République Algérienne Démocratique Populaire

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique.

Université Djillali Liabbes de Sidi Bel Abbes.

Faculté des Sciences Exactes.

Département : Physique

Laboratoire des Matériaux Magnétique.

THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité : *Energies renouvelables et sciences des matériaux*

Présenté par : *Mr. BELLI Ayoub*

Intitulée :

Etude de premier principe des alliages Full-Heusler

Soutenue le : 18 / 05 / 2023

Devant les membres de jury :

Président : Pr. BENKHETTOU Nour-eddine	***Univ-Sidi bel-Abbes***
Examinateur : Pr. BENSAID Djillali	***Univ-Ain Temouchent***
Examinateur : MCA. ELAHMAR Mohamed Hichem	***Univ- Ain Temouchent***
Directeur de thèse : Pr. RACHED Djamel	***Univ-Sidi bel-Abbes***
Co-directeur de thèse : Pr. RABAH Mohammad	***Univ-Sidi bel-Abbes***

2022/2023

REMERCIEMENTS

*Mes remerciements vont tout premièrement à **Dieu** tout puissant pour la volonté, la santé et la patience, qu'il me donné durant toutes ces années d'études.*

Je tiens à remercier vivement tous les professeurs du laboratoire des matériaux magnétiques (LMM) de m'avoir accueilli et aussi d'avoir mis à ma disposition tout l'outil nécessaire afin de pouvoir réaliser et achever à bien tous les calculs de mon travail de thèse à temps dans une équipe de recherche de la faculté des sciences exactes de l'université de Djilali Liabes.

Je tiens à remercier Mr RACHED Djamel, Professeur à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes qui a bien accepter d'encadrer cette thèse et apporter son soutien et me diriger en me donnant son savoir scientifique.

Mes remerciements vont aussi à Mr RABAH Mohamed, Professeur à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes qui a bien voulu co-encadrer cette thèse.

Mes remerciements vont aussi aux membres de jury de cette thèse :

Mr. BEN KHETTOU Nour eddine, professeur à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes qui a bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse,

Mr. BENSAID Djillali, Professeur à l'Université de AIN Temouchent

Mr. ELAHMAR Mohamed Hichem, maitre de conférence (A) à l'Université de AIN Temouchent

Finalement, Je suis profondément reconnaissant à tous les membres de ma famille qui n'ont pas cessé de m'encourager tous le long de mon cursus

Dédicace

Je dédie ce travail :

À mes parents

À mes frères et à mes sœurs

À mes amis qui aiment le bon à moi

À tous ceux qui me sont chères

Abréviation les plus couramment utilisés :

a : Paramètre de maille (Lattice parameter)

APW: Augmented Plane Wave (method)

B : Module de compressibilité (Bulk modulus)

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

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

GGA : Approximation de gradient généralisée (Generalised gradient approximation)

PP : Pseudo- potentiel (Pseudo potentiel)

LAPW: Linearized Augmented Plane Wave (method)

LMTO : Linear Muffin-Tin Orbital (method)

LSDA : Local Density Approximation implémentée par Perdew et Wan

E_F : Niveau de Fermi (Fermi level)

DOS : Densité d'états (Density states)

FM : Ferromagnétique

AFM : Antiferromagnétique

NM : Non-magnétique (Non-magnetic)

BC : Bande de conduction

BV : Bande de valence

HF : Hartree- Fock

HK : Hohenberg et Kohn

KS : Kohn et Shan

M_T : Muffin-tin

Résumé

Dans ce travail, nous présentons les résultats des propriétés structurales, optoélectroniques, magnétiques, et thermoélectriques des alliages Heusler $CsYO_2$ (Y= Ni, Cu, Li, Na et K), en utilisant la méthode (FP-LAPW). Les paramètres structuraux calculés des composés du titre sont en excellent accord avec les données théoriques disponibles. Les propriétés des états fondamentaux à l'équilibre ont été calculées et ont montré que les composés étudiés sont énergétiquement stables dans la phase Cu2MnAl à l'état ferromagnétique. Afin d'évaluer la stabilité de nos composés, les énergies de cohésion et les énergies de formation ont été évaluées. Les propriétés électroniques et magnétiques ont révélé que ces composés présentent un comportement ferromagnétique demi-métallique avec de grands écarts semi-conducteurs et demi-métalliques. Ce comportement est confirmé par les valeurs entières des moments magnétiques totaux, mais ne satisfait pas la règle habituelle de Slater-Pauling.

Abstract

In this work, we present the results of the structural, optoelectronic, magnetic, and thermoelectric properties of the $CsYO_2$ (Y= Ni, Cu, Li, Na et K) Heusler alloys, by using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method. The calculated structural parameters of the title compounds are in excellent agreement with the available theoretical data. The equilibrium ground-states properties were calculated and showed that the studied compounds are energetically stable in the Cu_2MnAl phase within the ferromagnetic state. In order to evaluate the stability of our compounds the cohesion energies and formation energies have been evaluated. The electronic and magnetic properties revealed that these compounds exhibit a half-metallic ferromagnetic behavior with large semiconductor and half-metallic gaps. This behavior is confirmed by the integer values of total magnetic moments, but does not satisfy the usual Slater-Pauling rule.

ملخص

في هذا العمل، نقدم نتائج دراسة حسابية مفصلة للخواص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية لسبائك $CsYO_2$ (Y= Ni, Cu, Li, Na et K)، باستخدام طريقة الموجة المستوية الخطية المعززة كاملة الإمكانات (FP-LAPW). تتوافق المعلمات الهيكلية المحسوبة لمركبات العنوان بشكل ممتاز مع البيانات النظرية المتاحة. تم حساب خصائص الحالة الاساسية المتوازنة وأظهرت أن المركبات المدروسة مستقرة بقوة في طور Cu_2MnAl ضمن الحالة المغناطيسية. من أجل تقييم استقرار مركباتنا، تم تقييم طاقات التماسك وطاقات التشكل. كشفت الخواص الكترونية والمغناطيسية أن هذه المركبات تظهر سلوكًا مغناطيسيًا نصف معدني مع فجوات كبيرة من أشباه الموصلات ونصف معدنية. يتم تأكيد هذا السلوك من خلال القيم الصحيحة لإجمالي العزوم المغناطيسية، لكنه لا يلتزم بقاعدة سلاتر-باولنج المعتادة.

Table des matières

Chapitre I : Le magnétisme des alliages Heusler dans les applications spintronique

Introduction générale 1

I. Introduction 5

I.1 La spintronique 5

I.2 Structures de dispositif de spintronique 5

I.3 Magnétorésistance géante (GMR) 7

I.4 La magnétorésistance à jonction Tunnel (TMR) 8

I.5 Les alliages d'Heusler 10

I.5.1 Histoire et définition 10

I.6 Les composés Heusler 12

I.6.1 Composées demi-Heusler 12

I.6.2 Composées full-Heusler 14

I.7 Le magnétisme et ses différentes formes 14

I.7.1 Diamagnétisme 15

I.7.2 Paramagnétisme 16

I.7.3 Ferromagnétisme 17

I.7.4 Antiferromagnétisme 18

I.7.5 ferrimagnétisme 18

I.8 Le magnétisme et les alliages d'Heusler 19

I.8.1 La semi-métallicité 20

I.8.2 La température de Curie 22

I.8.3 La règle de Slater-Pauling 23

I.9 Le ferromagnétisme semi-métallique 23

Chapitre II : DFT et méthode de calcul utilisé

II.1 Introduction 28

II.2 Equation de Schrödinger 28

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer 29

II.4 Approximation de Hartree (électrons libres) 30

II.5 Approximation de Hartree-Fock 31

II.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité 32

II.6.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn 33

II.6.2 Fonctionnelle d'échange et de corrélation 34

II.6.3 Résolution des équations de Kohn-Sham 35
II.7 Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) 36
II.7.1 Introduction 36
II.7.2 Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) 37
II.7.3 Amélioration méthode FP-LAPW 38
II.8 Code WIEN2k 39
II.8.1 L'initialisation 39
II.8.2 Calcul SCF 39
II.8.3 Utilisation des tâches pour le calcul des propriétés 40

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Introduction 45
III.2 Propriétés structurales des alliages CsYO2 (Y = Ni et Cu) 47
III.3 propriétés électroniques des alliages CsYO2 (Y = Ni et Cu) 50
III.4 propriétés magnétiques des alliages CsYO2 (Y = Ni et Cu) 54
III.5 La densité de charge électronique des alliages $CsYO_2$ (Y = Ni et Cu) 56
III.6 Propriétés optiques des alliages CsYO2 (Y = Ni et Cu) 58
III.7 Propriétés thermoélectriques des alliages CsYO2 (Y = Ni et Cu) 59
III.8 Propriétés structurales des alliages $CsYO_2$ (Y=Li, Na, et K) 62
III.9 Propriétés électroniques des alliages $CsYO_2$ (Y= Li, Na et K) 65
III.10 Propriétés magnétiques des alliages $CsYO_2$ (Y=Li, Na, K) 71
III.11 La densité de charge électronique des alliages CsYO2 (Y = Li, Na et K) 73
Conclusion generale. 77

Liste des figures

Figure I.1. *Concept d'applications des composants spintroniques 5*

Figure I.2. *(a) GMR pour le système Fe/Cr 8*

Figure I.3. *Schémas des b quantique électron tunneling à travers une barrière de l'oxyde, (b) le mécanisme de polarisation du spin tunneling et (c) le chevauchement des fonctions d'onde pour l'électron correspondant 9*

Figure I.4. *Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs. 10*

Figure I.5. *Représentation schématique de la densité d'états pour un semi- métal, métal et semi-conducteur 11*

Figure I.6. *(a) La structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d) 13*

Figure I.7. *C1b et L21structures adaptés par le demi-Heusler et Full Heusler. 14*

Figure I.8.. *La variation de 1'aimantation M sous l'effet du champ magnétique H (a), et la variation thermique de la susceptibilité magnétique χ (b) pour une substance diamagnétique 15*

Figure I.9. *Paramagnétisme : (a) Un réseau de spins, (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué, (c) Variation thermique de 1/χ 16*

Figure I.10. *Ferromagnétisme : (a) Réseau de spins ; (b) Variation sous l'effet du champ de 1'aimantation (T1 < TC < T2 < T3) ; (c) Variation thermique de l/χ ; (d) Variation thermique de 1'aimantation spontanée 17*

Figure I.11. *L'antiferromagnétisme : (a) Un réseau de spins ; (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (c) Variation thermique de 1/χ ; (d) Variation thermique de 1'aimantation spontané 18*

Figure I.12. *Le ferrimagnétisme : (a) Un réseau de spins ; (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (c) Variation thermique de 1/χ ; (d) Variation thermique de 1'aimantation spontané 19*

Figure I.13. *(a)Le composé demi-Heusler XYZ présente un seul sous-réseau magnétique (b) les composés XYZ X2YZ d'Heusler ont deux sous-réseaux magnétiques qui peuvent se couple ferromagnétique ou antiferromagnétique 20*

Figure I.14. *Diagramme représentant la distribution des électrons dans les bandes de différents types de matériaux à l'équilibre. 21*

Figure I.15. *La température de Curie des composés Heusler à base de Co2 ..... 22*

Figure I.16. *Illustration schématique de la densité d'états (a) un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un corps ferromagnétique (d) un corps ferromagnétique semi-métallique, et (e) un corps semi-métallique ferrimagnétique 24*

Figure II.1. *Mise en œuvre de l'algorithme de l'approximation de Born-Oppenheimer..... 30*
Figure II.2. *Cycle des calculs SCF pour la résolution des équations de Kohn-Sham. 36*
Figure II.3*. Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle. 38*
Figure II.4. *Structure du programme Wien2k..... 41*

Figure III.1. *Les positions atomiques pour AlCu2Mn-type et CuHg2Ti-type..... 46*
Figure III.2. *Les énergies totales en fonction des volumes pour les alliages CsNiO2 et CsCuO2. ..... 48*
Figure III.3. *Les structures de bandes des alliages CsNiO2 et CsCuO2..... 51*
Figure III.4. *Représente les densités d'états totaux et partiels des alliages CsNiO2 et CsCuO2. ..... 53*
Figure III.5. *Les moments magnétiques totaux et partiaux des alliages CsNiO2 et CsCuO2.56*
Figure III.6. *Les contours des densités de charge des alliages CsNiO2 et CsCuO2..... 57*
Figure III.7. *Les spectres de partie réelle et imaginaire pour les alliages CsNiO2 et CsCuO2. ..... 58*
Figure III.8. *Densité d'état (DOS), Seebeck coefficient (S), conductivité électrique (s/t), conductivité thermique électronique (k/t), facteur de puissance FP et figure de Merit ZT pour l'alliage CsNiO2 et CsCuO2..... 61*
Figure III.9. *Les énergies totales en fonction des volumes des alliages CsLiO2, CsNaO2 et CsKO2. ..... 63*
Figure III.10. *Les structures de bandes des alliages CsLiO2, CsNaO2 et CsKO2. ..... 66*
Figure III.11. *Les densités d'états totaux et partiels des alliages CsLiO2, CsNaO2 et CsKO2. ..... 70*
Figure III.12. *Les moments magnétiques totaux et atomiques des alliages CsLiO2 et CsNaO2 et CsKO2. ..... 72*
Figure III.13. *Les contours des densités de charge des alliages CsLiO2, CsNaO2 et CsKO2. ..... 74*

Liste des tableaux

Tableau I.1. *Les quatre principaux spins polarisés trois terminaux périphériques après. 6*

Tableau I.2. *Occupation du site inéquivalents au sein de la structure du type C1b. Atomes en position du type Wyckoff 4a et 4c un sous-réseau du type ZnS; les atomes sur 4b occupent les vides octaédriques. ……13*

