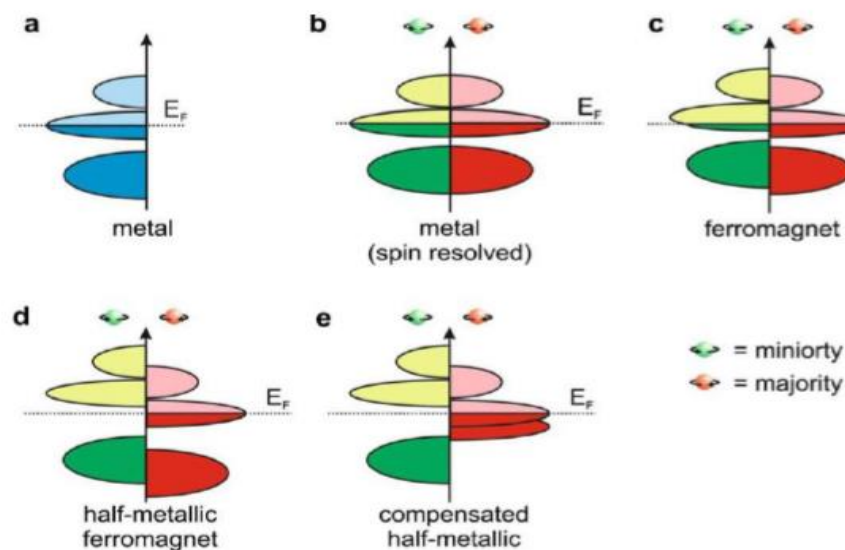


Figure II. 5 : Représentation schématique de la densité d'états (DOS) [11].

Formellement, la polarisation de spin complète de porteurs de charge dans un HMF n'est atteinte que dans le cas limite de la température zéro et la disparition des interactions spin-orbite. Comme la plupart des composés Heusler ne contiennent que des éléments 3d donc ne présentent aucun couplage spin-orbite, ils sont des candidats idéaux pour présenter le ferromagnétisme semi-métallique [11].

II.3. Propriétés Thermodynamique

Les propriétés thermodynamiques des matériaux sont à la base de la physique du solide et des applications industrielles. De plus, l'étude des propriétés thermodynamiques des matériaux est très importante pour élargir notre compréhension du comportement spécifique des matériaux sous haute pression et / ou haute température. Ces caractéristiques sont étroitement liées à la vibration du réseau et sont donc liées aux phonons.

Il existe deux modèles principaux pour prédire la capacité calorifique des cristaux, le modèle de *Debye* et le modèle d'*Einstein*, et chaque modèle suppose la densité de mode des phonons. Historiquement, ces deux modèles ont été développés au début du XX^{ème} siècle pour expliquer le comportement de la capacité calorifique des solides en fonction de la température en étudiant les vibrations réseau cristallin : le modèle d'*Einstein*, en 1907[12] et celui de *Debye*, en 1912 [13].

II.3.1. Modèle d'*Einstein*

En physique statistique et en physique du solide, le modèle d'*Einstein* est un modèle permettant de décrire la contribution des vibrations du réseau à la capacité calorifique d'un solide cristallin. Sur la base de deux hypothèses, chaque atome de la structure est un oscillateur harmonique quantique 3D et les atomes vibrent à la même fréquence. Les vibrations du réseau cristallin sont quantifiées, c'est-à-dire que les énergies de chaque mode normal de vibration ne peuvent prendre que des valeurs discrètes. Ce modèle repose donc sur la dualité onde-particule des phonons et sur le fait que les $3N$ oscillateurs harmoniques vibrent à la même fréquence, de manière isotrope. Le modèle d'*Einstein* trouve la loi de *Dulong* et *Petit*, pour les hautes températures, Cependant, à basse température, le modèle ne correspondait pas aux résultats des mesures expérimentales, ce qui est différent du modèle de *Debye*. Cette discordance du modèle d'*Einstein* avec l'expérience provient de l'hypothèse infondée selon laquelle les oscillateurs harmoniques vibrent à la même fréquence ω_e [14].

II.3.2. Modèle de *Debye*

Le modèle de *Debye* est une explication, développée par *Peter Debye* en 1912, du comportement de la capacité thermique des solides en fonction de la température. Il consiste à étudier les vibrations du réseau d'atomes formant le solide, autrement dit, les phonons. Ce modèle permet d'expliquer précisément les relevés expérimentaux, alors que le modèle d'*Einstein*, basé sur la notion d'oscillateur harmonique quantique, présentait une légère différence. Le modèle de *Debye* rejoint également la loi de *Dulong et Petit* à haute température [15].

a) La loi de *Dulong et Petit*

En thermodynamique, la loi de *Dulong et Petit* indiquent qu'à des températures élevées, la capacité thermique molaire d'un solide a tendance à être une valeur constante et indépendante de la nature du solide, égale à $3R$ (en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$) où R est la constante des gaz parfaits. Elle est nommée d'après les physiciens français *Pierre Louis Dulong* et *Alexis Thérèse Petit* pour

leurs travaux expérimentaux sur la chaleur spécifique, publiés en 1819. Cette loi peut être dérivée de la loi d'équipartition de l'énergie [16].

b) Formalisme de modèle quasi-harmonique de Debye

Une fois l'état d'équilibre pour une pression et température (P, T) données a été obtenu, d'autres propriétés thermodynamiques peuvent être également évaluées en utilisant le volume d'équilibre correspondant dans des expressions thermiques appropriées. Par exemple, la capacité calorifique à volume constant C_V , l'entropie et le coefficient de dilatation thermique α sont données dans le modèle *quasi-harmonique* de *Debye* suivant les équations (II.8), (II.9) et (II.10) respectivement [5]. Dans le modèle *quasi-harmonique* de *Debye*, la fonction de *Gibbs* hors d'équilibre $G^*(V, P, T)$ donnée par l'équation (II.2) :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{Vib}(\theta(V), T) \quad (\text{II.2})$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale par unité de cellule, PV correspond à la constante de la pression hydrostatique, $\theta(V)$ est la température de *Debye*, et A_{Vib} est le terme de vibration, qui peut être écrit selon le modèle de *Debye* de la densité d'état de phonon et elle est donnée par la relation suivante [17-18] :

$$A_{Vib}(\theta, T) = nKT \left[\frac{9\theta}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D\left(\frac{\theta}{T}\right) \right] \quad (\text{II.3})$$

Où n est le nombre d'atomes par maille. $D(\theta/T)$ représente l'intégrale de *Debye* et pour un solide isotrope, θ est donnée par [17] :

$$\theta = \frac{\hbar}{K} [6\pi^2 V^{1/2}]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (\text{II.4})$$

Où M est la masse moléculaire par maille, B_S est le module de compressibilité adiabatique, qui est approchée et donnée par la compressibilité statique [19] :

$$B_S \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{d^2 V} \quad (\text{II.5})$$

Où $f(\sigma)$ [20-21] est donnée par l'équation (II.6), le coefficient de poisson σ est pris comme 0.25[22] :

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (\text{II.6})$$

donc la fonction de *Gibbs* non équilibrée peut être réduite au minimum et elle est donnée par :

$$\left[\frac{\partial G^*}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (\text{II.7})$$

Par la résolution de l'équation (II.7), nous pouvons obtenir l'équation thermique de l'état (*EOS*), $V(P, T)$, la capacité thermique C_V , capacité calorifique C_p à pression constant et le coefficient de dilatation thermique α sont donnés par [23] :

$$C_V = 3nK \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (\text{II.8})$$

$$S = nK \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (\text{II.9})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{II.10})$$

$$C_p = C_V(1 + \alpha \gamma T) \quad (\text{II.11})$$

Où γ est le facteur de *Grüneisen*, défini par :

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln(V)} \quad (\text{II.12})$$

II.3.3. Comparaison les deux modèles

Les modèles d'*Einstein* et de *Debye* donnent des résultats relativement proches, mais celui de *Debye* est valable aux basses températures alors que celui d'*Einstein* ne l'est pas (voir figure (II.6)) [15].

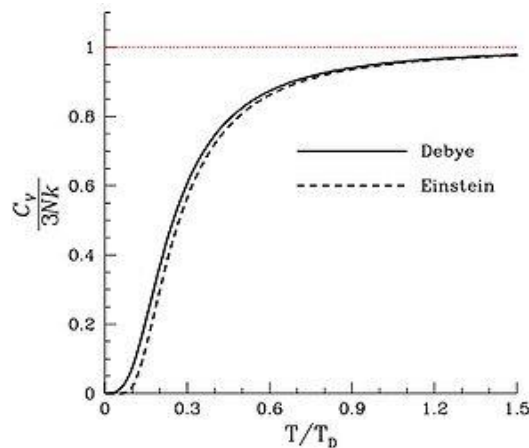


Figure II.6 : Courbes de la capacité thermique par les modèles d'*Einstein* et de *Debye*.

