

Nomenclature :

Abréviations les plus couramment utilisées :

ZB : Zone de Brillouin (Brillouin Zone)

DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory)

LDA : Approximation de la Densité Locale (Local Density Approximation)

GGA : Approximation du Gradient Généralisée (Generalized Gradient Approximation)

PP : Pseudo-Potentiel (Pseudo-Potential)

PAW : Pseudo-Potentiel et ondes Augmentée (Projector Augmented Wave)

E_f : niveau de Fermi (Fermi level)

SOC : Calcul spin orbite (Spin orbite Calculation)

DOS : Densité d'états (Density of States)

PW91 : Perdew-Wang 91

B : module d'incompressibilité (Bulkmodulus)

HH : demi-Heusler (HalfHeusler)

FH : Heusler complets (Full Heusler)

NM : Non Magnétique

FM : Féromagnétique

a : paramètre de maille

V : Volume (Volume)

V_{xc} : potentiel d'Echange et de Corrélation (Exchange and Correlation)

GMR : magnétorésistance géante (Giant magnetoresistance GMR)

TMR : magnétorésistance tunnel (tunneling magnetoresistance TMR)

JTM : jonctions tunnel magnétiques (Magnetic Junction tunnel MJT)

VS : vanne de spin (Spin Valve VS)

MRAM : mémoires magnétiques à accès aléatoire (Magnetic Random Access Memories MRAM)

STT : couple de transfert de spin (Spin Transfer Torque STT)

HMF : ferromagnétiques demi-métalliques(Half metallic Ferromagnets HMFs)

AMFF : alliages à Mémoire de Forme Ferromagnétiques (AMFFs)

NSGS : nouveaux semi-conducteurs à spin libres (New spin gapless semiconductors)

Liste des figures :

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
I.1	<i>Croissance des transistors au fil des années selon la loi de Moore</i>	05
I.2	<i>Illustration du principe d'électronique de spin au cas d'un transistor</i>	06
I.3	<i>le bilan du nombre de charges et de moments magnétiques par courant</i>	07
I.4	<i>Illustration de l'effet GMR</i>	10
I.5	<i>Magnétorésistance géante dans des multicouches de type cobalt(en rouge ou bleu selon la direction de l'aimantation)/cuivre(en orange)</i>	11
I.6	<i>Illustration du transport tunnel dans l'état parallèle (P) et antiparallèle (AP)</i>	12
I.7	<i>Stabilisation du moment magnétique des composés Heusler en fonction de la température, ainsi que la température de Curie en fonction du nombre d'électrons de la bande de valence</i>	21
I.8	<i>Nombre de publications des alliages Heusler publiées chaque année de 1988 à 2015</i>	21
II.1	<i>Image des domaines magnétiques faite par microscopie électronique par transmission</i>	30
II.2	<i>schéma d'un cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique</i>	31
II.3	<i>différentes configurations magnétiques suivant le signe de l'intégrale d'échange</i>	32
II.4	<i>Variation qualitative des interactions entre moments en fonction de U / β</i>	32
II.5	<i>Ferromagnétisme d'une bande presque vide</i>	33
II.6	<i>Antiferromagnétisme d'une bande à moitié pleine</i>	33
II.7	<i>Double échange. Cas de deux ions Mn^{4+} et Mn^{3+} séparés par un ion oxygène</i>	34
II.8	<i>Interaction de double échange entre un cation Mn^{3+} et un cation Mn^{4+}</i>	36
II.9	<i>oscillations du couplage RKKY en fonction de l'épaisseur de Ru pour une tricouche à base de NiCo/Ru/NiCo</i>	41
II.10	<i>cycle d'hystérésis générique J-H</i>	44
III.1	<i>Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.</i>	50
III.2	<i>Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β, respectivement</i>	51
III.3	<i>DOS des Fe_B dans Fe_3O_4 calculée pour différents RMT</i>	56
III.4	<i>DOS de MgO calculée avec des valeurs différentes de RMT</i>	57
III.5	<i>moments magnétiques de spin en fonction des RMT</i>	57
III.6	<i>Représentation graphique du modèle utilisé pour calculer Θ_D dans (a) cas harmonique, (b) cas quasi harmonique.</i>	59
IV.1	<i>Maille cristalline de l'alliage d'Heusler X_2YZ et cas du demi-Heusler XYZ</i>	68
IV.2	<i>Schéma représentant les trois différentes phases cristallographiques dans un alliage de type Full-Heusler</i>	69
IV.3	<i>Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C).</i>	70
IV.4	<i>densité d'états d'un demi-métal de type I ou II</i>	72
IV.5	<i>densité d'états d'un demi-métal de type IIIA. Il est de type IIIA</i>	73
IV.6	<i>densité d'états d'un demi-métal de type IVA</i>	73
IV.7	<i>deux types de densité d'états d'un demi-métal de type VA</i>	74

IV.8	diagramme expliquant l'origine de la magnétorésistance dans le cas d'un matériau ferromagnétique classique avec polarisation en spin de 40%, et dans le cas d'un demi-métal donc avec une polarisation en spin de 100%.	75
IV.9	structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) demi-métallique).	77
IV.10	la position de la largeur de la bande interdite minoritaire calculée par simulations ab-initio	78
IV.11	L'origine du gap dans les états minoritaires pour un alliage demi-Heusler	79
IV.12	Diagrammes d'énergie moléculaire : L'hybridation possible entre les orbitales « d » pour les états minoritaires de Co_2MnGe	79
IV.13	Diagrammes d'énergie moléculaire de Co_2MnZ (Z= Al, Si, Ga et Ge)	80
IV.14	La courbe de Slater-Pauling pour les alliages d'Heusler en fonction du nombre d'électrons de valence	82
IV.15	Densité d'état de Co_2FeSi avec les désordres B2, DO3 et A2	84
V.3.1.1	La variation relative des énergies totales en fonction des volumes des composés Heusler Fe_2MnZ (Z=P, As, Sb)	95
V.3.2.1	La variation relative des énergies totales en fonction des volumes des composés Heusler Co_2YZ (Z=P, As, Sb)	97
V.3.3.1	La variation relative des énergies totales en fonction des volumes des composés Heusler NiFeSi et NiFeGe	99
V.3.4.1	La variation relative des énergies totales en fonction des volumes des composés demi-Heusler CoVSi et CoVGe	100
V.3.4.2	la variation relative des énergies totales avec les concentrations (X= 0.25 ; 0.50 ; 0.75) en fonction des volumes des composés demi-Heusler CoVSi et CoVGe,	101
V.3.4.3	la variation du gap du composé $\text{CoVSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ en fonction du concentration X (X=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1).	101
V.3.4.4	Variation du paramètre élémentaire (A) et le module de rigidité (B= GPa) du composé $\text{CoVSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ en fonction du concentration X (X=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1).	102
V.3.5.1	La variation relative des énergies totales en fonction des volumes des composés Heusler quaternaire NiFeMnZ (Z= Al, Ga, In, Sn)	103
V.3.6.1	La variation relative des énergies totales en fonction des volumes des composés Heusler Nb_2GdZ (Z=Si, In) pour les deux états paramagnétiques (PM) et ferromagnétiques (FM) et pour les deux types de structures cubiques, la structure $L2_1$ (type AlCu_2Mn) du groupe d'espace N° 225.	104
V.4.1.2.1	: les constantes élastiques C_{ij} en (GPa) à pression nulle pour Co_2YZ (Z=P, As, Sb).	108
V.5.1.1.1	les niveaux des énergies en absence des effets relativistes (sans couplage spin-orbite).	117
V.5.1.2.1	les densités d'états partielles et totales des composés Co_2YZ (Z=P, As, Sb).	119
V.5.1.3.1	densité d'états (DOS) totale et partielle de NiFeSi et NiFeGe obtenue par la GGA.	120
V.5.1.4.1	densité d'états (DOS) totale et partielle (PDOS) des composés CoVSi, $\text{CoVSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ et CoVGe	121
V.5.1.5.1	densité d'états (DOS) totale et partielle (PDOS) des composés NiFeMnZ (Z= Al, Ga, In, Sn)	122
V.5.1.5.2	densité d'états (DOS) totale en zoom des composés NiFeMnAl, NiFeMnGa, NiFeMnIn et NiFeMnSn	123
V.5.1.6.1	Projection des densités d'états (DOS) totale à gauche et partielle (PDOS) à droite du composé Nb_2GdSi	124
V.5.1.6.2	Projection des densités d'états (DOS) totale à gauche et partielle (PDOS) à droite du composé Nb_2GdIn	124
V.5.2.1.1	les structures de bandes des composés Fe_2MnZ (Z=P, As, Sb).	125

V.5.2.2.1	structures de bandes des états minoritaires (spin down), de gauche obtenue par PBE-GGA, de droite obtenue par mBJ-GGA, pour les composés Co ₂ YP, Co ₂ YAs et Co ₂ YSb	128
V.5.2.3.1	structures de bandes des composés NiFeSi et NiFeGe	129
V.5.2.4.1	structures de bandes des composés CoVSi, CoVSi _{1-x} Ge _x et CoVGe	131
V.5.2.5.1	structures de bandes des composés NiFeMnZ (Z= Al, Ga, In, Sn)	132
V.5.2.6.1	Représentations des structures de bandes des composés Nb ₂ GdSi.	134
V.5.2.6.2	Représentations des structures de bandes des composés Nb ₂ GdIn.	135
V.6.1.1	moment magnétique total des composés Fe ₂ MnP, Fe ₂ MnAs et Fe ₂ MnSb en fonction du paramètre de maille A.	136
V.6.2.1	Evolution du moment magnétique total des composés Co ₂ YP, Co ₂ YAs et Co ₂ YSb en fonction du paramètre de maille A.	137
V.7.1.1	la variation du volume (bohr ³) en fonction de la pression (0-20 GPa) et la température (0-1200K) pour les alliages demi-Heusler NiFeSi et NiFeGe	141
V.7.1.2	la variation du module de rigidité (GPa) en fonction de la pression (0-20 GPa) et la température (0-1200K) pour les alliages demi-Heusler NiFeSi et NiFeGe	142
V.7.1.3	la variation de la chaleur spécifique C _v (J.mole ⁻¹ .K ⁻¹) en fonction de la pression (0-20 GPa) et de la température (0-1200K) pour les alliages demi-Heusler NiFeSi et NiFeGe	142
V.7.1.4	le coefficient de dilatation thermique α (10 ⁻⁵ .K ⁻¹) en fonction de la pression (0-20 GPa) et la température (0-1200K) pour les alliages demi-Heusler NiFeSi et NiFeGe.	143
V.7.2	le paramètre élémentaire a (Å), le module de rigidité B (GPa) et la chaleur spécifique C _v (J.mole ⁻¹ .K ⁻¹) en fonction de la température (0-1200K) pour les composés CoVSi _{1-x} Ge _x (X= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1).	144
V.7.3.1	la variation du volume (bohr ³) en fonction de la pression (0-15 GPa) et la température (0-1200K) pour les alliages d'Heusler quaternaire NiFeMnIn and NiFeMnSn.	145
V.7.3.2	la variation de la chaleur spécifique C _v (J.mole ⁻¹ .K ⁻¹) en fonction de la pression (0-20 GPa) et la température (0-1200K) pour les alliages d'Heusler quaternaire NiFeMnIn and NiFeMnSn	146
V.7.3.2	le coefficient de dilatation thermique α (10 ⁻⁵ .K ⁻¹) en fonction de la pression (0-20 GPa) et la température (0-1200K) pour les alliages d'Heusler quaternaire NiFeMnIn and NiFeMnSn.	146
V.8.1	La partie imaginaire et réel de la fonction diélectrique du composé CoVSi _{1-x} Ge _x (X=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1).	149
V.8.2	Indice de refraction n(w) et le coefficient de dilatation thermique (w) du CoVSi _{1-x} Ge _x (X=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1).	150
V.8.3	La partie réelle de la fonction diélectrique du CoVSi _{1-x} Ge _x with (X=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) en fonction d'énergie (eV).	152

Liste des tableaux :

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>II.1</i>	Ordre magnétique en fonction du type d'orbitale des cations avoisinants.	35
<i>IV.1</i>	combinaisons majeures pour la formation des alliages Heusler	66
<i>IV.2</i>	température de Curie des alliages Heusler à base de cobalt	67
<i>IV.3</i>	les sites préférentielles, formules générales et les groupes d'espaces des alliages d'Heusler.	69
<i>IV.4</i>	quelques exemples de demi-métaux avec leur structure, leur polarisation en spin mesurée, leur aimantation à saturation et leur température de Curie.	71
<i>V.3.1.1</i>	paramètre de maille $a(\text{Å})$, module de rigidité (B), sa première dérivée (B') des composés Fe_2MnZ (Z=P, As, Sb).	96
<i>V.3.2.1</i>	paramètre de maille $a(\text{Å})$, module de rigidité (B), sa première dérivée (B') des composés Co_2YZ (Z=P, As, Sb).	98
<i>V.3.3.1</i>	paramètre de maille $a(\text{Å})$, module de rigidité (B), sa première dérivée (B') des composés NiFeSi et NiFeGe.	99
<i>V.3.4.1</i>	paramètre de maille $a(\text{Å})$, module de rigidité (B), sa première dérivée (B') des composés $\text{CoVSi}_{1-x}\text{Ge}_x$,	102
<i>V.3.5.1</i>	paramètre de maille $a(\text{Å})$, module de rigidité (B), sa première dérivée (B') des composés NiFeMnZ (Z= Al, Ga, In, Sn)	103
<i>V.3.6.1</i>	Paramètre de maille $a(\text{Å})$, module de rigidité (B), sa première dérivée (B') dans la structure $L2_1$ (type AlCu_2Mn) du groupe d'espace N° 225 des composés Nb_2GdZ (Z=Si, In), seul le cas ferromagnétique est considéré.	104
<i>V.4.1.1</i>	les constantes élastiques C_{ij} en (GPa) à pression nulle pour Fe_2MnZ (Z=P, As, Sb).	108
<i>V.4.1.2.1</i>	les constantes élastiques C_{ij} en (GPa) à pression nulle pour Co_2YZ (Z=P, As, Sb).	109
<i>V.4.1.3</i>	constantes élastiques C_{ij} en (GPa) à pression nulle pour NiFeSi et NiFeGe.	109
<i>V.4.1.4</i>	les constantes élastiques C_{ij} en (GPa) à pression nulle pour $\text{CoVSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).	110
<i>V.4.1.5</i>	les constantes élastiques C_{ij} en (GPa) à pression nulle pour NiFeMnZ (Z=Al, Ga, In, Sn).	110
<i>V.4.1.6</i>	les constantes élastiques C_{ij} en (GPa) à pression nulle pour Nb_2GdZ (Z=Si, In).	110
<i>V.4.2.1</i>	Les constantes mécaniques des alliages Fe_2MnZ (Z=P, As, Sb).	112
<i>V.4.2.2</i>	Les constantes mécaniques des alliages Co_2YZ (Z=P, As, Sb).	113
<i>V.4.2.3</i>	Les constantes mécaniques des alliages demi Heusler NiFeSi et NiFeGe.	114
<i>V.4.2.4</i>	Les constantes mécaniques des alliages demi Heusler $\text{CoVSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).	114
<i>V.4.2.5</i>	Les constantes mécaniques des alliages d'Heusler quaternaire NiFeMnZ (Z= Al, Ga, In, Sn)	115
<i>V.4.2.6</i>	Les constantes mécaniques des alliages d'Heusler Nb_2GdZ (Z=Si, In)	116
<i>V.5.1.1.1</i>	l'influence des effets semi-relativistes et relativistes sur les alliages d'Heusler Fe_2MnZ (Z=P, As, Sb)	118
<i>V.6.2.1</i>	moment magnétique total (μ^{tot}) et partiel (μ^i) des composés Co_2YP , Co_2YAs et Co_2YSb par les approximations PBE-GGA et mBJ-GGA.	137
<i>V.6.3.1</i>	moment magnétique total (μ^{tot}) et partiel (μ^i) des composés demi-Heusler NiFeSi et NiFeGe.	138
<i>V.6.4.1</i>	moment magnétique total (μ^{tot}) et partiel (μ^i) des composés Heusler quaternaire NiFeMnZ (Z= Al, Ga, In, Sn).	138
<i>V.6.5.1</i>	moment magnétique total (μ^{tot}) et partiel (μ^i) des composés Heusler Nb_2GdZ (Z=Si, In).	139
<i>V.7.4</i>	Température de Debye (K) pour différents composés obtenus par les propriétés élastiques et thermodynamiques.	147

Table des matières

Remerciements

Nomenclature

Table des illustrations

Résumé

Introduction générale

Chapitre I : Généralités sur la spintronique	1
<i>I-1 Introduction</i>	<i>02</i>
<i>I-2 Rôle de la simulation numérique</i>	<i>03</i>
<i>I-3 La loi de Moore</i>	<i>05</i>
<i>I-4 La spintronique et les quatre pierres angulaires</i>	<i>06</i>
<i>I-4-1 La spintronique</i>	<i>06</i>
<i>I-4-2 Les quatre pierres angulaires</i>	<i>08</i>
<i>I-5 Aperçu sur GMR & TMR</i>	<i>09</i>
<i>I-5-1 Aperçu sur magnétorésistance MR</i>	<i>09</i>
<i>I-5-2 Magnétorésistance géante</i>	<i>09</i>
<i>I-5-2-1 Vanne de spin</i>	<i>12</i>
<i>I-5-3 Magnétorésistance Tunnel</i>	<i>13</i>
<i>I-5-3-1 Jonctions tunnel magnétiques</i>	<i>14</i>
<i>I-6 Applications spintronique</i>	<i>15</i>
<i>I-7 Matériaux à propriétés spécifiques</i>	<i>16</i>
<i>I-8 Travaux antérieurs</i>	<i>17</i>
<i>I-9 Motivations et choix des matériaux</i>	<i>19</i>
<i>I-10 Conclusion</i>	<i>20</i>
<i>Bibliographie</i>	
Chapitre II : Magnétisme	
<i>II-1 Introduction</i>	<i>28</i>

II-2	<i>Origine du moment magnétique</i>	28
II-3	<i>Magnétisme à l'échelle atomique</i>	28
II-4	<i>Différentes formes classiques du magnétisme</i>	29
II-4-1	<i>Diamagnétisme</i>	29
II-4-1	<i>Paramagnétisme</i>	29
II-4-1	<i>Ferromagnétisme</i>	30
II-4-1	<i>Antiferromagnétisme</i>	30
II-4-1	<i>Ferrimagnétisme</i>	30
II-5	<i>Différentes formes quantiques du magnétisme</i>	31
II-5-1	<i>Intéactions d'échange dans les métaux</i>	31
II-5-1-1	<i>Intéactions d'échange dans les métaux 3d</i>	31
II-5-1-2	<i>Double échange</i>	33
II-5-1-3	<i>Super échange</i>	34
II-5-1-4	<i>Intéaction RKKY</i>	35
II-6	<i>Intéaction spin-orbite</i>	36
II-7	<i>Conclusion</i>	38
	<i>Bibliographie</i>	

Chapitre III : Formalisme théorique

III-1	<i>Introduction</i>	41
III-2	<i>Méthode du premier principe (ab-initio)</i>	42
III-3-1	<i>Résolution de l'équation de Schrödinger</i>	42
III-3-2	<i>Approximation de Born-Oppenheimer 1927</i>	43
III-4	<i>Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</i>	44
III-4-1	<i>Théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964)</i>	44
III-4-2	<i>Approche de Kohn-Sham (1965)</i>	45
III-4-3	<i>Le potentiel d'échange et corrélation $V_{xc}(r)$</i>	46
III-4-3-a	<i>Approximation de la Densité Locale (LDA)</i>	46

III-4-3-b	<i>Approximation de la Densité de spin Locale (LSDA)</i>	47
III-4-3-c	<i>Approximation du Gradient Généralisé (GGA)</i>	48
III-4-3-d	<i>Approximation Engel-Vosko (EV-GGA)</i>	48
III-4-3-e	<i>Potentiel de Becke Johnson modifié (mBJ)</i>	49
III-4-4	<i>Résolution des équations de Kohn et Sham</i>	49
III-5	<i>Méthode des ondes Planes Augmentées Linéarisées</i>	50
III-5-1	<i>Méthodes des ondes planes Augmentées (APW) (Slater 1964)</i>	50
III-5-2	<i>Méthodes des ondes planes Augmentées Linéarisées (LAPW)</i>	52
III-5-3	<i>Méthode (FPLAPW)</i>	53
III-6	<i>WIEN2K</i>	54
III-6-1	<i>Wien2k</i>	54
III-6-2	<i>Influence du rayon des sphères atomiques (RMT Muffin Tin Radii)</i>	55
III-6-3	<i>Densité d'états (DOS density of states)</i>	57
III-7	<i>Modèle quasi-harmonique de Debye</i>	58
III-8	<i>Conclusion</i>	60
	<i>Bibliographie</i>	

Chapitre IV: Présentation des matériaux

IV-1	<i>Introduction</i>	65
IV-2	<i>Nomenclature des composés de Heusler</i>	66
IV-3	<i>Structures cristallographiques des alliages de Heusler</i>	67
IV-4	<i>Demi-métallicité et l'intérêt potentiel pour l'électronique de spin</i>	70
IV-4.1	<i>Définition selon de Groot (1983)</i>	70
IV-4.2	<i>Quelques exemples de demi-métaux</i>	70
IV-4.3	<i>Classification des demi-métaux</i>	71
IV-4.4	<i>L'intérêt potentiel pour la spintronique</i>	74
IV-4.5	<i>Les jonctions tunnel magnétiques à base de demi-métaux</i>	76
IV-5	<i>Demi-métallicité des alliages de Heusler (Half metallic ferromagnets)</i>	77
IV-7-1	<i>Semi-conducteurs et origine du gap</i>	78

<i>IV-7-2 Magnétisme et règle de Slater-Pauling</i>	80
<i>IV-7-3 Phénomène d'ordre désordre atomique pour certains Heusler</i>	83
<i>IV-6 Applications des alliages de Heusler en spintronique (Spintronic)</i>	85
<i>IV-7 Conclusion</i>	87
<i>Bibliographie</i>	
Chapitre V : Résultats et discussions	
<i>V-1 Introduction</i>	93
<i>V-2 Méthode de calcul</i>	93
<i>V-3 Propriétés structurales</i>	94
<i>V-4 Propriétés élastiques et mécaniques</i>	104
<i>V-5 Propriétés électroniques</i>	116
<i>V-6 Propriétés magnétiques</i>	135
<i>V-7 Propriétés thermodynamiques</i>	139
<i>V-8 Propriétés optiques</i>	147
<i>V-9 Conclusion</i>	153
<i>Bibliographie</i>	
Conclusion générale et perspectives	157
Production scientifique	159

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Depuis maintenant plusieurs décennies, les nanotechnologies font l'objet de toutes les attentions dont les avancées ont été particulièrement spectaculaires dans le domaine de la microélectronique et du stockage de données, en accord avec la loi de Moore. L'année 1987 voit une véritable révolution pour la microélectronique, une nouvelle discipline a apparue suite à la collaboration franco-allemande entre Albert Fert et Peter Grunberg connue par la spintronique ou l'électronique de spin. C'est un nouveau domaine de la science et de la technologie qui n'exploite non seulement la charge de l'électron contrairement à l'électronique classique, mais aussi la propriété quantique, qui est le spin qui représente le petit moment magnétique dont le but de stocker les informations.

La spintronique est l'un des domaines scientifiques les plus effervescents à l'heure actuelle, de nombreuses technologies encore balbutiantes semblent très prometteuses dans un proche futur. Cette discipline a donné lieu à des générations de capteurs de champ magnétique intégrés aux têtes de lecture des disques durs qui permettent une forte augmentation des densités de stockage de l'information. Dans les applications en magnétorésistance géante, il s'agit des vannes de spin (spin valve VS), ou dans des applications en magnétorésistance tunnel, il s'agit de jonctions tunnel magnétiques (jonction tunneling magnetic JTM). Des mémoires magnétiques à base de l'effet de transfert de spin (spin transfert torque STT-RAM) et les STT-nano-oscillateurs restent encore des prototypes.

Grâce au développement rapide des sciences et de la technologie, la demande en matériaux à propriétés multifonctionnels n'a cessé d'augmenter. Les technologies modernes ont besoin de transduction des matériaux, aussi connues sous les matériaux intelligents, qui éprouvent de « substantiels importants » changements dans une ou plusieurs propriétés pour obtenir de diverses propriétés extérieures. Distinctement des matériaux structuraux, les matériaux intelligents possèdent des propriétés physiques et chimiques qui sont sensibles au changement de l'environnement comme la température, la pression, champ électrique, champ magnétique, longueur d'ondes optiques, l'humidité et PH. Tous les matériaux intelligents sont des matériaux transducteurs car ils transforment une forme d'énergie à une autre, ainsi ils possèdent large domaine d'applications, comme servocommande, capteur, détecteur, dans différents domaines tel que le domaine médical, défense, aérospatial et l'industrie marine.

Les matériaux intelligents se catégorisent à partir de la façon de se comporter et le type d'application. Parmi les matériaux intelligents qui sont largement explorés grâce à leurs potentielles et nombreuses applications, les matériaux magnéto-électroniques, thermoélectriques, les matériaux piézo-électriques, magnéto-électriques, magnéto-strictives et matériaux à mémoire de forme ferromagnétiques. Néanmoins, chacun de ces matériaux possède ses avantages et ses inconvénients. L'alternative est d'explorer des composés qui ont la particularité de couvrir une large gamme de propriétés physiques allant de l'optique aux supraconducteurs en passant par les propriétés magnétiques. Le but étant de développer des matériaux adéquats qui ouvrent à des applications spintronique afin de remplacer les semi-conducteurs magnétique dilués (DMS) et de surmonter les majeurs problèmes connus (basse température, etc.).

L'apparition relativement récente des alliages d'Heusler a engendré une explosion d'articles scientifiques sur ces nouveaux matériaux dans les domaines de la physique des matériaux. Les travaux ont atteint une certaine maturité, ce qui permet maintenant de progresser au niveau applicatif. Mais il reste encore des combinaisons de sous famille inexplorées et inaccoutumées. C'est principalement cette raison qui a influencé notre choix pour la famille des alliages d'Heusler qui consiste à étudier certaines sous famille pour exploiter d'autres propriétés et proposer de nouvelles phases et nouvelles sous famille dans le but d'ouvrir de nouvelles perspectives dans le domaine de la spintronique.

Notre travail a consisté en une étude des propriétés magnéto-électroniques lors de l'effet physique, ainsi qu'une étude des propriétés thermodynamiques en ordre de l'effet chimique. Il nous a semblé important de faire une étude d'ensemble de cette famille. Nous avons pour cela considéré six famille de matériaux, en commençant par une étude de base pour les alliages Fe_2MnX ($X=\text{P, As, Sb}$), qui sera poursuivie par une étude comparative des énergies du gap pour les alliages Co_2YX , ($X=\text{P, As, Sb}$) par la méthode modifiée de Becke-Johnson mBJ. Ensuite, une étude montrant une nouvelle phase de cristallisation pour NiFeX ($X=\text{Si, Ge}$) sera faite. La substitution du Ge a permis de voir l'impact sur les énergies du gap du $\text{CoVSi}_{1-x}\text{Ge}_x$. Une étude des alliages quaternaires NiFeMnZ ($Z=\text{Al, Ga, In, Sn}$) a abouti à comparer leurs comportements respectifs, et enfin l'étude des composés Nb_2GdZ ($Z=\text{In, Sn}$) a montré que ces matériaux peuvent être considérés comme supraconducteurs.

Le corps du mémoire est formé de cinq chapitres. Dans un premier chapitre, nous commençons par rappeler brièvement le rôle de la simulation, une introduction sur l'électronique classique et nous expliquerons en quoi consiste la particularité de la spintronique, se poursuit par les quatre pierres angulaires de la spintronique. Nous parlerons des nouveaux matériaux et les alliages d'Heusler plus particulièrement.

Après un état de l'art sur le magnétisme, dans le deuxième chapitre, nous citerons les différents types de magnétisme classique et quantique.

Nous nous intéressons dans le troisième chapitre, aux différentes approximations proposées quant à la théorie de la fonctionnelle de la densité et ses théorèmes d'une part. D'autre part, nous nous intéressons aux techniques utilisées lors de ce travail, soit le code wien2k pour la simulation ou le modèle quasi harmonique de debye pour la modélisation.

Nous présenterons dans le quatrième chapitre les matériaux ainsi que les structures probables, nous parlerons aussi sur le caractère demi-métallique dans les alliages d'Heusler et la règle de Slater-Pauling.

Dans le cinquième chapitre de ce travail nous exposerons nos résultats : d'une part lors des calculs magnéto-électroniques, magnéto-optiques et d'autre part, lors des mesures thermodynamiques.

Enfin, une conclusion générale et des perspectives sont présentées dans le sixième chapitre.

I

GÉNÉRALITÉS SUR LA SPINTRONIQUE

Sommaire

<i>I.1</i>	<i>Introduction générale</i>	<i>02</i>
<i>I.2</i>	<i>Rôle de la simulation numérique</i>	<i>03</i>
<i>I.3</i>	<i>La loi de Moore</i>	<i>05</i>
<i>I.4</i>	<i>La spintronique et les quatre pierres angulaires</i>	<i>06</i>
<i>I.4.1</i>	<i>La spintronique</i>	<i>06</i>
<i>I.4.2</i>	<i>Les quatre pierres angulaires de la spintronique</i>	<i>08</i>
<i>I.5</i>	<i>Aperçu sur GMR & TMR</i>	<i>09</i>
<i>I.5.1</i>	<i>Aperçu sur magnétoresistance MR</i>	<i>09</i>
<i>I.5.2</i>	<i>Magnétoresistance géante</i>	<i>09</i>
<i>I.5.2.1</i>	<i>Vanne de spin</i>	<i>12</i>
<i>I.5.3</i>	<i>Magnétoressitance Tunnel</i>	<i>13</i>
<i>I.5.3.1</i>	<i>Jonctions tunnel magnétiques</i>	<i>14</i>
<i>I.6</i>	<i>Applications spintronique</i>	<i>15</i>
<i>I.7</i>	<i>Matériaux à propriétés spécifiques</i>	<i>16</i>
<i>I.8</i>	<i>Travaux antérieurs</i>	<i>17</i>
<i>I.9</i>	<i>Motivations et choix des matériaux</i>	<i>19</i>
<i>I.10</i>	<i>Conclusion</i>	<i>20</i>

Nous présenterons dans ce chapitre les connaissances qui ont été le point de départ de la thèse. Nous expliquerons tout d'abord le rôle essentiel de la simulation numérique pour la physique des matériaux. Un bref aperçu sur la célèbre loi de Moore. Nous verrons par la suite pourquoi la spintronique est un domaine si prometteur, et quelles sont les briques de bases qui étaient essentielles pour son développement. Nous clarifierons l'aspect fondamental de la magnétoresistance géante et la magnétoresistance tunnel, et nous montrerons les applications effectuées récemment. Nous parlerons des matériaux à propriétés spécifiques et nous citerons des travaux antérieurs particulièrement intéressants obtenus pour des familles dans le même contexte. Nous exposerons donc finalement la motivation et le choix de nos matériaux, tout en soulignant que ces matériaux n'ont pas été encore réalisés expérimentalement.

I.1 Introduction

Les phénomènes physiques à l'origine des fonctionnalités obtenues mettent en jeu des processus complexes d'injection et de recombinaison des porteurs (électrons et trous) dans le matériau semi-conducteur dont les caractéristiques varient localement par dopage ou par la réalisation des hétéro-structures en multicouches. Or, d'après le théorème d'Ampère, les électrons, charges électriques en mouvement de rotation sur eux-mêmes, possèdent également un moment magnétique propre appelé moment de spin ou spin, quantifié selon deux valeurs opposées $+1/2$ (up, vers le haut) et $-1/2$ (down, vers le bas). Dans les métaux usuels (cuivre, aluminium, ...), ce moment de spin ne joue aucun rôle. Par contre, dans les matériaux magnétiques, le spin des électrons peut être utilisé en plus de la charge électrique comme facteur discriminant des porteurs électriques.

Au début, l'électronique classique a toujours été la technologie de base des composants standards semi-conducteurs, où la fonctionnalité provient de courants électriques, les porteurs étant discriminés par leur charge électrique. Celle-ci est basée sur le contrôle de courants de charge, électrons de charge négative et trous de charge positive. Les composants, des plus simples (amplificateurs, filtres, ..) aux plus complexes (mémoires, microprocesseurs), sont réalisés avec des matériaux semi-conducteurs, majoritairement du silicium. Or, l'intégration de ces matériaux dans un espace de plus en plus réduit et les performances ont atteint leurs limites. En revanche, la fonction de stockage reste toujours physiquement et technologiquement séparée, et utilise principalement les champs magnétiques.

Depuis une trentaine d'années, et grâce au rapprochement des disciplines, l'électronique et le magnétisme ont formé une nouvelle discipline émergente appelée l'électronique de spin ou la spintronique. Elle révolutionne le monde de l'informatique puisqu'elle projette d'utiliser le spin des électrons comme un degré de liberté supplémentaire pour générer des fonctionnalités nouvelles. L'un de ses premiers succès a été l'invention à la fin des années 1980 des vanes de spin (spin valve) [1], qui ont permis un saut technologique important et une multiplication considérable de la capacité de stockage des disques durs [2-6]. Les équipes d'Albert Fert et Peter Grünberg [7,8] se sont ainsi vu décerner le prix Nobel de physique en 2007 pour leur découverte de la magnétorésistance géante qui est le point de départ de la spintronique [9].

La magnétorésistance géante (Giant magnetoresistance GMR) [10-14] et la magnétorésistance tunnel (Tunneling Magnetoresistance TMR) [15-16], aujourd'hui, sont communément utilisées dans les disques durs des ordinateurs aux mémoires magnétiques à accès aléatoire (Magnetic Random Access Memory MRAM). L'empilement des couches ferromagnétique/nonmagnétique/ferromagnétique à base des GMR remplacent les anciennes RAM et permettent de stocker l'information d'une manière non volatile. La TMR consiste à

faire un empilement de couches ferromagnétique/isolant/ferromagnétique pour réaliser des jonctions tunnel magnétiques (Magnetic Tunnel Junctions MTJ) [2,17-19] pour stocker un bit d'information. Actuellement développés en laboratoire, l'intégration de la spintronique à la technologie des semi-conducteurs a permis la réalisation des hétéro-structures dite « hybride », contenant des matériaux magnétiques et semi-conducteurs pour obtenir des composants qui combinent les propriétés des matériaux magnétiques pour le stockage de données ou le filtrage de spin et la capacité des semi-conducteurs à manipuler des signaux électriques ou optiques. Par exemple, un concept de transistor à spin (SPINFET) a ainsi été proposé [20], dans lequel un courant polarisé en spin circule dans un canal semi-conducteur entre une source et un drain d'électrode ferromagnétique, le spin des porteurs dans le canal semi-conducteur pouvant être modulé par une tension de grille et/ ou un champ magnétique. Une modification de l'orientation magnétique de la source ou du drain change les propriétés du transistor, ce qui permet d'imaginer des composants reprogrammables à volonté par modification de reconfiguration d'éléments magnétiques. D'autres composants ont été récemment proposés, comme une diode électroluminescente magnétique (spin-LED), un interrupteur de spin ou encore filtre à spin [21]. Il y a bien d'autres applications imaginables telles que la logique magnétique reprogrammable, la spintronique moléculaire, voir même la fusion avec la médecine. La spintronique prend le relais et révolutionne la microélectronique [22].

I.2 Rôle de la simulation numérique

Aujourd'hui, grâce aux avancements colossaux dans le matériel informatique, il est devenu inéluctable d'aborder l'expérimentation sans passer par la simulation numérique, appelée aussi l'expérience numérique. Cette dernière joue un rôle primordiale dans la science des matériaux permettant d'explorer les diverses propriétés de la matière sans connaissance expérimentale a priori des systèmes étudiés. Ainsi, elle peut fournir des indications utiles pour les expériences.

Il est devenu possible grâce au calcul *ab initio* d'étudier des systèmes très larges qui se rapprochent de l'expérimentation avec une précision croissante, d'une façon méticuleuse. Les lois de la mécanique quantique et la seule connaissance de l'espèce chimique des atomes considérés permettent de calculer en principe toute observable physique. En cela, les approches quantiques sont qualifiées d'*ab initio* puisqu'elles ne requièrent pas la connaissance expérimentale a priori du système considéré. Elles permettent, d'entrevoir de nouvelles familles prometteuses sans aucune connaissance des paramètres empiriques, et en plus de prédire des matériaux dans des conditions inaccessibles au laboratoire, dans l'attente d'une hypothétique synthèse expérimentale.

Récemment, les calculs *ab initio* sont devenus remarquables et permettent de précéder l'expérimentation, voir même la remplacer, car il s'agit d'une part, d'observer aussi finement que possible le comportement de la matière à l'échelle désirée. D'autre part, les limites des études expérimentales comme la longue période d'études, les coûts élevés, et autres sont là. D'autant plus, la comparaison des résultats obtenus avec les expériences disponibles permettent de valider la pertinence des approches théoriques dont les simulations quantiques ne sont que des mises en œuvre numériques.

Avec la montée en puissance des ressources informatiques, ainsi que la dotation de la mécanique quantique aux approximations, les simulations quantiques permettent d'étudier des systèmes comprenant jusqu'à plusieurs centaines d'atomes. L'expérience acquise montre que des grandeurs aussi diverses que la structure atomique comme par exemple : distances et angles de liaisons, les coefficients élastiques ou fréquences de vibration, l'énergie de cohésion, la largeur de la bande interdite des semiconducteurs ou encore les spectres d'absorption optique peuvent être calculés avec des précisions de l'ordre de quelques pour cent par rapport aux résultats expérimentaux. La liste des grandeurs calculables *ab initio* est longue et de nombreuses propriétés mécaniques ou électroniques des matériaux qui sont couramment calculées dans les laboratoires.

Retrouver les valeurs expérimentales par un calcul complexe réalisé par l'ordinateur n'est certes pas une fin en soi. Les simulations permettent surtout de mieux comprendre le comportement de la matière à l'échelle atomique en rendant par exemple visible la répartition des électrons ou la grandeur relative des différentes énergies en jeu (énergie cinétique, échange et corrélation électronique, ...). Ainsi, elles développent de nouvelles structures pour effectivement satisfaire les qualités requises et d'identifier de nouveaux candidats. Un dernier pas peut être franchi en permettant aux simulations *ab initio* d'explorer des matériaux qui n'existent pas. On peut en effet tout à fait créer dans l'ordinateur des empilements atomiques qui n'ont jamais été observés dans la nature et étudier leurs propriétés physiques en commençant par leur stabilité. Un exemple bien connu dans la communauté est la découverte par Liu et Cohen en 1989 [23] d'un matériau plus dur que le diamant. En mélangeant des atomes de carbone et d'azote, ils ont obtenu une phase C_3N_4 dont les simulations disent qu'elle serait très stable et moins compressible que le diamant. Les applications d'un tel matériau sont évidemment nombreuses.

I.4 La spintronique et les quatre pierres angulaires

I.4.1 la spintronique

L'électronique classique repose sur l'une des propriétés de l'électron qui est la charge électrique. Cependant, face à la miniaturisation, cette électronique est en train de se heurter à une limite. Or le franchissement de cette limite physique représente l'un des défis majeurs de l'électronique classique. L'exploitation de la seconde propriété de l'électron, le spin, va permettre de surmonter cette difficulté tout en conservant le fondement de l'électronique classique.

En général, les dispositifs basés sur l'électronique sont volatiles : une fois l'aimantation coupée, l'information sur l'état dans lequel se trouve le dispositif disparaît. Le magnétisme utilise le spin de l'électron comme un degré de liberté supplémentaire pour réaliser des dispositifs tels que les mémoires magnétiques qui sont non volatiles.

L'électronique de spin, appelée aussi magnéto-électronique ou bien la spintronique, est un domaine de recherche en plein essor qui rassemble tous les effets ayant pour origine la dépendance en spin de la conduction dans des structures magnétiques [25].

Le transistor frappe en premier lieu pour comprendre le principe de l'électronique de spin.

Afin de bien comprendre tous ces propos. Nous allons prendre le cas d'un transistor, lors d'une tension externe appliquée (deux électrodes), ce dernier permet l'ouverture ou la fermeture du canal (semi-conducteur), qui par la suite permet de manipuler l'information binaire suivant son état.

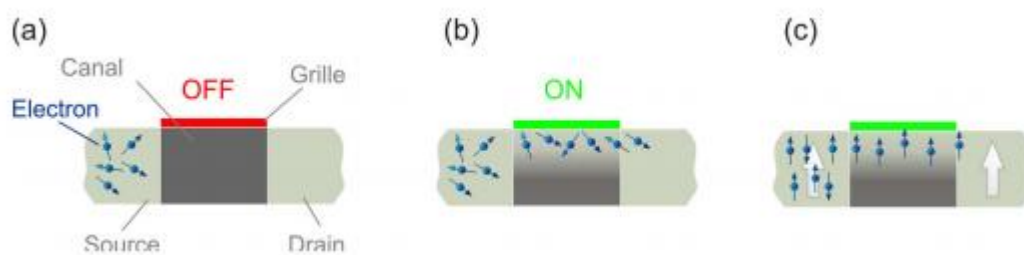


Figure. I.2 : (a) le transistor est bloqué, pas de passage d'électrons. (b) le transistor est passant, les électrons traversent le canal aléatoirement. (c) le transistor est passant avec des électrodes ferromagnétiques, seuls les électrons qui possèdent la même orientation de spin de la couche de référence traversent le canal. [2]

A partir de la figure 1.2, il est clair que le transistor dans la figure (b) laisse passer tous les électrons et la répartition est aléatoire. La figure (c) représente un aspect électronique de spin où, le transistor possède une électrode ferromagnétique appelée couche de référence, dans ce cas la le transistor permet le passage des électrons avec des spins de direction préférentielle,

voire même la manipulation de l'état de spin, rajoutons au transistor en plus de la notion de contrôlé le passage des électrons la notion de manipuler l'état de spin des électrons qui est un degré de liberté supplémentaire dans le contrôle et traitement de l'information[26].

Pour se servir du spin, il faut joindre au courant électrique une information magnétique. prenons le cuivre qui est un métal usuel, dans ce cas la, la quantité de charge en mouvement qui se déplace par unité de temps est non nulle c'est-à-dire il porte une information électrique, par contre la somme vectorielle des moments magnétiques est nulle grâce à leurs orientations aléatoires c'est-à-dire il ne porte aucune information magnétique. Cf. figure I.3 (a).

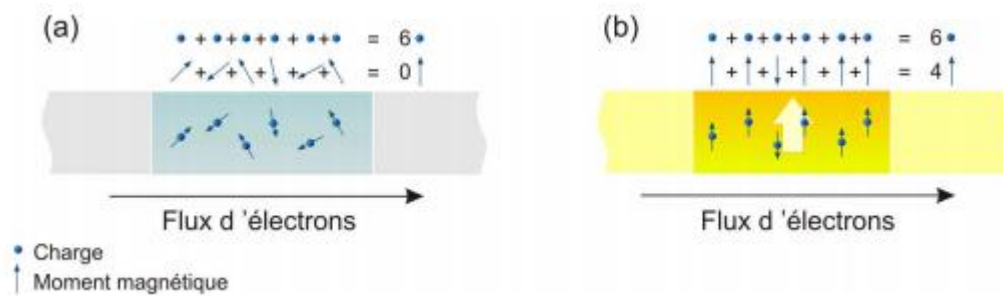


Figure I.3 :(a) le cas d'un métal non magnétique (la charge totale est non nulle par contre le moment magnétique résultant est nul). (b) le cas d'un matériau ferromagnétique, un courant polarisé en spin suivant la direction de la couche de référence. [3]

En remplaçant le cuivre par des matériaux ferromagnétiques tels le fer, le cobalt ou leurs alliages, ces derniers possèdent un moment magnétique intrinsèque résultant par unité de volume appelé aimantation. Au sein du matériau il existe deux populations d'électrons appelés électrons majoritaires et électrons minoritaires. Dans la figure I.3 (b) les électrons majoritaires ont leurs moments alignés sur l'aimantation et les électrons minoritaires ont leurs moments opposés à l'aimantation. L'apparition du moment magnétique intrinsèque non nul au sein du matériau provient de la différence des deux types de population.

L'un des défis majeurs, c'est la stabilité du moment magnétique intrinsèque. Un électron majoritaire peut facilement inverser son spin pour passer à un état minoritaire et cela provoque la perte de l'information magnétique. Au même temps les limites rencontrés dans l'élaboration et la structuration des matériaux pour pouvoir réaliser des structures nanométriques et révéler les mécanismes à l'origine de l'électronique de spin. Les récents développements montrent que les matériaux actuellement utilisés peuvent conservés l'information sur une échelle de plusieurs centaines de nanomètres [27]. Cette attente porte le fruit de la découverte de la magnétorésistance géante par A. Fert [7] et P Grunberg [8] en 1988 et la commercialisation du dispositif appelé 'vanne de spin' par la firme IBM comme un très bon capteur de champ intégrable aux têtes de lecture des disques durs permettant une forte augmentation des densités de stockage [28,29]. Depuis, les découvertes ne cessent

d'augmenter dans le domaine de stockage et de traitement de l'information en rajoutant un fort appui à l'électronique de spin [30].

I.4.2 Les quatre pierres angulaires de la spintronique :

Actuellement, la spintronique fait partie des domaines les plus effervescents, les bases sur laquelle elle est construite sont citées par la suite :

La nature du matériau joue un rôle primordial, puisque, un matériau non magnétique contient le même nombre d'électrons pour les deux états de spin majoritaires et minoritaires, en revanche, un matériau magnétique contient un nombre différent des électrons de spin majoritaires et minoritaires, cette asymétrie de spins est à la base de la naissance du moment magnétique intrinsèque du matériau et c'est la première brique de la spintronique.

L'origine de la résistance électrique provient du freinage des électrons par les impuretés du réseau, aux défauts (dislocations, joints de grain) et aux excitations collectives (phonons, magnons). Lors du passage du courant, tous les électrons majoritaires et minoritaires conduisent le courant en parallèle (le spin est conservé), c'est l'approximation de Mott et la deuxième brique de la spintronique.

On parle donc sur l'état final de diffusion des électrons ou la diffusion est dépendante de l'état de spin, c'est-à-dire que le nombre d'électrons des états parallèle et antiparallèle est inégal dans un matériau magnétique, ce phénomène est placé comme troisième brique, elle est connue sous la diffusion dépendante du spin.

Vient maintenant le passage du courant d'un matériau magnétique qui possède un nombre d'électrons des états parallèles et antiparallèles inégal vers un matériau non magnétique possédant un nombre d'électrons identiques ou le désaccord à l'interface est remarquablement important, en outre ce phénomène de déséquilibre de spins doit se dégager par l'apparition d'une zone de transition ou l'asymétrie de spin décroît progressivement mais lentement, ce qui induit une longueur de diffusion de spin connue sous l'effet d'accumulation de spin placée comme quatrième brique.

Les propriétés citées auparavant connues sous nomination briques (l'asymétrie de spin, la diffusion dépendante du spin, l'approximation de Mott et l'accumulation de spin) sont à l'origine des propriétés intrinsèques dans les hétérostructures alternant métaux, métaux non magnétiques dans le concept de la spintronique.

I.5 Aperçu sur GMR & TMR :

I.5.1 Aperçu sur magnétorésistance MR :

L'apparition de la magnétorésistance anisotrope AMR fait en 1856 par William Thomson à Glasgow plus connu sous le nom de Lord Kelvin [31], la MR est limitée à 1-2%, à partir d'une structure de type multicouche, la MR est de l'ordre de 5-15%, et suite à la découverte de GMR en 1988 [7-8], le domaine de la spintronique n'a eu cessé de susciter de l'intérêt et de s'enrichir. Les premières structures issues de la spintronique, les vanes de spin (VS) et les jonctions tunnel magnétiques JTM, ont vu le jour respectivement en 1991 et 1995 et ont révolutionné l'industrie des composants magnétiques. Les VS, applications pratiques de la magnétorésistance géante (Giant magnetoresistance GMR) pour des capteurs à bas champ, équipent aujourd'hui la majeure partie des têtes de lecture pour disques durs. Depuis, comme applications de la magnétorésistance tunnel (tunneling magnetoresistance TMR), de nombreux dispositifs sont apparus avec l'émergence des jonctions tunnel magnétiques (Magnetic Junction tunnel MJT), tels que les mémoires magnétiques à accès aléatoire (MRAM) ou plus récemment les nano-oscillateurs magnétiques exploitent l'effet spin torque.

La magnétorésistance (MR) se manifeste par un changement de résistance électrique induit par un champ magnétique. Il est alors possible de convertir un signal magnétique en signal électrique. À l'inverse le STT convertit un signal électrique en signal magnétique. Les dispositifs récents comme les STT-MRAM et les STT-nano-oscillateurs combinent les deux. Afin de pouvoir exploiter l'effet MR dans ces dispositifs, il faut pouvoir avoir un signal de MR élevé à température ambiante à faible champ magnétique (~ 1 mT).

I.5.2 La magnétorésistance géante :

En 1988 à Orsay, la magnétorésistance géante (Giant magnetoresistance GMR) fut apparue par les équipes de Baibich et al [7] et Binash et al [8], c'est la répétition d'un empilement multicouche ferromagnétique/non magnétique.

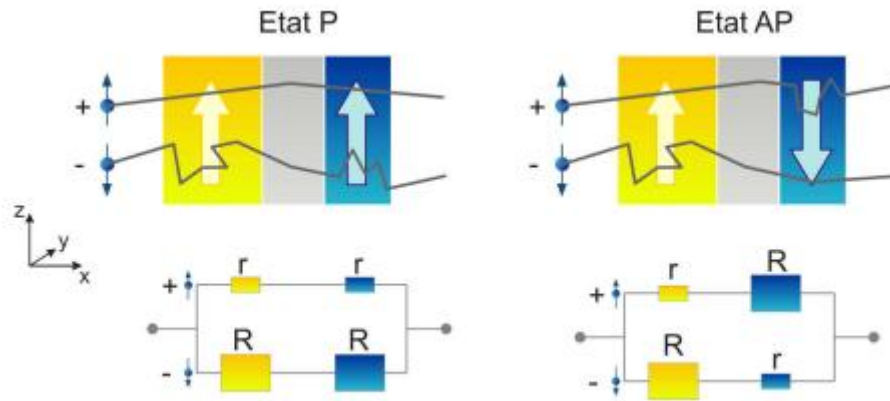


Figure I.4 : illustration de l'effet GMR. La couche de référence est représentée en jaune, la couche libre en bleu et l'espaceur en gris. Dans la configuration parallèle(P) les électrons + sont faiblement diffusés et les électrons - fortement diffusés, la résistance résultante est faible. Dans le cas antiparallèle (AP), les électrons+ et - sont alternativement fortement et faiblement diffusés et la résistance totale augmente.[4]

Dans la figure I.4, la magnétorésistance se manifeste comme une différence de résistance électrique entre une configuration où les aimantations des couches ferromagnétiques sont parallèles, et une configuration où les aimantations sont antiparallèles. Le rapport de magnétorésistance MR est donné par la relation suivante :

$$MR = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} \quad (1)$$

Où $R_{\uparrow\downarrow}$ – $R_{\uparrow\uparrow}$ sont la résistivité pour la configuration antiparallèle et la configuration parallèle respectivement.

La figure I.5 montre que sous l'effet d'un champ magnétique extérieur la résistance est importante, les aimantations macroscopiques des couches retournent à l'état parallèle et les valeurs des amplitudes sont supérieures à celles des métaux simples.

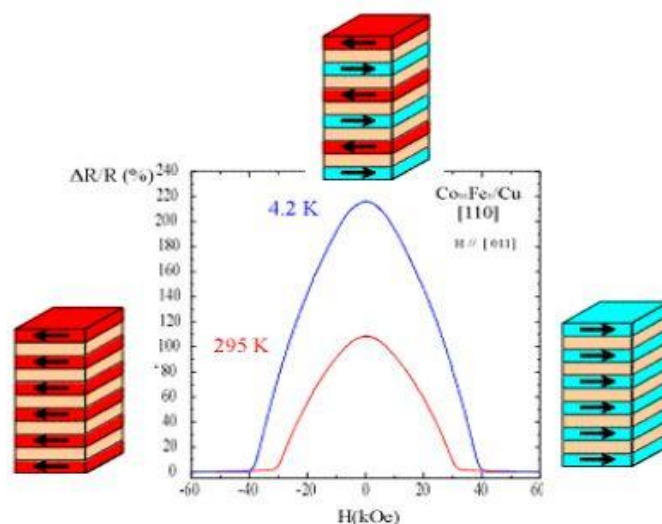


Figure I.5 : Magnétorésistance géante dans des multicouches de type cobalt(en rouge ou bleu selon la direction de l'aimantation)/cuivre(en orange). [5]

1.5.2.1 Vannes de spin :

La firme IBM a développé dans les années 90 des structures artificielles complexes appelées vannes de spin. Ce sont des dispositifs qui mettent à profit le phénomène de GMR. L'application principale développée des VS est l'utilisation dans les têtes de lecture/écriture des disques durs d'ordinateurs. Une vanne de spin est typiquement formée par un empilement Ferro/Métal/Ferro ou les matériaux ferromagnétiques sont les électrodes. L'une des couches ferromagnétiques doit être capable de s'orienter facilement avec un champ appliqué d'intensité faible. Cette couche est appelée « douce ». Généralement, des matériaux avec un coercitif faible sont utilisés comme par exemple, le NiFe ou le CoFeB. La deuxième couche ferromagnétique doit garder une aimantation indépendante de la couche douce et la direction de son aimantation doit rester fixe pour des champs magnétiques de faibles intensités. Cette couche est appelée « dure ».

Dans la géométrie usuelle où le courant électrique circule parallèlement au plan des couches, la magnétorésistance géante est directement liée au phénomène de diffusion dépendant du spin. Cependant, dans le cas particulier où le courant circule perpendiculairement au plan des couches, l'effet d'accumulation de spin devient également important. La magnétorésistance géante est un outil de choix pour détecter des champs magnétiques de très faible amplitude. Un petit élément magnétorésistif détecte la variation de champ magnétique généré par les transitions entre bits de données dans un support d'information (e.g. disque dur,...) et transite l'information sous la forme de pulses électriques images du changement de résistance.

Aujourd'hui, la totalité de la production mondiale des têtes de lecture/écriture pour disques durs (environ 1 milliard de têtes par an) est constituée de têtes magnétorésistives de types vannes de spin. En parallèle, les applications comme capteurs de champ ultra sensibles pour l'automobile et l'aéronautique sont également en plein essor.

I.5.3 La magnétorésistance tunnel :

Le deuxième effet caractéristique de la spintronique similaire à la magnétorésistance géante (GMR) est la magnétorésistance Tunnel (TMR) et le couple de transfert de spin (Spin Transfer Torque STT), deux phénomènes qui résultent des effets quantiques.

En comparaison aux vannes de spin, les structures appelées jonctions tunnel magnétiques utilisent un matériau isolant comme espaceur [32]. Dans le cas d'une magnétorésistance tunnel (TMR), les deux électrodes ferromagnétiques sont séparées par un matériau isolant qui empêche le passage des électrons, l'effet tunnel assure le passage des électrons entre les électrodes à qui revient la nomination de cette magnétorésistance.

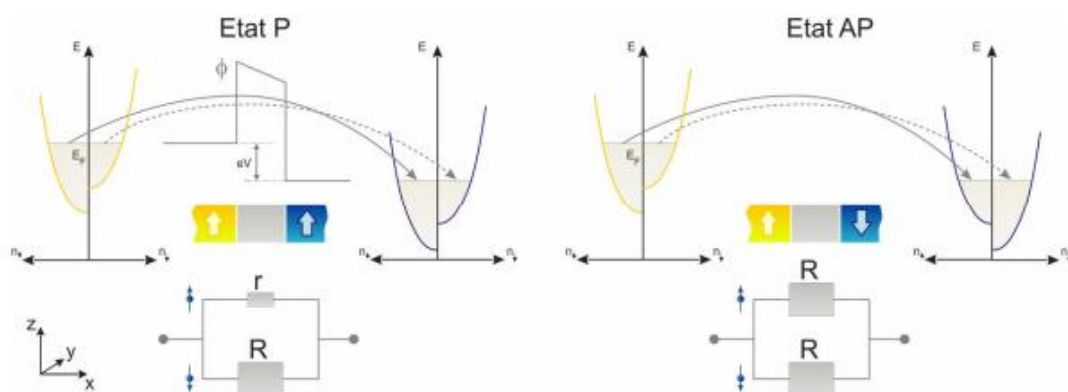


Figure I.6 : présentation du transport tunnel pour des électrodes ferromagnétiques parallèles (P), transport tunnel pour des électrodes ferromagnétiques antiparallèles (AP) [33,34].

La forte variation de magnétorésistance à température ambiante, trois fois supérieure à la magnétorésistance géante, soit une variation relative proche de 50%, associée à l'impédance élevée (de 0.1 à 100k Ω), proche de l'impédance caractéristique des composants semi-conducteurs usuels, permettent d'envisager l'utilisation de ces structures comme cellules de stockage dans des mémoires non volatiles à accès aléatoires. Dans ces mémoires, appelées MRAM (Magnetic Random Access Memories), l'information n'est plus stockée sous la forme d'une direction d'aimantation dans la jonction tunnel magnétique. La nature intrinsèquement stable du magnétisme permet d'envisager la réalisation des mémoires qui combineront la

rapidité de SRAM, la densité des DRAM et le caractère non volatile des Flash. Des prototypes fonctionnels de MRAM ont déjà démontré la validité de l'approche et la plupart des grands groupes industriels du domaine de la microélectronique projettent la mise sur le marché rapide des composants fonctionnels [35].

Paradoxalement, malgré l'avènement imminent des produits commerciaux, les mécanismes physiques en jeu sont encore mal compris. Bien que présent le même comportement « macroscopique » que la magnétorésistance géante, le mécanisme physique à l'origine de la magnétorésistance tunnel est différent. Il apparaît que la magnétorésistance tunnel dépend principalement de l'asymétrie de spin, mais également de la structure électronique de l'isolant et du caractère des liaisons électroniques à l'interface métal/isolant. Un autre jeu important du domaine est la recherche des matériaux ferromagnétiques demi-métalliques, dans lesquels un seul type de spin est présent (l'asymétrie de spin est de 100%). Parmi ces matériaux, les manganites du type LaSrMnO_3 ont permis d'obtenir des amplitudes de la magnétorésistance tunnel de 1800% correspondant à une polarisation en spin de l'émission tunnel de 95%. Cependant, la température maximale utile de LaSrMnO_3 est trop basse pour des applications dans l'électronique grand public. D'autres pistes sont actuellement à l'étude pour obtenir des matériaux demi-métalliques de température de curie plus élevée.

1.5.3.1 Les jonctions tunnel magnétiques :

Le dispositif le plus utilisé dans les technologies actuelles (par exemple mémoires MRAM), exploitant la TMR, est la jonction tunnel magnétique (Magnetic Junction Tunnel MJT). Elle est formée par deux électrodes ferromagnétiques, séparés par une barrière diélectrique, typiquement du MgO ou du Al_2O_3 . Bien que les premières observations de cet effet ont été faites en 1975 par Jullière [36], ce n'est qu'à partir de 1995, assisté par les travaux de Moodera et al, sur des empilements $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoFe}$ [37], que la TMR a connu un regain d'intérêt.

Depuis les années 2000, de nombreuses équipes se sont concentrées sur l'étude de la TMR avec différents types de matériaux ferromagnétiques. En 2004, Parkin et al [38], et Yuasa et al [39] ont observé une TMR de 200%, à température ambiante, pour un empilement $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Fe}$. Puis en 2008, Ikeda et al [40], ont observé une TRM de 600%, à température ambiante, dans un empilement $\text{FeCoB}/\text{MgO}/\text{FeCoB}$.

Si un matériau présentait à l'énergie de Fermi, une densité électronique nulle pour un type de spin et non nulle pour l'autre, matériau demi-métallique [41], la TMR serait théoriquement infinie et le courant serait polarisé à 100%. Même si des TMR élevées ont été observées dans

les MJT avec des électrodes des alliages Heusler (330% à température ambiante [42], les performances restent, à l'heure actuelle, éloignées des prédictions théoriques.[43].

Enfin, un autre challenge concerne la commutation de la cellule de mémoire magnétique, effectué aujourd'hui en quelques nanosecondes par application d'un champ magnétique créé par des lignes de courant. La réduction du temps de commutation et de la puissance consommée lors du processus d'écriture est aujourd'hui écueil au développement des MRAM. Parmi les approches envisagées, la commutation directe à partir d'un courant électrique polarisé en spin (e.g. à forte asymétrie de spin) a récemment été démontrée [44].

I.6 Applications spintronique :

La spintronique est encore une science de l'avenir qui ouvre un champ de possibilités très attractives pour des nouvelles applications et plus performantes dont nous n'entrevoions qu'une partie du potentiel. La possibilité de combiner la fonction de stockage et de reconfiguration (à travers l'élément magnétique) à la fonction de manipulation et d'amplification (à travers l'élément semi-conducteur) devrait ouvrir la voie à une génération de composants électronique ou optoélectroniques « intelligents », combinant des fonctions de mémoire, de traitement logique de communication sur une même puce. L'avènement des MRAM en substitution des mémoires Flash telles qu'utilisée aujourd'hui, par exemple, dans les applications nomades (téléphones portables, assistants personnels, appareils photo numériques, ..) n'est que le premier pas d'une révolution annoncée.

Les applications peuvent aller de la simple utilisation de matériaux magnétorésistifs dans des capteurs à la réalisation de systèmes actifs plus complexes. Dans le domaine des capteurs, les matériaux magnétorésistifs sont en train de prendre une place prépondérante en enregistrement magnétique (têtes de lecture de disque à mégnétorésistance géante GMR commercialisés par IBM, Hitachi en 1997 pour des densités de l'ordre de 10Gbit/in²ou bande), dans l'industrie automobile (une automobile moderne contient plusieurs dizaines de capteurs, d'angle, de position ou de vitesse) et pour la détection de champs magnétiques.

Les progrès des matériaux magnétorésistifs ont conduit à considérer d'autres types d'applications comme par exemple : mémoire à accès rapide magnétique MRAM avec lecture intégré par GMR, commutateur de spin, transistor de spin. Enfin des structures artificielles combinant métaux et isolants ou semiconducteurs commencent à être étudiées et leur potentiel d'application apparait considérable. Des nanofils magnétiques de diamètre inférieur à 100nm commencent à être élaborés par lithographie. D'autres dispositifs peuvent être imaginés. Des

nanostructures de type métal ferromagnétique/semiconducteur ou l'injection d'un courant polarisés en spin peut être utilisé pour coupler magnétisme et optique. L'étude des matériaux pérovskites de manganèse et de terre rares, dopées par des matériaux divalents (Ca, Sr, Ba, Pb) du type $(La, M)MnO_3$ a aboutie à un nouveau phénomène appelé de CMR (colossal magnetoresistance) ces trois dernières années, actuellement fait l'objet d'une compétition très vive entre les groupes de recherches [45].

I.7 Matériaux à propriétés spécifiques

Avec le développement rapide des sciences et des technologies, la demande croissante des matériaux à haute performances avec des propriétés multifonctionnelles a augmenté, les technologies modernes ont besoin de matériaux à transduction, également dénommés « matériaux intelligents » qui subissent un changement substantiel d'une ou de plusieurs propriétés en réponse à un changement des conditions extérieures. Tous les matériaux intelligents sont des matériaux transducteurs car ils transforment de l'énergie en autre forme. Ils ont donc de nombreuses applications à la fois comme capteur (détecteur des signaux) ou parfois comme un processeur (comparaison, traitement et stockage des informations), et comme actionneurs dans divers domaines tels que le médical, la défense, l'aérospatiale et de la marine [46].

Le magnétisme est le plus apparent, il représente une source de propriétés variées qui sont à la base des utilisations diverses des matériaux magnétiques. Les propriétés intrinsèques d'un matériau sont la température d'ordre magnétique (température de Curie dans les corps ferromagnétiques et température de Néel dans les corps antiferromagnétiques), l'aimantation spontanée et l'anisotropie magnétique. Pour la grande majorité des applications, la température d'ordre doit être supérieure à la température ambiante, ce qui implique que les matériaux concernés sont à base des éléments de transition. La recherche, par ailleurs, d'une forte aimantation spontanée tend à privilégier les matériaux à base de Fe ou Co. Une autre propriété essentielle est la coercitivité. Le champ coercitif représente l'intensité du champ magnétique appliquée dans une direction antiparallèle à l'aimantation et requis pour renverser celle-ci. La coercitivité est liée à l'anisotropie magnétique ; elle peut être forte dans les alliages ou composés qui associent aux éléments de transition des éléments de terres rares Nd. Par ailleurs, la coercitivité est une propriété de nature extrinsèque qui dépend de façon critique de la microstructure ou la nanostructure du matériau.

A partir de la valeur de la coercitivité, on distingue quatre grandes catégories de matériaux : **matériaux doux** : la propriété fondamentale est la capacité à réagir à un champ magnétique de faible intensité, dans l'ensemble des applications (têtes de lecture, capteurs), et ils servent de guide au flux magnétique (transformateurs ou moteurs).

Matériaux durs : l'aimantation rémanente et le champ coercitif sont les paramètres physiques essentiels. Il existe deux grandes catégories d'aimants, les aimants ferrites de rémanence et coercitivité modestes utilisées dans l'industrie automobile comme moteurs de faible puissance. Les aimants de haute performance sont principalement utilisés dans la micro-informatique et les télécommunications ils constituent en particulier l'élément central des actionneurs de têtes de lecture.

Matériaux support de l'enregistrement : les applications des matériaux supports de l'information, c'est-à-dire de l'enregistrement audio, vidéo et du stockage sur ordinateur (disquettes et disques durs). Malgré méconnue mais en croissance rapide comme celui des semi-conducteurs.

Matériaux magnétostrictifs : les matériaux magnétostrictifs utilisés comme capteurs sont à base de Ni. Les coefficients de magnétostriction très importants obtenus en champs faibles permettent de détecter des déformations de l'ordre de 10^{-6} . Ils servent presque essentiellement à la fabrication de sonar pour applications militaires. Les recherches actuelles visent à développer de nouveaux alliages terres rares, métaux de transition, amorphes ou nanocristallisés, en particulier sous forme de couches minces, pour fabriquer des mini- et micro-moteurs de conception simple.

Matériaux magnétorésistifs : la découverte de la magnétorésistance géante de multicouches du type Fe/Cr/Fe en 1988 a constitué l'événement le plus important de ces dix dernières années dans le domaine du magnétisme. On obtient aujourd'hui dans des systèmes dits à valve de spin, des magnétorésistances de plus de 10% sous un champ de quelques Oersted à température ambiante. L'utilisation de ce phénomène est de très grande importance pour la lecture en enregistrement magnétique, et des têtes de lecture utilisant ce phénomène sont déjà apparues sur le marché.