Tableau III.1. *Les paramètres structuraux calculés ; la constante de réseau d'équilibre a (Å), le module de compressibilité B (GPa), la dérivée du module de compressibilité B' (GPa), l'énergie de cohésion Ec (Ry) et l'énergie de formation Ef (Ry). 49*

Tableau III.2. *L'énergie de gap Eg (eV), l'énergie de gap demi-métallique EHMg (eV) et la polarisation de spin P %. 54*

Tableau III.3. *Les moments magnétiques totaux M_{tot}, les moments magnétiques atomiques $M_{Cs,Y,O}$ et les moments magnétiques interstitiels M_{int}. 54*

Tableau III.4. *Les paramètres structuraux calculés ; la constante de réseau d'équilibre a (Å), le module de compressibilité B (GPa), la dérivée du module de compressibilité B' (GPa), l'énergie de cohésion Ec (Ry) et l'énergie de formation Ef (Ry). 64*

Tableau III.5. *Représente l'énergie de gap Eg (eV), l'énergie de gap demi-métallique EHMg (eV) et la polarisation de spin P %. 67*

Tableau III.6. *Les moments magnétiques totaux M_{tot}, les moments magnétiques atomiques $M_{Cs,Y,O}$ et les moments magnétiques interstitiels M_{int}. 71*

Introduction

générale

Introduction générale

L'électronique a connu un immense développement au cours des trois dernières décennies, mais peu d'attention a été consacrée à l'incorporation de matériaux magnétiques dans des dispositifs électroniques intégrés. Pendant longtemps, les matériaux magnétiques et les semi-conducteurs sont développés séparément dans lesquels les matériaux magnétiques sont principalement utilisés pour le stockage des données et les semi-conducteurs sont utilisés pour le traitement de ces données. De ce contexte la spintronique donne naissance à une nouvelle génération de matériaux dans lesquels l'intégration des propriétés magnétiques et semi-conductrices est devenue possible ce qui permet de traiter et de stocker des informations dans une même brique élémentaire. Avec le développement rapide de la spintronique, le comportement ferromagnétique semi-métallique (HMF) a une application intense dans divers dispositifs en raison de leur structure électronique unique [1-4]. En effet, les applications spintroniques ont élargi l'horizon de ce développement global qui ne cesse de progresser dans tous les secteurs de notre vie quotidienne, en s'appuyant sur la demi-métallicité ferromagnétique des matériaux. Ce nouveau comportement a été découvert en 1983 par Robert De Groot sur les composés NiMnSb et PtMnSb [5], qui a présenté pour la première fois une nouvelle classe de matériaux (HMF), dont l'orientation de spin des électrons attribue une classification de ce type de matériaux par la structure de bande qui a montré un comportement métallique dans un de la direction de spin tandis qu'un comportement semi-conducteur dans l'autre. Cette structure de bande particulière génère une polarisation de spin de 100 % au niveau de Fermi, ce qui donne une efficacité maximale à ces dispositifs magnéto-électroniques [6]. Jusqu'à présent, de nombreux matériaux (HMF) ont été étudiés à la fois expérimentalement et théoriquement, tels que les alliages Heusler (Co2MnGe et NiMnSb) [7-10], les oxydes de métaux de transition (CrO2, TiO2) [11,12], les semi-conducteurs magnétiques dilués (Mn -dopés AlN, CdS/ZnS) [13,14] et pérovskites (LaSrMnO) [15].

Depuis la découverte de la demi-métallicité ferromagnétique des alliages de Heusler, ces derniers sont devenus un domaine de recherche intéressant pour des applications en électronique de spin [16]. Les alliages Heusler, en revanche, sont des matériaux prometteurs pour les applications de spintronique, car nombre d'entre eux ont généralement des températures de Curie très élevées [17] et offrent donc la possibilité de posséder le caractère demi-métallique même à température ambiante. De plus, ils ont une structure cristallographique compatible avec celle des matériaux semi-conducteurs utilisés dans l'industrie et leurs champs coercitifs sont très faibles. Jusqu'à présent, la majorité des études sur les matériaux HM à structure Heusler se

concentraient sur des composés à base d'éléments de transition 3D métalliques [18-27]. Par conséquent, la présence de coquille d non remplie de plus d'un composant de métal de transition est la principale cause des propriétés magnétiques de ces composés. Récemment, les alliages Heusler à base des demi-métaux ***sp*** ou ***d^0*** sont très étudiés, comme Li2CoSb [28], CrSbSr [29], RbCaX2 (*X* = C, N, et O) [30], XNaCa (X = C et Si) [31], RbSrX (X = C, Si et Ge), et composés de Heusler quaternaires : KCaCBr et KCaCI [32], RbSrX2 (X = C, N et O) [33], et CsBaX2 (X = C, N et O) [34], les petits moments magnétiques, les champs les plus faibles et la perte d'énergie sont les causes fondamentales et l'origine du nom de demi-métaux *sp* ou *d0* de ces composés.

Le présent travail se concentre sur l'examen des nouveaux alliages Heusler $CsYO_2$ (Y= Ni, Cu, Li, Na et K) dans le but d'étudier leurs propriétés structurales, optoélectroniques, magnétiques et thermoélectriques en utilisant les calculs du premier principe dans le cadre de la théorie DFT et de comparer les résultats obtenus par autres recherches publiées. Ce travail sera présenté en trois chapitres :

Chapitre I : Le magnétisme des alliages Heusler dans les applications spintronique.

Chapitre II : DFT et la méthode de calcul utilisée.

Chapitre III : Résultats et discussion.

Bibliographie

[1]. S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnár, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger., Science 294 (2001) 1488-1495.

[2]. K. Samanta, P. Sanyal and T. Saha-Dasgupta, Sci. Reports 5 (2015) 15010.

[3]. S. Berri, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 385 (2015) 124–128.

[4]. S. Berri, N. Bouarissa, M. Attallah, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism 33 (2020) 1737–1746.

[5]. R. De Groot, F. Mueller, P. Van Engen, K. Buschow, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 2024.

[6]. C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, Angewandte Chemie International Edition 46 (2007) 668-699.

[7]. S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, B. Hillebrands, J. Phys. D: Appl. Phys. 43 (2010) 193001.

[8]. I. Galanakis, P. Mavropoulos, P.H. Dederichs, J. Phys. D: Appl. Phys. 39 (2006) 765.

[9]. K. Özdogan, I. Galanakis, E. Şaşioglu, B. Aktaş, J. Phys. Condens. Matter 18 (2006) 2905.

[10]. Z. Wen, T. Kubota, T. Yamamoto, K. Takanashi, Scientific reports, 5 (2016) 18387.

[11]. R. Keizer, S. Goennenwein, T. Klapwijk, G. Miao, G. Xiao, A. Gupta, Nature, 439 (2006) 825-827.

[12]. V. Pardo, W.E. Pickett, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 166803.

[13]. H. Li, H. Bao, B. Song, W. Wang, X. Chen, L. He, W. Yuan, Physica B: Condensed Matter, 403 (2008) 4096-4099.

[14]. Y. Yang, O. Chen, A. Angerhofer, Y.C. Cao, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 12428-12429.

[15]. W. Pickett, D. Singh, J. Magn. Magn. Mater. 172 (1997) 237-246.

[16]. R.A. de Groot and F. M. Mueller, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 2024–2027.

[17]. S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, and B. Hillebrands, J. Phys. D: Appl. Phys. 43 (2010) 193001.

[18]. X.Q. Chen, R. Podloucky, P. Rogl, J. Appl. Phys. 100 (2006) 113901

[19]. K. Özdoğan, I. Galanakis, E. Şaşıoğlu, B. Aktaş, Solid State. Commun. 142 (2007) 492.

[20]. V. Sharma, A.K. Solanki, A. Kashyap, J. Magn. Magn. Mater. 322 (2010) 2922.

[21]. G.D. Liu, X.F. Dai, H.Y. Liu, J.L. Chen, Y.X. Li, Phys. Rev. B 77 (2008) 014424.

[22]. S. Kervan, N. Kervan, Intermetallics 24 (2012) 56.

[23]. S. Kervan, N. Kervan, Intermetallics 37 (2013) 88.

[24]. I. Galanakis, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, B. Aktaş, Phys. Rev. B 75 (2007) 172405.

[25]. J. Li, Y.X. Li, G.X. Zhou, Y.B. Sun, C.Q. Sun, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 242502.

[26]. N. Xing, Y. Gong, W. Zhang, J. Dong, H. Li, Comput. Mater. Sci. 45 (2009) 489.

[27]. X.P. Wei, J.B. Deng, G.Y. Mao, S.B. Chu, X.R. Hu, Intermetallics 29 (2012) 86.

[28]. T. Hadji, H. Khalfoun, H. Rached, Y. Guermit, A. Azzouz-Rached, and D. Rached, Eur. Phys. J. B 93, (2020) 214.

[29]. H. Saib, S. Dergal, H. Rached and M. Dergal, SPIN 10 (4), (2020) 2050025.

[30]. G. Yong-Chun, W. Xiao-Tian, and H. Rozale, Chin. Phys. B 24 (6) (2015) 067102.

[31]. X.P. Wei, Y.D. Chu, X.W. Sun, J.B. Deng, Y.Z. Xing, Superlattice Microst. 74 (2014) 70-77.

[32]. Jiangtao Du, Shengjie Dong, X.T. Wang, Hui Zhao, L.Y. Wang, and L.F. Feng, AIP ADVANCES 6 (2016) 105308.

[33]. F. Bagverdi, F. Ahmadian, J. Supercond. Nov. Magn. 28 (2015) 2773.

[34]. Z. Erfan, F. Ahmadian, J. Supercond. Nov. Magn. 28 (2015) 3301.

Chapitre I

Le magnétisme des alliages Heusler dans les applications spintronique

I. Introduction

Dans ce chapitre nous allons citer quelques rappels théoriques qui ont une relation directe avec notre sujet traité. En premier lieu, un aperçu sur la spintronique et ses applications ainsi que le magnétisme et ses différentes formes, nous fournissons aussi une définition d'un alliage Heusler et ses types (Full, demi, inverse…), et en plus quelques concepts physiques nécessaire.

I.1 La spintronique

La spintronique est une nouvelle branche dans la recherche en nanotechnologie, qui est la combinaison de trois supports d'information : la charge de l'électron, le spin de l'électron et le photon. **Figure I.1.** [1,2]. Ces trois supports représentent trois branches différentes de la technologie d'information et communication (TIC), traitement des données avec le transport des électrons, stockage d'information avec l'assemblage des spins et enfin le transfert des données avec les connections d'optique.

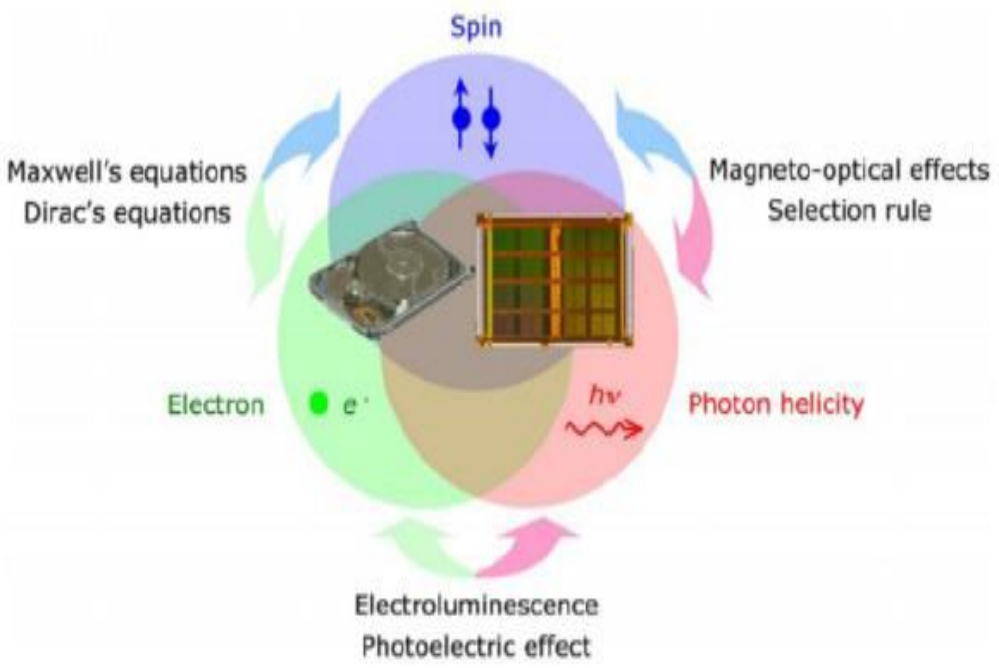


Figure I.1. *Concept d'applications des composants spintroniques [3].*

I.2 Structures de dispositif de spintronique

Les dispositifs de spintronique basé sur la manipulation des électrons à spins polarisés offrent des avancées significatives dans les performances du dispositif en matière de vitesse, de la taille et de mise à l'échelle des exigences de puissance [4,5]. Ces dispositifs de spintronique peuvent être regroupés en quatre catégories selon le système matériel et les structures électroniques correspondantes :

1- Tous les métaux de transition à spin polarisé, y compris les valves de spin.

2- Jonctions Magnétiques à effet tunnel.