II.4. Méthodes de calcul

Au cours des dernières décennies, la simulation numérique est devenue un outil privilégié de la recherche scientifique et technologique. Leur but est de reproduire le comportement du système décrit par un modèle grâce à des calculs effectués sur un ordinateur, qui consiste généralement en des équations aux dérivées partielles. Ces équations correspondent à la

traduction mathématique des lois de la science. Par conséquent, l'essor de la simulation numérique a renforcé le besoin de recherche mathématique de ces équations et de leur résolution numérique.

Aujourd'hui les simulations quantiques permettent d'explorer les propriétés structurales, électroniques, élastiques et dynamiques de la matière sans connaissance expérimentale préalable des systèmes étudiés. Ce qui permet maintenant d'affronter plusieurs domaines et de calculer à l'aide des principes *ab-initio*. Ces simulations quantiques ont donné des résultats satisfaisants et en concordance avec l'expérience ce qui a encouragé l'usage de l'*ab-initio* dans les différents domaines de la recherche [5].

Le formalisme de la Théorie Fonctionnelle de la Densité (DFT) fait partie de la méthode *ab-initio*, qui est la plus couramment utilisée pour les calculs quantiques de la structure électronique des substances (atomes, molécules, solides), et peut également prédire les propriétés physiques et chimiques des matériaux. Cette méthode simplifie grandement la solution de l'équation de *Schrödinger* (II.13) et reformuler le problème quantique à N corps.

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II.13})$$

II.4.1. Le code *Wien2k*

Le code *Wien2k* a été développé par *P. Blaha*, et al. Développé par *Kvasnicka et J. Luitz* [24] (à l'Université de technologie de *Vienne, Autriche*). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990.

Le code est utilisé pour calculer la structure électronique solide basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FP-LAPW, cette méthode a pour but de résoudre les équations de *Kohn-Sham* de la DFT, ci-dessous un schéma itératif de résolution auto cohérente des équations de *Kohn-Sham* [25] (figure (II .7)).

Le programme a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [25-26], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [27], les oxydes non ferromagnétiques [28] et même les molécules [29] contient différents codes indépendants. Le code *Wien2k* est un programme lié par le C-SHEL SCRIPT.

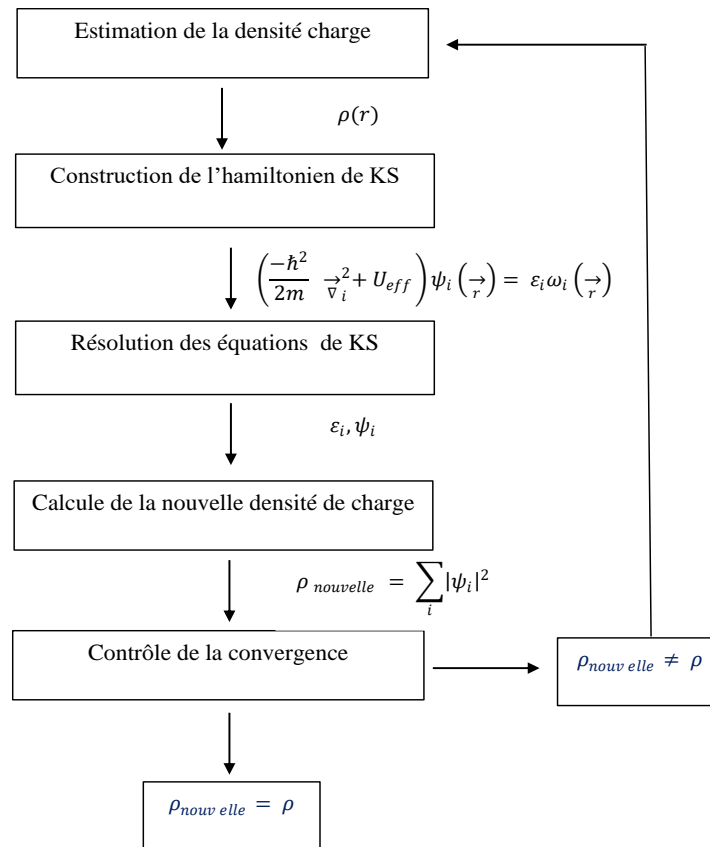


Figure II.7 : Schéma itératif de résolution auto cohérente des équations de Kohn-Sham.

Et pour déterminer les propriétés thermodynamiques d'une phase solide, nous avons utilisé le code *Gibbs2*.

II.4.2. Le code *Gibbs2*

Le code *Gibbs2* est une ré-implémentation Fortran90 du programme original de *Gibbs*, qui est un programme pour le calcul de la dépendance à la pression et à la température des propriétés thermodynamiques des phases solides à partir de données *ab-initio*, dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique (*QHA*) [30].

Le prédécesseur de ce code est *Gibbs* créé par *M. A. Blanco*, *E. Francisco* et *V. Luaña* [31]. L'un des principaux objectifs du programme est de donner à l'utilisateur un moyen d'inclure autant d'informations que possible sur le système afin d'améliorer la qualité des propriétés calculées.

Plusieurs modèles thermiques de complexité croissante ont été mis en œuvre [30] :

- *Statique* : aucun effet de température.
- *Debye et Debye Gruneisen* : nécessitent la connaissance de l'énergie statique. En option, le coefficient de *Poisson* et gamma de *Gruneisen* peut également être entré.
- *Debye-Einstein* : en plus, nécessite les fréquences vibrationnelles au point gamma de la première zone de *Brillouin* (1ZB).
- *QHA* : Avec la courbe d'énergie statique, soit la densité de phonons des états, soit les fréquences sur un échantillonnage de grille les 1ZB sont nécessaires à chaque volume.

Le code *Gibbs2* lit un fichier d'entrée principal avec extension (*ing*), la source $E(V)$ et les données vibratoires et génère la sortie principale qui est écrit dans *stdout* et dans plusieurs fichiers auxiliaires. Les fichiers de sortie ont la même racine (c'est-à-dire le nom jusqu'au dernier '.') comme entrée. Les modules les plus basiques dans ce code sont [32] :

param.f90 : Contient des constantes mathématiques et physiques, des énumérations et des variables et sous-programmes de base.

tools.f90 : Sous-programmes et fonctions autonomes qui exécutent des tâches bien définies : entrée / sortie, minuterie, signalisation d'erreur, manipulation de chaînes et opérations mathématiques.

evfunc.f90 : Définitions des déformations et équations d'état.

fit.f90 : pour l'ajustement des courbes d'énergie en fonction du volume, éventuellement avec une pression constante de déplacement.

varbas.f90 : Sous-programmes et variables thermodynamiques de base. Le type défini par l'utilisateur de grande phase, contenant la description d'une phase, est défini ici. Fournit des sous-programmes pour la lecture et l'analyse des fichiers externes et pour l'initialisation de phase.

gnuplot_templates.f90 : Un petit module définissant des sous-programmes pour la génération de fichiers *gnuplot*.

eos.f90 : A module containing a single driver routine for static energy fits.

debye.f90 : Calcul des propriétés thermodynamiques à une température donnée, pour tous les modèles thermiques.

topcalc.f90 : Routines de plus haut niveau, appelées directement par le programme principal.

setvariables.f90 : Un sous-programme unique qui manipule les options SET de *Gibbs2* en fonction de l'entrée de l'utilisateur.

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre on a donné des notions sur le comportement magnétique et ces différentes formes qu'il peut se prévaloir (diamagnétisme, paramagnétisme, ferromagnétisme, ferrimagnétisme et antiferromagnétisme), le comportement de la capacité calorifique des matériaux et les méthodes d'exploitation des données permettent d'atteindre des résultats avec le degré de précision voulu ou en particulier où nous avons abordé les méthodes *ab-initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés physiques des systèmes les plus complexes.

Dans le chapitre suivant on s'intéressera aux calculs des propriétés structurales, magnétiques, électroniques des alliages Full-Heusler à base de Rhodium (*Rh*) en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec Full potentiel (FP-LAPW) implémentée dans le code *Wien2k* dans le cadre de la Théorie Fonctionnelle de la Densité (DFT), et les propriétés thermodynamiques seront calculer par le code *Gibbs2* à partir des données *ab-initio*.