Les matériaux qui ont été prédits comme étant demi-métalliques ferromagnétiques les plus connus sont les oxides tels que $(\text{CrO}_2 \text{ Fe}_3\text{O}_4)$ [47], les manganites $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [47], les doubles pérovskites $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ [48], les pérites CoS_2 [49], métaux de transition chalcogènes CrSe et pnictogènes CoAs dans les structures zinc blende et wurtzite [50-53], le chalcogène EuS[54] et les semi-conducteurs magnétiques dilués $(\text{In,Mn})\text{As}$ [55,56]. Les CrO_2 et LaSrMnO_3 ont confirmés la présence d'une polarisation de 100% à basse température [57]. Les alliages de Heusler restent des matériaux prometteurs pour des applications

spintroniques, car ils ont suscités un grand intérêt technologiques ces dernières années comme dispositif injecteur de spin depuis des électrodes ferromagnétiques vers des semiconducteurs[58], filtre à spin [59], jonctions tunnel magnétiques [60-63], ou dispositif pour la magnétorésistance géante [64] à cause de la haute température de curie en comparant aux matériaux citer auparavant [65].

I.8 Travaux antérieurs :

Les efforts de recherche visent à développer des systèmes de plus en plus simples tout en présentant les performances obtenues. Des composés qui présentent la propriété particulière d'être des demi-métaux (alliages Heusler, CrO_2 ...) sont étudiés car ils pourraient conduire à une magnétorésistance fortement renforcée. Il existe par ailleurs des composés (pérovskites de type $\text{La}(\text{Ca})\text{MnO}_3$ ou alliages (FeRh ,...)) qui présentent à l'état massif de fortes magnétorésistances associées à une transition magnétique.

Des systèmes de type passif (capteurs de champ) ou actif (commutateur de spin, transistor de spin) sont envisagés qui mettent en jeu les matériaux à magnétorésistance géante. Un nouvel intérêt se fait jour par ailleurs pour des structures à effet tunnel, associant matériaux métalliques et isolants ou métalliques et semiconducteurs.

Da façon générale, les progrès dans la compréhension des phénomènes magnétiques sont tels que la recherche de nouveaux matériaux est largement guidée par un raisonnement qui s'appuie sur les connaissances acquises. Il est cependant intéressant de noter que dans de nombreux cas, les découvertes ont été largement le fruit du hasard. Les alliages amorphes ultra-doux ont été découverts alors que la préparation de tels alliages avait été entreprise pour démontrer que le ferromagnétisme n'existe pas à l'état amorphe. Le but initial de la préparation de couches minces était de mettre en évidence l'existence d'une couche non magnétique en surface. Une telle couche n'existe pratiquement jamais, mais le magnétisme des couches minces s'est révélé riche d'autres propriétés [66].

Les alliages à Mémoire de Forme Ferromagnétiques (AMFFs) sont de nouveaux matériaux intelligents qui combinent les propriétés de ferromagnétisme avec des propriétés sans diffusion, comme la transformation martensitique réversible. La contrainte induite par un champ magnétique dans ces matériaux résulte du réarrangement de domaines martensitiques sous l'action d'un champ magnétique appliqué [67].

Ainsi, les AMFFs possèdent les avantages des alliages à mémoire de forme thermiquement contrôlés et des matériaux magnétostrictifs, offrant l'effet à mémoire de forme magnétique

géant et une réponse dynamique rapide. La déformation indirecte induite par champ magnétique est plus élevée que 9.5% [68,85], qui est d'un ordre de grandeur plus élevé que les déformations générées dans les matériaux piézoélectriques et magnétostrictifs. En même temps, la fréquence de travail des AMFFs est très élevée, de l'ordre de quelques KHz [69,70]. Inspiré par les mérites de ces matériaux, des efforts considérables ont été consacrés à l'étude et à la compréhension des AMFFs durant les dernières décennies [68,85].

Jusqu'à présent, plusieurs alliages présentent les caractéristiques des AMFFs, dont les alliages NiMnGa [68-74], CoNiGa [75], CoNiAl [76,77], NiFeGa [78,79], NiMnAl [80], Fe-Pd [81-83], et Fe-Pt [84]. Parmi ces alliages, les alliages NiMnGa avec des compositions chimiques proches du composé stoichiométrique Ni_2MnGa font partis des AMFFs les plus prometteurs.

Récemment un nouveau type d'alliage Heusler AMFF, NiMnCoIn a été étudié expérimentalement [85] possédant un effet à mémoire de forme méta-magnétique [86], accompagné une grande magnéto-résistance [87-88] d'une grande variation d'entropie [89-90] d'un effet Hall géant [91], et de grands effets magnétocaloriques inverses (MCE) [92]. Bien que les propriétés des alliages Ni-Mn-In aient été largement mesurées, les rapports entre les aspects fondamentaux tels que la structure électronique, structure magnétique et la structure cristalline détaillées sont encore rares. Un autre inconvénient fatal de l'alliage NiMnGa est sa haute fragilité, ce qui limite ses applications pratiques. Par conséquent, l'ajout d'autres éléments pourraient être une alternative potentielle pour pallier cet inconvénient. Beaucoup de nouveaux types AMFFs ont été développés afin d'augmenter la ténacité, par exemple NiFeGa.

I.9 Motivations et choix des matériaux

Avec l'essor de la spintronique, des nouveaux dispositifs ont vu le jour, comme les vannes de spins (spin valve VS), et les jonctions tunnel magnétiques (Magnetic Junction Tunnel MJT), constituent des briques de base essentielles de nombreux composants spintroniques. Depuis sa découverte en 1975, la JTM a beaucoup évolué et s'est complexifiée pour répondre aux critères de densité, de consommation ou d'intégration. L'alumine amorphe (Al_2O_3) des premières barrières tunnel a été remplacée par l'oxyde de magnésium cristallin (MgO), ce qui permet un transport tunnel cohérent du spin et des performances électriques grandement améliorées.

Dans ces jonctions, on observe un phénomène appelé magnétorésistance tunnel. Cette magnétorésistance augmente avec la polarisation en spin des électrodes. Or les éléments magnétiques utilisés jusqu'à présent, comme le Ni, Co, Fe et CoFe, présentent des polarisations qui ne dépassent pas les 50%. Une solution pour avoir une polarisation plus importante et par conséquent une magnétorésistance élevée est d'utiliser des oxydes ferromagnétiques à caractère demi-métallique. Les demi-métaux, caractérisés par un taux de 100% de polarisation en spin au niveau de Fermi présentant ainsi une faible résistance pour un type de spin et une grande résistance pour l'autre type de spin, possèdent donc un énorme potentiel pour être utilisés dans les composants spintroniques comme la logique magnétique et les mémoires magnétiques à accès aléatoires (MRAM).

Cependant les contraintes sur les impédances et les tensions ont amené l'industrie à devoir réduire le produit Résistance x Surface (RA) avec la course à la réduction des dimensions. Aujourd'hui, la technologie basée sur le MgO semble atteindre ses limites car cette évolution conduit à l'utilisation de barrière d'épaisseur sub-nanométrique. Ainsi, pour poursuivre la loi de Moore, il est nécessaire de rechercher de nouvelles barrières cristallines à bande interdite plus étroite.

Théoriquement, certains types de matériaux, tels que les oxydes Fe_3O_4 , CrO_2 et les pérovskites à valence mixte ont été prédits comme des demi-métaux. En outre, cette propriété demi-métallique dans ces composés a été démontrée expérimentalement à basse température. Toutefois, les oxydes demi-métaux ont une faible température de curie et donc la polarisation de spin doit être faible à température ambiante. La recherche d'abord orientée vers des manganites du type $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Les jonctions à base de ces manganites présentent une très forte magnétorésistance à basse température (Bowen, Bibes et al. 2003) [93], mais l'inconvénient majeur est que cette magnétorésistance décroît rapidement lorsque la température augmente, devenant déjà négligeable en dessous de la température de Curie (360K). Sachant que la température de fonctionnement des dispositifs électroniques peut

atteindre 150 à 180 °C, cette décroissance empêche toute application, même à température ambiante. Puis il vient le tour de la double pérovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, ce dernier posséderait un caractère demi-métallique et une température prédite élevée, (Kobayashi, Kimura et al 1998) [94], permettrait d'envisager des applications à température ambiante. Une première confirmation expérimentale de demi-métallicité a été obtenue à basse température (Bibes, Bouzouane et al 2003), cependant aucune magnétorésistance tunnel n'a été observée à température ambiante.

Au moment où le développement de la spintronique nécessite l'utilisation des matériaux à forte polarisation en spin à température ambiante, un caractère demi métallique, ainsi qu'une intégration véritable et facile, de nombreuses technologies encore balbutiantes semblent très prometteuses dans un proche future. Pour cela, nous nous sommes efforcés de surmonter ces problématiques, non seulement pour répondre aux échecs des autres matériaux, mais encore, pour évaluer de nouveaux candidats adéquats à la demande de l'industrie au grand public.

C'est pourquoi, on a fait recours aux alliages de Heusler comme candidats prometteurs pour la spintronique, d'une part, ayant une forte polarisation en spin et de faibles coefficients d'amortissement permettant de réaliser des taux de magnétorésistance très élevés puisqu'ils sont des sources idéales pour le caractère demi-métallique. D'autre part, la grande température de Curie qui lui assurent une bonne stabilisation à haute température [95], ainsi celle du moment magnétique [96-97], la figure 7 montre la stabilisation des alliages Heusler à haute température ainsi la température de Curie qu'ils peuvent atteindre. Enfin, ils possèdent une structure cristallographique compatible avec celle des matériaux semi-conducteurs utilisés dans l'industrie et leurs champs coercitifs sont très faibles.

I.10 Conclusion

Notre attention se portera sur les alliages Heusler et ses différents types grâce à l'extrême diversité de leurs applications spintronique [98]. Ce qui devrait frapper en premier, c'est notamment les vannes de spin pour des applications GMR et des jonctions tunnel magnétiques pour des applications TMR. Ces études devraient permettre d'améliorer les propriétés des matériaux, rapportés de plus pour la communauté scientifique, en plus, ces matériaux pourraient servir de base au développement des matériaux qui puissent entrer en concurrence avec des polariseurs en spin de grande efficacité à température ambiante.

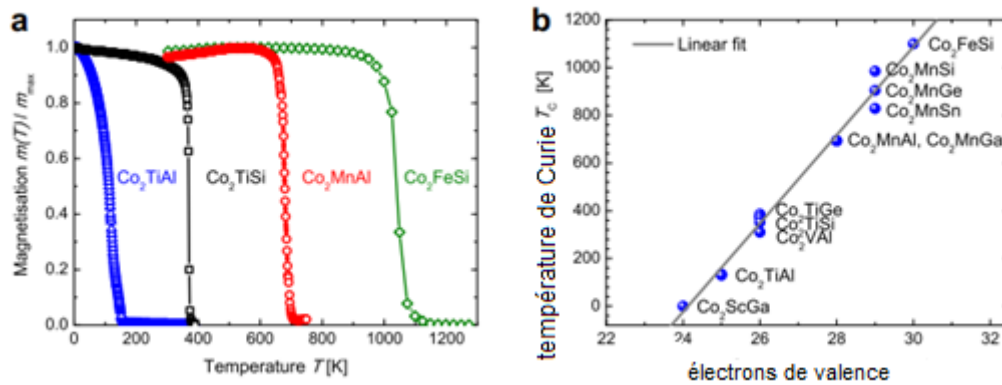


Figure 7 : (a) stabilisation du moment magnétique (m T) des composés Co_2 à base d'Heusler en fonction de la température (T K), (b) la température de Curie (T_c K) en fonction du nombre d'électrons de la bande de valence.[7]

Les alliages Heusler ont été découverts pour la première fois dans les années 1888 (de Erve). Ce terme Heusler est attribué à un groupe de composés constitué de demi-Heusler (avec une formule générale XYZ) et Heusler complet (X_2YZ) étudiés pour la première fois en 1903 par Friedrich Heusler [99]. X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des groupes III ou V. Cependant, ce n'est qu'après la publication en 1983 d'un article dans « nature », que la communauté scientifique s'est focalisée sur ces matériaux. Koyashi prédisait que ces matériaux possèdent des propriétés intéressantes, à savoir la demi-métallicité, combinée à une température de Curie élevée. Figure 8 montre l'évolution du nombre de publications relatives à ce matériau et publiées chaque année, on observe que le nombre de publications est en constante augmentation, ou il atteint 920 en 2016.

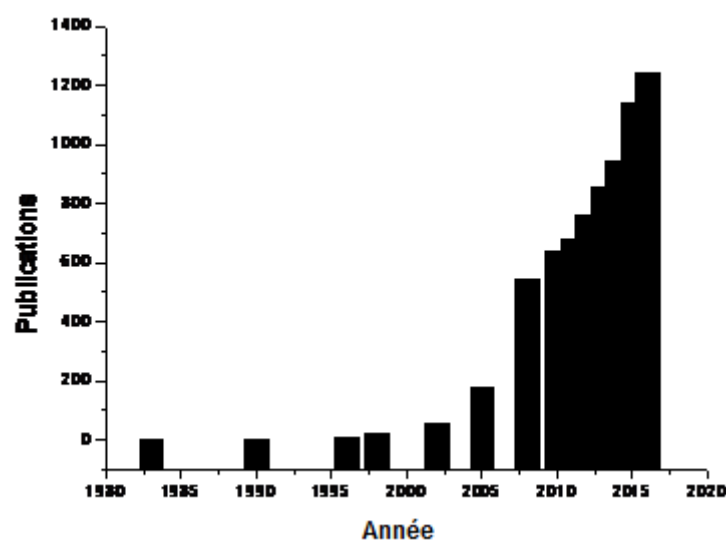


Figure 8 : nombre de publications des alliages Heusler publiées chaque année de 1988 à 2015. [8]

Références

- [1] J.P. Nozières, La spintronique, SPINTEC, URA CEA-DSM/CNRS-SPM/STIC n°2512. Grenoble.
- [2] K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, N. Yezuka, *Jpn J Appl Phys* 42 : L419 (2003).
- [3] R. Kelekar, BM. Clemens, *J Appl Phys* 96 :540(2004).
- [4] A. Hirohata, M. Kikuchi, N. Tezuka, K. Inomata, JS. Claydon, YB. Xu, *J Appl Phys* 97 :10C308(2005).
- [5] A. Hirohata, H. Kurebayashi, S. Okamura, M. Kikuchi, T. Masaki, T. Nozaki, N. Tezuka, K. Inomata, *J Appl Phys* 97 :103714(2005).
- [6] G. Jakob, F. Casper, V. Beaumont, S. Falka, N. Auth, HJ. Elmers, C. Felser, H. Adrian, *J Magn Magn Mater* 290-291 : 1104 (2005).
- [7] M. N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F.N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Physical Review Letters* 61, 21, 2472-2475 (1998).
- [8] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, *Physical Review B* 39, 7, 4828-4830, (1989).
- [9] Emmanuel Arras, étude théorique de la structure et de la stabilité des alliages GeMN dans le cadre de la spintronique, thèse doctorat université grenoble, physique, (2010).
- [10] K. Yakushiji, K. Saito, S. Mitani, K. Takanashi, YK. Tanashaki, K. Hono, *Appl Phys Lett* 88 :222504 (2006).
- [11] T. Furubayashi, K. Kodama, H. Sukegawa, YK. Takahashi, K. Inomata, K. Hono, *Appl Phys Lett* 93 :122507(2008).
- [12] Y. Sakuraba, T. Iwase, S. Mitani, K. Takanashi, *Appl Phys Lett* 94 :012511(2009).
- [13] K. Kodama, T. Furubayashi, H. Sukegawa, TM. Nakatani, K. Inomata, KJ. Hono, *Appl Phys* 105 :07E905(2009).
- [14] K. Nikolaev, P. Kolbo, T. Pokhil, X. Peng, Y. Chen, T. Ambrose, O. Mryasov, *Appl Phys Lett* 94 :222501 (2009).
- [15] J. Schmalhorst, S. Kammerer, M. Sacher, G. Reiss, A. Hutten, A. Scholl, *Phys Rev B*, 70 :024426(2004).
- [16] J. Schmalhorst, S. Kammerer, G. Reiss, A. Hutten, *Appl Phys Lett* 86 :052501 (2005).
- [17] S. Kammerer, A. Thomas, A. Hutten, G. Reiss, *Appl Phys Lett* 85 :79 (2004).
- [18] H. Kibota, J. Nataka, M. Oogange, Y. Ando, A. Sakuma, T. Miyazaki, *Jpn J Appl Phys* 43:L984 (2004).
- [19] T. Ishikawa, T. Marukame, H. Kijima, K. Matsuda, T. Uemura, M. Yamamoto, *Appl Phys Lett* 93 :122507 (2006).
- [20] XY. Dong, C. Adelman, JQ. Xie, CJ. Plamstrom, X. Lou, J. Strand, PA. Crowell, JP. Barnes, AK. Petford-Long, *Appl Phys Lett* 86 :102107(2005).
- [21] S. Datta and B. Das, *Appl. Phys. Lett.* 56, 665 (1990).
- [22] X. Blase, J-C. Charlier, A. De Vita, R. Car et al, *Phys. Rev. Lett.* 83,5078 (1999).
- [23] A. Liu, M. Cohen, *Science* 245, 841, (1989).
- [24] G. E. Moore, *Cramming More Components into Integrated Circuits*, *Electronics*, vol. 38, (1965).
- [25] A. Fert, *magnetoelectronics*, *Physics Today*, (1995).

- [26] M. Hehn, F. Montaigne, and A. Schuhl, Magnétorésistance géante et électronique de spin, Techniques de l'ingénieur E2 135.
- [27] D. Houssameddine, dynamique de l'aimantation de nano-oscillateurs micro-ondes à transfert de spin, thèse doctorat, université Joseph Fourier, (2009).
- [28] B. Dieny, V.S. Speriosu, S.S.P. Parkin, B.A. Gurney, D.R. Wilhoit, and D. Mauri, Physical Review B43, 1297 (1991).
- [29] E. Tsymbal and D.G. Pettifor, Perspectives of Giant magnetoresistance, Solid State Physics 56.
- [30] J.A. Katine and E.E. Fullerton, Journal of magnetism and magnetic materials 320, 1217-1226 (2008).
- [31] Kungl. Vetenskapsakademien, The Royal Swedish Institute Of Science, «The Discovery Of Giant Magnetoresistance» (http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2007/phyadv07.pdf)
- [32] Gregg, J.P. Nozières. SPINTEC, URA CEA-DSM / CNRS-SPM/STIC n°2512
CEA Grenoble, 17 Rue des Martyrs, 38042 Grenoble Cedex
- [33] A. Fert, A. Barthélémy, and F. Petroff, Spin transport in magnetic multilayers and tunnel junctions, Elsevier (2006).
- [34] J.M. De Teresa, A. Barthélémy, A. Fert, J.P. Contour, R. Lyonnet, F. Montaigne, P. Seneor, and A. Vaurès, Physical Review Letters 82, 4288 (1999).
- [35] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnar, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, and D.M. Treger, Science 294, 1488 (2001) ; G.A. Prinz, *ibid.* 282, 1660 (1998) ; J. Magn. Magn. Mater. 200, 57 (1999).
- [36] M. Julliere. Tunneling between ferromagnetic films. Physics Letters A, 54 :225-226, (1975).
- [37] J. S. Moodera, L. R. Kinder, J. Nowak, P. LeClair, and R. Meservey. Geometrically enhanced magnetoresistance in ferromagnet-insulator-ferromagnet tunnel junctions. Applied Physics Letters, 69 :708-710, (1996).
- [38] S.S.P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P.M. Rice, B. Hughes, M. Samant, S.H. Yang. Giant tunneling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers. Nature materials, 3 :862-867, (2004).
- [39] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando. Giant room-temperature magnetoresistance in single crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions. Nature materials, 3 :868-871, (2004).
- [40] S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa, Y. M. Lee, K. Miura, H. Hasegawa, M. Tsunoda, F. Matsukura, and H. Ohno. Tunnel magnetoresistance of 604% at 300K by suppression of Ta diffusion in CoFeB/MgO/CoFeB pseudo-spin-valves annealed at high temperature. Applied Physics Letters, 93 : 082508, (2008).
- [41] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K.H.J. Buschow, Phys. Rev. Lett. 50, 2024 (1983).
- [42] W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, S. Mitani, and K. Inomata. Giant tunneling magnetoresistance up to 330% at room temperature in sputter deposited Co₂FeAl/MgO/CoFe magnetic tunnel junctions. Applied Physics Letters, 95 :182502 (2009).
- [43] Guillermo Ortiz Hernandez, élaboration et étude des propriétés physiques de couches minces monocristallines d'alliage de Heusler à faible amortissement magnétique pour composants hyperfréquences. Thèse doctorat, Toulouse 3 Paul sebatier (2013).
- [44] F. J. Albert, J. A. Katine, R. A. Burham, and D. C. Ralph, Appl. Phys. Lett. 77, 3809 (2000).
- [45] A. Fert, D. Givord, matériaux pour l'électronique de spin, Unité mixte CNRS-Thomson LCR, domaine de corbeville, 91404- Orsay-Cedex.

- [46] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck, in *Alloys and compounds of d-Elements with Main Group Elements. Part 2*, edited by H. R. J. Wijn, Landolt-Boorstein, New Series, Group III, Vol.19, Pt. C(Springer-Verlag, Berlin), pp. 75-184.
- [47] R. J. Soulen, Jr., J.M. Byers, M.S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P.R. Broussard, C.T. Tanaka, J. Nowak, J.S. Moodera, A. Barry, and J.M.D. Coey, *Science* 282, 85 (1998).
- [48] H. Kato, T. Okuda, Y. Okimoto, Y. Tomioka, K. Oikawa, T.Kamiyama, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* 69, 184412 2 (2004).
- [49] T. Shishidou, A. J. Freeman, and R. Asahi : *Phys Rev B*, 6, 180401 2 (2001).
- [50] I. Galankis : *Phys Rev, B*, 66, 012406 (2002) ; Ph. Mavropoulos and I. Galanakis : *J. Phys. : Condens. Matter* 16, 4261 2, 13, 31 (2004).
- [51] S. Sanvito and N. A. Hill : *Phys. Rev, B*, 62, 15553 (2000).
- [52] H. Akinaga, T. Manago, and M. Shirai : *Jpn.Appl .Phys.* 39, L1118 (2000).
- [53] J.H. Zhao, F. Matsukura, K. Takamura, E. Abe, D. Chiba, and H. Ohno : *Appl.Phys.Lett.* 79, 2776 (2001) ; J.H. Zhao, F. Matsukura, K. Takamura, E. Abe, D. Chiba, Y. Ohno, K. Ohtani, and H. Ohno, K. Ohtani, and H. Ohno : *Mat. Sci. Semicond. Proc.* 6, 507 2 (2003).
- [54] M. Horne, P. Strange, W. M. Temmerman, Z. Szotek, A. Svane, and H. Winter : *J. Phys : Condens. Matter* 16, 5061 2 (2004).
- [55] H. Akai, *Phys. Rev. Lett.* 81, 3002 (1998).
- [56] H. Akinaga, T. Manago, and M. Shirai, *Jpn. J. Appl.* 39, L 1118 (2000) ; I. Galankis, *Phys. Rev. B* 66, 012406 (2002).
- [57] J. -H. Park, E. Vescovo, H. -J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan : *Nature* 392, 794 2 (1998).
- [58] S. Datta and B. Das, *Appl. Phys. Lett.* 56, 665 (1990).
- [59] K. A. Kilian and R. H. Victora, *J. Appl. Phys.* 87, 7064 (2000).
- [60] C. T. Tanaka, J. Nowak, and J. S. Moodera, *J. Appl. Phys.* 86, 6239 (1999).
- [61] S. Tsunegi, Y. Sakuraba, M. Oogane, ND. Telling, LR. Shelford, E. Arenholz, et al. *J Phys D Appl Phys Lett* :42 :195004 (2009).
- [62] T. Taira, T. Ishikawa, N. Itabashi, K. Matsuda, T. Uemura, M. Yamamoto , *J Phys D Appl Phys*:42 :084015 (2009).
- [63] C. Herbot, EA. Jorge, M. Jordan, *Appl Phys Lett*:94: 142504 (2009).
- [64] J. A. Caballero, Y. D. Park, J. R. Childress, J. Bass, W.-C. Chiang, A. C. Reilly, W. P. Pratt, Pr., and F. Petroff, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16, 1801 (1998) ; C. Hordequin, J.P. Nozières, and J. Pierre, *J. Magn. Magn. Matter.* 183, 225 (1998).
- [65] I. Galanakis and P. H. Dederichs, *Phys. Rev. B* 66, 134428 (2002).
- [66] D.Givord, matériaux à propriétés spécifiques, Laboratoire Louis Néel, CNRS, 166x, 38042-Grenoble cedex.
- [67] Jing Bai, study on structural, electronic and magnetic properties of NiMnGa and NiMnIn ferromagnetic shape memory alloy systems. Paul Verlaine university of Metz and Northeastern University, (2011).
- [68] A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska and K. Ullakko, *Applied Physics Letters*, 80, 1746-4748(2002).
- [69] R. N. Couch and I. Chopra, *Proceedings of SPIE* 5053, 169-180(2003).

- [70] C. P. Henry, D. Bono, J. Feuchtwanger, S. M. Allen and R. C. O'Handley and V. V. Kokorin, *Applied Physics Letters* 91, 7810-7811 (2002).
- [71] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O'Handley and V. V. Kokorin, *Applied Physics Letters* 69, 1966-1968 (1996).
- [72] S. J. Murray, M. A. Marioni, A. M. Kukla, J. Robinson, R. C. O'Handley and S. M. Allen, *Journal of Applied Physics* 87, 5774-5776(2000).
- [73] A. N. Vasil'ev, A. D. Bozhko, V. V. Khovailo, I. E. Dikshtein, V. G. Shavrov V. D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi and J. Tani, *Physical Review B* 59, 1113-1120 (1999).
- [74] R. D. James, R. Tickle and M. Wuttig, *Materials Science and Engineering A* 273-275, 320-325 (1999).
- [75] M. Wuttig, J. Li and C. Craciunescu, *Scripta Materialia* 44, 2393-2397 (2001).
- [76] H. Morito, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma, K. Ishida and K. Oikawa, *Applied Physics Letters* 81, 1657-1659 (2002).
- [77] K. Oikawa, L. Wulff, T. Iijima, G. Gejima, T. Ohmori, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma and K. Ishida, *Applied Physic Letters* 79, 3290-3292 (2001).
- [78] Y. Murakami, D. Shindo, K. Oikawa, R. Kainuma and K. Ishida, *Applied Physics Letters* 82, 3695-3697 (2003).
- [79] K. Oikawa, T. Ota, T. Ohmori, Y. Tanaka, H. Morito, A. Fujita, R. Kainuma, K. Fukamichi and K. Ishida, *Applied Physics Letters* 81, 5201-5203 (2002).
- [80] A. Fujita, K. Fukamichi, F. Gejima, R. Kainuma and K. Ishida, *Applied Physics Letters* 77, 3054-3056 (2000).
- [81] R. D. James and M. Wuttig, *Philosophical Magazine A* 77, 1273-1299 (1998).
- [82] T. Kubota, T. Okazaki, Y. Furuya and T. Watanabe, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 239, 551-553(2002).
- [83] Y. Liang, T. Wada, H. Kato, T. Tagawa, M. Taya and T. Mori, *Materials and Engineering A* 338, 89-96 (2002).
- [84] T. Takashita, T. Takeuchi, T. Fukuda, M. Tsujiguchi, T. Saburi, R. Oshima and S. Muto, *Applied Physics Letters* 77, 1502-1504 (2000).
- [85] V. A. Chernenko, *Journal of Applied Physics* 83, 3263-3270 (1998).
- [86] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata, and K. Ishida, *Nature*, 439, 957 (2006).
- [87] K. Oikawa, W. Ito, Y. Imano, Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida, S. Okamoto, O. Kitakami, and T. Kanomata, *Appl. Phys. Lett.* 88 122507 (2006).
- [88] S. Y. Yu, Z. H. Liu, G. D. Liu, J. L. Chen, Z. X. Cao, and G. H. Wu, *Appl. Phys. Lett.* 89, 162503 (2006).
- [89] A. K. Pathak, I. Dubenko, C. Pueblo, S. Stadler, and N. Ali, *Appl. Phys. Lett.* 96, 172503 (2010).
- [90] R. Y. Umetsu, W. Ito, K. Ito, K. Koyama, A. Fujita, K. Oikawa, T. Kanomata, R. Kainuma and K. Ishida, *Scripta Mater.* 60, 25-28 (2009).
- [91] Z. D. Han, D. H. Wang, C. L. Zhang, S. L. Tang, B. X. Gu, and Y. W. Du, *Appl. Phys. Lett.* 89, 182507 (2006).
- [92] I. Dubenko, A. K. Pathak, S. Stadler, and N. Ali, Ya. Kovarskii, V.N. Prudnikov, N. S. Perov, and A. B. Granovsky, *Phys. Rev. B* 80, 092408 (2009).
- [93] M. Bowen, M. Bibes, A. Barthélémy, J. Contour, A. Anane et al., Nearly total spin ... experiments, *Applied Physics Letters*, vol.82, issue.2, pp.233-235, 2003.

[94] Kobayashi, K.-I.; Kimura, T.; Sawada, H.; Terakura, K.; Tokura, Y. Publication: Nature, Volume 395, Issue 6703, pp. 677-680 (1998)

[95] B. Li, W. J. Ren, Q. Zhang, X. K. Lv, X. G. Liu, H. Meng, J. Li, D. Li, and Z. D. Zhang, Appl. Phys.Lett. 95, 172506 (2009).

[96] S. Wurmehl, GH. Fecher, HC. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, HJ. Lin. Appl Phys Lett;88 :032503 (2006).

[97] B. Balke, S. Ouardi, T. Gra, J. Barth, CGF. Blum, GH. Fecher et al. Solid State Commun,150 :529-32 (2010).

[98] T. Graf, F. Casper, J. Winterlik, B. Balke, GH. Fecher, C. Felser, Z. Anorg, Anorg Allg Chem 635 :976. (2009).

[99] : F. Heusler, 'Uber magnetische manganegierungen,' Verhandlungen Dtsch. Phys. Ges., vol. 5, P. 219, 1903.

II

MAGNÉTISME

Sommaire

II-1	Introduction.....	28
II-2	Origine du moment magnétique.....	28
II-3	Magnétisme à l'échelle atomique.....	28
II-4	Différentes formes classiques des matériaux magnétiques.....	29
II-4-1	Diamagnétisme.....	29
II-4-2	Paramagnétisme.....	29
II-4-3	Ferromagnétisme.....	30
II-4-4	Antiferromagnétisme.....	30
II-4-5	Ferrimagnétisme.....	30
II-5	Différentes formes quantiques des matériaux magnétiques.....	31
II-5-1	Intéactions d'échange dans les métaux	31
II-5-1-1	Intéraction d'échange dans les métaux 3d.....	31
II-5-1-2	Double échange	33
II-5-1-3	Super échange	34
II-5-1-4	Intéraction RKKY	35
II-6	Interaction spin-orbite.....	36
II-7	Conclusion.....	38

Dans ce chapitre nous allons aborder le contexte du magnétisme de la matière qui représente une source de propriétés variées qui sont à la base des utilisateurs diverses des matériaux magnétiques. Tout d'abord, les différentes formes de magnétisme et quelques définitions sont présentées pour faciliter la lecture. Les classifications des matériaux magnétiques sera faite ultérieurement.

II.1 Introduction

Pour comprendre et appréhender les propriétés magnétiques des complexes à bases généralement des composés magnétiques à l'état solide, il est nécessaire de décrire correctement et efficacement le comportement des électrons, bien sûr les principaux responsables du magnétisme. Il a fallu attendre l'avènement de la mécanique quantique au cours du 20^{ème} siècle pour pouvoir décrire convenablement le comportement des électrons dans la matière. D'après cette théorie, les électrons (comme tous les objets « quantiques » tels que les particules, les atomes, les molécules) sont complètement décrits par la donnée d'une fonction d'onde « Ψ » qui permet de rendre compte de toutes leurs propriétés [1].

II-2 Origine du moment magnétique

Le magnétisme est connu depuis longtemps quand nos ancêtres utilisaient les objets en matière magnétique comme les pierres d'aimants, puis leurs successeurs découvraient la boussole. Vers la fin du dix neuvième siècle, la science se développe et le magnétisme connaît l'unification de l'électricité et le magnétisme par des lois empiriques connu sous l'électromagnétisme par le physicien James Clark Maxwell [2-3]. Malgré tout ceci, l'origine du magnétisme reste inexplicable. Ce n'est qu'au début du vingtième siècle que la mécanique quantique apporte ses fruits en expliquant les phénomènes magnétiques. Au niveau atomique, un électron est caractérisé par une charge électrique et un moment magnétique appelé spin [4]. Ce moment magnétique intrinsèque ne peut prendre que deux position, soit orienté vers le haut (spin up) soit vers le bas (spin down), ainsi, le moment magnétique total représente donc la combinaison vectorielle des moments orbitaux et des spins. Au niveau énergétique si la couche est partiellement remplie comme le cas des métaux de transitions, la différence des spins up et down donne naissance à un moment magnétique permanent microscopique non nul au sein du matériau et c'est l'origine du moment magnétique des atomes [5-6].

II-3 Magnétisme à l'échelle atomique

Le magnétisme est un phénomène qui provient des charges en mouvement. Trois sources sont à l'origine du moment magnétique dans un atome : l'état quantique de spin des électrons, le mouvement orbital autour du noyau et l'état quantique de spin du noyau. Dans un atome magnétique, la contribution prédominante à son moment total, provient du spin et du moment orbital des électrons. Toutefois, le spin du noyau peut être exploité, notamment via la résonance magnétique nucléaire (RMN), qui est à la base des techniques d'imagerie par résonance magnétique (IRM). De manière générale, les électrons au sein d'un atome ont tendance à s'arranger suivant le principe d'exclusion de Pauli et les règles de Hund. Il s'avère que certains atomes présentent un moment magnétique total non nul comme le Fer, Nickel, ou

Cobalt, même sous forme de massif ou d'alliage. L'aimantation \vec{M} est la grandeur macroscopique qui décrit le caractère magnétique d'un matériau. Elle est définie comme le moment magnétique total par unité de volume.

Une caractéristique fondamentale des matériaux magnétiques est leur réponse face à un champ magnétique \vec{H} qui leur est appliqué. La susceptibilité magnétique $\bar{\chi}$ est la grandeur qui permet de décrire cette réponse. Elle est définie comme suit :

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\overline{\delta M}}{\delta H} \quad (\text{II})$$

D'une manière générale, $\bar{\chi}$ est un tenseur, mais si le matériau est isotrope, la susceptibilité devient un scalaire χ .

II-4 Les différentes formes classiques du magnétisme

Souvent, dans la matière, les moments magnétiques ne sont pas libres mais interagissent entre eux et avec leur environnement. Il en résulte un comportement collectif qui se manifeste, en dessous d'une température critique, par l'apparition d'ordre magnétique tel que le ferro-, le ferri- ou l'antiferromagnétisme. Ceux-ci se caractérisent, à basse température, par un arrangement microscopique des moments magnétiques atomiques que l'on peut observer par diffraction neutronique, technique expérimentale essentielle en magnétisme.

II-4-1 Diamagnétisme

Les matériaux diamagnétiques sont des matériaux ne comportant pas de moment magnétique en l'absence de champ magnétique appliqué. Lors de l'application d'un champ, ils acquièrent une polarisation magnétique de sens opposé à la direction du champ. L'origine de ce phénomène provient d'une déformation des orbitales atomiques et cela peut être décrit par l'application de la loi Lenz. Un matériau diamagnétique isotrope est donc caractérisé par une susceptibilité magnétique négative. En réalité, tout corps présente une réponse diamagnétique, cependant, ce dernier est souvent négligeable devant les autres formes de magnétisme.

II-4-2 Paramagnétisme

Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui possèdent un moment magnétique nul en absence de champ appliqué. A température ambiante, l'agitation thermique entraîne un arrangement désordonné des moments. Ces derniers se compensent mutuellement de telle façon que l'aimantation globale s'annule. Si un champ magnétique est appliqué, les moments magnétiques s'alignent avec la direction du champ. Ainsi, les matériaux paramagnétiques se caractérisent par une susceptibilité magnétique positive. L'aluminium, le manganèse et le tungstène sont des exemples de matériaux paramagnétiques.

II-4-3 Ferromagnétisme

Au sein d'un matériau ferromagnétique, l'interaction d'échange est responsable de l'alignement des moments magnétiques, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur appliqué. L'aimantation à saturation d'après le cycle d'hystérésis caractérise le matériau, dans le cas où l'aimantation est étroite le matériau se comporte comme un matériau doux, le cas contraire où le cycle d'hystérésis est large et le champ coercitif et très élevé, le matériau est dur (figure II.1). Le fer, le cobalt ainsi que d'autres alliages telles que NiFe sont des matériaux ferromagnétiques les plus couramment utilisés.

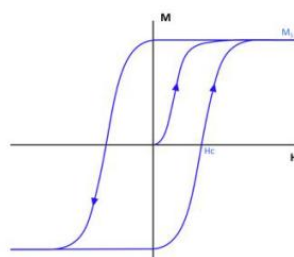


Figure II.1 : schéma d'un cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique. Ms est l'aimantation à saturation et Hc est le champ coercitif.

II-4-4 Antiferromagnétisme

Dans les matériaux antiferromagnétiques, l'interaction d'échange est telle que ces matériaux se décomposent en deux sous-réseaux ferromagnétiques de sens opposé. La susceptibilité magnétique de ces matériaux 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, ces matériaux se comportent comme des paramagnétiques. Les alliages FeMn et l'oxyde de NiO sont des exemples de matériaux antiferromagnétiques.

II-4-5 Ferrimagnétisme

Les matériaux ferrimagnétiques sont également composés de deux sous-réseaux, mais à la différence des ferromagnétiques, le moment total de chaque sous-réseau est différent. Au-dessus d'une température critique (température de Curie), l'ordre magnétique est perdu et le matériau se comporte comme un paramagnétique. Les ferrites comme la magnétite (Fe_3O_4), les grenats magnétique comme le YIG (grenat d'Yttrium et de Fer) et les hémiferrites comme le $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ sont des exemples de matériaux ferrimagnétiques [7].

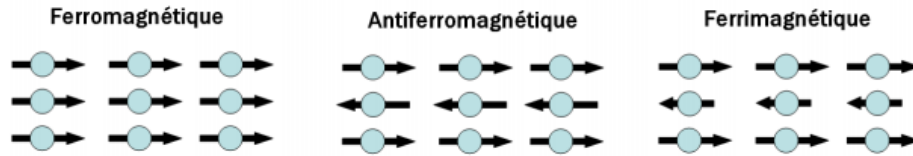


Figure II.2 : les trois configurations magnétiques.

II-5 Les différentes formes quantiques du magnétisme

Parmi les interactions que nous venons d'évoquer, deux sont prépondérantes et donc responsables des comportements magnétiques microscopiques de la plupart des matériaux : ce sont l'interaction d'échange et les interactions responsables de l'anisotropie magnéto-cristalline. Les aspects fondamentaux de ces deux types d'interaction font appel à la mécanique quantique. D'autres interactions sont également présentes mais constituent seulement une faible perturbation des propriétés magnétiques, certaines seront abordées ultérieurement. Bien entendu, il existe aussi l'interaction magnétique dipolaire classique entre moments magnétiques, et qui est responsable du champ créé par la matière à l'intérieur comme à l'extérieur de celle-ci. Cependant, cette interaction est si faible en comparaison des autres qu'elle ne contribue pas (ou très peu) aux propriétés magnétiques microscopiques de la matière. En revanche, parce que c'est une interaction à longue portée, elle joue un rôle fondamental dans les processus d'aimantation des ferromagnétiques, et dans la plupart des applications techniques.

II-5-1 Interactions d'échange dans les métaux

Dans un métal, ce sont les électrons de conduction qui sont responsables des interactions d'échange : cependant, les cas des métaux 3d et 4f sont différents : dans les métaux de transition, les électrons 3d sont à l'origine à la fois du moment magnétique et des interactions d'échange, alors que dans les terres rares, le moment magnétique est celui des électrons 4f et l'interaction d'échange est due aux électrons de conduction (s, p et d). Dans cette section, nous allons décrire les principaux couplages dans les multicouches magnétiques.

II-5-1-1 Interactions d'échange dans les métaux 3d

Sachons que dans les métaux de transition le moment magnétique provient d'une différence d'occupation des bandes de spin \uparrow et \downarrow , il peut donc prendre des valeurs non entières de μ_B . Ce moment magnétique de bande apparaît lorsque l'interaction coulombienne intrasite, qui tend à localiser les électrons, est suffisamment grande par rapport à l'énergie cinétique des électrons d. Les interactions $J_{Umm'}$ et $J_{Jmm'}$ permettent de stabiliser un moment magnétique

sur chaque site. L'interaction entre ces moments à lieu grâce au recouvrement entre les fonctions d'onde 3d des sites voisins (intégrale de transfert β_{ij} : les électrons s, présents également au niveau de Fermi, jouent un rôle négligeable autant dans la stabilisation des moments magnétiques (la polarisation de la bande s est négligeable) que dans l'interaction entre les moments.

Le recouvrement entre les fonctions d'ondes à deux effets contradictoires : si $\beta > U$ et J , la bande ne sera pas magnétique car le critère de Stoner ne sera pas satisfait, et si $\beta < U$ et J , les interactions d'échange intersites seront faibles.

La figure II-3 montre comment les interactions varient en fonction du rapport U/β . Les interactions les plus fortes sont obtenues pour des valeurs de U/β légèrement supérieures au seuil d'apparition du magnétisme.

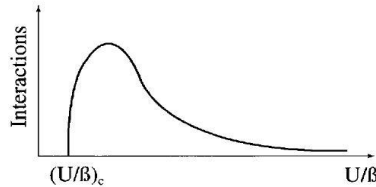


Figure II.3 : Variation qualitative des interactions entre moments en fonction de U / β .

La valeur critique (U / β) correspond au critère de Stoner. Le signe de l'interaction entre moments 3d dépend, comme dans le cas des terres rares, du remplissage de la bande : elle est ferromagnétique pour une bande presque vide (ou presque pleine) et antiferromagnétique pour une bande à moitié pleine.

Il est possible de donner une discussion très simplifiée du signe de l'interaction pour les métaux de transition. Si on considère deux atomes premiers voisins avec un petit nombre d'électrons (ou de trous), la configuration ferromagnétique sera privilégiée car elle minimise l'énergie cinétique en permettant aux électrons de se déplacer d'un atome à l'autre (figure II.4) tout en respectant la règle de Hund. C'est la situation du nickel et du cobalt, pour lesquels la bande 3d est presque pleine, et dans une moindre mesure, du fer.

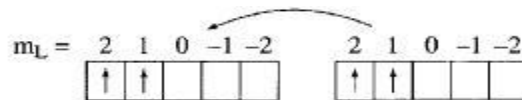


Figure II.4 : Ferromagnétisme d'une bande presque vide.

Si la bande est à moitié remplie, la configuration ferromagnétique ne permet pas aux électrons de se déplacer (figure II.5.a) : en revanche, la configuration antiferromagnétique le permet (figure II.5.b) : celle-ci sera donc privilégiée.

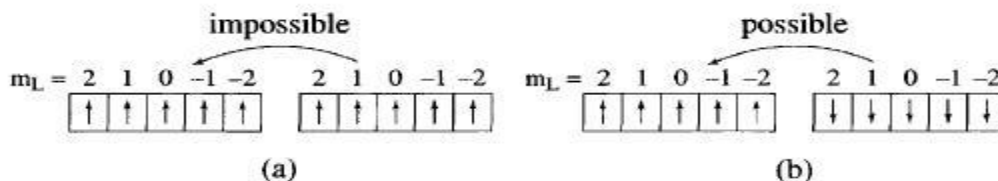


Figure II.5 : Antiferromagnétisme d'une bande à moitié pleine.

C'est le cas du chrome et du manganèse. La structure antiferromagnétique du premier est sinusoïdal et celle du second, colinéaire

La valeur des interactions entre les moments magnétiques 3d dépend de la structure électronique. Les températures de Curie du fer et du cobalt sont très élevées (respectivement 1043 et 1388 K) mais dans des composés proches de l'instabilité de Stoner elles sont beaucoup plus faibles : 6 K pour Sc_3In par exemple.

II-5-1-2 Double échange

Jonker et van Santen [8] ont observé, dans les manganites substitués, $La_{1-x}D_xMnO_3$, où D est un cation alcalino-terreux divalent, une forte corrélation entre le caractère métallique et ferromagnétique de certains de ces composés. Pour expliquer ceci, Zener a proposé un mécanisme, appelé de "double échange", dans lequel il fait intervenir les ions oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations manganèse de charges 3+ et 4+, qui sont séparés par une distance trop grande et, pour lesquels, l'échange direct (cation-cation) est nul. La configuration du système (figure II.6), avant et après le transfert électronique, peut être décrite par les fonctions d'onde dégénérées $\psi_1: Mn^{3+}O_2-Mn^{4+}$ et $\psi_2: Mn^{4+}O_2-Mn^{3+}$. En raison de leur dégénérescence, ces fonctions peuvent être combinées pour obtenir deux autres fonctions d'onde, plus exactes: $\psi^+ = \psi_1 + \psi_2$ et $\psi^- = \psi_1 - \psi_2$. L'énergie du système sera minimale lorsque l'orientation des spins des cations de manganèse voisins sera parallèle, conduisant ainsi à des interactions ferromagnétiques et, en même temps, à une délocalisation des électrons.

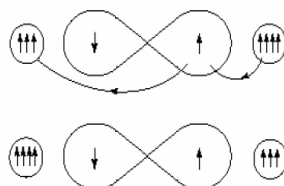


Figure II.6 : Double échange. Cas de deux ions Mn^{4+} et Mn^{3+} séparés par un ion oxygène. Au même moment où un électron de l'ion Mn^{4+} saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron vers l'autre ion Mn. Ceci n'est possible que si les deux ions de Mn ont leurs spins parallèles.

De Gennes [9] a établi une relation entre l'angle d'échange θ_{ij} entre les spins électroniques S_i et S_j , et la constante de couplage t_{ij} (Figure II.7).

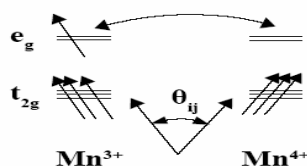


Figure II.7 : Interaction de double échange entre un cation Mn^{3+} et un cation Mn^{4+} dont les spins font un angle θ_{ij} entre eux $t_{ij} = b_{ij} \cos(\theta_{ij}/2)$.

La relation suivante relie l'angle entre deux spins, le taux de d'ions Mn^{4+} , la constante b et l'intégrale d'échange :

$$\cos \frac{\theta}{2} = \frac{xb}{4|J|S^2} \quad (II.3)$$

La théorie prévoit ainsi que le ferromagnétisme apparaît pour $x \approx |J|/b$. Dans les DMS, le même phénomène peut se produire : les électrons 3d dans les orbitales 3d partiellement occupées des métaux de transition peuvent se mettre sur l'orbitale 3d du métal de transition voisin si les deux ions ont des moments magnétiques parallèles [10].

II-5-1-3 Super échange

L'antiferromagnétisme par interaction de super-échange a été mis en évidence pour des cristaux de $LaMnO_3$ [9]. Goodenough *et al.* [12] ont formalisé l'interaction de super-échange, ce qui a donné lieu aux règles de Goodenough- Kanamori. Un ion de la série des métaux de transition se trouvant dans un champ cristallin de symétrie quadratique subit une levée de dégénérescence des niveaux électroniques 3d en deux groupes séparés par l'énergie du champ cristallin Δ . Dans le cas d'une symétrie octaédrique, le triplet de plus basse énergie est appelé t_{2g} et le doublet de plus haute énergie e_g . Dans le tableau II.1, figure un schéma qui donne les différentes configurations cation-anion-cation à 180° .

Dans le cas où les deux cations ont une orbitale e_g à moitié pleine pointant dans la direction de l'anion, le couplage est directe par les règles de Hund et donne de l'antiferromagnétisme fort (cas 1 dans le tableau II.1). Le cas où les deux orbitales e_g sont vides (cas 2 dans le tableau II.1) donne également de l'antiferromagnétisme, mais faible. On peut imaginer que les électrons du cation ont une probabilité non nulle de se trouver sur l'orbitale vide e_g , et que cette probabilité est identique pour les deux cations, ainsi, nous retrouvons le cas 1, mais uniquement pendant un temps très bref, ce qui explique pourquoi l'interaction est faible. L'angle entre deux cations est fixé à 180° et description des orbitales du cation et 2p

Tableau II.1 : Ordre magnétique en fonction du type d'orbitale des cations avoisinants.

Cas	configuration orbitale	couplage par super échange
1		Couplage fort Antiferromagnétique
2		Couplage fort Antiferromagnétique
3		Couplage fort ferromagnétique
Cation		Description
		Orbitales t2 a demi-remplies et une orbitale e à demi-remplie pointant dans la direction de l'anion
		Orbitales t2 a demi-remplies et une orbitale e vide pointant dans la direction de l'anion
Anion		Description
		Orbitale p

Par contre, dans le cas 3 du tableau II.1, un des cations a une orbitale eg à moitié pleine et l'autre vide. Dans ce cas, l'électron en question peut virtuellement passer d'un cation à l'autre à condition que les deux cations aient leurs spins parallèles. Ce passage virtuel donne naissance à l'interaction ferromagnétique faible.

II-5-1-4 Interaction RKKY

Ce couplage s'observe dans des systèmes constitués de deux couches ferromagnétiques séparées par un métal non magnétique. Ce couplage est connu sous le nom de RKKY en hommage à quatre physiciens ayant contribué à sa compréhension dans les années 1950 : Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida [13-15]. Les électrons de conduction du métal non magnétique acquièrent une faible polarisation au contact des couches ferromagnétiques.

Au long du métal non magnétique, la polarisation de ces électrons décroît et ils subissent une oscillation due à la nature oscillatoire de la fonction d'onde associée à l'électron. Si l'épaisseur de la couche non magnétique est suffisamment faible, typiquement quelques *nm*, alors les directions des aimantations de couches ferromagnétiques sont couplées par

l'intermédiaire de ces électrons. Si après les oscillations dans la couche non magnétique, l'onde électronique présente la même polarisation aux interfaces de la couche non magnétique, alors le couplage est positif et les aimantations parallèle. Si la polarisation est en opposition de phase, alors le couplage est négatif et l'alignement est antiparallèle. L'amplitude de cette interaction oscille en fonction de l'épaisseur e de la couche non magnétique produisant un alignement parallèle ou antiparallèle entre les couches ferromagnétiques. La période de ces oscillations est de l'ordre du nm et la décroissance de cette interaction est en $1/e^2$. Dans la figure 1.13 on peut voir les oscillations du couplage en fonction de l'épaisseur du Ru pour une tricouche de NiCo/ru/NiCo [16].

Le signe du couplage étant positif, les couches sont couplées antiparallèlement tandis que quand le signe est négatif, le couplage entre les couches est parallèle.

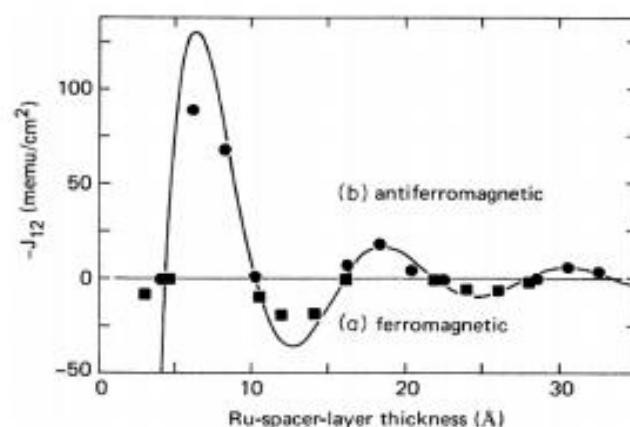


Figure II.8 : oscillations du couplage RKKY en fonction de l'épaisseur de Ru pour une tricouche à base de NiCo/Ru/NiCo. On observe une succession d'un couplage antiferromagnétique et d'un couplage ferromagnétique.

Dans le cas d'un couplage antiparallèle, le système est usuellement appelé antiferromagnétique synthétique (SAF) et il est typiquement utilisé comme couche de référence. Dans ce cas, la couche non magnétique est le ruthénium et son épaisseur a été déterminée pour obtenir un couplage antiferromagnétique. L'avantage d'un tel dispositif est que les lignes de champs se rebouclent à l'intérieur de la bicouche magnétique ce qui permet de diminuer les champs magnétiques rayonnés dans la couche libre pour des structures submicroniques. Ces champs rayonnés peuvent perturber la couche libre et ainsi augmenter son champ de couplage qui est défini par un décalage du cycle d'hystérésis [6].

II- 6 L'interaction spin-orbite

Les corrections relativistes, dont le couplage spin-orbite est une manifestation, sont importantes dans les zones de l'espace où le potentiel de Kohn et Sham varie fortement, c'est à dire à proximité des noyaux atomiques, surtout lorsque le numéro atomique des atomes est

élevé. La manière dont le couplage spin-orbite est inclus dans le code Wien2k diffère pour les états de cœur et de valence. Les états de cœur sont calculés en résolvant l'équation de Dirac, alors que, pour les états de valence, les corrections relativistes sont calculées dans le cadre de l'approximation relativiste scalaire. Enfin, l'effet du couplage spin-orbite n'est considéré qu'à l'intérieur des sphères atomiques. En raison du mélange entre spin majoritaire et minoritaire qui résulte du couplage spin-orbite, la taille de la base double lorsque l'hamiltonien de couplage spin-orbite H_{so} est considéré [17].

Dans des systèmes non-magnétiques, l'ajout du couplage spin-orbite ne modifie pas les symétries du système et ne complique pas le calcul de la structure électronique dans le logiciel Wien2k. En revanche, dans des systèmes magnétiques, la présence d'une direction privilégiée de l'aimantation conduit généralement à une diminution de la symétrie du système. La symétrie reste inchangée dans de rares cas, par exemple pour les systèmes à symétrie hexagonale lorsque l'aimantation est parallèle à l'axe c . Les conséquences de la réduction des symétries peuvent être diverses :

- nombre d'opérations de symétrie réduit
- partie irréductible de la zone de Brillouin augmentée
- des atomes équivalents initialement peuvent devenir non-équivalents

II-8 Conclusion

Dans le contexte de miniaturisation des dispositifs magnétiques, la spintronique se développe pour concevoir et développe une nouvelle classe de matériaux magnétiques (à l'échelle nanométrique) présentant des propriétés tout à fait singulières. L'avantage de cette nouvelle discipline est qu'il est possible d'assembler ce qui conduit à une grande variété de phénomènes et de propriétés magnétiques à l'intérieur du dispositif. Pour cela, il faut comprendre les phénomènes magnétiques et les interactions d'échange du matériau qui sont des atouts essentiels pour comprendre le principe de fonctionnement de ces derniers. Récemment, les alliages Heusler apparaît comme une famille comprenant divers phénomènes magnétiques (ferri-ferro et antiferromagnétiques) et cela reflète la nature complexe des interactions d'échange dans ces systèmes. Nous verrons dans le chapitre IV une description détaillée des mécanismes de couplages qui interagissent entre eux et en même temps dans le dispositif.

Références:

- [1] G. Chaboussant, Nanostructures magnétiques, Dix moins Neuf (Techniques de l'ingénieur) RE51, 21 (2005).
- [2] O. Fruchart, couches minces et nanostructures magnétiques, Techniques de l'ingénieur E2, 151 (2007).
- [3] E. Du Trémolet de Lacheisserie. Magnétisme, Tome 1 : Fondements (Coll. Grenoble sciences). EDP Sciences, 2000.
- [4] W. Gerlach and O. Stern. Z Physik, 9 : 353, 1922.
- [5] J.P. Nozières, La spintronique, SPINTEC, URA CEA-DSM/CNRS-SPM/STIC n°2512. Grenoble.
- [6] Maria Marins De Castro Souza. Commutation précessionnelle de mémoire magnétique avec polariseur à anisotropie perpendiculaire. Other. Université de Grenoble, 2011. French.
- [7] Guillermo ORTIZ HERNANDEZ ; élaboration et étude des propriétés physiques de couches minces monocristallines d'alliage de Heusler à faible amortissement magnétique pour composants hyperfréquences. Université Toulouse 3 Paul Sabatier 2013.
- [8] Jonker, G.H. and Van Santen, J.H. (1950) Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. Physica, 16, 337-345.
- [9] P. G. deGennes, Superconductivity of metals and alloys (W . A. Benjamin, inc, New York, 1966).
- [10] P. O. DE GENNES, Phys. Rev. 118, 141 (1960).
- [11] G.H. Jonkeret J.H. van Santen. Physica, 16 (1950) 337.
- [12] J.B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnotet N. Menyuk. Phys. Rev, 124 373 (1961).
- [13] M.A. Ruderman and C. Kittel. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. Physical Review, 96 :99, 1954.
- [14] T. Kasuya. A theory of metallic ferro-and antiferromagnetic on Zener's model. Progress of theoretical physics, 16 :45, 1956.
- [15] K. Yosida. Magnetic properties of Cu-Mn alloys. Physical Review, 106 :893, 1957.
- [16] S.S.P. Parkin and D. Mauri. Spin engineering : Direct determination of the Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida far-field range function on ruthenium. Physical Review B, 44 : 7131, 1991.
- [17] Florian Gimbert, Structure électronique et propriétés magnétiques de nanostructures et superéseaux Co/Ni(111), thèse doctorat, université Toulouse III- Paul Sabatier. 2012.

III

FORMALISME THÉORIQUE

Sommaire

<i>III-1</i>	<i>Introduction</i>	<i>41</i>
<i>III-2</i>	<i>Méthode du premier principe (ab-initio)</i>	<i>42</i>
<i>III-3-1</i>	<i>Résolution de l'équation de Schrödinger</i>	<i>42</i>
<i>III-3-2</i>	<i>Approximation de Born-Oppenheimer 1927</i>	<i>43</i>
<i>III-4</i>	<i>Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</i>	<i>44</i>
<i>III-4-1</i>	<i>Théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964)</i>	<i>44</i>
<i>III-4-2</i>	<i>Approche de Kohn-Sham (1965)</i>	<i>45</i>
<i>III-4-3</i>	<i>Le potentiel d'échange et corrélation $V_{xc}(r)$</i>	<i>46</i>
<i>III-4-3-a</i>	<i>Approximation de la Densité Locale (LDA)</i>	<i>46</i>
<i>III-4-3-b</i>	<i>Approximation de la Densité de spin Locale (LSDA)</i>	<i>47</i>
<i>III-4-3-c</i>	<i>Approximation du Gradient Généralisé (GGA)</i>	<i>48</i>
<i>III-4-3-d</i>	<i>Approximation Engel-Vosko (EV-GGA)</i>	<i>48</i>
<i>III-4-3-e</i>	<i>potentiel de Becke Johnson modifié (mBJ)</i>	<i>49</i>
<i>III-4-4</i>	<i>Résolution des équations de Kohn et Sham</i>	<i>49</i>
<i>III-5</i>	<i>Méthode des ondes Planes Augmentées Linéarisées</i>	<i>50</i>
<i>III-5-1</i>	<i>Méthodes des ondes planes Augmentées (APW) (Slater 1964)</i>	<i>50</i>
<i>III-5-2</i>	<i>Méthodes des ondes planes Augmentées Linéarisées (LAPW)</i>	<i>52</i>
<i>III-5-3</i>	<i>Méthode (FP-LAPW)</i>	<i>53</i>
<i>III-6</i>	<i>WIEN2K</i>	<i>54</i>
<i>III-6-1</i>	<i>Wien2k</i>	<i>54</i>
<i>III-6-2</i>	<i>Influence du rayon des sphères atomiques (RMT Muffin Tin Radii)</i>	<i>55</i>
<i>III-6-3</i>	<i>Densité d'états (DOS density of states)</i>	<i>57</i>
<i>III-7</i>	<i>Modèle quasi-Harmonique de Debye</i>	<i>58</i>
<i>III-8</i>	<i>Conclusion</i>	<i>60</i>

Bibliographie

Ce chapitre s'attachera à présenter les différentes théories et approximations utilisées pour nos calculs. Toutes ces méthodes de calcul sont maintenant bien connues et utilisées par la communauté scientifique. Ce chapitre permettra également d'expliquer en quoi elles semblent bien adéquates pour tenir compte de certaines particularités physiques.

III-1 Introduction

Dans un solide, l'association des particules élémentaires (ions et électrons), la répartition pour les atomes et les molécules, le milieu de déplacement et l'état physique de ces derniers joue un rôle essentiel pour investiguer sur les différentes propriétés physico-chimiques qui sont derrière une organisation intime des particules. A cet effet, il est nécessaire d'impliquer les méthodes de calcul comme un moyen d'accès supplémentaire à la compréhension des systèmes physiques.

En général, ces simulations sont basées sur des méthodes de calcul pouvant être divisés en trois grandes catégories :

- ✓ Les méthodes empiriques, utilisant des données expérimentales en vue de trouver les valeurs des différents paramètres caractérisant le matériau semi-conducteur.
- ✓ Les méthodes semi-empiriques, qui nécessitent les paramètres atomiques et les données expérimentales en vue de prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement.
- ✓ Les méthodes Ab-Initio (méthodes du premier principe) utilisant seulement les constantes atomiques comme données pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

En ce qui concerne les études structurales des atomes, des molécules et des agrégats, des progrès considérables ont été réalisés au cours de ces dernières années dans plusieurs directions. Le traitement des effets relativistes, l'utilisation du pseudo-potentiel pour les électrons du cœur ont permis d'étendre à l'ensemble du tableau périodique le domaine des études ab-initio, mais certains composés continuent à poser des problèmes complexes. Les métaux de transition, avec la couche *d* partiellement remplie et des contributions très importantes de la corrélation, suscitent encore beaucoup de questions.

Pour un système à *N* corps, la résolution de l'équation de Schrödinger a besoin de certaines approximations. Parmi eux les méthodes *ab-initio* dites "de premier principe" qui présentent le plus d'intérêt, et comprennent:

- 1) Les méthodes de Hartree-Fock (HF), souvent utilisée par les chimistes
- 2) Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT, ou Density Functionnal Theory), plus utilisées par les physiciens.

Ces méthodes ont pour objectif de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduire de paramètre ajusté à l'expérience, c'est-à-dire elles déterminent la fonction d'onde (Ψ) et l'énergie (E) d'un système quantique.

La résolution de l'équation de Schrödinger d'un système complexe, nécessite l'introduction de différentes approximations communes aux deux méthodes HF et DFT qui sont l'approximation adiabatique de (Born-Oppenheimer) et l'approximation «orbitale». L'approximation adiabatique permet de séparer le mouvement électronique du mouvement nucléaire alors que

l'approximation «orbitale», peut ramener un système dont les particules interagissent entre elles à un système où les particules sont indépendantes. De cette approximation découle la méthode de HF à travers laquelle résulte la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spin-orbitales monoélectroniques. Par contre dans la Fonctionnelle de densité, la densité électronique du système est exprimée comme une somme des densités associées à chaque particule [1].

III-2 Méthode du Premier principe (ab initio) :

Les méthodes *ab initio* [2-3] cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantiques, sans utiliser de variables ajustables. Parmi les méthodes *ab initio*, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. A l'origine, on parle de méthodes *ab initio* (*ab initio* : depuis le début) puisqu'elles sont basées simplement sur les équations de la mécanique quantique, et non sur des modèles empiriques et des constantes expérimentales. Elle consiste à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps [4].

Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques des structures électroniques du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. C'est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides [5].

III-3-1 Résolution de l'équation de Schrödinger

Théoriquement l'étude des propriétés électroniques des solides est basée sur la mécanique quantique par la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système de N électrons. L'opérateur hamiltonien qui représente les différentes contributions à l'énergie totale du système, est donné par l'équation suivante:

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

Où E est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction propre Ψ . Généralement, l'opérateur hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T}_e(r) + \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(r) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{Ne}(r, \mathbf{R}) \quad (\text{III.2})$$

Où \hat{T}_e et \hat{T}_N sont respectivement les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et des noyaux, \hat{V}_{ee} et \hat{V}_{NN} sont les opérateurs respectifs de l'énergie de répulsion entre électrons et entre noyaux, \hat{V}_{Ne} est l'opérateur d'énergie d'attraction entre noyaux et électrons.

En utilisant les unités électrostatiques, le terme $4\pi\epsilon_0$ vaut 1. Les opérateurs qui forment l'hamiltonien peuvent s'écrire:

$$\begin{aligned}\hat{T}_e(r) &= -\frac{\hbar}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 \\ \hat{T}_N(R) &= -\frac{\hbar}{2M} \sum_I^N \nabla_I^2 \\ \hat{V}_{ee}(r) &= \sum_i^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \\ \hat{V}_{NN}(R) &= \sum_i^N \frac{Z_i Z_j e^2}{|R_I - R_J|} \\ \hat{V}_{Ne}(r, R) &= -\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|}\end{aligned}$$

Où $\hbar = h/2\pi$ et h la constante de Planck, m la masse d'un électron, M la masse du noyau et Z sa charge.

L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions, l'une cinétique et l'autre potentielle. La partie cinétique est composée de termes \hat{T}_e pour les électrons et \hat{T}_N pour les noyaux. La contribution à l'énergie potentielle est attractive entre électrons et noyaux (\hat{V}_{Ne}), et répulsive entre électrons-électrons (\hat{V}_{ee}) et noyaux-noyaux (\hat{V}_{NN}).

III-3-2 Approximation de Born-Oppenheimer 1927

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé une approximation pour le calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide. Elle a permis de négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons, et ne tiennent compte que de celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires[6]. On néglige ainsi l'énergie cinétique \hat{T}_N des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux qui devient une constante choisie comme nouvelle origine des énergies. L'hamiltonien (III.2) devient alors:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (\text{III.3})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer qualifiée d'adiabatique consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement \hat{T}_N et \hat{V}_{NN} pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

III-4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Après le l'approche de base proposée par Thomas et Fermi dans les années 1920 [7-8]. Hohenberg et Kohn et Sham [9-10], ont franchi les pas par la proposition de deux théorèmes dont la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functional Theory) se découlait. Ces théorèmes stipulent qu'il est possible de décrire l'état fondamental d'un solide à partir de sa densité électronique. Les cristaux peuvent être considérés, d'après l'approximation de Born-Oppenheimer, comme constitués d'électrons se déplaçant dans un potentiel périodique dû aux noyaux atomique. L'énergie totale du système est une fonctionnelle de la densité électronique $\rho_0(\mathbf{r})$ pour laquelle il est possible d'utiliser le principe variationnel : l'unique densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité d'état fondamental.

III-4-1 Théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn suivants[9]:

Premier théorème: Pour tout système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

Second théorème : L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique, $E=E[\rho]$, et le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r})=\rho_0(\mathbf{r})$ (principe variationnel). Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonction de cette densité électronique de l'état fondamental».

