



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

DIVISION ETUDE ET PREDICTION DES MATERIAUX
UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique de la matière condensée

Par :

FEKHIKHERI Hadjer

Sur le thème

Etude comparative des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de zinc blende $Rh_xCr_{1-x}As$ et semi-Heusler $RhCrAs$

Soutenu publiquement le 13 juillet 2021 à Tlemcen devant le jury composé de :

| | | | |
|-------------------------|-----|------------------------|--------------|
| Mr. HOUARI Ahmed | Pr | C.U. Maghnia - Tlemcen | Président |
| Melle. BOUTASTA Amel | MCB | Université de Tlemcen | Examinatrice |
| Mme SI ABDELKADER Hayet | MCA | C.U. Maghnia - Tlemcen | Encadreur |

Année Universitaire : 2020 ~ 2021

بسم الله بها بديت وعلى النبي صليت وعلى الصحابة رضيت

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le bon Dieu de m'avoir donné la volonté et le courage et la santé pour réaliser ce travail.

Ce mémoire a été effectué au sein de la Division Etude et Prédiction des Matériaux (DEPM) affiliée à l'Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables (URMER) de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.

Je tiens à exprimer au fond du cœur mes sincères remerciements à Mme SI ABDELKADER Hayet Maître de conférence classe A au Centre Universitaire de Maghnia – Tlemcen, de m'avoir encadrée et proposée un agréable et intéressant sujet et aussi pour ses précieux conseils et son soutien.

Je tiens également à remercier énormément Mr HOUARI Ahmed professeur au Centre Universitaire de Maghnia – Tlemcen et Melle BOUTASTA Amel Maître de conférence classe B à l'Université de Tlemcen, d'avoir acceptés de présider le jury et d'examiner mon travail.

Je tiens aussi à remercier Mr BENAÏSSA Mohammed pour son grand cœur et de m'avoir aidé dans ce travail.

Un grand merci à mes collègues pour les moments agréable et inoubliable passés ensemble et aussi à mes chers enseignants qu'ils m'ont enseigné durant les cinq dernières années.

Enfin je tiens à remercier ma famille et surtout mes parents et mes frères pour leurs soutiens et encouragement et à tous mes amis (es) et ainsi à ma deuxième famille tous les membres de l'association Chikh Mohammed Bouali pour mes bon moments passer avec eux et à toutes les personnes que j'aime.

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes chers parents LATIFA et BENAMAR

A mes chers frères DJILALI et ABDELADIM

A ma chère grande mère ZAHIA

A toute ma chère famille

A tous mes chères amies et chers amis

A ceux qui m'ont aidé à réaliser ce mémoire Mme SI ABDELKADER Hayet

Et Mr BENAÏSSA Mohammed

Hadjer

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Introduction générale | 1 |
| Références | 2 |
| | |
| Chapitre 1 : La Spintronique | |
| 1.1 _ Introduction | 3 |
| 1.2 _ La magnétorésistance | 3 |
| 1.2.1 _ La magnétorésistance Anisotrope (MRA) | 3 |
| 1.2.2 _ La magnétorésistance géante (GMR) | 4 |
| 1.2.3 _ La magnétorésistance tunnel (MRT) | 5 |
| 1.3 _ Le magnétisme | 6 |
| 1.3.1 _ définition | 6 |
| 1.3.2 _ Etats magnétique | 6 |
| 1.4 _ Les application de la spintronique | 9 |
| 1.4.1 _ Tête de lecture de disque | 9 |
| 1.4.2 _ Mémoire magnétique à accès aléatoire (MRAM) | 9 |
| 1.4.3 _ Spin-FET | 10 |
| 1.4.4 _ Spin-LED | 11 |
| Références | 13 |
| | |
| Chapitre 2 : Les semi-métaux magnétiques et les alliages semi-Heusler | |
| 2.1 _ Les semi-métaux magnétiques | 14 |
| 2.1.1 _ Introduction | 14 |
| 2.1.2 _ Semi-Métallicité | 14 |
| 2.1.3 _ Semi- métaux dans le tableau périodique | 15 |
| 2.1.4 _ Composés semi-métalliques à base du chrome (CrAs) | 16 |
| 2.2 _ Les alliage semi-Heusler | 16 |
| 2.2.1 _ Introduction | 16 |
| 2.2.2 _ La composition des alliages semi-Heusler | 16 |
| 2.2.3 _ Structure cristalline | 17 |
| 2.2.4 _ Le magnétisme dans les semi-Heusler | 18 |
| Références | 20 |

Chapitre 3 : Résultats et discussion

| | |
|--|-----------|
| 3.1 _ Introduction | 21 |
| 3.2 _ Méthode de calcul | 21 |
| 3.2.1 _ La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) | 21 |
| 3.2.1.1 _ L'équation de Schrödinger | 21 |
| 3.2.1.2 _ Théorèmes de Hohenberg et Kohn | 21 |
| 3.2.1.3 _ Les équations de Kohn et Sham | 22 |
| 3.2.2 _ Pseudo-potentiels | 23 |
| 3.2.3 _ Méthode des ondes planes (PW) | 24 |
| 3.2.4 _ Détail de calcul | 24 |
| 3.3 _ Etude du composé CrAs | 25 |
| 3.3.1 _ Structure cristalline du CrAs | 25 |
| 3.3.2 _ Test de convergence | 25 |
| 3.3.2.1 _ Choix du nombre de KPOINTS | 25 |
| 3.3.2.2 _ Choix de l'énergie de coupure | 26 |
| 3.3.3 _ Propriétés structurales et magnétiques du CrAs | 27 |
| 3.3.4 _ Propriétés électroniques | 29 |
| 3.4 _ Etude des composés $Rh_xCr_{x-1}As$ ($x = 0.0625, 0.125, 0.25, 0.375$) | 30 |
| 3.4.1 _ Structure cristalline des composés $Rh_xCr_{x-1}As$ | 30 |
| 3.4.2 _ Propriétés structurales et magnétiques des composés $Rh_xCr_{x-1}As$ | 32 |
| 3.4.3 _ Propriétés électroniques des composés $Rh_xCr_{x-1}As$ | 33 |
| 3.5 _ Etude d'alliage Semi-Heusler RhCrAs | 36 |
| 3.5.1 _ Structure cristalline du RhCrAs | 36 |
| 3.5.2 _ Test de convergence | 37 |
| 3.5.2.1 _ Choix du nombre de KPOINTS | 37 |
| 3.5.2.2 _ Choix de l'énergie de coupure | 37 |
| 3.5.3 _ Propriétés structurales et magnétiques du RhCrAs | 38 |
| 3.5.3_ Propriétés électroniques | 40 |
| 3.6 _ Comparaison des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de zinc blende $Rh_xCr_{1-x}As$ et semi-Heusler RhCrAs | 41 |
| Références | 42 |
| Conclusion Générale et Perceptives | 43 |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure 1.1 : Le modèle électrique de la magnétorésistance géante (GMR) | 4 |
| Figure 1.2 : Le fonctionnement de la magnétorésistance tunnel (MRT) | 5 |
| Figure 1.3 : Schéma représentatif du fonctionnement de diamagnétique | 7 |
| Figure 1.4 : Schéma représentatif du fonctionnement de paramagnétique | 7 |
| Figure 1.5 : Schéma représentatif des trois états magnétiques | 9 |
| Figure 1.6 : Schéma d'une mémoire magnétique à accès aléatoire (MRAM) | 10 |
| Figure 1.7 : Schéma de Spin-FET (field effect transistor) | 11 |
| Figure 1.8 : Schéma de Spin-LED (spin light emitting diode) | 12 |
| | |
| Figure 2.1 : Représentation schématique de la densité d'états d'un : métal non magnétique, métal magnétique, semi-conducteur non magnétique et demi ou semi-métal. | 15 |
| Figure 2.2 : Tableau périodique des éléments montre les métaux, les métalloïdes et les non-métaux | 15 |
| Figure 2.3 : Tableau périodique des éléments montre les combinaisons possibles des éléments qui peuvent former les alliages semi-Heusler | 17 |
| Figure 2.4 : Structure de semi-Heusler. Les éléments X en rouge, Y en bleu et Z en vert | 18 |
| Figure 2.5 : L'état magnétique dans l'alliage semi-Heusler de type XYZ | 19 |
| | |
| Figure 3.1 : Structure Zinc-Blende du CrAs | 25 |
| Figure 3.2 : Variation de l'énergie totale en fonction des KPOINTS du CrAs | 26 |
| Figure 3.3 : Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure du CrAs | 27 |
| Figure 3.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du CrAs | 28 |
| Figure 3.5 : Densité d'états totale et partielle du CrAs | 29 |
| Figure 3.6 : Structure de la supercellule $2 \times 2 \times 2$ du CrAs | 30 |

| | |
|---|----|
| Figure 3.7 : Structure cristalline des composés (a) $\text{Rh}_{0.0625}\text{Cr}_{0.9375}\text{As}$, (b) $\text{Rh}_{0.125}\text{Cr}_{0.875}\text{As}$, (c) $\text{Rh}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{As}$, (d) $\text{Rh}_{0.375}\text{Cr}_{0.625}\text{As}$ | 32 |
| Figure 3.11 : Densité d'états totale et partielle du $\text{Rh}_{0.0625}\text{Cr}_{0.9375}\text{As}$ | 34 |
| Figure 3.12 : Densité d'états totale et partielle du $\text{Rh}_{0.125}\text{Cr}_{0.875}\text{As}$ | 34 |
| Figure 3.13 : Densité d'états totale et partielle du $\text{Rh}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{As}$ | 35 |
| Figure 3.14 : Densité d'états totale et partielle du $\text{Rh}_{0.375}\text{Cr}_{0.625}\text{As}$ | 35 |
| Figure 3.15 : Structure semi-Heusler du RhCrAs | 36 |
| Figure 3.16 : Variation de l'énergie totale en fonction des KPOINTS du RhCrAs | 37 |
| Figure 3.17 : Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure du RhCrAs | 38 |
| Figure 3.18 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume | 39 |
| Figure 3.19 : Densité d'états totale et partielle du RhCrAs | 40 |

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau 3.1. Configuration électronique des éléments | 24 |
| Tableau 3.2 : Les paramètres structuraux et magnétiques du CrAs, comparés avec les valeurs théoriques disponibles | 28 |
| Tableau 3.3 : L'énergie de gap du CrAs | 30 |
| Tableau 3.4 : les paramètres structuraux et magnétiques des composés $\text{Rh}_x\text{Cr}_{x-1}\text{As}$ | 32 |
| Tableau 3.5 : L'énergie de gap des composés $\text{Rh}_x\text{Cr}_{x-1}\text{As}$, comparé avec le composé CrAs | 36 |
| Tableau 3.6 : les paramètres structuraux et magnétiques du RhCrAs, comparés avec les valeurs théoriques disponibles | 39 |
| Tableau 3.7 : L'énergie de gap du CrAs | 41 |

Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées :

MRA : Magnétorésistance Anisotrope (Anisotropic magnetoresistance)

GMR : Magnétorésistance géante (Giant magnetoresistance)

MRT : Magnétorésistance tunnel (Tunnel magnetoresistance)

MRAM : Mémoire magnétique à accès aléatoire (Magnetic random access memory)

DRAM : Mémoire vive dynamique (dynamic random access memory)

SRAM : Mémoire vive statique (static random access memory)

Spin-FET : Spin- transistor à effet de champ (field effect transistor)

Spin-LED : Spin- diode électroluminescente de rotation (spin light emitting diode)

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

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

GGA : Approximation du gradient généralisé (Generalized gradient approximation)

PP : Pseudo-potentielle (Pseudo-potential)

PW : Méthode des ondes planes (Plane wave method)

VASP : Vienna Ab initio Simulation Package (Vienna Ab initio Simulation Package)

PBE : Perdew-Burke-Ernzerhof (Perdew-Burke-Ernzerhof)

PAW : Pseudo-potentiels et ondes augmenté (projector augmented wave)

ENCUT : Energie de coupure (Cut-off energy)

DOS : Densité d'états (Density of states)

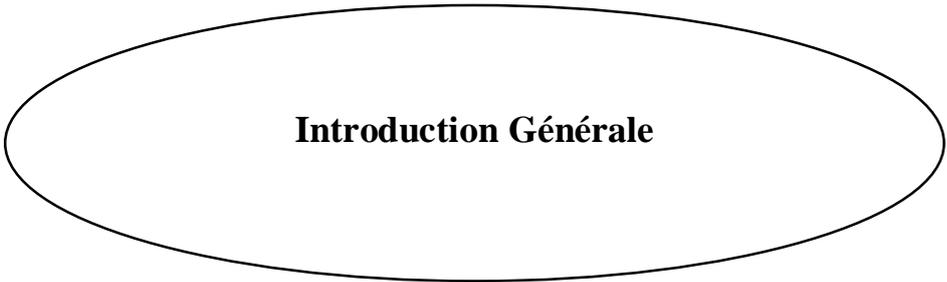
E_g : Energie de gap (Gap energy)

a : Paramètre de maille (Lattice parameter)

M : moment magnétique (Magnetic moment)

B : Module de compression (Bulk modulus)

E : Energie (energy)



Introduction Générale

La communauté scientifique a fait de nombreuses recherches pour la prédiction de nouveaux matériaux ayant des propriétés spécifiques comme la semi-métallicité pour une utilisation dans les dispositifs spintronique. Les semi-métaux sont une classe de matériaux qui présentent un gap énergétique dans une direction de spin au niveau de Fermi et un caractère métallique pour l'autre direction de spin [1].

Les semi-métaux ont été prédits pour la première fois dans les alliages Heusler par Groot et al en 1983. En général, un semi-métal ferromagnétique a été prédit dans divers composés comme certains oxydes de métaux de transition, des semi-conducteurs magnétiques dilués [2].

La spintronique utilise la charge et aussi le spin de l'électron pour coder l'information. La découverte de la magnétorésistance géante a suscité au sein de la communauté scientifique un très vif intérêt pour la spintronique,

Les méthodes ab-initio ont la possibilité d'effectuer des calculs avec une grande précision pour différentes grandeurs. Parmi ces méthodes, la méthode des pseudo-potentiels, elle est précise pour l'étude des solides, en particulier l'approche de la supercellule dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), elle prend compte de l'état fondamental d'un système, et dont l'application numérique a été rendue possible par Hohenberg, Kohn et Sham [3].

Dans ce mémoire, nous nous intéressons à l'étude comparative des propriétés structurales, électroniques et magnétique de zinc blende $Rh_xCr_{1-x}As$ et semi-Heusler RhCrAs.

Ce mémoire est composé de trois chapitres. Ils sont organisés comme suit :

_ Dans le premier chapitre, nous donnons des généralités sur la spintronique, la magnétorésistance, le magnétisme et quelques applications sur la spintronique.

_ Dans le deuxième chapitre, nous présentons les semi-métaux magnétiques et les alliages semi-Heusler, semi-métallicité.

_ Dans le troisième chapitre, nous présentons et discutons les résultats de nos calculs.

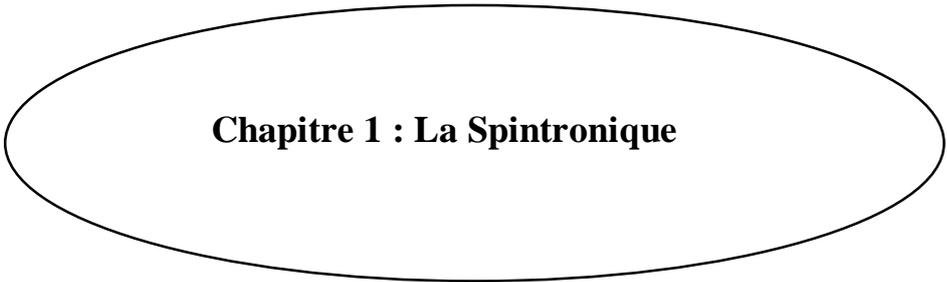
A la fin de ce mémoire une conclusion générale et perspective qui résume les développements qui pourraient être envisagés sur la base de cette étude.

Références :

[1] I. Un Nabi Lonea, M. Mohamed Sheik Sirajuddeen, S. Rubab, Materials Chemistry and Physics 230 (2019) 151-161.

[2] I. Un Nabi Lonea, M. Mohamed Sheik Sirajuddeen, Materials Chemistry and Physics 203 (2018) 65-72.