Références

- [1] Fr.wikipedia.org. 2021. *Magnétisme* — *Wikipédia*. [online] Available at: <<https://fr.wikipedia.org/wiki/Magnétisme>> [Accessed 10 May 2021].
- [2] Fatma Issaoui. Etude des propriétés magnétiques des matériaux à bases des métaux de transition sous forme de poudre (AuBO_2) et monocristaux (RMX_2). Matériaux. Université de Grenoble, 2012. Français. FfNNT : 2012GRENY118ff. fftel-01555822.
- [3] Boukherroub Nadia. Effet des conditions de broyage sur les propriétés structurales et magnétiques des nanomatériaux FeAl élaborés par mécano-synthèse. Diss. Université M'hamed Bougara Bumerdes, (2015).
- [4] Benmoussa Smail. Etude de l'aimantation et de l'hystérésis des matériaux ferromagnétiques doux (Fe, FeSi). Diss. Université KasdiMerbah Ouargla, (2017).
- [5] Benayed Souhila. Étude des propriétés structurales et mécaniques de l'alliage Heusler quaternaire CoFeScP. Diss. Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, (2017).
- [6] Soudani Rachida. Étude ab-initio des alliages d'Heusler pour les applications spintronique pour Rh_2MnGe et Rh_2NiGe . Diss. Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, (2016).
- [7] Tchangoulian Ardaches. Utilisation de matériaux composites magnétiques à nanoparticules pour la réalisation de composants passifs non réciproques micro-ondes. Diss. Université Saint-Etienne, (2014).
- [8] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, Phys Rev Lett 50 (1983) 2024.
- [9] J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, Phys Rev B 28 (1983) 1745.
- [10] C.M. Fang, G.A. de Wjjs, R.A. de Groot, J Appl Phys 91 (2002) 8340.
- [11] H Zenasni. Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler département de physique, Université de Tlemcen, Thèse de Doctorat (2014).
- [12] *Albert Einstein*. Planck's theory of radiation and the theory of specific heat. *Annalen der Physik*, 22 :180–190, 1907.
- [13] *Peter Debye*. The theory of specific heat. *Annalen der Physik*, 39 :789–839, 1912.
- [14] « Modèled'Einstein ». *Wikipédia*, 2019, *Wikipedia*, https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Mod%C3%A8le_d%27Einstein&oldid=165520398.
- [15] « ModèlededeDebye ». *Wikipédia*, 2020, *Wikipedia*, https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Mod%C3%A8le_de_Debye&oldid=173501123.
- [16] « LoideDulongetPetit ». *Wikipédia*, 2019. *Wikipedia*, https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Loi_de_Dulong_et_Petit&oldid=163978142.

- [17] M. A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J. M. Recio and R. Franco, *J. Molec. Struct. Theochem.* 368 245(1996).
- [18] M. Flórez, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blanco and A. Martín Pendás, *Phys. Rev. B* 66, (2002) 144112
- [19] M. A. Blanco, E. Francisco and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 7(2004).
- [20] E. Francisco, J. M. Recio, M. A. Blanco and A. Martín Pendás, *J. Phys. Chem.* 102, (1998) 1595.
- [21] E. Francisco, M. A. Blanco and G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63, (2001) 094107.
- [22] J. P. Poirier, *Introduction to the physics of the earth's interior*, Oxford: Cambridge University press, 39 (2000)
- [23] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. Lond. A* 65, (1952) 349.
- [24] Francisco, E., Blanco, M. A. and Sanjurjo, G., *Phys. Rev. B* 63, (2001) 094107.
- [25] Poirier, J. P. *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, Oxford: Cambridge University Press, (2000) 39.
- [26] 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.
- [27] P. Blaha and K. Schwarz, *Hyperf. Interact.* 52, 153 (1989).
- [28] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* 75, 3545 (1995).
- [29] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 42, 2051 (1990).
- [30] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *Am. Mineralogist* 81, 545 (1996).
- [31] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 74, 1387 (1995).
- [32] Alberto Otero-de-la-Roza, Víctor Luaña and David Abbasi., user guide de gibbs.
- [33] M. A. Blanco, E. Francisco and V. Luaña, “GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model”, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57—72. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.comphy.2003.12.001>
- [34] A. Otero-de-la-Roza*, David Abbasi-Pérez, Víctor Luaña *Gibbs2: A new version of the quasi-harmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation.*

Chapitre III
Résultats Et Discussion

C hapitre III

Résultats et discussion

De nos jours, les composés à base de terres rares sont largement utilisés dans de nombreux domaines de recherche tels que l'électronique et la spintronique. L'industrie des composants électroniques et la technologie de la spintronique reposent essentiellement à base de ces composés grâce à leurs propriétés électroniques, en particulier aux propriétés magnétiques. Pour toutes ces raisons, les chercheurs ont concentré leurs travaux sur l'exploration de ces composés afin de mettre en avant d'éventuelles nouvelles utilisations, ce qui est l'une des raisons des avancées technologiques actuelles.

La prévision théorique est l'une des contributions apportées en proposant plusieurs composés innovants à base sur des éléments de terres rares. Les alliages Full-Heusler (FH) à base de ces composés ont suscité de nombreux intérêts de recherche en raison de leur variété des milieux cristallographiques, structures et leurs propriétés magnétiques intéressantes, principalement dans la réfrigération magnétique qui repose sur la modification des propriétés thermodynamiques des matériaux sous l'influence d'un champ magnétique externe. Ces alliages cristallisent dans la structure $L2_1$ et ont une composition stœchiométrique de type X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition, et Z représente les éléments non magnétiques du groupe (III, IV ou V) dans le tableau périodique. En général, les alliages (FH) cristallisent dans des structures cubiques du réseau de *Bravais* cubique à faces centrées, dans lequel les atomes X occupent les sites A (0, 0, 0) et C (1/2, 1/2, 1/2), l'atome Y occupe le site B (1/4, 1/4, 1/4), et l'atome de Z occupe le site D (3/4, 3/4, 3/4). En effet, les variations de ces constituants ont un impact important sur les propriétés physiques de ces alliages, et les informations de ces propriétés recueillies pourront servir à l'élaboration de données fondamentales basées sur les calculs de l'*ab-initio* [1] afin de gérer au mieux l'incorporation de ces matériaux magnétiques dans les dispositifs électroniques intégrés [2].

III.1. Propriétés structurales et magnétiques

Dans cette partie, on s'intéresse à des alliages Full-Heusler de type Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$), où on va étudier les propriétés structurales, magnétiques et électroniques de ces alliages on a utilisé la méthode des ondes planes linéaires augmentées à potentiel total (FP-LAPW), basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code *Wien2k* [3]. Nous avons utilisé des méthodes d'approximation tels que l'Approximation de la Densité Local (LDA) [4] et l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) [5] par *Wu* et *Cohen* (GGA-WC), pour les propriétés thermodynamiques on a travaillé avec le code *Gibbs2*.

Notre intérêt se concentre sur l'étude théorique des propriétés structurales et magnétiques d'une classe d'alliages appelés alliages Full-Heusler afin de prédire leur comportement, nous avons donc proposé d'examiner la stabilité relative de nos alliages on calculant leurs énergies de formation.

III.1.1. Propriétés Structurales

Dans cette partie, nous présentons les résultats de calcul de la stabilité structurale des composés Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$) où l'atome (Rh) occupe les positions 4a (0, 0,0) et 4d (3/4, 3/4, 3/4) tandis que les atomes Y : (Sm, Gd, Tb) et l'atome (In) sont situés à 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4,1/4,1/4) respectivement.

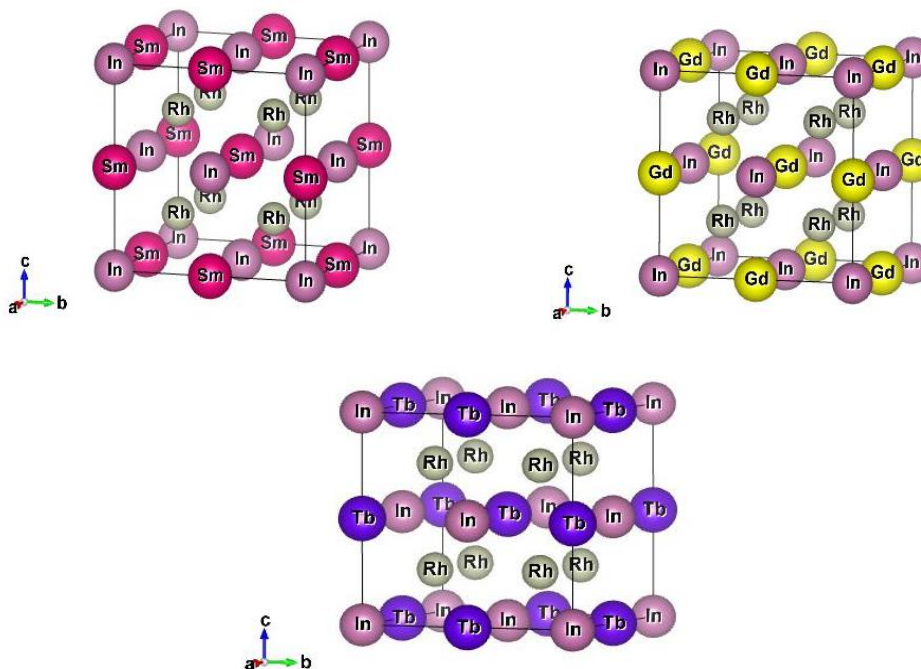


Figure III.1 : Illustration schématique de l'alliage Full Heusler Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$).