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad (\text{III.4})$$

Pour un système polarisé, on peut écrire:

$$E[\rho] = E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \quad (\text{III.5})$$

Les deux théorèmes ne donnent aucune indication concernant la forme de $E[\rho]$ dont dépend la DFT. De ce fait, il est nécessaire d'introduire des approximations fiables permettant de traiter $E[\rho]$.

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

$$\begin{aligned}
 E[\rho] &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | (\hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{\text{ext}}) | \Psi \rangle \\
 &= \langle \Psi | (\hat{T} + \hat{V}) | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{\text{ext}} | \Psi \rangle \\
 &= F_{\text{HK}}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r}
 \end{aligned} \tag{III.6}$$

$F_{\text{HK}}[\rho]$ est la fonctionnelle de *Hohenberg et Kohn*, elle est valable pour n'importe quel système à plusieurs électrons. De même, les deux théorèmes ne donnent aucune indication sur la forme de $F_{\text{HK}}[\rho(r)]$.

III-4-2 Approche de Kohn-Sham (1965) :

L'approche proposée par Kohn et Sham[10] en 1965 suite aux travaux de Hohenberg et Kohn, est basée sur l'idée suivante:

Le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentées par des fonctions d'ondes mono particules $\phi_i(r)$, où le gaz de particules fictives présente à l'état fondamental la même densité électronique, donc la même énergie $E[\rho]$ que le gaz électronique réel. Cette idée constitue la base de calculs ab-initio par la théorie de la fonctionnelle de la densité pour le système interactif qui peut être exprimée par:

$$F[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + V_{\text{ext}}[\rho(r)] \tag{III.7}$$

Avec:

$T_0[\rho(r)] \rightarrow$ l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant.

$E_H[\rho(r)] \rightarrow$ le terme de Hartree (interaction coulombienne entre les électrons).

$E_{xc}[\rho(r)] \rightarrow$ une fonctionnelle dite "*énergie d'échange et de corrélation*" décrivant l'interaction inter-électronique.

$V_{\text{ext}}[\rho(r)] \rightarrow$ terme qui décrit l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme:

$$\hat{H}_{\text{KS}}\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}) \tag{III.8}$$

avec $\phi_i(\vec{r})$ est la fonction d'onde à une particule et ε_i est l'énergie d'une particule.

Les particules fictives subissent un potentiel effectif $\hat{V}_{\text{eff}}(\vec{r})$ somme de trois potentiels:

$$\hat{V}_{\text{eff}}(\vec{r}) = \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{xc}(\vec{r}) \tag{III.9}$$

Les deux termes \hat{V}_H et \hat{V}_{xc} s'expriment en fonction de la densité électronique [11-12]:

$$\hat{V}_H = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3 r' \quad (III.10)$$

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)}$$

Avec $i \neq j$, La densité d'électrons est donnée par la somme de tous les états occupés [13]:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{occ} \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \quad (III.11)$$

La résolution des équations de Kohn et Sham reste impossible tant que le potentiel V_{xc} ne présente pas de forme explicite.

III-4-3 Le potentiel d'échange et corrélation $V_{xc}(r)$

Le potentiel $V_{xc}(r)$ jouant le rôle clef pour la DFT, et qui permet de compenser la perte d'information sur les propriétés d'échange et de corrélation du gaz électronique due au passage d'une fonction d'onde réelle multi particules vers des fonctions d'onde fictives mono particules sans interactions par la méthode de Kohn et Sham.

Les électrons dans un gaz électronique réel ont des fonctions d'ondes antisymétriques. De ce fait, elles engendrent une séparation spatiale des électrons de même spins. C'est-à-dire que deux électrons ne peuvent subsister dans le même état quantique, sauf le cas asymétrique (l'un parallèle et l'autre antiparallèle) leur énergie coulombienne est aussi réduite. Il est nécessaire de mentionner la contribution de la différence d'énergie dite *énergie d'échange* dans le calcul de l'énergie totale. Sa détermination est souvent référée à l'approximation de Hartree-Fock [14], qui suppose que l'électron subit un champ effectif self-consistant dû aux autres électrons. Mais dans cette approximation, l'énergie de coulomb associée à tous les électrons ainsi que celle des électrons de spins opposés, est réduite. Ainsi, il faut exclure l'énergie calculée par l'approximation de Hartree-Fock de l'énergie du système (à plusieurs corps). Cette différence d'énergie est appelée *l'énergie de corrélation*.

III-4-3-a Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) consiste à supposer que le potentiel d'échange et de corrélation est une fonctionnelle de la densité électronique locale.

On considère que le système que l'on étudie se comporte localement comme un gaz homogène, l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans le gaz réel en tous point r de l'espace $\epsilon_{xc}([\rho], r)$ soit égale à l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans le gaz

homogène de même densité $\rho(r)$, $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}([\rho], r)$, alors l'énergie totale d'échange et de corrélation du gaz réel vaut donc [11-12]:

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{III.12})$$

$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité constante égale à sa valeur en \vec{r} . Ainsi, pour un élément de volume $d^3\vec{r}$ centré au point A de position r , l'énergie d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité électronique au point A.

$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est la somme des deux compositions, échange $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$ et corrélation $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$:

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III.13})$$

dont la partie échange est calculée à travers la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac:

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (\text{III.14})$$

La partie corrélation est complexe, et plusieurs formes sont proposées dans la littérature [15-18]. Une telle approximation donne de meilleurs résultats dans le cas de systèmes pour lesquels la densité électronique varie lentement, les calculs ont cependant montré qu'elle donnait des résultats relativement corrects pour de matériaux avec des liaisons covalentes. En revanche, l'inconvénient majeur est qu'elle surestime les énergies de liaisons, et sous-estime les longueurs de liaisons.

III.4-3-b L'approximation de la densité de spin locale (LSDA)

Pour l'étude des matériaux magnétiques, l'énergie d'échange et de corrélation semble incomplète, au moment où le spin de l'électron joue un rôle crucial dans ces systèmes. L'intervention des deux densités, $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$ pour les électrons majoritaires (spin-up) et $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$ pour les électrons minoritaires (spin-down) dans la matrice de densité, dans un potentiel $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ dépend explicitement des orientations de spin (up et down). Le terme d'échange et de corrélation est décrit par la formule [19]:

$$E_{xc}^{\text{LSDA}}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{III.15})$$

Où $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. L'approximation LSDA a une tendance à sous-estimer les valeurs de gap dans le cas des matériaux fortement corrélés.

III-4-3-c Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Dans l'approximation LDA, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité locale et non des variations locales de cette densité, on peut dire qu'elle bien adaptée seulement aux systèmes homogènes. L'approximation LSDA permet une description correcte des comportements physiques seulement pour des calculs ne demandant pas de grandes précisions, or elle donne une énergie d'échange et de corrélation qui est généralement sous-évaluée d'environ 10% pour tous les atomes, molécules et solides. Il paraît naturel qu'une approximation ait vu le jour pour tenter de prendre en compte ces déviations dans la fonctionnelle d'échange et de corrélations. Cette approximation est connue sous le nom GGA (Generalized Gradient Approximation) et définit une fonctionnelle d'échange et de corrélation qui dépend non seulement de la densité électronique locale mais aussi du gradient local de cette densité[20] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{III.16})$$

Où $f_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité. De même, il existe plusieurs paramétrisations de la fonction f_{xc} en GGA [21,23], qui dépendent du choix de l'étude (propriétés structurales et électroniques, structure de bande, ...). L'avantage de la GGA est qu'elle peut améliorer la précision sur la valeur de l'énergie totale, les énergies d'atomisation, les énergies de barrière ou les écarts d'énergie entre différentes structures, elle apporte également une correction sur les liaisons chimiques qu'elle a tendance à rendre plus faibles et dont elle augmente la longueur. L'avantage de la GGA est qu'elle donne des résultats relativement meilleurs pour des matériaux présentant des variations spatiales de la densité électronique ; c'est notamment le cas de oxydes de métaux de transition qui possèdent des électrons très localisés. La version GGA utilisée par la suite est la version PBE (Pedrew-Burke-Ernzerhof)[22].

III.4-3-d L'approximation Engel-Vosko (EV-GGA) :

Bien que les deux approximations (GGA et LDA) aient montré leur efficacité, elles ne donnent pas toujours des résultats satisfaisants. Par exemple le cas d'un isolant ou elles échouent à déterminer et reproduire l'état fondamental de certains métaux (les largeurs de bandes interdites, composés à base de terres rares,...). Afin de corriger cette lacune, Engel et Vosko ont montré [28], que la GGA ne s'améliore pas sur l'expansion du second ordre du gradient généralisé à cause de l'annulation des erreurs locales, d'où la correction apportée au terme de corrélation, par le mixage du second ordre du gradient généralisé avec le terme exacte de corrélation de Hartree-Fockest nécessaire. Une nouvelle approximation dite "approximation Engel-Vosko

(EVGGA)"s'avère plus efficace pour le calcul du gap, mais son point faible est l'estimation de l'énergie fondamentale en fonction des paramètres structuraux.

III.4-3- Potentiel de Becke Johnson modifié (mBJ) :

Suite au constat de tous les problèmes rencontrés dans les approximations apportant différentes corrections afin de se rapprocher à la valeur exacte du gap énergétique. Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [25], a été récemment publiée par Tran et Blaha [26]. Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code Wien2k [27]. Tran et Blaha ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c.-à-d. le potentiel effectif optimisé. Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donnée, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de la grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides et la méthode GW. [28].

Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha a rapporté pour les solides un gap entre 1.1 eV et 1.3 eV et pour ceux qui possèdent un gap plus large une valeur qui varie entre 1.4 et 1.7., et pour plus de détail sur les formules en vous recommande [29].

III.4-4 Résolution des équations de Kohn et Sham :

La résolution des équations de Kohn et Sham n'est pas possible analytiquement, il est nécessaire d'utiliser une méthode itérative [21,22]. D'après le théorème de *Hohenberget Kohn*, l'énergie est variationnelle, et la vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie. La densité de charge est obtenue à l'aide de l'équation (III.11) [30], et celle de la $(i+1)^{ième}$ itération à la forme suivante :

$$\rho_{\text{entrée}}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{\text{entrée}}^i + \alpha\rho_{\text{sortie}}^i \quad (\text{III.17})$$

où α est un paramètre de mixage.

Dans le cas où α est suffisamment petit les itérations convergent. Cependant, le rayon de convergence devient rapidement petit quand la dimension de la cellule unité augmente, particulièrement pour les systèmes métalliques. Différentes techniques de calcul ont été élaborées dont la méthode de *Broyden* [31] illustrée dans le schéma de la figure III-1. Cette méthode ou technique commence par une superposition des densités atomiques afin construire la densité cristalline initiale $\rho^{\text{entrée}}(\mathbf{r})$, qui est utilisée par la suite pour le calcul du potentiel $V(\mathbf{r})$ utilisé dans la résolution des équations de *Kohn et Sham* pour une seule particule et la

détermination de l'énergie de Fermi. À la fin, une nouvelle densité de sortie doit être créée et testée suivant des critères de convergence. Si cette densité obéit à ces conditions, le calcul s'arrête, sinon les densités de sortie et d'entrée sont mixées suivant l'équation (III-17) et le processus se répète jusqu'à la convergence.

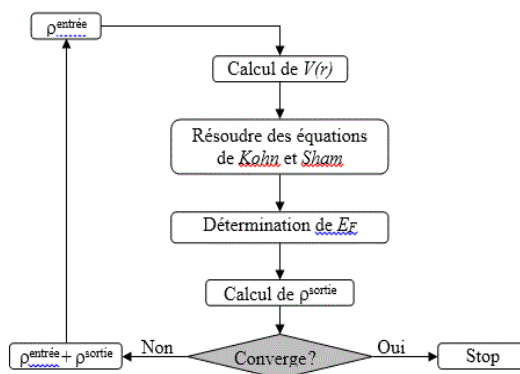


Figure III.1: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.

III-5 Méthode des ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW)

III-5-1 Méthodes des ondes planes Augmentées (APW) (Slater 1964)

L'origine de la méthode des ondes planes augmentées (Augmented Plane Wave APW) proposé par Slater en 1964 revient de l'idée de base, est qu'à proximité du noyau, l'électron se comporte plus ou moins comme s'il était dans un atome isolé, en revanche les électrons les plus loin du noyau sont libres et peuvent être assez bien décrits par de sondes planes. La solution est une onde plane pour un potentiel constant, et une fonction radiale pour un potentiel sphérique. Une approximation dotée *Muffin tin* (nid d'abeille) est introduite pour décrire le potentiel cristallin. La méthode APW consiste, comme il est montré (figure III.2) à séparer l'espace en deux régions.

La première région décrit les sphères centrées sur les sites atomiques dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées, tandis que la deuxième région décrit la région interstitielle restante avec l'expansion de base d'ondes planes. Ces deux régions (sphériques et interstitielles) sont définies par les fonctions d'ondes ϕ_I et ϕ_S :

$$\left. \begin{aligned} \phi_S &= \sum_{lm} A_{lm} U_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(r), & r < R_\alpha; \\ \phi_I &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r}, & r > R_\alpha; \end{aligned} \right\} \quad (\text{III.18})$$

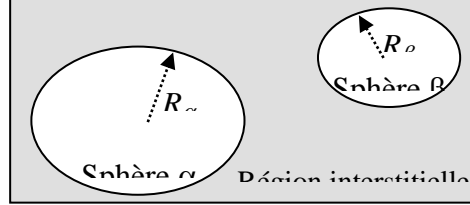


Figure III-2:Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β , respectivement.

Où Ω est le volume de la cellule, C_G et A_{lm} sont des coefficients d'expansion, r est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère, \vec{k} est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ), G vecteur de l'espace réciproque, et U_l est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger avec l'énergie E_l :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r U_l(r) = 0 \quad (\text{III.19})$$

Avec $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel.

Cette équation définit la fonction radiale orthogonale pour n'importe quel état propre du même Hamiltonien qui disparaît à la frontière des sphères [32]. Le chevauchement de ces dernières est construit à partir de :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 U_2}{dr^2} \quad (\text{III.20})$$

avec U_1 et U_2 solutions radiales aux différentes énergies E_1 et E_2 respectivement.

Slater introduit une modification à ce choix particulier présentant les ondes planes comme solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Cette approximation du potentiel, appelée l'approximation *muffin-tin* (MT) est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau [33].

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi^i}{\sqrt{\Omega} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K+G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{III.21})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés coefficients variationnels de la méthode *APW*. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (*APWs*).

III-5-2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (*LAPW*)

Anderson avait proposé en 1975 une méthode qui représentait l'extension de la méthode *APW* nommée "méthode linéaire des ondes planes augmentées" (*LAPW*) [34]. Dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continués par adaptation à la fonction radiale et sa dérivée, avec la fixation du paramètre E_l . Ce choix résous les problèmes rencontrés dans la méthode *APW*[35]. Soit le problème qui consistait à ce quelles $U_l^\alpha(r', E)$ doivent être construits à l'énergie propre $E = \varepsilon_k^n$ de l'état propre recherché.

Il serait utile de récupérer U_l^α parmi les quantités connues. C'est exactement ce que la méthode d'onde plane linéarisée augmentée permet de faire. En effet, si U_l^α est déterminé pour une certaine énergie E_i alors on peut faire un développement de Taylor [34] :

$$U_l(\varepsilon_k^n, r) = U_l(E_i, r) + (\varepsilon_k^n - E_i)\dot{U}_l(E_i, r) + O[(\varepsilon_k^n - E_i)^2] \quad (\text{III.22})$$

et par la suite substituer les deux premiers termes du développement dans la *APW* pour l'énergie E_0 fixe, ce qui donne la définition de *LAPW*. Mais il reste à déterminer la différence d'énergie $(\varepsilon_k^n - E_i)$ et le coefficient B_{lm} introduits :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}U_l(E_i, r) + B_{lm}\dot{U}_l(E_i, r)]Y_{lm} \text{ pour } r \in S \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} \text{ pour } r \in I \end{cases} \quad (\text{III.23})$$

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés de telle sorte à satisfaire les conditions de continuité entre les zones (S) et (I). La définition finale de *LAPW* est la suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)]Y_{lm} \text{ pour } r \in S \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} \text{ pour } r \in I \end{cases} \quad (\text{III.24})$$

Si le paramètre E_l est égal à la valeur ε_k^n on revient de nouveau à la méthode des ondes planes augmentées (*APW*). La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées $A_{lm}U_l(r)$ et $B_{lm}\dot{U}_l(r)$ aux états du cœur est satisfaite uniquement si ces derniers ont le même paramètre

d'énergie, donc la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (*LAPW*) est très liée au choix de E_i . Ainsi, la synthèse des fonctions de base *LAPW* consiste à :

1. La détermination des fonctions radiales et leurs dérivées,
2. La détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont les conditions aux limites.

Cette dernière permet la détermination des moments angulaires de coupure (*cutoff*) l_{max} , et le (*cutoff*) des ondes planes utilisées G_{max} . La méthode *LAPW* donne une base suffisamment flexible pour décrire correctement les fonctions propres avec des énergies propres près de l'énergie de linéarisation[35].

III-5-3 Méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves; FP-LAPW*), les fonctions de base dans les sphères *MT* sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode *APW* (II.19) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{III.25})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère *MT*, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur.

Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (*LAPWs*) de la méthode *FP-LAPW* :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)]Y_{lm} & \text{pour } r \in S \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & \text{pour } r \in I \end{cases} \quad (\text{III.26})$$

où les coefficients B_{lm} correspondants à la fonction \dot{U}_l sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions *LAPWs* sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode *APW*. À l'intérieur des sphères, les fonctions *LAPWs* sont mieux adaptées que les fonctions *APWs*. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que. Les fonctions *APWs*. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O[(E - E_l)^2] \quad (\text{III.27})$$

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

La méthode *FP-LAPW* assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère *MT*. Cependant, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode *APW* qui reproduit, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode *FP-LAPW* entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E-E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E-E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions *LAPWs* forment une bonne base qui permet, avec un seul E_b , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode *APW*.

En général, si U_l est nulle à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère *MT* ne se posera pas dans la méthode *FL-LAPW*.

Takeda et Kübler [35] ont proposé une généralisation de la méthode *LAPW* dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode *FP-LAPW* standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être minimisées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode *FP-LAPW* standard. Singh [36] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

III-6 WIEN2K

III-6.1 Wien2k :

La méthode *FP-LAPW* a été implémentée dans le code *wien2k*, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [26]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures[38], les minéraux[39], les surfaces des métaux de transition [40], les oxydes non ferromagnétiques, les molécules ainsi que le gradient du champ électrique[41,42].

Dans le code *wien2k* le paramètre le plus important est le paramètre de coupure qui détermine le nombre des fonctions de base (la taille des matrices). La convergence des calculs est bien contrôlée par ce paramètre qui représente le produit entre le plus petit rayon des sphères atomiques R_{mt} dans la maille unitaire et la grandeur du plus grand vecteur d'indice K noté K_{max} .

En partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densités atomiques, *wien2k* va donc exécuter une série de programmes pour converger de façon auto-cohérente. Tout d'abord

les différents potentiels vont être générés à partir de la densité électronique (programmes lapw0), les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'ondes planes augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation (lapw1). Enfin, le code détermine la densité de charge des électrons de valence et l'énergie du niveau de fermi (lapw2), ainsi que la densité de charge des états de cœur (lcore). La succession de ces programmes constitue une itération. Chaque itération se termine par le programme mixer qui va réunir les densités de charge pour les électrons de cœur, de semi-cœur et de valence pour chaque type de spin (dans le cas d'un calcul polarisé en spin, lapw1, lapw2 et lcore sont exécutés indépendamment pour chaque type de spin).

Plusieurs paramètres vont donc être déterminants pour la précision du calcul. Tout d'abord il convient de déterminer une énergie ΔE pour délimiter les états électroniques qui vont être traités comme états de cœur ou comme états de valence (typiquement, un intervalle de 6 à 8 Ry séparent ces deux types d'états). Un paramètre essentiel est $R_{\min}^a \vec{K}_{\max}$ qui correspond qui produit entre le plus petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande valeur de \vec{K} . Les vecteurs \vec{K} qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (I) sont choisis dans une sphère de rayon \vec{K}_{\max} . Le paramètre $R_{\min}^a \vec{K}_{\max}$ permet donc de définir la taille de la base. Enfin, il est nécessaire d'échantillonner la première zone de Brillouin avec un nombre de vecteurs de Bloch assez important.

III.6.2 Influence du rayon des sphères atomiques :

Les rayons des sphères atomiques (RMT- Muffin Tin) représentent des paramètres qui doivent être choisis soigneusement où le choix du hasard peut influencer à la fois sur la précision du calcul, mais aussi sur la taille de la base à utiliser (si on ne modifie pas le paramètre $R_{\min} K_{\max}$) et donc sur la durée de ce calcul. Comme nous le montrerons par la suite, certaines approximations et certains matériaux donnent des résultats moins sensibles que d'autres au choix des RMT.

Ainsi, pour l'étude des matériaux comportant des électrons assez fortement localisés, les DOS partielles ne présentent pas de grandes différences comme le montre à titre d'exemple la figure III.3 ou la DOS partielle des FeB (les principaux pics correspondent aux électrons d) varie peu pour des RMT compris entre 1.65 u.a. et 2.1 u.a., (1 ua = 0.529 Å). Dans le cas du MgO (figure III.4), dont la structure électronique sera également calculée pour l'étude des interfaces Fe₃O₄/MgO, cette variation est plus flagrante. Elle semble cependant varier proportionnellement au rayon des sphères dans une gamme de RMT raisonnable. Ainsi, en appliquant une simple relation de proportionnalité, il semble possible de pouvoir comparer des DOS partielles obtenues avec des RMT différents.

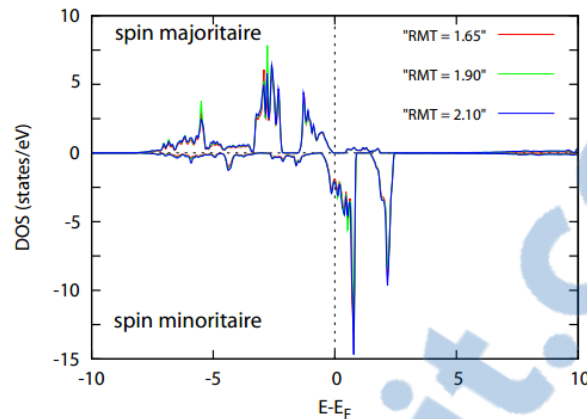


Figure III.3 : DOS des Fe_B dans Fe_3O_4 calculée pour différents RMT. Les valeurs des RMT sont données en unités atomiques (u.a).

Dans l'exemple proposé dans la figure III.4, les deux DOS du bas correspondent à la contribution à la DOS totale d'oxygène. La figure de gauche montre cette même DOS pour deux RMT différents (1,4 et 1,7 u.a.). Sur cette figure, il est possible de constater que les deux calculs donnent des courbes de formes similaires ; seule l'intensité paraît différente. Dans la figure de droite, l'intensité de la courbe bleue (correspondant au RMT le plus petit) a été multipliée par le coefficient $\frac{1.7}{1.4}$: la courbe bleue se superpose alors au rouge. Il est cependant important de noter que, même sans cette mise à l'échelle, les DOS totales calculées (figure du haut) sont quasiment identiques car elles intègrent à la fois la contribution des atomes de magnésium et d'oxygène, mais également la contribution de la zone interstitielle.

Des RMT dépendent également d'autres valeurs calculées comme le nombre d'électrons présents à l'intérieur des sphères atomiques, et de ce fait la valeur des moments magnétiques (qui sont proportionnels à la différence entre le nombre d'électrons de spin majoritaire et minoritaire contenus dans la sphère atomique). Dans tous les cas, si le moment magnétique d'un atome dépend du RMT, le moment magnétique total de toute la cellule (somme des moments de chaque sphère atomique et du moment magnétique de la zone interstitielle) ne doit pas être affecté par le choix des rayons des sphères atomiques. Les différentes valeurs de moments magnétiques de spin pour les atomes de fer en sites A et B sont donnés dans la figure 2.5 pour l'approximation LSDA et la méthode LSDA+ U.

Nous avons fait comme choix de minimiser au maximum le volume de la zone interstitielle. Pour l'étude des ferrites de structure spinelle, le même choix de RMT a été fait pour la majorité des calculs : 1,9 u.a pour les atomes en site A, 2, 3 u.a. pour ceux en site B et 1,4 u.a. pour les atomes d'oxygène.

L'introduction de certains défauts visant notamment à remplir des sites interstitiels normalement vides, ou la présence d'interfaces, a pour conséquence de contraindre parfois à l'utilisation de valeurs des RMT différentes. L'utilisation de plusieurs valeurs de RMT ne pose pas de

problème dans la mesure ou toutes comparaisons entre matériaux massifs et défauts, se font pour des atomes ayant un RMT identique ou en appliquant des renormalisations (comme celle mentionnée précédemment).

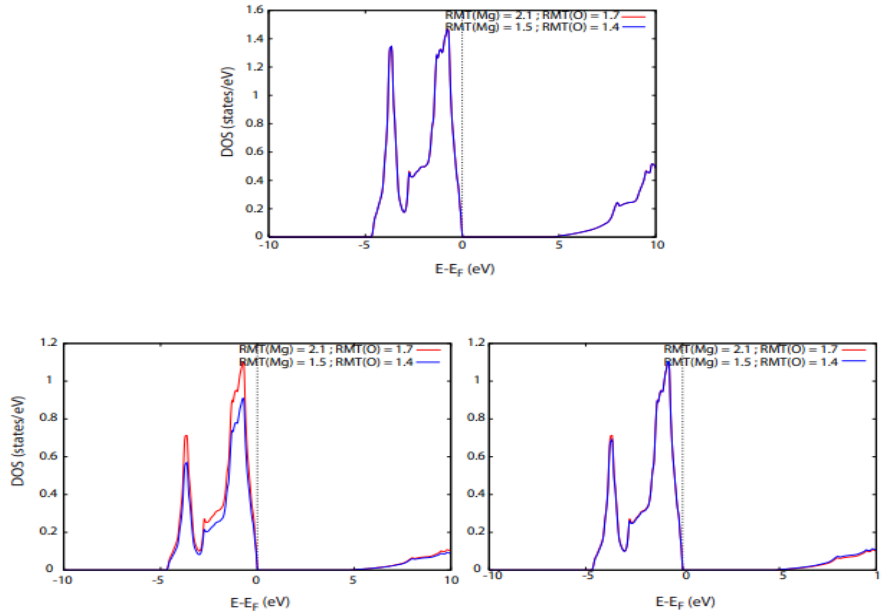


Figure III.4 : DOS de MgO calculée avec des valeurs différentes de RMT. La figure du haut correspond à la DOS totale, alors que celles du bas correspondent à la DOS partielle pour l’atome d’oxygène (à gauche, les courbes non modifiées, à droite la courbe bleue a été multipliée par $\frac{1.7}{1.4}$)

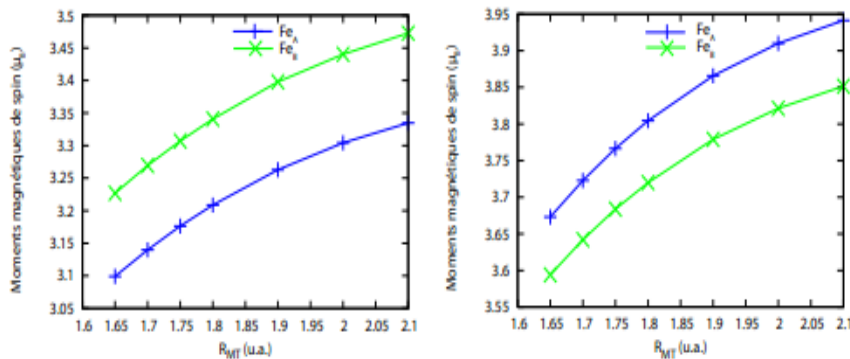


Figure III.5 : moments magnétiques de spin en fonction des RMT. La figure de gauche correspond à l’approximation LSDA et celle de droite à la LSDA+U.

Dans ce second cas, les résultats devront être considérés avec précaution.

III.6.3 Densité d’états :

A partir du calcul auto-cohérent, il est possible d’avoir accès à diverses propriétés physiques (moment magnétiques, énergie totale...) ainsi que de tracer différents spectres, les densités d’états (Density of States, DOS), la structure de bandes (Band Structure,...).

Les DOS sont des courbes présentant le nombre d’états électroniques en fonction de l’énergie, pour la représentation des DOS, l’origine des énergies sera en général fixée au niveau de Fermi.

Ces courbes sont très riches en informations et permettent de visualiser facilement les bandes interdites et les contributions de chaque atome à la DOS totale. Elles permettent ainsi d'effectuer des comparaisons entre les matériaux massifs et les matériaux présentant des défauts.

Les DOS sont calculés à partir des valeurs propres s'obtiennent après intégration sur tous les vecteurs \vec{k} de la première zone de Brillouin.

$$n^\sigma(\vec{r}, E) = \sum_{\vec{k} \in 1^{\text{re}} \text{Z.B.}}^n |\Psi_{\vec{K}}^\sigma(\vec{r})|^2 \delta(E - E_{\vec{k}, \sigma}(\vec{r})) \quad (\text{III.28})$$

Les valeurs et vecteurs propres n'étant calculés que pour un nombre fini de vecteur \vec{k} , l'obtention des DOS nécessite l'utilisation d'une méthode d'interpolation (méthode de tétraèdre). La densité d'états est définie par une somme de fonctions δ de Dirac. Les courbes seront obtenues après convolution de ces pics de Dirac par une gaussienne.

L'allure de la courbe de DOS ne dépend donc pas seulement du calcul auto-cohérent. Le nombre de pics de DOS, leur hauteur et leur largeur apparente dépendent également de ces paramètres[43].

III-7 Modèle quasi-harmonique de Debye :

Le modèle de Debye considère le solide comme un milieu continu élastique isotrope. Dans cette représentation la région des faibles vecteurs d'onde q pour les phonons acoustiques est décrite la dispersion qui est en première approximation linéaire en q . Dans ce modèle, Θ_D est constante, et doit être obtenue à partir des constantes ou coefficients élastiques de cette même géométrie. Mais, ce modèle qui est purement harmonique, manque de l'un des plus importants caractères expérimentaux des cristaux, la dilatation thermique. En effet, étant donné que la température influe uniquement sur la fonction de Helmholtz par le terme vibrationnel, qui dépend à son tour des constantes élastiques, qui sont considérés comme constantes, il n'existe aucune influence entre la température et la géométrie du système.

Pour pallier à ce problème, il est nécessaire d'introduire un lien entre T et V dans ce modèle où on calcule le module d'incompressibilité (bulk) B pour un volume donné par $B = \frac{dE}{dV}$; ce qui

donne une parabole symétrique (régime harmonique). Dans le cas quasi-harmonique, on obtient plusieurs points constituant la courbe donnant l'optimisation du volume pour calculer B et donc par la dérivée de tous ces points, il en résulte plusieurs paraboles. Enfin le résultat donne une température de Debye qui dépend du volume $\Theta_D(V)$. L'accumulation de toutes ces dérivées (figure II.3) donne le régime anharmonique et la valeur moyenne de ces températures est la valeur moyenne Θ_D calculée [44].

Si on veut calculer la température de Debye pour tous les volumes, on sera amené à calculer les constantes élastiques de tous les volumes V_i , ou $C_{ij}(V)$.

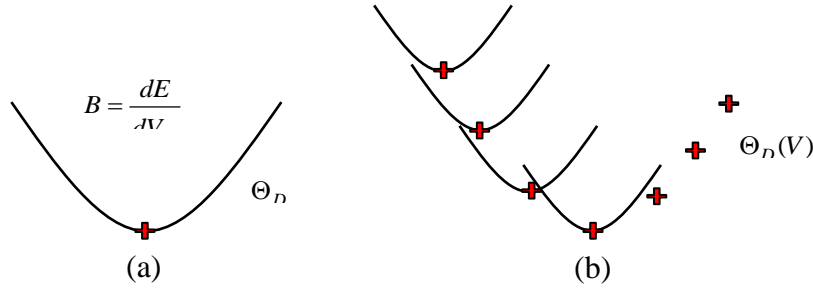


Figure III.6: Représentation graphique du modèle utilisé pour calculer Θ_D dans (a) cas harmonique, (b) cas quasi harmonique.

Le modèle *quasi-harmonique de Debye* est le modèle le plus efficace et souvent utilisé parmi les modèles proposés car il garde la simplicité du comportement harmonique, tout en introduisant des effets anharmoniques à travers des effets externes, telle que la pression, qui peut agir comme une force généralisée sur le cristal, déplaçant ainsi la géométrie de l'équilibre.

Pour étudier les propriétés thermodynamiques d'un matériau, on applique alors le modèle *quasi-harmonique de Debye*, où la fonction de Gibbs hors d'équilibre $G^*(V, P, T)$ peut être écrite sous la forme :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta(V), T] \quad (\text{III.29})$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale par maille, P et V correspondent à la pression et au volume respectivement.

$\theta(V)$ est la température de Debye, et A_{vib} est le terme de vibration, qui peut être donné selon le modèle de Debye [44-45] par:

$$A_{vib}(\theta, T) = nkT \left[\frac{9\theta}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D\left(\frac{\theta}{T}\right) \right] \quad (\text{III.30})$$

Où n est le nombre d'atomes par maille.

$D(\theta/T)$ représente l'intégrale de Debye et pour un solide isotrope.

θ est exprimé par [48]:

$$\theta = \frac{\hbar}{k} \left[6\pi^2 V^{1/2} n \right]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (\text{III.31})$$

Où M est la masse moléculaire par maille; B_s est le module d'incompressibilité adiabatique, qui est une grandeur approchée et donnée à l'état statique par [46]:

$$B_s \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{III.32})$$

$f(\sigma)$ est donnée par la Référence [47].

Le coefficient de Poisson σ est pris égal à 0.25 [48].

La fonction hors équilibre de Gibbs $G^*(V,P,T)$ peut être minimisée par rapport au volume V .

$$\left[\frac{\partial G^*(V,P,T)}{\partial V} \right]_{P,T} = 0 \quad (\text{III.33})$$

En résolvant cette dernière équation, nous pouvons obtenir l'équation thermique $V(P, T)$ à partir de l'équation d'états (*EOS*).

La capacité calorifique C_V et le coefficient de dilatation thermique α sont donnés par l'expression ci-dessous :

$$\begin{aligned} C_V &= 3nk \left[4D\left(\frac{\theta}{T}\right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \\ S &= nk \left[4D\left(\frac{\theta}{T}\right) - 3\ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \\ \alpha &= \frac{\gamma C_V}{B_T V} \end{aligned} \quad (\text{III.34})$$

Où γ représente le facteur de Grüneisen, défini comme:

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (\text{III.35})$$

À travers le modèle *quasi-harmonique de Debye*, il est possible de traiter les vibrations du réseau sans avoir recours à des calculs de dynamique du réseau, qui sont compliqués et coûteux en temps de machine [48].

III-8 Conclusion :

Nous avons présenté dans ce chapitre les méthodes *ab-initio* qui sont considérées comme les méthodes les plus précises bien qu'elles soient coûteuses en matière de temps qui trouvent d'ailleurs un domaine d'application grandissant en sciences des matériaux. Et ceci, grâce à l'amélioration constante des puissances de calcul et des développements théoriques des approximations. Cependant, la théorie de la fonctionnelle de la densité qui est une théorie puissante pour l'étude des nouveaux matériaux ainsi que pour la prédiction de nouvelles structures. Potentiellement, la méthode FP-LAPW se comporte comme outil de prédiction des propriétés électroniques, optiques et magnétiques et comme référence pour de nombreuses méthodes approximatives. Après avoir exposé les approximations et leurs insuffisances, durant nos calculs nous utiliserons la GGA pour les solides denses et la mBJ exceptionnellement pour une série de matériaux afin de corriger les énergies de gap.

Bibliographie

- [1] T. Belaroussi, Étude des propriétés optoélectroniques et thermiques des anti-pérovskites MnLg_3 , Université de USTO-MB, Thèse (2011).
- [2] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, Hartree-Fock, (Springer Verlag, 1986).
- [3] W. H. Butler, X.-G. Zhang, T. C. Schulthess, and J. M. MacLaren, Phys. Rev. B 63, 054416 – Published 8 January 2001.
- [4] G. A. Wijs and R. A. de Groot, Phys. Rev. B 64, R020402 (2001).
- [5] D. Orgassa, H. Fujiwara, T. C. Schulthess, and W. H. Butler, Phys. Rev. B 60, 13 237 (1999).
- [6] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, (1927) 457.
- [7] L. H. Thomas, The calculations of atomic field, Proc. Camb. Phil. Soc. 3 (1927) 542.
- [8] E. Fermi, Z. Physik 48 (1928) 73.
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B (1964) 864.
- [10] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A (1965) 1133.
- [11] M. C. Payne, M. P. Teter and D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos 'Iterative minimisation techniques for iterative ab-initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients' Rev. Mod. Phys. 64, (1992) 1045.
- [12] R. M. Martin, 'Electronic structure - Basic Theory and Practical Methods' Cambridge University Press (2004) 624.
- [13] D. Singh, Planewaves, Pseudopotentials, and LAPW Method, Kluwer Academic (1994).
- [14] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, Hartree-Fockab-initio treatment of crystalline systems, 29 (1986) 1755-1774.
- [15] P. H. T. Philipsen, E.J. Baerends, Cohesive energy of 3d transition metals: Density functional theory atomic and bulk calculations, Phys. Rev. B, 54 (1996) 5326.
- [16] D. M. Ceperley, B.J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, Phys. Rev. Lett.45 (1980) 566-569.
- [17] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200.
- [18] J. P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [19] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a crystal analysis. Can. J. Phys., 58(8) (1980) 1200-1211.
- [20] J. A. White and D. M. Bird. Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in Car-Parrinello total energy calculations. Phys. Rev, B50(7) (1994) 4954-4957.

- [21] J. P. Pedrew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Application of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, 46(11) (1992) 6671-6687.
- [22] J. P. Pedrew, K. Burke and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 77 (18), (1996) 3865-3868.
- [23] A. D. Becke, Density function exchange energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38(6), (1988) 3098-3100.
- [24] E. Engel, S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47, (1993) 13164.
- [25] Becke A D and Johnson E R, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 221101.
- [26] Blaha P, Schwarz K, Kvasnicka G D and Luitz J 2001 WIEN2k An Augmented Plane Wave+ Local Orbitals Program For Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitatwien, Austria) ISBN.
- [27] Tran F, and Blaha P, *Phys. Rev. Lett.* 102 226401 (2009).
- [28] Shishkin M, Marsman M and Kresse G, *Phys. Rev. Lett.* 99 246403 (2007).
- [29] SouheylaMamoun, Etude AB intio des propriétés électroniques t optiques du niobate de lithium (LiNbO3) stœchiométrique, Thèse doctorat, université de LORRAINE, Metz, France.
- [30] D. Single, H. Krakauer, and C. S. Wang. *Phys. B*34, (1986) 8391.
- [31] C. G. Broyden. *Math. Comp*, 19, (1965) 577.
- [32] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, (1975) 3060.
- [33] F. El Haj Hassan. Contribution à l'étude des propriétés optoélectroniques et structurales des composés à base de bore et de cuivre, Université de METZ, Thèse (2000).
- [34] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods : a step-by-step introduction, August 6, 2004, ISBN 90-807215-1-4
- [35] T. Ouahrani. Calcul des propriétés structurales, thermiques et optiques des composés chalcopyrites par la méthode FP-(L)APW, Université de Tlemcen, Thèse (2011).
- [36] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, (1979) 661.
- [37] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, (1991) 6388.
- [38] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 42, 2051(1990).
- [39] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *Am. Mineralogist* 81, 545 (1996).
- [40] B. kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 74,1387 (1995).
- [41] P. Blaha and K. Schwarz, *Hyperf. Interact.* 52, 153 (1989).
- [42] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* 75, 3545 (1995).
- [43] rras Rémi, Structure électronique au voisinage des défauts de la magnétite et des interfaces Fe3O4/MgO (001), Université de Toulouse, France.
- [44] M. A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J. M. Recio and R. Franco, *J. Molec. Struct. Theochem.* 368 (1996) 245.

- [45] M. Florez, J.M Recio . E. Francisco ,M.A. Blanco, A. Martín Pendás, Phys Rev B66 (2002) 44112.
- [46] M. A. Blanco, E. Francisco and V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 158 7(2004).
- [47] J. P. Poirier, Introduction to the Physics of the Earth's Interior, Oxford: Cambridge University Press, 39 (2000).
- [48] R. Hill. proc. Phys. Soc. lond.A.65 (1952) 49.

IV

PRÉSENTATION DES MATÉRIAUX

Sommaire

<i>IV-1</i>	<i>Introduction.....</i>	<i>65</i>
<i>IV-2</i>	<i>Nomenclature des composés de Heusler.....</i>	<i>66</i>
<i>IV-3</i>	<i>Structures cristallographiques des alliages de Heusler.....</i>	<i>67</i>
<i>IV-4</i>	<i>Demi-métallicité et l'intérêt potentiel pour l'électronique de spin.....</i>	<i>70</i>
<i>IV-4.1</i>	<i>Définition selon de Groot (1983).....</i>	<i>70</i>
<i>IV-4.2</i>	<i>Quelques exemples de demi-métaux</i>	<i>70</i>
<i>IV-4.3</i>	<i>Classification des demi-métaux</i>	<i>71</i>
<i>IV-4.4</i>	<i>L'intérêt potentiel pour la spintronique.....</i>	<i>74</i>
<i>IV-4.5</i>	<i>Les jonctions tunnel magnétiques à base de demi-métaux</i>	<i>76</i>
<i>IV-5</i>	<i>Demi-métallicité des alliages de Heusler (Half metallic ferromagnets)....</i>	<i>77</i>
<i>IV-5 -1</i>	<i>Semi-conducteurs et origine du gap</i>	<i>78</i>
<i>IV-5 -2</i>	<i>Magnétisme et règle de Slater-Pauling</i>	<i>80</i>
<i>IV-5 -3</i>	<i>Phénomène d'ordre désordre atomique pour certains Heusler.....</i>	<i>83</i>
<i>IV-6</i>	<i>Applications des alliages de Heusler en spintronique.....</i>	<i>85</i>
<i>IV-7</i>	<i>Conclusion.....</i>	<i>87</i>
	<i>Bibliographie</i>	

Ce chapitre est dédié aux alliages de Heusler. Tout d'abord nous commençons par la définition de ces matériaux en quoi consiste puis nous parlerons des demi-métaux en donnant quelques exemples, en expliquant les mécanismes mise en jeu, leur intérêt pour la spintronique, et leurs applications aux jonctions tunnel magnétiques. Enfin nous présenterons l'état de l'art sur les alliages Heusler, c'est-à-dire les résultats publiés jusqu'à présent.

IV-1 Introduction

Toujours dans le besoin de miniaturisation des technologies actuelles, plusieurs groupes s'intéressent de surmonter le challenge actuel en recherchant un matériau avec caractère demi-métallique qui assure une polarisation au niveau de fermi ainsi qu'une température élevée avec un caractère ferromagnétique. En dépit de la progression rapide pour la plupart des matériaux, toutes ces recherches ne surmontent pas les résultats escomptés : faible magnétorésistance ainsi qu'un fonctionnement en dessous de la température ambiante, ainsi que les défauts de stœchiométrie, les défauts ponctuels, les défauts bidimensionnels, et l'apparition de ces derniers peut bouleverser les propriétés physiques qui résultent la diminution de la température et même supprimer le caractère demi-métallique. Au moment où les chercheurs ne maîtrisent pas ces défauts, autant plus des expérimentations coûteuses et dans la plupart décevantes. Ces anomalies servent pour développer de nouveaux matériaux

La recherche de nouveaux matériaux à propriétés spécifiques est l'un des différents intérêts que présente la prospection de nouveaux matériaux. Nous avons choisi les alliages de Heusler qui sont à l'origine de dimensionnalités spécifiques ainsi que de nouvelles propriétés pour de potentielles applications. Pourtant leurs succès étaient loin d'être écrit, les alliages de Heusler possèdent des propriétés intéressantes et présente un intense sujet de débat. Il aura fallu attendre les 10 dernières années pour enfin être capable de considérés cette famille comme candidats pionniers autant plus pour les théoriciens que pour les expérimentateurs.

Les alliages de Heusler sont majoritairement des demi-métaux aux propriétés électroniques et magnétiques potentiellement intéressantes pour l'électronique de spin. Au moment où il existe différents types qui sont les demi-Heusler (Half Heusler), les Heusler quaternaires, les Heusler complets (Full Heusler) sont les plus connus de cette famille. Ils été étudiés dans de nombreux travaux théoriques et expérimentaux qui ont permis plusieurs avancées dans la compréhension du magnétisme. Particulièrement connus pour sa demi-métallicité avec caractère ferromagnétiques (HMF's) pour lesquelles une polarisation de spin élevée est requise ainsi que sa température de curie élevée qui atteint jusqu'à 1180 K pour le NiMnSb et le record aujourd'hui est 1322 K [1]. Ces différentes propriétés rendent ce matériau particulièrement intéressant pour des applications en spintronique et un choix judicieux pour réaliser des électrodes de jonctions tunnel magnétiques (JTMs). Plusieurs études expérimentales ont proposées des jonctions tunnel magnétiques de ce type possédant une température élevée et une polarisation importante au niveau de Fermi [2-4] afin de fournir une alternative aux simple pérovskites, double pérovskites, les oxydes, dont les températures s'avèrent faibles.

IV-2 Nomenclature des composés de Heusler

Les alliages de Heusler sont des composés ternaires de groupe contenant à peu près 3000 composés identifiés dont la plupart de type ferromagnétiques demi-métalliques pour des applications spintroniques [5]. Ces composés remarquables ont été découverts par Friedrich Heusler en 1903 tandis qu'il travaillait sur le ferromagnétisme de l'alliage Cu_2MnAl [6]. La particularité de cette découverte vient du fait que trois matériaux non magnétiques présentent une aimantation non nulle en les combinant. C'est en 1963, qu'il a été montré que c'est principalement le Mn qui contribue au moment magnétique de spin dans ces alliages. Il est intéressant de relever que le Mn pur représente un ordre de type antiferromagnétique. Les propriétés magnétiques des Heusler sont fortement dépendantes de la structure cristalline car c'est l'arrangement des atomes entre eux qui donne lieu au ferromagnétisme [7]. Grace à un large éventail de propriétés, ces composés peuvent avoir le comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres. Ils se divisent en deux groupes : les demi-Heusler avec une formule chimique XYZ et les alliages Heusler complets avec une composition X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des groupes III à V. Les principales combinaisons des alliages Heusler sont présentées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : combinaisons majeures pour la formation des alliages Heusler [8].

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra																
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Les alliages à base de cobalt (Co_2YZ) sont prédits théoriquement comme susceptibles d'avoir un caractère demi-métallique à température ambiante et par conséquent présentent un intérêt particulier pour les applications en électronique de spin. De plus, ces matériaux possèdent une température de Curie largement supérieure à la température ambiante [9] (tableau IV.2) et présentent également un bon accord de maille (épitaxie) avec celui du substrat MgO. Cette bonne épitaxie entre la couche et le substrat conduit à une amélioration significative des propriétés magnétiques de ces systèmes [10]. L'objectif principal de ce chapitre est de présenter les principales propriétés structurales, magnétiques et électroniques des alliages de Heusler à base de cobalt spécialement [11].

Tableau IV.2 : température de Curie des alliages Heusler à base de cobalt [9].

Alliage	Température de curie (K)
$Co_2Cr_{0.6}Fe_{0.4}Al$	750
Co_2MnAl	693
Co_2MnSi	985
Co_2MnGe	905
Co_2FeAl	≈ 1000
Co_2FeGa	> 1100
Co_2FeSi	1100

IV-3 Structures cristallographiques des alliages de Heusler :

La plupart des alliages de Heusler (stœchiométrie 2 : 1 : 1) possèdent une structure cubique de type $L2_1$ et du groupe d'espace $Fm-3m$. Or la structure des demi-Heusler (stœchiométrie 1 : 1 : 1) dérive de type $C1_b$ et de groupe d'espace $F-43m$. Elle est constituée de quatre sous-réseaux cubiques faces centrées décalés de $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, et $\frac{3}{4}$ de $a+b+c$. Prenant comme exemple Co_2MnZ , Les deux atomes de cobalt se positionnent aux sites tétraédriques de la maille (c'est-à-dire les sites $(0,0,0)$ et $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$), les atomes de manganèse se trouvent au niveau des sites octaédriques ainsi qu'aux positions des sites de type $(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4})$ et les atomes Z les sites de type $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$; (cf Figure IV.1).

Une nouvelle classification se fait en fonction de l'ordre des atomes au sein de la maille cristalline. Les atomes peuvent s'arranger sous quatre phases cristallographiques différentes. La première phase, est la phase $L2_1$ où tous les atomes sont parfaitement arrangés. La deuxième phase partiellement désordonnée est la phase $B2$, $DO3$ où les sites correspondant aux atomes Y et Z sont occupés de façon aléatoire par ces deux atomes. La troisième phase complètement désordonnée est la phase $A2$ où tous les sites atomiques sont occupés aléatoirement par les trois types d'atomes. Finalement, la phase hexagonale, du type $P6_3/mmc$. Les quatre phases sont représentées sur la figure IV.2. L'ordre cristallographique peut modifier significativement les propriétés magnétiques des alliages de Heusler comme l'aimantation à saturation ou la température de curie.

Quand les atomes de Co occupent leur sites perspectives, définis ci-dessus, alors que le désordre complet se produit seulement entre les sites des atomes Y et Z, la structure $B2$ est obtenue (cf Figure IV.2(b)). Dans le cas de la phase DO_3 , il existe un échange de sites entre les atomes de cobalt et les atomes Y et enfin, si tous les sites sont occupés aléatoirement par les atomes de cobalt, Y et Z, cette phase est nommée $A2$ (cf. Figure IV.2(c)).

Ce désordre peut être mesuré directement par diffraction de rayons X ou l'influence de désordre chimique est observée en mesurant les intensités des pics diffractés. En effet, pour la

structure $L2_1$, les pics de diffraction (hkl) sont tous observables sous la seule restriction que h, k et l soient de même parité : ainsi, doivent apparaître les raies (111), (113), (133), (333)... ainsi que les raies (002), (022), (222), (004), (024), (224), (006)... la structure B2 impose une restriction supplémentaire : h, k et l doivent être tous trois pairs, d'où, pour cette structure, la disparition attendue des raies (111), (113), (133), (333)... Enfin, dans la phase A2, h, k et l doivent, de plus, vérifier la relation : $h+k+l = 4n$ ou n est entier, d'où de nouvelles disparitions telles que les raies (002), (222), (024), (006),... Le pic (004) est donc fondamental pour la phase A2 alors que la présence d'un pic (002) supplémentaire indique une structure B2. La détection du pic (111) n'est possible que pour la phase $L2_1$. Cette structure $L2_1$ est hautement désirable pour certains alliages de Heusler complets. Généralement, les alliages n'ayant subi aucun traitement après le dépôt sont désordonnés. Un recuit post-dépôt est alors nécessaire est un facteur important pour obtenir un haut degré d'ordre dans les alliages de Heusler. Cette température de transformation ordre-désordre a été étudiée pour plusieurs composés Heusler à base de Co [12]. Pour le Co_2MnSi la structure ordonnée $L2_1$ est stable jusqu'au point de fusion. Ce composé est considéré comme l'un des meilleurs alliages pour les TMs et les dispositifs utilisant la magnétorésistance géante (GMR). L'une des raisons est peut-être que la structure ordonnée $L2_1$ est obtenue par une température de recuit relativement faible (~ 350°C) [13].

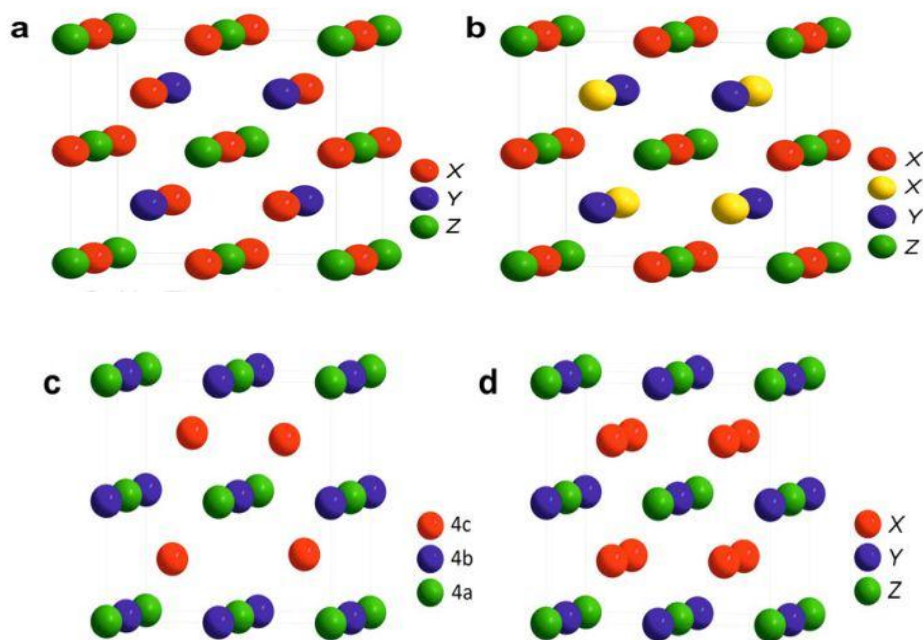


Figure IV.1 : les différentes phases cristallographiques des alliages de Heusler : les Heusler inversés $CuHg_2Ti$ sous forme X_2YZ (X) en haut à gauche (a) ; les Heusler quaternaires $XX'YZ$ (Y-type) en haut à droite(b) ; les Heusler complets $AlCu_2Mn$ sous forme X_2YZ ($L2_1$) en bas à droite (d) ; demi-Heusler XYZ (DO3) en bas à gauche (c).

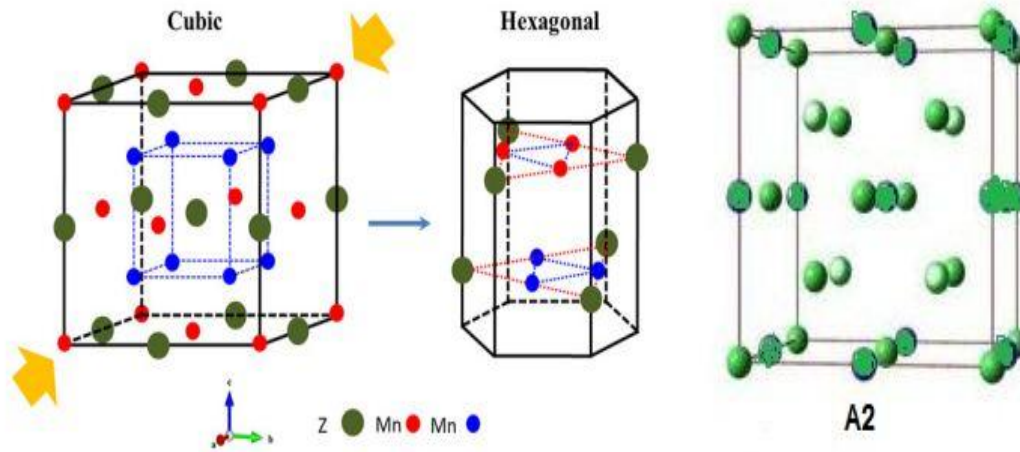


Figure IV.2 : Schéma représentant une structure demi-Heusler de la phase cubique à la phase hexagonale $P6_3/mmc$, ainsi que la phase A2.

Les propriétés magnétiques et la demi-métallicité dépendent fortement de l'ordre atomique c'est pourquoi la caractérisation de la structure cristalline est importante pour comprendre cette relation.

Tableau IV.3 : les sites préférentiels, formules générales et les groupes d'espaces des alliages de Heusler.

site	Formule générale	Structure type ICSD	SB	Pearson	Groupe d'espace
X, X', Y, Z	$XX'YZ$	LiMgPdSn	Y	cF16	F43m(No.216)
X= X', Y, Z	X_2YZ	Cu_2MnAl	$L2_1$	cF16	Fm3m(No.225)
X, X'= Y, Z	$XX_2'Z$	$CuHg_2Ti$	X	cF16	F43m(No.216)
X= X'= Y, Z	X_3Z	BiF_3	DO_3	cF16	Fm3m(No.225)
X= X'= Y, Z	X_2Y_2	CsCl	B2	cP2	Pm3m(No.221)
X= X'= Y, Z	X_2X_2'	NaTl	B32a	cF16	Fd3m(No.227)
X= X'= Y, Z	X_4	W	A2	CI2	Im3m(No.229)
X= X'= Y, Z	X_3Z	Ni_2In		$P6_3/mmc$	F43m(No.194)

IV-4 Demi-métallicité et intérêt potentiel pour la spintronique :

IV-4.1 Définition selon de Groot (1983) :

La demi-métallicité est apparue pour la première fois exactement en 1983 par *de Groot et al* [14]. Dans un demi-métal, d'après de Groot, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (up ou down) sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant. Autrement dit, le niveau de Fermi passe au cœur d'une bande d'énergie dans l'une des directions de spin et passe par un gap d'énergie dans l'autre direction. Il n'y a pas alors qu'une seule population de spin au niveau de Fermi, donnant ainsi une polarisation de 100% (cf Figure IV.4). Nous verrons dans la partie IV.5.3 que cette définition ainsi que le schéma C de la figure 1.6 sont incomplets car ils ne correspondent qu'à un type particulier de demi-métal. Les autres types de demi-métaux seront présentés plus loin [15].

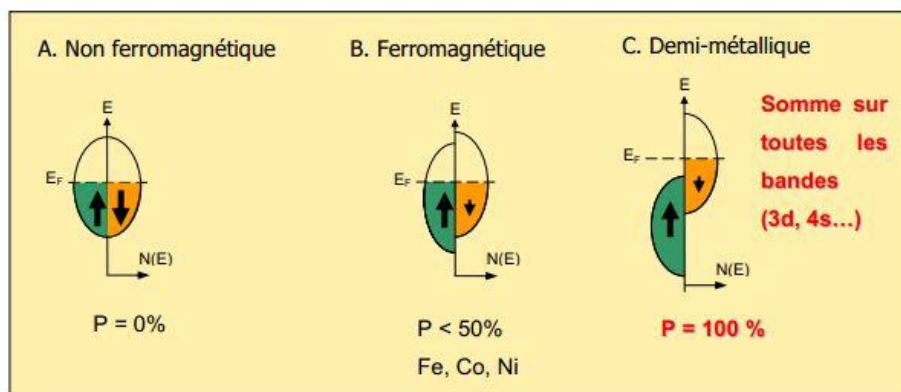


Figure IV.3 : Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C). On observe que pour un matériau demi-métallique le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour une direction de spin et par une bande d'énergie pour l'autre direction. Nous verrons dans la partie IV.5.3 qu'il existe d'autres types de demi-métaux que celui-ci.

Les demi-métaux ne doivent pas être confondus avec les ferromagnétiques forts comme le Co ou le Ni. En effet, les bandes 3d du Co ou Ni sont bien polarisées en spin 100% mais les bandes 4s, qui se trouvent au niveau de Fermi, ne sont pas polarisées. Des électrons up ou down sont donc présents au niveau de Fermi. Pour obtenir un demi-métal, il faut alors une hybridation des bandes 3d et 4s pour que le niveau de Fermi ne se trouve plus dans la bande 4s. C'est pour cela qu'aucun matériau constitué d'un seul atome n'est demi-métallique.

Les demi-métaux ne doivent pas non plus être confondus avec les semi-métaux¹, comme le bismuth, qui ont un nombre égal de trous et d'électrons du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction.

IV-4.2 Quelques exemples des demi-métaux :

On peut remarquer tout d'abord que les matériaux du tableau IV.4 ne paraissent pas avoir grand-chose en commun au niveau de leurs structures cristallographique, alors qu'ils sont tous demi-métalliques. Nous verrons en plus loin que les mécanismes à l'origine de leur demi-métallité sont multiples. De plus, les demi-métaux dont on a pu mesurer une polarisation proche de 100% sont peu nombreux. Cela est dû, d'une part à des difficultés expérimentales de synthèse des matériaux, et d'autre part à des difficultés de mesure de la polarisation. Beaucoup de demi-métaux (type I et II, cf. de la partie suivante) ont la particularité d'avoir une aimantation égale à un nombre entier de magnétons de Bohr. Cela se comprend assez facilement en regardant le schéma précédent. En effet, $n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$ est entier. Or, dans l'exemple de la figure IV.4, n_{\uparrow} est entier car tous les états sont occupés, donc up down est aussi entier. L'aimantation, qui se calcule par la formule $M_s = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) \mu_B$, est donc bien égale à un nombre entier de magnétons de Bohr.

Tableau IV.4 : quelques exemples de demi-métaux avec leur structure, leur polarisation en spin mesurée, leur aimantation à saturation et leur température de Curie. La polarisation en spin est proche de 100% à basse température et l'on espère obtenir une forte polarisation en spin à température ambiante lorsque la température de Curie est très élevée. Certains demi-métaux (type I et II, cf IV.5.3a) ont la particularité d'avoir une aimantation égale à un nombre entier de magnétons de Bohr.

Structure	Matériau	P à 5 K	M_s (μ_B /u.f.)	T_C (K)
Rutile AO_2	CrO_2	96%	2	390
Spinelle AB_2O_4	Fe_3O_4	*	4	840
Heuslers A_2MnB	Co_2MnSi	89%	5	985
Demi-Heuslers $AMnB$	$NiMnSb$	*	4	730
Manganites $ABMnO_3$	$La_{1-x}Sr_xMnO_3$	95%		340
SC magnétiques dilués	$(Ga,Mn)As$	85%		110
Double pérovskite	Sr_2FeMoO_6	85%	4	415

Enfin, on remarque que certains demi-métaux ont des températures de Curie plus élevées que d'autres. Les demi-métaux dont la température de Curie est supérieure à la température ambiante sont plus intéressants pour les applications. En effet, la perte de l'ordre ferromagnétique s'accompagne d'une décroissance de la polarisation [16].

¹ Un semi-métal est un comportement dont la bande de conduction et la bande de valence se coïncide au niveau de Fermi avec une énergie nulle ($E_g=0$ eV).

IV-4.3 Classification des demi-métaux selon Coey :

La classification des demi-métaux a été proposée par Coey et Venkatesan en 2002, ils distinguent cinq types de demi-métaux, et pour chaque type, une famille A correspondant à une conduction par les électrons up et une famille B correspondant à une conduction par les électrons down [17].

Type I : dans ce cas, soit l'hybridation des niveaux 4s avec les états 2p de l'oxygène fait se déplacer les niveaux 4s au-dessus du niveau de Fermi, soit l'hybridation p-d fait descendre le niveau de Fermi dans la bande d bien en-dessous de la bande 4s. Le type IA n'a que des électrons up au niveau de Fermi, comme CrO_2 et NiMnSb , et le type IB, des électrons down, comme $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

Type II : dans ce cas et contrairement au type I, les électrons sont localisés et la conduction se fait par saut d'un site à l'autre le même spin la magnétite est de type IIB.

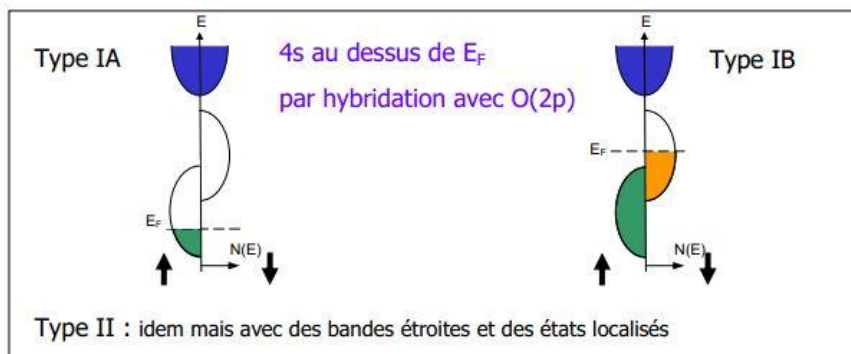


Figure IV.4 : densité d'états d'un demi-métal de type I ou II. Les demi-métaux de type II se distinguent de ceux de type I par le fait que la bande d est suffisamment resserrée pour que les électrons soient localisés les demi-métaux de type A ont une conduction par les électrons up et ceux de type B par les électrons down.

Type III : les électrons up au niveau de Fermi sont localisés et les down délocalisés ou vice-versa. Les électrons d'une seule orientation de spin contribuent de manière significative à la conduction, du fait d'une grande différence de masses effectives entre les électrons up et down. $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ est de type IIIA car ce sont les électrons up qui contribuent à la conduction.

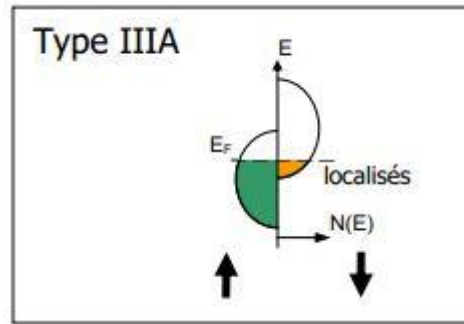


Figure IV.5 : densité d'états d'un demi-métal de type IIIA. Il est de type IIIA car il y a des états disponibles au niveau de Fermi pour le spin up et le spin down, mais les électrons de spin down sont ici localisés ce qui fait que ce sont les électrons up qui participent à la conduction.

Type IV : il concerne les semi-métaux magnétiques avec une grande différence de masse effective entre par exemple les électrons de spin down et les trous de spin up. $Tl_2Mn_2O_7$ est de type IVB, il s'agit pour l'instant du seul semi-métal ferromagnétique connu. Un semi-métal, comme le bismuth ou le graphite, est généralement non magnétique et possède un nombre faible et égal d'électrons et de trous du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction.

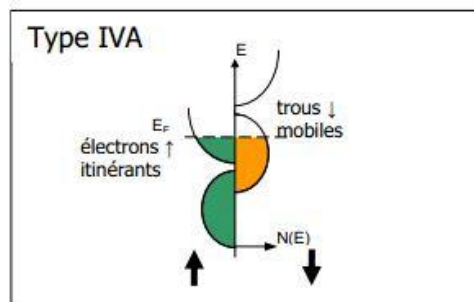


Figure IV.6 : densité d'états d'un demi-métal de type IVA. Le type IV concerne les demi-métaux semi-métalliques. Les électrons de spin up sont ici itinérants et ceux de spin down sont localisés.

Type V : il concerne les semi-conducteurs magnétiques, comme $(GaMn)As$, pour lequel les bandes de valence pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre, ce qui crée par exemple des trous de spin down. EuO et $GaN : Mn$ sont de type VA et $SnO_2 : Fe$ de type VB. Un semi-conducteur magnétique peut être un demi-métal si l'une de ces trois conditions est réunie :

- 1- les bandes de valence pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre de telle sorte que le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin,
- 2- les bandes de conduction pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre de telle sorte que le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin,

- 3- le dopant crée une bande pour laquelle le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin.