[3] D. BENTAIFOUR, Etude des propriétés électroniques et magnétique de l'alliage Heusler quaternaire NiCoMnGexSn1-x. Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, Mémoire de master (2017).



Chapitre 1 : La Spintronique

1.1_ Introduction :

La spintronique ou l'électronique de spin est un domaine de la physique, qu'il s'agit de l'interface entre l'électronique et le magnétisme. La charge du spin de l'électron est utilisée comme second degré de liberté pour la conduction du courant électrique.

La spintronique est d'origine aux travaux de William Thompson en 1856, elle est connue par ses développements rapides au cours des trente dernières années. Lors de l'application d'un champ magnétique externe dans un métal ferromagnétique, ils ont mis en évidence une variation de résistance, dont l'angle variait avec la direction du courant. Il s'agissait de la première mise en évidence de l'anisotropie de magnétorésistance (AMR).

Albert Fert et Peter Grunberg, en 1988, ont découvert simultanément la magnétorésistance géante (GMR), quelle a permis d'augmenter les capacités de stockage des disques durs des ordinateurs. Cette découverte a été récompensée par le prix Nobel de la physique en 2007.

En 1995, Moodera a découvert la magnétorésistance tunnel (TMR), cette découverte permet d'augmenter la quantité de stockage disponible sur les disques durs actuels.

1.2_ La magnétorésistance :

1.2.1_ La magnétorésistance Anisotrope (MRA) :

Au cours des années soixante-dix, lors de l'apparition de la technologie des films minces, William Thompson a appliqué sa découverte pour produire les capteurs du champ magnétique sur les alliages $Fe_{20}Ni_{80}$ [1].

Les deux éléments principaux d'un capteur MRA sont :

- Un élément capteur magnétorésistif
- Un circuit comparateur préparé sur une puce

Ces deux éléments formant un capteur de films minces ferromagnétiques.

La modification de l'aimantation du film mince et le changement de la résistivité correspondant est mesuré à travers le circuit électronique à cause de l'application du champ magnétique.

1.2.2_ La magnétorésistance géante (GMR) :

La magnétorésistance géante est basée sur un empilement de deux couches ferromagnétiques, séparées par une couche métallique non magnétique, comme le Fe et Cr [2].

Les deux chercheurs Albert Fert (Français) et Peter Grunberg (Allemand) ont observé en absence du champ magnétique externe, les aimantations des couches ferromagnétiques sont antiparallèle et la résistance au courant électrique est très grande, car la majorité des électrons de spin opposé au sens des aimantation sont bloqué par la première couche, la même chose pour la deuxième couche, c'est pour ça le courant électrique obtenu est très faible. En présence du champ magnétique externe, les aimantations des couches ferromagnétiques deviennent parallèles et la résistance au courant électrique devient très faible. Les électrons de spin restent opposés au sens des aimantations des couches qu'ils les proviennent un courant faible, ce qu'il implique qu'il y a une filtration des électrons et le courant à la sortie de la structure multicouche est polarisé en spin. Les vannes de spins est exploité par ce phénomène pour les utiliser dans les disques durs modernes. La Figure 1.1 illustre le modèle électrique de la magnétorésistance géante (GMR).

On peut calculer le rapport MRG par la relation suivante :

$$MRG = \frac{R_{\downarrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} \quad (1.1)$$

$R_{\uparrow\uparrow}$: La résistivité électrique relative à la configuration parallèle.

$R_{\downarrow\downarrow}$: La résistivité électrique relative à la configuration antiparallèle.

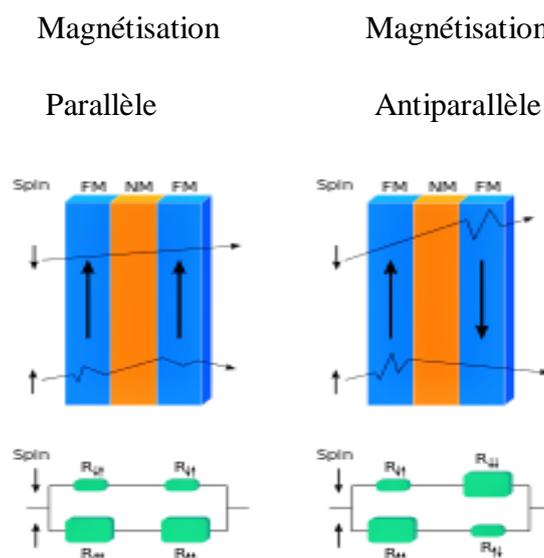


Figure 1.1 : Le modèle électrique de la magnétorésistance géante (GMR)

1.2.3_ La magnétorésistance tunnel (MRT) :

La magnétorésistance tunnel est un effet similaire à la magnétorésistance géante, sauf que la magnétorésistance tunnel est un empilement de deux couches ferromagnétiques séparées par une couche très mince d'isolant, quelle s'appelle la barrière tunnel, par exemple Fe/Ge/Co [3]. Elle a été observée par Jullière en 1975, elle s'agit d'utiliser la différence de densité d'état électronique en fonction du spin pour les matériaux ferromagnétiques.

Pour la configuration parallèle, le courant tunnel est important, parce que les électrons up et down vont trouver la même densité d'états de l'autre côté de la barrière tunnel au niveau de fermi.

Pour la configuration antiparallèle, les électrons up vont trouver une densité plus importante par contre les électrons down vont trouver une densité plus faible, ce qui résulte un courant tunnel plus faible. La Figure 1.2 représente le fonctionnement de la magnétorésistance tunnel (MRT).

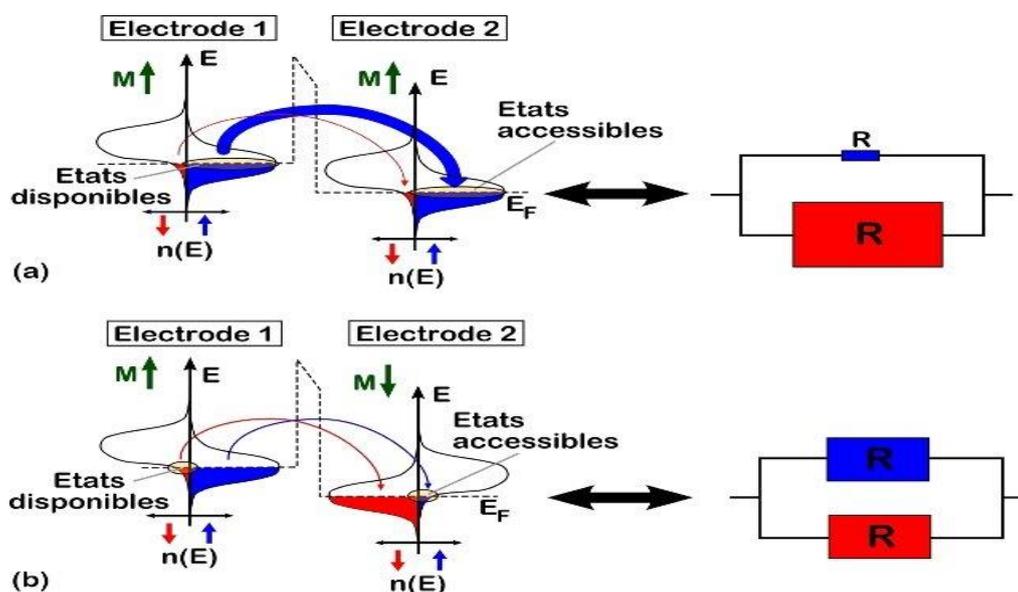


Figure 1.2 : Le fonctionnement de la magnétorésistance tunnel (MRT)

Si les aimantations des deux électrodes sont parallèles, donc la conductivité G_p de la MRT est :

$$G_p \propto n_1 \uparrow (E_F) n_2 \uparrow (E_F) + n_1 \downarrow (E_F) n_2 \downarrow (E_F) \quad (1.2)$$

Et si les aimantations des deux électrodes sont antiparallèles, donc la conductivité G_{ap} de la MRT est :

$$G_{ap} \propto n_1 \uparrow (E_F) n_2 \downarrow (E_F) + n_1 \downarrow (E_F) n_2 \uparrow (E_F) \quad (1.3)$$

On peut calculer MRT par la relation suivant :

$$MRT = \frac{G_p - G_{ap}}{G_{ap}} = \frac{R_{ap} - R_p}{R_p} \quad (1.4)$$

Ou
$$MRT = \frac{2 \times P_1 \times P_2}{1 - P_1 \times P_2} \quad (1.5)$$

P : polarisation des matériaux ferromagnétiques.

1.3_ Le magnétisme :

1.3.1_ Définition :

La relation du champ magnétique dans le vide est de la forme suivante :

$$\vec{B}_0 = \mu_0 \vec{H} \quad (1.6)$$

μ_0 : est la perméabilité magnétique du vide.

H : est l'excitation magnétique.

La relation du champ magnétique à l'intérieure du matériau dans la matière est de la forme suivante :

$$\vec{B} = \mu \vec{H} = \mu_0 (1 + \chi) \vec{H} = \mu_0 \vec{H} + \mu_0 \vec{M} \quad (1.7)$$

$\mu_0 (1 + \chi)$: est la perméabilité magnétique du milieu considéré.

χ : est la susceptibilité magnétique.

M : est l'aimantation du matériau où $\vec{M} = \chi \vec{H}$.

1.3.2_ Etats magnétique :

Il y a cinq types d'états magnétiques :

A_ Le diamagnétisme :

Le diamagnétisme est un phénomène qui intervient dans les matériaux diélectrique, les atomes du matériau ne possèdent pas de moment magnétique individuel. Il apparait une très faible aimantation opposée au sens du champ magnétique sous l'influence d'un champ magnétique (Figure 1.3).

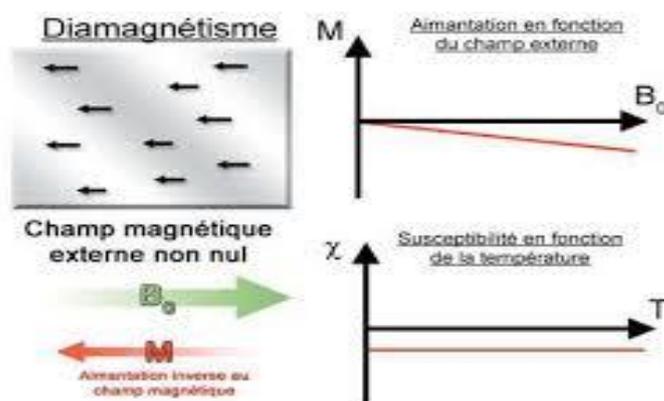


Figure 1.3 : Schéma représentatif du fonctionnement de diamagnétique

B_ Le paramagnétisme :

Le paramagnétique est un phénomène qui est limité par l'agitation thermique, selon la loi de Curie ; il est présent dans les métaux. Les atomes du matériau possèdent un moment magnétique individuel propre, une aimantation apparaît dans le sens du champ appliqué qui s'aligne avec les moments magnétiques sous l'influence d'un champ magnétique externe aucun ordre global n'en découle (Figure 1.4).

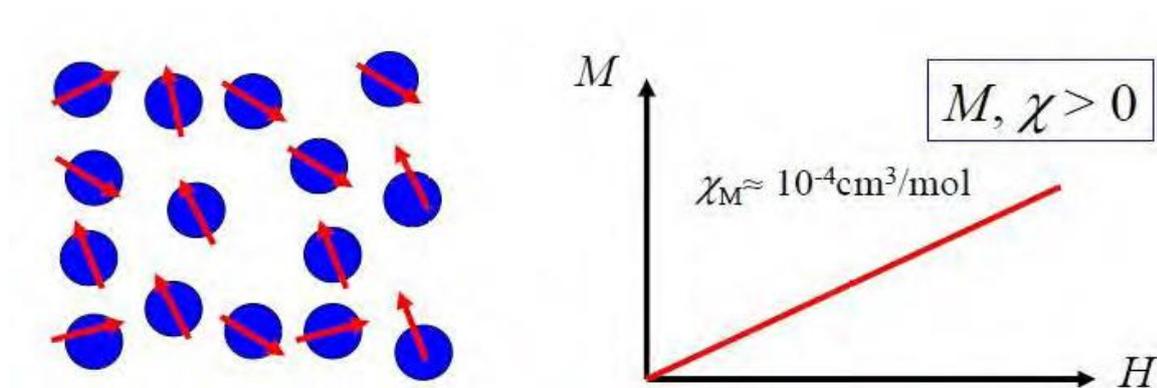


Figure 1.4 : Schéma représentatif du fonctionnement de paramagnétique [4]

C_ Le ferromagnétisme :

Les matériaux présentent une aimantation spontanée en dessous de leur température de Curie. Les moments magnétiques ne s'alignent pas les uns par rapport aux autres, ils s'orientent autrement.

Il y a deux types de matériaux ferromagnétiques :

- **Ferromagnétique doux :**

Ce type de matériau permettant un retournement facile de l'aimantation, qui présente un cycle d'hystérésis très étroit. Il est notamment utilisé comme couche sensible ou couche libre de capteurs GMR, sous l'influence d'un champ magnétique très faible les aimantations pourront changer.

- **Ferromagnétique dur :**

Ce type de matériaux possède un cycle plus large pour obtenir des objets leurs aimantation retourne très difficilement. Par exemple, les bits magnétiques d'un disque dur doivent avoir une aimantation qui ne puisse pas être changée sauf en appliquant un champ magnétique suffisamment fort, sécurisant ainsi l'enregistrement de l'information magnétique [4].

D_ L'antiferromagnétique :

Les matériaux antiferromagnétiques se composent de deux sous-réseaux ferromagnétiques de sens opposé. La susceptibilité de ces matériaux est faiblement positive par rapport à celles des matériaux ferromagnétiques, ces matériaux se comportent comme les matériaux paramagnétiques lorsque la température est supérieure à la température critique (température de Néel).

E_ Le ferrimagnétique :

Les matériaux ferrimagnétiques sont également composés de deux sous-réseaux, mais à la différence des matériaux ferromagnétiques, le moment total de chaque sous-réseau est différent. Au-dessous d'une température critique (température de Curie), l'ordre magnétique est perdu et le matériau se comporte comme un paramagnétique [5]. La Figure 1.5 montre la

différence entre les moments magnétiques des états ferromagnétique, antiferromagnétique et ferrimagnétique.

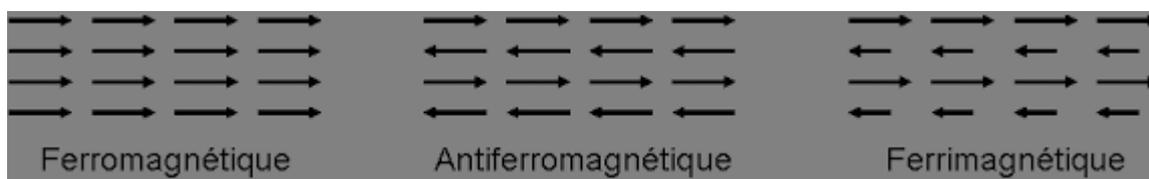


Figure 1.5 : Schéma représentatif des trois états magnétiques

1.4_ Les application de la spintronique :

1.4.1_ Tête de lecture de disque :

La tête de lecture de disque dur est l'une des premières applications de la MRG, elle a été découverte après dix ans de la mise en évidence de la MRG. Elle a mise sur le marché des disques durs avec une tête de lecture MRG, elle est basée sur l'industrie de stockage de données.

Le capteur de tête de lecture MGR dans un disque dure est construit par une vanne de spin dans laquelle des structures particulière de multicouches (ferromagnétique et non magnétique) sont mises au point pour obtenir des effets MRG dans des champs très faibles. La résistance de la vanne de spin démontre un changement abrupt dans la petite plage proche de $H=0$ (H est le champ magnétique appliqué). Lorsque les bits magnétiques du disque dur passent sous la tête de lecture, l'alignement magnétique de la couche ferromagnétique de détection dans la vanne de spin change et entraîne un changement de résistance [6].

La MRG sert à améliorer la sensibilité de la tête de lecture, qui la permet d'augmenter la densité de stockage de l'information, pour qu'elle soit capable de lire des petites inscriptions.