Nous avons traité les états suivants :

Rh : $[Kr] 4d^8 5s^1$, Sm : $[Xe] 4f^6 6s^2$, Gd : $[Xe] 4f^7 5d^1 6s^2$, Tb : $[Xe] 4f^9 6s^2$ et In : $[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^1$.

Les calculs sont effectués par le paramètre de convergence $R_{MT} k_{max} = 9$ qui correspond à l'énergie de stabilité (R_{MT} : est le plus petit rayon de la sphère MT, K_{max} : la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres). D'autres valeurs de paramètres sont $G_{max} = 12$ (le maximum des ondes planes utilisées) et $K=1000$ (nombre de vecteur d'onde) qui se réduit à 47 nombre spécial. $R_{MT}(Rh) = 2.26$ a.u, $R_{MT}(Y) = 2.38$ a.u et $R_{MT}(In) = 2.32$ a.u. Chaque valeur d'énergie est calculée par un cycle self consistant où la convergence est considérée comme atteinte lorsque l'énergie totale ne varie plus avec un critère de convergence de 10^{-6} Ry. L'énergie qui sépare les états de valence des états de cœur, a été choisie égale à -6 Ry.

La détermination des structures d'équilibre constitue l'étape première et fondamentale dans tout calcul. Le calcul de l'énergie totale est obtenu à partir de la variation du volume pour deux états à la fois, l'état non magnétique (NM) (non spin polarisé) et l'état magnétique (FM) (spin polarisé) par l'optimisation de l'équation d'état de *Murnaghan* [6] définie par l'équation (III.1) afin d'obtenir le paramètre de maille, le module de compression et la dérivée de la pression.

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

Où B : désigne le module de compressibilité.

$$B = B_0 = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V_0} \quad (III.2)$$

B' : désigne la dérivée du module de compressibilité.

$$B' = \frac{dB}{dP} \quad (III.3)$$

V_0 : est le volume de l'état fondamental correspondant au paramètre de maille (a_0).

E_0 : Représente l'énergie correspondant au volume V_0 .

Les valeurs des paramètres de maille (a_0), le module de compression (B) et la dérivée de la pression (B') et l'énergie totale des états (NM) et (FM) sont regroupés dans le tableau (III.1). Les figures (III.2) présentent la variation de l'énergie totale pour les deux états (NM) et (FM) avec les deux approximations LDA [3] et GGA-WC [4] en fonction du volume ajusté à l'équation d'état de *Murnaghan* pour le Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$) respectivement.

Tableau III.1 : Valeurs des paramètres de maille (a_0), le module de compression (B) et la dérivée de la pression (B') et l'énergie totale pour les composés Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$).

Composés	Approx	Etats	V_0	$B(GPa)$	B'	$E_0(Ry)$	$a_0 (Å)$	
Rh_2SmIn	Notre travail	LDA	FM	472.1601	145.9913	4.4711	-51734.3089784	6.5411
			NM	461.0582	157.1346	4.3904	-51734.085110	6.4894
		GGA-WC	FM	490.3606	132.1426	4.3449	-51771.545338	6.6241
			NM	476.9809	143.6391	4.4363	-51771.248804	6.5633
	Autre travail	LDA	FM	--	148.4210 ^[2]	4.4324 ^[2]	-51734.374811 ^[2]	6.5389 ^[2]
			NM	--	159.4623 ^[2]	4.5343 ^[2]	-51734.088106 ^[2]	6.4861 ^[2]
		GGA-WC	FM	--	133.9648 ^[2]	4.3586 ^[2]	-51771.547260 ^[2]	6.6198 ^[2]
			NM	--	147.9098 ^[2]	4.3589 ^[2]	-51771.251839 ^[2]	6.5597 ^[2]
Rh_2GdIn	Notre travail	LDA	FM	467.6992	159.7796	4.2957	-53425.316836	6.5204
			NM	454.6239	159.8784	4.4251	-53424.788697	6.4591
	GGA-WC	FM	483.7832	146.5896	4.2759	-53463.113251	6.5943	
		NM	470.7883	148.4224	4.2138	-53462.562765	6.5348	
Rh_2TbIn	Notre travail	LDA	FM	460.0097	164.8586	4.3704	-54302.078597	6.4845
			NM	452.7612	159.2040	4.4444	-54301.687927	6.4503
	GGA-WC	FM	475.6982	149.2674	4.4681	-54340.185445	6.5574	
		NM	468.5387	145.8375	4.4538	-54339.774995	6.5243	

La courbe d'optimisation est illustrée sur les figures (III.2), il est clair que pour tous les alliages étudiés, l'état ferromagnétique (FM) montre une énergie plus basse que l'état non magnétique (NM) ce qui confirme la théorie des alliages Heusler.

III.1.2. Moment Magnétique

Galanakis et al, ont montré que dans le cas des alliages Heusler semi-métalliques, le moment magnétique total suit une relation bien définie appelée la règle de *Slater Pauling* : $M_T = N_v - 24$, où N_v est le nombre total des électrons de valence, même pour les composés contenant moins de 24 électrons comme les alliages étudiés dans notre travail.

Le tableau (III.2) résume les résultats prédictifs des moments magnétiques totaux des composés étudiés, ainsi que les moments magnétiques partiels de chaque élément, d'où la figure (III.3) illustre ces moments magnétiques avec le comportement de *Slater-Pauling (SP)* où la ligne

pointillée représente le comportement de (*SP*), avec des cercles vides, nous présentons les composés qui s'écartent du (*SP*) avec l'approximation LDA et avec le triangle inverse l'approximation GGA-WC.

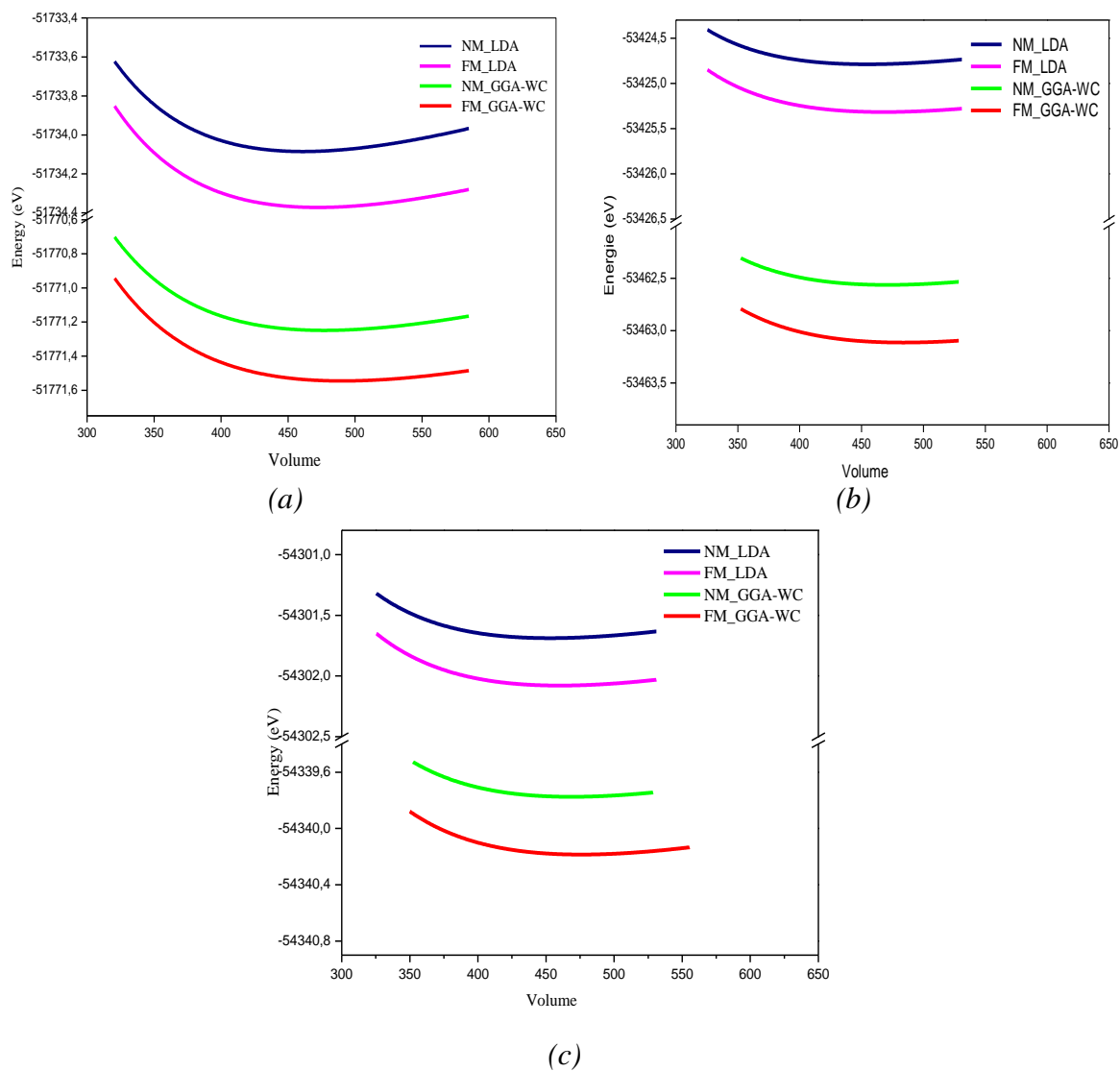


Figure III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume ajusté à l'équation d'état Murnaghan, (a), (b) et (c) pour Rh_2YIn ($Y=Sm, Gd$ et Tb) respectivement.