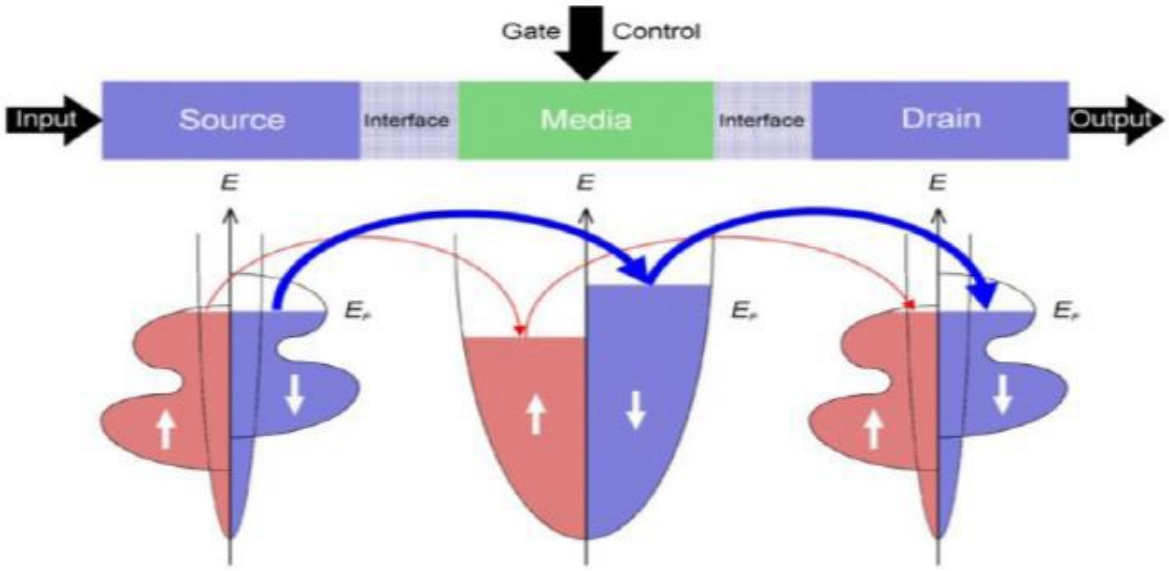
3- Des structures diode hybride composée de ferromagnétique/semi-conducteurs.

4- Les dispositifs organiques. Voir **Tableau I.1.**

Pour le spin valvé et les jonctions tunnel, les électrons à spin polarisé sont injectés électriquement à partir d'un ferromagnétique par un contact ohmique et une barrière tunnel, respectivement. Les signaux de sortie correspondent à GMR et TMR effets, respectivement.

Pour diodes hybrides, les électrons à spin polarisé sont injectés dans un semi-conducteur soit électriquement par contact ohmique d'un ferromagnétique/semi-conducteur ou optiquement par l'introduction de la lumière polarisée circulairement dans un semi-conducteur.

Tableau I.1. *Les quatre principaux spins polarisés trois terminaux périphériques après [3].*



	Structures Spin-valve	jonctions tunnel magnétiques	structures hybrides FMSC	Structures organiques
Effets	GMR	TMR	Diodes	TMR/GMR
Interfaces	contacts ohmiques	barrières Tunnel	barrières ohmique / Schottky	Ohmique / tunnel
médias Spin	Les métaux non-magnétiques	barrières tunnel	Semi-conductor	Les matériaux organiques
	~ Quelques nm	100 µm	~ 200 µm FM/2DEG	Latéral spin de valves
Spin de cohérence applications de l'appareil	30 nm–1 µm Johnson transistors Spin-valve transistors Latéral spin valves	jonctions MOS structures de blocage de Coulomb MRAM Point supraconductrice contacts Spin RTD transistors tunnel magnétiques SP-STM	diodes Schottky Spin FET Spin LED Spin RTD	

I.3 Magnétorésistance géante (GMR)

En 1988, Baibich et all ont trouvé une importante diminution de la résistance dans une structure [Fe (3 nm) /Cr (0,9 nm)]$_{60}$ sous l'application d'un champ magnétique. Un changement de 50 % a été découvert à l'aide (R_{max} - R_{min}) /R_{max} à 4.2 K, comme illustré à la **figure I.2** [6]. Depuis lors, les structures en multicouches pour la GMR ont été largement étudiés [7].

En raison de l'amélioration des techniques d'épitaxie ou de préparation, la structure du GMR a été simplifié à une couche mince composé d'une couche ferromagnétique (FM)/non magnétique (NM)/FM.

L'effet GMR dépend de la diffusion dépendante du spin, comme décrit l'équation ci-dessous. La résistance présente un minimum (R_{min}) lorsque l'aimantation dans les couches ferromagnétiques voisines est alignée parallèlement, alors qu'il présente un maximum (R_{max}) avec un alignement antiparallèle. Un rapport GMR est donc défini comme :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{max} - R_{min}}{R_{min}} \qquad \text{(I.1)}$$

Dans le cas d'une structure à trois couches simples, typiquement un rapport GMR à la température ambiante est d'environ 10%. En 1997, il a été signalé qu'une couche nano-oxyde

inséré entre la couche ferromagnétique et une couche antiferromagnétique augmentent le rapport GMR en raison de la réflexion spéculaire [8].

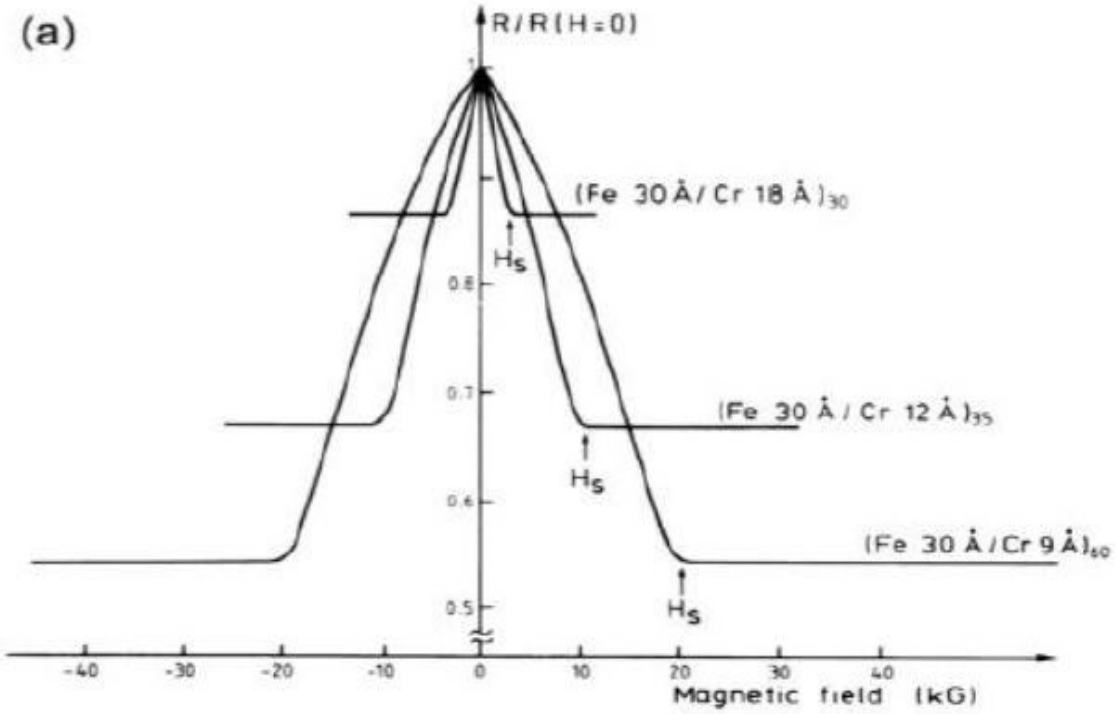


Figure II.2. *(a) GMR pour le système Fe/Cr [6].*

I.4 La magnétorésistance à jonction Tunnel (TMR)

Julliére pour la première fois a trouvé une magnétorésistance de 14 % dans les jonctions de Fe/GeO/Fe à 4.2 K [9], comme le montre schématiquement à la **figure I.3**. Ces jonctions sont les mêmes que les structures GMR avec la couche métal non magnétique, remplacée par une barrière d'oxyde. TMR nécessite configuration ou le courant est perpendiculaire sur le plan de la couche mince (CPP) pour éviter une conduction ohmique à travers les couches métalliques.

❖ Origine :

Théoriquement, un ratio TMR est compris dans une limite de diffusion à être semblable au ratio GMR :

$$\frac{R^{AP}-R^{P}}{R^{P}} = \frac{2P_{FM1}P_{FM2}}{1-P_{FM1}P_{FM2}} \qquad \text{(I.2)}$$

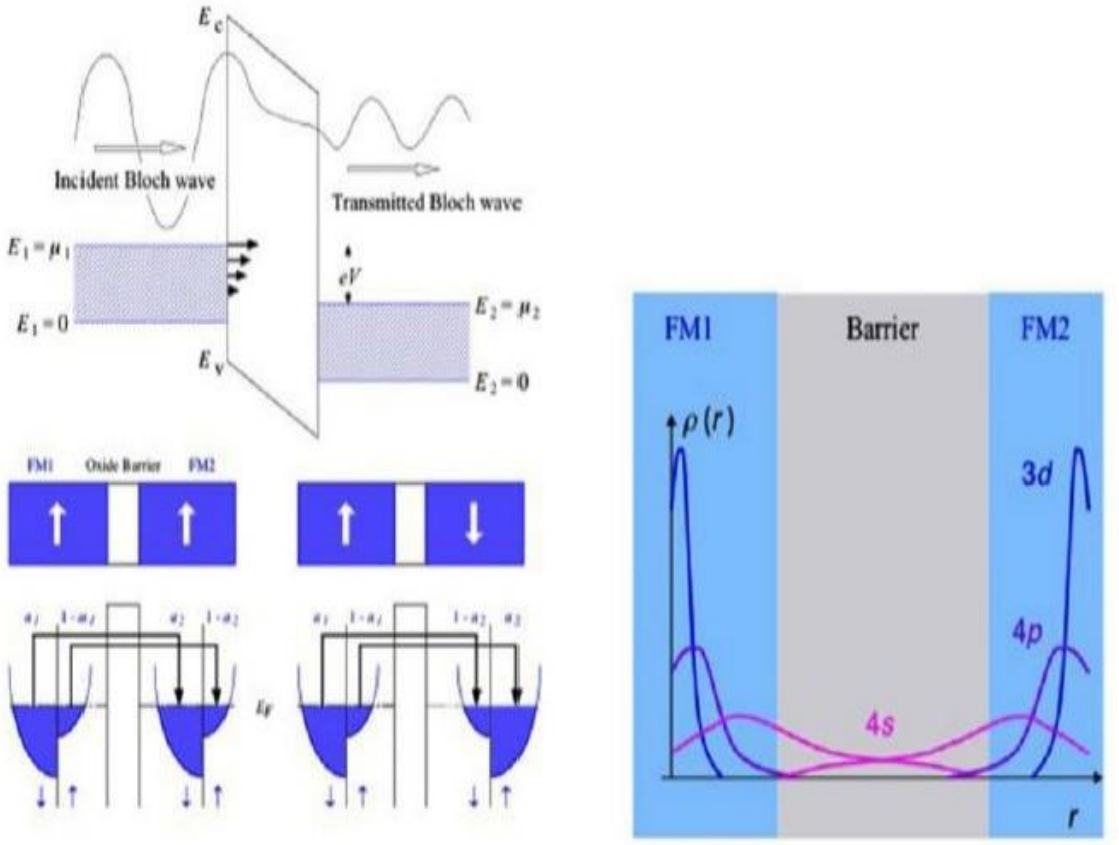


Figure III.3. *Schémas des b quantique électron tunneling à travers une barrière de l'oxyde, (b) le mécanisme de polarisation du spin tunneling et (c) le chevauchement des fonctions d'onde pour l'électron correspondant [3].*

Où P_{FM1} et P_{FM2} sont la polarisation de spin des couches $FM1$ et $FM2$ respectivement, lesquels sont définis comme :

$$P = \frac{P\uparrow - P\downarrow}{P\uparrow + P\downarrow} \tag{I.3}$$

La conductance dans les configurations parallèles (G^P) et antiparallèles (G^{AP}) sont obtenues en utilisant le DOS à E_F pour les deux couches ferromagnétiques,

a_{FM1} ($FM2$) = N majorité / (N majorité + N minorité), soit P = 2 a -1.

$$G^{AP} \propto a_{FM1}\, a_{FM2} - (1 - a_{FM1})(1 - a_{FM2}) \tag{I.4}$$

I.5 Les alliages d'Heusler

I.5.1 Histoire et définition

L'histoire de l'une des classes les matériaux les plus passionnants remonte à l'année 1903, lorsque Fritz Heusler a découvert qu'un alliage de composition Cu2MnAl se comporte comme un ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas magnétiques [1,10]. Ce matériau remarquable et ses équivalents, qui comprennent maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, sont maintenant connus comme composés ou alliages d'Heusler. Ce sont des matériaux semi-conducteurs ou métalliques ternaires avec un mélange 1: 1: 1 (également connu sous le nom " Half-Heusler ") ou d'un mélange 2: 1: 1 stœchiométrie connue sous le nom du " Full-Heusler ". **La figure I.4** représente une vue d'ensemble des combinaisons possibles d'éléments formant ces matériaux.