1.4.2_ Mémoire magnétique à accès aléatoire (MRAM) :

La MRAM est une application, chaque point mémoire est constitué d'une jonction tunnel magnétique. Un bit d'information est stocké en mettant la jonction tunnel, soit dans la configuration magnétique parallèle, soit dans la configuration magnétique antiparallèle. L'information écrite sur le bit est relue en mesurant le niveau de résistance de la jonction tunnel (Figure 1.6). Les MRAM annoncées par les industriels devraient avoir des densités et

des temps d'accès semblable à ceux des mémoires semi-conducteurs actuelles à accès rapide, de type DRAM (dynamic random access memory) ou SRAM (static random access memory), mais avec l'avantage considérable d'être non volatiles, c'est-à-dire de conserver l'information même quand l'ordinateur ou le téléphone portable n'est pas sous tension. Les MRAM permettront d'éliminer, par exemple, le temps aujourd'hui nécessaire pour charger le système d'exploitation à la mise en marche des ordinateurs actuelles. Elles seront également moins gourmandes en énergie que les DRAM actuelles dont il faut rafraîchir la mémoire environ tous les millièmes de seconde. Elles seront donc très intéressantes pour l'électronique nomade, les ordinateurs ou les téléphones portables, les agendas électroniques [6].

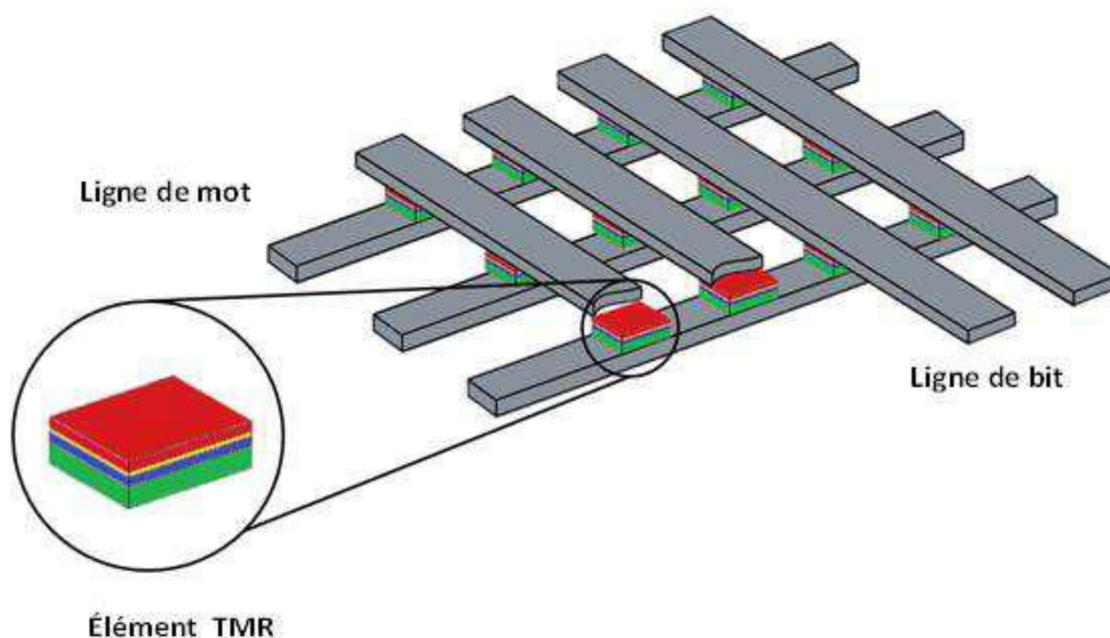


Figure 1.6 : Schéma d'une mémoire magnétique à accès aléatoire (MRAM) [7]

1.4.3_ Spin-FET :

Le spin-FET est un phénomène qui dépend de spin dans les dispositifs électroniques, il présente de nombreux avantages pour la fonctionnalité des opérations logiques et du traitement de l'information par rapport aux semi-conducteurs traditionnels.

Le spin-FET est un dispositif spintronique n'a pas encore été réalisé. En 1990, DATTA et DAS [8] ont proposé le spin-FET, et ils ont démontré sa partie la plus importante : la modulation de conductance source-drain qui est contrôlée par la tension de grille [9].

Les électrodes de source et de drain sont ferromagnétiques, le courant est ainsi polarisé par l'électrode de source et le magnétisme de l'électrode de drain permet de mesurer la polarisation en sortie de canal. Le champ électrique crée par la grille n'a plus alors pour but de peupler ou déliter le canal, mais de préciser le spin des porteurs de charge par couplage de RASHBA-BYCHKOV [10]. On s'attend donc à observer une oscillation du courant passant en fonction de la tension de grille [6]. La Figure 1.7 montre une représentation schématique de Spin-FET (field effect transistor).

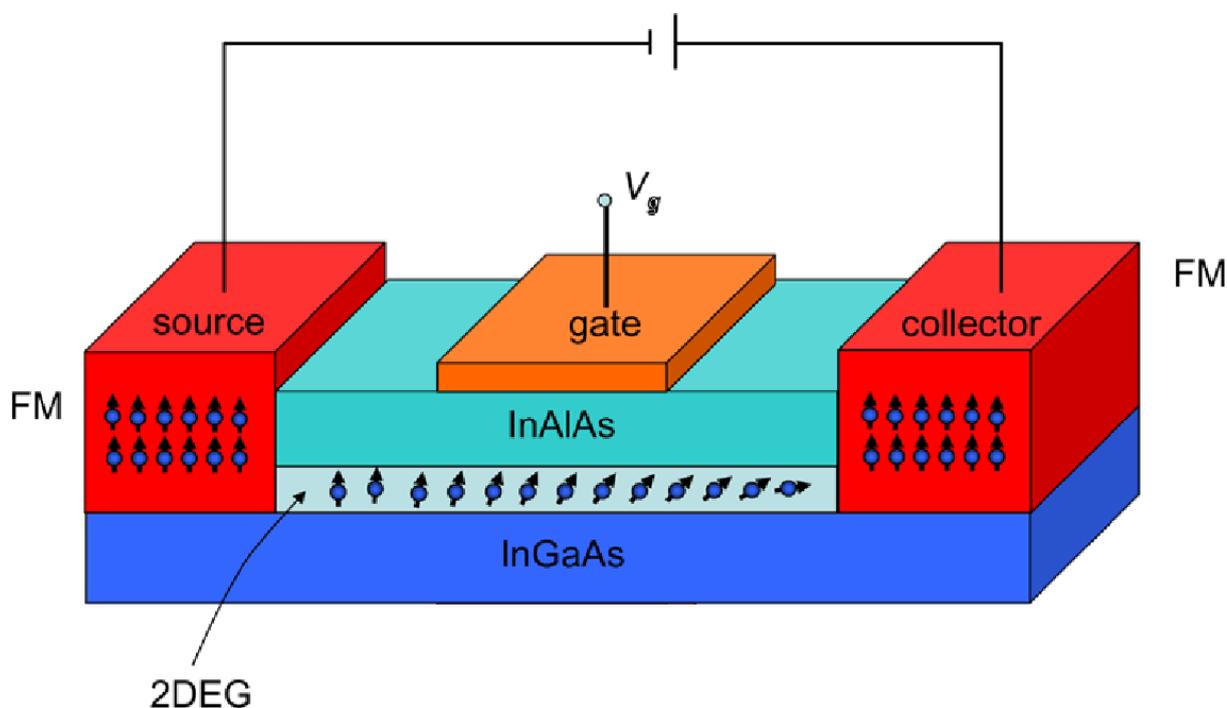


Figure 1.7 : Schéma de Spin-FET (field effect transistor)

1.4.4 Spin-LED :

La spin-LED est un exemple d'injection et de détection de spin, elle est constituée d'un injecteur en matériau ferromagnétique qui injecte dans un puits quantique des porteurs polarisés en spin. L'émission de la lumière polarisée circulairement est induite par la recombinaison radiative des porteurs. Les trous de spin polarisé sont injectés via un semi-conducteur magnétique GaMnAs. Le courant spin polarisé véhicule dans la couche non magnétique GaAs jusqu'au puits quantique InGaAs, les trous polarisés se recombinent avec les électrons de même spin provoquant l'émission de photons polarisés circulairement. Ce type de structure

fonctionne en absence de champs magnétique pour les températures inférieure à 110k (la température de curie de GaMnAs), le ZnMnAs est un autre type de dispositif ; il a été réalisé avec un semi-conducteur II-VI sous un champ magnétique intense à basse température pour aligner les spins des ions de Mn. La Figure 1.8 montre une représentation schématique de Spin-LED (spin light emitting diode) [6].

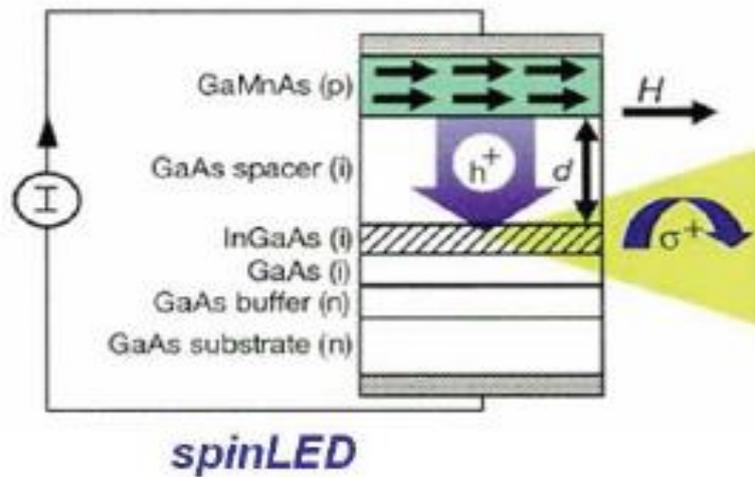
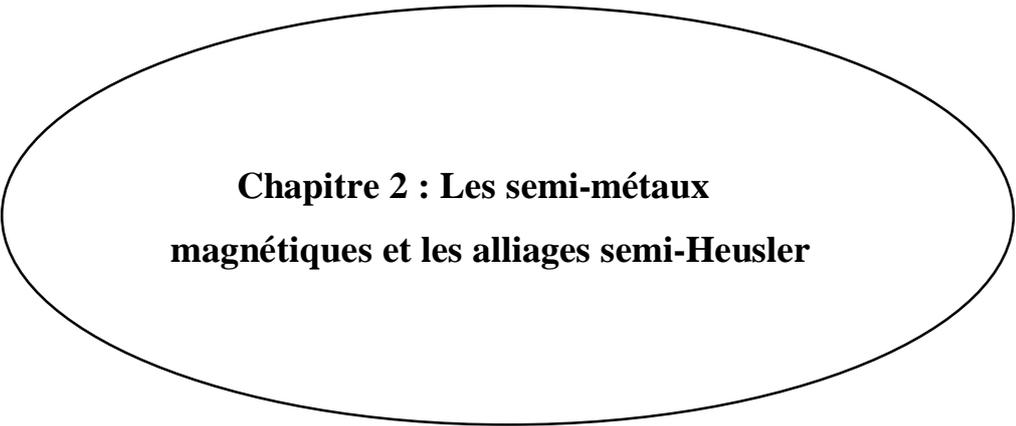


Figure 1.8 : Schéma de Spin-LED (spin light emitting diode)

Références :

- [1] B. JOHANSSON, Scientific background on the nobel prize in physics 2007 : The discovery of giant magnetoresistance. Stockholm : The Royal Swedish Academy of Sciences, 2007.
- [2] S. LARDJANE, Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué : ZnO dopé au cobalt. Tlemcen : Université Abou Bekr Blekaid-Tlemcen, Thèse de doctorat (2013).
- [3] M. H. GOUS, Calcul des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués à base. Guelma : Université 8 mai 1945 – Guelma, Thèse de doctorat (2018).
- [4] M. PALOSSE, Elaboration et étude de vannes de spin organiques : vers le transport de spin à température ambiante. Toulouse : l'université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier), Thèse de doctorat (2013).
- [5] G. ORTIZ HERNANDEZ, Elaboration et étude des propriétés physique de couches minces monocristallines d'alliage de Heusler à faible amortissement magnétique pour composants hyperfréquences. Université Toulouse 3 Paul Sabatier, 2013.
- [6] C. BOUROUIS, Etude des propriétés structurales, électronique et magnétiques des semi-conducteurs magnétique dilués (DMS) :cd1-xfexs.guelma : Université 8 Mai 1945 Guelma, Thèse de doctorat (1945).
- [7] W.J. Gallagher and S.P.P. Parkin, Development of the magnetic tunnel junction MRAM IBM : From first junctions to to a 16-Mb MRAM demonstrator chip, IBM J.Res. & Dev.50 (2006), 1-5.
- [8] S. DATTA, B. DAS, Electronic analog of the electro-optic modulator. Applied Physics Letters, 56(7), (1990) 665-667.
- [9] G.WANG, Z. W. WANG, J. O. KLEIN, An overview of spin field effect transistor (spin-FET) and logic device using spin-FET
- [10] E. I. RASHBA, Phys. REV. B, 62 (2000) R16267.



**Chapitre 2 : Les semi-métaux
magnétiques et les alliages semi-Heusler**

2.1_ Les semi-métaux magnétiques

2.1.1_ Introduction :

Le terme métal désigne les métaux purs et leurs alliages, il a un comportement mécanique assez rigide mais surtout très malléable et ductile et une apparence lustrée. Les éléments métalliques du tableau périodique sont faiblement liés à leurs atome qu'ils ont un petit nombre d'électrons de valence généralement moins de 4 électrons. La plus grande partie des propriétés des métaux est attribuée à leurs électrons.

Le terme métal désigne aussi un état de la matière, dans lequel il conduit le courant électrique et la chaleur et possède des propriétés mécaniques particulières. Il y a aussi des composés où les éléments métalliques ne sont pas toujours dans un état métallique par exemple les oxydes, les carbures et les nitrures. Dans un matériau métallique, la structure de bandes énergétiques indique l'absence d'un gap énergétique et la possibilité qu'il y aura des électrons dans la bande de conduction lors de l'application d'un champ électrique.

2.1.2_ Semi-Métallicité :

L'état semi-métallique est défini par une structure particulière des bandes énergétique, il s'agit d'un état de la matière où la conduction s'opère seulement à la partie des électrons de valence, les électrons de spin up. La structure de bandes énergétique d'un matériau semi-métallique présente une asymétrie entre les états de spin up et spin down avec un gap énergétique au niveau de fermi qui donne des polarisations des électrons de conduction au niveau de fermi qui peuvent atteindre les 100%. La Figure 2.1 montre une comparaison de la densité d'états d'un métal non magnétique, métal magnétique, semi-conducteur non magnétique et semi-métal.

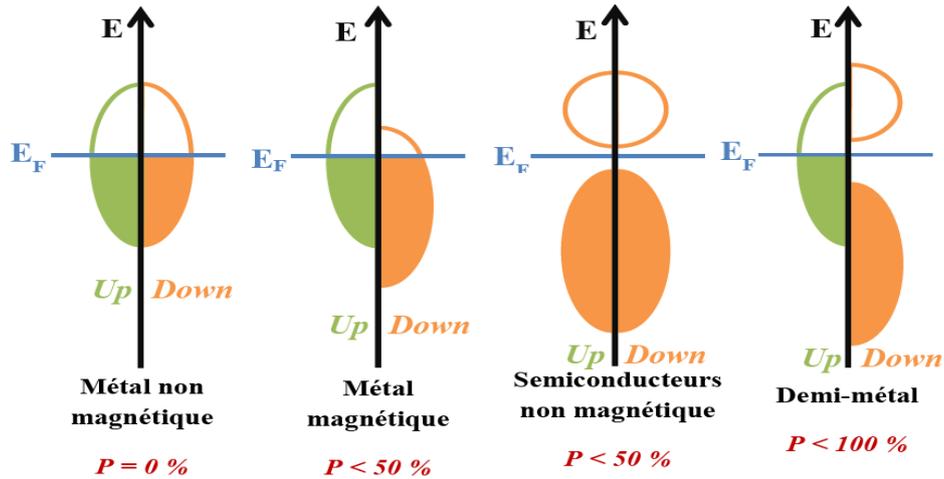


Figure 2.1 : Représentation schématique de la densité d'états d'un : métal non magnétique, métal magnétique, semi-conducteur non magnétique et demi ou semi-métal.

2.1.3_ Semi- métaux dans le tableau périodique :

Les semi-métaux (métalloïdes) sont des conducteurs modérés de la chaleur et de l'électricité, leur résistance électrique est inversement proportionnelle à l'augmentation de la température. Ils ont une conductivité électrique intermédiaire entre les métaux et les isolants, comme le bore B, le carbone C, le silicium Si, le germanium Ge, l'arsenic As, le sélénium Se, l'antimoine Sb, le tellure Te, le bismuth Bi, le polonium Po (Figure 2.2).