Tableau III.2 : Moments magnétiques totaux (MM_{Tot}), Interstitiels (MM_{Int}) et partiels (MM) des différents éléments des alliages Heusler Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$).

Composées	Approximation	MM_{INT}	MM_{Rh}	MM_Y	MM_{In}	MM_{tot}
Rh_2SmIn	LDA	0.07749	-0.15300	5.32750	-0.01460	5.08439
	GGA-WC	0.13912	-0.13055	5.32322	-0.01019	5.19103
Rh_2GdIn	LDA	0.13034	-0.00088	6.89441	-0.00450	7.01849
	GGA-WC	0.14894	-0.01520	6.91201	-0.00465	7.02590
Rh_2TbIn	LDA	-0.08044	0.02910	5.90176	-0.01358	5.86595
	GGA-WC	-0.19800	0.00946	5.89599	-0.02207	5.69484

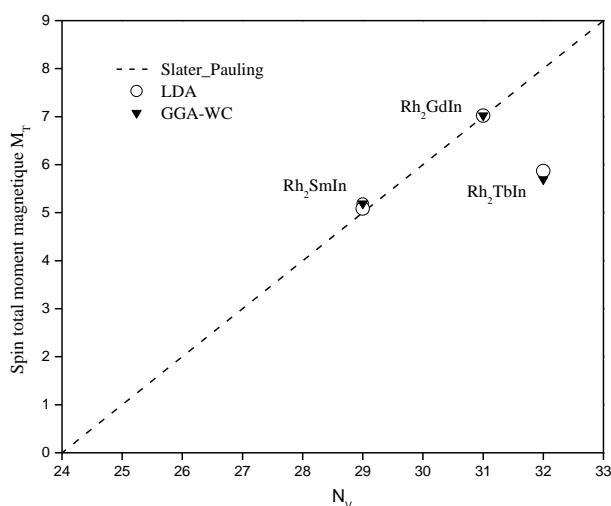


Figure III.3 : Moments magnétiques totaux calculés pour les alliages Full-Heusler Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$) et le comportement de Slater-Pauling.

III.1.3. Energie de formation

L'énergie de formation d'un cristal (à $T = 0^{\circ}K$) est définie comme étant la différence entre l'énergie du cristal et la somme des énergies des éléments composent ce cristal dans leurs états standards (un corps est dit à l'état standard lorsqu'il est pur, non mélangé et dans son état physique le plus stable).

Nous recommandons de vérifier l'énergie de formation pour indiquer la stabilité relative de systèmes complexes tel que les alliages (FH) à base de terres rares Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$).

Elle est établie comme suit :

$$E_{form}(Rh_2YIn) = E_{tot} Rh_2YIn - [2E_{tot}(Rh) + E_{tot}(Y) + E_{tot}(In)] \quad (III.3)$$

Où $E_{tot}(Rh)$, $E_{tot}(Y)$ et $E_{tot}(In)$ sont les énergies totales des métaux calculées.

Pour tous les composés, l'énergie de formation calculée a des valeurs négatives pour Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$) qui vérifie leur stabilité chimique dans les cristaux où l'énergie de formation calculée sont regroupées dans le tableau (III.3).

Tableau III.3 : Energie de formation calculée des alliages Heusler Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$).

	Rh_2SmIn	Rh_2GdIn	Rh_2TbIn
$E_{form}(Rh_2YIn)$	-1.23130523	-1.20512722	-1.23225976

III.2. Propriétés Electroniques

Ces propriétés s'avèrent importantes dans l'information sur la conductivité électronique et thermique, permettant aussi d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui existe entre les différents éléments de ce matériau, ces propriétés englobent les structures de bande, les densités de charge et les densités d'états. Ces caractéristiques peuvent ouvrir de nouvelles voies pour les applications technologiques très avancé et très utile pour l'industrie.

Dans notre travail, on a traité ces propriétés électroniques en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA-WC [4] où on a simulé les densités d'état électronique des atomes totales et partielles, les plus influentes sont illustrées sur les figures (III.4) pour le Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$) respectivement.

La polarisation de spin $P(E)$ des alliages Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$) à une énergie E (en particulier au niveau de *Fermi* (E_F)) est en relation avec les densités d'états électroniques *DOS* dépendant du spin par l'expression (I.3). Les valeurs de Polarisation sont représentées dans le tableau (III.4).

Tableau III.4 : Polarisation de spin $P(E)$ des alliages Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$).

	$Rh_2 SmIn$	$Rh_2 GdIn$	$Rh_2 TbIn$
$P(E)$	91.03%	37.50%	91.07%

III.3. Propriétés Thermodynamiques

Puisque les calculs théoriques mentionné ci-dessus présentent les propriétés des matériaux à température $0^\circ K$. Par conséquent, il est nécessaire de vérifier l'influence de la température sur ces propriétés. Pour compléter notre étude et grâce au modèle *quasi-harmonique* de *Debye* implanté dans le code *Gibbs2* [7] combiné avec les calculs *ab initio* obtenus précédemment, on pourrait traiter les vibrations du réseau sans avoir recours à des calculs de dynamique du réseau, jugés compliqués et coûteux en temps de machine.

Les calculs des propriétés thermodynamiques sont basés sur le modèle *quasi-harmonique de Debye* implanté dans le code *Gibbs2* [6]. Les propriétés thermiques sont déterminées dans la gamme de température allant de 0 à $1200^\circ K$ à pression constante égalé a 0 GPa .

L'évolution du C_v en fonction de la température pour différentes alliages Full-Heusler Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$) est représentée par la figure (III.5).

La figure (III.6) représente l'évolution de C_p en fonction de la température pour les différentes alliages Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$).

La figure (III.7) donne la variation du coefficient de dilatation thermique α Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$) en fonction de la température.

L'évolution de la température de *Debye* $\theta_D(^{\circ}K)$ en fonction de la température pour différentes pressions est représentée par la figure (III.8).