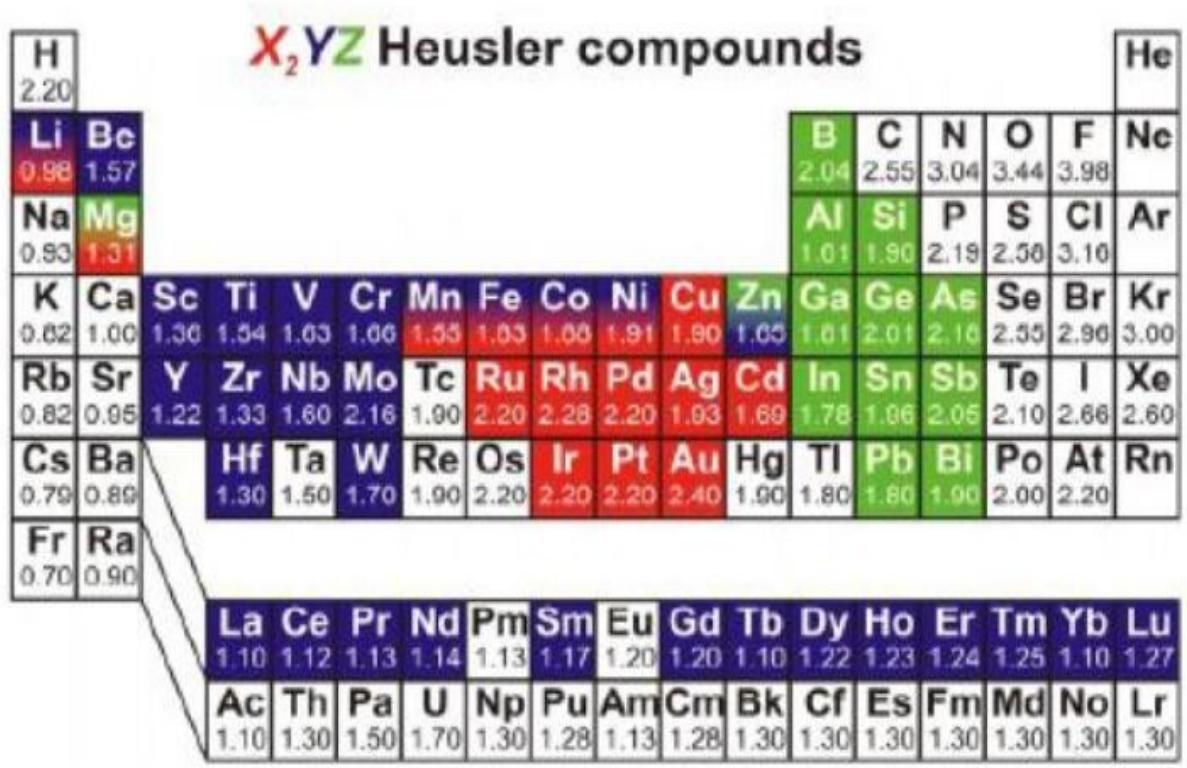


Figure I.4. *Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.*

Les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent prédire simplement en comptant le nombre d'électrons de valence [11]. Par exemple, les alliages d'Heusler non magnétique composés à environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs, par contre les semi-conducteurs affichent une autre catégorie importante avec plus de 250 composées et sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les énergies solaires. La largeur de gap pour ces semi-conducteurs change de 0-4 eV en changeant leurs compositions chimiques. En effet, d'excellentes propriétés thermoélectriques ont été récemment mises en évidence pour les matériaux à base de TiNiSn [12]. Sur la base des calculs de leurs structures de bandes une nouvelle classe d'alliage d'Heusler a été prédite appelée isolants topologiques multifonctionnels. C'est un nouvel état de la matière, dans lequel les états de surface son topologiquement protégés contre la diffusion d'impureté [7,9].

La grande classe de composés magnétiques X2YZ montre toutes sortes de comportement magnétique et les propriétés magnétiques multifonctionnels, tels que magnéto-optique [5], magnétocalorique [4] et les caractéristiques magnéto-structurales [13].

L'intérêt majeur de certains alliages d'Heusler que nous décrirons par la suite est qu'ils peuvent être magnétiques et présenter une structure électronique très différente selon le spin : ainsi la bande de valence de spin majoritaire peut être métallique, alors que la bande de valence de spin minoritaire peut être isolante ou semi-conductrice. Le terme demi-métal est utilisé pour décrire tout matériau ayant cette asymétrie de spin dans les bandes de structure (**Figure I.5**).

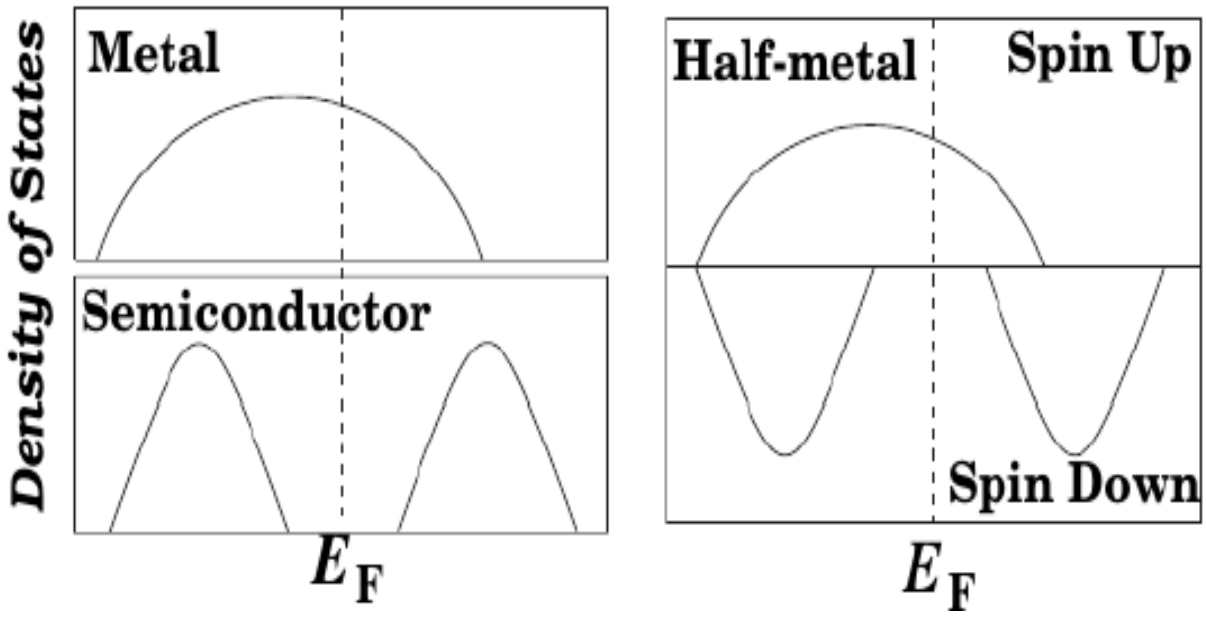


Figure I.5. *Représentation schématique de la densité d'états pour un semi- métal, métal et semi-conducteur [14].*

Les composés d'Heusler demi métalliques à base de Co2 ont un grand intérêt en raison de leurs températures Curie [15] élevés et sont utilisés aujourd'hui dans les jonctions magnétiques à effet tunnel [18].

I.6 Les composés Heusler

Dans le passé, les composés d'Heusler sont souvent été compris comme des alliages Intermétalliques, bien que la description en tant que composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur ordre atomique caractéristique. Le composé d'Heusler ternaire a une formule générale X2YZ, dans laquelle X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé comme un élément de terre rare ou d'un métal alcalino-terreux. Traditionnellement, le métal, qui existe deux fois, est placé au début de la formule, tandis que l'élément du groupe principal est placé à l'extrémité, par exemple Co2MnSi, Fe2VAl [16,19]. Les exceptions sont les composés, dans lequel un élément peut définitivement être défini pour être plus électropositif, par exemple LiCu2Sb et YPd2Sb [17]. Ici, l'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature IUPAC (l'Union internationale de chimie pure et appliquée).

Il existe deux familles distinctes des composés d'Heusler : une avec une stœchiométrie 1: 1: 1, et l'autre avec une stœchiométrie 2: 1: 1.

I.6.1 Composées demi-Heusler :

Les composés demi-Heusler avec la stœchiométrie 1: 1: 1 ont la formule générale XYZ et cristallisent selon une structure cubique non centre symétrique (groupe spatial $F\bar{4}3m$ N°216 C_{1b}), qui est un système ternaire de structure CaF2 et peut-être déduit de la structure tétraédrique du type ZnS en remplissant les sites du réseau octaédriques **Figure I.6**.

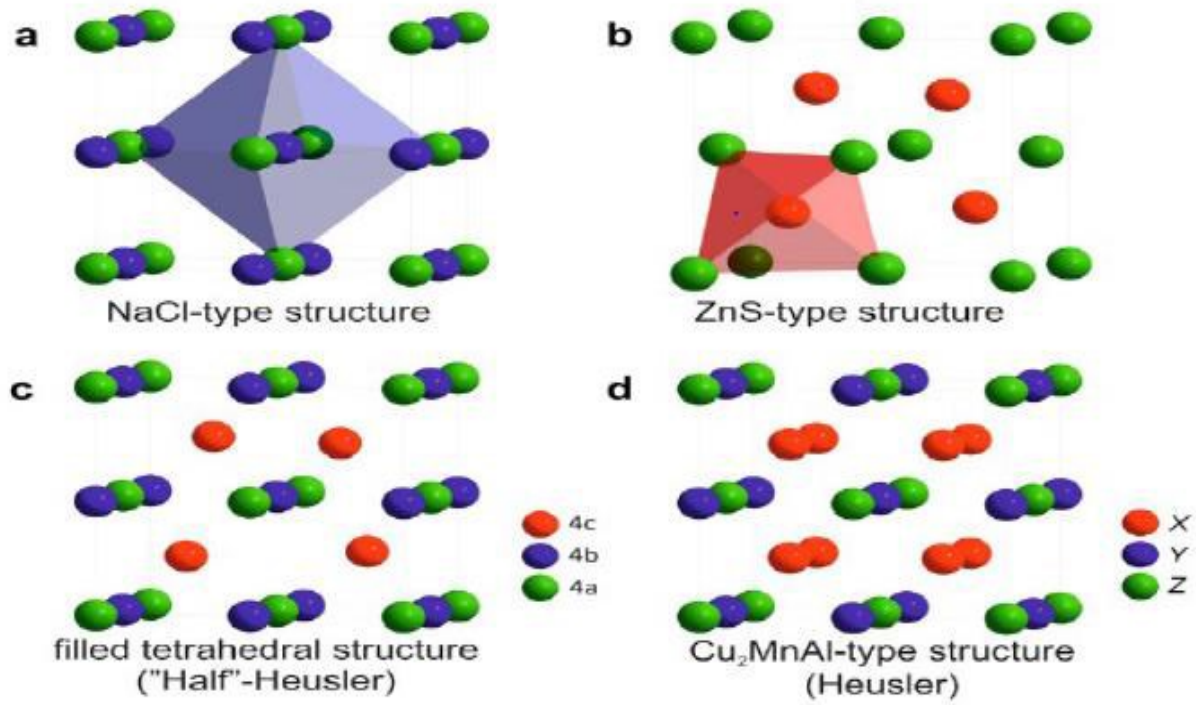


Figure IV.6. *(a) La structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure demi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d) [20].*

Ce type de structure demi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [20]. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure telle que résumés dans le **Tableau I.2**.

Tableau II.2. *Occupation du site inéquivalents au sein de la structure du type C1b. Atomes en position du type Wyckoff 4a et 4c un sous-réseau du type ZnS; les atomes sur 4b occupent les vides octaédriques.*

	4a	4b	4c
I	X	Y	Z
II	Z	X	Y
III	Y	Z	X

I.6.2 Composées full-Heusler

Les composées full-Heusler avec une stœchiométrie 2 :1 :1, du type X2YZ qui cristallisent dans le groupe d'espace cubique $Fm\bar{3}m$ (groupe d'espace N° 225) avec Cu2MnAl (L21) comme prototype [1, 5]. Les atomes X occupent la position 8c (1/4, 1/4, 1/4), les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2), respectivement. Cette structure se compose de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, deux sont occupés par l'atome X. Une structure de type rock salt est formée par les éléments les moins et les plus électropositifs (atomes Yet Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments ont les coordonnées octaédriques. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome X. Cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende. Ces relations sont illustrées dans la **figure I.7**. Dans la littérature, les composés Heusler sont souvent décrits par une superstructure CsCl.

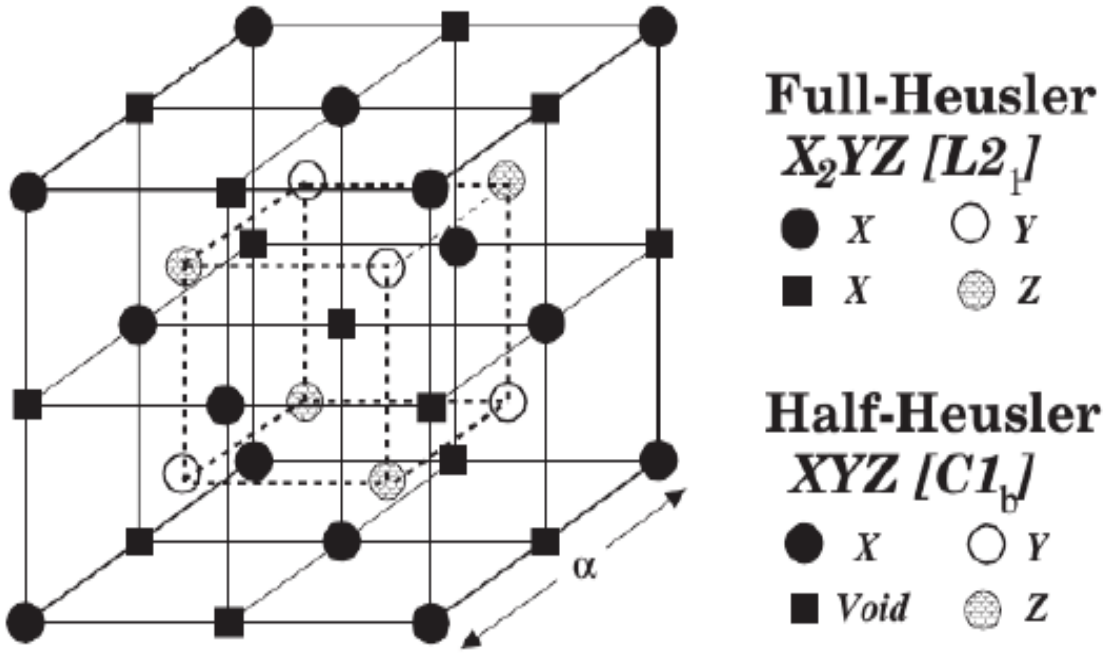


Figure I.7. *C1b et L21structures adaptés par le demi-Heusler et Full Heusler [21].*

I.7 Le magnétisme et ses différentes formes

Le magnétisme est un phénomène quantique dont les effets s'observent à l'échelle macroscopique. C'est une propriété générale de la matière, mais elle ne se manifeste plus fort que dans certains matériaux qui s'appellent matériaux magnétiques. Les responsables de ce

Phénomène sont les spins des électrons et, dans une faible mesure, leurs moments magnétiques orbitaux. Le magnétisme a plusieurs formes qui rendent compte notamment des conséquences statistiques des comportements individuels des systèmes atomiques à savoir, la contribution des moments magnétiques et le remplissage des sous-couches atomiques.