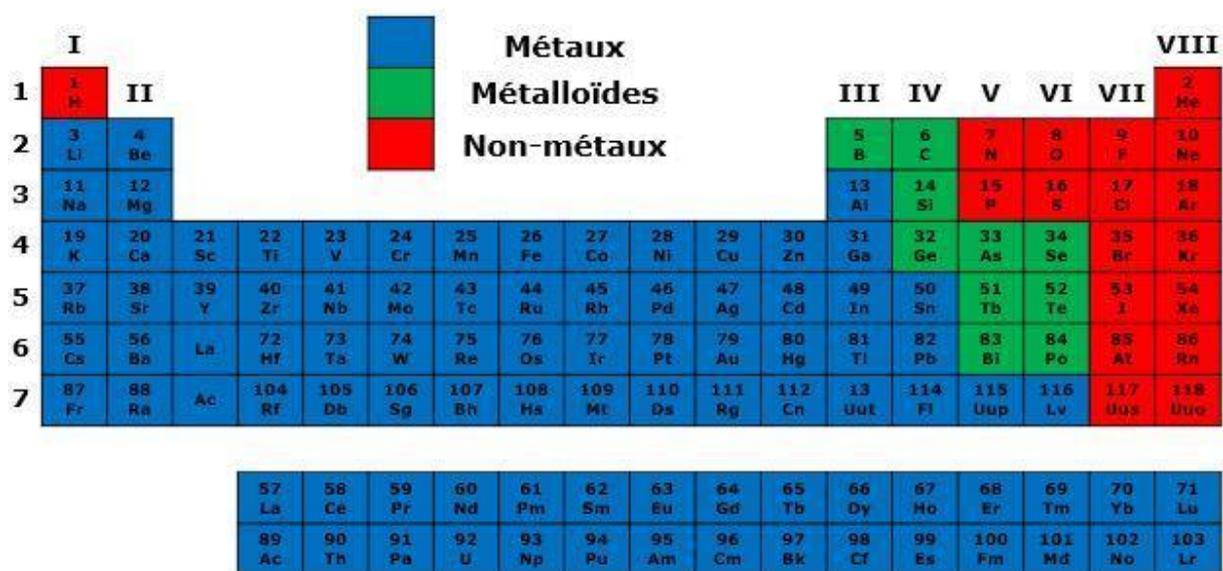


Figure 2.2 : Tableau périodique des éléments montre les métaux, les métalloïdes et les non-métaux

2.1.4_ Composés semi-métalliques à base du chrome (CrAs) :

En 2000, Akinaga et al [1] ont rapporté la croissance de quelques couches du composé CrAs dans la phase zinc-blende métastable pour la première fois, ceci a été réalisé par l'épitaxie par jets moléculaires sur un substrat de GaAs. Dans la phase de zinc-blende, ils ont rapporté que le composé CrAs est ferromagnétique avec une température de curie supérieure à 400 K. Dans le même travail, les calculs de premier-principes de composé CrAs dans la phase Zinc-blende ont montré que le matériau était un semi-métallique ferromagnétique [2].

2.2_ Les alliages semi-Heusler

2.2.1_ Introduction :

En 1903, l'ingénieur allemand Friedrich Heusler a découvert que l'alliage de type Cu_2MnAl a un comportement d'un matériau ferromagnétique. Cette classe de matériaux à une collection de plus de 1000 composés, elle est connue par les alliages Heusler.

Les alliages Heusler sont des composés ternaires, qu'ils ont un comportement de semi-métaux, de semi-conducteurs et supraconducteurs et d'autre.

Les alliages Heusler sont classés en deux familles en fonction de leur composition chimique : La première famille est celle des Heuslers avec une stœchiométrie de type (2 :1 :1) et une composition X_2YZ , et la deuxième famille est celle des semi-Heusler avec une stœchiométrie de type (1 :1 :1) et une composition XYZ.

2.2.2_ La composition des alliages semi-Heusler :

Les alliages semi-Heusler est définis en générale par la formule chimique XYZ avec une stœchiométrie de (1 :1 :1), ces alliages constitués de deux parties, une partie ionique et une partie covalente. Les atomes qui occupent les sites X et Z ont un caractère cationique et le site Z a le caractère de l'équivalent anionique.

Les éléments X et Y peuvent être des éléments d'un groupe principal, des métaux de transition ou des éléments des terres rares. L'élément Z est un élément d'un groupe principale qu'il est plus électronégatif comme le Ge, Sn, Sb [3]. La Figure 2.3 montre un aperçu des combinaisons possibles des éléments qui peuvent former les alliages semi-Heusler.

XYZ 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 2.3 : Tableau périodique des éléments montre les combinaisons possibles des éléments qui peuvent former les alliages semi-Heusler.

2.2.3_ Structure cristalline :

Les alliages semi-Heusler cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique de groupe d'espace F-43m, ou deux éléments forment une structure NaCl et le troisième occupe quatre sites tétraédrique du réseau (1/4,1/4,1/4). Ce type de structure peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à face centrées, dont chacun est occupé par les atomes X, Y, Z [4]. La structure de l'alliage semi-Heusler est représentée dans la Figure 2.4.

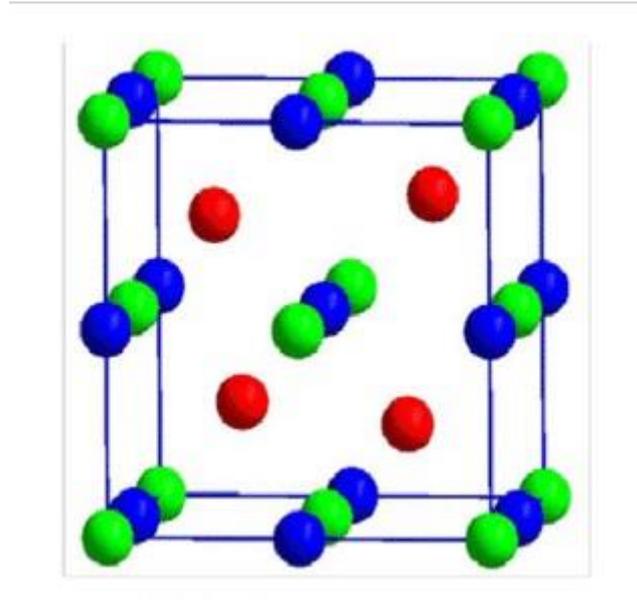


Figure 2.4 : Structure de semi-Heusler. Les éléments X en rouge, Y en bleu et Z en vert.

2.2.4_ Le magnétisme dans les semi-Heusler :

Les matériaux de type XYZ présentent un sous-réseau magnétique, puisque seulement les atomes sur les sites octaédriques peuvent porter un moment magnétique, comme indique dans la Figure 2.5. Dans la littérature, il est parfois mentionné que les matériaux semi-Heusler magnétiques de formule XYZ n'existent que pour X=Mn et Re. Ceci résulte de la nature localisée des quatre électrons 3d de Mn^{3+} et des électrons 4f de terre rare qui portent le moment magnétique.

De nos jours plusieurs types sont connus tel que le ferromagnétisme, ferrimagnétisme et ferromagnétisme ou ferrimagnétisme semi-métallique [5].

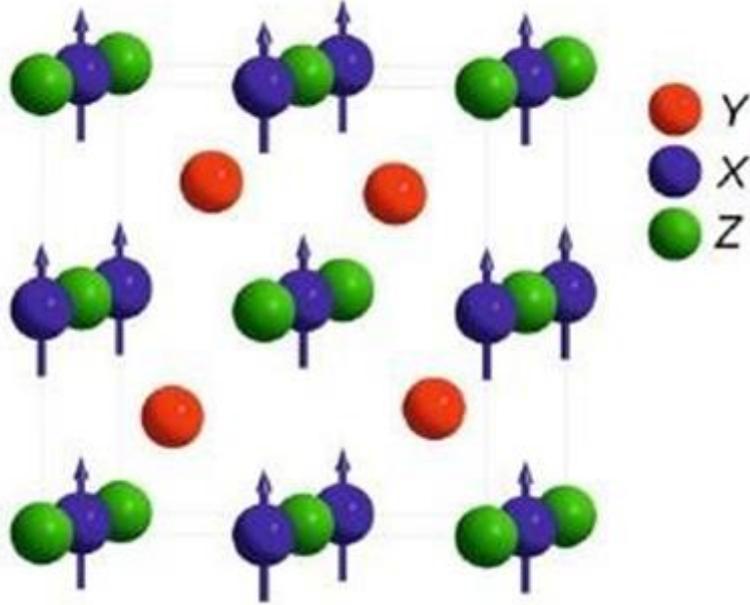
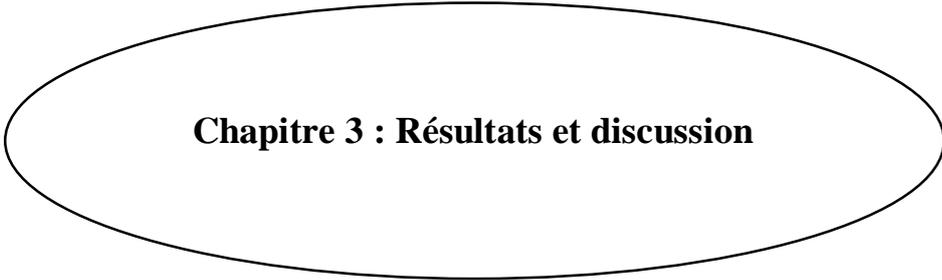


Figure 2.5 : L'état magnétique dans l'alliage semi-Heusler de type XYZ

Références :

- [1] H. AKINAGA, T. MANAGO, and M. J. SHIRAI, APPL. Phys. 39 L1118 japon (2000).
- [2] W. TIDJEDIT née GHAZAL, Propriétés structurales, électroniques, magnéto-optique et stabilité structurale des semi-métaux magnétiques. Tlemcen : Université Abou – Bekr Belkaid – Tlemcen, Mémoire de master (2011).
- [3] D. BENTAIFOUR, Etude des propriétés électroniques et magnétique de l’alliage Heusler quaternaire NiCoMnGexSn $1-x$. Mostaganem : Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, Mémoire de master (2017).
- [4] P. J. WEBSTER, K. R. A. ZIEBECK, Landolt-bornstein – group III condensed matter, vol. 19C. Berlin : Springer, 19 (1988) 75-184.
- [5] N.BELKADI, Propriétés Ferromagnétique dans les composés Demi-Heusler XSrB(X=K,Rb). TIZI-OUZOU : Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2019



Chapitre 3 : Résultats et discussion

3.1_ Introduction :

Ce chapitre contient les résultats et discussions de nos calculs dans l'objectif d'une étude comparative des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de zinc blende $Rh_xCr_{1-x}As$ et semi-Heusler RhCrAs.

3.2_ Méthode de calcul :

3.2.1_ La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*, DFT) est une méthode pour résoudre un problème à plusieurs corps, Elle a été introduite par Hohenberg et Kohn, Kohn et Sham en 1960. La DFT consiste à décrire les propriétés de l'état fondamental d'un solide à partir de sa densité électronique. La DFT est devenue l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs *ab initio*.

3.2.1.1_ L'équation de Schrödinger :

L'étude des propriétés des matériaux a besoin de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système de N électrons dans l'état stationnaire.

La formule de l'équation de Schrödinger est :

$$H\psi = E\psi \quad (3.1)$$

H : l'hamiltonien du système

E : l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction propre ψ

3.2.1.2_ Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

En 1964 et en se basant sur le postulat proposé par Thomas-Fermi, où il stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent à tout système d'électrons (fermions) dans un champ externe $V_{ext}(r)$. Ces théorèmes sont les suivants :

Théorème 1 : pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$ [1].

Théorème 2 : l'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique, $E = E[\rho(r)]$, et le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho(r) = \rho_0(r)$ (principe de variation). Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi des fonctions de cette densité électronique de l'état fondamental [1].

$$E(\rho_0) = E_{min}(\rho) \quad (3.2)$$

ρ : La densité de l'état fondamental

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r) \rho(r) d^3r \quad (3.3)$$

La fonctionnelle $F[\rho]$ est valable pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si elle est connue, alors il est facile d'utiliser le principe de variation pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Mais malheureusement, les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent aucune indication concernant la forme de $F[\rho]$ [2]. Il est alors nécessaire de trouver des approximations suffisamment permettant de traiter ce problème.

3.2.1.3_ Les équations de Kohn et Sham :

L'approche de Kohn et Sham propose de remplacer un système (gaz d'électrons) en interaction qui est impossible de le résoudre par un autre équivalent fictif où les particules évoluent dans un potentiel effectif (ces particules n'interagissent pas). Ce nouveau système a la même densité $\rho(r)$ que le système réel (en interaction).

Ce concept crée le fondement de calculs *ab initio* par la théorie de la fonctionnelle de la densité pour le système interactif qui peut être exprimée par [1]:

$$F[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (3.4)$$

E_H : L'énergie de Hartree

E_{xc} : L'énergie d'échange-corrélation.

Parmi les approximations les plus utilisées actuellement pour décrire l'énergie d'échange-corrélation d'un système électronique est l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale est basée sur le modèle d'un gaz homogène électronique en interaction [3] et consiste à supposer que le potentiel d'échange et de corrélation est une fonctionnelle de la densité électronique locale [2]. Pour cette approximation, Kohn et Sham ont proposé que le système étudié se comporte localement comme un gaz homogène d'électrons et ils ont proposé aussi que la densité varie assez lentement à l'intérieure de ce système, elle est supposée être localement [2,4].

L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Le problème qui se pose pour un système d'électron réel est que les densités de charge ne sont pas toujours homogènes. Elles varient localement, et sachant que l'approximation de la densité locale n'était pas capable de résoudre ce problème car leurs calculs basés sur une fonctionnelle d'échange et de corrélation définie pour un gaz homogène d'électrons et transformée à des cas réels où le potentiel $V_{xc}(r)$ ne dépend qu'à la densité locale et ne prend pas en compte les variations locales de cette densité [2]. Cela nécessite l'introduction des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation afin de traiter le problème d'inhomogénéité de la densité électronique. Cette approximation est connue sous le nom GGA (generalized gradient approximation) qui repose sur l'idée qui consiste à tenir en compte les variations locales de la densité, le terme E_{xc} dans ce cas s'écrit en fonction de la densité électronique et son gradient est sous la forme [4] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (3.5)$$

Où $f_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité.

3.2.2 Pseudo-potentiels :

L'idée fondamentale d'un pseudo-potentiel est le remplacement d'un potentiel avec un autre. L'application primaire en structure électronique est de remplacer le potentiel fort de coulomb

du noyau et des effets des électrons étroitement liée au noyau (les électrons des cœurs) par un potentiel ionique efficace agissant sur les électrons de valence [5].

L'approche pseudo-potentielle (PP) utilise une description quantique pour les interactions électroniques dans le cadre de la DFT. Elle consiste en un couplage d'ondes planes et de pseudo-potentiel au moyen d'une technique de transformée de fourrier [6].

3.2.3_ Méthode des ondes planes (PW) :

L'ensemble des ondes planes est une base de projection des fonctions d'ondes, utilisée depuis 30 ans, on la retrouve dans de nombreux codes : CASTEP, CPMD, ABINIT, VASP,...

La résolution des équations de Kohn et Sham est basée sur les méthodes des ondes planes.

Dans le cadre de la théorie de la DFT, la base des ondes planes sont associées à des conditions aux limites périodiques, très répandues, en particulier pour l'étude des solides, car elles satisfont par construction le théorème de Bloch [7].

3.2.4_ Détails de calcul :

Dans ce travail, nos calculs sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à l'aide du code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package). Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrée par Perdew-Burke Ernzerhof (PBE) pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation. Nous avons utilisé aussi les pseudo-potentiels PAW qui sont les plus performants pour les systèmes magnétiques. La configuration électronique des éléments dans les pseudo-potentiels PAW est donnée dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1. Configuration électronique des éléments

| Atome | Configuration électronique |
|-------|----------------------------|
| Cr | d^5s^1 |
| As | s^2p^3 |
| Rh | s^1d^8 |

3.3_ Etude du composé CrAs :

3.3.1_ Structure cristalline du CrAs :

Le composé CrAs cristallise dans la structure orthorhombique de type MnP (B31), mais le CrAs dans la structure zinc-blende a été reporté comme étant de nature semi-métallique ferromagnétique. Dans ce travail, nous nous intéressons au caractère semi-métallique et à la structure cubique Zinc-Blende (sulfure de zinc ZnS). C'est un système cubique à face centré avec un groupe d'espace de F-43m (216). La Figure 3.1 montre la structure Zinc-Blende du CrAs.