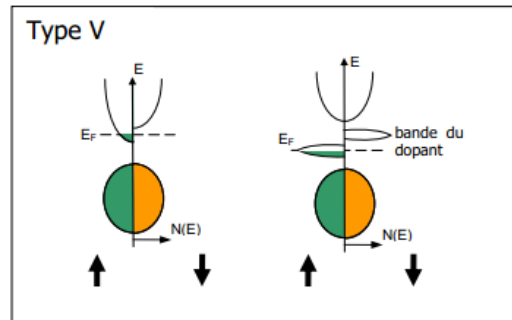


Figure IV.7 : deux types de densité d'états d'un demi-métal de type VA. Il concerne les semi-conducteurs magnétiques, comme le (GaMn)As. A gauche, les bandes de conduction sont décalées pour les deux directions de spin, et le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour le spin down. A droite, les bandes du dopant sont décalées pour les deux directions de spin, et le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour le spin down.

En conclusion, il faut retenir qu'un demi-métal peut très bien avoir des états au niveau de Fermi pour les deux orientations de spin, mais que dans ce cas les électrons d'une des deux directions de spin doivent être localisés. Un demi-métal n'a donc pas forcément une densité d'états demi-métallique comme celle donnée dans la figure IV.4.C, c'est-à-dire caractérisée par un gap au niveau de Fermi pour l'une des directions de spin. Un demi-métal n'a pas non plus forcément une conduction de type métallique, elle peut être aussi de type semi-conducteur, ou non métallique.

IV-4.4 L'intérêt potentiel des demi-métaux pour la spintronique :

Dans ce paragraphe, nous allons montrer l'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin. Intéressons-nous au cas des jonctions tunnel magnétique, dans le cas où les deux électrodes ferromagnétiques classiques (non demi-métalliques) et dans le cas où ces deux électrodes ferromagnétiques sont demi-métalliques.

Si on considère que le spin de l'électron est conservé lors du processus tunnel, les électrons de spin up et de spin down peuvent traverser la barrière tunnel de manière indépendante. On peut donc modéliser la conduction dans la jonction tunnel par un réseau de deux résistances électriques en parallèle, où chaque résistance correspond à un canal de spin [18]. La résistance totale va différer selon que les aimantations des deux électrodes sont en configuration parallèle ou antiparallèle. On suppose également que la conductivité est proportionnelle au produit des densités d'états de chaque côté de la barrière sans tenir compte de la probabilité de transmission par effet tunnel pour les électrons de chaque direction de spin. Intéressons-nous à la figure I.11 : dans le cas d'un matériau ferromagnétique classique, pour lequel les deux électrodes ont leurs aimantations dans une configuration parallèle (figure

I.11 A), les densités d'états de spin up sont majoritaires dans les deux électrodes. Le courant de spin est donc important et la résistance de ce canal est faible. Les densités d'états de spin down sont minoritaires dans les deux électrodes, ainsi le courant de spin est faible et donc la résistance est élevée pour ce canal de spin. La résistance totale de la jonction, qui provient des résistances des deux canaux de spin mises en parallèle, est donc faible.

Dans la configuration antiparallèle (figure I.11B), les électrodes de spin up ou down sont majoritaires pour une électrode, mais minoritaires pour l'autre, est vice versa. Les résistances correspondant à chaque canal de spin sont élevées, ainsi que la résistance totale de la jonction. C'est l'existence de ces deux états de résistance, faible ou élevée, qui permet l'utilisation des jonctions tunnel magnétiques dans des mémoires ou capteurs.

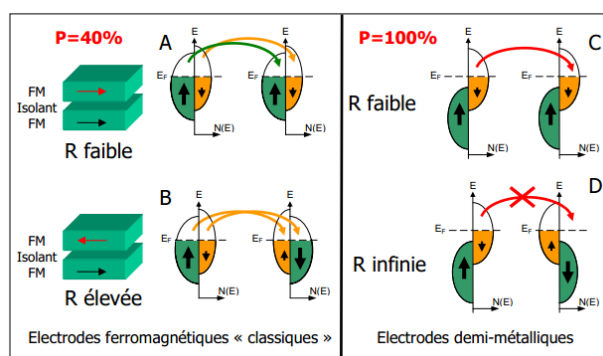


Figure IV.8 : diagramme expliquant l'origine de la magnétorésistance dans le cas d'un matériau ferromagnétique classique avec polarisation en spin de 40%, et dans le cas d'un demi-métal donc avec une polarisation en spin de 100%.

Les densités d'états sont représentées pour les électrodes ferromagnétiques classiques, et pour des électrodes demi-métalliques, dans le cas où les deux électrodes ont leurs aimantations soit parallèle soit antiparallèles. Dans le cas parallèle, on observe une résistance faible entre les deux électrodes pour les deux types de matériaux, classiques ou demi-métalliques. Cependant, dans le cas antiparallèle, la résistance devient élevée dans le cas du ferromagnétique classique alors qu'elle devient infinie (en théorie) dans le cas du demi-métal. La magnétorésistance est donc infinie en théorie dans le cas des électrodes demi-métalliques.

Dans le cas où les deux électrodes sont demi-métalliques, et en configuration parallèle (figure IV.11.C), il existe un canal de spin permettant le passage des électrodes. La résistance est donc faible, par contre, dans le cas d'une configuration antiparallèle (figure IV.11.D), il n'y a aucun courant de spin car il n'y a pas d'état disponible soit au départ, soit à l'arrivée. La résistance est alors infinie en théorie. Ainsi, dans le cas d'un demi-métal, on s'attend en théorie à une magnétorésistance tunnel infinie (le paragraphe suivant montrera que cela est loin d'être le cas en pratique).

Or les éléments magnétiques utilisés jusqu'à présent, comme le Ni, Co, Fe et CoFe, présentent des polarisations qui ne dépassent pas les 50%.

Une solution pour avoir une polarisation plus importante et par conséquent une magnétorésistance élevée est d'utiliser des oxydes ferromagnétiques à caractère demi-métalliques, pour lesquels le niveau de Fermi passe au cœur d'une bande d'énergie dans l'une des directions de spin et passe par un gap d'énergie dans l'autre direction. Il n'y a alors qu'une seule population de spin au niveau de Fermi, donnant ainsi une polarisation de 100%.

La recherche s'est d'abord orientée vers des manganites du type $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A=Ca, Sr, Ba). Les jonctions à base de ces manganites présentent une très forte magnétorésistance à basse température [19], mais l'inconvénient majeur est que cette magnétorésistance décroît rapidement lorsque la température augmente, devenant déjà négligeable en dessous de la température de Curie (360 K). Sachant que la température de fonctionnement des dispositifs électroniques peut atteindre 150 à 180 °C, cette décroissance empêche toute application, même à température ambiante.

L'objectif ultime du projet est d'obtenir des alliages de Heusler demi-métalliques dont la température de Curie est relativement élevée, ce qui laisse entrevoir des applications possibles à température ambiante.

IV-4.5 Les jonctions tunnel magnétiques à base de demi-métaux :

Plusieurs dispositifs à base de demi-métaux ont été réalisés depuis une dizaine d'années. Les premières jonctions tunnel magnétiques à base de manganite demi-métallique ont été réalisées par [20] en utilisant des manganites ferromagnétiques $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) séparées par une barrière isolante de SrTiO_3 . Ces jonctions du type LSMO/ SrTiO_3 /LSMO ont permis d'obtenir une magnétorésistance tunnel de 85% à 5 K. Bowen et al, ont amélioré les résultats en 2003 de manière significative puisqu'ils ont obtenu une magnétorésistance de 1900% [21]. La polarisation en spin du LSMO est évaluée à 95%, mais la magnétorésistance tunnel disparaît à 150 K et est donc inexistante à température ambiante. Une électrode de LSMO a été remplacée par du Co [22]. Ces résultats ont permis de montrer que la polarisation en spin d'une électrode dépend de la nature de l'isolant et de l'interface. En effet, les auteurs obtiennent une polarisation du Co positive lorsque l'isolant est Al_2O_3 , (magnétorésistance de 10% à 40 K) mais négative lorsque l'isolant est SrTiO_3 (magnétorésistance de -30% à 40 K). Un autre dispositif à base de manganite a été étudié par [23]. Ils ont obtenu une polarisation en spin du $\text{La}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{MnO}_3$ de 86% à 77 K sur des jonctions $\text{La}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{NdGaO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{MnO}_3$.

Des oxydes de structure spinelle ont aussi été envisagés, soit comme électrodes dans le système $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ [24], soit comme électrode et comme barrière dans le système $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{LMO}$ [25]. Dans ces systèmes, une faible magnétorésistance tunnel a été observée à température ambiante. Une magnétorésistance de -25% à 50K a été obtenue avec des jonctions tunnel du type $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{LSMO}$. La polarisation de Fe_3O_4 a été évaluée à -39% à 50K, ce qui est assez loin de ce que l'on peut attendre d'un demi-métal.

Des alliages d'Heusler ont également été intégrés dans des jonctions tunnel magnétiques. On peut citer Co_2MnSi qui a été intégré dans une jonction $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Al-O}/\text{Co}_57\text{Fe}_{25}$. Une magnétorésistance de 159% à 2K est obtenue, et la polarisation en spin de Co_2MnSi est évaluée à 89% à 2K [26]. La magnétorésistance à température ambiante est de 70%.

Enfin, des oxydes de structure double de structure ont été envisagés. Ainsi, des jonctions tunnel du type $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6/\text{SrTiO}_3/\text{Co}$ ont été réalisées par nano-indentation [19]. La polarisation du $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ est alors évaluée à 85% à 4 K.

IV-5 Demi-métallicité des alliages de Heusler :

Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'états électronique ($N(E_F)$) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (up : $N_\uparrow(E_F)$) et de spin minoritaires (down : $N_\downarrow(E_F)$). Nous pouvons alors définir la polarisation P en spin, qui mesure l'asymétrie en spin, par l'expression (cf. Figure 2.2) [27] :

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

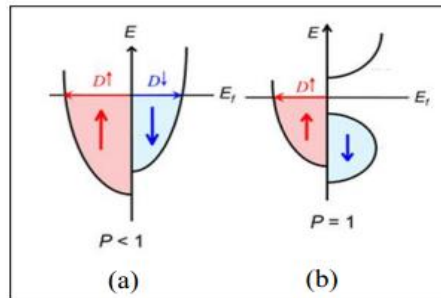


Figure IV.9 : structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) demi-métallique).

La structure électronique joue un rôle important dans la détermination des propriétés magnétiques et de demi-métallicité des alliages de Heusler, par conséquent, les calculs de structure de bande prennent une place importante. Après les premières synthèses des alliages d'Heusler à base de cobalt, dans les années 70, les premières indications de demi-métallicité sont rapportées sur les couches de Co_2MnAl et de Co_2MnSn par Kubler [28-29] et de

Co_2MnSi , Co_2MnGe par Ishida [30]. Le composé de Co_2FeSi [31], [32] présente aussi, expérimentalement et théoriquement, un comportement demi-métallique.

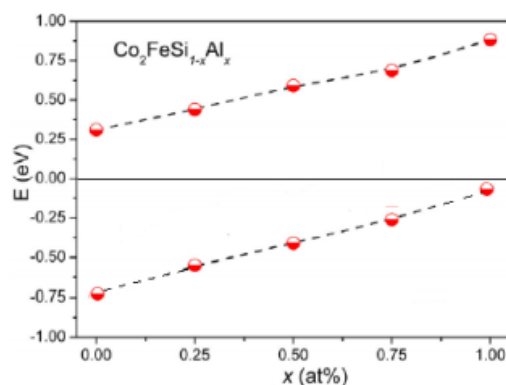


Figure IV.10 : la position de la largeur de la bande interdite minoritaire calculée par simulations ab-initio [32].

Les alliages de Heusler peuvent aussi être sous forme quaternaire comme, par exemple, les alliages $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Al},\text{Si})$ [32] et $\text{Co}_2(\text{Fe}, \text{Cr})\text{Al}$ [33], [34]. Gersci et al., ont étudié les alliages à base de cobalt, de forme quaternaire tel que le $\text{Co}_2\text{FeSi}_{1-x}\text{Al}_x$ et ont montré que la largeur de la bande interdite (gap) de spin minoritaire diminue avec l'addition de l'Al comme illustré sur la figure IV.13.

D'un autre côté, les alliages d'Heusler peuvent être de même demi-Heusler, Xu et al. [35] ont étudié la demi-métallicité de CoFeAl sous forme de massif et de couche mince, respectivement et ont montré que la demi-métallicité s'atténue avec la réduction de taille. Cette diminution est généralement associée au désordre chimique.

IV-5.1 Semi-conducteurs et origine du gap :

L'étude de l'origine de la bande interdite (gap) des alliages de Heusler complets à base de cobalt a été introduite par Galanakis et al. Sur le composé Co_2MnGe [36-37]. Les auteurs ont commencé par calculer l'hybridation des orbitales d de l'état minoritaire, qui provient de l'interaction entre les atomes Co-Co (cf Figure IV.15(a)).

Les signes de d1 à d5 sur la figure IV.15 correspondent respectivement aux orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$. En chimie, les complexes chimiques ont un atome central lié à des groupes d'atomes, dits ligands. Les orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} pointent entre les ligands. Si un électron occupe une de ces orbitales, il subit une répulsion moindre par les ligands et finalement l'énergie de ces orbitales est abaissée. Les orbitales d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$ sont dirigées directement vers les ligands, cette fois-ci l'électron qui occupe l'une de ces orbitales va subir une répulsion plus forte des ligands et donc l'énergie des orbitales est augmentée. La théorie du champ des ligands considère un recouvrement entre les orbitales atomiques de valence des ligands et les

orbitales atomiques de valence de l'atome centrale pour obtenir des orbitales moléculaire liante et antiliante.

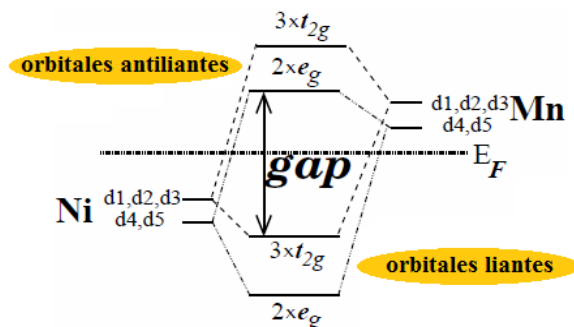


Figure IV.11 : L'origine du gap dans les états minoritaires pour un alliage demi-Heusler [37].

Les orbitales d_4 et d_5 s'hybrident pour former une orbitale antiliante doublement dégénérée e_u et une orbitale liante doublement dégénérée e_g . Les orbitales d_1 , d_2 et d_3 s'hybrident pour constituer une orbitale liante triplement dégénérée t_{2g} et une orbitale antiliante triplement dégénérée t_{1u} . Les signes e_g , e_u , t_{1u} , t_{2g} , sont utilisés comme nomenclature chimique qui décrit la forme (moment angulaire) de l'orbitale hybride.

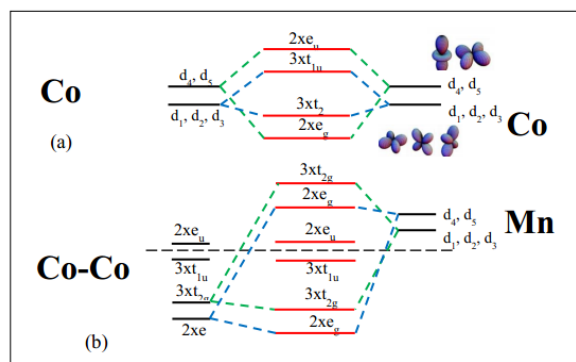


Figure IV.12 : Diagrammes d'énergie moléculaire : L'hybridation possible entre les orbitales « d » pour les états minoritaires de Co_2MnGe : (a) interaction Co-Co ; (b) interaction Mn-(Co-Co).

La différence entre ces orbitaux est représentée sur la figure IV.15(a) pour deux atomes de cobalt voisins. Selon la symétrie, il faut que les orbitales e_g de l'autre site de Co ou du site de Mn. Cette situation est aussi valable pour les autres types d'orbitales. Les orbitales d de Mn s'hybrident d'une manière similaire aux atomes Co-Co. La figure IV.15(b) montre que l'orbitale doublement dégénérée e_g de Co-Co forme un couple doublement dégénéré d'orbitales liantes de plus basse énergie e_g et un couple doublement dégénéré d'orbitales antiliantes au niveau de l'énergie élevée e_g . L'orbitale triplement dégénérée, formée par l'hybridation des orbitales d_1 , d_2 , d_3 et t_{2g} , fait aussi six autres couples, dont trois qui sont liantes, sont au-dessous du niveau de Fermi et les trois autres sont antiliantes et se situent au niveau de l'énergie élevée. L'interaction avec Mn cause la libération de cinq orbitales

hybridées Co-Co qui sont les trois orbitales t_{1u} en bas du niveau de Fermi et les deux orbitales e_u en haut du niveau de Fermi. La raison en est qu'il n'existe aucun état de l'atome Mn qui représentent la même symétrie avec les orbitales antiliantes Co-Co. En conséquence de ces interactions, un gap au niveau de Fermi apparaît dans la bande minoritaire. La largeur de ce gap est largement déterminée par l'interaction Co-Co.

La discussion ci-dessus a complètement ignorée l'élément Z (dans leur cas le Ge) car les états des orbitales s et p les plus bas ne contribuent pas directement au gap minoritaire. D'un autre côté, ces états contribuent au nombre total des états occupés ou des états vides ; c'est pourquoi l'atome Z devient important pour le positionnement du niveau de Fermi. La différence peut se voir facilement sur la figure IV.16.

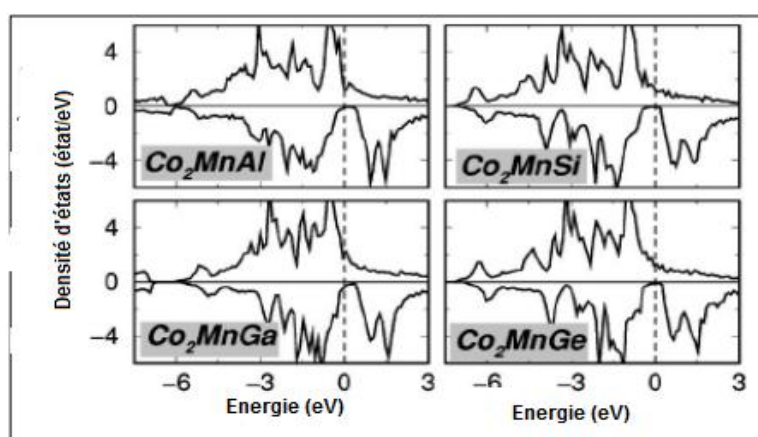


Figure IV.13 : Diagrammes d'énergie moléculaire de Co_2MnZ ($Z= Al, Si, Ga$ et Ge) [37].

IV-5.2 Magnétisme et Règle de Slater-Pauling :

Dans cette partie, nous allons discuter les propriétés magnétiques des alliages d'Heusler à base de cobalt en focalisant sur les moments magnétiques et l'interaction d'échange.

IV-5.2.1 Magnétisme :

Les alliages de Heusler possèdent des propriétés magnétiques très intéressantes. On peut étudier dans la même famille d'alliages divers phénomènes magnétiques comme le magnétisme itinérant et localisé, l'antiferromagnétisme et le paramagnétisme de Pauli. Ce comportement magnétique diversifié reflète la nature complexe des interactions d'échange dans ces systèmes. Cependant, la majorité des alliages de Heusler sont ferromagnétiques et saturent pour de faibles champs magnétiques appliqués. L'apparition du ferromagnétisme et du caractère demi-métallique dans ces alliages de Heusler pose des questions subtiles et son explication est très compliquée. Récemment, Galanakis et al ; ont discuté ce problème dans le détail [37]. Selon le nombre d'atomes magnétiques présents dans la cellule élémentaire,

plusieurs mécanismes d'échange sont susceptibles de coexister et de se mélanger les uns avec les autres. Par exemple, dans les systèmes à base de Mn (X_2MnZ) où le moment magnétique total est confiné au Mn, le mécanisme d'échange indirect semble le plus probable en raison de la grande distance séparant les moments magnétiques de Mn. L'hypothèse d'un couplage d'échange indirect entre les atomes de Mn via les électrons de conduction permet d'expliquer qualitativement la nature du magnétisme pour ces systèmes. Cependant, dans plusieurs composés de 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 dont chacune contribue à la formation de l'état magnétique d'une manière coopérative. Par exemple, les propriétés magnétiques du composé quaternaire NiCoMnSb avec trois atomes magnétiques au sein de la cellule élémentaire sont régies par au moins six interactions d'échange différentes.

En conclusion, une description exacte du couplage ferromagnétique dans les alliages de Heusler n'est pas véritablement établie. Cependant, dans les études récentes, trois différents mécanismes du couplage [38-39] ont été pris en compte pour obtenir un bon accord avec les données expérimentales.

IV-5.2.2 Le comportement de Slater-Pauling

Dans le cas des métaux de transitions et de leurs alliages, les atomes des niveaux d'énergie atomiques $3d$ et $4s$ s'élargissent pour former une structure de bande. La densité d'état de la bande d étant plus importante que celle de l'orbitale s au niveau de Fermi, l'aimantation des métaux de transition et leurs alliages provient ainsi essentiellement de la bande d . Il existe un recouvrement important des orbitales d des deux atomes voisins et il s'agit alors d'une compétition entre les corrélations électroniques qui tendent à localiser les électrons et leur énergie cinétique de bande qui tend à les délocaliser.

Les alliages de Heusler à base de cobalt sont aussi des composés intermétalliques à base de métaux de transitions $3d$ et ils présentent plutôt un magnétisme localisé par rapport à un caractère itinéraire. L'explication de l'origine du magnétisme de ces alliages est très compliquée mais leurs moments magnétiques varient de façon régulière en fonction du nombre d'électrons de valence et de la structure cristalline. Ce comportement est appelé Slater-Pauling [37-39].

Slater-Pauling ont découvert que le moment magnétique d'un métal $3d$ peut être estimé à partir du nombre d'électrons de valence. La figure IV.14 présente le moment magnétique total en fonction du nombre d'électrons de valence (comportement Slater-Pauling). Cette courbe contient de deux parties : la partie positive ($+\mu_B/1e$) et la partie négative ($-\mu_B/1e$). Les alliages

se plaçant sur la courbe négative présentent un magnétisme itinérant tandis que les composants se situant sur la courbe positive montrent plutôt un magnétisme localisé.

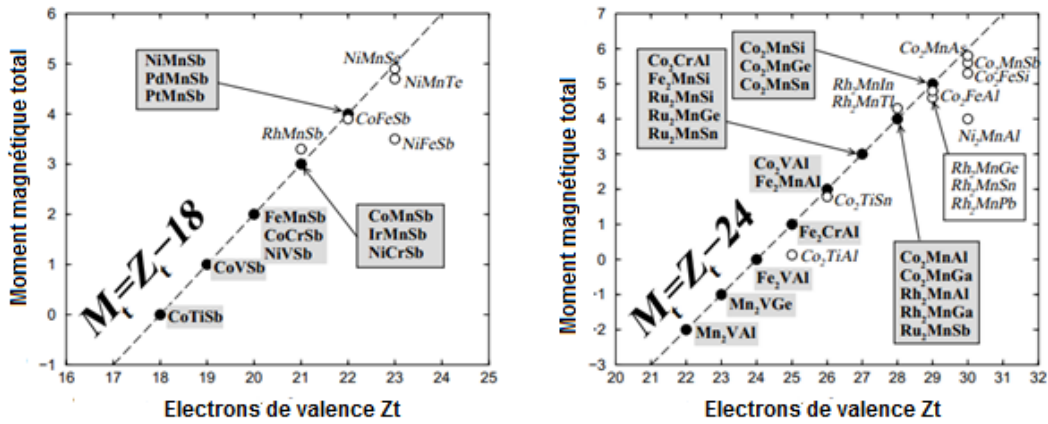


Figure IV.14 : La courbe de Slater-Pauling pour les alliages de Heusler en fonction du nombre d'électrons de valence.

Le moment magnétique par atome est assumé être donné par la relation [40] :

$$m \approx N_V - 6 \text{ ou } N_V \text{ est le nombre d'électrons de valence} \quad (IV.2)$$

comme présenté plus haut, les alliages de Heusler à base de cobalt montrent huit états *d* minoritaires contenus dans la maille. Il existe un état doublement dégénéré de plus basse énergie e_g , un état triplement dégénéré de plus bas énergie t_{2g} et un état triplement dégénéré de plus haute énergie t_{1u} en dessous du niveau de Fermi. À côté des états *d*, il y a un état *s* et trois états *p* qui ne sont pas comptés dans la structure du gap. Finalement, nous avons douze états minoritaires occupés par maille. Le moment magnétique total est donné par le nombre d'électrons majoritaires en excès (N_{maj}) par rapport aux électrons minoritaires (N_{min}) [41] :

$$M = N_{maj} - N_{min} \quad (IV.3)$$

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

$$N_V = N_{maj} + N_{min} \quad (IV.4)$$

et le moment magnétique total devient :

$$M = N_V - 24 \quad (IV.5)$$

Cette relation est dite règle de Slater-Pauling généralisée, équivalente au comportement Slater-Pauling pour les alliages binaires des métaux de transition [41-42]. Puisque les alliages de Heusler à base de cobalt possèdent un nombre de valence entier, cette règle est utilisée pour déterminer leurs moments magnétiques [43-44].

La figure IV.14 montre que le moment magnétique des alliages de Heusler 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 d'Heusler équivalents contenant Al comme élément Z. Cet effet provient de l'accroissance du nombre d'électrons d associés à l'atome Z. comme indiqué plus haut, les changements structuraux des alliages d'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.

Le changement de paramètre de maille peut nous servir à décrire le niveau de désordre structural. Par exemple, l'alliage Co_2FeSi présente un moment magnétique de $6\mu_B/\text{f.u.}$ pour la phase $L2_1$ [45]. Dans le cas de l'échange entre les atomes Co et Fe, le moment magnétique est réduit à $5.5 \mu_B/\text{f.u.}$, par contre lors d'un échange entre Co et Si, le désordre conduit à une augmentation du moment magnétique à $6.05 \mu_B/\text{f.u.}$

IV-5.3 Phénomène d'ordre désordre atomique pour certains Heusler :

Les effets de désordre sur les alliages d'Heusler ont été étudiés théoriquement par différents auteurs [46-48]. Ces effets peuvent être les antisites des atomes qui se trouvent bien à un nœud du réseau mais qui touchent la régularité chimique du cristal ou bien l'inter-échange des atomes entre les différents sous-réseaux. La présence d'un désordre structural peut sensiblement influencer la structure électronique de ces alliages incluant une possibilité de destruction complète de la bande interdite d demi-métal. Cet effet se traduit par de nouveaux états de spins minoritaires au niveau de Fermi provenant de l'imperfection de réseau cristallin [49]. Comme nous l'avons déjà discuté plus haut, la symétrie du champ cristallin prend un rôle important pour introduire un gap en hybridant les atomes de Co et Y dans la densité d'états de spin minoritaires. Dans le cas d'un désordre structural, la symétrie du champ cristallin subit un changement par rapport à la situation précédente des sites Co et Y. par conséquent, de nouveaux états peuvent apparaître au niveau de la bande interdite minoritaire du fait d'un « splitting » supplémentaire des orbitales d .

Les modèles de calcul utilisés pour les différents types de désordre structural des alliages d'Heusler sont limités par des considérations de maille unitaire. Par exemple Gerci et Hono [32] ont utilisé seulement seize atomes par maille unitaire, ainsi une petite partie de désordre

est introduite dans leur modèle, soit 25% pour le type de B2 et 12.5% pour les types DO₃ et A2.

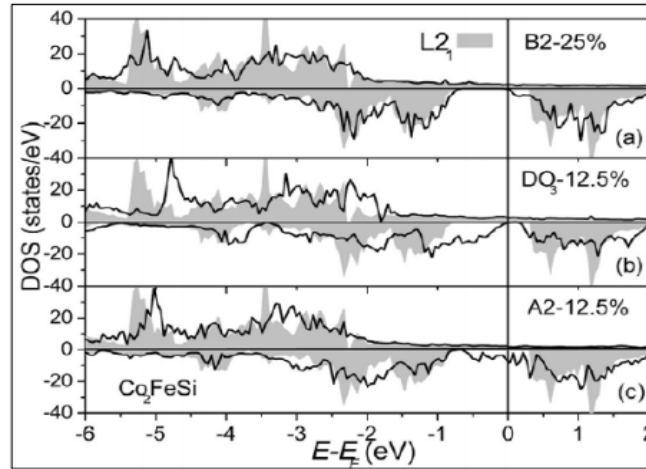


Figure IV.15 : Densité d'état de Co₂FeSi avec les désordres B2, DO3 et A2 et la phase plus ordonnée L₂₁ marquée en gris [32].

La *figure IV.15* présente le diagramme de densité d'état de Co₂FeSi pour les différentes phases, tenant compte du désordre structural introduit. Comme il n'existe pas un désordre entre les atomes de Co-Co dans le cas de B2, la bande interdite minoritaire au niveau de Fermi conserve sa position comme pour le cas L₂₁. Quand le degré de désordre augmente, la largeur de la bande interdite commence à changer. La phase DO3 présente un gap étroit par rapport aux phases plus ordonnées mais elle conserve 100% de polarisation en spin. En outre, le gap minoritaire est perdu dans le cas de la phase la plus désordonnée A2.

Galanakis et al. [36] ont étudié les effets de désordre et de dopage sur les propriétés magnétiques de Co₂MnAl et Co₂MnSi. Le dopage est simulé par la substitution de Cr et Fe. Ils ont obtenu un faible effet de désordre et dopage sur la demi-métallicité de Co₂MnSi. Co₂MnAl présente normalement une faible densité d'états minoritaires au lieu d'un gap réel. Le dopage n'influence pas la demi-métallicité de Co₂MnAl, par contre, l'excès des atomes MN ou Al détruit complètement le taux parfait de polarisation en spin, contrairement au cas du Co₂MnSi. D'un autre côté, ces auteurs ont également examiné l'effet des lacunes sur la demi-métallicité. Les lacunes des sites de Co d'un composé parfait affectent la stabilité du caractère demi-métallique en réduisant rapidement le gap minoritaire, par contre les lacunes des autres sites ne présentent pas vraiment une influence sur ce caractère. Enfin, comme nous l'avons déjà expliqué, la phase B₂ présente seulement un désordre entre les atomes Y (Fe) et Z (Al) et ce changement n'affecte pas vraiment la demi-métallicité (cf. *Figure IV.15*).

IV-6 Applications des alliages de Heusler pour la spintronique :

La première mise en évidence expérimentale de magnétorésistance tunnel en utilisant des électrodes des alliages d'Heusler a été rapportée par Inomata et al. En utilisant une électrode inférieure de $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ polycristallin et une électrode supérieure en CoFe, ils ont obtenu un taux de 16% à température ambiante [50]. En 2005, S. Akuraba et al., ont montré une large polarisation en spin (82%) du Co_2MnSi à 2°K en utilisant un alliage amorphe Al-O pour la barrière tunnel et CoFe pour l'électrode supérieure [51]. L'utilisation du Co_2MnSi pour les deux électrodes leur a permis d'obtenir un énorme taux de magnétorésistance tunnel (TMR) à 2°K de l'ordre de 590%. Cependant, ces dispositifs utilisant des alliages d'Heusler se caractérisent par une importante dépendance en température de la TMR. Le taux de magnétorésistance tunnel de la jonction $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Al-O}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ diminue à 70% à température ambiante, devenant comparable à celui des TMJ's utilisant des électrodes de CoFe [52]. Récemment, des TMR's de 386% à température ambiante ont été observées [53].

Pour les dispositifs à base de magnétorésistance géante (GMR), les valeurs du produit changement de résistance-surface ($\Delta R.A$) obtenues avec les matériaux ferromagnétiques classiques (CoFe ou NiFe) sont seulement de 1-2 $\text{m}\Omega\mu\text{m}^2$. Cela est insuffisant pour les applications telles les têtes de lecture pour des densités d'enregistrements supérieures à 1Tbit/pouce². Pour améliorer le produit $\Delta R.A$, des efforts considérables sont consacrés à deux pistes : structure de la couche intercalaire et nouveaux matériaux ferromagnétiques présentant une grande diffusion dépendante du spin. L'utilisation des alliages d'Heusler à base de Co pourrait donc constituer une approche efficace pour améliorer la GMR. Childress et al. [54] ont fabriqué une véritable tête de lecture utilisant des alliages d'Heusler (composition non publiée). La tête de lecture a montré un $\Delta R.A$ de 2.3 $\text{m}\Omega\mu\text{m}^2$ et une GMR de 5.5%. ils ont ainsi démontré la faisabilité d'enregistrements atteignant des densités de 400Gbit/pouce². Les valeurs maximales de $\Delta R.A$ (11 $\text{m}\Omega\mu\text{m}^2$) à température ambiante ont été obtenues à l'aide d'un dispositif épitaxié de $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Ag}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ [55]. Cependant, l'épaisseur de 10nm de Co_2MnSi rend cette tête peu pratique. Avec une structure plus mince ($\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{Rh}_2\text{CuSn}/\text{Co}_2\text{MnGe}$) et plus pratique pour les têtes de lecture, un $\Delta R.A$ de 4 $\text{m}\Omega\mu\text{m}^2$, obtenu en utilisant des couches de Co_2MnGe de 3.6 nm d'épaisseur [56], a permis d'obtenir des densités d'enregistrement de 670 Gbit/pouce².

Des travaux récents ont montré qu'en utilisant des matériaux d'Heusler comme des électrodes dans des MTJ permettent d'atteindre des valeurs élevées de TMR [57]. Wang et al., ont mesuré une valeur de 33% avec une électrode de Co_2FeAl [58], et Ishikawa et al. une valeur de 182% avec des électrodes de Co_2MnSi et une barrière de MgO [59].

Très récemment, une nouvelle classe s'est apparue très prometteuse des alliages de Heusler quaternaires surnommée new spin gapless semiconductors (SGS), avec des propriétés intéressante au niveau de Fermi, une orientation de spin possède un caractère semi-métallique (gap nul $E_g=0\text{eV}$) alors que l'autre direction de spin possède un gap de même que les demi-métalliques. Cette famille se montre très prometteuses avec une température de curie élevée, un moment magnétique important au niveau de Fermi et ces propriétés électroniques au niveau de Fermi, ainsi que des propriétés de transport les rendent très prometteuses pour remplacer les semi-conducteurs magnétiques dilués(DMS) [61-64].

Les alliages de Heusler se montrent très forts en cas de multitude et peuvent conquérir beaucoup des autres classes des matériaux allant jusqu'à la supraconductivité [65-67], le fait de remplacer dans la formule stœchiométrique X_2YZ , l'élément Y qui est le métal de transition par un terre rare la formule redevient X_2REZ on obtient un caractère supraconducteur t surtout dans cette classe de matériaux qui est connue avec son magnétise, ce couplage du magnétisme avec la supraconductivité les rendent très attractives dans le domaine des applications supraconductrices [68].

Une autre caractéristique importante de ces alliages est leur température de Curie élevée qui les rend intéressants, d'un point de vue de la stabilité thermique, notamment dans les alliages d'Heusler complets. Cela s'explique par un couplage interatomique robuste entre les différentes espèces formant l'alliage, d'où le fait que les Heusler complets, dont la maille ne possède pas de sites vacants, montrent des températures de Curie plus élevées que les demi Heusler [36]. Comme exemple, dans l'alliage Co_2MnSi [60], la température de curie est égale à 985 K et dans l'alliage Co_2FeGa , supérieure à 1100 K en outre, pour le composé NiMnSb la température est au alentour de 730 K [69-72].

Une autre caractéristique qui mérite d'être mentionné est la capacité de certains alliages d'Heusler à modifier leur forme avec un champ appliqué. Sous l'effet d'un champ magnétique, la maille cristalline se déforme et lorsque le champ est enlevé, l'alliage reprend sa forme originelle. Cette caractéristique, appelée mémoire à forme magnétique, a beaucoup été étudiée dans l'alliage Ni_2MnGa qui peut atteindre jusqu'à 9% de déformations sous des champs relativement faibles [73].

IV-7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré le contexte dans lequel la thèse s'inscrit. L'étude des alliages de Heusler se concentre dans un domaine appelé HMF's, qui consiste à concevoir des édifices de taille aussi réduit que possible fonctionnant à température ambiante et qui pourraient bien s'adapter à des technologies actuelles.

Récemment, cette famille de matériaux a suscité un grand intérêt technologique et fait l'objet de nombreuses études, allons de la plus simple (conducteurs) jusqu'à la plus complexes (supraconducteurs) avec des propriétés intéressantes. Mais malgré les nombreux travaux sur ces alliages, beaucoup de mécanismes restent mal compris, comme montré par les écarts entre prédictions théoriques et résultats expérimentaux. Cela justifie le fait que, plus de cent ans après sa découverte, le nombre de travaux sur ces alliages ne cessent de s'agrandir, et nous laisse l'opportunité d'investiguer sur plus de matériaux qui peuvent acquérir deux comportements différents avec des températures de curie importante et une polarisation infinie au niveau de Fermi pour des applications spintroniques citant des applications TMR & GMR.

Référence :

- [1] H. J. Elmers, S. Wurmehl, G. H. Fecher, G. Jakob, C. Felser, and G. Schonhense, 'Field dependence of orbital magnetic moments in the Heusler compounds Co_2FeAl and $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$,' *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.*, vol. 79, no. 3, pp. 557-563, Aug. 2004.
- [2] R. Umetsu, K. Kobayashi, A. Fujita, K. Oikawa, R. Kainuma, K. Ishida, N. Endo, K. Fukamichi, and A. Sakuma, 'Half-metallic properties of $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Ga}$ Heusler alloys,' *Phys. Rev. B*, vol. 72, no0 21, Dec. 2005.
- [3] P. J Webster, 'Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese,' *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 32, no 6, pp. 1221-1231, Jan. 1971.
- [4] T. M. Nakatani, N. Hase, H. S. Goripati, Y. K. Takahashi, T. Furubayashi, and K. Hono, 'Co-based Heusler Alloys for CPP-GMR Spin-Valves with large magnetoresistive outputs,' *IEEE Trans. Magn.*, vol. 48, no. 5, pp. 1751-1757, May 2012.
- [5] R. A. de Groot and F. M. Mueller, 'New class of materials : Half-Metallic Ferromagnets,' *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 25, 2024-2027, 1983.
- [6] F. Heusler, 'Über magnetische manganegierungen,' *Verhandlungen Dtsch. Phys. Ges.*, vol. 5, P. 219, 1903.
- [7] S. Picozzi, A. Continenza, and A. Freeman, 'Role of structural defects on the half-metallic character of Co_2MnGe and Co_2MnSi Heusler alloys,' *Phys. Rev. B*, vol. 69, no. 9, Mar. 2004.

- [8] 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, Apr. 2006.
- [9] M. S. Gabor, C. Tiusan, T. Petrisor, M. Hehn, Y. Lu, and E. Snoeck, 'Structural defects analysis versus spin polarized tunneling in Co₂FeAl/MgO/CoFe magnetic tunnel junctions with thick MgO barriers,' *J. Magn. Mater.*, vol. 347, pp. 79-85, Dec. 2013.
- [10] M. Belmeguenai, H. Tuzcuoglu, S. M. Chérif, K. Westerholt, T. Chauveau, F. Mazaleyrat, and P. Moch, 'Cu₂MnAl thin films grown onto sapphire and MgO substrates : Exchange stiffness and magnetic anisotropy,' *Phys. Status Solidi A*, vol. 210, no. 3, pp 553-558, Mar. 2013.
- [11] S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, and B. Hillebrands, 'Magnetic anisotropy, exchange and damping in cobalt-based full-Heusler compounds : an experimental review,' *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 19, p. 193001, May 2010.
- [12] R. Y. Umetsu, K. Kobayashi, A. Fujita, R. Kainuma, and Ishida, 'Phase stability and magnetic properties of L21 phase in Co₂Mn(Al_{1-x}Si_x) Heusler alloys,' *Mater.*, Vol. 58, no. 9, pp. 723-726, May 2008.
- [13] H. Kijima, T. Ishikawa, T. Marukame, H. Koyama, K. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto, 'Epitaxial Growth of Full-Heusler Alloy Co₂MnSi Thin Films on MgO-Buffered MgO Substrates,' *IEEE Trans. Magn.*, vol. 42, no. 10, pp. 2688-2690, Oct. 2006.
- [14] 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, Jun. 1983.
- [15] Thomas Fix, couches minces de Sr₂FeMoO₆ élaborées par ablation laser pour des jonctions tunnel magnétiques, université Louis Pasteur Strasbourg I, 2006.
- [16] Choy, T. S., J. Chien, et al. Correlation between spin polarization and magnetic moment in ferromagnetic alloys. *J. Appl. Phys.* 86, 562. 1999.
- [17] Coey, J. M. D. and M. Venkatesan, Half metallic ferromagnetism : example of CrO₂ *Journal of Applied Physics* 91(10) : 8345-8350. 2002.
- [18] Tisuan, C.-V. Thèse doctorat. Magnétisme et transport polarisé en spin dans des jonctions tunnel magnétiques. Utilisation du transport tunnel comme sonde, 2000.
- [19] Bibes, M. K. Bouzouane, et al. Tunnel magnetoresistance in nanojunctions based on Sr₂FeMoO₆, *Applied Physics Letters* 83(13) 2629-2631. 2003.
- [20] Liu, G. Y., G. H. Rao, et al. Metal semiconductor transition in non-stoichiometric double perovskite Sr₂Fe_xMo_{2-x}O₆. *Physica B condensed Matter* 334(3-4)229-233. 2003.
- [21] Bowen, M., M. Bibes, et al. Nearly total spin polarization in La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ from tunneling experiments. *Applied Physics Letters* 82(2)233-235. 2003.
- [22] De Teresa, J. M., A. Barthelemy, et al. Inverse tunnel magnetoresistance in Co/SrTiO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ : New ideas on spin-polarized tunneling . *Physical Review Letters* 81(21) :4288-4291, 1999.
- [23] Jo, M. H., N. D. Mathur, et al. Very large magnetoresistance and coherent switching in half-metallic manganite tunnel junctions. *Physical Review B* 61(22) R14905-R14908. 2000.
- [24] Li, X. W., A. Gupta, et al. Fabrication and properties of heteroepitaxial manganite, Fe₃O₄ tunnel junctions. *Applied Physics Letters* 73(22)3282-3284. 1998.
- [25] Hu, G. and Y. Suzuki. Negative Spin polarization of Fe₃O₄ in magnetite/manganite based junctions. *Phys. Rev. Lett.* 89 :276601. 2002.



- [26] Y. Sakuraba, J. Nakata, et al. Huge spin-polarization of L21-ordered Co₂MnSi epitaxial Heusler alloy film. *Jpn.J.Appl.Phys. Part 2* 44 :L1100.2005.
- [27] 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.
- [28] J. M. D. Coey and M. Venkatesan, 'Half-metallic ferromagnetism : Example of CrO₂ (invited),' *J. Appl.*, vol. 91, no. 10, p. 8345, 2002.
- [29] Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, 'Half-metallic graphene nanoribbons,' *Nature*, vol. 444, no. 7117, pp. 347-349, Nov. 2006.
- [30] S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii, and S. Asano, 'Theoretical search for half-metallic films of Co₂MnZ (Z=Si, Ge),' *Phys. B Condens. Matter*, vol. 245, no. 1, pp. 1-8, Jan. 1998.
- [31] K. Inomata, S. Okamura, A. Miyazaki, M. Kikuchi, N. Tezuka, M. Wojcik, and E. Jedryka, 'Structural and magnetic properties and tunnel magnetoresistance for Co₂(Cr,Fe)Al and Co₂FeSi full-Heusler alloys,' *J. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 5, pp. 816-823, Mar. 2006.
- [32] Z. Gercsi and K. Hono, 'Ab initio predictions for the effect of disorder and quaternary alloying on the half-metallic properties of selected Co₂Fe-based Heusler alloys,' *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, no. 32, pp. 326216, Aug. 2007.
- [33] T. Block, C. Felser, G. Jakob, J. Enslin, B. Muhling, P. Gutlich, and R. J. Cava, 'Large negative magnetoresistance effects in Co₂Cr_{0.6}Fe_{0.4}Al,' *J. Solid State Chem.*, vol. 176, no. 2, pp. 646-651, Dec. 2003.
- [34] Y. Miura, K. Nagao, and M. Shirai, 'Atomic disorder effects on half-metallicity of the full-Heusler alloys Co₂(Cr_{1-x}Fe_x)Al : first-principles study,' *Phys. Rev. B*, vol. 69, no. 14, Apr. 2004.
- [35] X. Xu, Y. Wang, D. Zhang, and Y. Jiang, 'Electronic structures and the spin polarisation of Heusler alloys Co₂FeAl surface,' *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 263, p. 012016, Jan. 2011.
- [36] 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, Mar. 2006.
- [37] I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, 'Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys,' *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 17, Nov. 2002.
- [38] J. Kubler, 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.
- [39] S. Picozzi, A. Continenza, and A. Freeman, 'Co₂MnX (X= Si, Ge, Sn) Heusler compounds : an ab initio study of their structural, electronic, and magnetic properties at zero and elevated pressure,' *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 9, sep. 2002.
- [40] S. Wurmehl, G. Fecher, H. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.-J. Lin, and J. Morais, 'Geometric, electronic, and magnetic structure of Co₂FeSi : Curie temperature and magnetic moment measurements and calculations,' *Phys. Rev. B*, vol. 72, 2005.
- [41] J. Slater, 'The ferromagnetism of nickel,' *Phys.Rev.B*, vol. 49, 7, 537-545, Apr. 1936.
- [42] L. Pauling, 'The nature of the interatomic forces in metals,' *Phys. Rev B.*, vol 54, 11, pp. 899-904, Dec. 1938.
- [43] S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, and B. Hillebrand, 'Magnetic anisotropy, exchange and damping in cobalt-based full-Heusler compounds : an experimental review,' *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 43, no 19, p. 193001, May 2010.

- [44] J. Kubler, 'First principle theory of metallic magnetism,' Phys. BC, vol. 127, no. 1-3, pp. 257-263, Dec. 1984.
- [45] H. Kandpal, G. Fecher, C. Felser, and G. Schonhense, 'Correlation in the transition metal-based Heusler compounds Co_2MnSi and Co_2FeSi ,' Phys. Rev. B, vol. 73, no. 9, Mar 2006.
- [46] W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, S. Mitani, and K. Inomata. Giant tunneling magnetoresistance up to 330% at room temperature in sputter deposited $\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{MgO}/\text{CoFe}$ magnetic tunnel junctions. Applied Physics Letters, 95 :182502,2009.
- [47] K. Kamper, W. Schmitt, G. Guntherodt, R. Gambino, and R. Ruf, 'CrO₂-A New Half-metallic Ferromagnets' Phys. Rev. Lett., vol. 59,1987.
- [48] G. H. Fecher and C. Felser, 'Substituting the main group element in cobalt-iron based Heusler alloys : $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$,' J. Phys. Appl. Phys., vol. 40, no. 6, pp. 1582-1586, Mar.2007.
- [49] V. Ksenofontov, M. Wojcik, S. Wurmehl, H. Schneider, B. Balke, G. Jakob, and C. Felser, 'Hyperfine magnetic field on iron atoms and Co-Fe disordering in Co_2FeSi ,' J. Appl. Phys., vol. 107, no. 9, p. 09B106, 2010.
- [50] K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, and N. Tezuka, 'Large tunneling magnetoresistance at room temperature using a Heusler alloy with the B2 structure,' Jpn. J. Appl. Phys., vol. 2, no. Part2, No. 4B, pp. L419-L422, Apr. 2003.
- [51] Y. Sakuraba, J. Nakata, M. Oogane, H. Kubota, Y. Ando, A. Sakuma, and T. Miyazaki, 'Huge spin-polarisation of L2₁- ordered Co_2MnSi epitaxial Heusler alloy film,' Jpn. J. Appl. Phys., vol. 44, no. No. 35, pp. L1100-L1102, aug. 2005.
- [52] Y. Sakuraba, M. Hattori, M. Oogae, Y. Ando, H. Kato, A. Sakuma, T. Miyazaki, and H. Kubota, 'Giant tunneling magnetoresistance in $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Al-O}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ magnetic tunnel junctions,' Appl. Phys. Lett, vol. 88, no. 19, p. 192508, 2006.
- [53] N. Tezuka, N. Ikeda, F. Mitsuhashi, and S. Sugimoto, '(improved tunnel magnetoresistance of magnetic tunnel junctions with Heusler $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ electrodes fabricated by molecular beam epitaxy,' Appl. Phys. Lett., vol. 94, no. 16, p. 162504, 2009.
- [54] J. R. Childress, M. J. Carey, S. Maat, N. Smith, R. E. Fontana, D. Druist, K. Carey, J. A. Katine, N. Robertson, T. D. Boone, M. Alex, J. Moore, and C. H. Tsang, 'All metal current perpendicular to plane giant magnetoresistance sensors for Narrow-track magnetic recording,' IEEE trans. Magn., vol, no. 1, pp. 90-94, jan.2008.
- [55] Y. Sakuraba, K. Izumi, T. Iwase, S. Bosu, K. Saito, K. Takanashi, Y. Miura, K. Futatsukawa, K. Abe, and M. Shirai, 'Mechanism of large magnetoresistance in $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Ag}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ devices with current perpendicular to the plane,' Phys. Rev. B, vol. 82, no. 9, sep.2010.
- [56] K. Nikolaev, P. Kolbo, T. Pokhil, X. Peng, Y. Chen, T. Ambrose, and O. Mryasov, 'All-Heusler alloy' current perpendicular to plane giant magnetoresistance,' Appl. Phys. Lett., vol9, no 22, p.222501, 2009.
- [57] S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, and B. Hillebrands. Magnetic anisotropy, exchange and damping in cobalt-based full heusler compounds : an experimental review. Journal of physics D : applied physics, 43 :193001,2010.
- [58] W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, S. Mitani, and K. Inomata. Giant tunneling magnetoresistance up to 330% at room temperature in sputter deposited $\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{MgO}/\text{CoFe}$ magnetic tunnel junctions. Applied Physics Letters, 95 :182502,2009.

- [59] T. Ishikawa, N. Itabashi, T. Taira, K. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto. Half-metallic electronic structure of Co₂MnSi electrodes in fully epitaxial Co₂MnSi/MgO/Co₂MnSi magnetic tunnel junctions investigated by tunneling spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 105 : 07B110, 2009.
- [60] R. Yilgin, Y. Sakuraba, M. Oogane, S. Mizukami, Y. Ando, and T. Miyazaki. Anisotropic intrinsic damping constant of epitaxial Co₂MnSi heusler alloy films. *Japanese journal of applied physics*, 46 : L205-L208, 2007.
- [61] L. Bainsla, KG Suresh, *Handbook of Magnetic Materials* 25, 1-260, (2016).
- [62] L Bainsla, KZ Suzuki, M Tsujikawa, H Tsuchiura, M Shirai, S Mizukami, *Applied Physics Letters*, 112 (5), 052403, (2018).
- [63] Lakhan, Bainsla, A. I. Mallick, M. Manivel Raja, A. K. Nigam, B.S.D.Ch.S. Varaprasad, Y. K. Takahashi, Aftab Alam, K.G. Suresh, K. Hono, *Phys. Rev. B.* 91, 104408 (2015).
- [64] Lakhan, Bainsla, A. I. Mallick, M. Manivel Raja, A. A. Coelho, A. K. Nigam, D. D. Johnson, Aftab Alam, K. G. Suresh, *Phys. Rev. B.* 91, 045201 (2015).
- [65] D. Bolmatov, V. V. Brazhkin, et K. Trachenko, *Sci, Rep.*) 2, (2012).
- [66] T. O. Cheche, M. C. Chang, S. H. Linn, *Chem. Phys.* 309, 109 (2005).
- [67] R. Poilblanc et F. Crasnier, 744-1, *EDP Sciences* (2006).
- [68] T. Graf, C. Felser, *Progress in Solid State Chemistry*, 39,1-50 (2011).
- [69] P. J. Brown, K. U. Neumann, P. J. Webster, and K. R. A. Ziebeck. The magnetization distributions in some heusler alloys proposed as half metallic ferromagnets. *Journal of physic : condensed matter*, 12 : 1827,2000.
- [70] Chunsheng Liu, Claudia K. A. Mewes, Mairbek Chshiev, Tim Mewes, and William H. Butler. Origin of low Gilbert damping in half metals. *Applied physics Letters*, 95 :022509, 2009.
- [71] S. Mizukami, D. Watanabe, M. Oogane, Y. Ando, Y. Miura, M. Shirai, and T. Miyazaki. low damping constant for Co₂FeAl heusler alloy films and its correlation with density of states. *Journal of applied physics*, 105 : 07D306, 2009.
- [72] A. Sozinov, A. A. Likhachev and K. Ullakko, *Proceedings of SPIE* 4333, 189-196 (2001).
- [73] J. Enkovaara, *Atomistic simulations of magnetic shape memory alloys*, 119,(2003).

V

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Sommaire

<i>V-1</i>	<i>Introduction.....</i>	<i>93</i>
<i>V-2</i>	<i>Méthode de calcul.....</i>	<i>93</i>
<i>V-3</i>	<i>Propriétés structurales.....</i>	<i>94</i>
<i>V-4</i>	<i>Propriétés élastiques et mécaniques.....</i>	<i>104</i>
<i>V-5</i>	<i>Propriétés électroniques.....</i>	<i>116</i>
<i>V-6</i>	<i>Propriétés magnétiques.....</i>	<i>135</i>
<i>V-7</i>	<i>Propriétés thermodynamiques.....</i>	<i>139</i>
<i>V-8</i>	<i>Propriétés optiques.....</i>	<i>147</i>
<i>V-9</i>	<i>Conclusion.....</i>	<i>153</i>
	<i>Bibliographie</i>	

L'apparition des alliages de Heusler a suscité un grand intérêt technologique sur ces nouveaux matériaux intelligents dans les domaines de la physique des matériaux. Les travaux ont atteint une certaine maturité, ce qui permet maintenant de progresser au niveau application. En revanche, la compréhension des métaux de transition dans ces derniers reste encore loin d'être satisfaisante.

Dans ce travail, nous considérons l'application aux nouveaux alliages de Heusler auxquels nous appliquerons de la simulation numérique, qui semble importante du point de vue fondamental pour ces matériaux en attendant d'une hypothétique synthèse.

V-1 Introduction

Récemment, les alliages de Heusler paraissent comme une nouvelle classe de matériaux avec des propriétés considérables aux intérêts technologiques, allant des simples matériaux, aux matériaux à mémoire de forme, arrivant aux supraconducteurs. Ces propriétés restent encore méconnaissables. Nous nous intéressons dans ce travail aux alliages de Heusler ferromagnétiques dont nous investiguons sur leurs propriétés cristallines, magnétiques et électroniques. L'expérience se penche sur quelques types des alliages de Heusler connus à base de cobalt et manganèse. Notre but est de tenter d'étudier de nouveaux Heusler inexplorés expérimentalement et qui peuvent être prometteurs pour des applications spintroniques. Les calculs théoriques permettent la substitution ou bien l'addition des éléments dans les composés choisis afin de sélectionner le plus intéressants.

L'un des alliages de Heusler, à base de cobalt, le plus attrayant est le Co_2FeAl (CFA) car il possède un caractère demi-métallique ferromagnétique avec une grande température de Curie ($T_C > 1000$ K) qui lui permet d'être utilisé à température ambiante. Ces caractéristiques particulières les rendent prometteurs pour des applications pratiques. En effet, on peut citer le fait qu'ils pourraient conduire à des taux de magnétorésistance tunnel élevés (360% à température ambiante), quand ils sont utilisés comme électrode dans les jonctions tunnel magnétiques.

Dans ce chapitre, de nouveaux composés sont proposés dans le but d'étudier leurs propriétés structurales, mécaniques, magnétiques, électroniques, thermodynamiques et optiques. Les alliages de Heusler complets Fe_2MnZ ($Z=\text{P, As, Sb}$), Co_2YZ ($Z=\text{P, As, Sb}$) et Nb_2GdZ ($Z=\text{Si, In}$), les demi-Heusler NiFeZ ($Z=\text{Si, Ge}$) et $\text{CoVSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) et les alliages d'Heusler quaternaires NiFeMnZ ($Z=\text{Al, Ga, In, Sn}$) sont examinés dans le cadre de la DFT où deux différentes approximations des méthodes *ab initio* implémentées dans le code Wien2K ont été utilisé pour traiter l'énergie d'échange et de corrélation. Les éléments Fe, Ni, Mn, Co, Y, Nb et Gd sont des éléments proches dans la périodicité, alors que P, As, Sb, Si, Ge, Al, Ga, In et Sn sont dans différent groupe dans le tableau périodique.

V-2 Méthode de calcul

Afin de rechercher les principales propriétés de stabilisation, nous devons passer impérativement par les paramètres de conditionnement des méthodes numériques. Pour les méthodes *ab-initio* dans le formalisme DFT+FPLAPW, il existe deux principaux ajustements :

- 1- La taille de la base d'ondes planes par le choix du Cutoff E_c (énergie de coupure) qui permet une approximation correcte des fonctions propres.
- 2- la qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin (par un nombre k points suffisamment élevé).

Nos calculs sont réalisés en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total implémentée dans le code Wien2k. Les approximations utilisées durant ces calculs sont citées après pour chaque famille de matériaux. Les fonctions de base, les densités électroniques, et les potentiels sont étendus en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans les sphères atomiques avec un cutoff $l_{max}=10$, et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Le paramètre $R_{mt}K_{max}$ qui contrôle la taille des bases est pris égal à 9. Les critères de convergence sur l'énergie est de l'ordre 0.1 mRy. L'énergie de séparation des états de cœur et des états de valence est basée sur -7.0 Ry. les rayons muffin-tin sont choisis comme suit :

Elément	Ni	Fe	Mn	Co	Y	V	Nb	Gd	P	As	Sb	Si	Ge	In	Al	Ga	Sn
$R_{m}(u.m.a)$	2.0	2.0	2.0	2.1	2.0	2.0	2.1	2.3	1.9	2.0	2.2	1.8	1.9	2.0	2.0	2.0	2.1

V-3 Propriétés structurales

La détermination des propriétés structurales est le premier pas important précédant l'obtention par le calcul des propriétés physiques et chimiques d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique. Pour cela l'énergie totale a été calculée en variant le volume dans le but de déterminer les paramètres d'équilibre du réseau et le module de rigidité ainsi que sa première dérivée, nous avons ajusté nos courbes à l'aide de l'équation d'état de *Murnaghan* [1] donnée par la formule :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (V-3-1)$$

avec :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right)^{-1/B'} \quad (V-3-2)$$

Où $E(V)$ représente l'énergie de l'état fondamental avec un volume de cellule V ; V_0 est le volume de la cellule unité à une pression nulle. Le volume V_0 et l'énergie E_0 sont donnés par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$ et le module d'incompressibilité B_0 , déterminé par la courbe à V_0 , nous permet de connaître la rigidité du cristal, c'est à dire l'énergie requise pour produire une déformation du cristal ; plus ce module est grand, plus ce cristal est rigide. Le module d'incompressibilité B est déterminé par :

$$B = V \frac{d^2E}{dV^2} \quad (V-3-3)$$

Où l'énergie minimale E_{min} représente l'énergie fondamentale du système.

V-3-1 Fe_2MnZ ($Z= P, As, Sb$)

En premier lieu, nous commençons nos investigations sur les alliages d'Heusler pour la famille Fe_2MnZ ($Z= P, As, Sb$). Afin de tirer les informations sur la stabilisation des structures cristallines de ces composés d'Heusler complets, nous avons choisi les deux structures cubiques, la structure $L2_1$ (type $AlCu_2Mn$) du groupe d'espace N° 225 où les atomes de Fe occupent les positions 4a (0,0,0) et 4b ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), et les atomes de Mn et Z occupent les positions 4c ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) et 4d ($\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$) respectivement, pour les deux cas paramagnétiques (PM) et ferromagnétiques (FM). Puis la structure cubique (type $CuHg_2Ti$) du groupe d'espace N° 216 a été prise en considération. Les résultats sont illustrés dans la figure V.3.1.1.

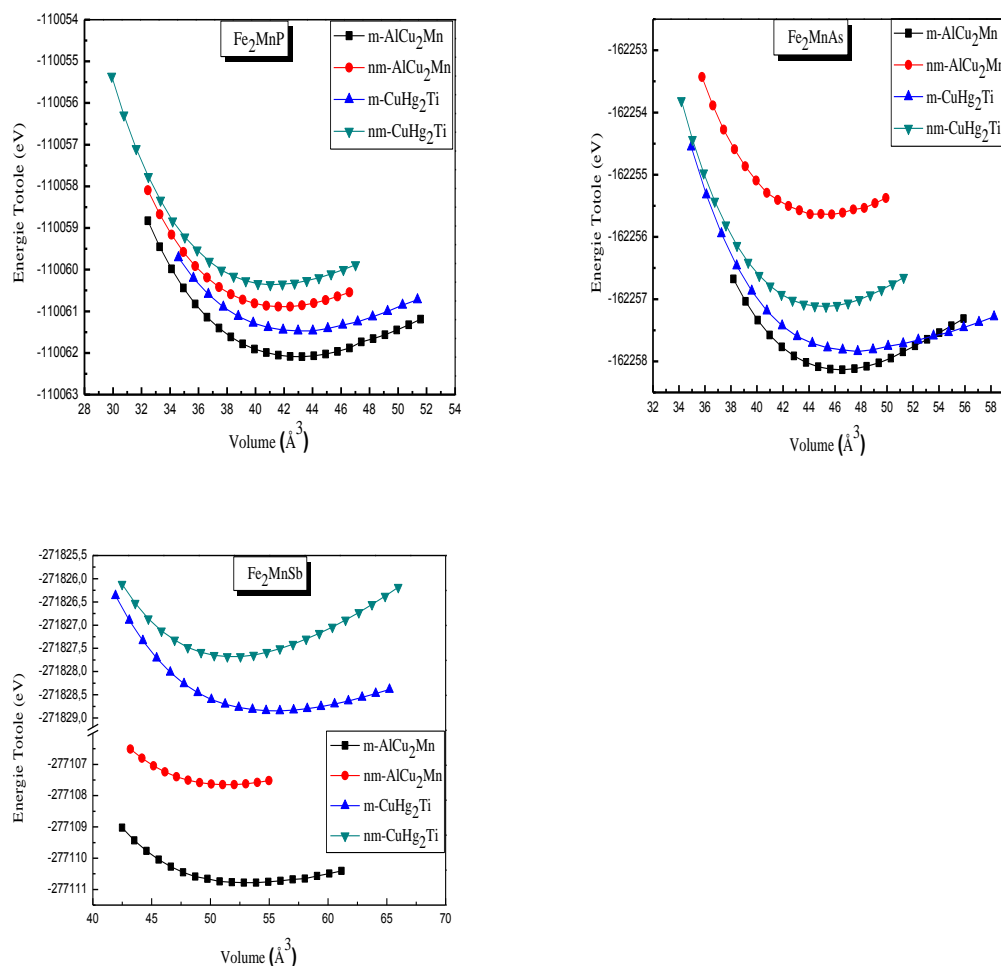


Figure V.3.1.1 : Variation des énergies totales en fonction des volumes des composés Heusler Fe_2MnZ ($Z=P, As, Sb$) pour les deux états paramagnétiques (PM) et ferromagnétiques (FM) et pour la structure $L2_1$ (type $AlCu_2Mn$) et la structure X (type $CuHg_2Ti$).

Avant d'aborder les séries de calculs, nous allons vérifier la règle de structure des alliages de Heusler, c'est-à-dire le numéro atomique des métaux de transitions X et Y de chaque alliage de Heusler. Dans le cas où le numéro atomique du premier composé X est

supérieur au deuxième composé Y, cela favorise la phase cubique AlCu_2Mn , et pour le cas échéant la phase cubique CuHg_2Ti est la plus préférable. Revenant à la figure V.3.1.1, il est bien clair que la structure cubique du type $L2_1$ est la plus favorable pour les trois composés. L'intervalle entre l'état paramagnétique et l'état ferromagnétique paraît important; ce dernier est énergétiquement stable ce qui le rend avantageux pour ces trois alliages d'Heusler. Aussi, le paramètre de maille croît en fonction du nombre atomique de l'élément Z ($Z=\text{P, As, Sb}$); ce qui signifie que la taille de l'atome X influe sur le volume de la maille élémentaire.

Ensuite, nous avons optimisé le paramètre de maille, le module de rigidité ainsi que sa première dérivée (B') par rapport à la pression et l'énergie de formation des alliages d'Heusler Fe_2MnZ ($Z=\text{P, As, Sb}$). Le tableau V.3.1.1 rassemble nos résultats comparés à ceux obtenus par la littérature [2].

Tableau V.3.1.1: Paramètre de maille $a(\text{Å})$, module de rigidité (B), sa première dérivée (B'), dans la structure $L2_1$ (type AlCu_2Mn) du groupe d'espace N° 225 et la structure X (type CuHg_2Ti) du groupe d'espace N° 216, et pour les cas paramagnétiques et ferromagnétiques des composés Fe_2MnZ ($Z=\text{P, As, Sb}$).

Matériaux		$a(\text{Å})$	$V_0(\text{Å}^3)$	$B(\text{GPa})$	B'
Fe_2MnP	NM	5.498	41,906	260.742	4.31
	M	5.57	42,942	234.146	4.58
			42.738 ¹	288.506 ¹	4.34 ¹
Fe_2MnAs	NM	5.675	45,252	217.612	4.98
	M	5.711	46,398	203.526	5.66
			NM	5.918	51,369
Fe_2MnSb	M	5.993	53,248	143.376	6.34

¹FP-LAWP Réf [2].

D'après le tableau V.3.1.1, nous remarquons que les paramètres de maille augmentent progressivement avec l'augmentation du numéro atomique de l'élément X, par contre c'est la tendance inverse du module de rigidité. En revanche, l'augmentation du paramètre de maille provient principalement de l'augmentation du rayon atomique de l'élément X et cela est dû au changement d'intensité dans les liaisons ioniques. Il est clair que nos résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature pour le composé Fe_2MnP [2].

V-3-2 Co_2YZ ($Z= P, As, Sb$)

Ensuite, nous avons considéré plus particulièrement les composés d'Heusler à base de cobalt Co_2YZ ($Z= P, As, Sb$), qui représente l'élément le plus étudié et synthétisé depuis les années 1980. L'originalité de notre idée est de se servir de la méthode modifiée de Becke-Johnson mBJ-GGA qui est probablement la plus fiable pour corriger l'énergie du gap de nos matériaux Co_2YZ ($Z= P, As, Sb$). Nous avons utilisé la méthode PBE-GGA ou le calcul a été effectué en fixant les paramètres de la maille. Nous avons calculé et tracé dans la figure V-3-2-1 les énergies totales en fonction du volume pour la structure $L2_1$ (type $AlCu_2Mn$) et la structure X (type $CuHg_2Ti$), dans les deux cas paramagnétiques et ferromagnétiques.