I.7.1 Diamagnétisme

Le diamagnétisme se manifeste dans les substances ne comportant que des atomes non magnétiques. Il est dû à un mouvement orbital des électrons, provoqué par un champ magnétique appliqué. Les matériaux diamagnétiques sont caractérisés par une susceptibilité relative négative, de très faible amplitude de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} [22]. Leurs aimantations induites par le champ est très faible et opposée à ce dernier. Ils sont légèrement repoussés par un champ magnétique extérieur et leurs propriétés magnétiques ne sont pas conservées lorsque ce champ est supprimé [23]. Les matériaux magnétiques sont des solides ayant tous leurs électrons appariés et, par conséquent, pas de moment magnétique permanent par atome. En réalité, tout corps présente une réponse diamagnétique, cependant, ce dernier est souvent négligeable devant les autres formes de magnétisme. Le bismuth, le mercure le cuivre, l'argent et l'or sont des exemples de matériau diamagnétiques. Les gaz rares, certains métaux, la plupart des métalloïdes et un grand nombre de composés organiques sont aussi diamagnétiques. Un très fort diamagnétisme existe dans les substances supraconductrices avec une susceptibilité égale à -1.

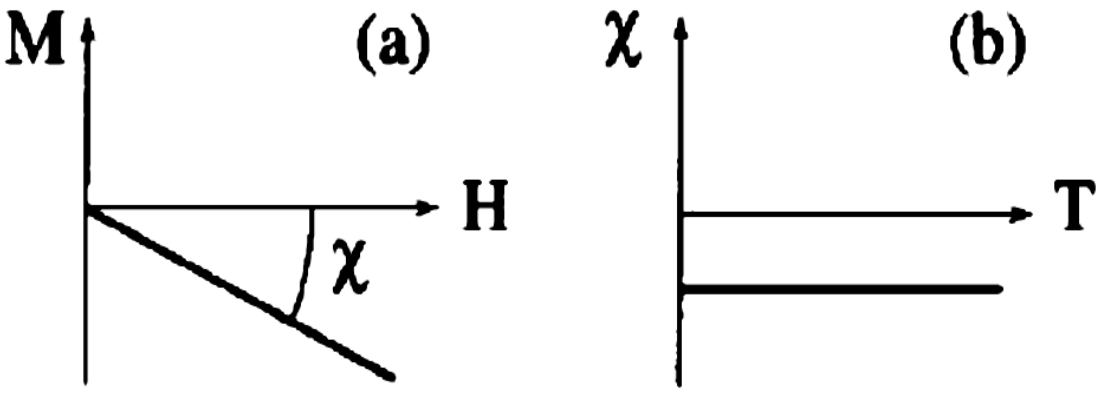


Figure V.8. *La variation de 1'aimantation M sous l'effet du champ magnétique H (a), et la variation thermique de la susceptibilité magnétique χ (b) pour une substance diamagnétique [24].*

I.7.2 Paramagnétisme

Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui possèdent un moment magnétique nul en absence de champ appliqué. Le paramagnétisme provient de moments magnétiques permanents porté par tous ou une partie des atomes du matériau. Ces moments n'interagissent pas entre eux et peuvent s'orienter librement dans n'importe quelle direction. A température ambiante, l'agitation thermique entraine un arrangement désordonné des moments. Ces derniers se compensent mutuellement de telle façon que l'aimantation globale s'annule. Sous l'effet d'une excitation magnétique extérieur, les moments magnétiques s'alignent avec la direction du champ. Ainsi, les matériaux paramagnétiques acquièrent une aimantation dirigée dans le même sens que le champ d'excitation. Leur aimantation cesse dès que l'excitation magnétique s'annule. Ce type de matériau possède une susceptibilité relative positive mais celle-ci sera en générale assez faible avec des valeurs typiques comprises entre 10^{-6} et 10^{-4}.

Le paramagnétisme est habituellement sensible à la température. La susceptibilité relative suit la loi de Curie, c'est-à-dire qu'elle varie en raison inverse de la température absolue.
Le paramagnétisme domine le diamagnétisme dans les substances contenant des moments magnétiques permanents. L'aluminium, le manganèse et le tungstène sont des exemples de matériaux paramagnétiques.

Les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques lorsque leur température dépasse le point Curie propre sont aussi paramagnétiques.

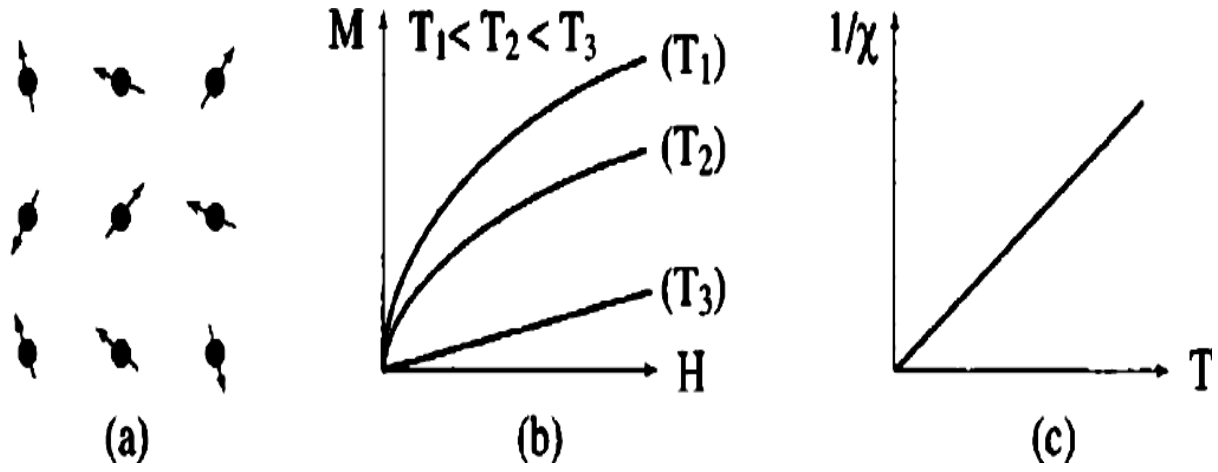


Figure I.9. *Paramagnétisme : (a) Un réseau de spins, (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué, (c) Variation thermique de 1/χ [24].*

I.7.3 Ferromagnétisme

Dans un matériau ferromagnétique, les moments magnétiques interagissent entre eux et tendent à s'aligner parallèlement (la même direction) les uns par rapport aux autres. Cette interaction des moments entre eux est appelée interaction d'échange (couplage ferromagnétique). Le fer, le cobalt, le nickel et un certain nombre de leurs alliages sont ferromagnétiques. Quelques terres rares, et certains alliages de manganèse avec l'aluminium et le cuivre le sont aussi. Leur aimantation est forte au-dessous d'une température d'ordre appelé température de Curie ferromagnétique. Les matériaux ferromagnétiques possèdent quelques électrons non appariés et leurs atomes ont un moment magnétique net. Ils possèdent aussi une susceptibilité grande et positive et une aimantation spontanée même en absence du champ magnétique extérieur. En absence de champ appliqué, les moments s'arrangent dans des géométries complexes appelées domaines magnétiques. Leurs fortes propriétés magnétiques sont dues à la présence de ces domaines. Dans ces domaines, de grands nombres de moment d'atomes sont alignés parallèlement de sorte que la force magnétique dans ces domaines est élevée. Lorsqu'un matériau ferromagnétique n'est pas aimanté, les domaines sont presque aléatoirement organisés et le champ magnétique net est globalement nul. Lorsqu'une d'aimantation est appliquée, les domaines deviennent alignés pour produire un champ magnétique puissant.

Il est intéressant de noter que certains alliages dont les éléments ne sont pas eux-mêmes ferromagnétiques peuvent devenir ferromagnétiques (exemple les alliages Cu-Mn, Cu-Mn-Sn, Cu-Mn-Al dits alliages d'Heusler) [25].

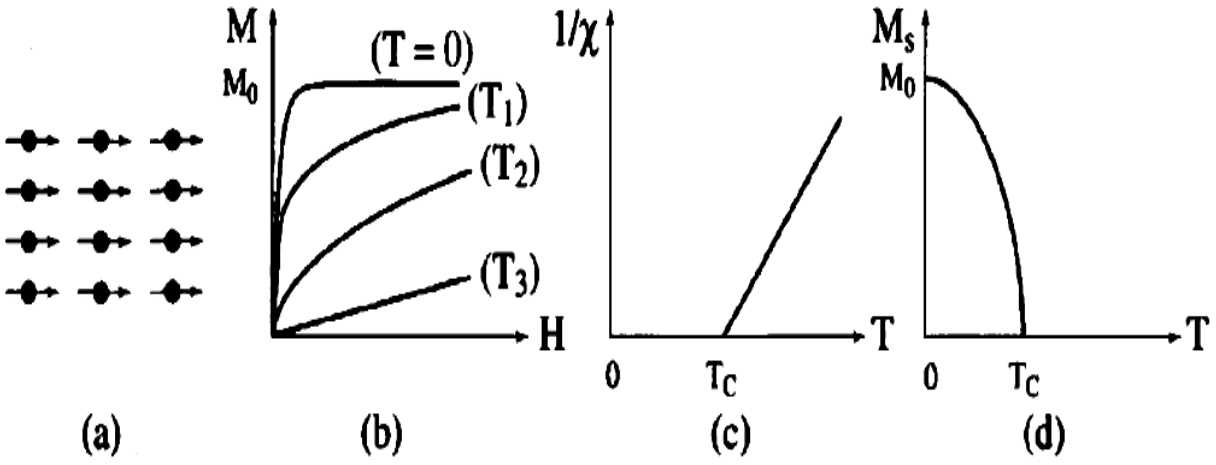


Figure I.10. *Ferromagnétisme : (a) Réseau de spins ; (b) Variation sous l'effet du champ de 1'aimantation (T1 < TC < T2 < T3) ; (c) Variation thermique de l/χ ; (d) Variation thermique de 1'aimantation spontanée [24].*

I.7.4 Antiferromagnétisme

Les matériaux antiferromagnétiques sont caractérisés par le fait que les moments magnétiques sont donnés antiparallèlement dans deux sous-réseaux cristallins, dont les aimantations se compensent, l'aimantation macroscopique résultante étant nulle [25]. Lorsque la température augmente, l'alignement des moments est perturbé par l'agitation thermique et la susceptibilité magnétique χm croît jusqu'à une ΘN appelé température de Néel totalement nulle. Au-dessus de la température Néel, ces matériaux se comporte comme des paramagnétiques.

Les matériaux avec la température Néel basse (70…293) K sont utilisés pour la réalisation des circuits magnétiques avec réluctance élevée [22].

Les alliages FeMn et l'oxyde NiO sont des exemples de matériaux antiferromagnétiques.

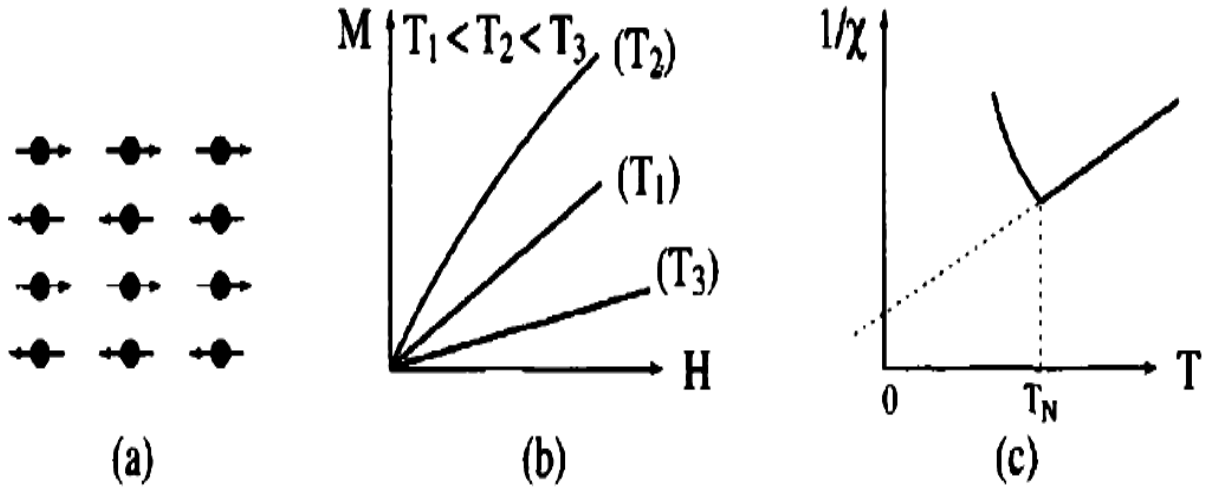


Figure VI.11. *L'antiferromagnétisme : (a) Un réseau de spins ; (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (c) Variation thermique de 1/χ ; (d) Variation thermique de 1'aimantation spontané [24].*

I.7.5 Ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme est le magnétisme d'une classe d'oxydes connus sous le nom de ferrites. Dans leur structure on peut distinguer deux sous-réseaux cristallins A et B, possédant les moments magnétiques Ma et Mb antiparallèles mais n'ont pas la même valeur, provoquant une aimantation spontanée qui diminue par l'accroissement de la température [23]. Elles sont organisées comme les antiferromagnétiques, mais les aimantations des deux sous-réseaux ne se compensent pas exactement : il existe une aimantation résiduelle forte au-dessous de la température de Néel.