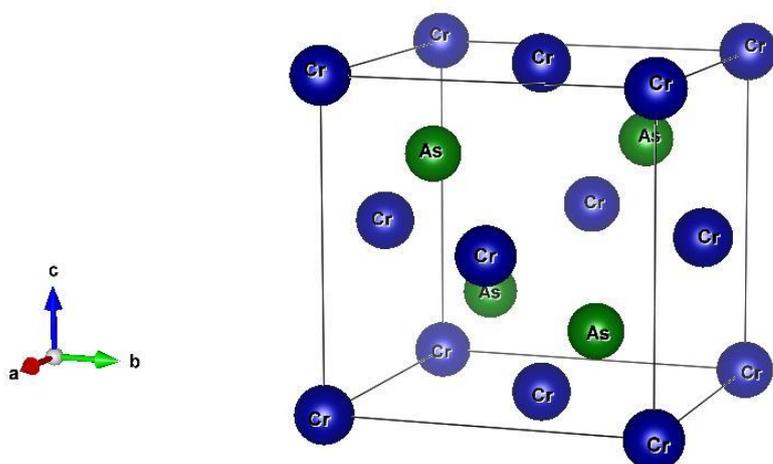


Figure 3.1 : Structure Zinc-Blende du CrAs

3.3.2_ Test de convergence :

3.3.2.1_ Choix du nombre de KPOINTS :

Afin d'optimiser le nombre de points spéciaux « K » pour le maillage de la première zone de Brillouin en utilisant la méthode de Monkhorst-Pack [8]. La Figure 3.2 représente la variation de l'énergie totale en fonction des KPOINTS. Dans notre calcul, nous avons remarqué que la convergence du nombre des POINTS K est obtenue par la mèche de 13 x 13 x 13.

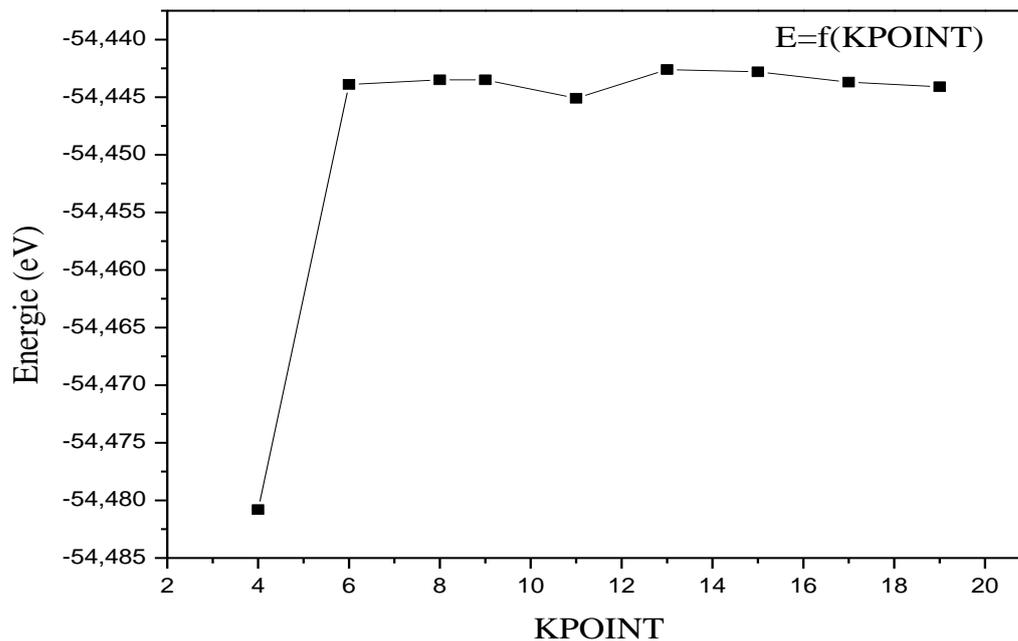


Figure 3.2 : Variation de l'énergie totale en fonction des KPOINTS du CrAs

3.3.2.2_ Choix de l'énergie de coupure :

L'énergie de coupure (ENCUT) doit être ajustée afin d'obtenir la précision souhaitée sur les calculs. Comme le temps de calcul est proportionnel au nombre d'ondes planes utilisées, un compromis doit être trouvé entre la précision et le coût calculatoire. La Figure 3.3 représente la variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure. La convergence de l'énergie de coupure est minimisée par la base des ondes planes à 440 eV.

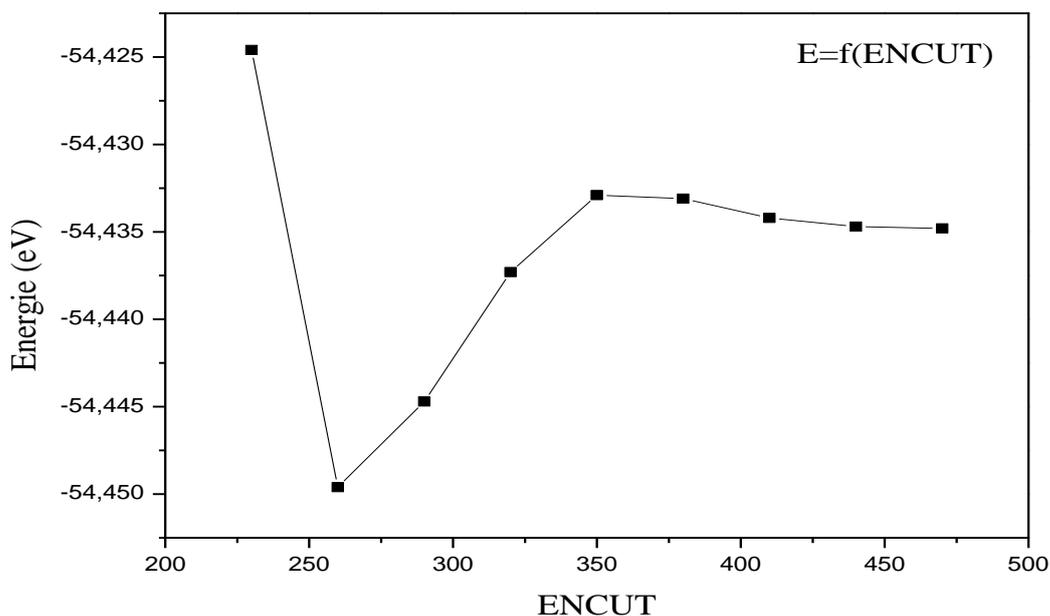


Figure 3.3 : Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure du CrAs

3.3.3_ Propriétés structurales et magnétiques du CrAs :

Afin de déterminer le module de compression (B) et le paramètre de maille (a) à l'état fondamental, nous avons calculé l'énergie totale en variant le volume. La courbe a été ajustée par l'équation d'état de Murnaghan [9] donnée par la relation suivante :

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{BV}{B'(B'-1)} \right] \times \left[B' \left(1 - \left(\frac{V_0}{V} \right) \right) + \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right) \right] \quad (3.6)$$

E_0 : l'énergie de l'état fondamental

B : le module de compression à l'équilibre

B' : la dérivée du module de compression

V_0 : le volume à l'équilibre

La Figure 3.4 représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume. Les paramètres structuraux (paramètre de maille a , module de compression, distance interatomique Cr-As) et magnétiques (moment magnétique total et partiel) sont regroupés

dans le tableau 3.2, comparés avec les valeurs théoriques disponibles [10,11]. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les valeurs théoriques disponibles [10, 11].

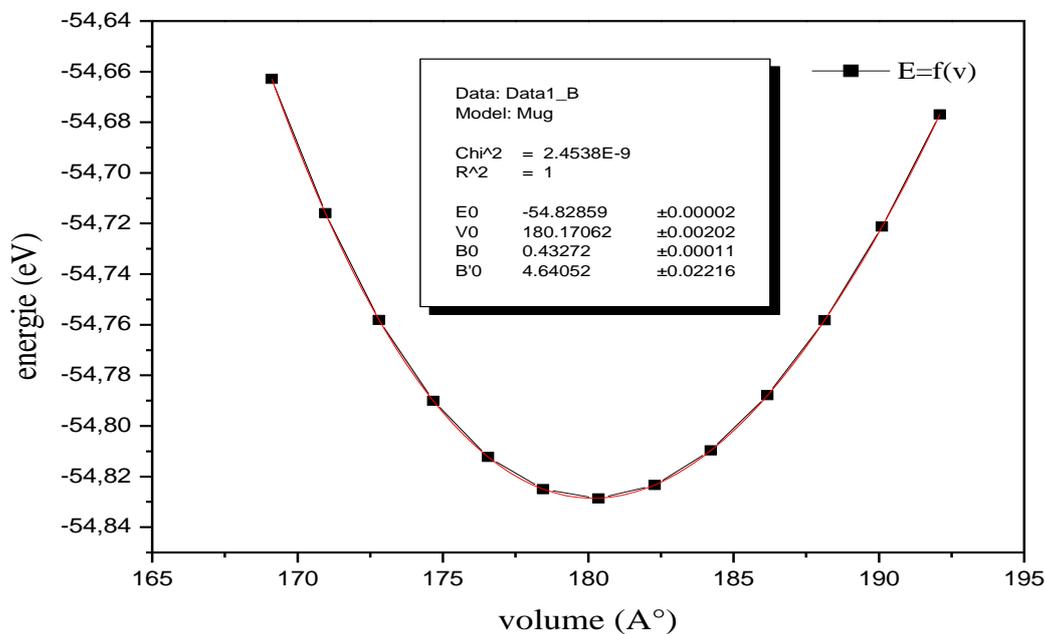


Figure 3.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du CrAs

Tableau 3.2 : Les paramètres structuraux et magnétiques du CrAs, comparés avec les valeurs théoriques disponibles

| | Nos calculs | Autres calculs |
|--------------------------------------|-------------|---|
| a (Å) | 5.648 | 5.658 ¹⁰ , 5.652 ¹¹ |
| E (eV) | -54.828 | - |
| Cr-As (Å) | 2.445 | 2.447 ¹¹ |
| B (GPa) | 69.235 | 67.6 ¹⁰ , 58.07 ¹¹ |
| M _{Cr} (μ _B) | 3.140 | 2.370 ¹¹ |
| M _{As} (μ _B) | -0.245 | -0.216 ¹¹ |
| M _{total} (μ _B) | 2.895 | 3 ¹⁰ , 3 ¹¹ |

3.3.4_ Propriétés électroniques :

Afin d'examiner les propriétés électroniques, nous avons calculé la densité d'états totale et partielle du CrAs (Figure 3.5). Nous pouvons remarquer qu'il y a un caractère métallique en spin majoritaire dû principalement aux états 3d de Cr, et la présence d'un gap de 1.791 eV en spin minoritaire (Tableau 3.3). Ceci indique que le composé CrAs a un caractère semi-métallique.

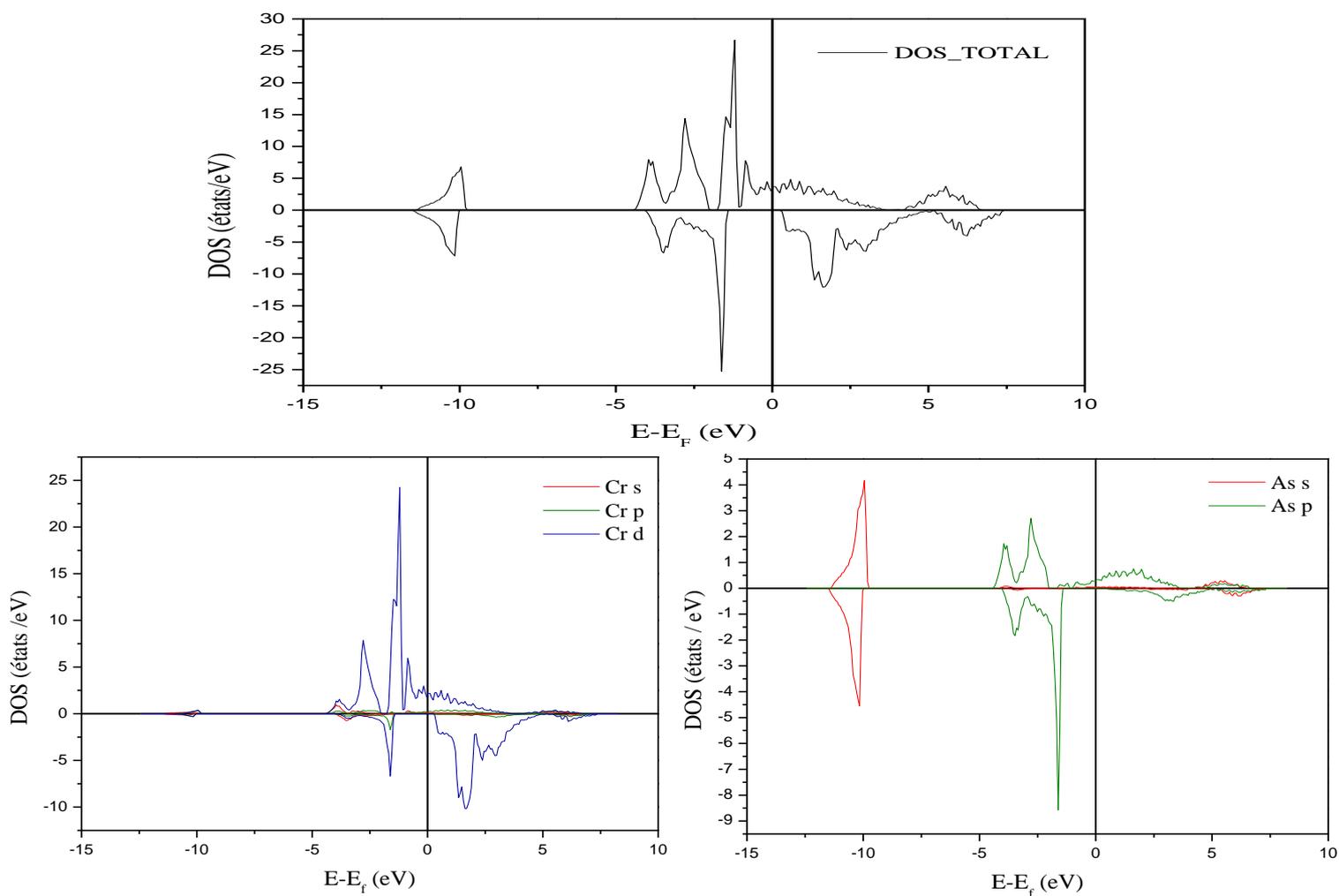


Figure 3.5 : Densité d'états totale et partielle du CrAs

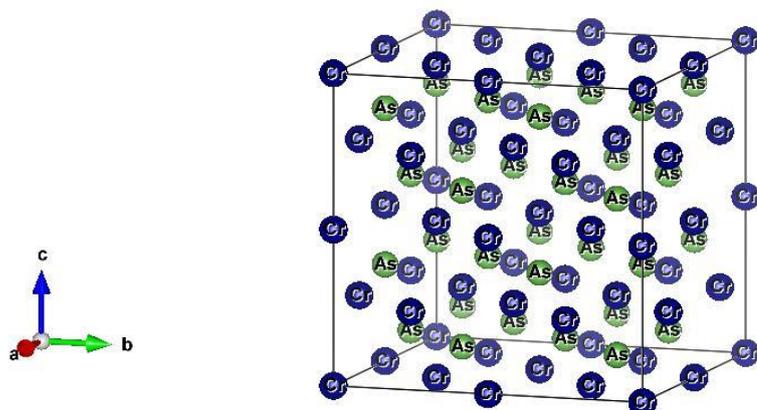
Tableau 3.3 : L'énergie de gap du CrAs

| | Semi-métallicité | | Energie de gap E_g (eV) |
|------|------------------|-----------------|------------------------------|
| | Spin up ↑ | Spin down ↓ | |
| CrAs | Métallique | Semi-conducteur | 1.791 |

3.4_ Etude des composés $Rh_xCr_{1-x}As$ ($x=0.0625, 0.125, 0.25, 0.375$) :

3.4.1_ Structure cristalline des composés $Rh_xCr_{1-x}As$:

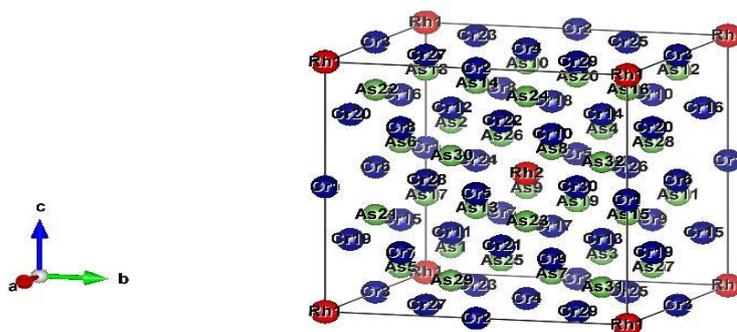
Afin de doper CrAs par Rh, nous avons adopté une supercellule ($2 \times 2 \times 2$) où nous avons multiplié la structure CrAs fois 2 suivant les trois directions x, y, z. La Figure 3.6 représente la structure cristalline de la supercellule $2 \times 2 \times 2$ du CrAs.