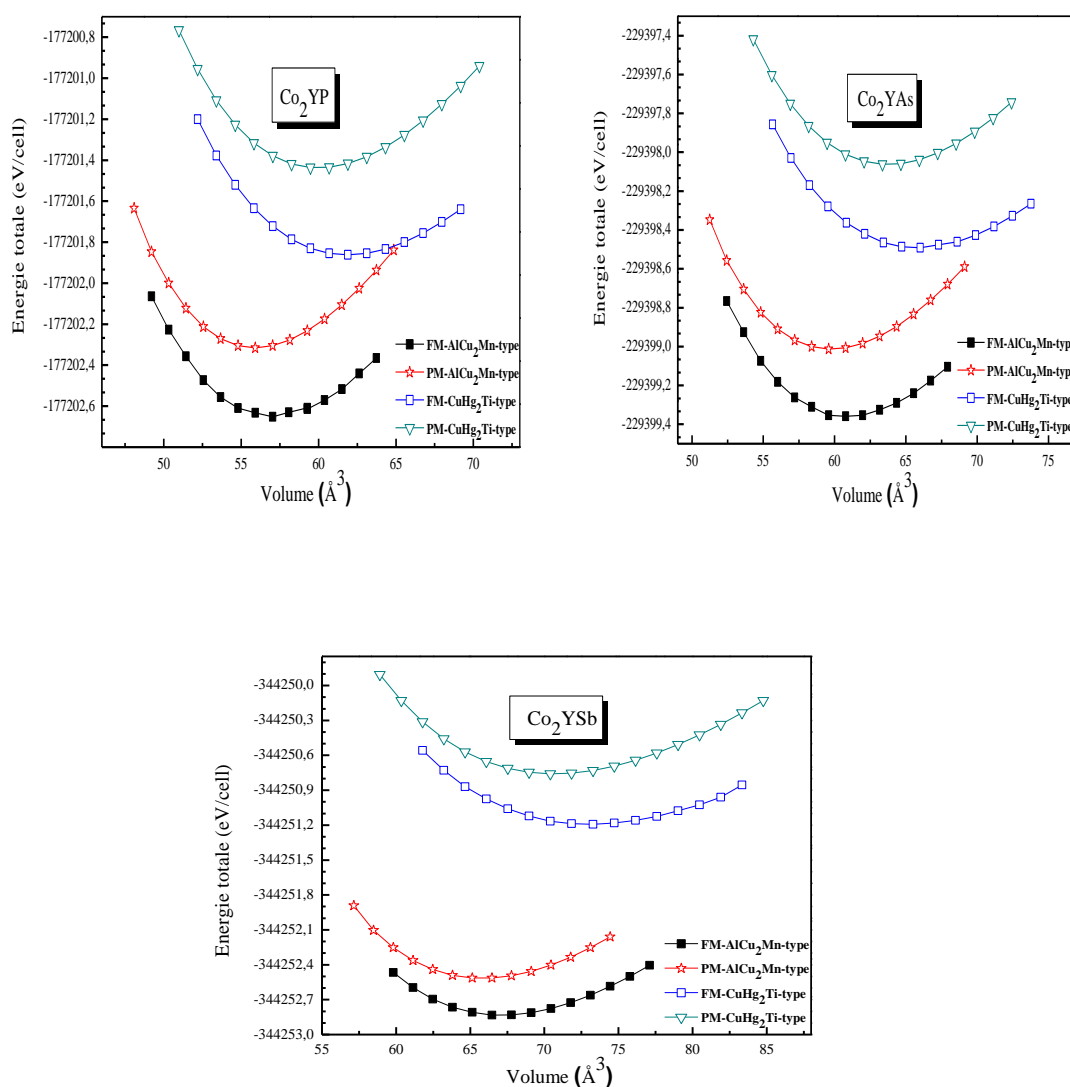


Figure V.3.2.1 : Variation relative des énergies totales en fonction des volumes des composés Heusler Co_2YZ ($Z=P, As, Sb$) pour les deux états paramagnétiques (PM) et ferromagnétiques (FM) et pour les deux types de structures cubiques, la structure $L2_1$ (type $AlCu_2Mn$) du groupe d'espace N° 225 et la structure X (type $CuHg_2Ti$) du groupe d'espace N° 216.

Rappelons que, pour cette classe de matériaux, nous avons respecté la règle de structure des alliages de Heusler, où le numéro atomique du premier composé est plus grand que le second donc cela montre que notre composé se cristallise dans la phase cubique $L2_1$ et on confirme cela à partir de nos figures où l'état ferromagnétique dans la structure $L2_1$ est le plus favorable pour nos trois matériaux. Nous avons utilisé l'ajustement avec l'aide de l'équation d'état empirique de Murnaghan, pour tirer les propriétés fondamentales mentionnées dans le tableau suivant. D'après la figure V-3-2-1, nous remarquons que l'écart énergétique entre les états ferromagnétiques (FM) est important et favorise ce dernier par rapport aux états paramagnétiques (PM). Le tableau V-3-2-1 rassemble les résultats pour le paramètre de maille $a(\text{Å})$ à l'état d'équilibre, le module d'incompressibilité (B) ainsi que sa première dérivée (B'), pour les trois composés Co_2YP , Co_2YAs et Co_2YSb .

Tableau V.3.2.1 : paramètre de maille $a(\text{Å})$, module de rigidité (B), sa première dérivée (B'), dans la structure $L2_1$ (type AlCu_2Mn) du groupe d'espace N° 225 et la structure X (type CuHg_2Ti) du groupe d'espace N° 216 des composés Co_2YZ ($Z=\text{P, As, Sb}$), seul le cas ferromagnétique est considéré.

Phase $L2_1$ Groupe d'espace N° 225	$a(\text{Å})$	$V_0 (\text{Å}^3)$	$B(\text{GPa})$	B'
Co_2YP	6.111	57.092	138.272	3.351
Co_2YAs	6.2446	60.939	123.526	4.163
Co_2YSb	6.451	67.121	118.662	4.521

Les résultats obtenus indiquent que le paramètre de maille augmente avec le nombre atomique de l'élément Z . C'est la tendance inverse pour le module de rigidité, plus le paramètre de maille devient important plus la valeur du module de rigidité diminue.

V-3-3 NiFeZ ($Z= \text{Si, Ge}$)

Basés sur l'expérimentation, des composés d'une grande importance ont été choisis et étudiés pour leurs propriétés impressionnantes, soit les demi-Heusler. La phase cubique $C1_b$ du groupe d'espace $N^\circ=216$ est bien adaptée pour les alliages demi-Heusler dont l'étude n'est basée que sur le paramètre de maille a (le volume de la cellule unitaire $V=a^3/4$). Szytula et al [3] ont montré expérimentalement l'existence du composé NiFeGe dans la phase hexagonale du type Ni2-In du groupe d'espace $P6_3/mmc$ N°:194, où les atomes sont positionnés comme suit : les métaux de transitions occupent les deux sous réseaux : deux a: (0,0,0) et (0,0,1/2) et deux d: (1/3,2/3,3/4) et (2/3,1/3,1/4) et les atomes Si ou Ge occupant les deux sous réseaux c: (1/3,2/3,1/4) et (2/3,1/3,3/4).

Cette structure est basée sur trois paramètres, le paramètre de maille a qui permet le

calcul du volume $V = \sqrt[3]{a^2 \frac{c}{2}}$ la grandeur $n=c/a$, et le paramètre interne u .

Notre idée est de proposer une nouvelle phase hexagonale afin de confirmer la stabilité de cette phase hexagonale à basse, moyenne et haute température.

Les paramètres de maille des demi-Heusler NiFeSi et NiFeGe dans la phase cubique $C1_b$, et la phase hexagonale ont été calculés. Nous avons considéré les deux états non magnétique et magnétique puis nous avons illustré les résultats dans la figure V-3-3-1.

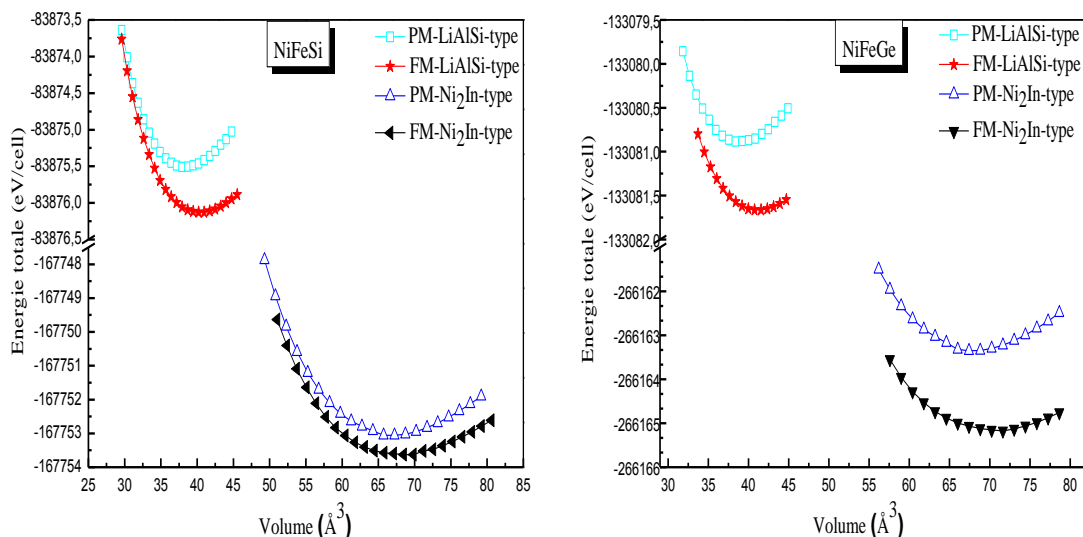


Figure V.3.3.1 : Variation des énergies totales en fonction des volumes des composés demi-Heusler NiFeSi et NiFeGe pour les deux états paramagnétiques (PM) et ferromagnétiques (FM) et pour les deux types de structures, la structure cubique $C1_b$ (type AlCu2Mn), la structure hexagonale (type Ni2-In du groupe d'espace N° 193).

Le tableau V-3-3-1 liste les résultats pour le paramètre de maille $a(\text{Å})$ à l'état d'équilibre, le module d'incompressibilité (B) ainsi que sa première dérivée (B'), pour les composés demi-Heusler NiFeSi et NiFeGe. qui sont en bon accord avec le travail expérimental [3].

Tableau V.3.3.1: paramètre de maille de la phase hexagonale des composés demi-Heusler NiFeSi et NiFeGe. Seul l'état magnétique est considéré. Valeur expérimentale [4] et la différence relative entre les résultats calculés théoriquement et expérimentalement du paramètre de maille sont citées pour la comparaison.

Phase Ni_2In Groupe d'espace N° 194	A	C	c/a	B	B'	Différence relative (%)
NiFeSi	3.888	5.13	1.328	194.77	3.88	
NiFeGe	4.114	5.015	1.219	149.035	3.86	0.3
	4.008 ¹	5.072 ¹	1.265 ¹			

¹Résultat expérimental Référence [3].

Une remarque supplémentaire peut être citée, une légère surestimation du paramètre de maille du par la GGA est représentée par une différence relative de 0.30%.

V-3-4 $CoVSi_{1-x}Ge_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

Dans ce paragraphe, Notre choix s'est focalisé sur les alliages demi Heusler CoVSi et CoVGe de la structure cubique $C1_b$. Nous étudierons particulièrement l'alliage $CoVSi_{1-x}Ge_x$. A priori, la substitution du Si , dans ce cas, par le Ge pourrait être responsable du changement dans le

comportement de la structure électronique afin de détecter d'éventuelles particularités conduisant par la suite à améliorer les propriétés électroniques des composés parents CoVSi et CoVGe. Les résultats structuraux sont représentés dans la figure V.3.4.1 mentionnée ci-dessus, nous avons tracé la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux composés CoVSi et CoVGe dans la structure cubique $C1_b$ (groupe d'espace $N^\circ=216$).

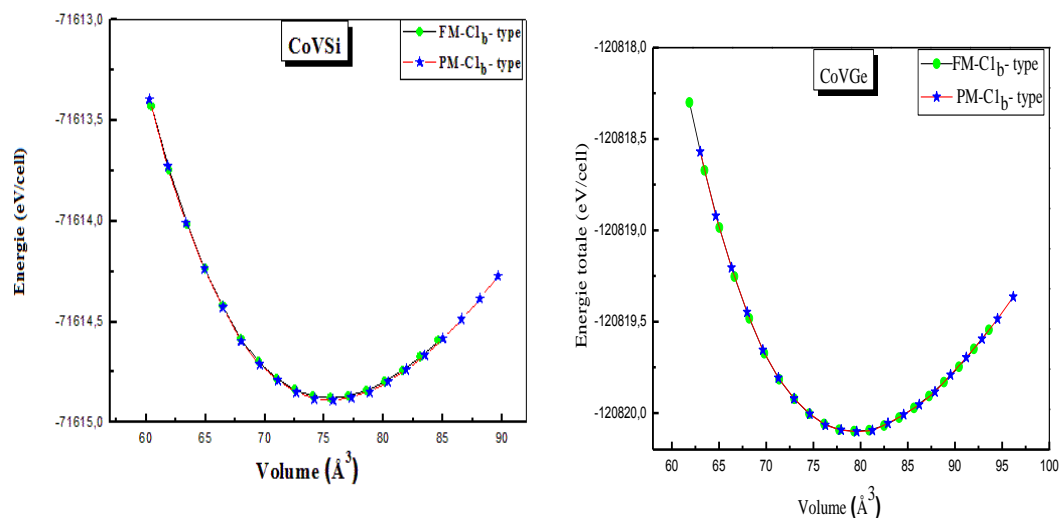
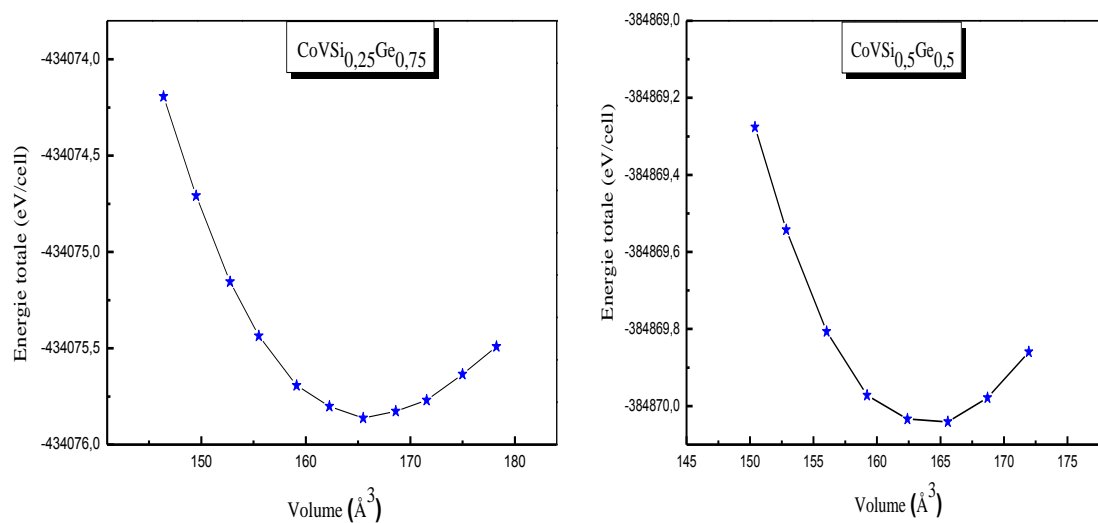


Figure V.3.4.1 : Variation relative des énergies totales en fonction des volumes des composés demi-Heusler CoVSi et CoVGe pour les deux états paramagnétiques et ferromagnétiques pour la structure cubique $C1_b$ (type $AlCu_2Mn$) du groupe d'espace $N^\circ 216$. Nous remarquons que les deux courbes sont confondues, l'état paramagnétique est choisi pour le calcul des autres propriétés pour tous les composés.

La figure V-3-4-2 mentionne la valeur énergétique des alliages $CoVSi_{1-x}Ge_x$ pour les concentrations ($X=0.25 ; 0.50 ; 0.75$) obtenus par une super cellule de 12 atomes.



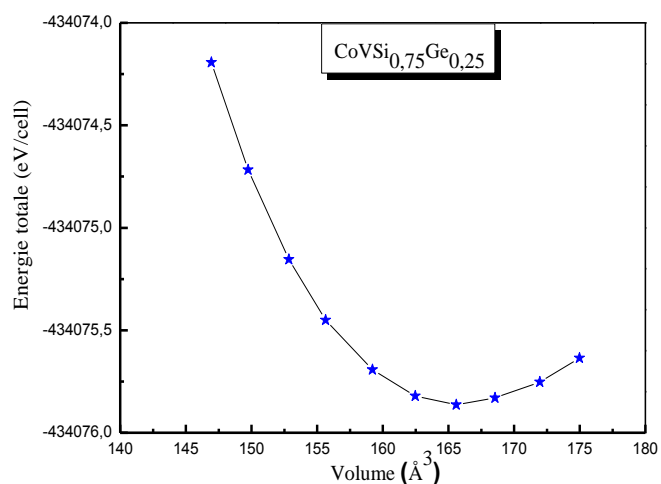


Figure V.3.4.2 : La variation des énergies totales pour les concentrations ($X= 0.25 ; 0.50 ; 0.75$) en fonction des volumes des composés demi-Heusler CoVSi et CoVGe , pour la structure cubique $C1_b$ (type AlCu_2Mn) du groupe d'espace N° 216, seul le cas paramagnétique est considéré

La figure V-3-4-3 représente la variation de l'énergie du gap en fonction des concentrations. Nous constatons que le gap est décroissant en fonction de la concentration. Nous concluons que la substitution des éléments sp influence sur l'hybridation entre états de l'orbital d et celui de l'élément sp au niveau de Fermi.

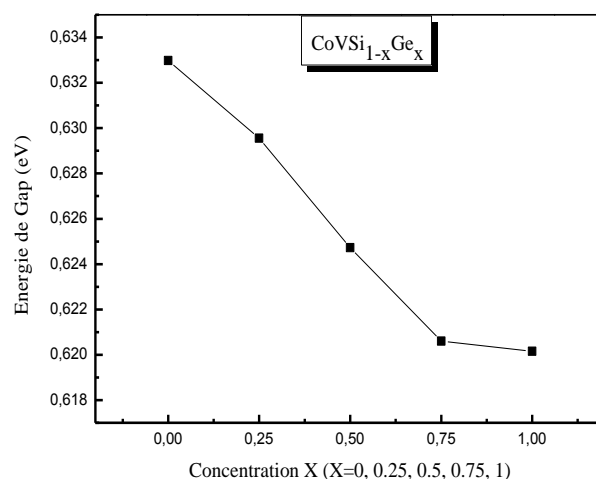


Figure V-3-4-3 : La variation du gap du composé $\text{CoVSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ en fonction du concentration X ($X=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).

La figure V-3-4-4 montre la décroissance du paramètre élémentaire de maille a en fonction de la concentration. Cela indique qu'elle suit la loi de Vegard, la VCA est vérifiée. Dans la même figure, Il est clair que le module de rigidité a la tendance inverse par rapport au paramètre de maille, mais la variation est un peu légère.

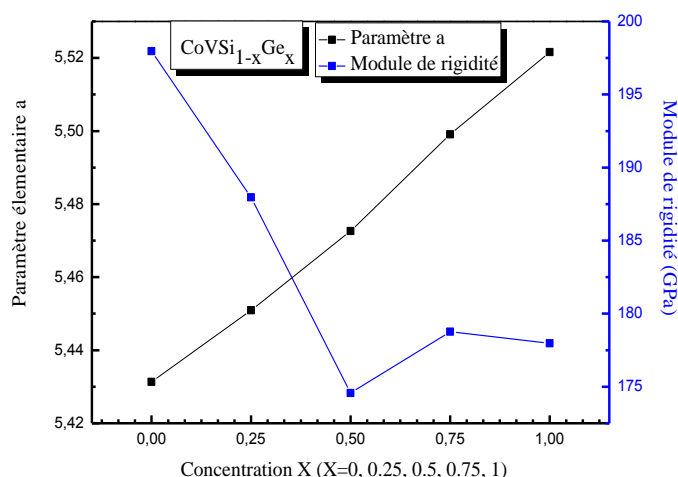


Figure V-3-4-4 : Variation du paramètre élémentaire a (Å) et le module de rigidité B (GPa) du composé $\text{CoVSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ en fonction du concentration X ($X=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$). Nous pouvons déduire à partir du tableau V-3-4-1 ci-dessus que le paramètre du réseau obtenu à équilibre augmente lorsque la concentration diminue, c'est le comportement inverse pour le module de rigidité. Aussi, nous remarquons que les modules de compression des alliages $\text{CoVSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ (concentration) sont égaux à ceux des CoVZ ($Z=\text{Si, Ge}$; parent).

Tableau V.3.4.1 : Paramètre de maille a (Å), module de rigidité (B), sa première dérivée (B'), pour la structure cubique $C1_b$ (type AlCu_2Mn) du groupe d'espace $N^\circ 216$ pour les composés $\text{CoVSi}_{1-x}\text{Ge}_x$, seul le cas paramagnétique est considéré.

Matériaux	a (Å)	V_0 (Å ³)	B (GPa)	B'
CoVSi	5.4313	270.3075	197.9624	3.8366
CoVSi ₇₅ Ge ₂₅	5.4509	1092.9364	187.9594	4.6372
CoVSi ₅₀ Ge ₅₀	5.4726	1106.0397	174.5720	4.9036
CoVSi ₂₅ Ge ₇₅	5.4991	1122.2276	178.7672	4.5549
CoVGe	5.5216	284.0150	177.9730	4.2092

Il n'existe aucune référence pour la comparaison avec nos résultats.

V-3-5 NiFeMnZ (Z=Al, Ga, In, Sn)

En cinquième lieu, nous procédons à l'étude du comportement des alliages de Heusler sous forme quaternaire NiFeMnZ ($Z=\text{Al, Ga, In, Sn}$) dans la phase cubique LiMgPdSn du groupe d'espace $F-43m$. Tout d'abord, nous abordons l'étude de propriétés structurales où l'état ferromagnétique de la phase cubique pour les quatre composés NiFeMnAl , NiFeMnGa , NiFeMnIn et NiFeMnSn est confirmé. Nous avons illustré les résultats dans la figure ci-dessous. Cela a fait l'objet d'une publication internationale [4].

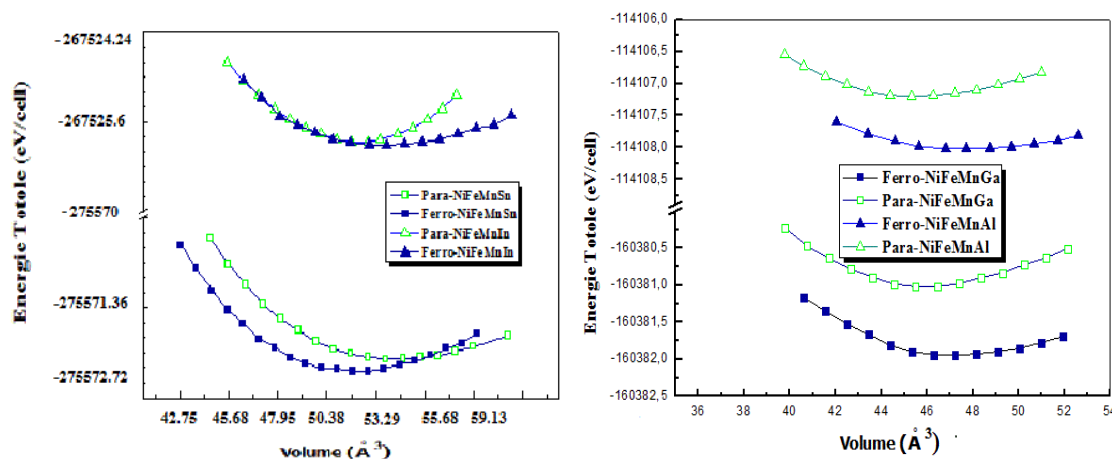


Figure V.3.5.1: Variation relative des énergies totales en fonction du volume des composés Heusler quaternaire NiFeMnZ (Z= Al, Ga, In, Sn) pour la structure cubique LiMgPdSn du groupe F-43m pour les deux cas magnétiques.

Il est bien clair que les des états ferromagnétiques pour nos composés sont les moins énergétiques et par conséquent les plus adaptés pour l'étude de la structure électronique.

Le tableau V-3-5-1 ci-dessous montre les paramètres essentiels tirés à partir des optimisations géométriques.

Tableau V.3.5.1 : paramètre de maille $a(\text{Å})$, module de rigidité (B), sa première dérivée (B') pour la structure cubique LiMgPdSn du groupe d'espace F-43m pour les composés NiFeMnZ (Z= Al, Ga, In, Sn) et pour les deux cas magnétiques.

Matériaux	$a(\text{Å})$	$V_0 (\text{Å}^3)$	B(GPa)	B'
NiFeMnAl	5.737	45.176	187.641	4.848
NiFeMnGa	5.744	45.345	211.685	4.061
NiFeMnIn	5.992	53.444	160.382	4.432
NiFeMnSn	6.002	54.473	168.629	4.056

V-3-6 Nb_2GdZ (Z=Si, In)

Enfin, nous avons reporté la famille des alliages de Heusler X_2REZ (Z=Si, In) dans lequel le métal de transition Y dans la composition stœchiométrique X_2YZ sera remplacé par un autre métal plus lourd (terre rare). A cet effet, la formule redevient X_2REZ (Z= Si, In) permettant de voir l'influence des états énergétiques d'orbital $5f$ sur la structure électronique. Généralement cette classe de matériaux est connue pour des applications supraconductrices.

Utilisant la même méthode décrite auparavant et les résultats sont affichés dans les figures qui suivent.

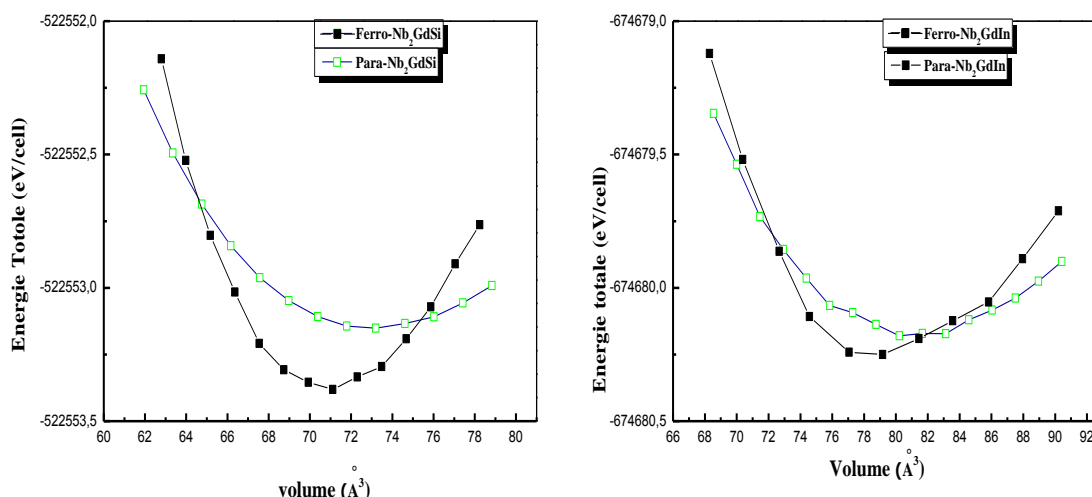


Figure V.3.6.1 : Variation relative des énergies totales en fonction des volumes des composés d'Heusler Nb_2GdZ ($Z=Si, In$) pour les deux états paramagnétiques (PM) et ferromagnétiques (FM) et pour les deux types de structures cubiques, la structure $L2_1$ (type $AlCu_2Mn$) du groupe d'espace $N^\circ 225$.

Les deux figures montrent l'état ferromagnétique le plus stable pour nos composés et les résultats tirés à partir de ces structures sont mentionnés dans le tableau V.3.6.1.

Le paramètre structural a été tiré à partir du volume et sera utilisé pour calculer les propriétés électroniques.

Tableau V.3.6.1 : Paramètre de maille $a(\text{\AA})$, module de rigidité (B), sa première dérivée (B') dans la structure $L2_1$ (type $AlCu_2Mn$) du groupe d'espace $N^\circ 225$ des composés Nb_2GdZ ($Z=Si, In$), seul le cas ferromagnétique est considéré.

Matériaux	$a(\text{\AA})$	B (GPa)	B'
Nb_2GdSi	6.630	127.711	3.83
Nb_2GdIn	6.922	89.965	4.60

V-4 Propriétés élastiques et mécaniques

V-4-1 Propriétés élastiques

L'utilisation des méthodes de premier principe basées sur la DFT dans l'étude des propriétés élastiques des composés inorganiques est maintenant bien établie [5-8]. Tout corps solide, soumis à des contraintes externes, répond d'une légère déformation et cela est connu par l'élasticité. Les contraintes appliquées sont décrites par des tenseurs qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent. Les modules d'élasticité relient d'une façon linéaire le tenseur des contraintes à celui des déformations dans le régime où la loi de Hooke s'applique.

D)- Pour un système cubique : Dû à la grande symétrie, il possède seulement trois modules d'élasticité indépendants à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} , comme :

$$(C_{11}=C_{22}=C_{33} ; C_{12}=C_{23}=C_{31} ; C_{44}=C_{55}=C_{66}).$$

Nous avons évalué les modules d'élasticité par un calcul de l'énergie totale pour un système perturbé qui repose sur la méthode détaillée dans les références [9-10]. Il est possible de choisir la déformation pour que le volume reste constant et l'énergie soit donnée en fonction de cette déformation.

Pour calculer les coefficients C_{11} et C_{12} , on applique un tenseur de déformation orthorhombique à volume conservé. Par ailleurs, le module d'incompressibilité pour un cristal cubique isotrope, s'écrit en fonction de C_{11} et C_{12} comme suit :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{V-4-1})$$

Pour le calcul du module d'élasticité C_{44} , on utilise un tenseur de déformation monoclinique à volume conservé. Nous recommandons la référence [7] pour plus de détail sur les tenseurs de déformations pour un cristal cubique.

Pour le système cubique, les matériaux doivent satisfaire les critères de stabilité suivants [11]: $C_{11} > 0$, $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{44} > 0$.

II)- Pour un système hexagonal : les constantes élastiques C_{ijkl} peuvent être obtenues en augmentant l'énergie totale $E(V, \alpha)$ du cristal dans une série de Taylor en fonction de la faible quantité (tenseur) α suivant la relation de base de thermodynamique pour les solides déformables tout en conservant les termes quadratiques de la série [12], nous obtenons :

$$dE = TdS + V_0 \sum C_{ijkl} \alpha_{kl} d\alpha_{ij} \quad (\text{V-4-2})$$

Ou, après intégration :

$$E = E_0 + TdS_{def} + \frac{1}{2} V_0 \sum C_{ijkl} \alpha_{ij} \alpha_{kl} \quad (\text{V-4-3})$$

Ici dS_{def} représente le changement de l'entropie sous la déformation du cristal ; V_0 et E_0 sont respectivement le volume de la cellule élémentaire et l'énergie totale du cristal non déformé ; α_{ij} (i, j= x,y,z) est le tenseur de déformation.

Notons que : $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$,

Nous introduisons la désignation $xx=1$, $yy=2$, $zz=3$, $xy=yx=6$, $xz=zx=5$, et $yz=zy=4$.

Pour un cristal hexagonal, il possède une symétrie inférieure, alors il y a cinq modules d'élasticité indépendants à savoir C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} et C_{44} [13]. Puisque nous avons utilisé la méthode FP-LAPW GGA comme moyen du calcul à $T=0$ K, le terme d'entropie mentionné dans l'équation (V-4-3) sera négligé tout au long du calcul.

Dans le cas général, la déformation pour un système hexagonal se présente sous la formule suivante :

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} 1 + \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & 1 + \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & 1 + \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{V-4-4})$$

Afin de déterminer les cinq constantes élastiques C_{ij} , il est nécessaire de calculer les cinq différentes déformations en appliquant cinq tenseur différents. Représenté comme suit :

(1) Le cristal est soumis à une tension uniforme suivant le plan xy . Dans ce cas, le volume du cristal croit et la matrice de déformation s'écrit comme suit :

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} 1 + \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{V-4-5})$$

Puisque les symétries du cristal sont retenues, nous ajoutons la matrice (V-4-5) à la relation (V-4-3) et on obtient :

$$E(V, \alpha) = E_0 + V_0(C_{11} + C_{12})\alpha^2 \quad (\text{V-4-6})$$

(2) Le cristal est soumis à une tension axiale suivant l'axe x et une compression suivant l'axe y . Dans ce cas, le volume du cristal reste inchangé et la matrice de déformation prend la forme :

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} 1 + \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{V-4-7})$$

Ces déformations conduisent à un changement de symétries dans le cristal qui devient monoclinique et la relation prend la forme suivante :

$$E(V, \alpha) = E_0 + V_0(C_{11} - C_{12})\alpha^2 \quad (\text{V-4-8})$$

Par la résolution des équations (V-4-6) et (V-4-8) nous pouvons déterminer les constantes élastiques C_{11} et C_{12} .

(3) Le cristal est soumis à une déformation suivant l'axe z en gardant les symétries hexagonales. Dans ce cas, la matrice de déformation se réduit à la forme :

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \alpha \end{pmatrix} \quad (\text{V-4-9})$$

Comme résultat, la relation (V-4-3) prend la forme :

$$E(V, \alpha) = E_0 + \frac{1}{2} V_0 C_{33} \alpha^2 \quad (\text{V-4-10})$$

Cette équation permet à calculer la constante élastique C_{33} .

(4) La constante élastique C_{55} peut être obtenue par introduire la déformation qui conduit à un changement dans les symétries du cristal hexagonal à une symétrie triclinique. La matrice de déformation correspondante est représentée comme suit :

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \alpha \\ 0 & 1 & 0 \\ \alpha & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{V-4-11})$$

Dans ce cas, la relation (V-4-3) change et s'exprime par la relation :

$$E(V, \alpha) = E_0 + 2V_0 C_{55} \alpha^2 \quad (\text{V-4-12})$$

(5) La constante élastique C_{13} peut être calculé à partir du module de rigidité B_0 . Dans ce cas, la matrice de déformation peut être écrite sous la forme :

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} 1+\alpha & 0 & 0 \\ 0 & 1+\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1+\alpha \end{pmatrix} \quad (\text{V-4-13})$$

et la relation (V-4-3) est réarrangée pour donner :

$$E(V, \alpha) = E_0 + \frac{1}{2} V_0 (2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33}) \alpha^2 \quad (\text{V-4-14})$$

Les constantes élastiques C_{ij} d'un matériau hexagonal stable doivent satisfaire aux critères de stabilité suivants [11,14-15]:

$$C_{12} > 0, C_{33} > 0, C_{11} > C_{12}, C_{44} > 0, (C_{11} + C_{12}) C_{33} > 2C_{13}^2.$$

Il faut noter que la différence $\Delta E_i = E(\delta_{i+1}) - E(\delta_i)$ est de l'ordre de quelques mRy.

Les C_{ij} peuvent être directement utilisés pour prévoir certaines grandeurs physiques importantes telles que la température de Debye ou le taux de diffusion par phonons acoustiques à basses températures.

V-4-1-1 Fe_2MnZ ($Z = P, As, Sb$)

Dans le tableau V-4-1-1, nous récapitulons les constantes élastiques calculées par le modèle de Mehl pour les trois composés Fe_2MnZ ($Z = P, As, Sb$), dans la structure habituelle $L2_1$. Généralement, nous constatons qu'il y a une bonne concordance entre nos résultats par la méthode FP-LAPW et ceux calculés par d'autres calculs théoriques. Nos composés sont mécaniquement stables parce que les constantes élastiques satisfont aux critères de stabilité.

Plus particulièrement, pour le composé Fe₂MnAs, la différence entre les constantes élastiques C₁₁ et C₁₂ est de quelques GPa, ce qui spécifie que le matériau s'approche de l'instabilité.

Tableau V-4-1-1 : les constantes élastiques C_{ij} en (GPa) à pression nulle pour Fe₂MnZ (Z=P, As, Sb).

Fe ₂ MnZ	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄
Fe ₂ MnP	291.999	205.219	28.239
Fe ₂ MnAs	206.722	201.927	26.586
Fe ₂ MnSb	169.619	130.254	26.586

V-4-1-2 Co₂YZ (Z= P, As, Sb)

Nous avons fait une étude des propriétés élastiques en utilisant le modèle de Mehl pour calculer les coefficients d'élasticité des matériaux de la phase cubique L₂₁ pour les composés Co₂YZ (Z=P, As, Sb), et les résultats sont montrés dans la figure V-4-1-2-1 suivante.

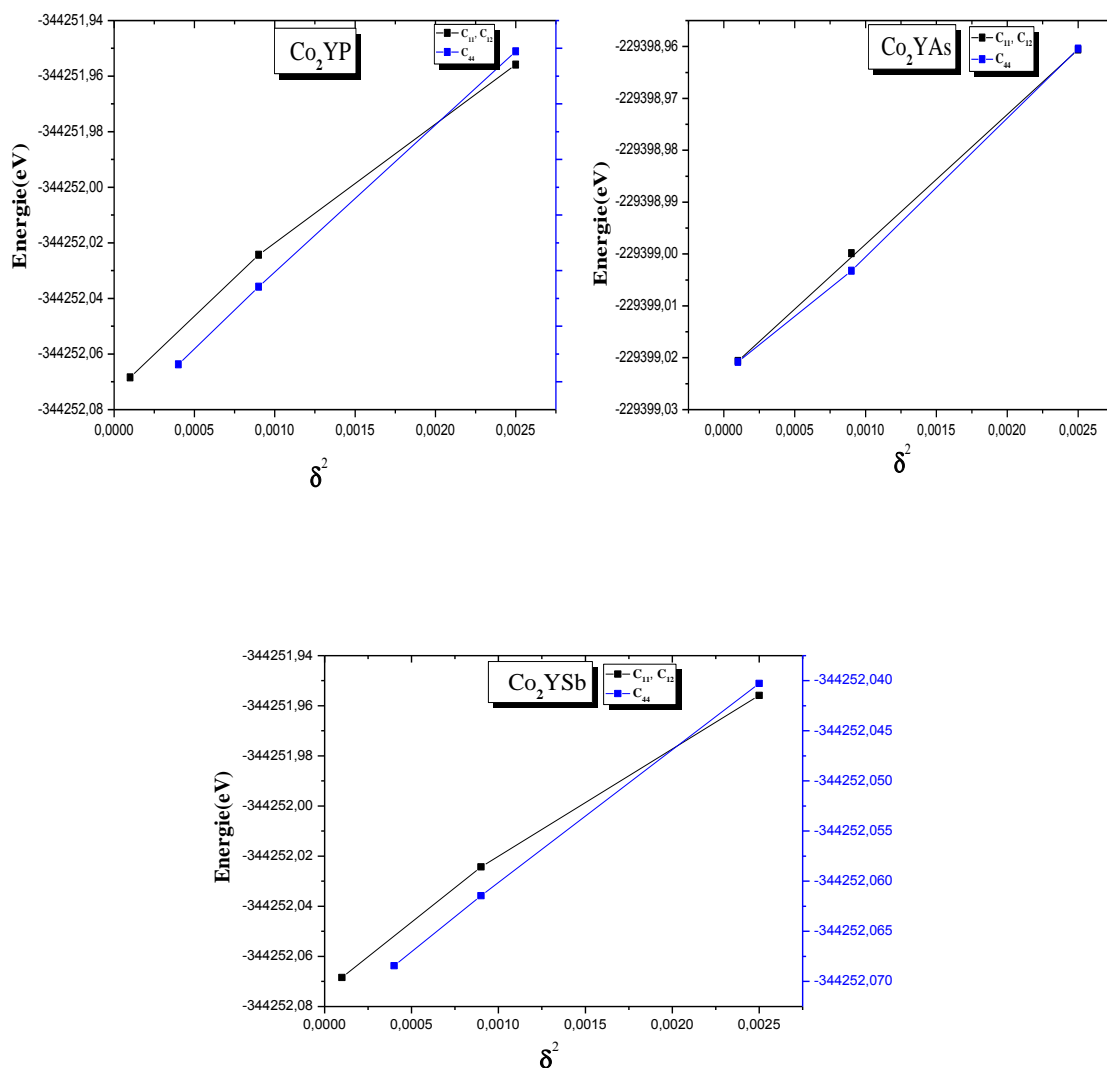


Figure V-4-1-2-1 : les constantes élastiques C_{ij} en (GPa) à pression nulle pour Co₂YZ (Z=P, As, Sb).

A partir des figures V-4-1-2-1, nous tirons les constantes élastiques C_{ij} à pression nulle pour Co_2YZ ($Z=\text{P, As, Sb}$) qui seront rassemblées dans le tableau V-4-1-2-1.

Tableau V-4-1-2-1 : les constantes élastiques C_{ij} en (GPa) à pression nulle pour Co_2YZ ($Z=\text{P, As, Sb}$).

Co_2YZ	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Co_2YP	187.464	113.676	35.456
Co_2YAs	167.138	101.720	28.413
Co_2YSb	192.1792	81.904	63.649

A partir du tableau ci-dessus, nous pouvons déduire la stabilité de nos composés. Nous ne disposons pas de données expérimentales sur les propriétés élastiques pour ces matériaux. Cependant, les résultats calculés ici pourraient être confrontés à des mesures indirectes des C_{ij} telles que celles de la capacité calorifique. Notons cependant, que nos résultats satisfont les conditions en assurant la stabilité mécanique. Les C_{ij} peuvent être directement utilisés pour prévoir certaines grandeurs physiques importantes telles que la température de Debye ou le taux de diffusion par phonons acoustiques à basses températures.

V-4-1-3 NiFeZ ($Z= \text{Si, Ge}$)

Les critères de stabilité du matériau hexagonal sont pris en considération, et les constantes élastiques calculées pour nos deux composés demi-Heusler NiFeSi et NiFeGe sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau V-4-1-3 : les constantes élastiques C_{ij} en (GPa) à pression nulle pour NiFeSi et NiFeGe.

NiFeZ	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{12}	C_{13}	C_{66}
NiFeSi	400.83	198.548	36.039	173.555	100.438	113.637
NiFeGe	280.761	325.965	23.745	91.592	55.457	94.584

$$C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2; [16].$$

Dans le tableau V-4-1-3, nous remarquons que la valeur de C_{11} pour NiFeSi et celle de C_{33} pour NiFeGe sont élevées par rapport aux autres valeurs des C_{ij} . Numériquement, les modules d'élasticité C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66} dans le système hexagonal vérifient les critères de stabilité mécanique des deux composés demi-Heusler. Citons que le composé NiFeGe déjà synthétisé expérimentalement [16] confirme la prédiction pour nos composés, en revanche, aucune référence pour la comparaison du composé NiFeSi.

V-4-1-4 $\text{CoVSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

D'après le tableau ci-dessous V-4-1-4, nous pouvons constater que les matériaux que nous avons étudié satisfont les critères de stabilité cités ci-haut. Nous remarquons que la valeur de C_{11} est trop grande en comparaison avec C_{12} qui représente l'élasticité en longueur, et cela est dû à l'application du tenseur longitudinal. Le module d'élasticité C_{11} est trop sensible à la pression en comparant avec C_{12} et C_{44} . De plus, la forte différence- environ 170 GPa- entre C_{11} et C_{12} , indique que la maille cristalline est trop loin de l'instabilité. Nous remarquons que

les valeurs de C_{11} , C_{12} et C_{44} pour le composé CoVSi sont plus importantes que celles du composé CoVGe et les valeurs C_{11} pour les concentrations CoVSi_{1-x}Ge_x de ces composés parents augmentent vers celles du composé CoVGe en revanche pour les valeurs de C_{12} et C_{44} sont plus petites.

Tableau V-4-1-4 : Les constantes élastiques C_{ij} en (GPa) à pression nulle pour CoVSi_{1-x}Ge_x (x= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1).

CoVSi _{1-x} Ge _x	C_{11}	C_{12}	C_{44}
CoVSi	314.335	141.31	132.531
CoVSi _{0.75} Ge _{0.25}	283.479	140.199	75.906
CoVSi _{0.5} Ge _{0.5}	286.231	136.475	128.658
CoVSi _{0.25} Ge _{0.75}	289.568	129.687	124.021
CoVGe	292.217	124.144	123.165

V-4-1-5 NiFeMnZ (Z=Al, Ga, In, Sn)

Utilisons le même modèle cité plus haut pour les systèmes cubiques afin de prédire les constantes élastiques pour nos composés quaternaire NiFeMnZ (Z= Al, Ga, In, Sn) et les résultats seront cités dans le tableau V-4-1-5. Nous remarquons que les critères de stabilité sont bien vérifiés et nos composés sont théoriquement stables. A première vue les valeurs de C_{11} sont importantes pour les quatre composés, en revanche l'écart entre les valeurs C_{11} et C_{12} est faible pour les composés NiFeMnAl et NiFeMnGa. Ainsi les valeurs C_{44} les rendent proches de l'instabilité, par contre l'écart pour les composés NiFeMnIn et NiFeMnSn est pratiquement très important confirmant que nos composés sont stables.

Tableau V-4-1-5 : les constantes élastiques C_{ij} en (GPa) à pression nulle pour NiFeMnZ (Z=Al, Ga, In, Sn).

NiFeMnZ	C_{11}	C_{12}	C_{44}
NiFeMnAl	206.747	178.087	19.813
NiFeMnGa	227.661	203.696	22.555
NiFeMnIn	278.986	173.554	78.981
NiFeMnSn	303.258	238.650	92.321

Nous allons se servir de ces valeurs pour déduire les constantes mécaniques dans la prochaine partie.

V-4-1-6 Nb₂GdZ (Z=Si, In)

Le tableau V-4-1-6 réunit les constantes élastiques pour les composés Nb₂GdZ (Z=Si, In). Ce qui est frappant c'est que nos composés à partir des résultats mentionnés sont stables, en note que la valeur C_{11} et C_{12} du composé Nb₂GdSi se rapproche.

Tableau V-4-1-6 : les constantes élastiques C_{ij} en (GPa) à pression nulle pour Nb₂GdZ (Z=Si, In).

Nb ₂ GdZ	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Nb ₂ GdSi	116.010	113.703	58.785
Nb ₂ GdIn	112.487	85.016	60.230

V-4-2 Propriétés mécaniques

En plus du module de cisaillement, il est possible de calculer d'autres constantes mécaniques à partir de la détermination des constantes élastiques, tel que le module de cisaillement G , le module de Young E , le coefficient de Poisson ν , et le coefficient d'anisotropie A . Il existe deux principales méthodes pour calculer les constantes mécaniques, il y a la méthode Voigt [17] et la méthode Reuss [18], qui conduisent respectivement au maximum et au minimum du paramètre élastique d'une façon asymptotique. En utilisant les relations standards suivantes :

D)- pour un matériau cubique

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{V-4-15})$$

$$G = \frac{1}{2} (G_V + G_R) \quad (\text{V-4-16})$$

$$\text{où } G_V = \frac{1}{5} (C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad \text{et} \quad G_R = \frac{5C_{44} (C_{11} - C_{12})}{(4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12}))}$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{V-4-17})$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{V-4-18})$$

$$A = 2 \frac{C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{V-4-19})$$

II)- pour un matériau hexagonal:

$$B = \frac{2}{9} \left[C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{1}{2} C_{33} \right] \quad (\text{V-4-20})$$

$$G = \left\{ C_{44} \left[\frac{C_{44}(C_{11} - C_{12})}{2} \right]^{1/2} \right\}^{1/2} \quad (\text{V-4-21})$$

$$E = \frac{[C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2](C_{11} - C_{12})}{(C_{11}C_{33} - C_{13}^2)} \quad (\text{V-4-22})$$

$$\nu = \frac{C_{12}C_{33} - C_{13}^2}{C_{11}C_{33} - C_{13}^2} \quad (\text{V-4-23})$$

$$A = \frac{C_{11} - C_{12}}{2C_{44}} \quad (\text{V-4-24})$$

Par la suite, nous utilisons les constants élastiques pour estimer la température de Debye (Θ_D) à partir de la vitesse moyenne du son (v_m) par l'équation suivante [19]:

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3}{4\pi V_a} \right]^{1/3} v_m \quad (\text{V-4-25})$$

h représente la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann et V_a est le volume atomique. La température de Debye est directement reliée aux constantes élastiques à travers

la vitesse moyenne de propagation, et toute diminution de sa valeur mène à un abaissement de la température de Debye.

À basse température, l'excitation vibrationnelle s'élève lentement à partir des vibrations acoustiques. Ainsi, θ_D détermine la fréquence des phonons à basse température [20].

La vitesse moyenne est donnée par:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{V-4-26})$$

(v_l) et (v_t) sont respectivement les vitesses longitudinales et transversales du matériau isotrope, obtenues en utilisant le module de cisaillement G et le module de rigidité B à partir de l'équation de Navier [21]:

$$v_l = \left(\frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{V-4-27})$$

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{V-4-28})$$

Les vitesses longitudinales, transversales et moyennes ont été calculées pour être utilisées dans le calcul de la température de Debye.

Afin de vérifier la ductilité et la fragilité de nos composés, nous utilisons la relation proposée par Pugh [22]. Cette relation relie empiriquement les propriétés plastiques et élastiques des métaux par le rapport de B/G. Le module de cisaillement G représente la résistance à la déformation plastique, tandis que le module B représente le module de rigidité [23]. Si B/G > 1.75, le matériau se comporte d'une manière ductile, sinon il se comporte d'une manière fragile.

V-4-2-1 Fe₂MnZ (Z= P, As, Sb)

Nous arrivons maintenant à représenter les résultats mécaniques de nos composés Fe₂MnZ (Z=P, As, Sb), calculés à partir des constantes élastiques mentionné dans la partie précédente dans le tableau V-4-2-1.

Tableau V-4-2-1 : Module de cisaillement (G), Module de Young (E), Coefficient de Poisson (ν), Facteur d'anisotropie (A), Vitesse du son longitudinale (V_l), transversale (V_t) et moyenne (V_m) et la température de Debye (θ_D) à pression nulle pour les alliages Fe₂MnZ (Z=P, As, Sb).

Matériaux	Fe ₂ MnP	Fe ₂ MnAs	Fe ₂ MnSb
G (GPa)	34.30	16.911	20.339
E (GPa)	98.109	49.365	58.262
ν	0.430	0.459	0.432
A	0.650	11.09	1.055
B/G	6.82	12.03	7.02
V_l (ms ⁻¹)	20269.514	17127.130	14582.766
V_t (ms ⁻¹)	7095.871	4684.290	5036.767
V_m (ms ⁻¹)	7955.621	5308.418	5651.546
θ_D (K)	474.554	308.582	313.789

Le coefficient de poisson (ν) se rapproche de la valeur ($\nu = 0.5$) et devient incompressible, Afin de vérifier la ductilité et la fragilité de nos composés, nous utilisons la relation proposée par Pugh [22]. Cette relation relie empiriquement les propriétés plastiques et élastiques des métaux par le rapport de B/G ; (Ductilité $> 1.75 >$ Fragilité). Le module de cisaillement G représente la résistance à la déformation plastique, tandis que le module B représente le module de rigidité [23]. Si B/G > 1.75 , le matériau se comporte d'une manière ductile, sinon il se comporte d'une manière fragile. Le rapport B/G pour nos composés est très grand et cela revient aux faibles valeurs des modules de cisaillement.

Un autre paramètre important qui donne une mesure détaillée de l'élasticité dans le cristal est le facteur d'anisotropie A égal à l'unité si le matériau possède un caractère isotrope (Toute autre valeur inférieure ou supérieure de cette valeur indique le caractère anisotrope). Pour le composé Fe₂MnSb, ce facteur se trouve autour de la valeur 1 confirmant le caractère isotrope, tandis que les composés Fe₂MnP et Fe₂MnAs montrent des caractères anisotropes. Les vitesses longitudinales, transversales et moyennes étaient calculées pour être utilisées dans le calcul de la température de Debye.

V-4-2-2 Co₂YZ (Z= P, As, Sb)

Nous recherchons la notion d'anisotropie dans les composés Co₂YZ (Z=P, As, Sb). Bien que le facteur d'anisotropie se rapproche de la valeur (A =1) nos matériaux sont classés comme matériaux isotropes. Nous rajoutons que les modules de cisaillement ne sont pas élevés mais cela ne les empêchent pas de se comporter comme des matériaux ductiles. Nous remarquons aussi que les rapports B/G des composés sont nettement supérieurs par rapport à la valeur critique que ceux indiquant la ductilité des trois matériaux.

Tableau V-4-2-2 : Module de cisaillement (G), Module de Young (E), coefficient de Poisson (ν), le facteur d'anisotropie (A), la vitesse du son longitudinale (V_l), transversale (V_t) et moyenne (V_m) et la température de Debye (θ_D) à pression nulle pour les alliages Co₂YZ (Z=P, As, Sb).

Matériaux	Co ₂ YP	Co ₂ YAs	Co ₂ YSb
G (GPa)	36.031	30.131	60.245
E (GPa)	99.455	83.590	154.575
ν	0.38	0.38	0.28
A	0.96	0.86	1.15
B/G	3.83	4.09	1.95
V_l (ms ⁻¹)	17384.874	15474.986	16571.937
V_t (ms ⁻¹)	7645.219	6639.185	9118.412
V_m (ms ⁻¹)	8408.256	7321.600	9690.072
θ_D (K)	456.127	388.637	498.056

V-4-2-3 NiFeZ (Z= Si, Ge)

Les propriétés mécaniques représentent un élément clé pour l'étude des propriétés intrinsèques des matériaux afin de voir son comportement avec la matière. Dans le tableau V-4-2-3 nous représentons les résultats des composés demi-Heusler NiFeSi et NiFeGe dans la phase hexagonale.

Tableau V-4-2-3 : Module de cisaillement (G), Module de Young (E), Coefficient de Poisson (ν), facteur d'anisotropie (A), la vitesse du son longitudinale (V_l), transversale (V_t) et moyenne (V_m) et la température de Debye (θ_D) à pression nulle pour les alliages demi Heusler NiFeSi et NiFeGe.

Matériaux	NiFeSi	NiFeGe
G (GPa)	68.664	59.193
E (GPa)	182.703	156.127
ν	0.331	0.318
A	3.153	3.983
B/G	2.614	2.426
V_l (ms^{-1})	8768.517	7255.803
V_t (ms^{-1})	4412.918	3742.251
V_m (ms^{-1})	4948.558	4190.108
θ_D (K)	522.624	429.397 [770] ¹

[1]:Résultat expérimentale, référence [3].

La valeur du coefficient de poisson (ν) pour un matériau à liaison covalente est inférieure à ($\nu=0.1$), à l'opposé, un matériau à liaison ionique possède une valeur de ($\nu= 0.25$) [24]. À partir du tableau, les valeurs des coefficients de poisson(ν) qui sont 0.33 et 0.31 pour les composés NiFeSi et NiFeGe mènent à dire que les composés sont de natures ioniques. Le rapport B/G des composés NiFeSi et NiFeGe et de 2.61 et 2.42 respectivement, confirment la ductilité pour nos matériaux. À partir de nos résultats, le facteur d'anisotropie des composés NiFeSi et NiFeGe est de 3.15 et 3.98 respectivement, et qui confirme le caractère anisotrope pour nos deux composés. Nous mentionnons dans le bas du tableau ci-dessus les valeurs de la vitesse du son ainsi que la température de Debye. Pour le composé NiFeSi, pas de référence théorique ou expérimentale pour juger nos valeurs, les prochains travaux expérimentaux pourrons tester ces résultats. A propos du composé NiFeGe, une différence remarquable pour la température de Debye calculée théoriquement et celle de l'expérimentale [3].

V-4-2-4 CoVSi_{1-x}Ge_x (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)

Dans le tableau V-4-2-4, nous établissons les résultats trouvés des paramètres décrivant les propriétés mécaniques pour les alliages demi Heusler CoVSi_{1-x}Ge_x (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1). Remarquablement, les valeurs des modules de cisaillements sont plus grandes par rapport à toutes les valeurs des séries des matériaux étudiées ci-dessus, et cela va influencer sur la valeur du rapport B/G. Les composés CoVZ (Z = Si, Ge ; parents) possèdent des modules de cisaillements nettement plus élevés à ceux des alliages CoVSi_{1-x}Ge_x (x = 0.25, 0.5, 0.75, 1). La valeur du coefficient de poisson est supérieure à l'unité ce qui confirme que l'élasticité est anisotrope pour les cinq composés et varie en fonction de la direction cristalline. Les

composés parents sont des matériaux anisotropes tandis que les concentrations ont des valeurs proches de la valeur critique, ce qui confirme que nos matériaux sont isotropes.

Tableau V-4-2-4 : Module de cisaillement (G), Module de Young (E), Coefficient de Poisson (ν), Facteur d'anisotropie (A), (ρ) densité, la vitesse du son longitudinale (V_l), transversale (V_t) et moyenne (V_m) et la température de Debye (θ_D) à pression nulle pour les alliages demi Heusler $\text{CoVSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).

Matériaux	CoVSi	CoVSi _{0.75} Ge _{0.25}	CoVSi _{0.5} Ge _{0.5}	CoVSi _{0.25} Ge _{0.75}	CoVGe
G(GPa)	111.701	74.1700	89.568	107.320	105.671
E(GPa)	282.063	196.644	275.899	269.421	264.642
ν	0.262	0.325	0.286	0.245	0.252
A	1.532	1.059	1.036	1.076	1.466
B/G	1.773	2.534	2.353	1.665	1.684
ρ (g.cm ⁻³)	5.718	5.534	5.986	6.752	7.195
V_l (ms ⁻¹)	7789.498	6850.902	6789.805	6702.188	6657.313
V_t (ms ⁻¹)	4419.901	3483.633	4256.658	3954.589	3832.258
V_m (ms ⁻¹)	4914.234	3904.024	4678.981	4356.012	4255.633
θ_D (K)	616.598	488.0573	588.654	566.125	525.163

Nous pouvons affirmer à partir des valeurs du rapport B/G que nos composés varient de la ductilité de CoVSi à la fragilité de CoVGe. De plus, les composés, qui contiennent du germanium à 75 % et celui du germanium total, ont un rapport B/G légèrement au-dessous de la valeur critique 1.75, et cela revient à la nature du germanium. Nous pouvons classier $\text{CoVSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) comme matériau fragile en attendant d'une synthèse expérimentale pour valider nos résultats. Aussi, tous les composés possèdent une température de Debye importantes.

V-4-2-5 NiFeMnZ (Z =Al, Ga, In, Sn)

Le tableau V-4-2-5 regroupe les résultats mécaniques obtenus des alliages d'Heusler quaternaires NiFeMnZ (Z = Al, Ga, In, Sn) qui semblent posséder des comportements ductiles vu les valeurs du rapport B/G. Nos composés sont anisotropes comme c'est montré par le facteur d'anisotropie A. L'importante valeur de la température de Debye les rend prometteurs à l'échelle expérimentale.

Tableau V-4-2-5 : Module de cisaillement (G), Module de Young (E), Coefficient de Poisson (ν), Facteur d'anisotropie (A), Vitesse du son longitudinale (V_l), transversale (V_t) et moyenne (V_m) et la température de Debye (θ_D) à pression nulle pour les alliages d'Heusler quaternaire NiFeMnZ (Z= Al, Ga, In, Sn).

Matériaux	NiFeMnAl	NiFeMnGa	NiFeMnIn	NiFeMnSn
G (GPa)	17.62	18.326	69.406	78.323
E (GPa)	51.255	53.436	181.023	203.864
ν	0.45	0.47	0.29	0.35
A	1.382	1.882	1.732	1.921
B/G	10.62	11.55	2.32	2.15
V_l (ms ⁻¹)	18109.939	17390.473	20542.179	21219.392
V_t (ms ⁻¹)	5231.672	4844.862	11256.638	10985.978
V_m (ms ⁻¹)	5918.273	5487.288	10802.782	11411.685
θ_D (K)	347.108	321.409	478.429	538.689

V-4-2-6 Nb₂GdZ (Z=Si, In)

Les résultats des principales grandeurs mécaniques, pour les composés Nb₂GdZ (Z=Si, In) sont illustrés dans le tableau V-4-2-6.

Tableau V-4-2-6 : Module de cisaillement (G), Module de Young (E), Coefficient de Poisson (ν), Facteur d'anisotropie (A), Vitesse du son longitudinale (V_l), transversale (V_t) et moyenne (V_m) et la température de Debye (θ_D) à pression nulle pour les alliages Heusler Nb₂GdZ (Z= Si, In).

Matériaux	Nb ₂ GdSi	Nb ₂ GdIn
G (GPa)	19.267	33.609
E (GPa)	54.731	90.107
ν	0.421	0.340
A	5.940	4.385
B/G	5.941	2.802
V_l (ms ⁻¹)	4066.079	3837.452
V_t (ms ⁻¹)	1510.956	1916.300
V_m (ms ⁻¹)	1715.069	2149.891
θ_D (K)	194.017	232.947

Nous constatons effectivement que les valeurs du module de cisaillement sont importantes, le rapport B/G reflète la ductilité des deux composés, et le facteur d'anisotropie A dévoile le comportement anisotrope des composés. Nous pouvons rajouter la grandeur de la température de Debye qui représente un élément clé dans cette classe de matériaux.

V-5 Propriétés électroniques

Une étude fondamentale précède la réalisation des dispositifs électroniques ou optoélectroniques, c'est celle de la structure électronique. Les propriétés essentielles sont tout d'abord, la densité d'états (DOS) pour spécifier la contribution de chaque atome, puis la structure de bande caractérisée par la valeur d'énergie du gap et enfin la densité de charge qui indique la nature des liaisons cristallines.

V-5-1 Densité d'états

V-5-1-1 Fe₂MnZ (Z= P, As, Sb)

Dans le cas où les éléments lourds sont présents, l'effet relativiste ne peut pas être négligé. Le terme spin-orbite décrit le couplage entre le spin de l'électron et son moment angulaire orbital. Nous avons étudié les effets relativistes sur les orbitales atomiques et leurs conséquences sur la structure électronique (DOS) de la structure cubique L21. La figure V-5-1-1-1 représente la DOS avec les niveaux des énergies en absence des effets relativistes (sans couplage spin-orbite).

La DOS comprend deux régions énergétiques distinctes : des énergies profondes entre -10 et -6 eV dans la bande de valence (BV). Nous constatons que les allures des tracés de DOS sont identiques pour les trois composés, la prédominance des états *sp* de l'élément Z (Z=P, As,

Sb) est visible. Cependant, une région importante au niveau de Fermi, la partie allant de -6 eV jusqu'en bas de la bande de conduction (BC), fait apparaître la contribution presque identique des états D_{eg} et D_{t2g} provenant des deux espèces atomiques Fe et Mn et qui reflète la forte hybridation entre eux. Nous pouvons confirmer que nos matériaux possèdent un moment magnétique, puisque la densité d'états électroniques présente une dissymétrie entre les états up et down.

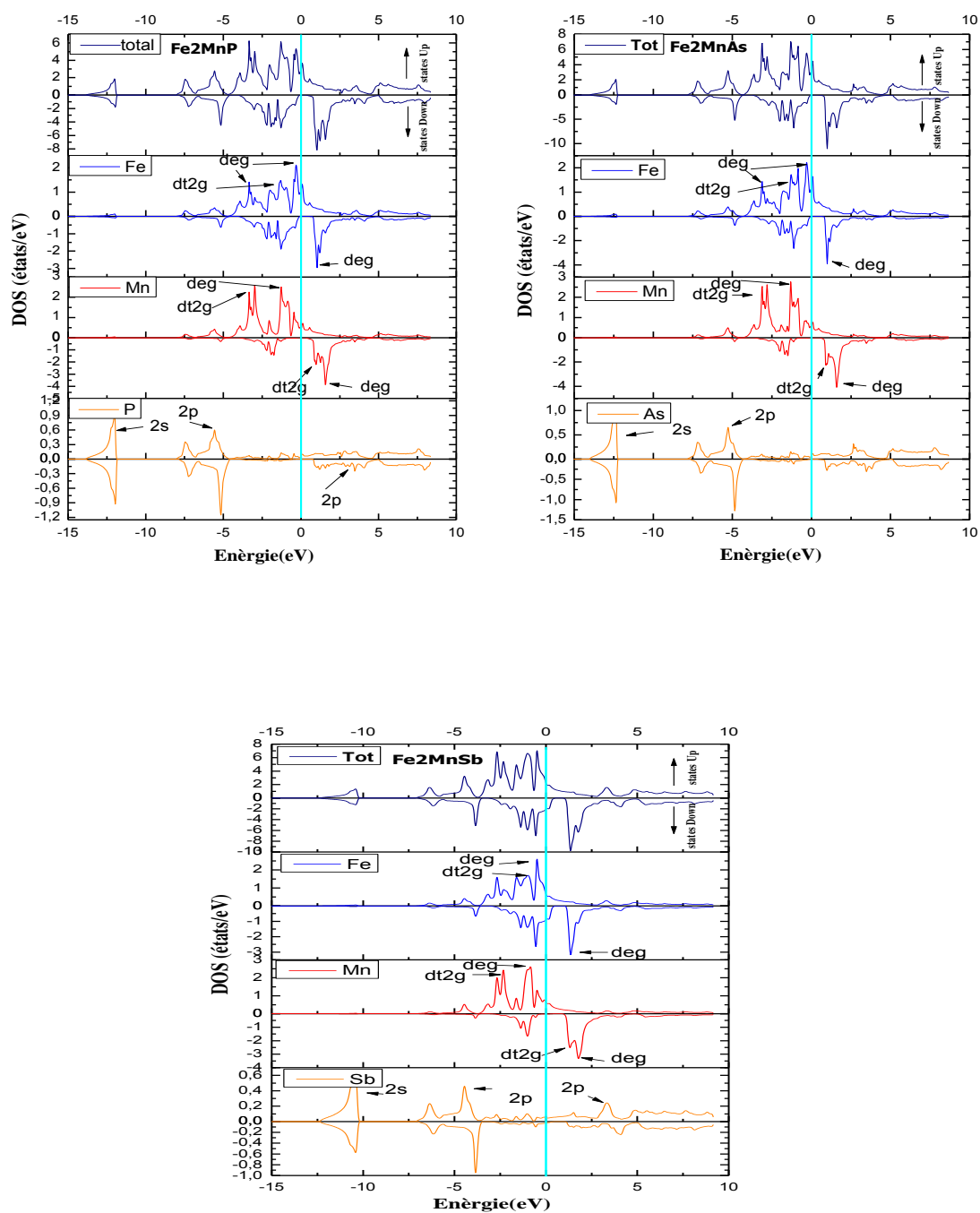


Figure V-5-1-1-1 : Niveaux des énergies en absence des effets relativistes (sans couplage spin-orbite).

Ensuite, nous avons comparé les effets semi-relativistes et les effets relativistes et les résultats sont cités dans le tableau V.-5-1-1-1.