En comparaison avec la température de Curie, dans toutes les températures au-dessous de cette dernière, on a un comportement du ferromagnétique, mais toutes celles au-dessus, les moments magnétiques sont redistribués aléatoirement, ce qui réduit l'aimantation, ici nous trouvons un comportement paramagnétique.

Ces matériaux présentent une polarisation spontanée, même que le champ extérieur appliqué inexistant, ce dernier varie en fonction de la température spécifique. Qui s'appelle la température de Curie.

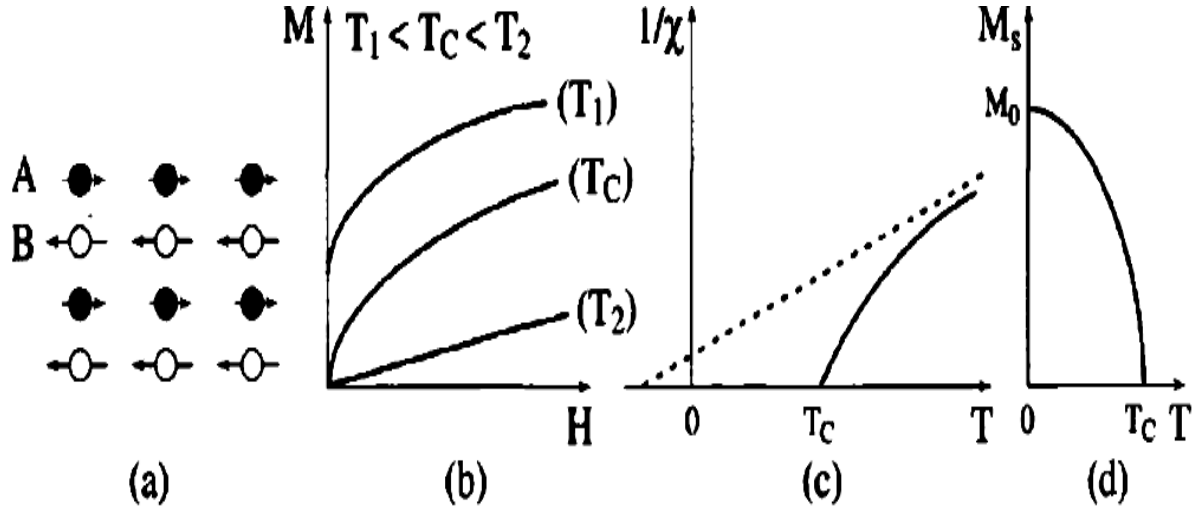


Figure VII.12. *Le ferrimagnétisme : (a) Un réseau de spins ; (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (c) Variation thermique de 1/χ ; (d) Variation thermique de 1'aimantation spontané [24].*

I.8 Le magnétisme et les alliages d'Heusler

Les alliages d'Heusler ont attiré la communauté scientifique en 1903, lorsque F. Heusler trouvé ferromagnétique [1,10]. Cependant, il a fallu trois décennies jusqu'à ce que la structure cristalline ait été déterminée comme structure cubique à face centré [17,21]. Malheureusement, ils sont tombés dans l'oubli dans les décennies suivantes, et seuls quelques rapports sur la synthèse de nouveaux composés d'Heusler ont été publiés dans les années 1970 [26,27]. Il a fallu attendre la prédiction du ferromagnétisme semi-métallique dans MnNiSb par Groot et al. [28] et dans Co2MnSn par Kübler et al. [29] en 1983, pour que les matériaux Heusler retrouvent un intérêt scientifique.

Les matériaux XYZ présentent un sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent transporter un moment magnétique, comme indiqué sur la **figure I.13**.

Dans les composés d'Heusler X2YZ la situation est complètement différente à cause des deux atomes X qui occupent les sites tétraédriques, ce qui permet une interaction magnétique entre les atomes X et la formation d'un second sous-réseau magnétique plus délocalisé (**Figure I.13**). En raison de ces deux sous-réseaux magnétiques différents, les composés Heusler X2YZ peuvent montrer toutes sortes de phénomènes magnétiques, aujourd'hui plusieurs types sont connus tels que ferromagnétisme, ferrimagnétisme et ferromagnétisme semi-métallique.

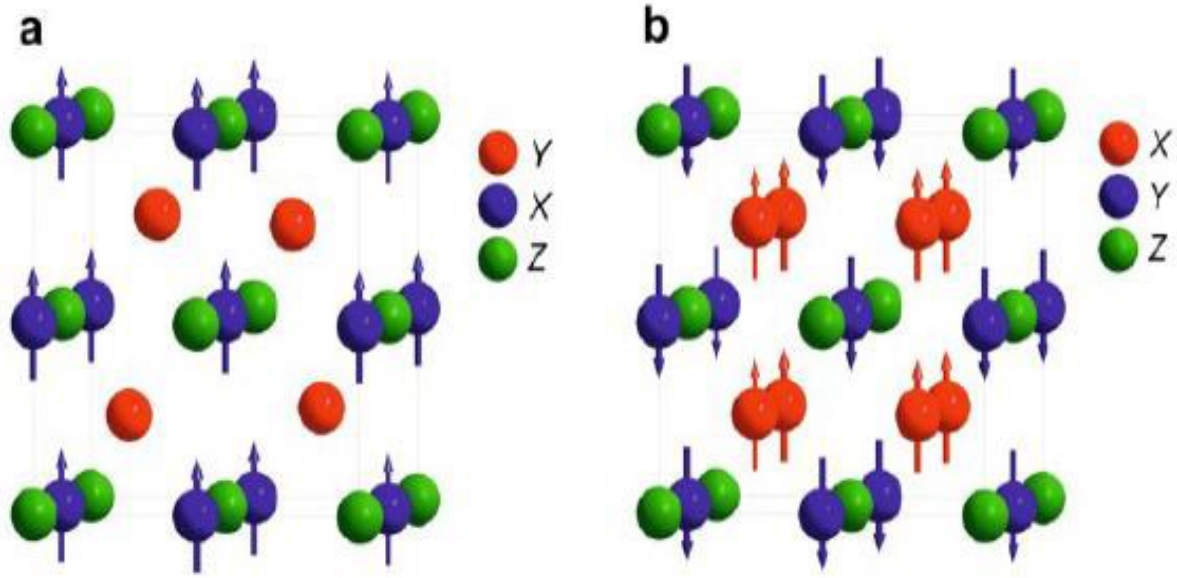


Figure VIII.13. *(a)Le composé demi-Heusler XYZ présente un seul sous-réseau magnétique (b) les composés XYZ X2YZ d'Heusler ont deux sous-réseaux magnétiques qui peuvent se couple ferromagnétique ou antiferromagnétique [28].*

I.8.1 La demi-métallicité

La demi-métallicité est l'une des principales propriétés qui a contribué à la multiplication des travaux de recherche sur ces alliages, Ce caractère a été prédit par de Groot et al. En 1983, pour les Half-Heusler. Plus tard, en 2002, Galanakis et al. Ont prédit quelques alliages Full-Heusler sont également des demi-métaux.

Les demi-métaux sont des matériaux ferromagnétiques ou ferrimagnétiques d'où le passage entre la bande de valence et la bande de conduction est étroit, avec une densité d'états faible autour du niveau de Fermi. Plus exactement, l'état semi-métallique est défini par rapport à une structure particulière des bandes énergétiques, d'où il s'agit d'un état de la matière où la conduction s'opère uniquement pour une partie des électrons de valence, les électrons de spin majoritaire ou spin up. Autrement dit la structure de bande énergétique d'un matériau demi-

métallique présente une symétrie entre les états de spin up et de spin down avec un gap ou un pseudo gap énergétique au niveau de Fermi. Ceci donne lieu à des polarisations des électrons de conduction au niveau de Fermi qui peuvent atteindre les 100%.

La Figure I.14 montre un diagramme représentant la distribution des électrons dans les bandes de différents types de matériaux à l'équilibre, de gauche à droite : métal ; semi-métal ; semiconducteur (dopé p, intrinsèque, dopé n) ; isolant. L'énergie est représentée par l'axe vertical, tandis que l'épaisseur horizontale des bandes représente la densité d'états. La densité électronique par niveau d'énergie suit la statistique de Fermi-Dirac et est représentée par un dégradé de noir. Le niveau de Fermi E_F des métaux et des semi-métaux se trouve dans au moins l'une des bandes, tandis qu'il se trouve loin de toute bande dans les isolants, et suffisamment proche d'une bande dans les semi-conducteurs pour peupler la bande de conduction ou la bande de valence d'électrons ou de trous [30].

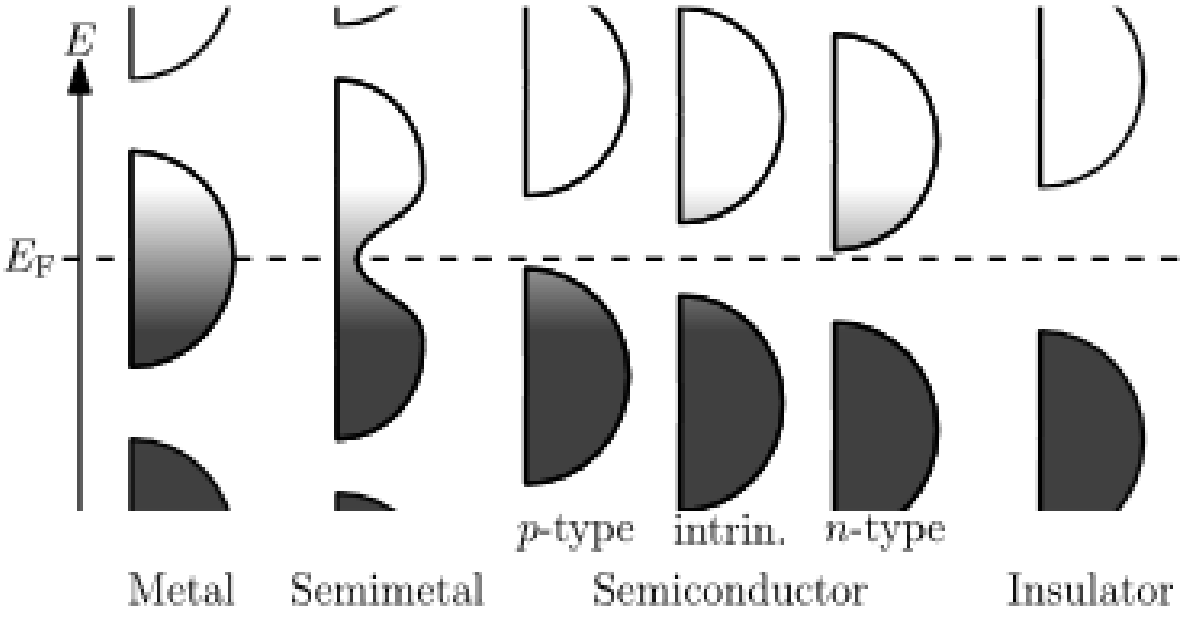


Figure I.14. *Diagramme représentant la distribution des électrons dans les bandes de différents types de matériaux à l'équilibre.*

I.8.2 La température de Curie

Une autre caractéristique importante de ces alliages est leur température de Curie élevée, notamment dans les alliages Full-Heusler. Cela s'explique par un couplage interatomique robuste entre les différentes espèces formant l'alliage, d'où le fait que les Full-Heusler, dont la maille ne possède pas de sites vacants, montrent des températures de Curie plus élevées que les Half-Heusler. Comme exemple, dans l'alliage Co2MnSi, la température de Curie a été déterminée égale à 985 °K et dans l'alliage Co2FeGa, supérieure à 1100 °K.

A différence d'autres demi-métaux comme la magnétite (Fe3O4), dont la température de Curie est proche de la température ambiante, la température de Curie élevée des alliages Heusler les rend intéressants, d'un point de vue de la stabilité thermique, pour les applications dans des dispositifs. En outre, la température de Curie (T_C) des composés Heusler à base de Co2 montre une dépendance linéaire dans le moment magnétique [31]. En raison du comportement Slater-Pauling du moment magnétique, T_C suit une loi linéaire, considérée comme une fonction des électrons de valence, comme indiqué dans la **Figure I.15**.