Figure 3.6 : Structure de la supercellule $2 \times 2 \times 2$ du CrAs

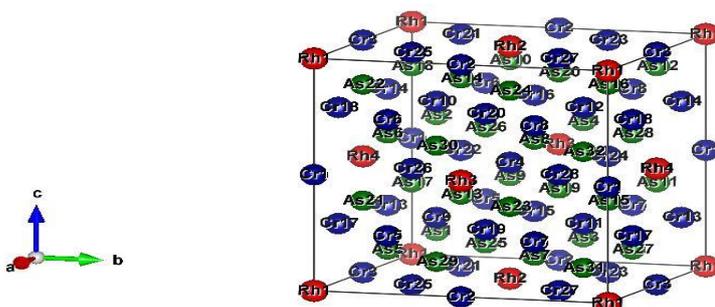
Pour le dopage, nous avons étudié quatre concentrations (6.25%, 12.5%, 25%, 37.5%). La Figure 3.7 illustre les structures cristallines des composés $Rh_xCr_{1-x}As$.

- Nous avons remplacé deux atomes de Cr par deux atomes de Rh pour une formule de $Rh_{0.0625}Cr_{0.9375}As$ (dopage de 6.25 %).
- Nous avons remplacé quatre atomes de Cr par quatre atomes de Rh pour une formule de $Rh_{0.125}Cr_{0.875}As$ (dopage de 12.5 %).

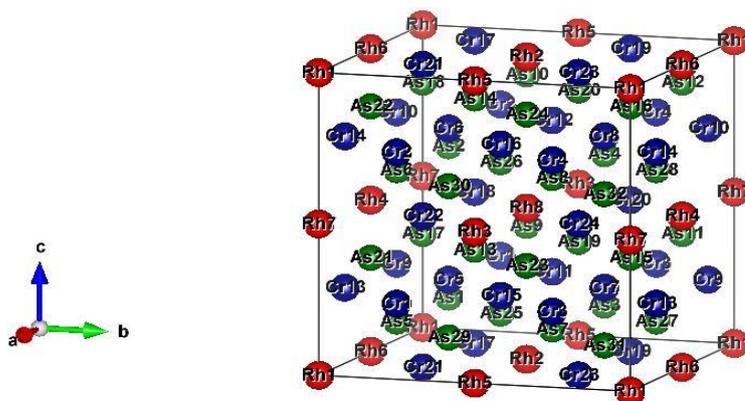
- Nous avons remplacé huit atomes de Cr par huit atomes de Rh pour une formule de $\text{Rh}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{As}$ (dopage de 25 %).
- Nous avons remplacé douze atomes de Cr par douze atomes de Rh pour une formule de $\text{Rh}_{0.375}\text{Cr}_{0.625}\text{As}$ (dopage de 37.5 %).



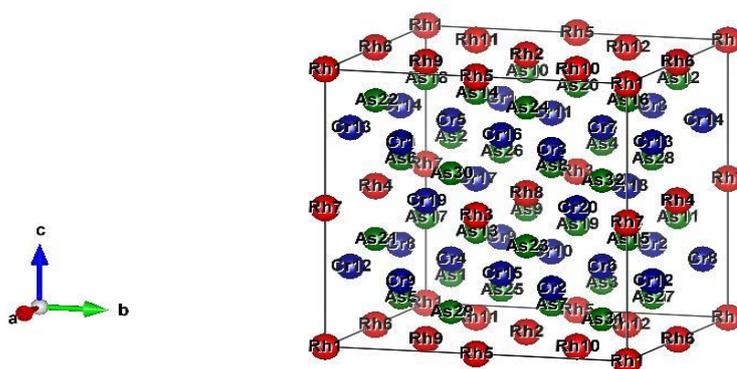
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 3.7 : Structure cristalline des composés (a) $\text{Rh}_{0.0625}\text{Cr}_{0.9375}\text{As}$, (b) $\text{Rh}_{0.125}\text{Cr}_{0.875}\text{As}$, (c) $\text{Rh}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{As}$, (d) $\text{Rh}_{0.375}\text{Cr}_{0.625}\text{As}$

Pour les calculs des supercellules, nous avons fixé l'énergie de coupure à 440 eV et nous avons choisi une mèche de $6 \times 6 \times 6$ points spéciaux pour une supercellule ($2 \times 2 \times 2$) puis nous avons effectué une relaxation à toutes les structures.

3.4.2_ Propriétés structurales et magnétiques des composés $\text{Rh}_x\text{Cr}_{1-x}\text{As}$:

Nous avons calculé les propriétés structurales et magnétiques pour les quatre concentrations (6.25%, 12.5%, 25%, 37.5%). Les résultats sont donnés dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4 : les paramètres structuraux et magnétiques des composés $\text{Rh}_x\text{Cr}_{1-x}\text{As}$

| | $x = 0.0625$ | $x = 0.125$ | $x = 0.25$ | $x = 0.375$ |
|--------------------------------|--------------|-------------|------------|-------------|
| a (Å) | 5.613 | 5.588 | 5.561 | 5.551 |
| E (eV) | -434.055 | -429.888 | -421.821 | -415.780 |
| Cr-As (Å) | 2.386 | 2.424 | 2.409 | 2.407 |
| Cr-Rh (Å) | 4.044 | 5.587 | 3.934 | 3.916 |
| Rh-As (Å) | 2.039 | 4.630 | 4.613 | 2.413 |
| M_{Rh} (μ_B) | -0.490 | -0.310 | -0.144 | -0.207 |
| M_{Cr} (μ_B) | 2.925 | 2.809 | 2.679 | 2.631 |
| M_{As} (μ_B) | -0.239 | -0.197 | -0.178 | -1.77 |
| M_{total} (μ_B) | 3.654 | 2.302 | 2.357 | 0.654 |

Nous pouvons remarquer que les paramètres de maille diminuent avec l'augmentation de la concentration ; donc la variation du volume est linéaire, ce qui indique que la règle de Vegard est valable pour cette série des composés. En comparant les moments magnétiques des composés $Rh_xCr_{1-x}As$ avec $CrAs$, nous observons une amélioration du moment magnétique total pour la concentration 6.25%.

3.4.3_ Propriétés électroniques des composés $Rh_xCr_{1-x}As$:

Afin d'examiner les propriétés électroniques des composés $Rh_xCr_{1-x}As$, nous avons calculé les densités d'états totales et partielles ; comme indiqué sur les Figures 3.11, 3.12, 3.13, 3.14.

- Pour les concentrations 6.25%, nous pouvons remarquer qu'il y a un caractère métallique en spin majoritaire dû principalement aux états 3d de Cr. Il y a aussi un caractère semiconducteur en spin minoritaire dû à la présence d'un gap ; la valeur d'énergie de gap de spin minoritaire est affichée dans le tableau 3.5. Ceci indique que le composé $Rh_{0.0625}Cr_{0.9375}As$ a un caractère semi-métallique.
- Pour les concentrations 12.5%, 25% et 37.5%, nous pouvons remarquer qu'il y a un caractère métallique en spins majoritaire et minoritaire dû principalement aux états 3d de Cr, donc la disparition du gap 0 eV en spin minoritaire (Tableau 3.5). Ces résultats indiquent que les composés $Rh_{0.125}Cr_{0.875}As$, $Rh_{0.25}Cr_{0.75}As$ et $Rh_{0.375}Cr_{0.625}As$ ont un caractère métallique.

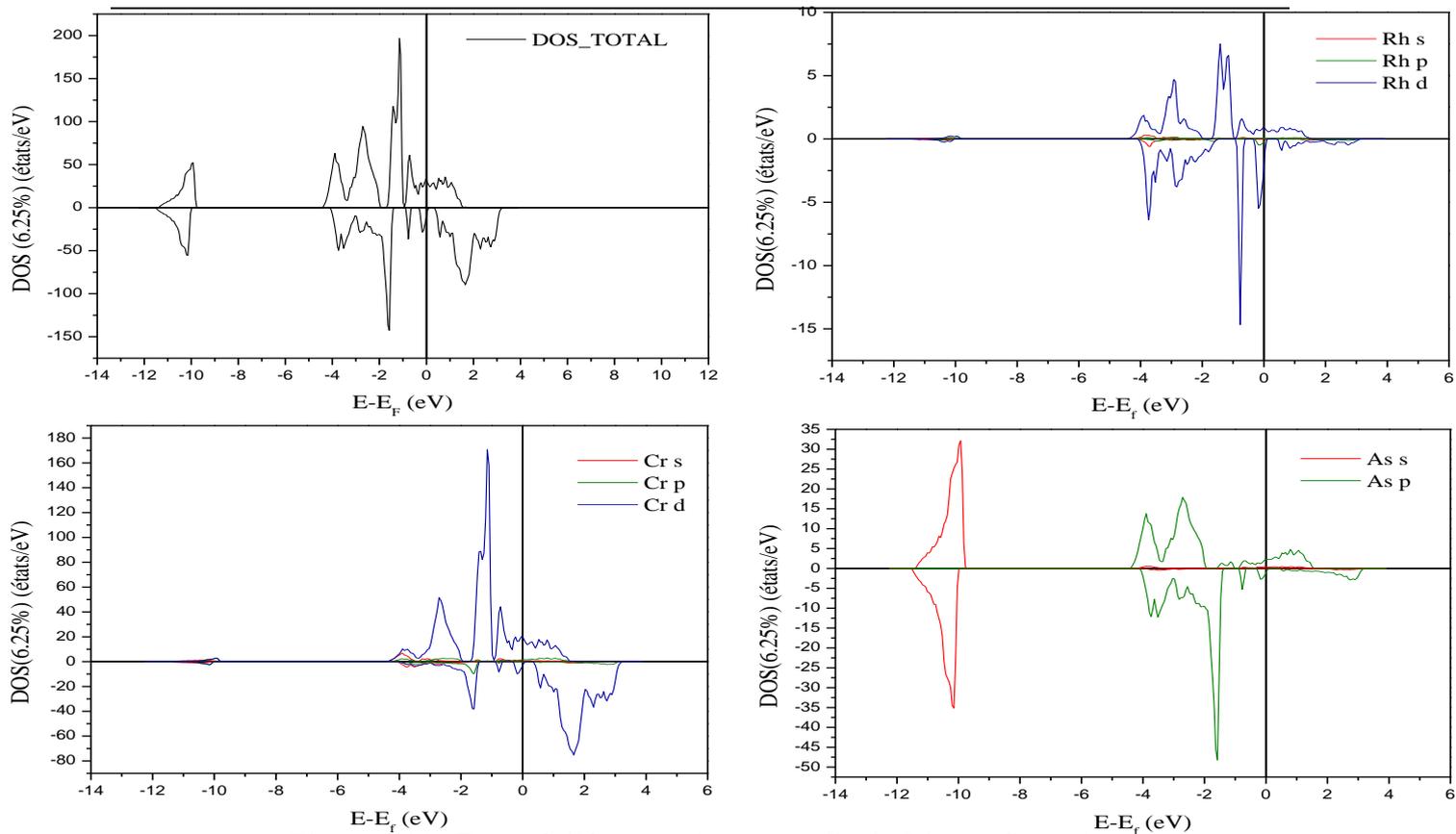


Figure 3.11 : Densité d'états totale et partielle du $\text{Rh}_{0.0625}\text{Cr}_{0.937}\text{As}$

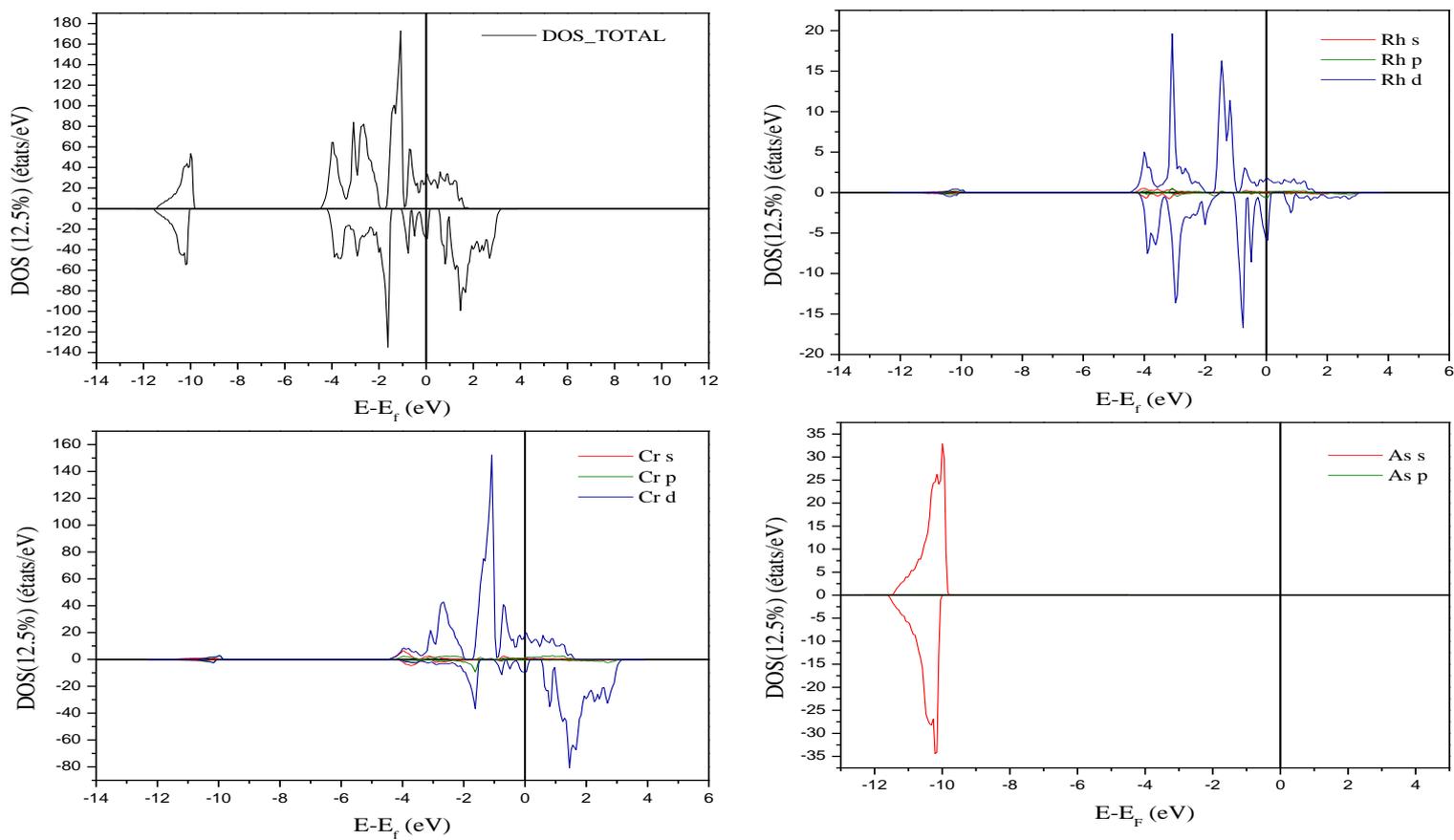


Figure 3.12 : Densité d'états totale et partielle du $\text{Rh}_{0.125}\text{Cr}_{0.875}\text{As}$