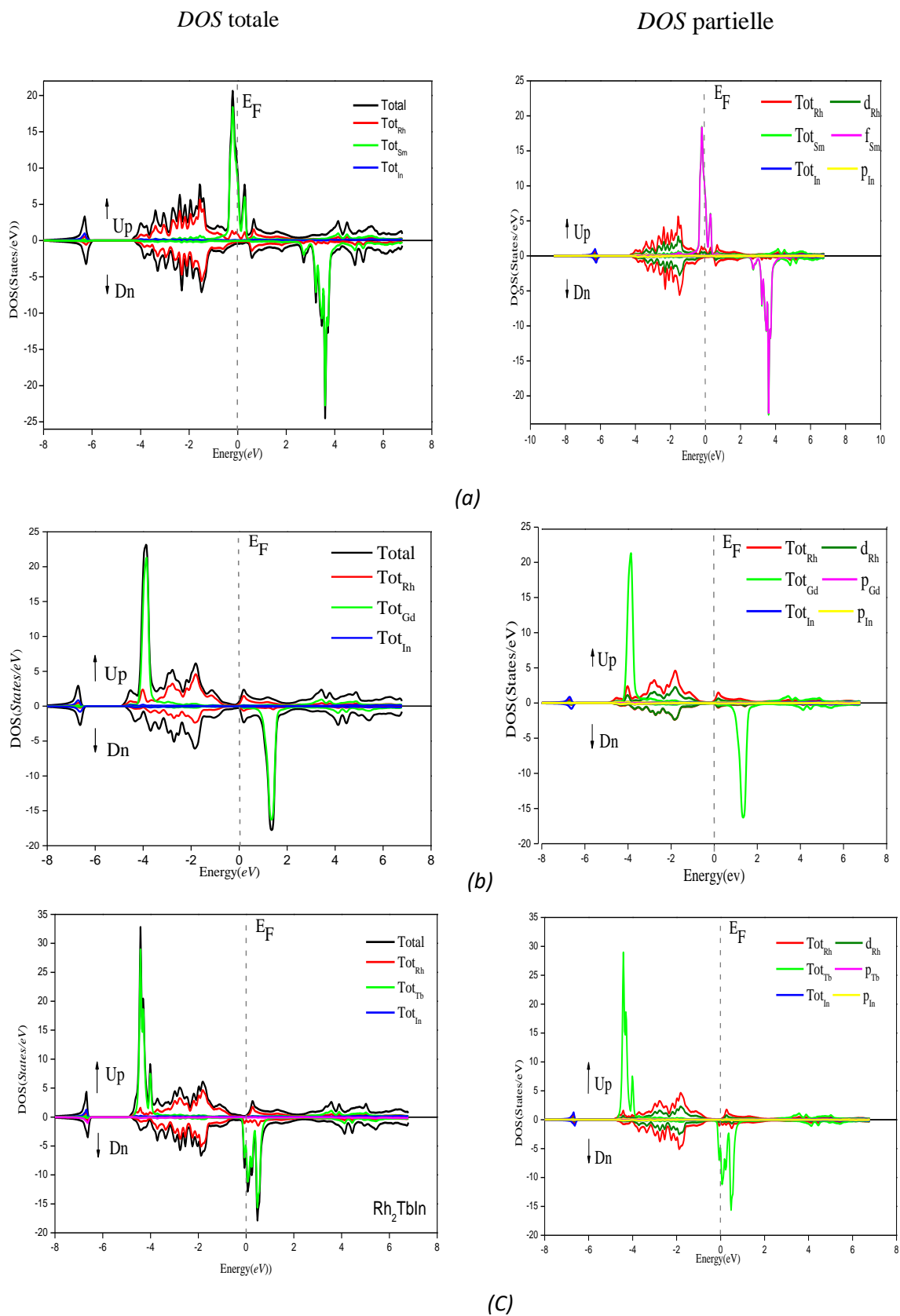


Figure III.4 : Densités d'états totales et partielles pour (a) Rh_2SmIn , (b) Rh_2GdIn et (c) Rh_2TbIn .

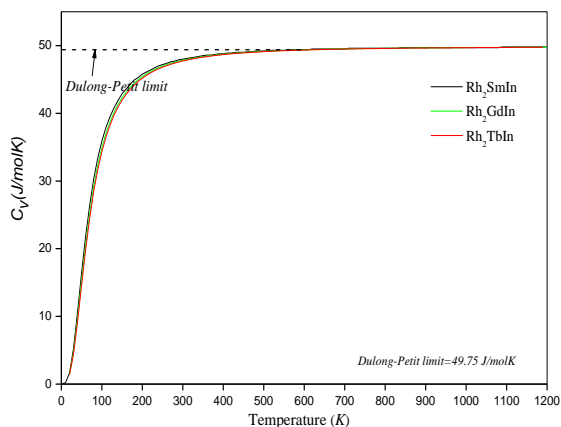


Figure III.5 : Variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de la température pour une pression nulle pour alliages Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$).

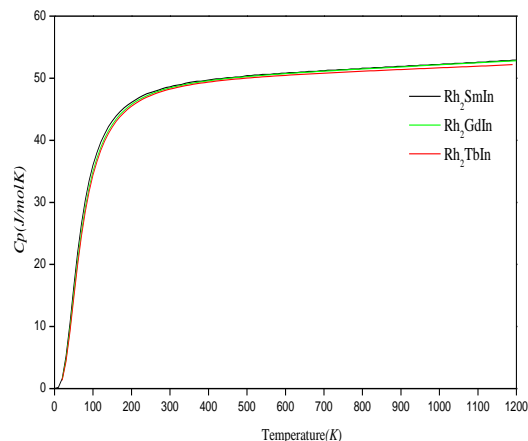


Figure III.6 : Représente l'évolution de C_p en fonction de la température pour les différents alliages Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$).

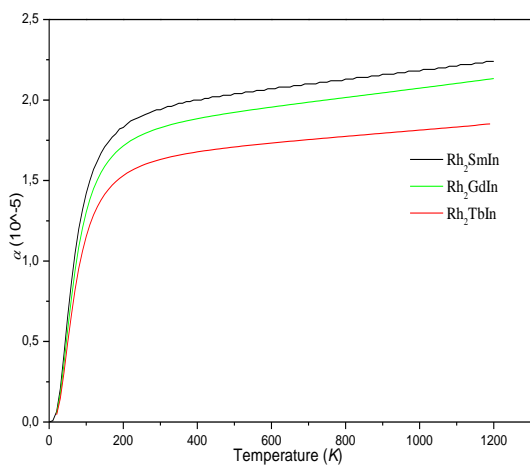


Figure III.7 : Variation du coefficient de dilatation thermique α du Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$) en fonction de la température à pression constante nulle.

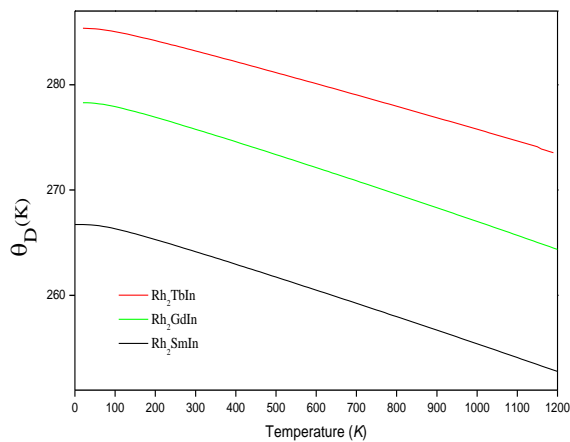


Figure III.8 : Evolution de la température de Debye θ_D (K) en fonction de la température du Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$).

III.4. Interprétation des résultats

Ce chapitre à deux objectifs, d'une part, nous avons étudié les propriétés structurales, magnétiques et électroniques de notre alliages Full-Heusler Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$) en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et d'autre part discuter leurs propriétés thermodynamiques déterminés par le code *Gibbs2* [6] combiné avec les calculs *ab-initio*.

➤ Propriétés structurales, magnétiques

Dans la figure (III.2) pour chaque courbe, on remarque que l'énergie a une valeur minimale, ce qui confirme la stabilité de l'alliage. Ce dernier correspond au paramètre de maille optimisé (à $T=0\text{ K}$) à l'aide de l'équation d'état de *Murnaghan*.

La prédiction du paramètre de maille (a_0) expérimental des trois alliages Full-Heusler Rh_2SmIn , Rh_2GdIn et Rh_2TbIn à partir des deux approximations LDA et GGA-WC car la première sur estime et la seconde sous-estime d'où nous avons fixé un intervalle de [6.5411 à 6.6241], [6.5204 à 6.5943] et [6.4845 à 6.5243] pour ces alliages respectivement, aussi on remarque que l'état magnétique est toujours inférieure à celle de l'état non magnétique, c'est-à-dire l'état (FM) est le plus stable dans les trois alliages ce qui confirme les études expérimentales et théoriques déjà étudiées pour d'autres matériaux Full-Heusler et ce qui montre que notre alliages sont magnétiques.

Dans le même contexte les propriétés magnétiques présentent un bon candidat pour l'étude des propriétés magnétocaloriques car ça valeur est d'environ $5.19103\mu_B$, $7.02590\mu_B$ et $5.69484\mu_B$ pour les alliages Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$) respectivement. On observe que les composés sont influencés par les éléments des terres rares Y ou le moment magnétique de spin était d'environ $5.32322\mu_B$, $6.91201\mu_B$ et $5.89599\mu_B$ pour (Sm), (Gd) et (Tb) respectivement.

Comme nous pouvons le voir dans la figure (III.3), la ligne en pointillés représente la courbe de *Slater-Pauling*, ce qui nous permet de conclure que :

- ✓ Des petits écarts à cette règle ce qui indique que quelques composés ne sont pas parfaitement des semi- métaux, mais même si ces composés n'ont pas un caractère semi-métallique parfait dans leurs paramètres de maille d'équilibre, un petit changement du paramètre de maille peut restaurer la semi-métallicité et peut nous donner un moment magnétique entier, on constate aussi que le passage de Rh_2SmIn à Rh_2TbIn , ce dernier ayant trois électrons de plus présente un moment magnétique non localisé.

Pour le calcul de l'énergie de formation on a trouvé des valeurs négatives de $-1.23130523 Ry$, $-1.20512722 Ry$ et $-1.23225976 Ry$ pour le Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$) respectivement, ce qui confirme leurs stabilité chimique et leurs existence.

➤ Propriétés électroniques

Afin de voir le comportement électronique nous avons étudié les propriétés électroniques des alliages Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$) ont été évalué par projections des densités d'états (TDOS et PDOS) pour le spin (*up*) et de spin (*down*) à l'état ferromagnétique en appliquant l'approximation GGA-WC à partir de figure (III.4) on remarque que les trois matériaux ont un caractère magnétique bien défini grâce à l'antisymétrie des états de spin majoritaires et minoritaires. Toutefois, on note une différence majeure entre les densités d'états électroniques des trois alliages étudiée.

- Au dessous de niveau de *Fermi* :

- ✓ Pour Rh_2SmIn :

Une contribution moyenne de l'élément (*In*) dans une gamme d'énergie situé entre $[-8,-4] eV$, du à la contribution des états $4p$, cependant pour le (*Rh*) et le (*Sm*) une très faible contribution.