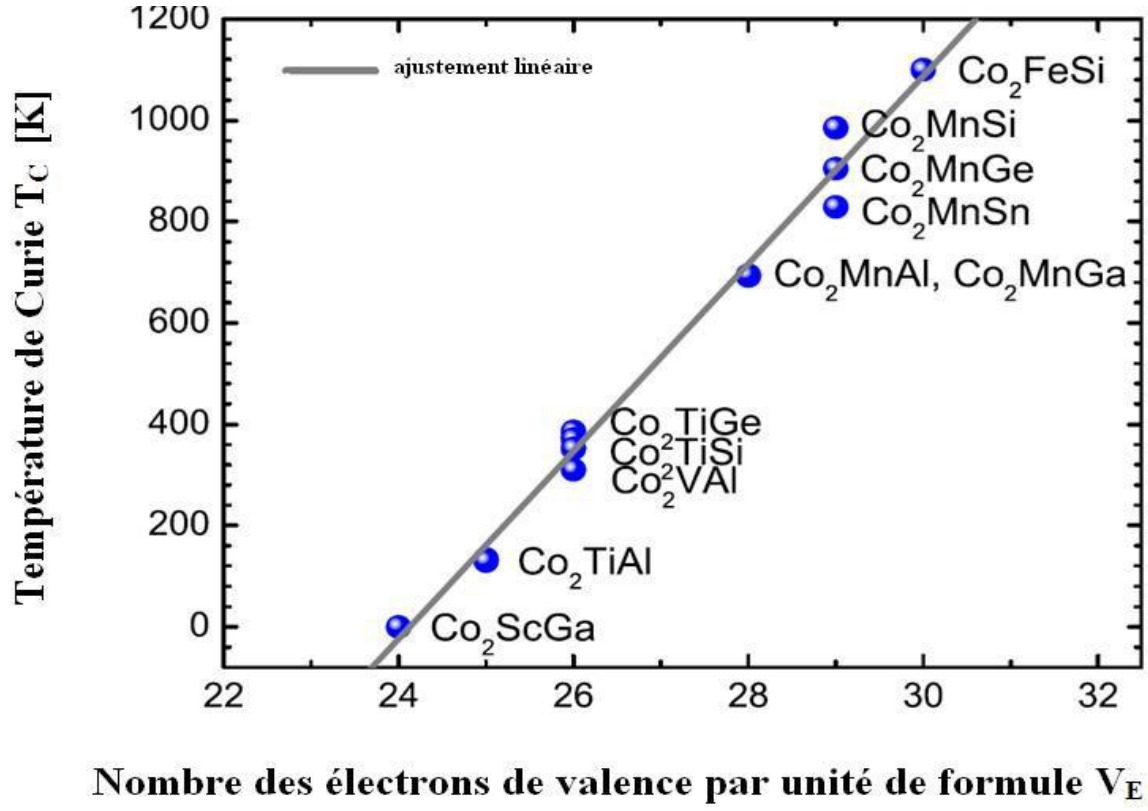


Figure I.15. *La température de Curie des composés Heusler à base de Co2 [32].*

I.8.3 La règle de Slater-Pauling

Les alliages Heusler sont aussi des composés intermétalliques à base de métaux de transition 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 selon le nombre d'électrons de valence (Nv) et de la structure cristalline. Ce comportement est appelé Slater-Pauling [33-35].

Le moment total des alliages full-Heusler peut être estimé par la règle simple $\mu_{tot} = Z_t - 24$ étant donné que Z_t est le nombre total d'électrons de valence, sa valeur est la somme du nombre des électrons de spin-up et spin-down $Z_t = N^{\uparrow} + N^{\downarrow}$ tandis que le moment total μ_{tot} est la différence $\mu_{tot} = N^{\uparrow} - N^{\downarrow}$

I.9 Le ferromagnétisme demi-métallique

Dans les années quatre-vingt, les propriétés magnéto-optiques inhabituelles de plusieurs composés d'Heusler motivés par leurs résultats inattendus sur leur structure électronique qui dépend de l'orientation du spin, certains matériaux d'Heusler sont métalliques ainsi que des propriétés isolant en même temps selon l'orientation du spin, une fonctionnalité appelée ferromagnétisme demi-métallique [28,29]. De Groot et al ont développé un système de classification du ferromagnétisme demi-métallique en trois groupes distingués [36] (**Figure I.16**)

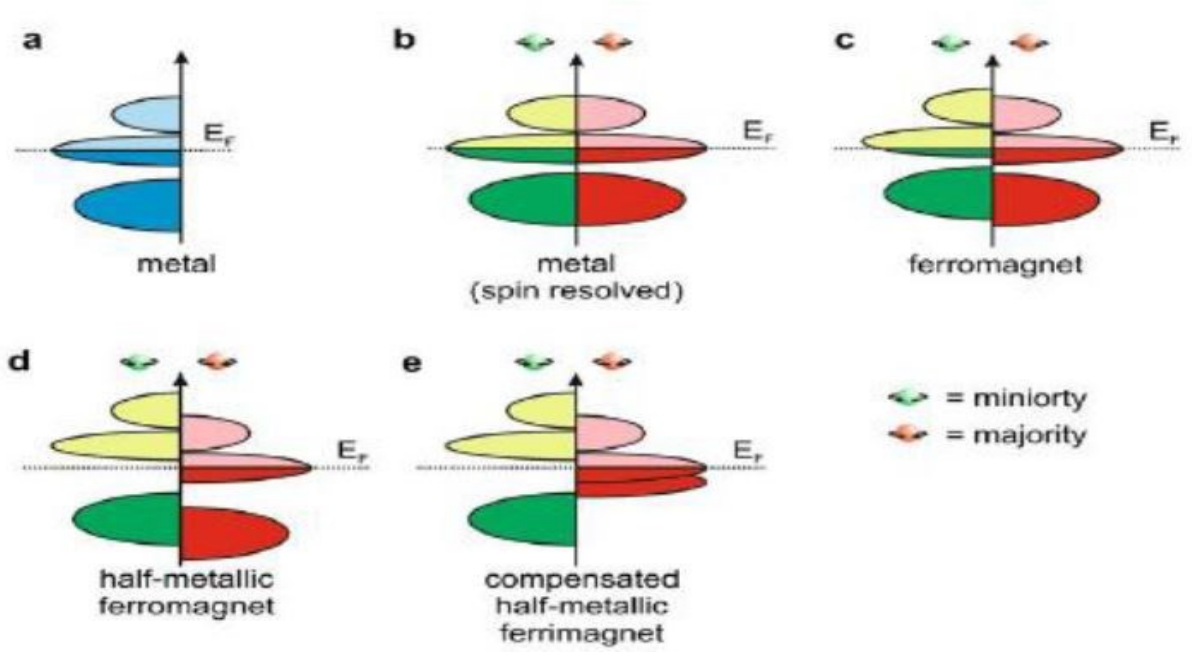


Figure I.16. *Illustration schématique de la densité d'états (a) un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un corps ferromagnétique (d) un corps ferromagnétique semi-métallique, et (e) un corps semi-métallique ferrimagnétique [36].*

Figure I.16. présente une illustration schématique de la densité d'états (DOS) (a) un métal avec une densité d'états au niveau de Fermi, et (b) une représentation avec spin polarisé d'un métal: les deux états sont identiques dans les deux directions de spin et tout aussi occupés, (c) montre la DOS d'un matériau ferromagnétique, dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, conduisant à une aimantation mesurable(d) un semi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un métal pour une orientation de spin et comme un isolant pour l'autre orientation de spin.

Bibliographie:

[1]. M.Ziese and M. J. Thornton (ed) 2001 Spin Electronics (Berlin: Springer).

[2]. G A Prinz 1998 Science 282 1660.

[3]. R J Jr Soulen et al 1998 Science 282 85.

[4]. H Munekata, H Ohno, S von Molnar, A Segmoller, L L u Chang and L Esaki 1989 Phys. Rev. Lett. 63 1849.

[5]. Johnson (Amsterdam: Elsevier) p 163. J S Moodera and R H Meservey 2004 Spin polarized tunneling Magnetoelectronicsed M

[6]. M N Baibich, J M Broto, A Fert, F N Van Dau, F Petroff, P Etienne, G Creuzet, A

Friederich and J Chazelas 1988 Phys. Rev. Lett. 61 2472.

[7].U Hartmann (ed) 2000 Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance (Berlin: Springer).

[8]. A Yamaguchi, T Ono, S Nasu, K Miyake, K Mibu and T Shinjo 2004 Phys. Rev. Lett.

92 077205.

[9]. M Julliére 1975 Phys. Lett. A 54 225.

[10]. C Chappert, A Fert and F N van Dau 2007 Nature Mater. 6 813.

[11]. M Johnson 2000 IEEE Spectrum 37 33.

[12]. P.J Webster, J PhysChem Solids 32 (1971) 1221.

[13]. G Schmidt and L W Molenkamp 2002 Electrical spin injection: spin polarized transport from magnetic into non-magnetic semiconductors Semiconductor Spintronics and Quantum Computation ed D DAwschalom et al (Berlin: Springer) p.

[14]. I. Galanakis and P. H. Dederichs: Half-Metallicity and Slater-Pauling Behavior inthe Ferromagnetic Heusler Alloys, Lect. Notes Phys. 676, 1–39 (2005).

[15]. S A Crooker, J JBaumberg, F Flack, N Samarth and D DAwschalom 1996 Phys. Rev. Lett. 77 2814.H Ohno 2002 Ferromagnetic III–V semiconductors and their hetero -structures Semiconductor Spintronics and Quantum Computation ed D DAwschalom et al (Berlin: Springer) p.

[16]. P Gronberg, R Schreiber, Y Pang, M D Brodsky and H Sowers 1986 Phys. Rev. Lett.57 2442.

[17]. N F Mott 1935 Proc. Phys. Soc. 47 571.

[18]. S Araki, M Sano, S Li, Y Tsuchiya, O Redon, T Sasaki, N Ito, K Terunuma, H Morita and M Matsuzaki 2000 J. Appl. Phys. 87 5377.

[19]. S S P Parkin, N More and K P Roche 1990 Phys. Rev. Lett. 64 2304.

[20]. N Mott 1964 Adv. Phys. 13 325.

[21]. S. Brooks, J.M Williams, Phys. Stat Sol A 32 (1975) 413.

[22] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna (2001).

[23] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).

[24] D. Singh, Planes Waves, Pseudo-Potentials and the LAPW Method, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dortrecht, London, 1994.

[25] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).

[26]. P.J Webster, J PhysChem Solids 32 (1971) 1221.

[27]. R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, Phys Rev Lett 50 (1983) 2024.

[28]. J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, Phys Rev B 28 (1983) 1745.

[29]. C.M. Fang, G.A. de Wjis, R.A. de Groot, J ApplPhys 91 (2002) 8340.

[30]. Yasemin kurtulus and Richard Dronskowski .(physical Review) B71, 014425 (2005).
[31]. Iosif Galanakis and Peter H.Dederichs, Lect. Notes Phys. 676, 1-39 (2005)

[32]. S. Wurmehl, G.H. Fecher, V. Ksenofontov, F. Casper, U. Stumm, C. Felser, J Appl Phys 99 (2006) 08J103.

[33]. 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, (2002).

[34]. J. Slater, ―The Ferromagnetism of Nickel, Phys. Rev., vol. 49, no. 7, pp. 537–545, (1936).

[35]. L. Pauling, ―The Nature of the Interatomic Forces in Metals, Phys. Rev., vol. 54, no. 11, pp. 899–904, (1938).

[36]. P.E Blöchl., O Jepsen. and O.K Andersen. 1994, Phys. Rev B 49, 16223.

Chapitre II

DFT

et la méthode de

calcul utilisée

II.1 Introduction

Le développement des systèmes microscopique ainsi que les interactions é-é, n-n, é-n, … nécessite par conséquent l'innovation d'une nouvelle méthode qui peut offrir une claire image sur ce monde comme la mécanique quantique.

Tant que la mécanique classique n'est plus suffisante à décrire ces systèmes atomiques, alors il faut intégrer la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger.

II.2 Equation de Schrödinger

Le problème théorique fondamental de la physique des solides réside dans la compréhension de l'organisation intime de l'ensemble des particules élémentaires (les ions et les électrons) qui constitue les corps solides et qui sont à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

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

H : l'opérateur Hamiltonien du cristal,

Ψ : la fonction d'onde du système,

E : son énergie propre.

L'opérateur Hamiltonien total du système à plusieurs corps contient à la fois les degrés de libertés « ioniques » et « électroniques » :

$$H_{tot} = T + V \qquad \text{(II.2)}$$

$$H_{tot} = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} \qquad \text{(II.3)}$$

Où T_n et T_e sont les opérateurs d'énergie cinétique associés aux noyaux et aux électrons qui s'expriment tout deux sous la forme de sommes de contributions individuelles.

V_{n-n} **,** l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux,

V_{e-n} **,** l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,

V_{e-e} **,** l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

Les opérateurs des énergies potentielles électron-noyau, noyau-noyau et électron-électron sont les sommes des interactions coulombiennes entre particules chargées.

La solution de l'équation avec H_{tot} conduit à la résolution d'un problème à N Corps.

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger écrite avec un Hamiltonien total n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes. L'une des solutions préconisées pour tous les autres cas (systèmes poly électroniques) est le recours à des approximations appropriées et simplificatrices. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [1].

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Parmi ces approximations, celle de Born-Oppenheimer. Cette approximation a été publiée par Born-Oppenheimer en 1927 [1]. Suivant Born et Oppenheimer**,** on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires [1]. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_{tot} = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \qquad \text{(II.4)}$$

T_e L'énergie cinétique des électrons.

V_{e-e} L'énergie de répulsion entre les électrons.

V_{e-n} L'énergie d'attraction noyau-électron.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_i}\sum\nabla_i + \frac{1}{2}\sum\frac{e^2}{|r_i - r_j|} - e^2\sum\frac{Z_a}{|r_i - R_a|}\right]\Psi_e = E_e\Psi_e \qquad \text{(II.5)}$$

La résolution par Born-Oppenheimer peut se traduire par l'organigramme suivant :

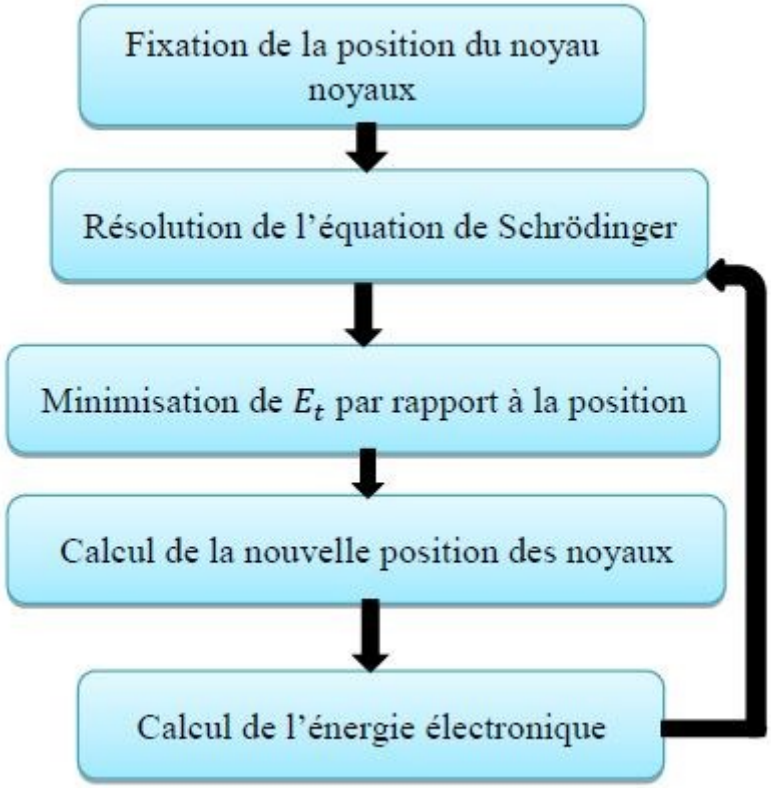


Figure II.1. *Mise en œuvre de l'algorithme de l'approximation de Born-Oppenheimer.*

Cette approche considère que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux fixes est ceci ne suffit pas de résoudre l'équation de Schrödinger à cause de la dépendance des mouvements des électrons et la présence des interactions (électron-électron) ; c'est pour cela, elle est couplée à l'approximation de Hartree [2].