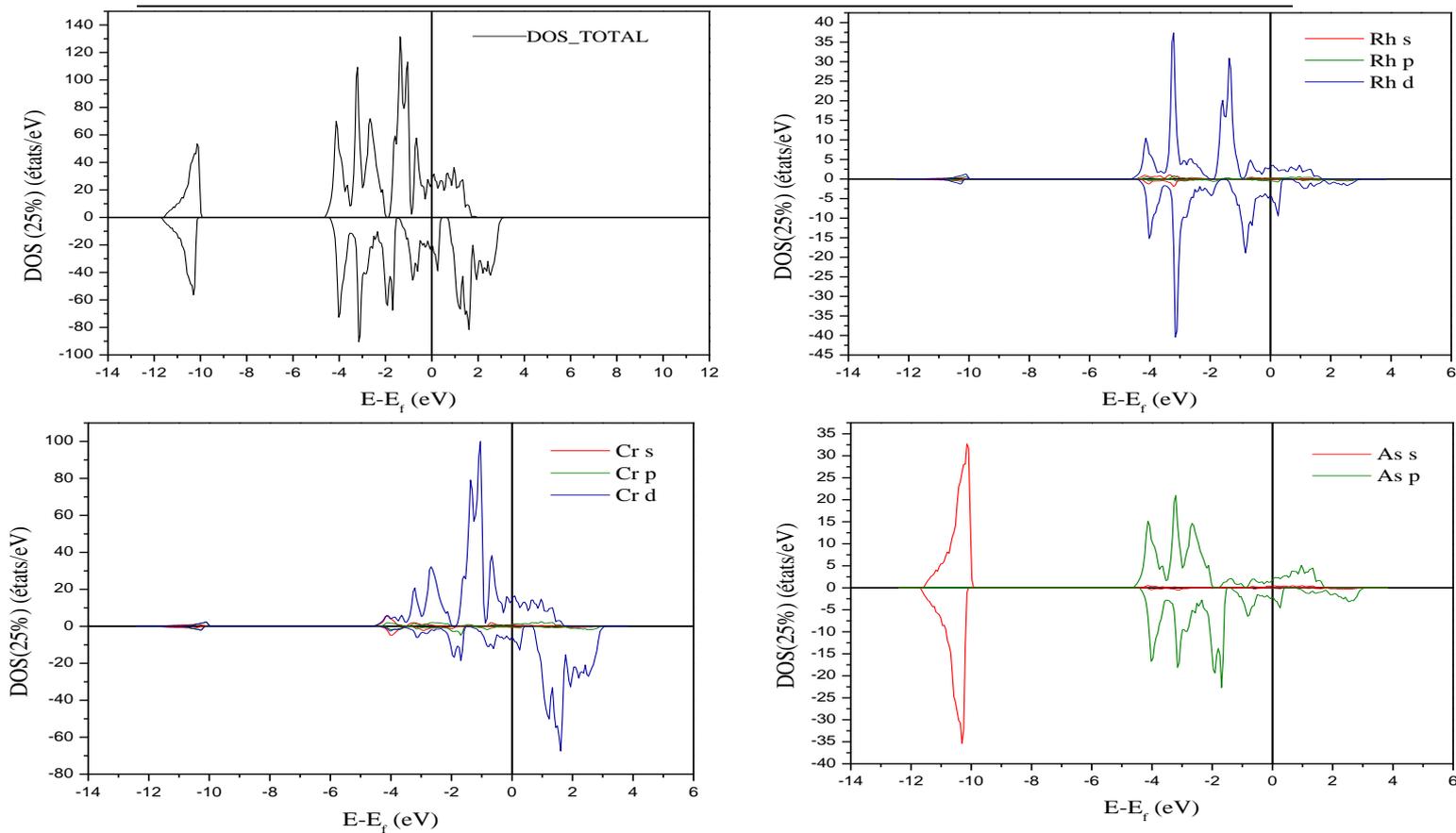


Figure 3.13 : Densité d'états totale et partielle du $\text{Rh}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{As}$

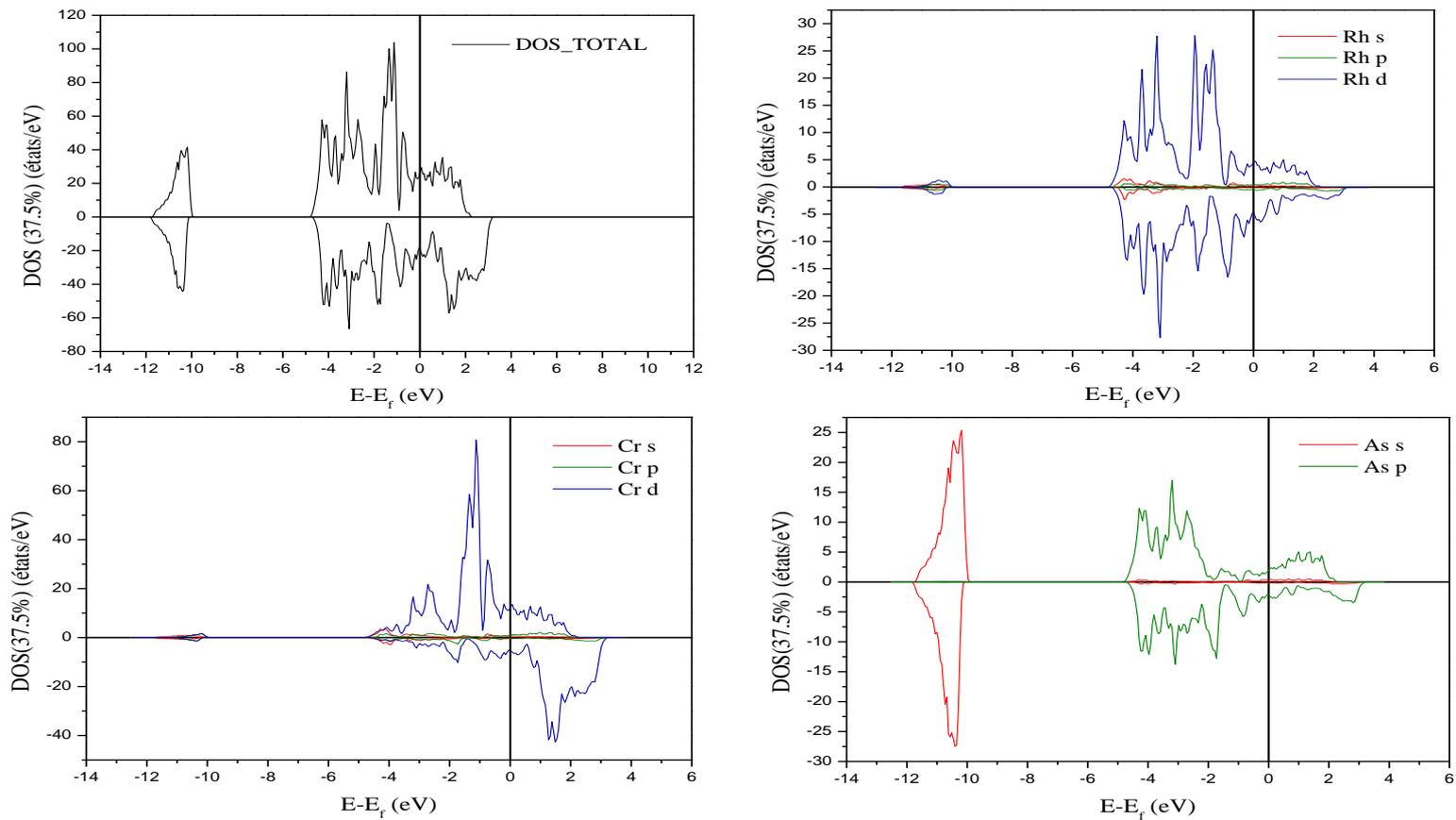


Figure 3.14 : Densité d'états totale et partielle du $\text{Rh}_{0.375}\text{Cr}_{0.625}\text{As}$

Tableau 3.5 : L'énergie de gap des composés $Rh_xCr_{1-x}As$, comparé avec le composé CrAs

| | Semi-métallicité | | Energie de gap E_g (eV) |
|---------------------------|------------------|-----------------|------------------------------|
| | Spin up ↑ | Spin down ↓ | |
| CrAs | Métallique | Semi-conducteur | 1.791 |
| $Rh_{0.0625}Cr_{0.875}As$ | Métallique | Semi-conducteur | 0.448 |
| $Rh_{0.125}Cr_{0.875}As$ | Métallique | Métallique | 0 |
| $Rh_{0.25}Cr_{0.75}As$ | Métallique | Métallique | 0 |
| $Rh_{0.375}Cr_{0.625}As$ | Métallique | Métallique | 0 |

3.5_ Etude d'alliage Semi-Heusler RhCrAs :

3.5.1_ Structure cristalline du RhCrAs :

Le composé RhCrAs cristallise dans une structure cubique à faces centrées, groupe d'espace F-34m connue sous la structure C1_b. La Figure 3.15 représente la structure cristalline du semi-Heusler RhCrAs.

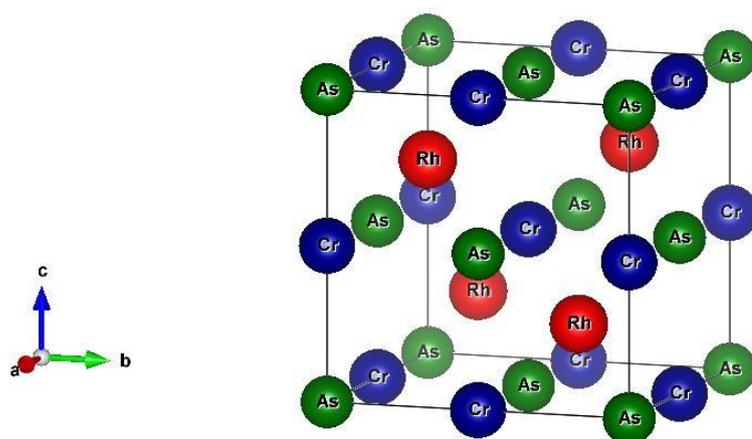


Figure 3.15 : Structure semi-Heusler du RhCrAs

3.5.2_ Test de convergence :

3.5.2.1_ Choix du nombre de KPOINTS :

Afin d'optimiser le nombre de points spéciaux « K » pour le maillage de la première zone de Brillouin en utilisant la méthode de Monkhorst-Pack [8]. La Figure 3.16 représente la variation de l'énergie totale en fonction des KPOINTS. Dans notre calcul, nous avons remarqué que la convergence du nombre des POINTS « K » est obtenue par la mèche de 11 x 11.

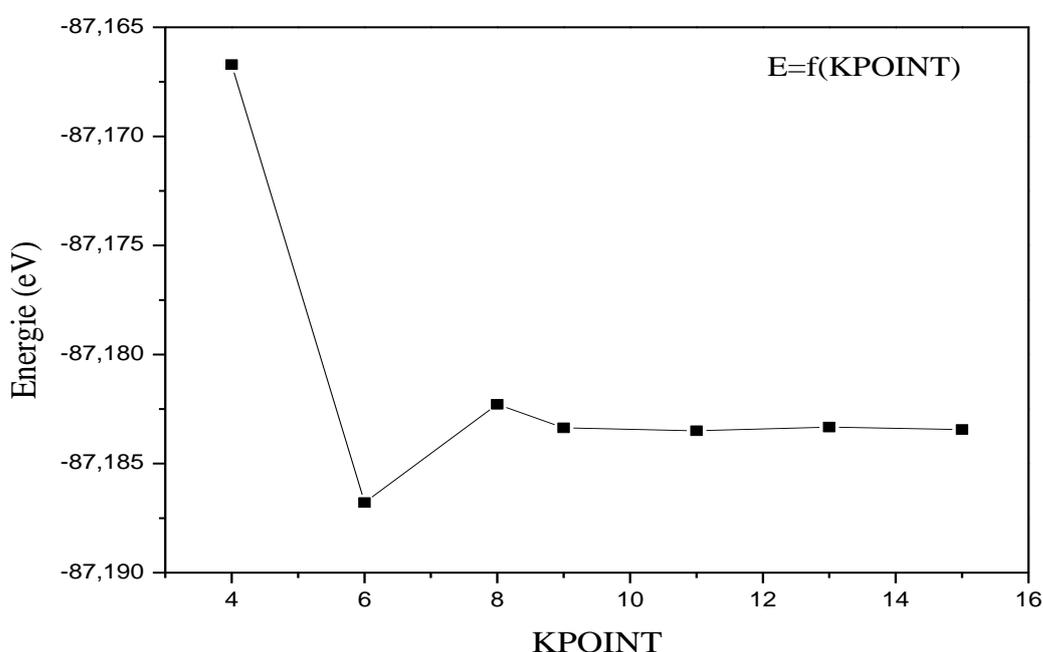


Figure 3.16 : Variation de l'énergie totale en fonction des KPOINTS du RhCrAs

3.5.2.2_ Choix de l'énergie de coupure :

L'énergie de coupure (ENCUT) doit être ajustée afin d'obtenir la précision souhaitée sur les calculs. Comme le temps de calcul est proportionnel au nombre d'ondes planes utilisées, un compromis doit être trouvé entre la précision et le coût calculatoire. La Figure 3.17 représente la variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure. La convergence de l'énergie de coupure est minimisée par la base des ondes planes à 470 eV.

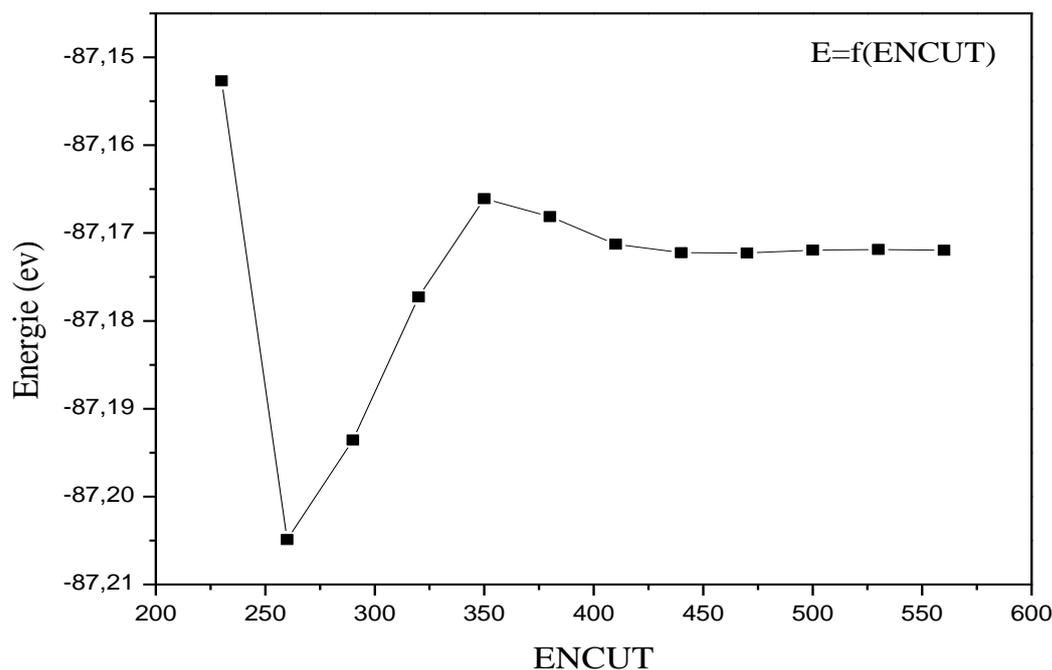


Figure 3.17 : Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupe du RhCrAs

3.5.3_ Propriétés structurales et magnétiques du RhCrAs :

La Figure 3.18 représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume. Les paramètres structuraux (paramètre de maille a , module de compression B) et magnétiques (moment magnétique total et partiel) sont données dans le tableau 3.6. Le paramètre de maille calculé est en bon accord avec la valeur théorique disponible [12].

Nous avons déterminé aussi la stabilité énergétique du semi-Heusler RhCrAs par le calcul de l'énergie de formation, l'équation d'énergie de formation est donnée par la formule suivante:

$$E_{f(RhCrAs)} = E_{Tot} - (E_{Rh} + E_Y + E_{As}) \quad (3.7)$$

Où E_{tot} :représente l'énergie totale de la maille unitaire, E_{Rh} , E_Y et E_{As} sont les énergies par atome. Nous observons une valeur négative, ce qui signifie la stabilité structurale du semi-Heusler RhCrAs.