A remarquer aussi que dans une bande étalée entre $[-4,0] eV$ et pour les deux populations de spin la contribution des atomes (*Rh*) est plus dominante que les autre éléments du aux états $4d$ avec une faible contribution des éléments ((*In*) et (*Sm*)).

- ✓ Pour Rh_2GdIn :

Dans une gamme d'énergie situé entre $[-8,-4] eV$, une contribution moyenne de l'élément (*In*), du à la contribution des états $4p$, cependant le *Rh* et le *Gd* est très faible.

A remarquer aussi que dans une bande étalée entre $[-4,0] eV$ et pour la direction de spin (*up*) la contribution des atomes (*Gd*) presente un pic intense du à la contribution des états $4p$, qui est plus dominante que les autre éléments avec une faible contribution des éléments ((*In*) et (*Rh*)) pour les deux populations de spin.

- ✓ Pour Rh_2TbIn :

Dans une gamme d'énergie situé entre $[-8,-4] eV$, une contribution moyenne de l'élément (*In*), du à la contribution des états $4p$, cependant la contribution pour ((*Rh*) et (*Tb*)) est très faible.

Notons également que dans la bande $[-4,0] eV$ et pour la direction de spin (*up*) la contribution des atomes (*Tb*) presente trois pics intense du à la contribution des états $4p$, qui est plus

dominante que les autres éléments avec une faible contribution des éléments ((*In*) et (*Rh*)) pour les deux populations de spin.

- Au niveau de *Fermi* :

- ✓ Pour *Rh₂SmIn* :

Au niveau de *Fermi* un seul pic intense est présent dans la direction de spin majoritaires (*up*) ont révélé des comportements métalliques juste au-dessus du pseudo gap énergétique des états de spin (*down*), cela confirme un comportement semi métallique et ce qui confère au matériau une polarisation très importante au niveau de *Fermi* qui est 91.03%. Ce qui explique que l'alliage à base de Samarium (*Sm*) est un ferromagnétique semi métallique peuplé *up*.

- ✓ Pour *Rh₂GdIn* :

Dans ce cas, on remarque qu'il y a aucuns pics au niveau de *Fermi* où une petite bande de conduction est environ 0.75 (*états/eV*) dans les états de spin (*up*) au niveau de *Fermi* avec une polarisation au niveau de *Fermi* qui est 37.50%. Ce qui explique que l'alliage à base de Gadolinium (*Gd*) est un anti-ferromagnétique.

- ✓ Pour *Rh₂TbIn* :

Au niveau de *Fermi*, en même temps que le pseudo gap énergétique des états de spin (*up*), les états de spin (*down*) présentent un dédoublement bien visible du pic (voir figure (II.5)), cela confirme un comportement semi métallique avec une polarisation au niveau de *Fermi* qui est 91.07%. Ce qui explique que l'alliage à base de Terbium (*Tb*) est un ferrimagnétique semi métallique peuplé *down*.

- Au dessus de niveau de *Fermi* :

- ✓ Pour *Rh₂SmIn* :

Les états *f* qui contribuent fortement à la densité d'état dans une gamme d'énergie comprise entre [0,5] *eV*, du majoritairement à la contribution des atomes *Sm* pour les deux populations de spin avec une très faible contribution des éléments ((*Rh*) et (*In*)).

Une bande d'énergie entre [5,8] *eV*, du à une faible contribution l'atome (*Sm*) du à l'état *f*, avec une très faible contribution des atomes ((*Rh*) et (*In*)).

- ✓ Pour *Rh₂GdIn* :

Dans une gamme d'énergie comprise entre $[0,5]$ eV, pour direction de spin (*up*) une faible contribution des éléments ((*Rh*) et (*In*)) et dans l'autre direction (*down*) la contribution des atomes (*Gd*) présente un pic intense et qui plus dominante.

Une bande d'énergie entre $[5,8]$ eV, du à une faible contribution l'atome (*Gd*) du à l'état *p*, avec une très faible contribution de l'atome ((*Rh*) et (*In*)).

✓ Pour *Rh₂TbIn* :

Dans une gamme d'énergie comprise entre $[0,5]$ eV, pour les deux direction de spin une faible contribution des éléments ((*Rh*) et (*In*)) et dans la direction (*down*) presente une contribution des atomes (*Tb*).

Une bande d'énergie entre $[5,8]$ eV, du à une faible contribution l'atome (*Tb*) du à l'état *p*, avec une très faible contribution de l'atome ((*Rh*) et (*In*)).

➤ Propriétés thermodynamiques

L'évolution du C_v en fonction de la température à pression constante nulle est représentée par la figure (III.5). A 0 GPa et à basse température 200°K, les capacités calorifiques à volume constant sont 45.80, 45.41 et 45.19 $J mol^{-1} K^{-1}$ respectivement pour *Rh₂SmIn*, *Rh₂GdIn* et *Rh₂TbIn*. Pour des températures inférieures à 200°K, C_v dépend de la température et de la pression en raison de l'anharmonicité, sa variation est proportionnelle à T^3 [8]. Au-delà de 600°K, C_v présente un profil horizontal et le modèle de *Debye* atteint la limite de *Dulong-petit* comme prévu par la théorie [9]. On enregistre une limite de *Dulong-petit* 49.75 $J mol^{-1} K^{-1}$ pour les trois alliages.

La figure (III.6) représente l'évolution de C_p en fonction de la température à pression constante nulle. Aux basse températures C_p et C_v ont le même comportement c'est-à-dire évolution en fonction de T^3 . Alors que pour les hautes températures C_p affiche un comportement différent à celui de C_v , elle ne tend pas vers la limite de *Dulong-petit*. A 0 GPa et 200°K, la capacité calorifique à pression constant est 46.1 $J mol^{-1} K^{-1}$, 45.77 $J mol^{-1} K^{-1}$ et 45.49 $J mol^{-1} K^{-1}$ pour *Rh₂SmIn*, *Rh₂GdIn* et *Rh₂TbIn* respectivement.

La figure (III.7) donne à pression constante, la variation du coefficient de dilatation thermique du *Rh₂SmIn*, *Rh₂GdIn* et *Rh₂TbIn* en fonction de la température. On remarque que ce coefficient augmente fortement en dessous de 400°K et tend progressivement vers un comportement linéaire au-dessus de 400°K. Nous notons que l'effet de l'augmentation de la température sur le coefficient α est important.

L'évolution de la température de *Debye* $\theta_D(^{\circ}K)$ en fonction de la température à pression constante nulle est représentée par la figure (III.8). Lorsque la température varie on observe pour une pression donnée une variation presque linéaire de $\theta_D(^{\circ}K)$ signifiant qu'effet de la température sur $\theta_D(^{\circ}K)$ n'a pas une grande importance. Les résultats des propriétés thermodynamiques sont purement prédictifs puisque nous ne disposons d'aucune donnée expérimentale.

Références

- [1] B.N.Brahmi, « Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI à base de zinc », département de physique, Université de Tlemcen, Thèse de Doctorat (2013).
- [2] Brahmi Badr-eddine Nabil, et al. Theoretical Prediction of Structural, Electronic, and Magnetic Properties of Rh_2YIn ($Y= Nd, Sm$) Full-Heusler Alloys. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism 31.10 : 3091-3095, (2018).
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K —An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Karlheinz Schwarz, University of Technology, Vienna/Austria (2009). Wien2k.
- [4] Becke, Axel D. A new mixing of Hartree–Fock and local density functional theories. The Journal of chemical physics, 1993, vol. 98, no 2, p. 1372-1377. LDA.
- [5] Wu and R. E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116. GGA.
- [6] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390
- [7] A. Otero-de-la-Roza*, David Abbasi-Pérez, Víctor Luaña Gibbs2: A new version of the quasi-harmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation.
- [8] Debye, p. Ann. phys., 39, (1912) 789.
- [9] Petit, A. T., Dulong, P. L. Ann. chim. phys., 10, (1819) 395.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail était de présenter une étude numérique des propriétés structurales, magnétiques, électroniques et thermodynamiques d'une classe d'alliages appelés les alliages Full-Heusler pour la conversion magnéto calorique et la mise au point de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), appliquée dans le code *Wien2k*, en adoptant l'Approximation de la Densité Local (LDA) et l'approximation du gradient généralisé formulée par *Wu-Cohen* (GGA-WC) et le modèle *quasi-harmonique* de *Debye* appliqué dans le code *Gibbs2*.