Tableau V-5-1-1-1 : Influence des effets semi-relativistes et relativistes sur les alliages d'Heusler Fe_2MnZ ($Z=P, As, Sb$) sur les propriétés électroniques.

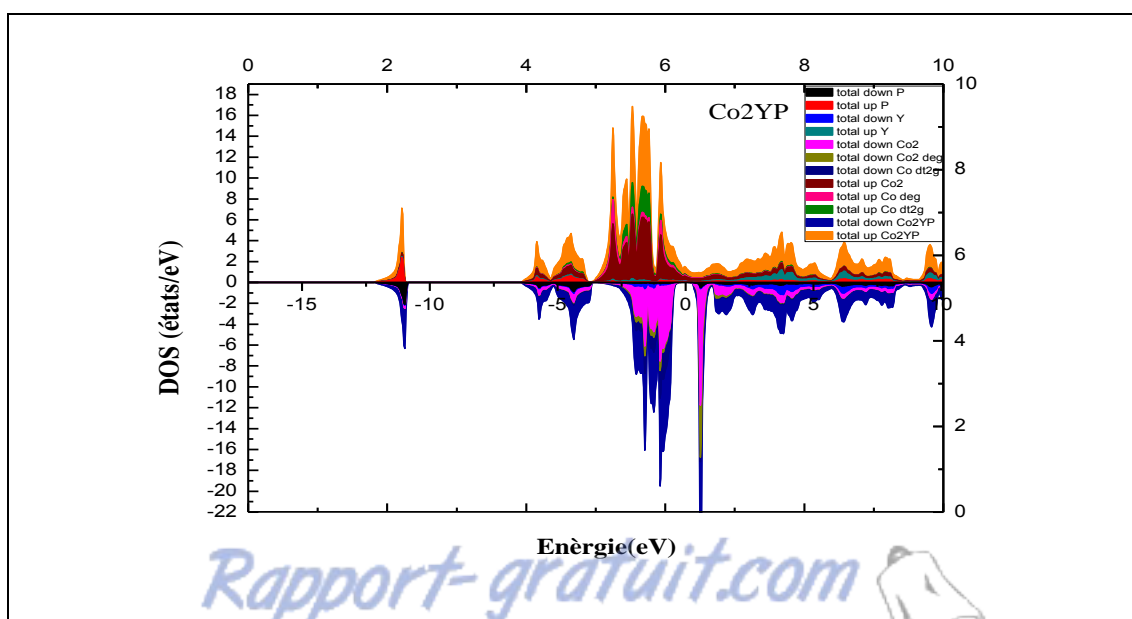
Matériaux	Non spin orbite	Spin orbite
P	100	40.22
As	95	15
Sb	0.53	2.02

Il est clair à travers le tableau V-5-1-1-1 que les valeurs de la polarisation sont moins marquées dans le cas du calcul spin-orbite que dans le cas du calcul non spin-orbite, signifiant que l'effet relativiste a causé des déplacements des niveaux d'énergie des orbitales atomiques qui sont accompagnés d'un abaissement du gap jusqu'à son annulation, provoquant directement des destructions dans les polarisations.

V-5-1-2 Co_2YZ ($Z= P, As, Sb$)

Procédons maintenant à l'étude du comportement des composés de la famille Co_2YZ ($Z=P, As, Sb$) pour lesquels nous avons utilisé les approximations PBE-GGA et mBJ-GGA afin de tenir compte du potentiel d'échange et de corrélations électroniques. Cette étude est généralement menée afin d'expliquer le comportement demi-métallique ferromagnétique (HMFs) à température ambiante et plus particulièrement pour corriger l'énergie du gap qui est paradoxalement négligée autour du niveau de Fermi pour nos composés. La modification apportée par cette méthode repose sur le potentiel d'échange.

Nous avons représenté dans la figure V-5-1-2-1 les densités d'états totales des différentes orbitales atomiques calculées par mBJ-GGA pour les atomes Co, Y et X, respectivement. Pour les énergies profondes du composé Z ($Z=P, As, Sb$), la contribution des états 2s est la plus dominante



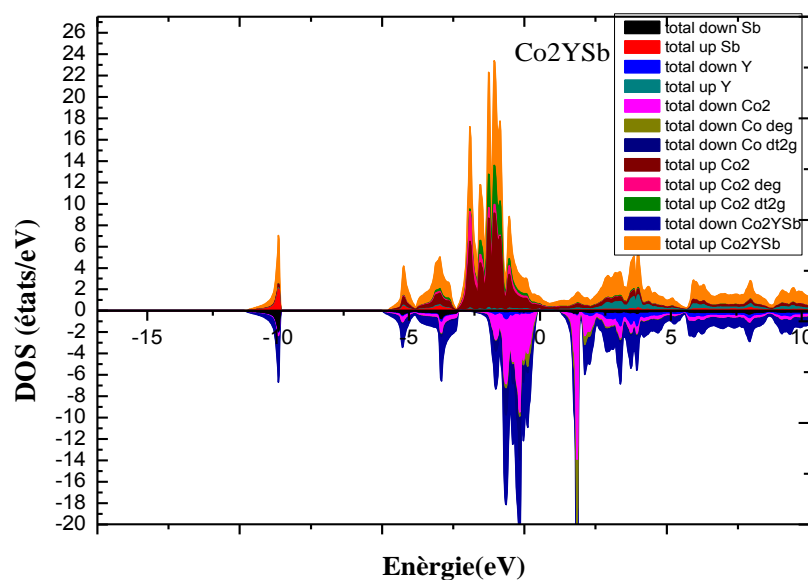
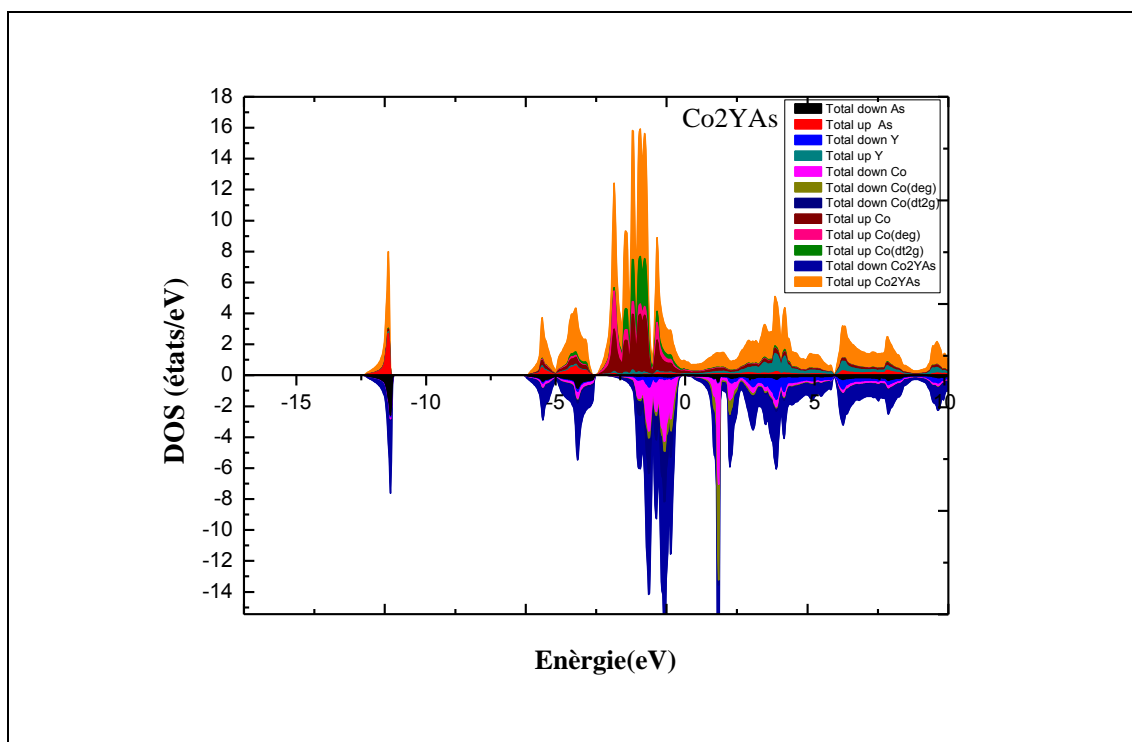


Figure V-5-1-2-1 : Densités d'états partielles et totales des composés Co_2YZ ($\text{Z}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}$).

Aux alentours du niveau de Fermi, la contribution majeure provient de l'atome de Co alors que l'atome Y est presque paramagnétique. Les états qui correspondent aux pics de densité d'états résultent d'une hybridation entre les orbitales atomiques de Co. Les états de spins minoritaires laissent apparaître un gap autour du niveau de Fermi alors que la densité d'états y est non nulle pour les électrons de spins majoritaires. La présence du gap au niveau de Fermi confirme le caractère demi-métallique de nos composés Co_2YZ ($\text{Z}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}$).

V-5-1-3 NiFeZ (Z= Si, Ge)

Les densités d'états totales (DOS) et partielles de NiFeSi et NiFeGe obtenues sont représentées dans la figure V-5-1-3-1. Nous remarquons que les courbes des densités d'états totales de nos composés se ressemblent avec une légère différence au niveau des états d des atomes de Fe et Ni. Nous distinguons deux régions, à partir de l'origine des énergies. Dans la première région comprise entre $(-12 \text{ eV et } -2 \text{ eV})$, apparaissent principalement des orbitales s et p de l'atome Si pour le composé NiFeSi et des orbitales s et p de l'atome Ge pour le composé NiFeGe. Pour la deuxième région entre $(-2 \text{ eV et } 2 \text{ eV})$, les atomes $3d$ des métaux de transitions Ni et Fe occupent les sous réseaux deux d pour l'atome de Ni. Ces atomes forment entre eux une chaîne métal-élément-métal et montrent une liaison covalente grâce à l'hybridation entre les orbitaux $s-p$ et $s-d$ qui exprime le caractère métallique pour les deux orientations de spins. Inversement, l'atome de Fe préfère les sous réseaux $2a$, où les orbitales $3d$ de ce dernier sont situés suivant l'axe C de la structure hexagonale. L'hybridation entre les atomes $d\text{-Ni}$ et $d\text{-Fe}$ est responsable de l'existence d'un faible gap dans la bande de valence qui renseigne le caractère demi-métallique. Dans notre cas, la nature chimique des bandes est m-Si-m, et m-Ge-m est covalente, ce qui confirme le caractère métallique pour les deux composés NiFeSi et NiFeGe.

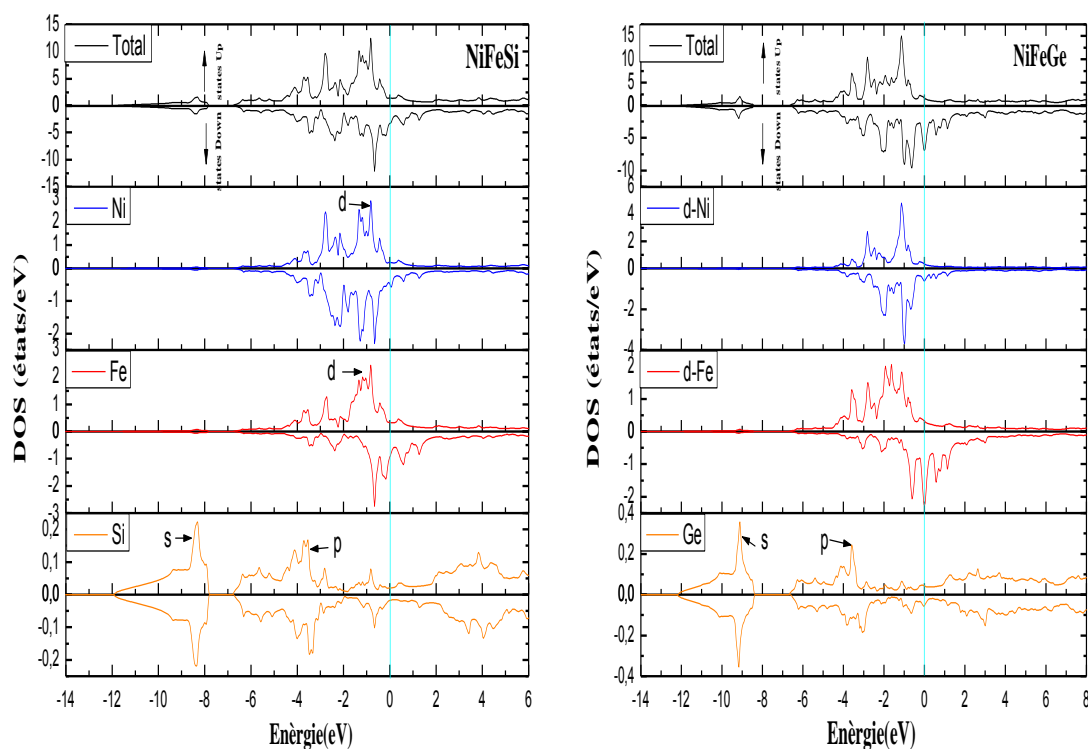


Figure V-5-1-3-1 : Densités d'états totales et partielles de NiFeSi et NiFeGe obtenues par GGA.

V-5-1-4 $\text{CoVSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

La figure V-5-1-4-1 présente la contribution aux densités d'états (DOS) totales et partielles (PDOS) des composés CoVSi , $\text{CoVSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ et CoVGe respectivement de chaque atome. Nous pouvons voir pour les mêmes énergies dans la DOS partielles que des pics apparaissent de l'atome de Fer et l'atome de Vanadium. Les états qui correspondent aux pics de densité d'états résultent d'une hybridation entre les orbitales atomiques d du fer et les orbitales atomiques d du vanadium. Les alliages $\text{CoVSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ confère la même tendance où la contribution est majoritairement due aux états d -Fe et d -V. Une faible contribution profonde provient des états sp -Si et sp -Ge. Les densités d'états des alliages paraissent assez similaires à la différence que la nature du gap n'apparaît pas. Nous aurons la possibilité de les discuter dans les structures de bandes dans la partie suivante.

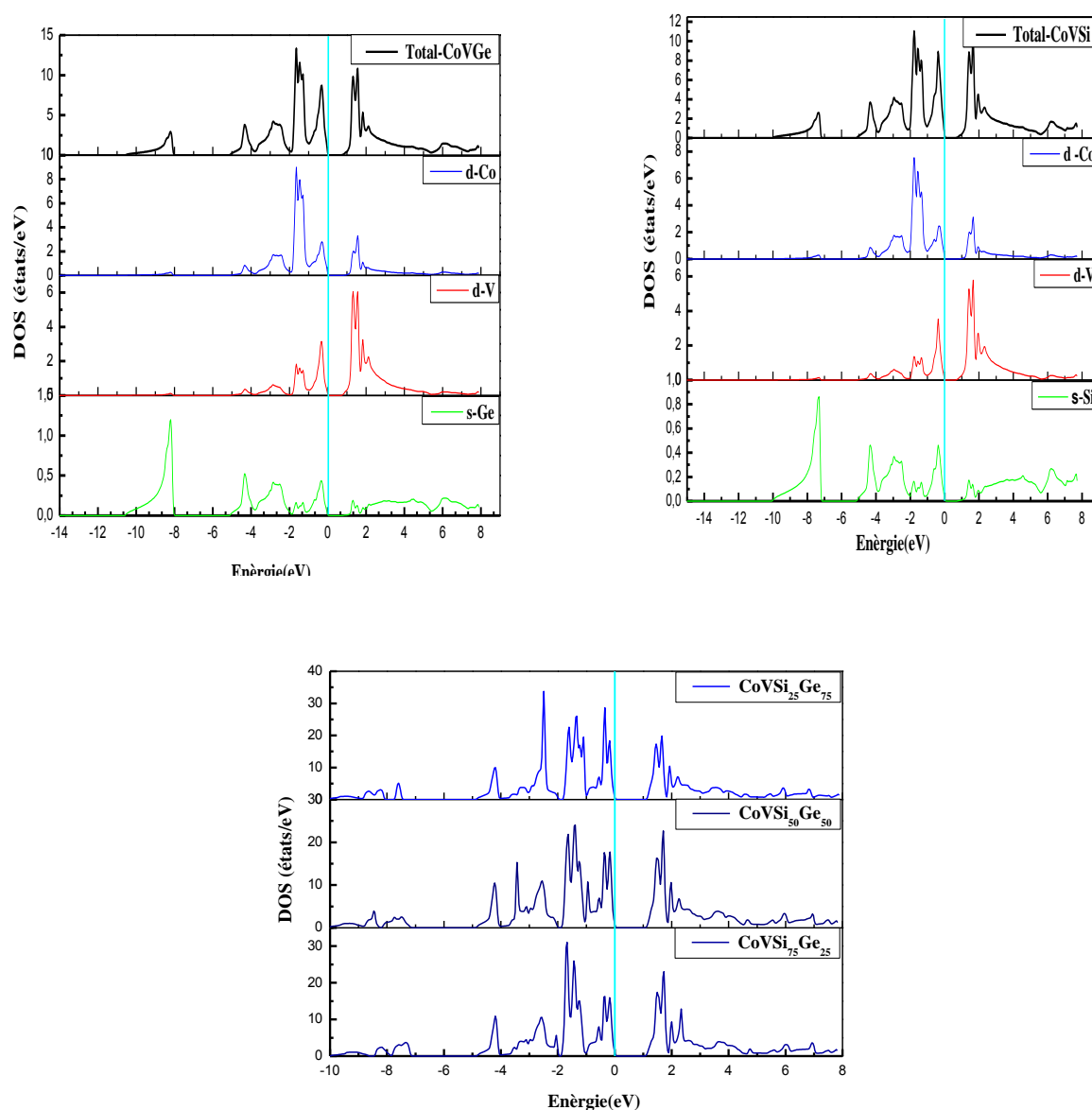


Figure V-5-1-4-1 : Densités d'états (DOS) partielles (PDOS) des composés CoVSi , CoVGe et $\text{CoVSi}_{1-x}\text{Ge}_x$

V-5-1-5 NiFeMnZ (Z= Al, Ga, In, Sn)

Nous présentons les alliages d'Heusler quaternaire NiFeMnZ (Z= Al, Ga, In, Sn) dans la figure V-5-1-5-1, dans laquelle nos composés présentent des densités d'états pratiquement de même allure. A la différence qui se joue au niveau de Fermi où la contribution *sp* des éléments Z n'est remarquable qu'au niveau énergétique. Il est confirmé que l'hybridation entre orbitales concernent beaucoup plus les métaux de transition dont les états de spin minoritaires (down states) des quatre composés possèdent un gap énergétique.

Nous pouvons affirmer le comportement d'un semi-conducteur et qu'en revanche les états de spins majoritaires (up states) sont iso-énergétiques au niveau de Fermi donnant naissance à un comportement semi-métallique ($E_g=0$ eV), clair pour les trois composés NiFeMnZ (Z=Al, Ga, In). Par contre une continuité décroissante pour le composé NiFeMnSn avec un caractère métallique (cf : V-5-1-5-2). Finalement, la dissymétrie dans les structures confirme l'existence d'un moment magnétique non nul.

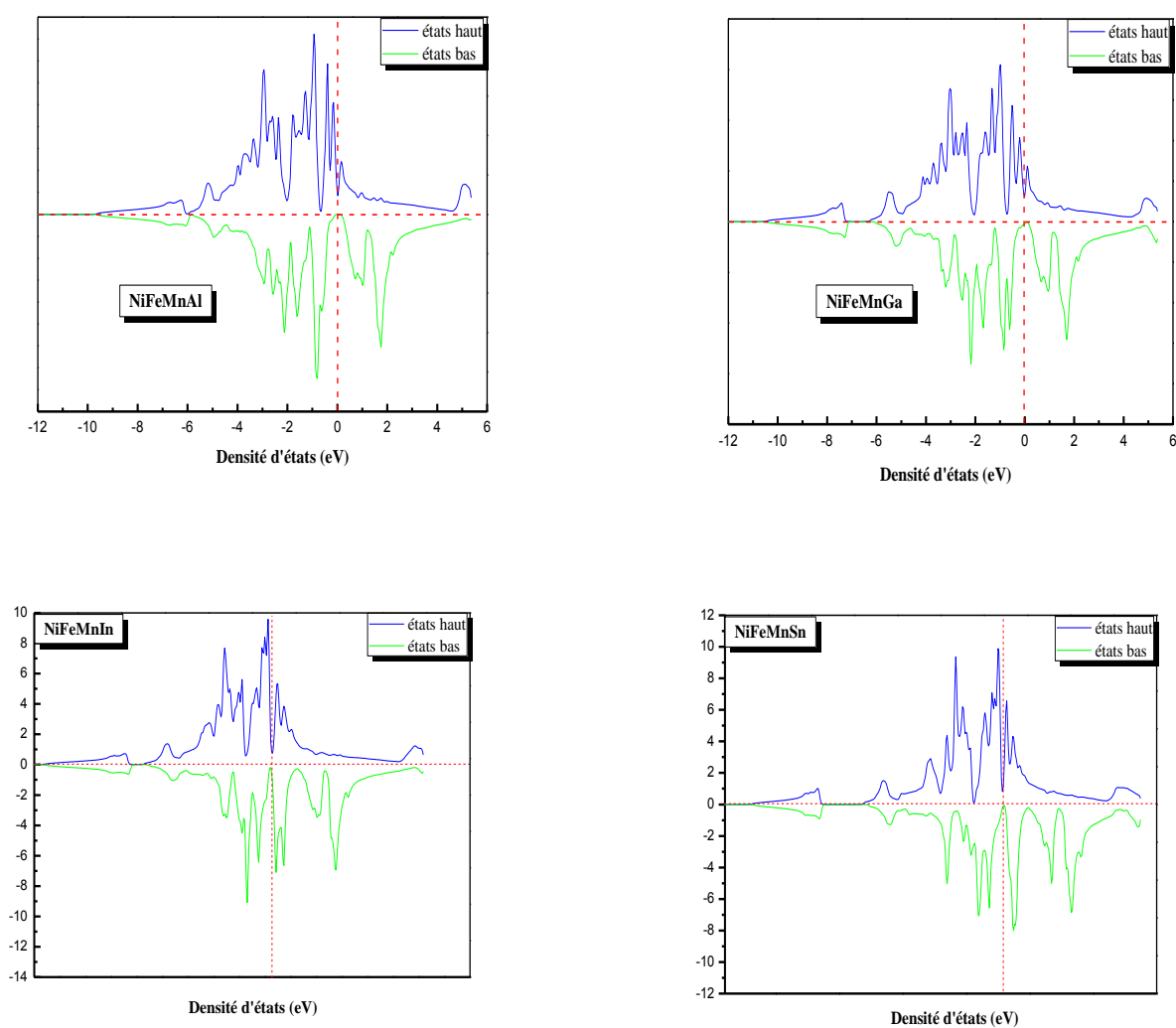


Figure V-5-1-5-1 : Densité d'états (DOS) totale et partielle (PDOS) des composés NiFeMnZ (Z= Al, Ga, In, Sn) respectivement.

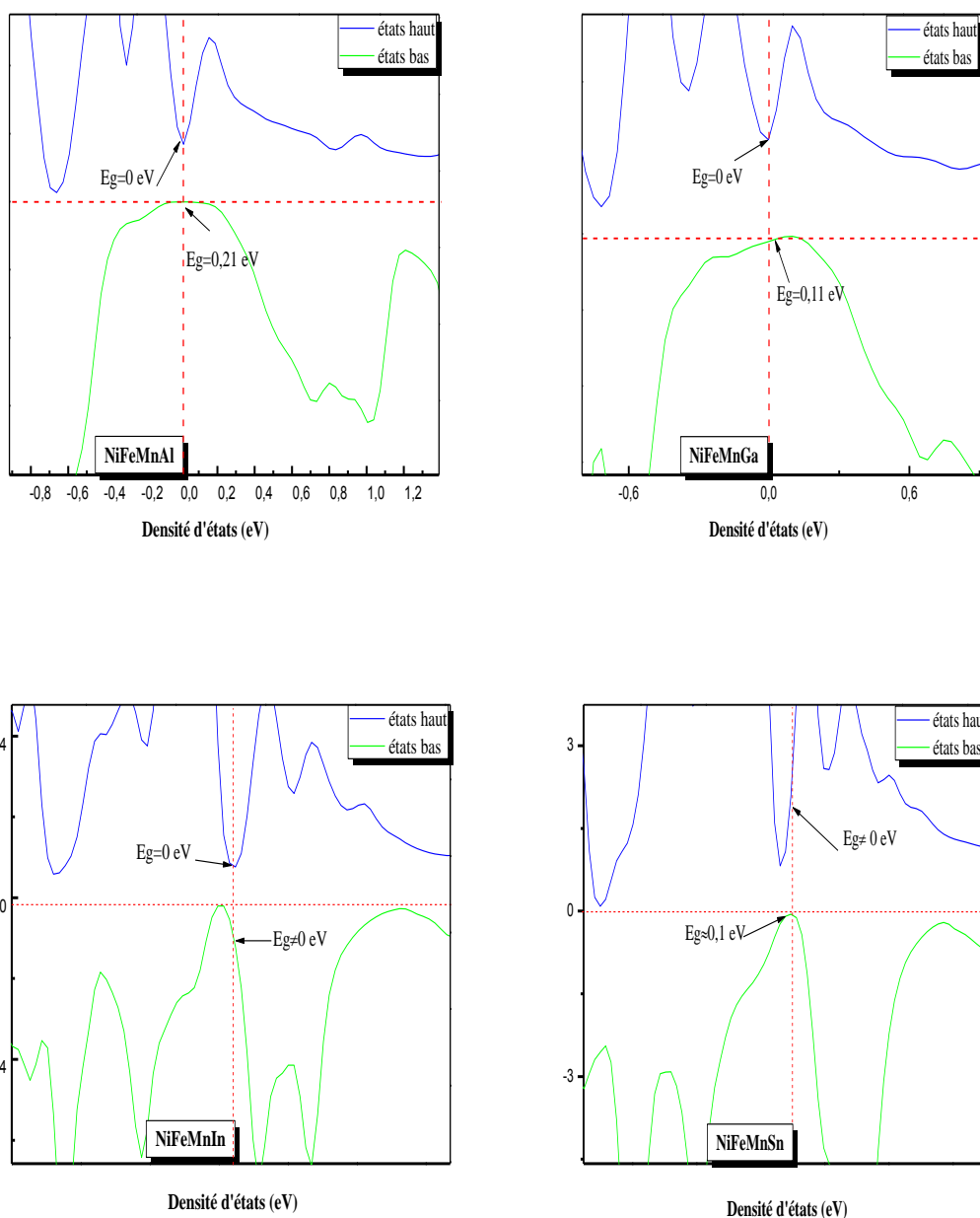


Figure V-5-1-5-2 : densité d'états (DOS) totale en zoom des composés NiFeMnAl, NiFeMnGa, NiFeMnIn et NiFeMnSn respectivement.

Il est bien clair qu'à partir des figures représentées ci-haut les valeurs des énergies du gap sont modifiées en changeant l'élément sp. Le composé NiFeMnSn dévoile que le comportement new spin gapless semiconductor s'est totalement transformé en gardant la valeur du gap. Nous pouvons conclure que l'élément *sp* joue un rôle essentiel pour l'existence du gap le rendant responsable du caractère semimétal-semiconducteur au sein du matériau.

V-5-1-6 Nb_2GdZ ($Z=Si, In$)

La figure suivante V-5-1-6-1 représente la DOS totale du composé Nb_2GdSi où la continuité au niveau de Fermi est bien claire alors que pour la PDOS, la dominance provient du composé Nb au niveau de Fermi et aux énergies proches. L'atome Gd prend le relai avec des pics hautement énergétiques : A l'inverse, la contribution de l'atome Si est quasiment négligeable.

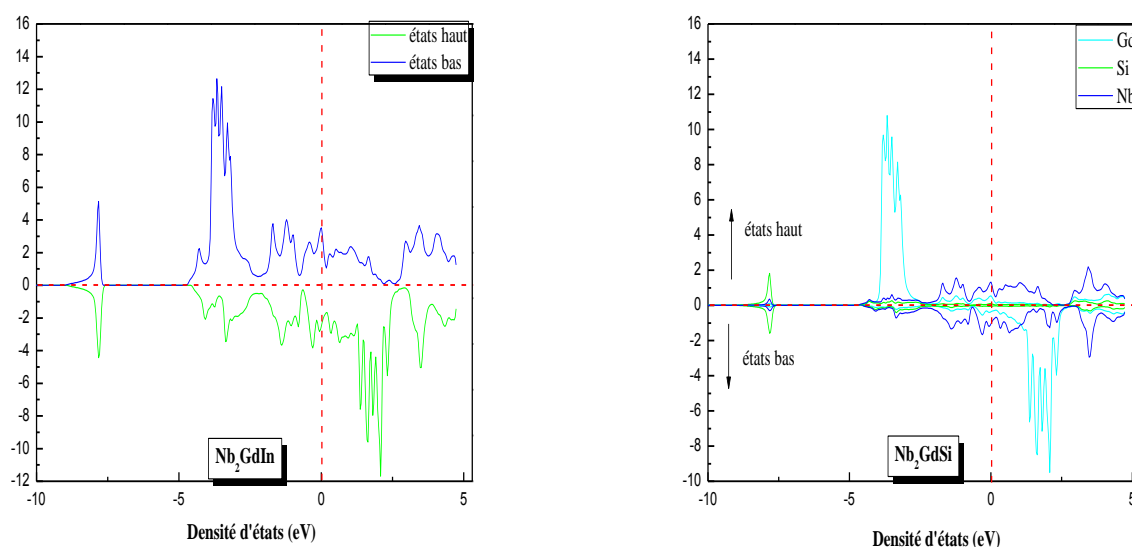


Figure V-5-1-6-1 : Projection des densités d'états (DOS) totale à gauche et partielle (PDOS) à droite du composé Nb_2GdSi .

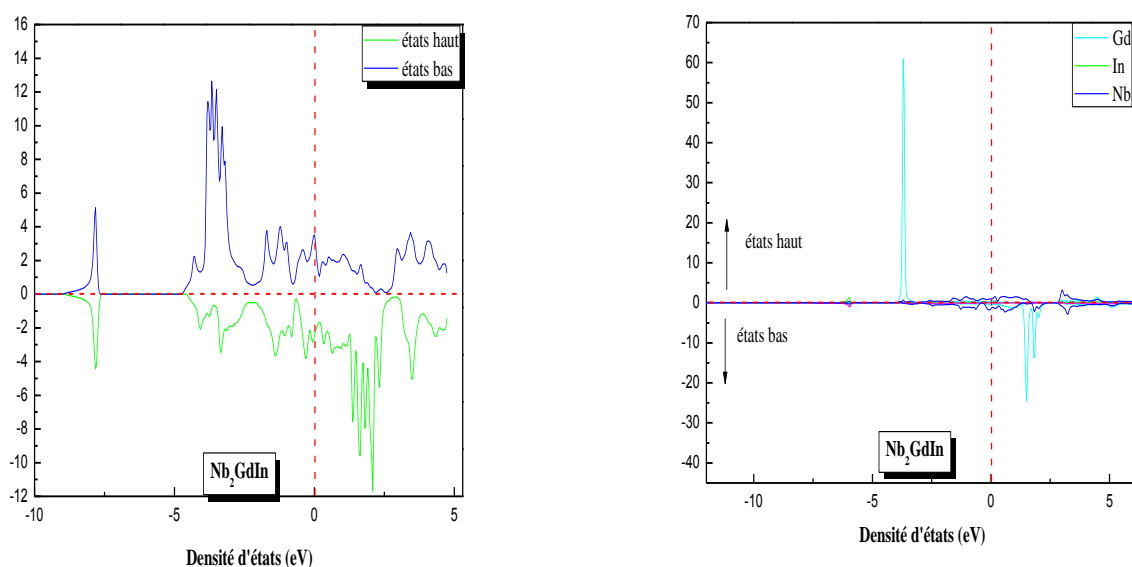


Figure V-5-1-6-2 : Projection des densités d'états (DOS) totale à gauche et partielle (PDOS) à droite du composé Nb_2GdIn . Pour le composé Nb_2GdIn , la DOS reflète la même tendance que Nb_2GdSi sauf que dans la PDOS l'atome Gd intervient au niveau de Fermi avec des pics très hauts dus aux orbitales énergétiques du métal lourd.

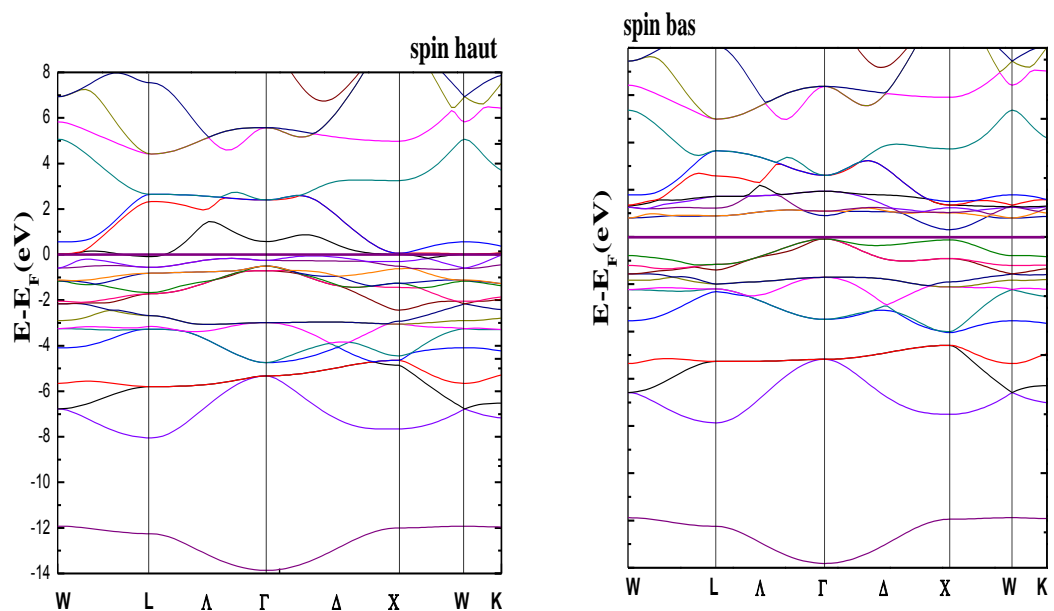
V-5-2 Structure de bandes

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. L'un des points importants de la structure de bandes est la valeur de l'énergie séparant le maximum de la bande de valence du minimum de bande de conduction. Les structures de bandes de nos matériaux ont été calculées en utilisant une grille K de 111 points dans la 1/48 de la ZB.

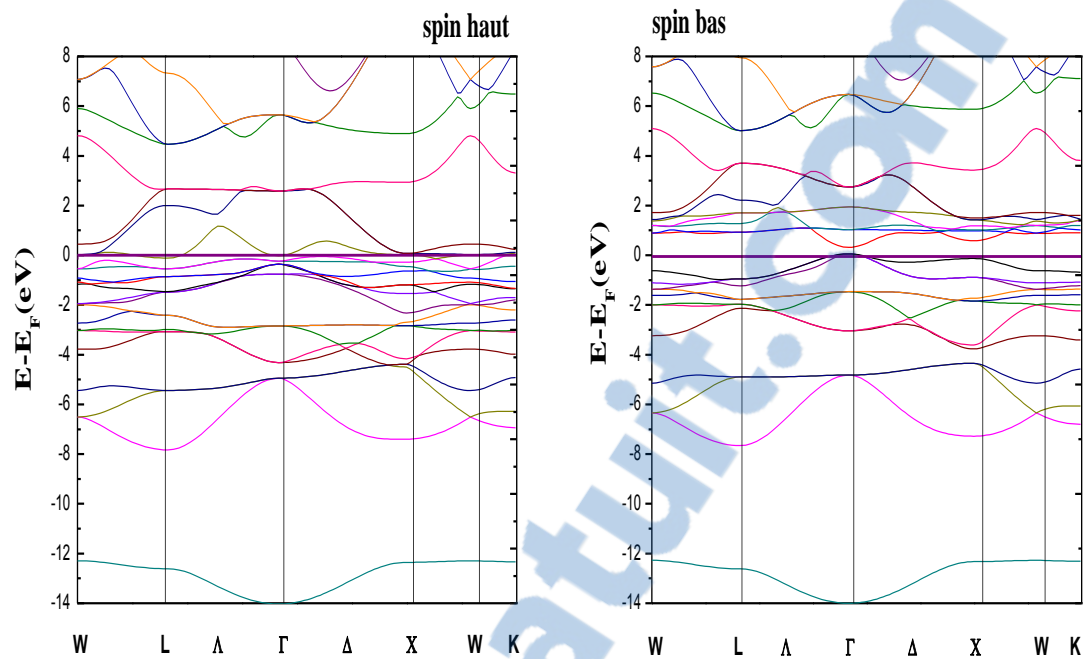
V-5-2-1 Fe_2MnZ ($Z=P, As, Sb$)

Nous avons illustré les structures de bandes des composés Fe_2MnZ ($Z=P, As, Sb$) dans les figures V-5-2-1-1. La bande de valence est séparée de la bande de conduction par une bande interdite d'environ 0.5 eV et 0.3 eV pour les composés Fe_2MnP et Fe_2MnAs respectivement. Après examen de la structure de bande, cette bande interdite possède un gap indirect au point Γ de la BV et au point X de la BC. Le caractère semi-conducteur obtenu pour les états minoritaires (spin down) pour les composés d'Heusler les Fe_2MnP et Fe_2MnAs ne saurait être pris à titre quantitatif, mais particulièrement la demi-métallicité, qui conduit à une polarisation de 100% au niveau de Fermi. En revanche, des états énergétiques qui dépassent le niveau de Fermi pour le composé Fe_2MnSb conduisant au comportement à caractère métallique.

Fe_2MnP



Fe_2MnAs



Fe_2MnSb

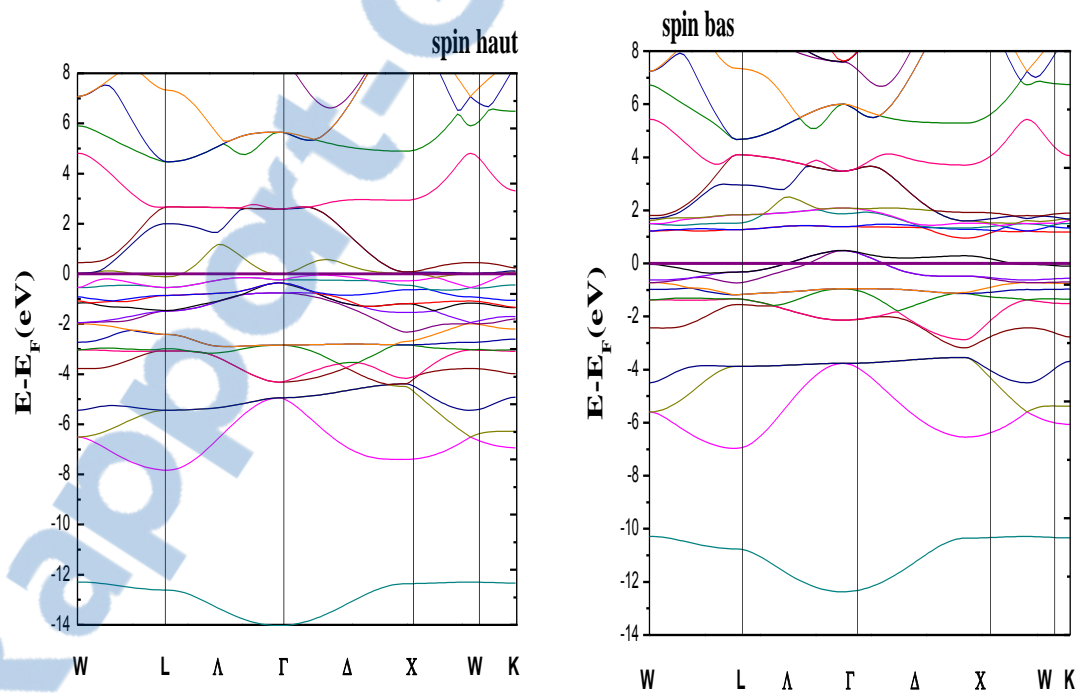
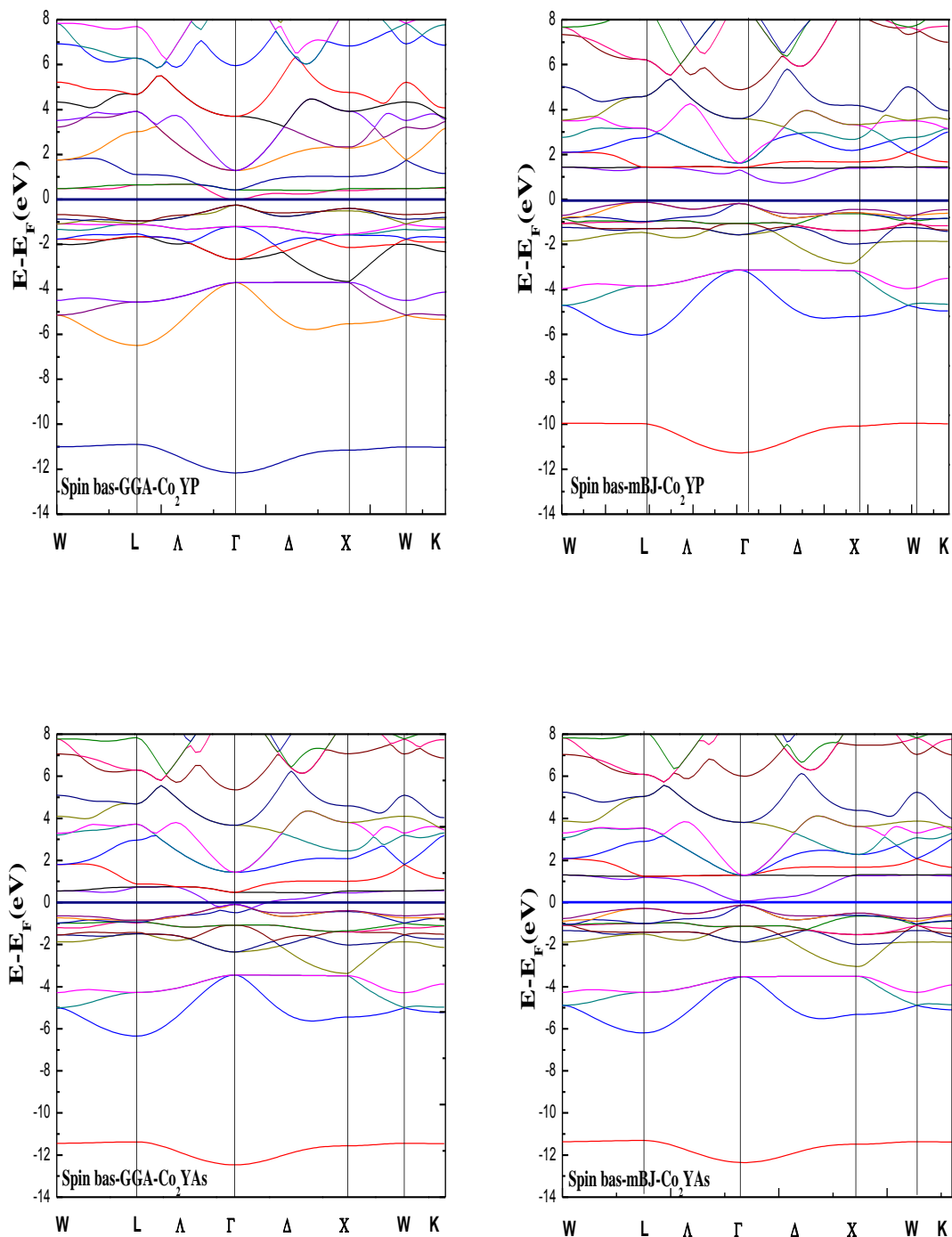


Figure V-5-2-1-1 : Structures de bandes des composés Fe_2MnZ ($Z = \text{P, As, Sb}$).

V-5-2-2 Co_2YZ ($Z=\text{P, As, Sb}$)

Par la méthode mBJ-GGA, nos résultats obtenus pour Co_2YZ ($Z=\text{P, As, Sb}$) sont illustrés dans les figures V-5-2-2-1. Nous remarquons qu'il y a un éclatement de bandes, où la bande de valence se rapproche du niveau de Fermi, tandis que la bande de conduction recule de quelques meV par rapport aux résultats obtenus par la PBE-GGA. Nous avons représentées les différences entre les deux courbes de structures de bandes dans les figures V-5-2-2-1.



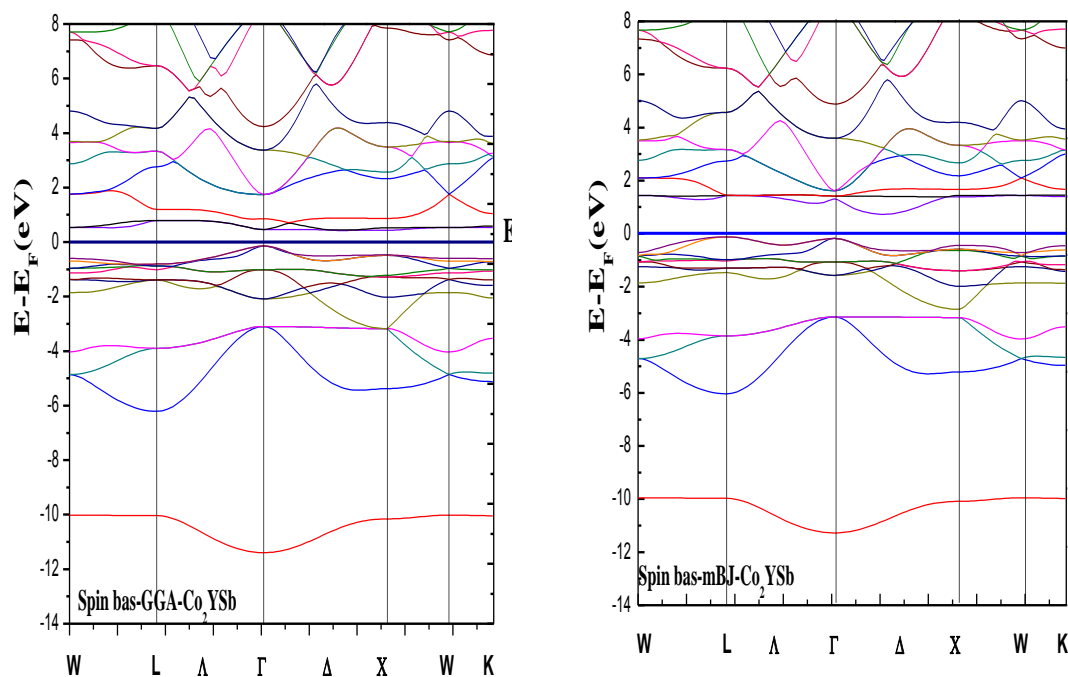


Figure V-5-2-2-1 : Structures de bandes des états minoritaires (spin down), de gauche obtenue par PBE-GGA, de droite obtenue par mBJ-GGA, pour les composés Co_2YP , Co_2YAs et Co_2YSb respectivement.

Pour les spins majoritaires, les niveaux énergétiques possèdent les mêmes tendances par les deux approximations. En revanche, pour les spins minoritaires les différences semblent très importantes et des changements majeurs apparaissent dans les largeurs de bandes interdites :

Pour les trois composés, la bande interdite autour du niveau de Fermi voit sa largeur s'agrandir de quelques meV. Le composé Co_2YP avait une largeur de 0.236 eV dans l'approximation PBE-GGA, et se retrouve avec une largeur de 0.405 eV dans l'approximation mBJ-GGA. Le composé Co_2YAs est passé d'un gap nul avec la PBE-GGA à un gap de valeur égale à 0.2 eV c-à-dire un passage d'un semi-métal à un demi-métal. Pour le composé Co_2YSb , le gap est passé de 0.608 eV en PBE-GGA à 0.895 eV en mBJ-GGA. Ce qui privilégie la méthode mBJ-GGA pour bien exprimer les énergies de gap.

V-5-2-3 NiFeZ (Z=Si, Ge)

Nos résultats pour les structures de bandes obtenus par PBE-GGA pour NiFeSi et NiFeGe sont illustrées dans les figures V-5-2-3-1.

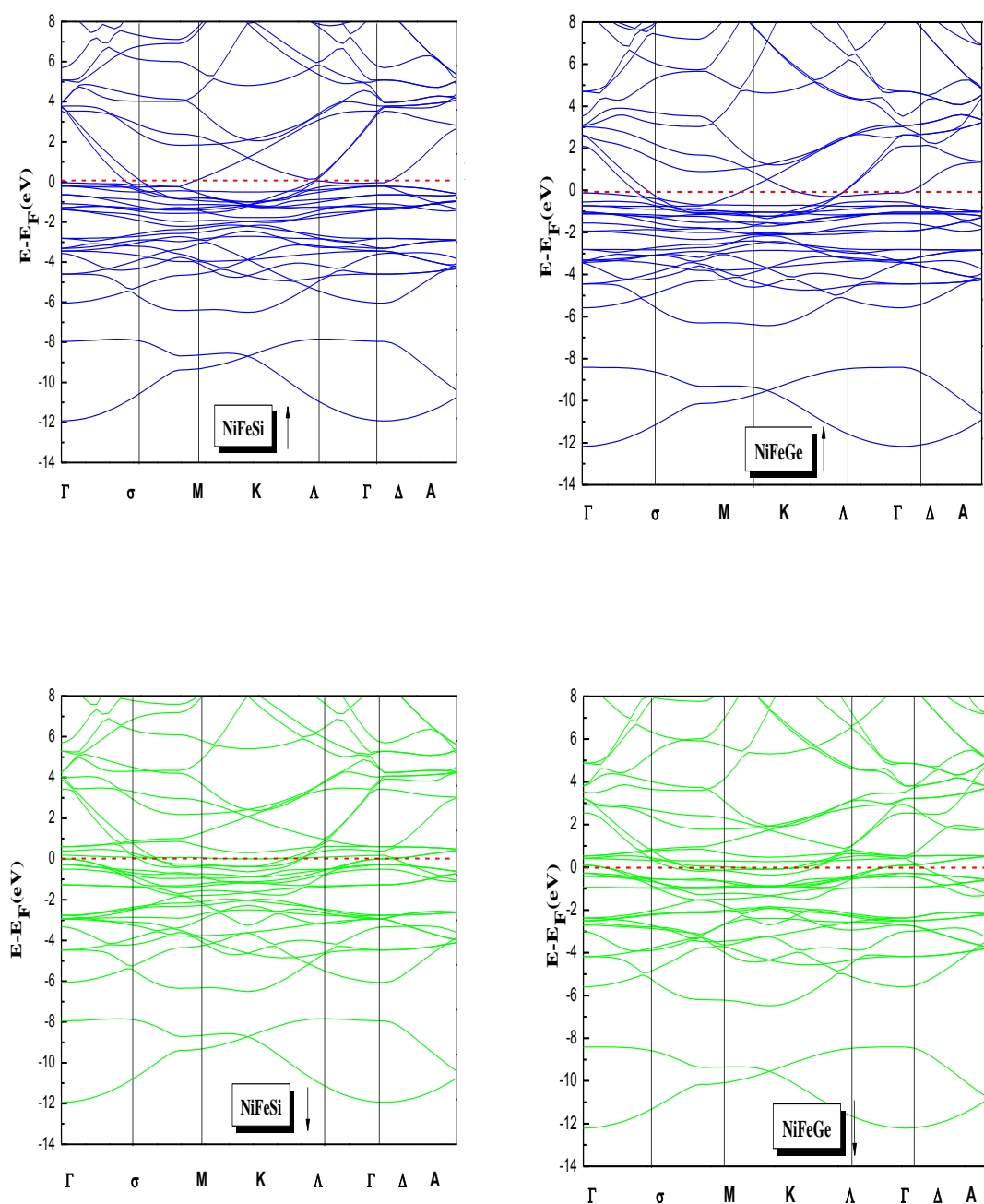


Figure V-5-2-3-1 : Représentations des structures de bandes des composés NiFeSi et NiFeGe pour les deux orientations de spin up (bleu) et de spin down (vert) respectivement.

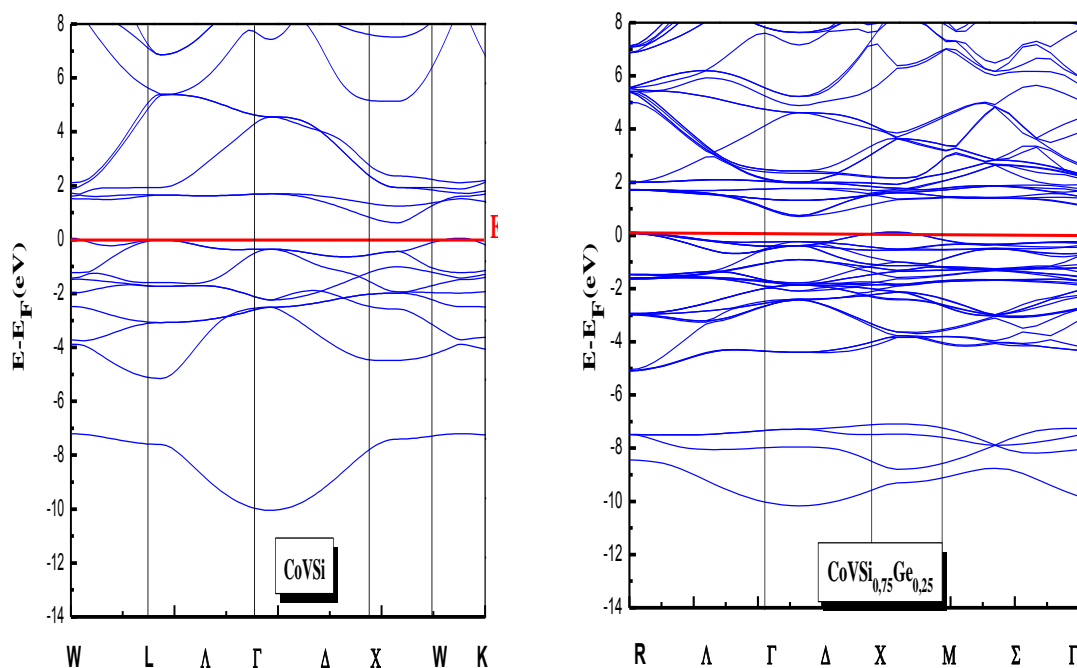
Nous remarquons une certaine ressemblance entre des structures de bandes bien que quantitativement elles sont différentes. Nous distinguons un seul caractère métallique pour les deux orientations de spin : par l'absence d'un gap énergétique au niveau de Fermi, nous confirmons que nos composés ne sont pas des demi-métaux. Nous pouvons l'appuyer par la présence des états *sp* de l'élément Z premier proche voisin se situant dans le premier site responsable de l'hybridation avec les états *d* des métaux de transitions Ni et Fe.

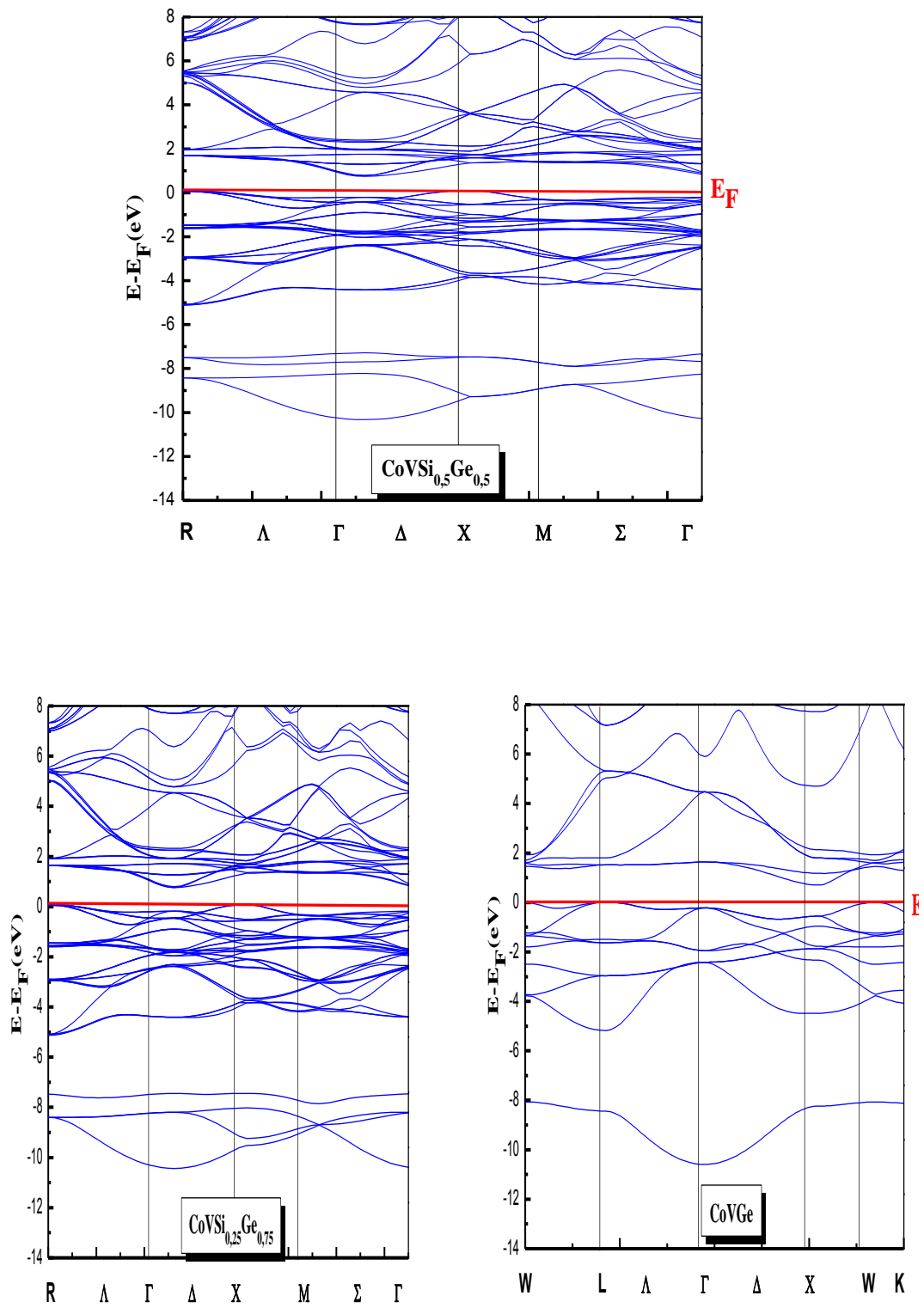
V-5-2-4 $\text{CoVSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

Les structures de bandes des composés parents demi-Heusler CoVSi et CoVGe ainsi que les concentrations $\text{CoVSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ sont présentées dans la figure V-5-2-4-1 avec un calcul paramagnétique.

En effet, il est clair que nos matériaux sont tous des semi-conducteurs (cf. figure V-5-2-4-2). Lorsqu'on observe précisément les structures de bandes des alliages $\text{CoVSi}_{1-x}\text{Ge}_x$, il apparaît d'une façon similaire un gap direct suivant le point Γ . Toutefois, pour les composés CoVSi et CoVGe (composés parents), nous remarquons un gap indirect entre le maximum de la BV au point Γ et le minimum de la BC au point X. Nous pouvons expliquer ce phénomène en revenant sur les structures des composés, c'est-à-dire lorsqu'on passe de la maille cubique des composés CoVSi et CoVGe (composés parents) à la maille tétraédrique des alliages $\text{CoVSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ qui se cristallisent dans la structure tétragonale.

Notons que la valeur énergétique du gap reste inchangée pour les cinq alliages (figure V5-2-4-2).

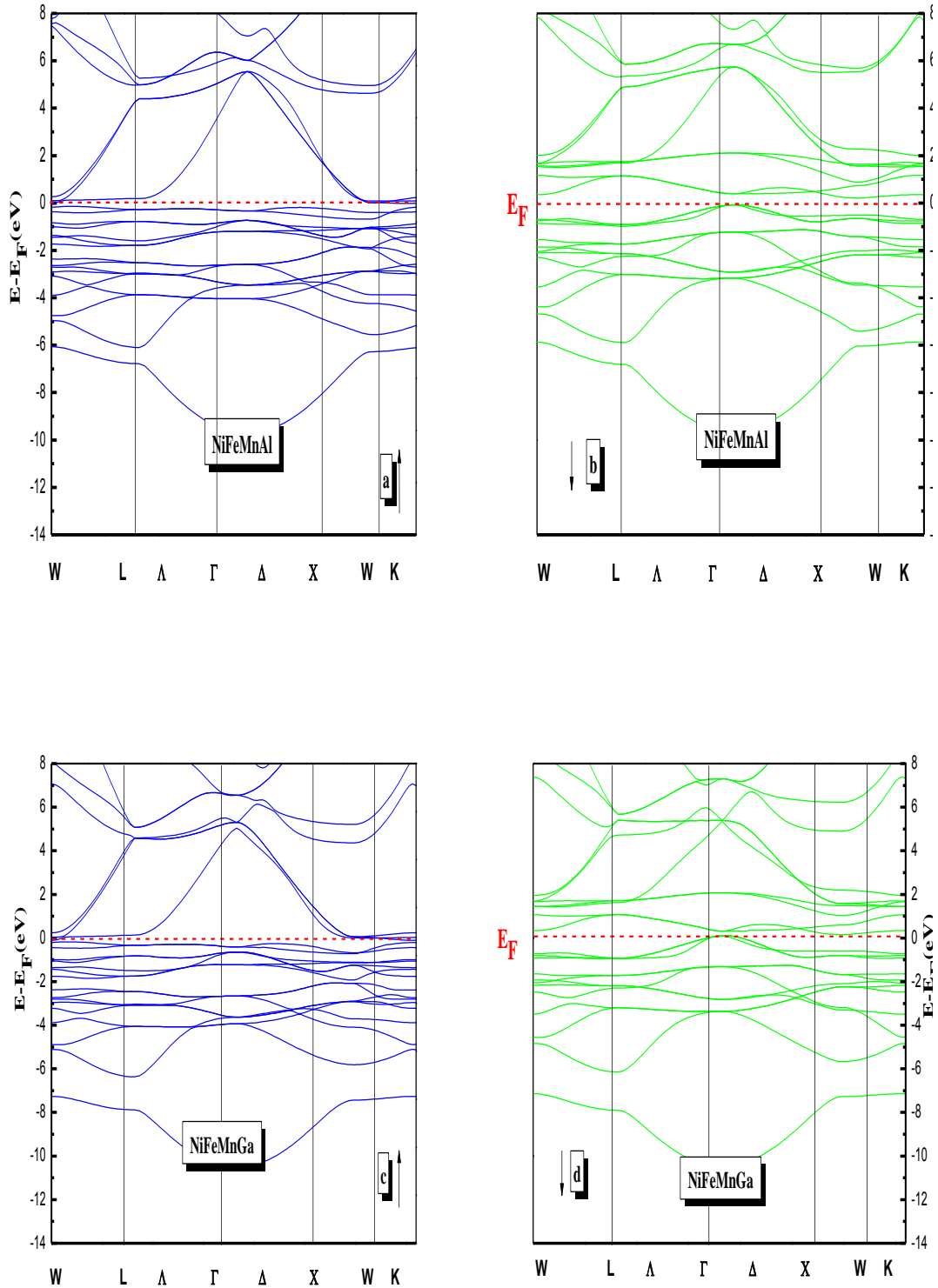




V-5-2-4-1 : Représentation des structures de bandes des composés CoVSi , $\text{CoVSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ et CoVGe respectivement.

V-5-2-5 NiFeMnZ (Z=Al, Ga, In, Sn)

La figure V-5-2-5-1 montre les structures de bandes des deux orientations de spin obtenue par PBE-GGA, pour les composés NiFeMnZ (Z= Al, Ga, In, Sn) respectivement.



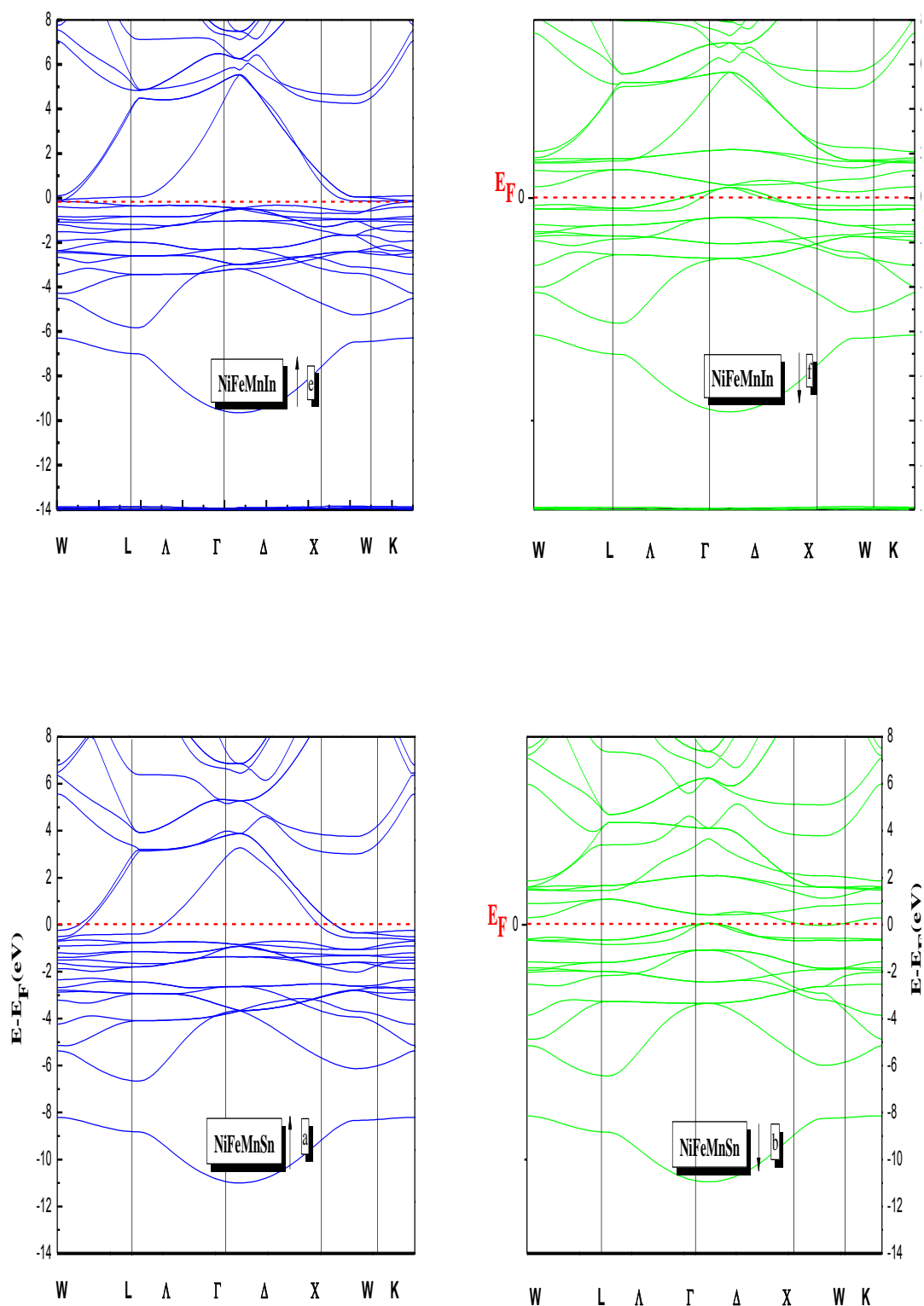


Figure V-5-2-5-1 : Représentation des structures de bandes des composés NiFeMnZ (Z= Al, Ga, In, Sn) respectivement.