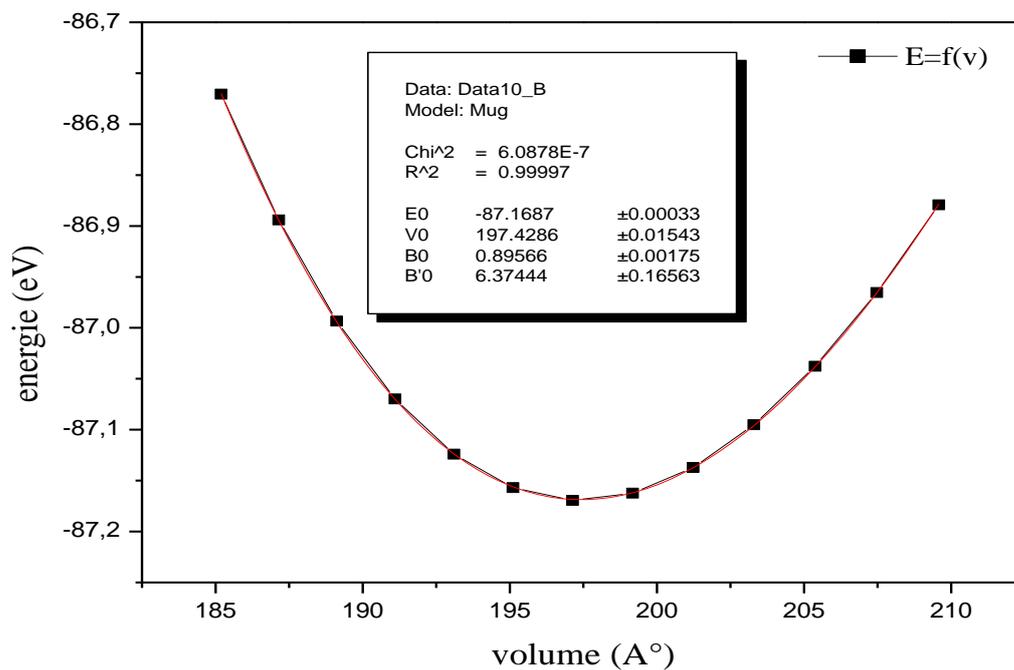


Figure 3.18 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume

Tableau 3.6 : les paramètres structuraux et magnétiques du RhCrAs, comparés avec les valeurs théoriques disponibles

| | Nos calculs | Autres calculs |
|-------------------------|-------------|--------------------|
| a (Å) | 5.823 | 5.81 ¹² |
| E (eV) | -87.170 | - |
| B (GPa) | 143.304 | - |
| ΔE_f (eV/atome) | -0.107 | - |
| M_{Rh} (μ_B) | -0.287 | - |
| M_{Cr} (μ_B) | 2.380 | - |
| M_{As} (μ_B) | -0.099 | - |
| M_{total} (μ_B) | 1.994 | - |

3.5.4_Propriétés électroniques :

Afin d'examiner les propriétés électroniques, nous avons calculé la densité d'états totale et partielle du RhCrAs (Figure 3.19). Nous pouvons remarquer qu'il y a un caractère métallique en spin majoritaire dû principalement aux états 3d de Cr, et la présence d'un gap de 0.904 eV en spin minoritaire (Tableau 3.3). Ceci indique que le composé RhCrAs a un caractère semi-métallique.

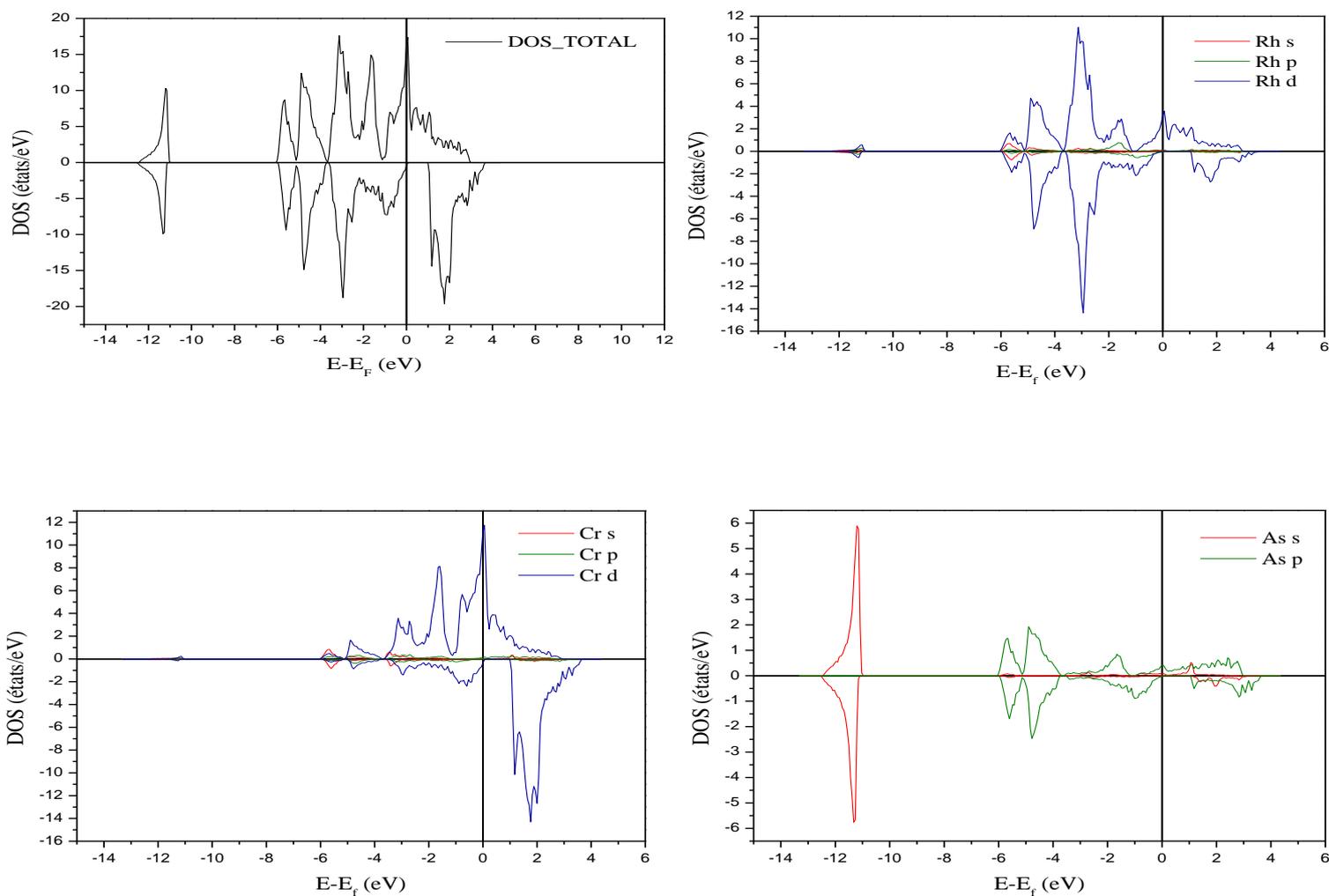


Figure 3.19 : Densité d'états totale et partielle du RhCrAs

Tableau 3.7 : L'énergie de gap du CrAs

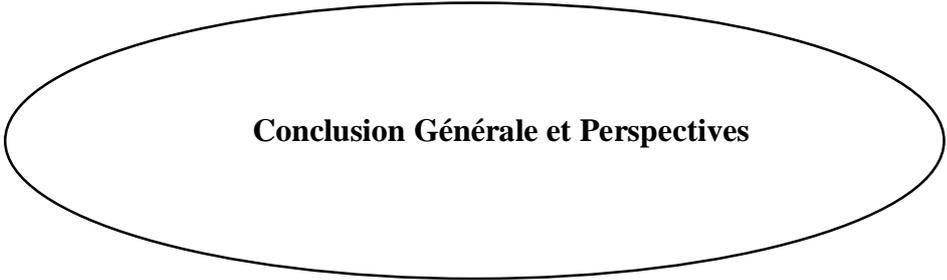
| | Semi-métallicité | | Energie de gap E_g (eV) |
|---------------|-------------------|------------------------|------------------------------|
| | Spin up ↑ | Spin down ↓ | |
| RhCrAs | Métallique | Semi-Conducteur | 0.904 |

3.6_ Comparaison des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de zinc blende $Rh_xCr_{1-x}As$ et semi-Heusler RhCrAs :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de zinc blende $Rh_xCr_{1-x}As$ ($x = 0.0625, 0.125, 0.25, 0.375$) et nous avons pris en considération la structure semi-Heusler RhCrAs. Le Composé CrAs pur présente un caractère semi-métallique avec un moment magnétique total de $2.895 \mu_B$. En dopant Rh avec 6.25% dans la supercellule $2 \times 2 \times 2$ de CrAs, le composé $Rh_{0.0625}Cr_{0.9375}As$ a un caractère semi-métallique avec un moment magnétique total de $3.654 \mu_B$ amélioré par rapport CrAs pur. Par contre le dopage de Rh avec les concentrations 12.5%, 25% et 37.5% révèle un caractère métallique aux composés $Rh_{0.125}Cr_{0.875}As$, $Rh_{0.25}Cr_{0.75}As$ et $Rh_{0.375}Cr_{0.625}As$ et des moments magnétiques totaux faibles comparés au CrAs pur. Tandis que, le composé semi-Heusler présente un caractère semi-métallique avec un moment magnétique de $1.994 \mu_B$.

Références :

- [1] D. BENTAIFOUR, Etude des propriétés électroniques et magnétique de l'alliage Heusler quaternaire NiCoMnGexSn1-x. Mostaganem : Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, Mémoire de master (2017).
- [2] R. ARRAS, Structure électronique au voisinage des défauts de la magnetite et des interface Fe₃O₄/ MgO(001). Toulouse : Université Toulouse III-Sabatier, Thèse de doctorat (2010).
- [3] A. BOUDALLI, Etude des propriétés structurales élastiques électroniques et optiques des pérovskites cubiques LaAlO₃ et XTiO₃ (X=Ca, Sr, Pb). Oran : Université d'Oran, Thèse de doctorat (2011).
- [4] H. ABBASSA, Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des d'heusler. Mostaganem : Université de Mostaganem, 2015.
- [5] M. C. WARREN, G. J. ACKLAND, S. J. CLARK, Phase transition in silicate perovskites from first principles. *Mineral. Mag*, 62,585-598 (1998).
- [6] M. D. SEGALL, P. J. D. LINDAN, M. J. PROBERT, C. J. PICKARD, P. J. HASNIP, S. J. CLARK, M. C. PAYNE, first-principles simulation : ideas, illustrations and the castep code, *J. phys : Condens. Matter*, 14, 2717-2743 (2002).
- [7] F. S. SAOUD, contribution à l'étude de l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés physiques de ZnO : calculs ab-initio. Sétif :Université Farhat Abbas-Sétif, 2010.
- [8] H. J. MONKHORST, J. D. PACK, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 135188 (1976).
- [9] F. D. MURNAGHAN. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30, 5390 (1944).
- [10] A. Azouaoui, M. El haoua, N. Benzakour, A. Hourmatallah, K. Bouslykhane, *Solid State Communications* 323 (2021) 114101.
- [11] Z. Charifi, D. Guendouz, H. Baaziz, F. Soyalp, B. Hamad, *Physica Scripta* 94 (2019) 015701.
- [12] J. Ma, V. I. Hegde, K. Munira, Y. Xie, S. Keshavarz, D. T. Mildebrath, C. Wolverton, A. W. Ghosh, W. H. Butler, *Phys. Rev. B* 95, (2017) 02441.



Conclusion Générale et Perspectives

L'objectif de ce travail est d'examiner zinc blende $Rh_xCr_{1-x}As$ et semi-Heusler RhCrAs, en comparant leurs propriétés structurales, électroniques et magnétiques via les méthodes de calcul *ab initio* basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Dans ce travail nous avons comparé entre trois études qu'ils sont organisés comme suit :

Au premier lieu, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du CrAs pur. Nous avons déterminé les paramètres structuraux (paramètre de maille a , module de compression B , distance interatomique Cr-As) et magnétiques (moment magnétique total et partiel) ; les résultats obtenus sont en bon accord avec les valeurs théoriques disponibles. La densité d'états total et partielle calculée montre que le CrAs a un caractère semi-métallique. Nous pouvons conclure que le CrAs a un caractère semi-métallique avec un moment magnétique total de $2.895 \mu_B$.

Ensuite, nous avons étudié l'effet de dopage de Rh de quatre concentrations (6.25%, 12.5%, 25%, 37.5%). Pour le composé $Rh_{0.0625}Cr_{0.9375}As$ (concentration 6.25%), nous avons obtenu un caractère semi-métallique. Pour les composés $Rh_{0.125}Cr_{0.875}As$, $Rh_{0.25}Cr_{0.75}As$ et $Rh_{0.375}Cr_{0.625}As$ (concentrations 12.5%, 25% et 37.5%, respectivement), nous avons obtenu des caractères métalliques.

Dans ce cas nous pouvons conclure que la concentration 6.25% a un caractère qui ressemble au composé CrAs avec une amélioration du moment magnétique total de $3.654 \mu_B$, contrairement aux concentrations 12.5%, 25% et 37.5%.

Enfin, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du RhCrAs. Nous avons obtenu un caractère semi-métallique avec un moment magnétique total de $1.994 \mu_B$.

Pour conclure, nous avons trouvé que le composé $Rh_{0.0625}Cr_{0.9375}As$ (concentration 6.25%) a un caractère semi-métallique qui ressemble au composé CrAs et un moment magnétique amélioré par rapport au CrAs pur.

Comme perspectives, les résultats obtenus nous encouragent à étudier le dopage de CrAs avec d'autres éléments.

Résumé :

Le CrAs dans la structure zinc-blende a une nature semi-métallique ferromagnétique à une température de Curie supérieure à 400 K. Dans ce travail, nous avons étudié le changement des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du CrAs avec et sans dopage. Nous avons remplacé Cr par Rh utilisé comme impuretés dans diverses concentrations de dopage (6.25%, 12.5%, 25%, 37.5%) dans la supercellule de CrAs. La possibilité d'un composé semi-Heusler RhCrAs est prise en compte pour avoir une étude comparative de ses propriétés électroniques et magnétiques. Pour cela, nous avons utilisé les méthodes *ab initio* basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et les méthodes des pseudo-potentiels.

Mots-clés : Calcul *ab initio*, Semi-métal ferromagnétique, Alliage semi-Heusler, Propriétés électronique et magnétique.

Abstract:

The CrAs in the zinc-blende structure has a half metallic ferromagnet nature at Curie temperature above 400K. In this work, we studied the change in structural, electronic and magnetic properties of CrAs with and without doping. We replaced Cr with Rh used as impurities in various doping concentrations (6.25%, 12.5%, 25%, 37.5%) in the CrAs supercell. The possibility of a half-Heusler RhCrAs compound is taken into account to have a comparative study of its electronic and magnetic properties. For this, we used *ab initio* methods based on density functional theory and pseudo-potential methods.

Keywords: *Ab initio* calculation, Half metallic ferromagnet, Half-Heusler alloy, Electronic and magnetic properties.

ملخص:

يتمتع CrAs في هيكل مزيج الزنك بطبيعة شبه معدنية مغناطيسية حديدية عند درجة حرارة أكثر من 400 كلفن. في هذا العمل, درسنا التغيير في الخصائص الهيكلية و الإلكترونية و المغناطيسية لـ CrAs مع المنشطات وبدونها. إستبدلنا Cr بـ Rh المستخدم كشوائب بتركيزات منشطات مختلفة (6.25,12.5,25,37.5) في الخلية الفائقة CrAs.

تؤخذ إمكانية وجود مركب شبه هوسلر في الإعتبار لإجراء دراسة مقارنة لخصائصه الإلكترونية والمغناطيسية. لهذا, استخدمنا طرق البدائية بناءً على نظرية الكثافة الوظيفية طرق الإمكانيات الزائفة.

الكلمات المفتاحية: حساب البدائي, شبه المعدنية المغناطيسية, سبيكة شبه هوسلر, الخواص الإلكترونية و المغناطيسية