Dans ce travail, nous allons d'abord et avant tout une étude prédictive de paramètre de maille (a_0) des matériaux Full-Heusler Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$), en prouvant que ces composés à $T=0^\circ K$ avec et sans spin polarisé, révèle une variation dans les propriétés structurales et nous avons observé que l'aimantation est corrélée par l'inclusion d'éléments de terres rares ça valeur est d'environ $5.19103\mu_B$, $7.02590\mu_B$ et $5.69484\mu_B$ pour les alliages Rh_2YIn ($Y = Sm, Gd, Tb$) respectivement. Si on compare ces résultats avec la règle de *Slater-Pauling*, on constate des petits écarts à cette règle ce qui indique que quelques composés ne sont pas parfaitement des semi- métaux, mais même si ces composés n'ont pas un caractère semi-métallique parfait dans leurs paramètres de maille d'équilibre, un petit changement du paramètre de maille peut restaurer la semi-métallicité et peut nous donner un moment magnétique entier, on constate aussi que le passage de Rh_2SmIn à Rh_2TbIn , ce dernier ayant trois électrons de plus présente un moment magnétique non localisé. A noter que tous les composés sont énergétiquement stables (vu l'existence de l'énergie de formation).

Nous concluons que les alliages (FH) Rh_2YIn ($Y= Sm, Gd, Tb$) ont un comportement semi-métallique vu la structure de densité d'état qui illustre une polarisation pour une orientation (métal) et un pseudo gap énergétique pour l'autre orientation (semi-conducteur) au niveau de *Fermi*, ce qui est du au calcul des propriétés électroniques, nous avons remarqué qu'il y a un seul pic au niveau de *Fermi* pour le Rh_2SmIn ceci explique que cet alliage est un

ferromagnétique semi métallique. Pour le Rh_2GdIn , dans ce cas on remarque qu'il y a aucuns pics au niveau de *Fermi* où une petite bande de conduction est environ 0.75 (*états/eV*) dans les états de spin (*up*) au niveau de *Fermi*, ce qui explique que l'alliage à base de Gadolinium (*Gd*) est un anti-ferromagnétique. Par contre pour le Rh_2TbIn , on remarque qu'il y a un dédoublement de pic pour l'orientation des spins (*down*) au niveau de *Fermi* ce qui explique que notre alliage est un ferrimagnétique semi-métallique.

Dans le second volet de ce travail, nous avons discuté leurs propriétés thermodynamiques déterminés par le code *Gibbs2* combiné avec les calculs *ab-initio*.

Ces propriétés thermodynamiques sont prédites par le modèle quasi-harmonique de *Debye* dans la gamme de température de 0 à 1200 °K et pression constante nulle 0 *GPa*. Nous avons déterminé la nature de variation de la capacité calorifique C_v , la capacité thermique C_p , la dilatation thermique α et la température de *Debye* θ_D . Nous constatons que les valeurs obtenues par ce calcul pour la capacité calorifique C_v est en accord avec la limite de *Dulong-Petit*, qui est commune à tous les solides à température élevée ($T > 600$ °K), ce qui traduit que ce modèle est bon à haute température.

Enfin le travail entrepris dans le cadre de ce mémoire ouvre une direction de recherche qui mérite à notre avis, d'être approfondi, notamment :

- Etaler notre travail a d'autres matériaux magnétique et d'autres types d'alliage Heusler.
- Etudier d'autres propriétés physiques.
- Etudier l'effet magnétocalorique (EMC) de ces matériaux puisqu'elles contribuent efficacement dans le domaine de la réfrigération magnétique grâce à leurs moments magnétiques importants.
- Effectuer des études prédictives similaires pour d'autres composés à base de terres rares.

Annexe

Résumé

Économiser les énergies est un sujet important de notre époque, trouver des matériaux aux propriétés thermiques est une solution, en particulier pour les climatiseurs d'aujourd'hui, où les propriétés spécifiques de chaque matériau sont nécessaires pour avoir un effet synergique dans chaque cas. La production d'énergie elle-même stimule le développement de nouveaux matériaux, de secteurs de production comme l'énergie nucléaire ou de technologies futures comme la réfrigération magnétique. Une compréhension complète des propriétés des matériaux est nécessaire pour l'intérêt scientifique et les applications industrielles dans ces nouveaux domaines. Cette étude est destinée aux grandes familles de matériaux adaptés à cette application et aux procédures elle s'est déplacée pour anticiper sa réponse. Les propriétés magnétique, structurel, électronique et thermodynamique des alliages Full Heusler $Rh_2YIn(Y=Sm, Gd, Tb)$ ont été étudiées en utilisant les méthodes *ab-initio* en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), appliquée dans le code *Wien2k*, en adoptant l'Approximation de la Densité Local (LDA) et l'approximation du gradient généralisé formulée par *Wu-Cohen* (GGA-WC) et le modèle *quasi-harmonique Debye* appliqué dans le code *Gibbs2*. On a constaté que les résultats magnétiques sont de type ferromagnétiques, avec des moments magnétiques sont d'environ $5.32322\mu_B$, $6.91201\mu_B$ et $5.89599\mu_B$ pour les $Y = (Sm, Gd, Tb)$ respectivement. D'autre part, les propriétés thermodynamiques sont prédites dans la gamme de température de 0 à $1200^\circ K$ et pression constante nulle $0 GPa$, ce qui traduit que notre alliages sont des bons candidats pour la Réfrigération magnétique.

Mots clés : DFT- simulation numérique-Full Heusler-propriétés thermodynamique-EMC- $Rh_2YIn(Y=Sm, Gd, Tb)$

Abstract

Saving energy is an important topic of our time, finding materials with thermal properties is a solution, especially for air conditioners today, where the specific properties of each material are needed to have a synergistic effect in each case. Energy production itself stimulates the development of new materials, production sectors like nuclear power or future technologies like magnetic refrigeration. A complete understanding of the properties of materials is necessary for scientific interest and industrial applications in these new fields.

This study is intended for the large families of materials suitable for this application and for the procedures it has used to anticipate its response. The magnetic, structural, electronic and thermodynamic properties of Full Heusler alloys $Rh_2YIn(Y=Sm, Gd, Tb)$ were studied using *ab-initio* methods using the linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method, applied in the *Wien2k* code, adopting the Local Density Approximation (LDA) and the generalized gradient approximation formulated by *Wu-Cohen* (GGA-WC) and the *Debye* quasi-harmonic model applied in the *Gibbs2* code. It was found that the magnetic results are of ferromagnetic type, with magnetic moments are approximately $5.32322\mu_B$, $6.91201\mu_B$, and $5.89599\mu_B$, for the $Y = (Sm, Gd, Tb)$ respectively. On the other hand, the thermodynamic properties are predicted in the temperature range from 0 to $1200^\circ K$ and zero constant pressure $0 GPa$, which translates that our alloys are good candidates for Magnetic Refrigeration.

Keywords: DFT - numerical simulation -Full Heusler -thermodynamic properties -EMC- $Rh_2YIn(Y=Sm, Gd, Tb)$.

المخلص

يعد توفير الطاقة موضوعًا مهمًا في عصرنا ، وإيجاد المواد ذات الخصائص الحرارية هو الحل ، خاصة لمكيفات الهواء الحالية ، حيث يلزم وجود خصائص محددة لكل مادة ليكون لها تأثير تآزري في كل حالة. يحفز إنتاج الطاقة نفسه تطوير مواد جديدة أو قطاعات إنتاج مثل الطاقة النووية أو التقنيات المستقبلية مثل التبريد المغناطيسي. الفهم الكامل لخصائص المواد ضروري للاهتمام العلمي والتطبيقات الصناعية في هذه المجالات الجديدة.

هذه الدراسة مخصصة للعائلات الكبيرة من المواد المناسبة لهذا التطبيق وللإجراءات التي استخدمتها لتوقع استجاباتها. تمت دراسة الخصائص المغناطيسية والهيكلية والإلكترونية والديناميكية الحرارية لسبائك Heusler الكامل $Rh_2YIn(Y=Sm, Gd, Tb)$ باستخدام طرق *ab-initio* باستخدام طريقة الموجة المستوية المعززة الخطية (FP-LAPW) ، المطبقة في كود *Wien2k* ، باستخدام تقريب الكثافة المحلية (LDA) وتقريب التدرج المعمم الذي صاغه *Wu-Cohen* (GGA-WC) ونموذج *Debye* شبه التوافقي المطبق في كود *Gibbs2*. لقد وجد أن النتائج المغناطيسية هي من النوع المغناطيسي ، حيث كانت اللحظات المغناطيسية حوالي $5.32322\mu_B$ ، $6.91201\mu_B$ و $5.89599\mu_B$ لـ $Y = (Sm, Gd, Tb)$ على التوالي. من ناحية أخرى ، يتم التنبؤ بالخصائص الديناميكية الحرارية في نطاق درجة الحرارة من 0 إلى $1200^\circ K$ ودرجة كلفن وضغط ثابت صفري 0 غيغا باسكال ، مما يترجم إلى أن سبائكنا هي أحجار كريمة جيدة للتبريد المغناطيسي.

الكلمات الرئيسية: DFT- محاكاة عددية - Full Heusler الكامل - الخصائص الديناميكية الحرارية - EMC- $Rh_2YIn(Y=Sm, Gd, Tb)$