Pour la figure (a, c, e) l'état énergétique des spins majoritaires est quasiment nulle au niveau de Fermi conduisant à un comportement semi-métallique. En revanche, l'état des spins minoritaires (b,d) pour le même composé révèle un comportement semi-conducteur avec des états énergétiques pénétrant dans la bande de conduction (f), d'où l'apparition bien connue de bandes fantômes provenant des fluctuations dans les calculs. L'apparition de ces deux phénomènes dans un même matériau, c'est-à-dire, un comportement semi-métal dans une direction et un autre semi-conducteur dans le sens opposé, génère le comportement appelé spin gapless semi-conducteurs SGS. Pour le matériau NiFeMnSn dans la figure (g), il est montré un comportement conducteur vu l'apparition continue des états dans la BV à la BC. A propos de la figure (h), un faible gap (de quelque meV) confirme le comportement semi-conducteur, le matériau NiFeMnSn se comporte comme un matériau demi-métallique. Nous pouvons dire que l'élément sp ($Z=Al, Ga, In, Sn$) joue un rôle essentiel dans le caractère du matériau.

V-5-2-6 Nb_2GdZ ($Z=Si, In$)

Les calculs des structures de bandes du composé Nb_2GdSi sont représentés sur la figure V-5-2-6-1. Il existe principalement dans les états up une orbitale au niveau de Fermi qui se propage en mouvement oscillatoire entre la bande de valence et la bande de conduction assurant le comportement supraconducteurs, en plus elles paraissent peu denses.

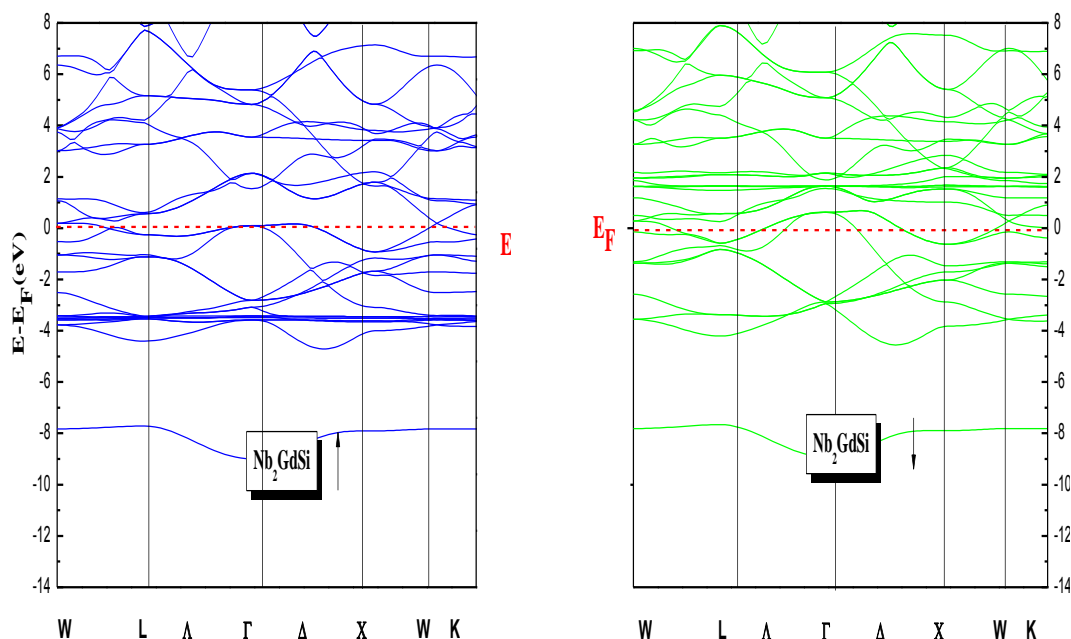


Figure V-5-2-6-1 : Représentations des structures de bandes des composés Nb_2GdSi .

De même dans la figure V-5-2-6-2 , pour le composé Nb_2GdIn il est bien clair à partir de la confrontation au niveau de fermi que le caractère est supraconducteur avec la plus grande densité se retrouvant dans les états de spin down.

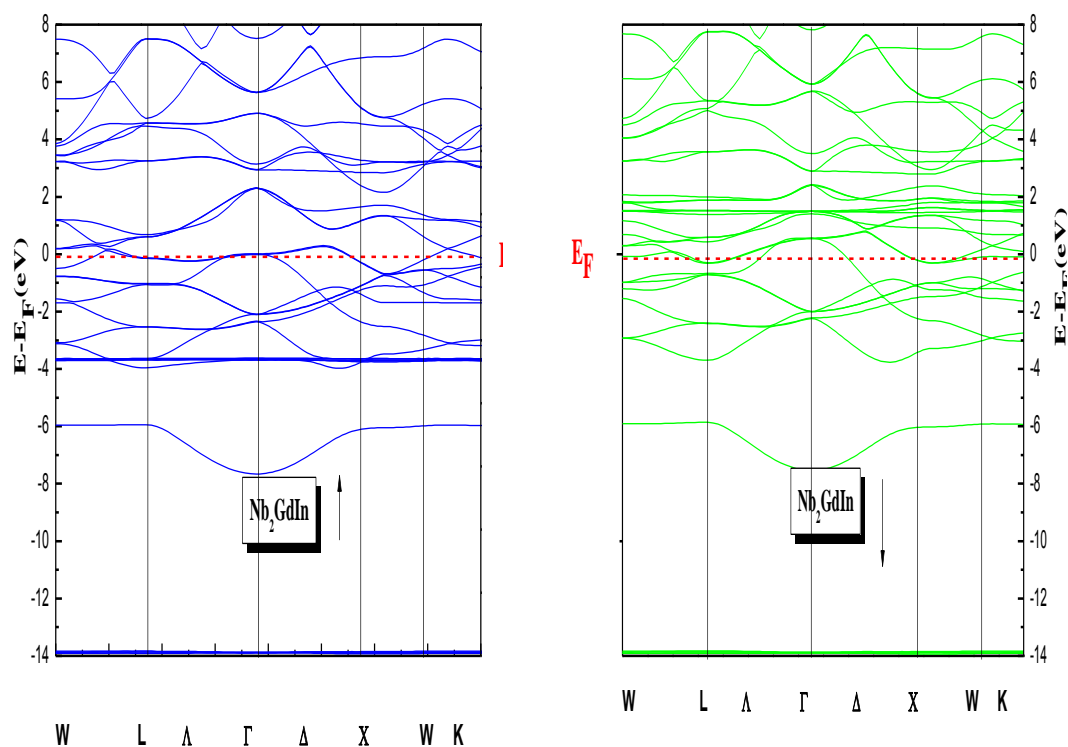


Figure V-5-2-6-2 : Représentations des structures de bandes des composés Nb_2GdIn .

V-6 Propriétés magnétiques

V-6-1 Fe_2MnZ ($Z = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$)

Les calculs des propriétés magnétiques ont par la suite été effectués, apportant des résultats divers sur les alliages d'Heusler. Nous avons utilisé tout au long du calcul de ces propriétés l'approximation PBE-GGA qui s'est avérée suffisante pour décrire les mécanismes physiques, liés aux échanges et corrélations électroniques pour les métaux de transitions. Les calculs des composés Fe_2MnZ ($Z = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) prédisent un caractère ferromagnétique, les moments magnétiques de spin trouvés sont répertoriés dans la figure V-6-1-1 :

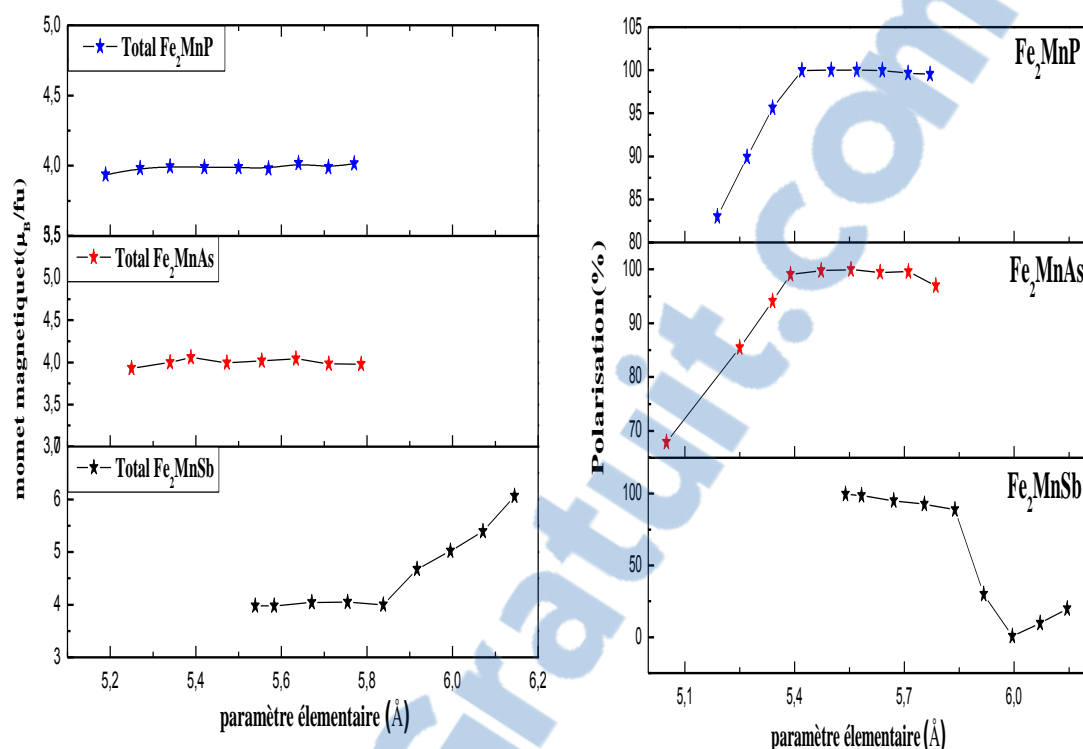


Figure V-6-1-1 : Moment magnétique total des composés Fe_2MnP , Fe_2MnAs et Fe_2MnSb et polarisation fonction du paramètre de maille A .

D'après la figure V-6-1-1, les moments magnétiques totaux sont des valeurs entières égales à $4 \mu_B$ pour chacun des composés Fe_2MnP et Fe_2MnAs , et ils satisfont à la règle de Slater-Pauling: $m=Nv-24$; ce qui permet de les classer comme des demi-métaux. Par contre, le composé Fe_2MnSb ne possédant pas une valeur entière ($5.03 \mu_B$) décrira le comportement métallique. Mais sous l'effet d'une pression hydrostatique, il passera de l'état surnommé NHM (nearly half metal) à l'état demi-métallique. Nous relevons aussi la stabilité des moments magnétiques pour les deux composés Fe_2MnP et Fe_2MnAs tout en variant le paramètre de maille. A l'inverse du composé Fe_2MnSb , la variation du moment magnétique en fonction du paramètre de maille est non linéaire. Nous remarquons aussi une forte polarisation pour les deux composés Fe_2MnP et Fe_2MnAs atteignant 100% dans un large intervalle. Le composé Fe_2MnSb montre une stabilisation avant le paramètre de maille recommandé et ce plateau devient décroissant en passant par le paramètre de maille jusqu'à atteindre une valeur négative puis reprend la polarisation sans atteindre la valeur maximale. Ce composé ne possède pas un moment magnétique stable et sa polarisation est brouillée.

V-6-2 Co₂YZ (Z= P, As, Sb)

Dans ce paragraphe, nous étudions les propriétés magnétiques des composés Co₂YZ (Z= P, As, Sb). La valeur des moments magnétiques est très sensible au choix de la méthode, soit à la fonctionnelle d'échange et de corrélation choisie. Les résultats des moments magnétiques partiels et totaux obtenus par les approximations PBE-GGA et mBJ-GGA semblent presque égaux. L'approximation mBJ-GGA n'affecte pas les moments magnétiques totaux. En revanche, les valeurs des moments magnétiques de spin des atomes mentionnées dans le tableau V-6-2-1 ont peu changées.

Tableau V-6-2-1 : Moment magnétique total(μ^{tot}) et partiel(μ^i)des composés Co₂YP, Co₂YAs et Co₂YSb par les approximations PBE-GGA et mBJ-GGA.

Matériau x Co ₂ YZ	(μ^{tot}) PBE- GGA	(μ^i) PBE-GGA				(μ^{tot}) mBJ- GGA	(μ^i) mBJ-GGA			
		Co	Y	Z	Inter		Co	Y	Z	Inter
Co ₂ YP	2.000	1.086	-0.078	0.077	-0.171	2.000	1.089	-0.079	0.077	-0.174
Co ₂ YAs	1.978	1.094	-0.081	0.057	-0.187	1.998	1.205	-0.137	0.061	-0.335
Co ₂ YSb	1.989	1.131	-0.076	0.027	-0.231	1.999	1.282	-0.149	0.031	-0.452

D'après le tableau cité ci-haut, les moments magnétiques partiels augmentent progressivement avec l'augmentation du numéro atomique de l'élément X. En effet, les moments magnétiques totaux dépendent principalement des états électroniques 3d de l'atome Co. Cependant, les moments issus des autres composés Z sont assez faibles par rapport à la contribution de l'atome X. La direction de polarisation des atomes Y est opposée à la direction des atomes X mais le moment magnétique reste faible ce qui réduit l'hybridation et par conséquent le moment magnétique total. D'après la figure V-6-2-1, les trois composés sont stables par rapport à la variation du paramètre de maille.

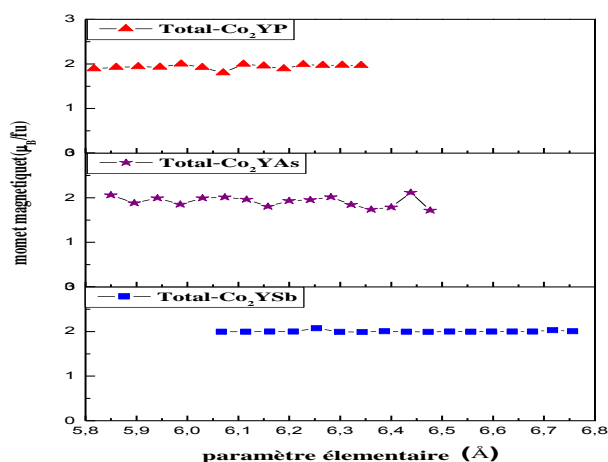


Figure V-6-2-1 : Evolution du moment magnétique total des composés Co₂YP, Co₂YAs et Co₂YSb en fonction du paramètre de maille A.

V-6-3 NiFeZ (Z= Si, Ge)

Nous avons optimisé le moment magnétique partiel et total des alliages demi-Heusler NiFeZ (Z=Si, Ge), ces composés sont caractérisés par la règle de Slater-Pauling :

$$m=N_v-18 \quad (15)$$

Le tableau V-6-3-1 montre nos résultats comparés à ceux obtenus expérimentalement.

Tableau V-6-3-1: moment magnétique total (μ^{tot}) et partiel (μ^i) des composés demi-Heusler NiFeSi et NiFeGe.

XYZ	μ^{tot}	$\mu^i(\text{X})$	$\mu^i(\text{Y})$	$\mu^i(\text{Z})$	$\mu^i(\text{interstitial})$
NiFeSi	2.135	0.064	1.063	-0.033	-0.054
NiFeGe	3.801[4.05] ¹	0.265	1.743	-0.0503	-0.118

¹ résultat expérimentale réf [3]

À partir du tableau, en premier lieu, le moment magnétique total du composé NiFeGe est égal à 3.80 μ_B inférieur par rapport à la valeur trouvée expérimentalement [3], le moment magnétique est localisé essentiellement sur l'atome de Fe, par contre la contribution de l'atome Ni est très faible, les éléments Si et Ge possèdent un moment magnétique faible antiparallèle. Les moments magnétiques totaux des composés NiFeSi et NiFeGe dépendent fortement du composé Fe et le remplacement de Si par Ge conduit à une diminution dramatique à 2.13 μ_B pour la valeur du composé NiFeSi, finalement on peut dire que les deux valeurs des moments magnétiques totaux sont non entières alors en contradiction avec la règle de Slater-Pauling ce qui conduit à un comportement métallique pour les deux composés.

V-6-4 NiFeMnZ (Z= Al, Ga, In, Sn)

Tableau V-6-4-1: Moment magnétique total (μ^{tot}) et partiel (μ^i) des composés Heusler quaternaires NiFeMnZ (Z= Al, Ga, In, Sn).

Matériau	m Ni (μ_B)	m Fe (μ_B)	m Mn (μ_B)	m (Al, Ga, In, Sn) (μ_B)	m tot (μ_B)
NiFeMnAl	0.542	0.859	2.636	-0.025	4.013
NiFeMnGa	0.517	0.788	2.679	-0.028	4.011
NiFeMnIn	0.373	0.912	3.130	-0.026	4.390
NiFeMnSn	0.483	1.408	3.002	-0.025	4.992

Le tableau V-6-4-1 récapitule les résultats obtenus concernant les propriétés magnétiques des composés NiFeMnAl, NiFeMnGa, NiFeMnIn et NiFeMnSn.

Nous pouvons voir directement les valeurs des moments magnétiques totaux du composé NiFeMnIn n'obéissent pas à la règle de Slater-Pauling. Par contre les autres composés NiFeMnZ (Z= Al, Ga, Sn) possèdent des nombres entiers qui est en bon accord avec cette règle, rajoutant que la contribution la plus dominante provient du métal de transition Mn. Les données récapitulées dans ce tableau peuvent se révéler précieuses pour ceux qui tentent refaire ces calculs expérimentalement.



V-6-5 Nb₂GdZ (Z=Si, In)

L'étude des propriétés magnétiques nous a permis de regrouper les résultats du tableau V-6-5-1.

Tableau V-6-5-1: moment magnétique total (μ^{tot}) et partiel (μ^i) des composés Heusler Nb₂GdSi et Nb₂GdIn.

X ₂ YZ	μ^{tot}	$\mu^i(\text{Gd})$	$\mu^i(\text{Z})$	$\mu^i(\text{Nb})$	$\mu^i(\text{interstitiel})$
Nb ₂ GdSi	7.207	6.937	-0.0008	-0.002	0.275
Nb ₂ GdIn	7.470	6.997	-0.0108	0.044	0.395

Nous avons trouvé que les valeurs des moments magnétiques totaux des composés Nb₂GdSi et Nb₂GdIn sont très importantes avec des valeurs de (7.2 μ_B et 7.4 μ_B respectivement) alors que le moment magnétique totale provient fortement de la contribution de l'atome Gd.

V-7 Propriétés thermodynamiques

En plus des investigations que nous avons faites sur les matériaux, l'étude des propriétés thermodynamiques paraît inéluctable. Pour cela nous avons utilisé le modèle quasi-harmonique de Debye qui traite l'effet des matériaux sous différentes contraintes comme les hautes pressions et hautes températures.

Les phonons sont en mécanique quantique, l'équivalent d'une catégorie particulière de mouvements vibratoires connus sous le nom de modes normaux de vibration en mécanique classique. Un mode normal de vibration est un mode dans lequel chaque élément d'un réseau vibre à la même fréquence. Ces modes sont d'une grande importance, notamment parce que tout mouvement de type vibratoire dans un solide peut être représenté comme la superposition d'un certain nombre de modes normaux de vibration de fréquences différentes (ν) : ils peuvent être compris comme les vibrations élémentaires du réseau, où chaque atome le formant peut être vu comme un oscillateur harmonique. Ainsi, l'énergie du cristal, sous l'approximation harmonique sera sous la forme:

$$E = E_0 + \sum_{j=1}^{3N} h\nu_j \left(\nu_j + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{V-7-1})$$

où E_0 dépend du volume et du nombre d'atomes dans le cristal, j étant l'étiquette des différents modes normaux de vibration, et ν_j est un nombre quantique vibrationnel associé au mode j ($j = 0, 1, 2, \dots$). On applique le groupe canonique, tout en sous-estimant d'une façon appréciable la contribution des micro-états du groupe correspondant à l'état fondamental.

$$Q(N, V, T) = e^{-E_0(N, V)/k_B T} \prod_{j=1}^{3N} q_{\text{vib}, j} \quad (\text{V-7-2})$$

avec:

$$q_{vib,j} = (e^{-hv_j/2k_B T}) / (1 - e^{-hv_j/k_B T})$$

$q_{vib,j}$ est la fonction de partition de la vibration associée à un oscillateur harmonique [26].

Quand N tend vers l'infini, la distribution de fréquence est essentiellement continue, introduisant la fonction de la densité d'état $g(v)dv$, avec un nombre de modes normaux de fréquences comprises entre v et $v + dv$. À partir de là, la fonction de Helmholtz est obtenue :

$$\begin{aligned} A(N, V, T) &= -k_B T \ln Q(N, V, T) \\ &= E_0(N, V) + \int_0^\infty \left\{ \frac{1}{2} h\nu + k_B T \ln(e^{-h\nu/k_B T}) \right\} g(\nu) d\nu \end{aligned} \quad (V-7-3)$$

Ainsi :

$$A_{vib} = \int_0^\infty \left\{ \frac{1}{2} h\nu + k_B T \ln(e^{-h\nu/k_B T}) \right\} g(\nu) d\nu \quad (V-7-4)$$

Pour le reste des propriétés thermodynamiques, nous pouvons utiliser les relations canoniques connues. Dans ce cas, l'énergie interne U , la pression P et l'entropie S sont données par les relations suivantes:

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V}, \quad (V-7-5)$$

$$P = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N, T}, \quad (V-7-6)$$

$$S = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} + k_B \ln Q. \quad (V-7-7)$$

Il est bien établi que toutes les grandeurs thermodynamiques d'un cristal peuvent être obtenues à partir de la densité d'états vibrationnels, $g(v)$. Il est nécessaire de retrancher la densité d'états à une fréquence donnée ν_D , soit la fréquence de coupure de *Debye* ; puisque le modèle de Debye associe les ondes avec des modes de vibration élastique du cristal. Ce choix est raisonnable pour étudier tous les modes possibles de vibration du cristal; ainsi, la température de Debye est calculée comme suit :

$$\Theta_D = \frac{h\nu_D}{k_B} = \frac{h\bar{c}}{k_B} \left(\frac{3n_r}{4\pi V_r} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (V-7-8)$$

V_r étant le volume moléculaire, n_r le numéro d'atome par formule moléculaire et \bar{c} la moyenne de la vitesse de propagation du son dans le cristal. De manière plus simple, l'expression de l'énergie interne de vibration peut être exprimée dans le modèle de Debye par:

$$U_{vib} = \int_0^{\nu_D} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{e^{-h\nu/k_B T}}{1 - e^{-h\nu/k_B T}} \right\} h\nu \frac{12\pi V}{\bar{c}^3} \nu^2 d\nu \quad (V-7-9)$$

Après un calcul détaillé [27], on peut écrire la capacité calorifique \bar{C}_v à pression constante en fonction de Θ_D comme:

$$\bar{C}_v = 3n_r R \left(4D(\Theta_D/T) - \frac{3\Theta_D/T}{e^{\Theta_D/T} - 1} \right) \quad (\text{V-7-10})$$

V-7-1 NiFeZ (Z= Si, Ge)

Afin de bien comprendre le comportement de nos matériaux sous l'effet de la pression et de la température, nous avons examiné les propriétés thermodynamiques des composés demi-Heusler NiFeSi et NiFeGe en utilisant de code Gibbs2 [27]. Les résultats obtenus sont montrés dans les figures suivantes pour une large gamme de pression de 0 GPa à 20 GPa et de température allant jusqu'à 1200 K.

La Figure V-7-1-1 présente la variation du volume en fonction de la température pour différentes pressions,

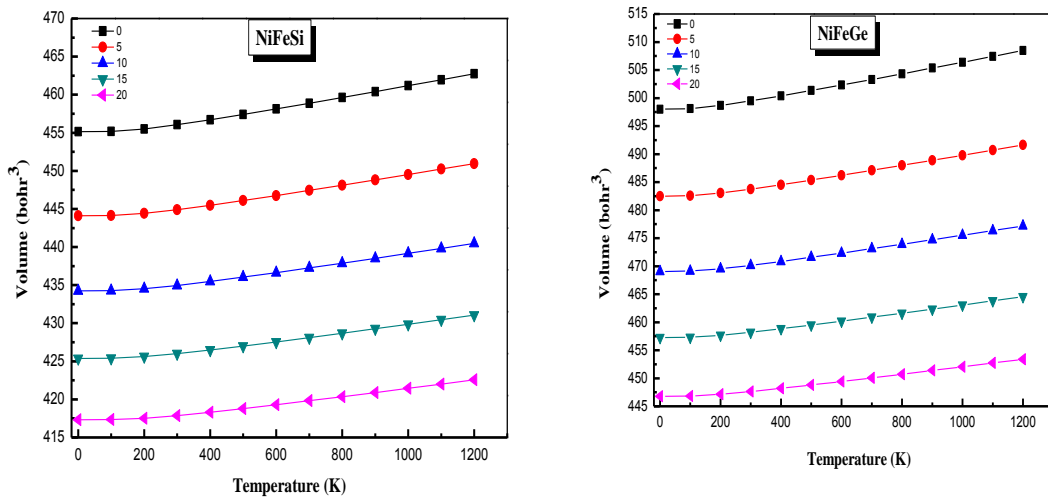


Figure V-7-1-1 : Variation du volume (bohr³) en fonction de la pression (0-20 GPa) et la température (0-1200K) pour les alliages demi-Heusler NiFeSi et NiFeGe. nous remarquons qu'aux alentours de (200 K) et le volume reste inchangé, Au delà de la valeur (300 K) le volume varie modérément en augmentant la température pour les deux composés. A l'inverse, le volume décroît quand la pression augmente.

Nous montrons dans la figure V-7-1-2, la variation du module de rigidité B (GPa) en fonction de la température et pour différentes pressions.

Le module de rigidité augmente de façon linéaire et reste inchangé jusqu'au voisinage de 600 K Au delà de cette valeur, ce dernier montre une petite variation et décroît linéairement d'environ 10% par rapport à sa valeur initiale.

A partir des résultats mentionnés dans la figure V-7-1-3, la chaleur spécifique C_V tend vers la limite de Dulong-Petit pour différentes pressions et températures.

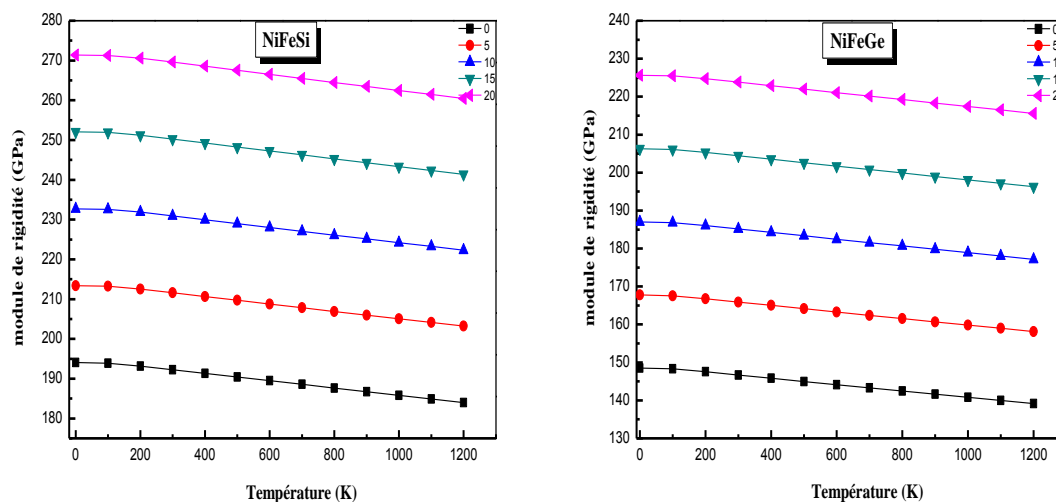


Figure V-7-1-2 : Variation du module de rigidité (GPa) en fonction de la pression et la température pour les alliages demi-Heusler NiFeSi et NiFeGe.

A partir des résultats mentionnés dans la figure V-7-1-3, la chaleur spécifique C_V tend vers la limite de Dulong-Petit pour différentes pressions et températures, nous remarquons que la valeur de C_V atteint le voisinage de $75 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ qui est proportionnelle à T^3 [28], et reste stable tout au long de la température pour les deux composés. On peut exprimer cette valeur par le nombre d'atome du composé, dans ce cas là, nous avons trois atomes qui donne à peu près $75 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

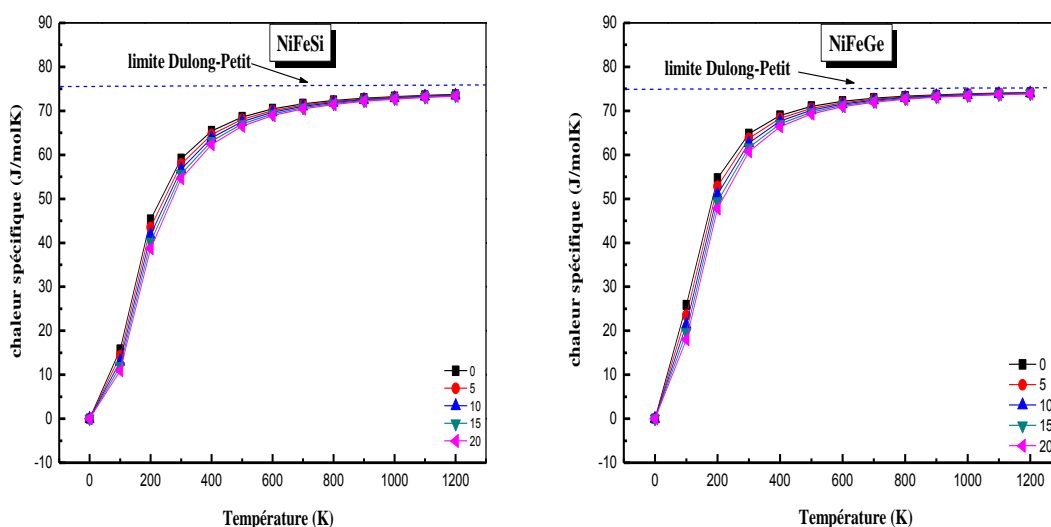


Figure V-7-1-3 : Variation de la chaleur spécifique C_V ($\text{J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) en fonction de la pression et de la température pour les alliages demi-Heusler NiFeSi et NiFeGe.

La figure V-7-1-4 présente la variation du coefficient de dilatation thermique α ($10^{-5} \cdot K^{-1}$) en fonction de la température et de la pression. Il apparaît que pour certaines valeurs de pression, le coefficient de dilatation thermique croît en basse température, et tend graduellement vers une ligne droite aux hautes températures. On conclut que la valeur du coefficient de dilatation thermique devient importante à haute température et à pression nulle.

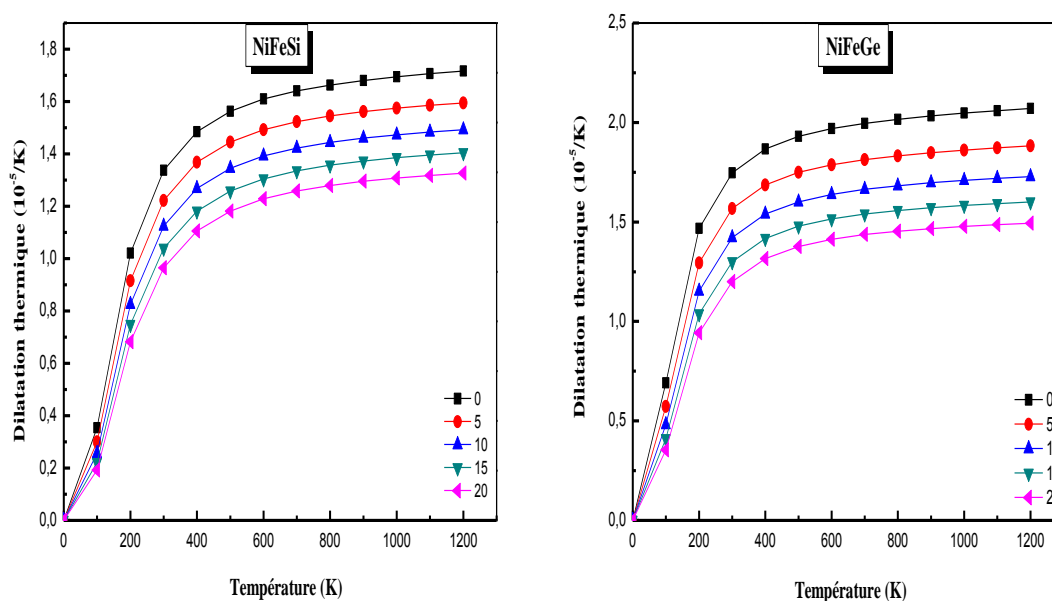


Figure V-7-1-4 : Coefficient de dilatation thermique α ($10^{-5} \cdot K^{-1}$) en fonction de la pression et la température pour les alliages demi-Heusler NiFeSi et NiFeGe. Nous pouvons déduire à partir de l'étude des propriétés thermodynamiques que nos résultats confirment la stabilité des composés demi-Heusler à basse, moyenne et haute température ainsi que pour différentes pressions. Par conséquent, cette nouvelle structure hexagonale proposée est potentiellement stable et pourra bien remplacer la structure ordinaire cubique pour des applications prometteuses.

V-7-2 $CoVSi_{1-x}Ge_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

Les propriétés thermodynamiques des composés $CoVSi_{1-x}Ge_x$ ($x= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) sont mentionnées dans la figure suivante pour différentes températures (0-1200 K).

La figure V-7-2-1 montre la variation du paramètre élémentaire a (Å), module de rigidité (GPa) et la chaleur spécifique C_V ($J \cdot mole^{-1} \cdot K^{-1}$) des composés $CoVSi_{1-x}Ge_x$ ($X= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) en fonction de la température (0-1200K).

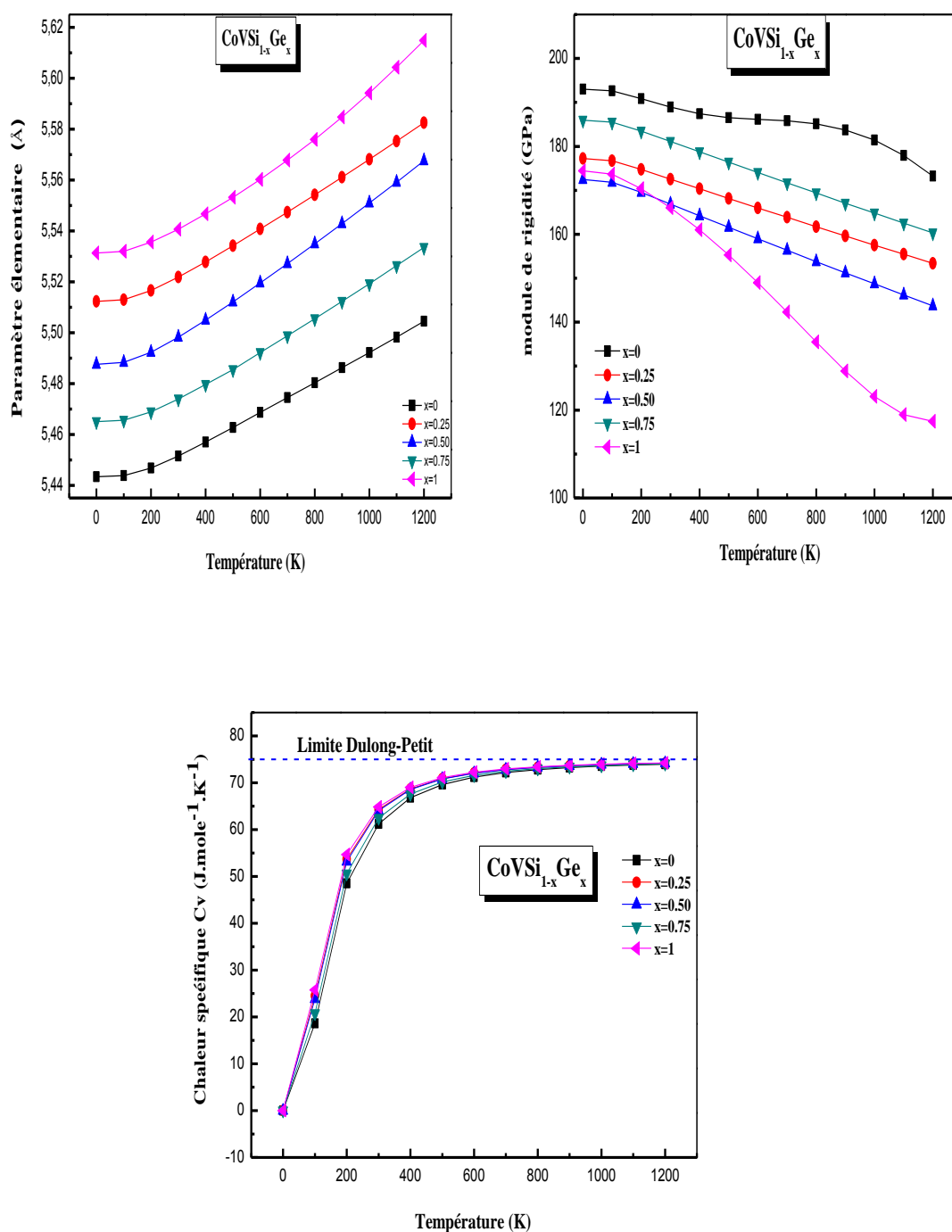


Figure V-7-2 : Paramètre élémentaire a (Å), le module de rigidité B (GPa) et la chaleur spécifique C_v ($\text{J.mole}^{-1}\text{K}^{-1}$) en fonction de la température (0-1200K) pour les composés $\text{CoVSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($X = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).

Le paramètre élémentaire répond positivement et exhibe une croissance constante en fonction de la température ce qui est normal (l'effet de la dilatation thermique), contrairement, le module de rigidité répond négativement en fonction de la température pour les différentes concentrations (0.25, 0.5, 0.75) et montre des perturbations pour les concentrations (0 et 1).

La chaleur spécifique C_v ($\text{J.mole}^{-1}\text{K}^{-1}$) tend vers la valeur critique $75 \text{ J.mole}^{-1}\text{K}^{-1}$ ce qui est normale pour les alliages demi-Heusler.

V-7-3 NiFeMnZ (Z= In, Sn)

Nous examinons maintenant la série des alliages d'Heusler quaternaire NiFeMnIn et NiFeMnSn pour différentes pressions et différentes températures et les résultats sont citées dans les figures suivantes:

La figure V-7-3-1 représente la variation du volume en fonction de la pression et la température où il est clair que ce dernier se réduit à la suite d'une pression appliquée et subit une croissance linéaire suivant un large intervalle de température.

La figure V-7-3-2 montre une valeur importante qui est la limite de Dulong-Petit où nos deux matériaux ont atteint la valeur critique qui est définie selon Dulong-Petit par $98 \text{ J.mole}^{-1}\text{K}^{-1}$ [28]. Le coefficient de dilatation thermique est montré dans la figure V-7-3-3 présentant la même allure que celles du précédent composé.

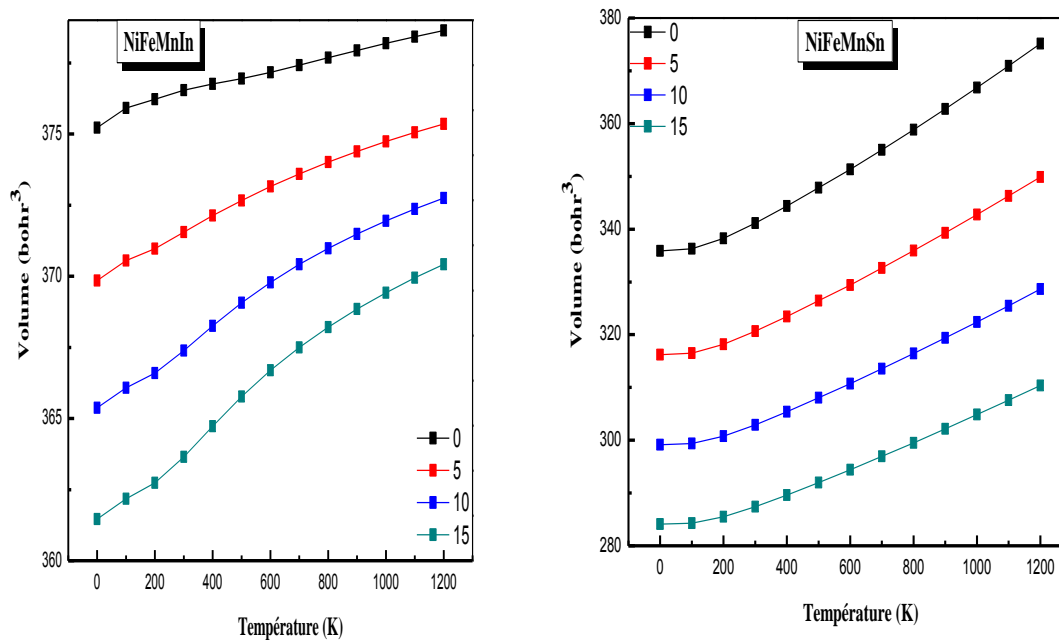


Figure V-7-3-1 : Variation du volume (bohr^3) en fonction de la pression (0-15 GPa) et la température (0-1200K) pour les alliages d'Heusler quaternaire NiFeMnIn and NiFeMnSn.

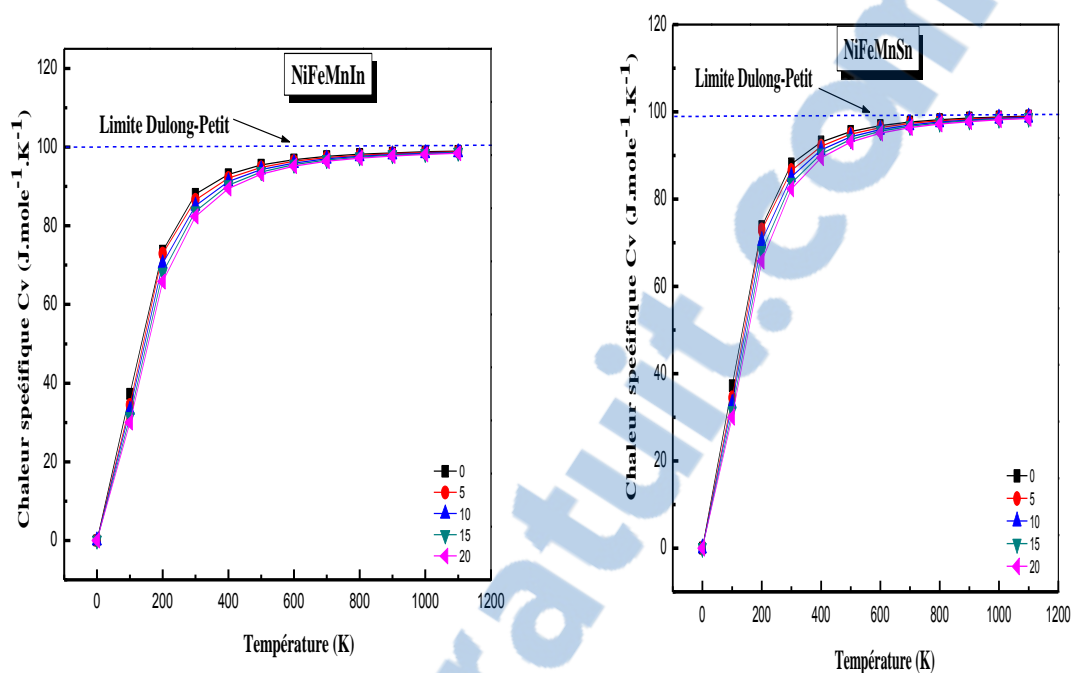


Figure V-7-3-2 : Variation de la chaleur spécifique C_v ($J.mole^{-1}K^{-1}$) en fonction de la pression et la température pour les alliages d'Heusler quaternaire NiFeMnIn and NiFeMnSn.

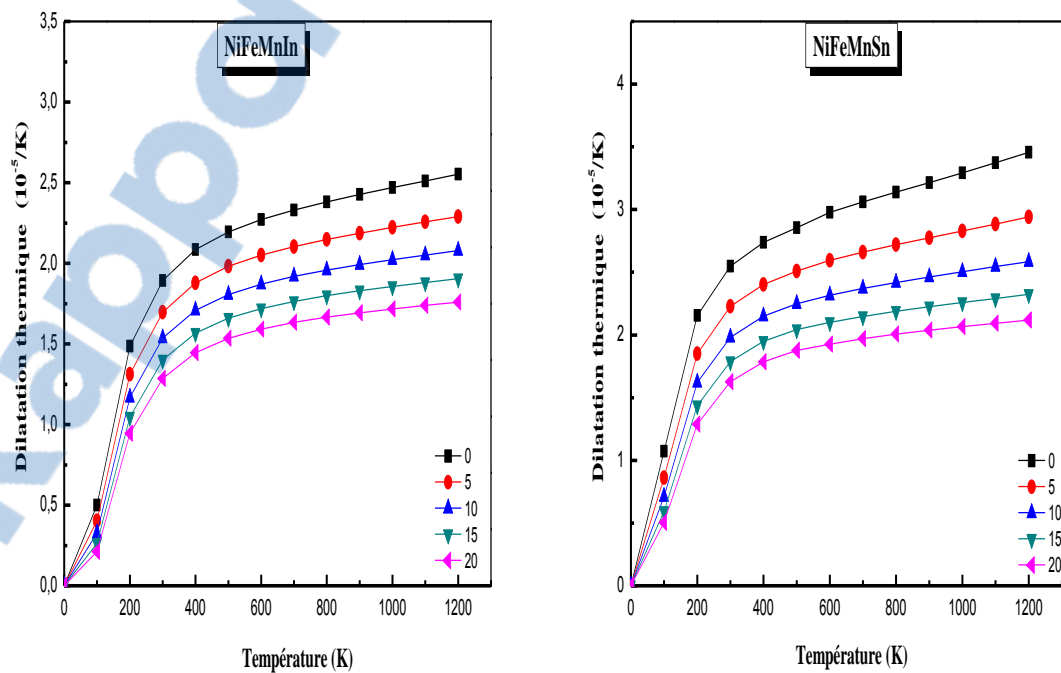


Figure V-7-3-3 : Coefficient de dilatation thermique α ($10^{-5}.K^{-1}$) en fonction de la pression (0-20 GPa) et la température (0-1200K) pour les alliages d'Heusler quaternaire NiFeMnIn and NiFeMnSn.

V-7-4 Température de Debye

Nous examinerons maintenant la température de debye obtenue par deux méthodes différentes et les principaux résultats sont cités dans le tableau suivant.

Nous remarquons que les résultats obtenus à partir des propriétés élastiques et thermodynamiques donnent pratiquement les mêmes températures de debye pour certains composés.

Tableau V-7-4: Température de Debye (K) pour différents composés obtenus par les propriétés élastiques et thermodynamiques.

Matériau	NiFeSi	NiFeGe	CoVSi	CoVSi ₇₅ Ge ₂₅	CoVSi ₅₀ Ge ₅₀	CoVSi ₂₅ Ge ₇₅	CoVGe	NiFeMnIn	NiFeMnSn
T° Debye K élastique	670	520	620	537	545	586	521	455	463
T° Debye K thermodynamique	522	429	616	566	588	488	525	478	538

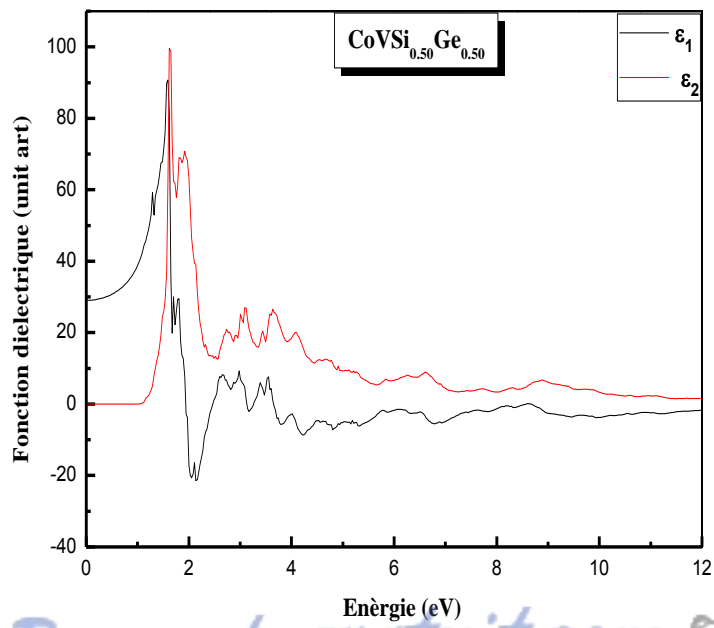
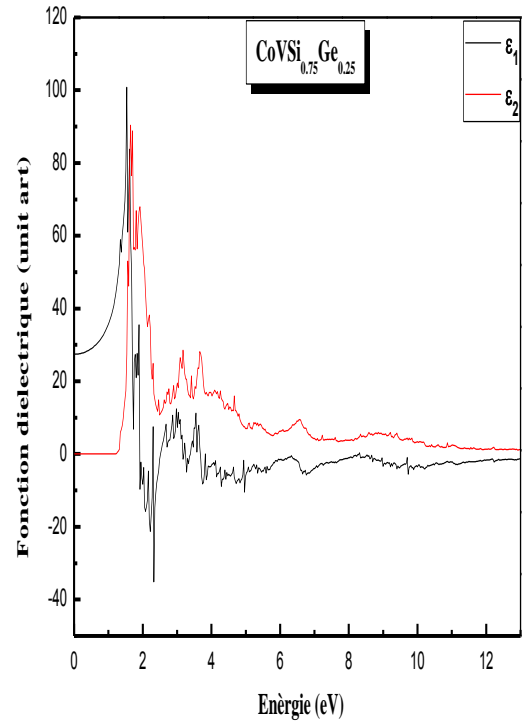
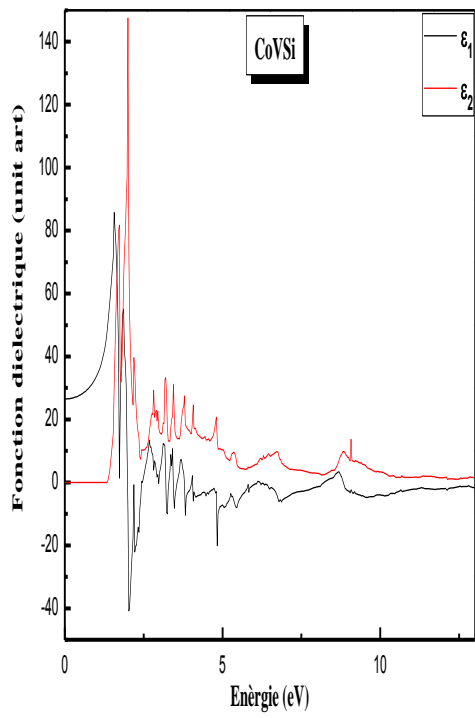
V-8 Propriétés optiques

V-8-1 CoVSi_{1-x}Ge_x (x= 0.25, 0.5, 0.75)

Le caractère semi-conducteur de nos alliages nous a conduit à étudier la relation matière-lumière qui semble évidemment pratique pour des composés semi-conducteurs ainsi que son impact sur les propriétés électroniques au moment où certains matériaux absorbent, émettent, reflètent ou transmettent pour pouvoir cibler un domaine d'intérêt convenable. Pour plus de détail théorique sur les propriétés diélectriques nous recommandons [29-34].

Pour décrire le comportement des semi-conducteurs soumis à des sollicitations extérieures, nous avons calculé la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$.

La figure V-8-1 représente la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ du composé CoVSi_{1-x}Ge_x (X=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1).



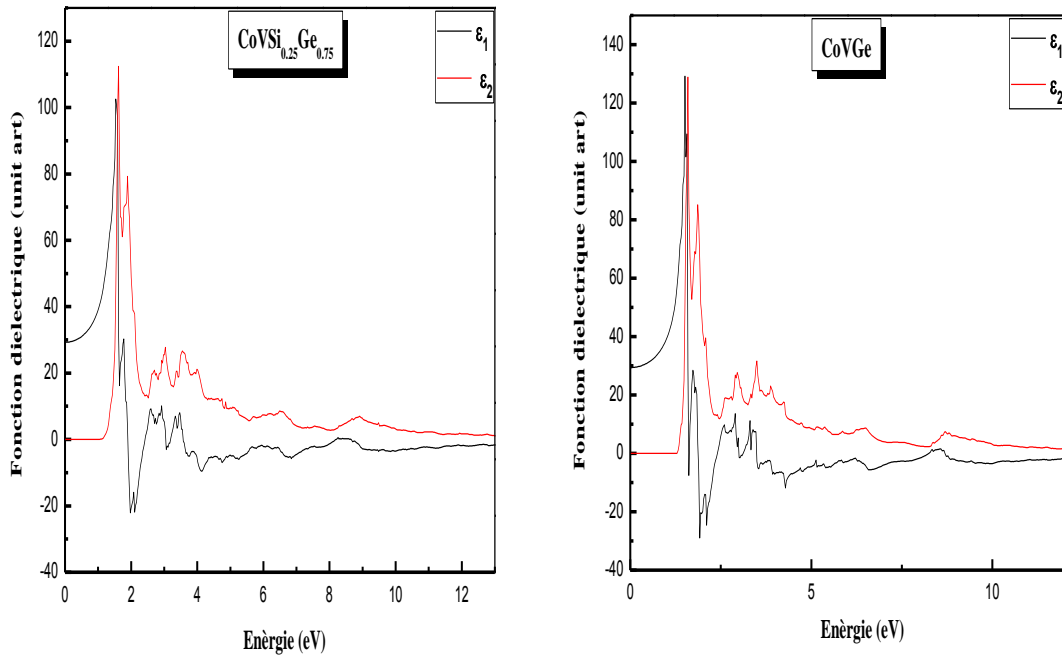


Figure V-8-1 : Partie réelle (ϵ_1) et imaginaire (ϵ_2) de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ en fonction de l'énergie (eV) du $\text{CoVSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($X=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).

On voit sur la figure V-8-1 que les parties imaginaires ϵ_2 semblent identiques pour les cinq composés et la différence se situe au niveau de la hauteur des pics.

Nous constatons à partir de la structure de bandes, qu'aux alentours de 1 eV, valeur représentant le gap optique, l'absorption commence. Ces résultats indiquent donc que le maximum pour les cinq composés se situe au voisinage de 2 eV, ces absorptions sont des transitions. Le composé CoVSi se montre beaucoup plus absorbant autour de nous pourrions dire de même pour les autres composés. Au delà de cette valeur l'énergie tend à s'annuler.

Pour la partie réelle ϵ_1 de la fonction diélectrique, nous remarquons que les cinq composés possèdent le même pic d'intensité à environ 2 eV, après il retombe et s'annule et se relance avec un mouvement oscillatoire avec des pic peu énergétique et s'annule autour de 8 eV, tandis que le composé CoVSi montre un pic à 9 eV et s'annule au zéro. On peut constater que l'origine de la grande valeur de ϵ_1 est due au faible gap énergétique, le modèle de Penn est donné par la relation [35]:

$$\epsilon_2(0)\epsilon_2(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g}\right)^2$$

La figure V-8-2 montre les parties réelles de la fonction diélectrique pour les composés $\text{CoVSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) où nous remarquons une grande ressemblance d'allure sauf que pour le composé CoVSi qui possède le pic ayant l'intensité la plus élevée ainsi que des pics supplémentaires.

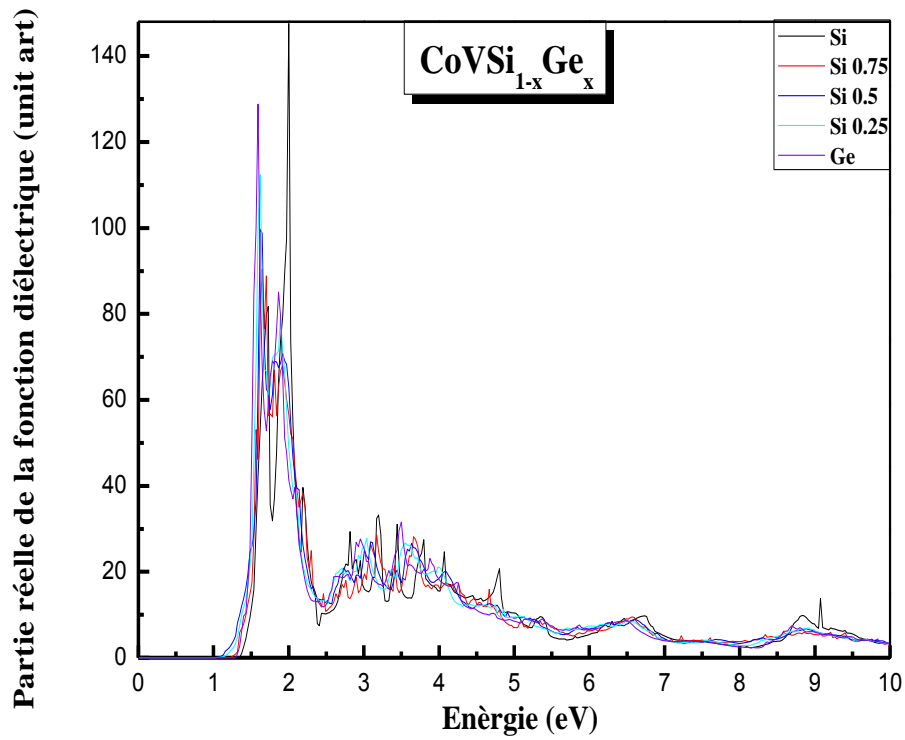
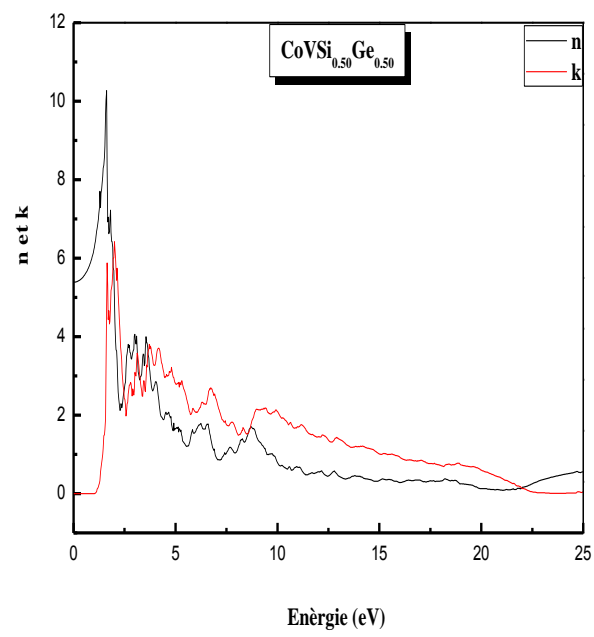
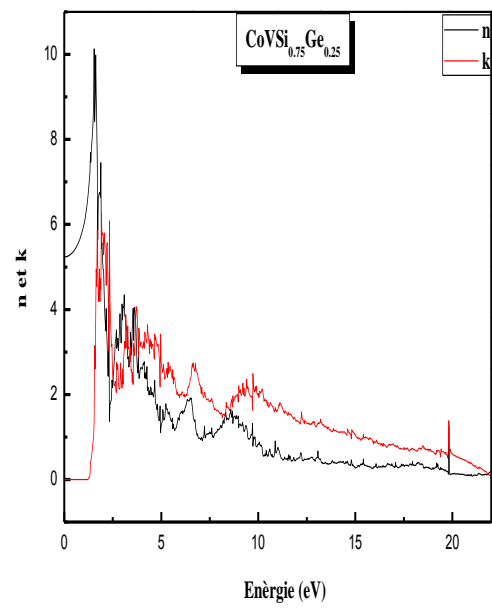
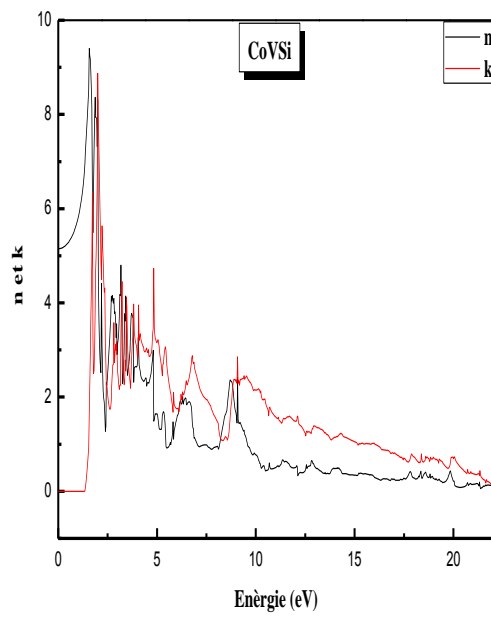


Figure V-8-2 : Partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ en fonction de l'énergie (eV) du $\text{CoVSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).

La figure V-8-3 représente l'évolution de l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie (eV) du $\text{CoVSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).



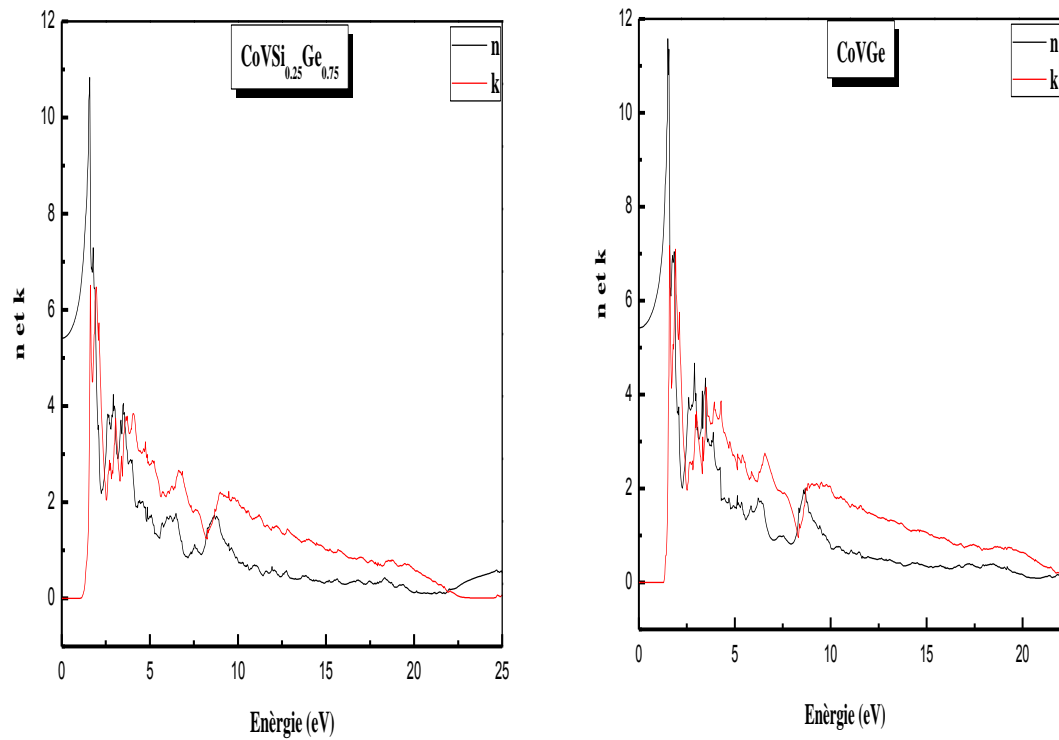


Figure V-8-3 : Indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie (eV) du $\text{CoVSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($X=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).

Pour les spectres de l'indice de réfraction, les figures se ressemblent pour ces matériaux étudiés dont les valeurs sont importantes et varient pratiquement toutes au voisinage de 5 eV et tendent à s'annuler jusqu'à 15 eV, cela montre que nos matériaux ont une grande importance en microélectronique.

Les spectres du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des composés $\text{CoVSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($X=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) possèdent la même tendance que l'indice de réfraction, les pics se ressemblent et possèdent le pic maximal à l'énergie aux environs de 2eV et diminuent pour s'annuler au voisinage de 15 eV.

V-9 Conclusion

Les travaux de recherches présentés dans ce chapitre ont consisté à étudier de nouveaux alliages d'Heusler par la méthode FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k dans le cadre de la DFT. L'objectif essentiel étant de proposer de nouveaux matériaux innovants possédant des propriétés intrinsèques intéressantes les rendant prometteurs dans leur domaine d'applications allant du conducteur, semi-conducteur jusqu'au supraconducteur. Les propriétés magnéto-électroniques, magnéto-optiques et thermodynamiques ont été étudiées pour les sous famille des alliages d'Heusler complets Fe_2MnZ ($Z=\text{P, As, Sb}$), Co_2YZ ($Z=\text{P, As, Sb}$) et Nb_2GdZ ($Z=\text{Si, In}$), pour les demi-Heusler NiFeZ ($Z=\text{Si, Ge}$) et $\text{CoVSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) et pour les alliages d'Heusler quaternaires NiFeMnZ ($Z=\text{Al, Ga, In, Sn}$). Les principaux résultats obtenus par ces calculs ont permis de conclure:

Tout d'abord, les propriétés structurales révèlent que les phases cristallines AlCu_2Mn , Cl_b , CuHg_2Ti , et LiMgPdSn sont fortement dépendantes des emplacements des atomes et l'apparition de la nouvelle phase hexagonale $\text{Ni}_2\text{-In}$ pour les composés demi-Heusler semble importante pour de nouvelles applications en optoélectroniques.

Tous nos composés présentent des comportements demi-métalliques au niveau de Fermi lors des calculs spin-orbite. En revanche, des abaissements remarquables en valeurs pour les composés Fe_2MnZ ($Z=\text{P, As, Sb}$) lors du calcul spin-orbite provoquent des destructions du caractère demi-métallique pour cette famille de matériaux.

L'étude des propriétés élastiques nous a confirmé que tous les composés vérifient les critères de stabilité et qu'à partir de la rigidité intrinsèque et la ductilité que ces matériaux sont d'excellents candidats pour d'éventuelles utilisations optoélectroniques. Puis nous avons entrepris les propriétés mécaniques tirées à partir des propriétés élastiques ou les principaux résultats démontrent que tous nos composés se comportent comme des matériaux ductiles avec exception pour les composés $\text{CoVSi}_{0.25}\text{Ge}_{0.75}$ et CoVGe qui possèdent des valeurs inférieures à la valeur critique $B/G=1.75$. Une grandeur importante qui est la température de Debye, tous nos composés possèdent des températures de Debye importantes, exceptionnellement pour les matériaux Nb_2GdZ ($Z=\text{Si, In}$) ou la supraconductivité ne dépasse pas la valeur 170 K.

Les propriétés électroniques figurent dans les densités d'états et les structures de bandes, nous remarquons pour le composé Fe_2MnZ ($Z=\text{P, As, Sb}$) le caractère conducteur ferromagnétique avec des observations analogues pour le composé NiFeZ ($Z=\text{Si, Ge}$).

Tout d'abord nous avons remarqué une différence entre les méthodes mBJ-GGA et PBE-GGA qui apparait dans les valeurs des énergies de gaps pour les composés Co_2YP et Co_2YSb

respectivement, ainsi de la nature de composé Co_2YAs . Nous avons remarqué que nos matériaux sont tous des semi-conducteurs dans l'orientation du spin minoritaires et qui est le cas contraire pour la méthode GGA, nous avons constaté que l'augmentation dans les deux composés Co_2YP , et Co_2YSb et d'environ 20% par rapport aux valeurs obtenus par la méthode PBE-GGA, et pour le composé Co_2YAs un comportement semi-conducteur alors qu'il été conducteur par les calculs obtenus par la méthode -PBE-GGA et automatiquement d'une polarisation de 100% au niveau de Fermi. Au moment où les énergies du gap de ces composés paraissent douteuses et non conformes par la méthode PBE-GGA, cela montre la faillibilité de qui est bien connu, sous-estime les énergies du gap.

Il est intéressant de signaler que le comportement du composé NiFeMnZ , les états haut du niveau de Fermi montrent un caractère semi-métallique alors que les états bas montrent un caractère semi-conducteur, cela conduit au comportement appelé spin gapless semi-conducteurs. Le composé $\text{CoVSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($X= 0.25, 0.5, 0.75$) préfère le caractère semi-conducteur et se montre prometteur vu leurs gaps énergétique. Rajoutant enfin, le caractère du composé Nb_2GdZ ($Z=\text{Si, In}$) qui possède une continuité entre la bande de valence et la bande de conduction par une bande énergétique le rend supraconducteur. Toutes ces caractéristiques au niveau de Fermi montrent l'importance de cette classe de matériaux à propriétés spécifiques.

L'étude des propriétés magnétiques ont été ensuite étudié en détail. Nous pouvons dire que les matériaux Fe_2MnZ ($Z=\text{P, As, Sb}$), Co_2YZ ($Z=\text{P, As, Sb}$) et NiFeMnZ ($Z=\text{Al, Ga, In, Sn}$) présentent des moments magnétiques totalement entiers, donc ils obéissent à la règle de Slater-Pauling. Le composé $\text{CoVSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($X=0.25, 0.5, 0.75$) préfère la phase paramagnétique. Pour le composé NiFeZ ($Z=\text{Si, Ge}$) l'accord entre nos résultats et les valeurs expérimentales est trouvé satisfaisant, et les matériaux supraconducteurs Nb_2GdZ ($Z=\text{Si, In}$) présentent des valeurs très importantes, cela revient aux métaux lourds qui rentrent dans cette composition.

L'étude des propriétés thermodynamiques nous a confirmé que nos matériaux présentent des fortes températures ainsi qu'une résistance aux pressions extérieures. Les températures de debye obtenues à partir des propriétés élastiques semblent identiques aux celles calculées à partir des propriétés thermodynamiques

Enfin, nous avons étudié les propriétés optiques qui permettent à connaître les différentes transitions optiques possibles. Nous avons calculé la partie imaginaire afin de tiré toutes les autres grandeurs optiques possibles telles que l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction. Le comportement de l'indice de réfraction en fonction de la composition x est non linéaire est cela est dû à l'effet du désordre dans l'alliage. La variation de la constante

diélectrique en fonction de la concentration est apparu, cela grâce à la l'influence du désordre. Tous ces résultats sont purement prédictives et pourrons se servir pour d'autres travaux expérimentaux.

Tout au long de ce chapitre, nous n'avons cessé d'apporter les preuves de l'influence de la structure de bande sur le caractère du matériau suite par des changements cristallographiques, il apparait, en effet, l'importance de cette classe de matériaux intelligents pour la spintronique.

Référence

- [1] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, 5390 (1944).
- [2] Nazmiye Kervan, Selçuk Kervan, compound intermetallics 24, 56-59 (2012).
- [3] A. Szytula, A.T. Pedziwiatr, Z.Tomkowicz, W.Bazela, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 25 (1981) 176-186.
- [4] Mouffok Youcef, Amrani, Bouhalouane, Driss khodja Kouider, Abbassa Hamza, Journal of superconductivity and Novel magnetism, 2018, DOI: 10.1007/s10948-018-4687-7.
- [5] H. Rached, D. Rached, R. Khenata, Ali H. Reshak, and M. Rabah. Phys. Status Solidi B 246, 7 1385–1393(2009)
- [6] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, and B. M. Klein, Phys. Rev. B 41 (1990) 10311.
- [7] Etude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler, hamza abbassa, thèse de doctorat, université de mostaganem, 2015.
- [8] M. J. Mehl, B. M. Klein, and D. A. Papaconstantopoulos, in *Intermetallic Compounds: Principles and Practice, Principles*, edited by J. H. Westbrook and R. L. Fleischer, Vol.I. (1995).
- [9] M. J. Mehl, Phys. Rev.B 47, 2493 (1993).
- [10] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D.A. Papaconstantopoulos and B. M. Klein, Phys, Rev. B. 41, 10311 (1990) ; erratum ibid. 42,5362 (1991).
- [11] Wang, S. Yip, S. R. Phillpot, and D. Wolf, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 4182.
- [12] I. R. Shein, V. S. Kiiko, Yu. N. Makurin, M. A. Gorbunova, and A. L. Ivanovskii. Physics of Solid State, 49, 6, 1067-1073, (2007).
- [13] L. Fast, J. M. Wills, B. Johansson, and O. Eriksson, Phys. Rev. B: Condens. Matter 51, 17431 (1995).
- [14] M.Born and K. Huang, dynamical Theory of crystallattices (Clarendon, Oxford, 1956).
- [15] A.T. AsviniMeenaacti, R. Rajeswarapalanichamy, and K. Iyakutti/ J. At.Mol.Sci 4 321-335 (2013).
- [16] Felix Mouhat and François-Xavier Coudert, Phys. Rev. B 90, 224104 (2014).

- [17] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik (Teubner, Leipzig, 1928), p, 716 [in German].
- [18] A. Reuss, Z. Angew, Math, Mech. 9, 49 (1929).
- [19] O.L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids 24 (1963) 909.
- [20] A. Bouhemadou, Philosophical Magazine Vol. 90 (2010) 1623-1638.
- [21] E. Schreiber, O. L. Anderson, N. Soga, Elastic constants and their Measurements, New York, McGraw-Hill, 1973.
- [22] S.F. Pugh, Philos. Mag 45 (1954) 823.
- [23] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, R.S. Kumar, A.L. Cornelius, M.F. Nicol, A. Savane, A. Delin, B. Johansson, Phys. Rev.B 76 (2007) 014107.
- [24] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, Annu.Rev.Mater.Res.31 (2001) 1.
- [25] D. A. McQuarrie. Statistical Mechanics. Harper & Row, New York, 1976. ISBN 06-044366-9.
- [26] Miguel Alvarez Blanco, Métodos cuanticos locales para la simulacion de materiales ionicos. Fundamentos, algoritmos y aplicaciones, Thèse de doctorat (niversidad de Oviedo) 1997.
- [27] A. Otero-de-la Roza, D. Abbasi-Pérez, V. Luana, Computer Physics Communications 182 2232-2248, (2011).
- [28] A.T. Petit, P. L. Dulong, Ann, Chim, Phys. 10,95,(1819).
- [29] F. Bassani, G. Pastroi, Parravicini, Electronics State and Optical transitions in solids, Pergamon Press, Oxford, (1973).
- [30] P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, Phys. Rev.B. 66 (2002) 165105.
- [31] C. Ambrosch-Draxl, R ?Abt, The Calculaion of optical properties within wien97. ICTP lecture notes 1998, unpublished ; S.Sharma, C. Ambrosch-Draxl, M. A. Khan, P. Blaha, S. Auluck, Phys. Rev. B 60 (1999) 8610.
- [32] A. Delin, A. O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M. S. Brooks, T. Gasche, et al, Phys .Rev .B, 54 (1996)1673.
- [33] M .Fox, Optical prperties of solids. New York : Oxford univrsty Press (2001).
- [34] M. Dressel, G. Gruner, Eletrodynamics of solids : optical properties of electronics in Matter. UK : Cambridge University Press. (2002).
- [35] D.R. Penn, Phys. Rev 128, 2093 (1962).

CONCLUSION GÉNÉRALE

La compréhension des alliages de Heusler est un domaine de recherche très vaste et a fait l'objet de nombreuses investigations aux cours de ces dernières années. Ce travail a été consacré à l'étude théorique des différentes types dérivées de la structure Heusler habituelle. A cet effet, nous avons utilisé une méthode *ab initio*, dite des ondes planes linéairement augmentées (FPLAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

Nous avons réalisé une série des calculs de premier principe afin de prédire les propriétés physiques structurales (paramètre de maille, module d'incompressibilité), propriétés élastiques (constante élastique, mécanique), propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états), propriétés magnétiques (moment magnétique, polarisation), propriétés thermodynamiques (chaleur spécifique, coefficient de dilatation thermique), propriétés optiques (fonction diélectrique, indice de réfraction, coefficient d'extinction) des Heusler complets X_2YZ , demi Heusler XYZ et Heusler quaternaires $XYZZ'$, où X et Y sont des métaux de transition et Z(Z') est un élément des groupes III à V. L'étendue des propriétés magnétiques de cette classe de matériaux induit de nombreuses applications dans le domaine de la spintronique et du stockage de l'information. Nous citons les principaux résultats obtenus:

- Les propriétés structurales montrent l'existence d'une nouvelle phase hexagonale pour le composé demi Heusler $NiFeZ$ ($Z=Si, Ge$) avec un comportement ferromagnétique.
- Le calcul des constantes élastiques nous a permis de confirmer la stabilité de nos matériaux. L'analyse de la température de Debye nous renseigne sur la rigidité élevée de nos alliages.
- Avec l'approche du potentiel modifié de Beck-Johnson (mBJ) on arrive à améliorer les valeurs des énergies de gap calculées
- Les valeurs des moments magnétiques obtenues confirment les résultats électroniques

Actuellement, il n'existe pas de résultat expérimental sur les propriétés physiques de nos matériaux. Nous espérons que ce travail préliminaire pourrait servir de référence à des études expérimentales ultérieures afin de promouvoir davantage les applications spintroniques de ces matériaux étudiés.

PERSPECTIVES

Les travaux de recherche menés durant ce manuscrit de thèse méritent d'être poursuivis par des approfondissements complémentaires cités par la suite :

- L'étude des phonons comme étape supplémentaire pour confirmer la stabilité de nos alliages de Heusler.
- L'étude des propriétés de transports par la méthode pseudo potentiel semblent très importantes vu l'influence du courant de spin sur les dispositifs spintronique.
- Approfondir l'étude des composés $\text{CoVSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ afin de considérer les concentrations.
- Une attention particulière sera portée sur les matériaux représentés en fin de chapitre de ce manuscrit, nous avons représentés des résultats préliminaires des matériaux supraconducteurs, l'étape suivante consiste à étendre cette étude par l'étude des propriétés de transports.
- Etudier le magnétisme en surface, en interface et en volume.
- Prédire l'effet de la température sur les propriétés optiques, électroniques et surtout magnétiques pour estimer la température de Curie.
- Un dernier point très important, l'élaboration et la caractérisation de ces matériaux représente une nouvelle piste à creuser, le choix des substrats, les techniques de dépôts, les températures et les températures de recuit, tout ces choix joue un rôle prépondérant pour réaliser un prototype prometteur qui répondra au besoin progressif de dispositifs spintroniques.

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

LISTE DE PUBLICATIONS :

- 1 **Magneto-electronic and thermodynamic properties of NiFeMnZ(Z=In, Sn) new spin gapless semiconductors (DOI: 10.1007/s10948-018-4687-7).**

LISTE DE COMMUNICATIONS :

- 1 **Magneto-electronic and thermodynamic properties of Co₂ZSn(Z=Fe, Ni).** Y.MOUFFOK^{a*}, B. AMRANI^a, A. ROUABHIA^{a,b}, M. ADJDIR^{a,c} and K.DRISS KHODJA^a
Conférence internationale(P): Trieste- Italie (18/09/2015).
- 2 **Search of ferromagnets Heusler alloys for spintronics applications.** Y.MOUFFOK^{a*}, B. AMRANI^a, A. ALEM^a, A. ROUABHIA^{a,b}, M. ADJDIR^{a,c} and K.DRISS KHODJA^a
Séminaire national(O):khanchela-Algérie(19/05/2015-21/05/2015).
- 3 **Structural, electronic and optical properties of ZnTe_{1-x}O_x ternary alloys.** A. ROUABHIA^{a,b}, S. Khelifi^a, Y.MOUFFOK^b, B. AMRANI^b, F. Hamdache^c.
Conférence internationale (P):Mahdia Tunis(22/03/2015-26/03/2015).
- 4 **Etude ab initio des propriétés structurales et électroniques des Semi-conducteurs III-V à base d'indium (InSb, InAs).** ROUABHIA Abdelkarim^{a,b}, F. Hamdache^c, B. AMRANI^a, Y.MOUFFOK^a
Conférence nationale(P): Adrar Algérie (03-04/12/2014).
- 5 **First principles calculations of Heusler alloys for spintronics applications.** Y.MOUFFOK^{a*}, B. AMRANI^a, A. ALEM^a, A. ROUABHIA^{a,b}, M. ADJDIR^{a,c} and K.DRISS KHODJA^a
Conférence internationale(P): Rabat-Maroc (22/09/2014-26/09/2014).
- 6 **New Heusler alloy for spintronics applications : ab initio study.** Y.MOUFFOK^{a*}, B. AMRANI^a, A. ALEM^a, A. ROUABHIA^{a,b}, M. ADJDIR^{a,c} and K.DRISS KHODJA^a :
Conférence internationale(P):Oran-Algérie (17/12/2012-19/12/2012).
- 7 **Structural, electronic and magnetic properties of B1 and B3-FeN: ab initio investigations.** Y.MOUFFOK^{a*}, B. AMRANI^a and K.DRISS KHODJA^a
Séminaire national(O): Mostaganem-Algérie (20/11/2012-22/11/2012).

LISTE DES STAGES :

- 1.** Court séjour : **université paris 11, Orsay, France,**stage à l'institut de l'électronique fondamentale, caractérisation, élaboration des matériaux pérovskites (15/11/2014-20/12/2014).
- 2.** Court séjour : **Trieste- Italie, School** in Computational Condensed Matter Physics: From Atomistic Simulations to Universal Model Hamiltonians (07/09/2015-25/09/2015).

Magneto-electronic and Thermodynamic Properties of Quaternary NiFeMnZ (Z = In, Sn) New Spin Gapless Semiconductors

Mouffok Youcef, Amrani Bouhalouane, Driss Khodja Kouider & Abbassa Hamza

Journal of Superconductivity and Novel Magnetism
Incorporating Novel Magnetism

ISSN 1557-1939

J Supercond Nov Magn
DOI 10.1007/s10948-018-4687-7



Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".



Magneto-electronic and Thermodynamic Properties of Quaternary NiFeMnZ (Z = In, Sn) New Spin Gapless Semiconductors

Mouffok Youcef¹ · Amrani Bouhalouane¹ · Driss Khodja Kouider¹ · Abbassa Hamza²

Received: 19 January 2018 / Accepted: 4 April 2018
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

Abstract

This paper deals with investigation of magneto-electronic and thermodynamic properties of new spin gapless semiconductor quaternary NiFeMnZ (Z = In, Sn) Heusler alloys. In addition, electronic properties such as band structure and density of states were studied in detail. The obtained results are based on first-principles calculations, using the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within well-known generalized gradient approximation (GGA) coupling with spin-orbit calculation (SOC) in framework of the density functional theory (DFT) implemented in the WIEN2k package. As results, the alloys were found to be new spin gapless semiconductors (SGSs), and both compounds in LiMgPdSn-type crystal structure are stable. The magnetic moment of NiFeMnIn and NiFeMnSn was 4.39 and 4.99 μ_B per formula unit, respectively. This result is in agreement with the Slater-Pauling rule ($M_{\text{tot}} = 24 - Z_{\text{tot}}$). Furthermore, the thermodynamic properties were also predicted. All these multifunctionalities lead to crucial interest for developing future spintronics device generations.

Keywords Spintronics · Quaternary Heusler alloys · SGS · DFT · GGA · SOC

1 Introduction

Recently, Heusler alloy family has grown rapidly in the scale of smart materials with impressive properties. The prospects of success of these materials reside in their exciting physical properties, as results showing great importance and high potential for spintronics devices. Citing one of these important properties, the next aim of our research is to investigate the behavior of half-metallic ferromagnets. These kinds of materials behave as a conductor or semimetal in the one spin direction and a semiconductor in the opposite spin direction which lead to 100% of polarization at the Fermi level. In addition, these alloys were characterized by high magnetic moments coupled with high Curie temperature. Belonging to a new class of materials with several properties, Heusler alloy family served and was proposed as a source of

giant magnetoresistance (GMR) and tunnelling magnetoresistance (TMR) for the next future spintronics applications [1–12].

In quick succession, the experimental magnetic and transport properties of Heusler family were carried out [13, 14]. Very recently, spin polarization of Heusler alloys has rather been studied; however, a substantial degradation in transport properties at room temperature has been shown [15, 16].

Lately, a new class of materials has been identified among the half-metallic ferromagnetic (HMF) materials, namely spin gapless semiconductor (SGS) [17–19]. As the SGS class belongs to quaternary Heusler compounds, this exhibits tunable magnetic, electronic, and transport properties [20]. These tremendous properties pave the way to provide an effective alternative to the Heusler standards.

Actually, SGS quaternary Heusler alloys are a subject of debate due to its great applications. Experimentally, SGS quaternary Heusler alloys have been successfully synthesized [21, 22]. Theoretically, SGS quaternary Heusler alloys have been explored as candidates with high Curie temperatures, high spin polarization, and spin gapless semiconductor behavior [23–28]. As the development in spintronics devices is desirable and needs new candidates of high qualities, we have proposed theoretical investigation of the so-called spin gapless semiconductor in quaternary Heusler

✉ Mouffok Youcef
mouffokyoucef@yahoo.fr

¹ Centre de Microscopie Electronique, Département de Physique, Faculté des Sciences Exactes et Appliquées, Université d'Oran 1 Ahmed Ben Bella, 31000, Oran, Algeria

² Département de Physique, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 27000, Mostaganem, Algeria

family as promising candidates. To the best of our knowledge, our compounds have not been studied previously.

The first predicted half-metallic material was the half-Heusler alloy NiMnSb found by de Groot et al. in 1983 [13]. Half-metallic characteristics arise from a strong magnetic band splitting, with the property of an energy gap between valence and conduction bands for the electrons of one spin polarization and the property of continuous bands for the electrons of the other spin polarization. Consequently, we have the remarkable situation here that the conduction electrons at the Fermi level are 100% spin polarized [29]. Spin gapless semiconductor was characterized by an energy gap in one spin polarization, as the same in half-metallic material. Difference appears in the opposite spin polarization, where the density of states is equal to zero (semimetal behavior, $E_g = 0$ eV) [16].

The X_2YZ Heusler compounds crystallize in the cubic $AlCu_2Mn$ -type structure with the space group $Fm-3m$ [30]. $LiMgPdSn$ -type crystal structure with the space group $F-43m$ is observed for $XX'YZ$ quaternary Heusler alloys [31, 32]. In the structure $NiFeMnZ$ ($Z = In, Sn$), the Ni atom occupies 4a (0, 0, 0) and the Fe atom occupies 4d (1/2, 1/2, 1/2) while the Mn atom is located on 4c (1/4, 1/4, 1/4) position and the Z atom on 4d (3/4, 3/4, 3/4) position, respectively.

This paper has threefold motivations; on the one hand, theoretical and experimental investigations on quaternary Heusler alloys still restricted, and our goal is to consider stable new spin gapless semiconductors, $NiFeMnZ$ ($Z = In, Sn$) quaternary Heusler alloys with $LiMgPdSn$ -type structure.

Here, we report the essential results such as the study of elastic, electronic, magnetic, and thermodynamic properties by means of density functional theory.

On the other hand, the study of different Z elements is to point out the contribution of sp elements on the existence of gap energy at the Fermi level and the semimetal behaviors of these compounds.

Furthermore, properties of these impressive materials are nearly unexplored, which give the opportunities to develop it.

The present paper is organized as follows: in Section 2, we give a description of the computational method. In Section 3, results and discussion for structural, elastic, electronic, magnetic, and thermodynamic properties of $NiFeMnZ$ ($Z = In, Sn$) alloys are presented, and finally, we summarize our results and conclusion in Section 4.

2 Computational Method

The first-principles calculations [33, 34] using the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method to solve the Kohn-Sham density functional theory

(DFT) equations implemented in the WIEN2k package with different possible approximations for the exchange correlation (XC) potentials [35, 36]. The generalized gradient approximation (GGA) by Wu and Cohen (GGA-WC) was applied to calculate the total energy in order to optimize the structures of $NiFeMnZ$ ($Z = In, Sn$) that contained transition metals [37]. In this method, the space is divided into non-overlapping muffin-tin (MT) spheres separated by an interstitial region [38]. Calculations were performed by relaxing lattice parameters to find the most stable lattice structure. The stopping criterion of convergence for electronic self-consistent interactions is the total energy difference of less than 10^{-9} eV. The muffin-tin radii were chosen to be 2.0, 2.0, 1.9, 2.0, and 2.1 atomic units (au) for Ni, Fe, Mn, In, and Sn, respectively. The parameter $R_{MT} \times K_{max} = 9$, where K_{max} is the magnitude of the largest k vector in the plane wave expansion and R_{MT} is the smallest muffin-tin radius, controls the basis-set convergence and $G_{max} = 14 \text{ au}^{-1}$ in a Fourier expansion of potential in the interstitial region. Self-consistent calculations were performed with 5000 k -points in the irreducible Brillouin zone (IBZ), and the total energy converged to within 0.0001 Ry. The electronic structures and magnetic were calculated within GGA, in which the spin-orbit calculation (SOC) was taken into account to perform calculations. To obtain the thermodynamic properties, we have employed the quasi-harmonic Debye model implemented in the Gibbs program [38–43].

3 Results and Discussion

3.1 Structural Properties

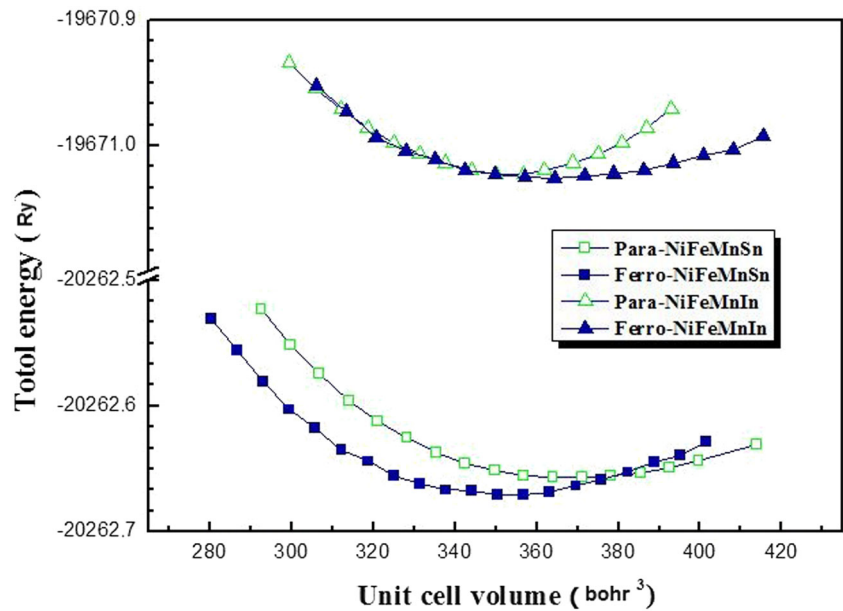
In this subsection, the structure optimizations of the $NiFeMnZ$ ($Z = In, Sn$) are given in Fig. 1, which present the total energy values versus volume. We perform structural optimizations on $NiFeMnZ$ ($Z = In, Sn$) alloys within the $LiMgPdSn$ -type structure for both paramagnetic (PM) and ferromagnetic (FM) states.

The lattice constants of these alloys are obtained by optimizing the structures using the Murnaghan equation of state [44]. The following equation was used to determine the ground state properties:

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

where B_0 is the bulk modulus, B' is the bulk modulus derivative, and V_0 is the equilibrium volume. The optimized lattice constant and the calculated spin moments are listed in Table 1.

Fig. 1 The variations in the total energies as a function of the unit cell volumes of the NiFeMnZ (Z = In, Sn)-LiMgPdSn-type structure



It was also confirmed that the ferromagnetic configuration in LiMgPdSn-type structure is preferable for both compounds.

3.2 Elastic Properties

The stability of these compounds is based on the elastic constants (C_{ij}), using the method developed by Mehl [45], in which a cubic structure is characterized by three independent elastic constants, namely C_{11} , C_{12} , and C_{44} . Hence, a set of three equations is needed to determine all of constants. The first equation involves calculating the elastic constants C_{11} and C_{12} , which are related to the bulk modulus (B).

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

The second one involves applying volume-conserving tetragonal strains

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1+\varepsilon)^2} - 1 \end{pmatrix} \quad (3)$$

Table 1 Lattice constant (a), bulk modulus (B), and pressure derivative of bulk modulus (B') of NiFeMnZ ($Z = \text{In, Sn}$) at zero pressure and zero temperature

Compound	a (Å)	V_0 (Å ³)	B (GPa)	B'
NiFeMnIn	5.992	53.444	160.382	4.432
NiFeMnSn	6.002	54.473	168.629	4.056

The application of this strain changes the total energy from its initial value as follows:

$$E(\varepsilon) = (C_{11} - C_{12}) 6V_0 \varepsilon^2 + 0(\varepsilon^3) \quad (4)$$

where V_0 is the volume of unit cell. For the last type of deformation, we used the volume-conserving rhombohedral strain tensor that is given by

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (5)$$

which transforms the total energy to the full elastic tensor.

$$E(\varepsilon) = \frac{V_0}{3} (C_{11} - 2C_{12} + 4C_{44}) \varepsilon^2 + 0(\varepsilon^3) \quad (6)$$

The calculated values are listed in Table 2. To the best of our knowledge, no relevant experimental or theoretical study exists in exploring the elastic constants. The requirement of mechanical stability in a cubic structure leads to the following restrictions on the elastic constants: $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$, and $C_{11} < B < C_{12}$ [46, 47]. Our results satisfy all of the criteria, using the following relations with the elastic constants to calculate the mechanical parameters, namely bulk modulus (B), shear modulus (G), Young's modulus (E), Poisson's ratio (σ), and Lamé coefficients (μ and λ):

$$G = \frac{(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})}{5} \quad (7)$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (8)$$

$$\sigma = \frac{3B - E}{GB} \tag{9}$$

$$\mu = \frac{E}{2(1 + \sigma)} \tag{10}$$

$$\lambda = \frac{\sigma E}{\{(1 + \sigma)(1 - 2\sigma)\}} \tag{11}$$

Table 2 shows regrouped elastic moduli; the value of Poisson's ratio (σ) for covalent materials is small ($\sigma = 0.1$), whereas for ionic materials, a typical value of Poisson's ratio (σ) is 0.25 [48]. The calculated σ values for all compounds are 0.29 and 0.35, respectively; thus, it can be predicted that the compounds are an ionic materials as shown in Table 2. To classify the materials in a ductile or brittle manner, we use the relationship proposed by Pugh [49], which links empirically the plastic properties of metals with their elastic moduli by B/G . The shear modulus (G) represents the resistance to plastic deformation, while B represents the resistance to feature [50]. If $B/G > 1.75$, the material behaves in a ductile manner, otherwise a brittle manner; the B/G ratio of NiFeMnZ ($Z = \text{In, Sn}$) compounds is about 2.32 and 2.15, respectively, and these values are more than 1.75. These materials are classified as ductile. Another important parameter is the elastic anisotropy factor (A), which gives a measure of the anisotropy of the elastic wave velocity in a crystal. In a cubic crystal, the elastic anisotropy factor is given by

$$A = \frac{2C_{44} + C_{12}}{C_{11}} - 1 \tag{12}$$

For an isotropic crystal, A is equal to 1, while any value smaller or larger than 1 indicates anisotropy; from

Table 2 Elastic and mechanical properties of NiFeMnZ ($Z = \text{In, Sn}$) quaternary Heusler compounds

	Compound	
	NiFeMnIn	NiFeMnSn
C_{11} (GPa)	278.986	303.258
C_{12} (GPa)	173.554	238.650
C_{44} (GPa)	78.981	92.321
G (GPa)	69.406	78.323
E (GPa)	181.023	203.864
σ	0.29	0.35
A	1.732	1.921
V_l (ms ⁻¹)	20,542.179	21,219.392
V_t (ms ⁻¹)	11,256.638	10,985.978
V_m (ms ⁻¹)	10,802.782	11,411.685
θ_D (K)	478.429	538.689

our results, the calculated anisotropy factor of NiFeMnZ ($Z = \text{In, Sn}$) compounds is 1.732 and 1.921, respectively, and these values are in vicinity of the unity which confirm the anisotropic character. Subsequently, using the elastic constants to estimate the Debye temperature (θ_D) from the average sound velocity (v_m) by the following equation [51]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3}{4\pi V_a} \right]^{\frac{1}{3}} v_m \tag{13}$$

h is the Planck constant, k_B is the Boltzmann constant, and V_a is the atomic volume. The average velocity is given by

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \tag{14}$$

v_l and v_t are the compressional and shear wave velocities in the isotropic material, respectively, obtained using the shear modulus (G) and the bulk modulus (B) from the Navier equation [52]

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{15}$$

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{16}$$

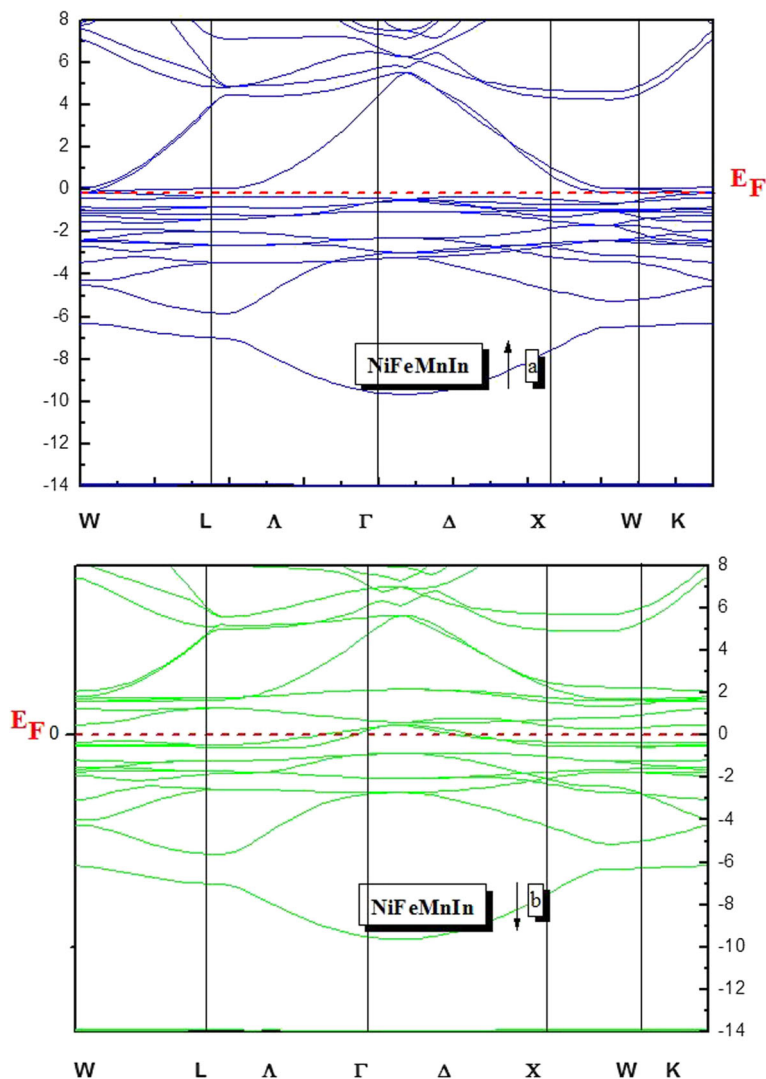
The calculated sound velocity and Debye temperature are mentioned in Table 2. The calculated average longitudinal and transverse elastic wave velocities and Debye temperature for NiFeMnZ ($Z = \text{In, Sn}$) compounds are also given in Table 2; as we have not found any experimental data to compare our results of these properties in the literature for these compounds, future experimental work may testify our calculated results.

3.3 Electronic Properties

As there is no experimental or theoretical information concerning band structures and densities of states of NiFeMnIn and NiFeMnSn compounds, it seemed essential to take a look on behaviors at the Fermi level and influence of changing sp ($Z = \text{In, Sn}$) element in the density of states. The calculated energy band structures along the higher symmetry directions in the Brillouin zone were tested with GGA. Figures 2a, b and 3a, b respectively show spin directions. The up-spin directions (c and a) indicate feature conduction for NiFeMnSn and semimetallic behavior for NiFeMnIn. In the down-spin directions (b and d), for both NiFeMnIn NiFeMnSn compounds, the calculation gives an indirect small gap of ≈ 0.1 eV with the existence of ghost band at Γ between Bv and BC for NiFeMnIn.

The calculated total density of states (TDOS) as a function of energy for the lattice constants of NiFeMnZ ($Z = \text{In, Sn}$) is shown in Figs. 4 and 5, respectively, which the

Fig. 2 Band structure calculated along high-symmetry directions in the Brillouin zone of NiFeMnIn in the two spin directions (up and down) illustrated in **a** and **b**, respectively, and with GGA, the zero energy is taken at E_f



GGA method was employed. Both figures indicate that band structures can be divided into two parts: (1) deep energies which represent the contribution of the majority spin of $2s-p$ orbitals of Z ($Z = \text{In, Sn}$) elements and (2) the states near the Fermi level, where the $d-d$ (e.g., t_{2g}) orbital hybridization between transition metals is rather intensive in the high valence states, which are responsible for the origin of the gap.

3.4 Magnetic Properties

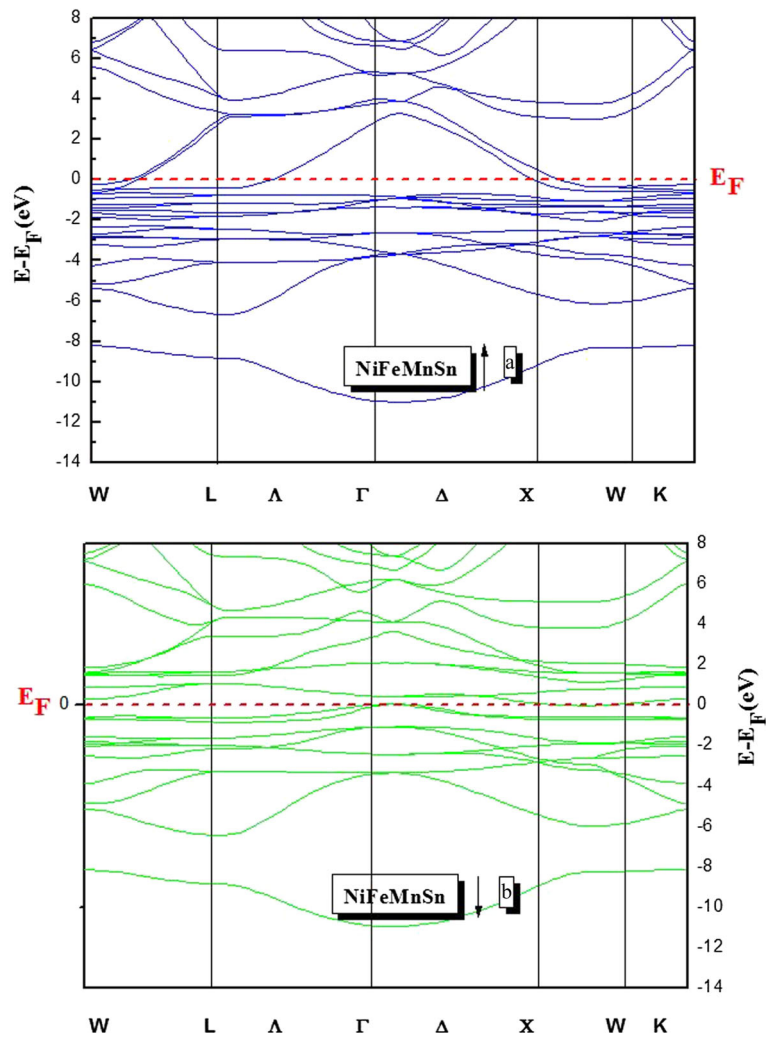
Half-metallic ferromagnets like Fe-based Heusler compounds even exhibit a gap in the minority density of states. The Slater-Pauling rule is as follows:

$$m = N_v - 24 \tag{17}$$

where m is the magnetic moment per formula unit and N_v the total valence electron number (sum of s, d electrons for the transition metals, and s, p electrons for the main group element). m is given by the difference between the electron counts in both spin directions, since 12 minority states, in particular one s , three p , and eight d bands, are occupied in Heusler compounds [53, 54].

In detail, the Mn atom mediated with a strong magnetic moment at about $3 \mu_B$ for both compound and a half of this value (1.4 and $0.9 \mu_B$) for the Fe atom, whereas the Ni atom and the main group element (In, Sn) mediated with very small contributions and antiparallel magnetic moment, respectively, and the results are mentioned in Table 3. The total magnetic moment of NiFeMnSn agrees with the Slater-Pauling rule, but NiFeMnIn is not a whole number, which disagrees with the Slater-Pauling rule.

Fig. 3 Band structure calculated along high-symmetry directions in the Brillouin zone of NiFeMnSn in the two spin directions (up and down) illustrated in **a** and **b**, respectively, and with GGA, the zero energy is taken at E_f



3.5 Thermodynamic Properties

To explore much and understand our compounds, thermodynamic properties were investigated for NiFeMnIn and NiFeMnSn quaternary Heusler alloys. We have employed the quasi-harmonic Debye model to inspect the effect of our compounds when they are put under severe constraints such as high pressure and high temperature. The non-equilibrium Gibbs energy $G^*(V; P, T)$ takes the form

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}(T, \theta(V)) \quad (18)$$

where $E(V)$ is the total energy per unit cell, PV corresponds to the constant hydrostatic pressure condition, $\theta(V)$ is the Debye temperature, and $A_{\text{vib}}(T, \theta(V))$ is the vibrational

term, which can be written using the Debye model of the phonon density of states as [55]

$$A_{\text{vib}}(\theta; V) = nkT \left[\frac{9\theta}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}} \right) - D \left(\frac{\theta}{T} \right) \right] \quad (19)$$

where n is the number of atoms per formula unit and $D(\theta/T)$ represents the Debye integral, which is defined as

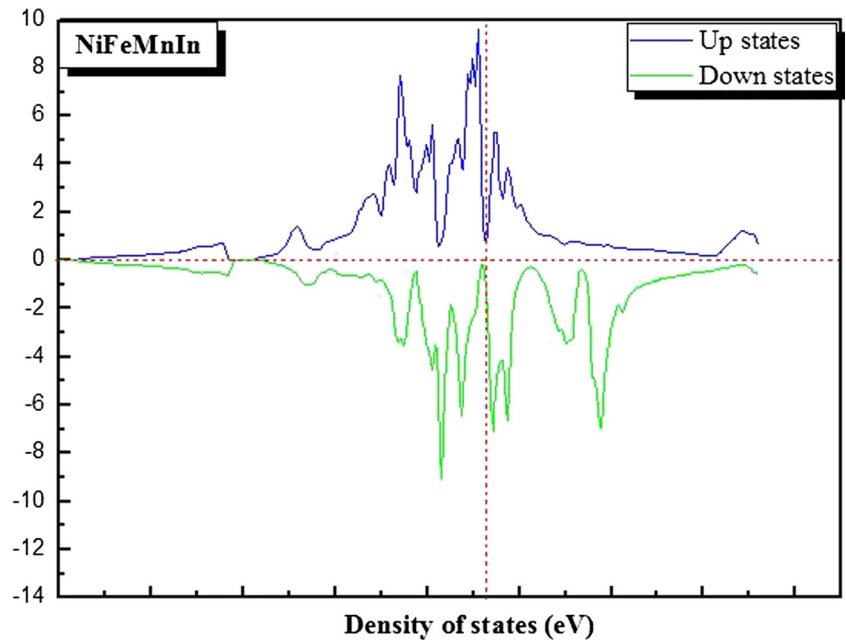
$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (20)$$

For an isotropic solid, θ is expressed as follows [48]:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[6\pi^2 V^{\frac{1}{2}} n \right]^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (21)$$



Fig. 4 The spin-polarized total densities of states (DOS) of NiFeMnIn



where M is the molecular mass per unit cell; V is the molecular volume; B_S is the adiabatic bulk modulus; $f(\sigma)$ is the scaling function [39], which depends on Poisson's ratio (σ) of the isotropic solid; and K is the Boltzmann constant. The scaling function $f(\sigma)$ is given by [55, 56]

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (22)$$

The adiabatic bulk modulus can be given by the static compressibility [56]

$$B_S \cong B(V) = V \left(\frac{\partial^2 E(V)}{\partial V^2} \right) \quad (23)$$

Therefore, the non-equilibrium Gibbs function $G^*(V; P, T)$ can be minimized with respect to volume (V).

$$\left[\frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (24)$$

Fig. 5 The spin-polarized total densities of states (DOS) of NiFeMnSn

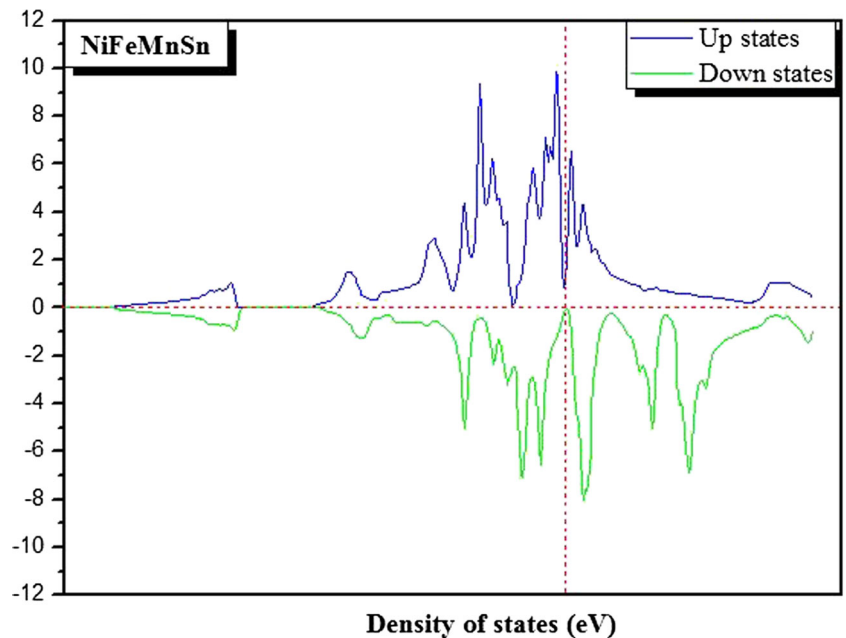


Table 3 Partial and total magnetic moments of quaternary NiFeMnZ (Z = In, Sn) in LiMgPdSn-type Heusler compounds

Compound	$m, \text{Ni} (\mu_B)$	$m, \text{Fe} (\mu_B)$	$m, \text{Mn} (\mu_B)$	$m, (\text{In, Sn}) (\mu_B)$	$m, \text{total} (\mu_B)$
NiFeMnIn	0.373	0.912	3.130	-0.026	4.390
NiFeMnSn	0.483	1.408	3.002	-0.025	4.992

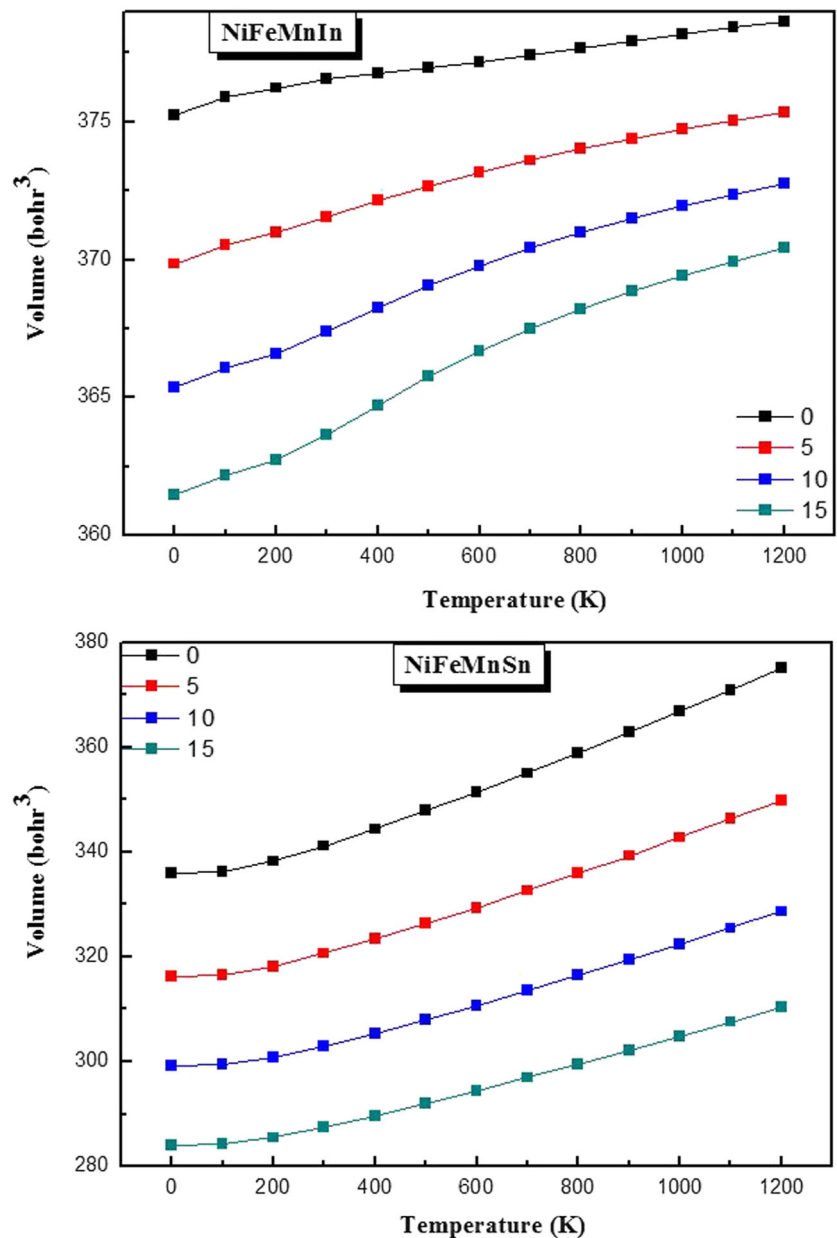
The thermal equation of state (EOS) can be obtained by solving Eq. (22). The isothermal bulk modulus is given by

$$B_T(P, T) = V \left(\frac{\partial^2 G^*(V; P, T)}{\partial V^2} \right)_{P, T}$$

The heat capacity C_V and the thermal expansion are expressed as follows:

$$C_V = 3nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \tag{26}$$

Fig. 6 Relationship between volume and temperature at applied pressures for NiFeMnIn and NiFeMnSn



$$S = nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}} \right) \right] \quad (27)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (28)$$

where γ is the Gruneisen parameter, which is defined as

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (29)$$

Using the $E-V$ data ($T = 0$ K and $P = 0$ GPa), we could calculate the thermodynamic quantities of pressure from

0 to 20 GPa and temperature from 0 to 1200 K for our compounds NiFeMnIn and NiFeMnSn.

Figure 6 presents the variation of volume versus temperature under various pressure values: in some degree (200 K), the volume is still stable, while beyond 300 K, the volume increases moderately with increasing temperature. As the pressure increases, the volume decreases slowly. From the results obtained by Fig. 7, the heat capacity (C_V) tends at high temperature, and for diverse pressure to the Dulong-Petit limit, which is common to all solids, and for low temperature, C_V is proportional to T^3 [57]. Thermal expansion is explained as an automatic response

Fig. 7 Variation of the heat capacity versus temperature at applied various pressures for NiFeMnIn and NiFeMnSn

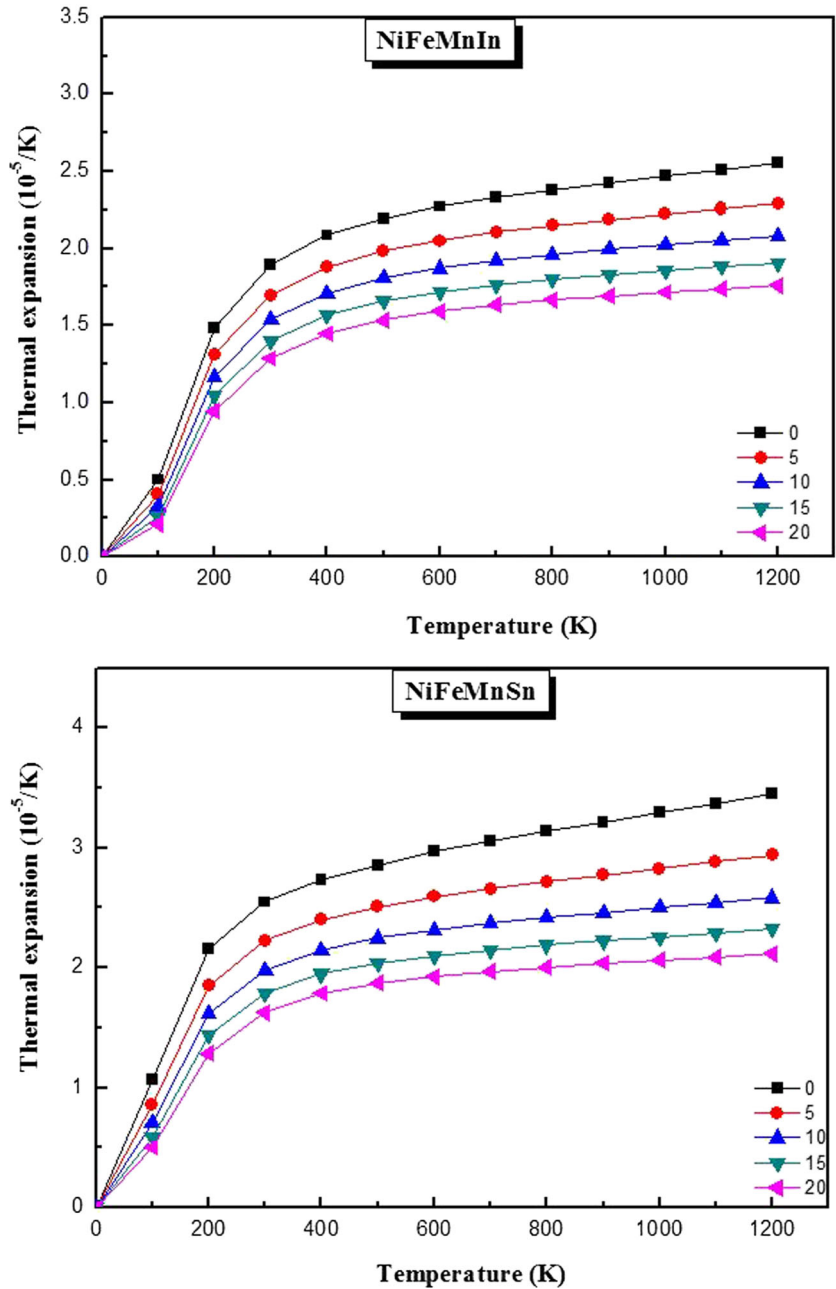
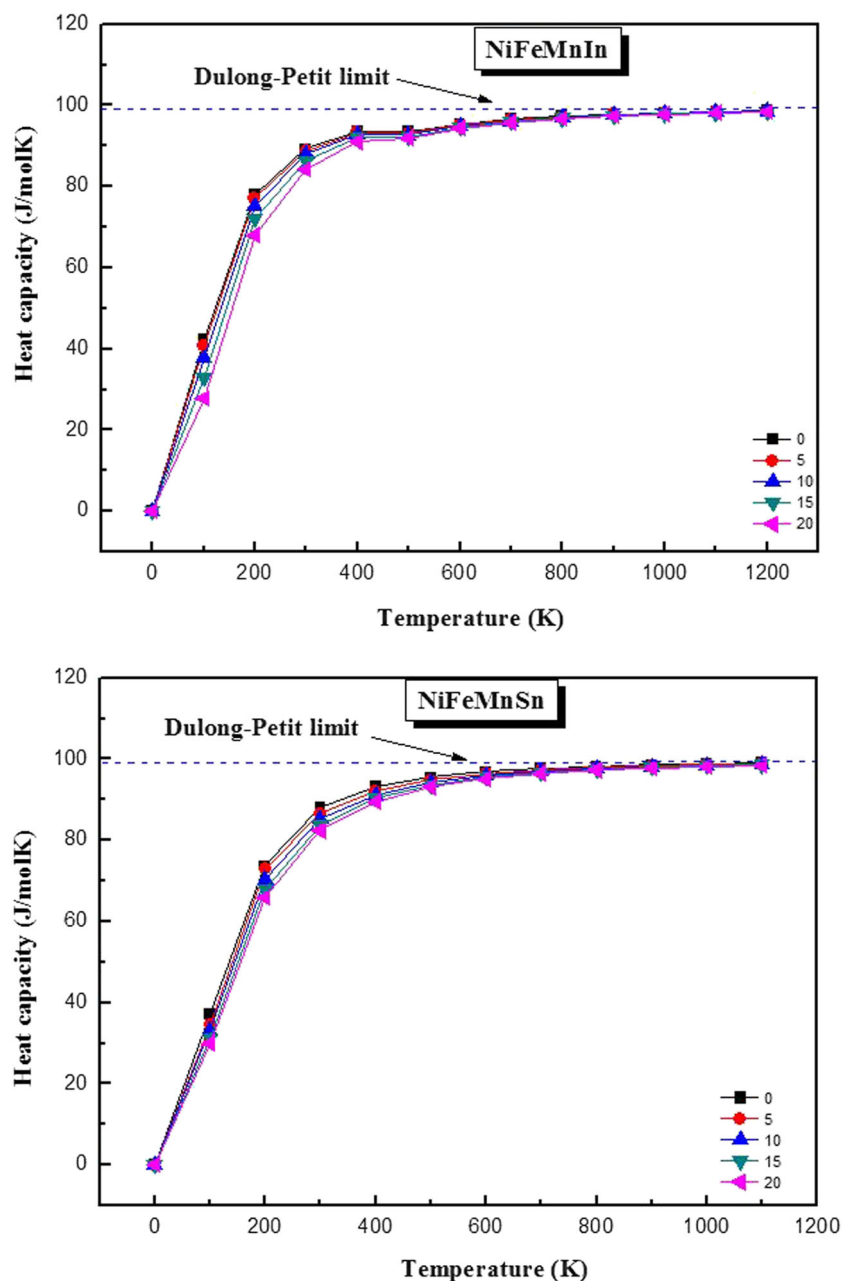


Fig. 8 Variation of thermal expansion versus temperature at applied various pressures for NiFeMnIn and NiFeMnSn



of the volume of matter where changing in temperature occurs. Figure 8 shows the variation of thermal expansion coefficient α as function of temperature and pressure. At low temperatures, the thermal expansion coefficient (α) increases dramatically for given pressures and stabilized around 700 K; after these values, the evolution become very restricted which explain the moderation of the thermal expansion coefficient (α) at high temperatures. Whereas a remarkable inversed relation exists between differences in values of thermal expansion coefficient (α) as pressures, at given temperatures, increasing of pressures reveals a decreasing thermal expansion coefficient (α).

4 Conclusion

To summarize this work, first-principles FP-LAPW calculations were performed to predict new ferromagnetic quaternary Heusler alloys. NiFeMnIn and NiFeMnSn belong to a new class of materials known as new spin gapless semiconductors, which crystallized in stable cubic LiMgPdSn-type crystal structure with the space group F-43m. We focus on stability by means of structural and elastic properties. The existence of gap confirms the half-metallic behavior. The *sp* elements were, nevertheless, important for physical properties of quaternary Heusler alloys: high Curie

temperature and important magnetic moment for both compounds. Furthermore, thermodynamic properties of these alloys like lattice parameter, specific heat capacity, and thermal expansion were studied in detail at a pressure range from 0 to 20 GPa and temperature from 0 to 1200 K. Until now, there are no enough experimental or theoretical data available for these quantities, and we hope that our results provide the reference for earlier future work. The coupling between half-metallic behavior, ferromagnetism, and high Curie temperature makes the new NiFeMnIn and NiFeMnSn quaternary Heusler alloys as most promising materials for potential future spintronics applications.

References

- Baibich, M.N., Broto, J.M., Fert, A., Van Dau, F.N., Petroff, F., Etienne, P., Creuzet, G., Friederich, A., Chazelas, J.: *Phys. Rev. Lett.* **61**(21), 2472–2475 (1998)
- Binasch, G., Grunberg, P., Saurenbach, F., Zinn, W.: *Phys. Rev. B* **39**(7), 4828–4830 (1989)
- Herbot, C., Jorge, E.A., Jordan, M.: *Appl. Phys. Lett.* **94**, 142504 (2009)
- Caballero, J.A., Park, Y.D., Childress, J.R., Bass, J., Chiang, W.-C., Reilly, A.C., Pratt, W.P. Jr., Petroff, F.: *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 1801 (1998)
- Hordequin, C., Nozières, J.P., Pierre, J.: *J. Magn. Magn. Matter* **183**, 225 (1998)
- Galanakis, I., Dederichs, P.H.: *Phys. Rev. B* **66**, 134428 (2002)
- Datta, S., Das, B.: *Appl. Phys. Lett.* **56**, 665 (1990)
- Akai, H.: *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3002 (1998)
- Kilian, K.A., Victora, R.H.: *J. Appl. Phys.* **87**, 7064 (2000)
- Tangudu, B.K., Bahniman, G., Bhaskar, A., Ankit, K.V.: Performance analysis of STT-RAM with cross shaped free layer using Heusler alloys. *J. Semi.* **37**(1) (2016). <https://doi.org/10.1088/1674-4926/37/1/014003>
- Kulkova, S.E., Kulkov, S.S., Subashiev, A.V.: *Comput. Mater. Sci.* **36**, 249–252 (2006)
- Bainsla, L., Suresh, K.G.: *Handb. Magn. Mater.* **25**, 1–260 (2016)
- de Groot, R.A., Mueller, F.M., van Engen, P.G., Buschow, K.H.J.: *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983)
- Bentouaf, A., El Haj Hassan, F.: *J. Magn. Magn. Mater.* **381**, 65–69 (2015)
- Varaprasad, B.S.D.Ch.S., Srinivasan, A., Takahashi, Y.K., Hayashi, M., Rajanikanth, A., Hono, K.: *Acta Mater.* **60**, 6257–6265 (2012)
- Kubota, T., Tsunegi, S., Oogane, M., Mizukami, S., Miyazaki, T., Naganuma, H., Ando, Y.: *Appl. Phys. Lett.* **94**, 122504 (2009)
- Bainsla, L., Suzuki, K.Z., Tsujikawa, M., Tsuchiura, H., Shirai, M., Mizukami, S.: *Appl. Phys. Lett.* **112**(5), 052403 (2018)
- Wang, X.L.: *Phys. Rev. Lett.* **100**, 156404 (2008)
- Wang, X.L., Peleckis, G., Zhang, C., Kimura, H., Dou, S.X.: *Adv. Mater.* **21**, 2196 (2009)
- Lakhan, B., Mallick, A.I., Manivel Raja, M., Nigam, A.K., Varaprasad, B.S.D.Ch.S., Takahashi, Y.K., Alam, A., Suresh, K.G., Hono, K.: *Phys. Rev. B* **91**, 104408 (2015)
- Lakhan, B., Mallick, A.I., Manivel Raja, M., Coelho, A.A., Nigam, A.K., Johnson, D.D., Alam, A., Suresh, K.G.: *Phys. Rev. B* **91**, 045201 (2015)
- Skaftouros, S., Ozdogan, K., Sasioglu, E., Galanakis, I.: *Appl. Phys. Lett.* **102**, 022402 (2013)
- Xu, G.Z., Liu, E.K., Du, Y., Li, G.J., Liu, G.D., Wang, W.H., Wu, G.H.: *Europhys. Lett.* **102**, 17007 (2013)
- Ozdogan, K., Sasioglu, E., Galankis, I.: *J. Appl. Phys.* **113**, 193903 (2013)
- Gao, G.Y., Yao, K.L.: *Appl. Phys. Lett.* **103**, 232409 (2013)
- Hanssen, K.E.H., Mijnders, P.E.: *Phys. Rev. B* **34**, 5009 (1986)
- Heusler, F., Starck, W., Haupt, E.: *Phys. Verh. Dtsch. Ges.* **5**, 220 (1903)
- Dai, X., Fecher, G.H., Felser, C., Li, Y., Liu, H.: *J. Appl. Phys.* **105**(7), 07E901 (2009)
- Bainsla, L., Raja, M.M., Nigam, A.K., Suresh, K.G.: *J. Alloys Compd.* **651**, 631–635 (2016)
- Bainsla, L., Suresh, K.G.: *Appl. Phys. Rev.* **3**(3), 031101 (2016)
- Xu, G.Z., Liu, E.K., Du, Y., Li, G.J., Liu, G.D., Wang, W.H., Wu, G.H.: *EPL* **102**(1), 17007 (2013)
- Hohenberg, P., Kohn, W.: *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964)
- Kohn, W., Sham, L.J.: *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965)
- Slater, J.C.: *Adv. Quant. Chem.* **1**, 5564 (1964)
- Blaha, P., Schwarz, K., Luitz, J.: Wien2k, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties. Vienna University of Technology, Austria (2001)
- Perdew, J.P., Wang, Y.: *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986)
- Amrani, B., Achour, H., Louhibi, S., Tebboune, A., Sekkal, N.: *Solid State Commun.* **148**, 59–62 (2008)
- Blanco, M.A., Francisco, E., Luana, V.: *Comput. Phys. Commun.* **1558**, 57 (2004)
- Blanco, M.A., Martin Pendas, A., Francisco, E., Recio, J.M., Franco, R.: *J. Molec. Struct. Theochem.* **368**, 245 (1996)
- Florez, M., Recio, J.M., Francisco, E., Blanco, M.A., Martin Pendas, A.: *Phys. Rev. B* **66**, 144112 (2002)
- Francisco, E., Recio, J.M., Blanco, M.A., Martin Pendas, A.: *J. Phys. Chem.* **102**, 1595 (1998)
- Francisco, E., Blanco, J.M., Sanjurjo, G.: *Phys. Rev. B* **63**, 09107 (2001)
- Abbassa, H., Soria, H.M., Amrani, B., Belaoussi, T., Driss Khodja, K., Aubert, P.: *J. Alloys Compd.* (2015)
- Murnaghan, F.D.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 5390 (1944)
- Mehl, M.J.: *Phys. Rev. B* **47**, 2493 (1993)
- Wallace, D.C.: *Thermodynamics of Crystals*, chapter 1. Wiley, New York (1972)
- Beckstein, O., Klepeis, J.E., Hart, G.L.W., Pankratov, O.: *Phys. Rev. B* **63**, 134112 (2001)
- Haines, J., Leger, J.M., Bocquillon, G.: *Annu. Rev. Mater. Res.* **31**, 1 (2001)
- Pugh, S.F.: *Philos. Mag.* **45**, 823 (1954)
- Vaitheeswaran, G., Kanchana, V., Kumar, R.S., Cornelius, A.L., Nicol, M.F., Savane, A., Delin, A., Johansson, B.: *Phys. Rev. B* **76**, 014107 (2007)
- Anderson, O.L.: *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 909 (1963)
- Schreiber, E., Anderson, O.L., Soga, N.: *Elastic Constants and Their Measurements*. McGraw-Hill, New York (1973)
- Kubler, J.: *Physica B* **127**, 257 (1984)
- Kubler, J.: *Theory of Itinerant Electron Magnetism*. Clarendon, Oxford (2000)
- Blanco, M.A., Martin Pendas, A., Francisco, E., Recio, J.M., Franco, R.: *J. Molec. Struct. Theochem.* **368**, 245 (1996)
- Florez, M., Recio, J.M., Francisco, E., Blanco, M.A., Martin Pendas, A.: *Phys. Rev. B* **66**, 144112 (2002)
- Petit, A.T., Dulong, P.L.: *Ann. Chem. Phys.* **10**, 95 (1819)

Résumé

Recherche de nouveaux matériaux à propriétés spécifiques pour la spintronique. La spintronique s'est montré comme la technologie de futur qui remplacera l'électronique conventionnelle, avec des avancées majeures dans le cadre technologique. Cependant, dans le but de proposer des matériaux répondant en adéquation aux besoins industriels, le choix a été porté sur les matériaux expérimentés comme les semi-conducteurs magnétiques dilués DMS qui se sont montrés incapables de concurrencer les avancements électroniques vu les inconvénients connus (température de Curie T_c , polarisation, etc.). Pour cette raison, nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'étude d'une famille de matériaux intelligents, les alliages d'Heusler qui forment une classe de matériaux se montrant, comme candidats potentiels avec des propriétés intéressantes pour la spintronique, capables de surmonter ces défis. Ce travail théorique est consacré à l'étude des alliages d'Heusler. Nous nous sommes placés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité en utilisant les méthodes ab initio implémentées dans le code de calcul wien2k pour étudier les propriétés magnéto-électroniques, thermodynamiques et magnéto-optiques. Nous avons étudié les Heusler complets comme des matériaux demi-métalliques ferromagnétiques. Nous avons de plus mis au point une correction remarquable sur les gaps énergétiques par la méthode mBJ-GGA. En suite, nous avons proposé une nouvelle phase hexagonale des alliages demi-Heusler caractérisée par un important moment magnétique ainsi qu'une haute température de Curie et qui s'avère pertinente pour futures applications. Nous avons sélectionné les demi-Heusler substitués et montré leur impact sur les propriétés optiques. Nous avons proposé une nouvelle famille des alliages d'Heusler quaternaires avec des propriétés remarquables au niveau de Fermi appelé new spin gapless semiconductors. Enfin, nous avons étudié les alliages d'Heusler comme candidats en supraconductivité.

Mots clés:

Spintronique; Ab initio; Wien2k; Alliages d'Heusler; Propriétés magnéto électroniques; Propriétés thermodynamiques; Demi heusler; Heusler complets; Heusler quaternaires; Propriétés optiques.