Donc, le problème est totalement électronique et néglige les vibrations du réseau, ce qui donne à l'approximation le nom de « adiabatique ».

II.4 Approximation de Hartree (électrons libres)

L'approximation de Hartree [3] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée

$$H = \sum_{i=1}^{N} h(i) \qquad \text{(II.6)}$$

La fonction d'onde électronique qui permet de résoudre ce Hamiltonien est constituée d'un produit mono-électronique, qui s'appelle produit de Hartree [3] (Hartree Product (HP)) :

$$\Psi^{HP}(x_1; x_2; \dots x_N) = |\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) \dots \varphi_K(x_N)| \quad \text{(II.7)}$$

Il est donc impossible de transformer l'équation du problème à N corps en un ensemble d'équations indépendantes en utilisant cette approximation.

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui ne se soucie pas en considération les interactions entre les électrons et les états de spin. Un grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique [4]. Elle a quatre conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
- Chaque électron ressent sa propre charge.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait un échange de deux électrons [5]. Cette dernière conséquence étant plus grave, l'approximation de « Hartree-Fock » [6] prend en compte le spin pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

II.5 Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree ne présente pas encore une solution de l'équation de Schrödinger. En effet, pour que le système décrit soit physiquement acceptable, les électrons doivent obéir au principe d'exclusion de Pauli (antisymétrique) c-à-d que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit entraîner l'apparition d'un signe négatif :

$$\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_1, x_2) \quad \text{(II.8)}$$

D'abord, on cherche une solution approximative pour l'équation de Schrödinger électronique [7].

Hartree et Fock ont montré que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater [5] de N fonction φ_i

$$\Psi^{S}(x_1; x_2; \dots x_N) = |\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) \dots \varphi_k(x_n) > \quad \text{(II.9)}$$

$$\varphi(r_i) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(r_1) & \cdots & \varphi_2(r_n) \\ n(r_1) & \ldots & \varphi_n(r_n) \end{bmatrix} \quad \text{(II.10)}$$

La minimisation de l'énergie de l'Hamiltonien (II.3) par rapport à la variation des φ_i nous donne un autre Hamiltonien effectif :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + e^2\sum\frac{\left|\emptyset_j(r_j)\right|^2}{|r_i - r_j|}\,dr_j - e^2\sum\frac{Z_a}{|r_i - r_a|}\right]\emptyset_i(r_i) - e^2\sum\frac{\emptyset_i^*(r_i)\emptyset_j(r_i)\emptyset_i(r_a)}{|r_i - r_j|}dr_j$$

$$= \varepsilon\emptyset_i(r_i) \quad \text{(II.11)}$$

Le dernier terme est appelé le terme d'échange, il est le résultat direct de la fonction d'onde antisymétrique et aussi de l'interaction coulombienne dans l'Hamiltonien.

Bien que le terme d'échange de cette approximation ignore la corrélation qui existe entre les électrons, l'inclusion de cette corrélation est faite par la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT (en anglais Density Functional Theory) [8, 9, 10,11] est devenue, au fil des dernières décennies, un outil théorique très important parmi les méthodes utilisées pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques pour les systèmes complexes, en particulier les systèmes contenant un grand nombre d'électrons [9,10]. La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps et comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise uniquement la densité électronique en tant qu'une fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme dans le cas des deux méthodes de Hartree et de Hartree-Fock.

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas [12] et Enrico Fermi [13-15]. Elle est basée sur le postulat référencé à la fin des années 1920.

Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant à ce dernier une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique restait toujours inexistant dans cette nouvelle approche.

Cependant, il doit attendre le milieu des années 1960 où les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham sont établies le formalisme théorique sur lequel repose la méthode

actuelle. En 1998, Walter Khon fut récompensé du prix Nobel de Chimie pour « son développement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ».

L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Donc la fonction d'onde multiélectronique dépend de 3N variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables ; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant que mathématiquement que conceptuellement.

La DFT nous permet de résoudre l'équation de Schrödinger à N corps en ne faisant intervenir que l'observable ρ(r) définie dans l'espace physique R3 qui se substitue à un espace de configurations à 3N variables dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock).

II.6.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de Hohenberg et Khon. Au début, Hohenberg et Khon ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique ρ(r) :

$$E = E[\rho(r)] \tag{II.12}$$

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité. Hohenberg et Kohn [16] ont montrés que la vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie :

$$E(\rho 0) = minE(\rho) \tag{II.13}$$

Pour les systèmes magnétiques, la notion de spin polarisé est introduite au niveau de la forme totale de l'énergie. Donc, elle devient une fonctionnelle des deux densités du spin de l'électron (haut et bas).

$$E(\rho) = E(\rho\uparrow, \rho\downarrow) \tag{II.14}$$

L'énergie totale pour un solide est donnée par :

$$E(\rho) = T(\rho) + \int V_{ext} dr + \frac{1}{2}\int \frac{\rho(r)\rho(r')dr'}{|r-r'|} + E_{xc}(\rho) \tag{II.15}$$

$$E(\rho) = T(\rho) + E_{Ne}(\rho) + E_{ee}(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad \text{(II.16)}$$

Avec :

V_{ext} : Le potentiel crée par les noyaux.

$E_{Ne}(\rho)$: L'énergie d'attraction électron-noyau.

$T(\rho)$: L'énergie cinétique des électrons.

$E_{ee}(\rho)$: L'énergie de répulsion des électrons.

$E_{xc}(\rho)$: Énergie d'échange-corrélation dont l'expression exacte n'est pas connue.

II.6.2 Fonctionnelle d'échange et de corrélation

La résolution des équations de Kohn et Sham n'est possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation. Les approximations les plus utilisées sont :

L'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

II.6.2.A Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) [17,18] consiste à traiter un système inhomogène, comme localement homogène (gaz uniforme d'électrons en interaction où ρ est constante); par suite l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un point r, négligeant toute influence de l'inhomogénéité du système (on considère que la densité varie très lentement).

Elle s'exprime en fonction de l'énergie d'échange et de corrélation par particule ε_{xc} :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho\,(r)\varepsilon_{xc}[\rho(r)]d^3r \quad \text{(II.17)}$$

La LDA suppose que la fonctionnelle de ε_{xc} est purement locale. Cette énergie est divisée en :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad \text{(II.18)}$$

Où :

ε_c est l'énergie d'échange et est l'énergie de corrélation.

Pour un système de spin polarisé l'équation (II.17) devient :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho\uparrow, \rho\downarrow] = \int \rho\,(r)\varepsilon_{xc}[\rho\uparrow, \rho\downarrow]d^3r \quad \text{(II.19)}$$

Il existe plusieurs formes pour le terme d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons homogène, entre autres celles de Kohn et Sham [19], Wigner [20], Ceperly et Alder [21], Perdew et Wang [22] Hedin et Lundqvist [23].

II.6.2.B Approximation du gradient généralisé GGA

Les difficultés rencontrées avec la LDA nécessitent la recherche d'une autre approximation, cette approximation est celle du gradient généralisé GGA [24].

Dans cette approximation l'énergie d'échange et de corrélation dépend à la fois de la densité et de son gradient et elle s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA} = \int f\,[\rho(r), \nabla\rho] d^3r \qquad \text{(II.20)}$$

Pour un système de spin polarisé l'équation (II.20) devient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho\uparrow, \rho\downarrow] = \int f\,[\rho\uparrow, \rho\downarrow, \nabla\rho\uparrow, \nabla\rho\downarrow] d^3r \qquad \text{(II.21)}$$

La GGA est donnée pour différentes paramétrisations parmi elles, celle de Perdew et ses collaborateurs [25,26].

II.6.3 Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait d'une manière auto cohérente (self consistent), c'est-à-dire, on commence par construire une densité de charge de départ, trouver le potentiel, résoudre les équations de Kohn-Sham, mixer la charge obtenue et la charge de départ pour construire une nouvelle charge.

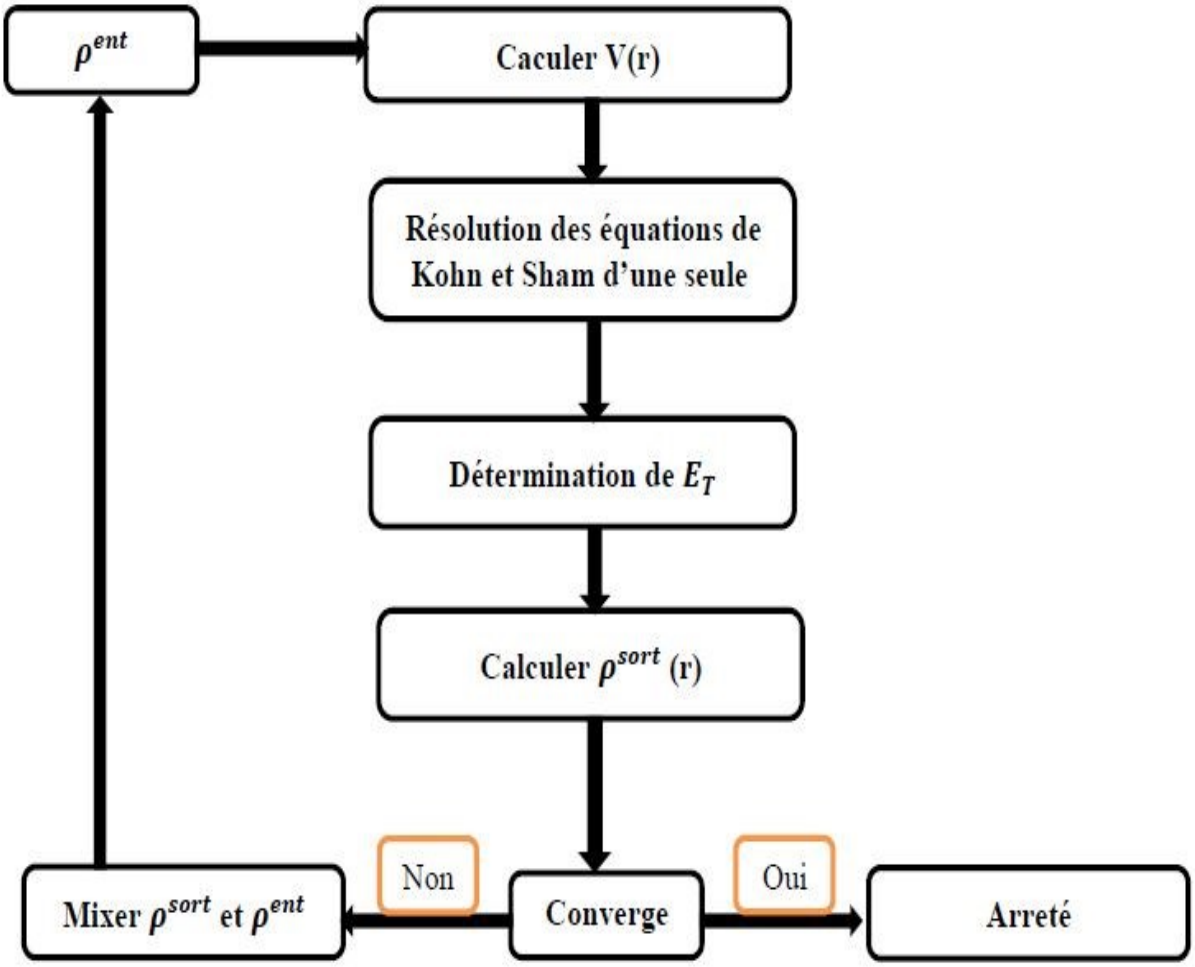


Figure II.2. *Cycle des calculs SCF pour la résolution des équations de Kohn-Sham.*

II.7 Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

II.7.1 Introduction

Il y a plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont regroupé en trois principaux types, ce qui nécessite des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitant à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [27,28], utilisables, par exemple, pour les bandes d des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [28,29] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère s-p des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [2] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [30,31] applicables à une plus grande variété de matériaux.
- Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [32] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales Muffin-Tin linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul

II.7.2 Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (M_T) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère M_T de rayon. Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère M_T et ondes planes dans la région interstitielle :

$$\emptyset(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & , \quad r > R_a \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & , \quad r < R_a \end{cases} \qquad \text{(II.22)}$$

Où R_a est le rayon de la sphère M_T, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \qquad \text{(II.23)}$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [19] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2\frac{d^2rU_2}{d^2} - U_1\frac{d^2rU_2}{d^2} \quad \text{(II.24)}$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2

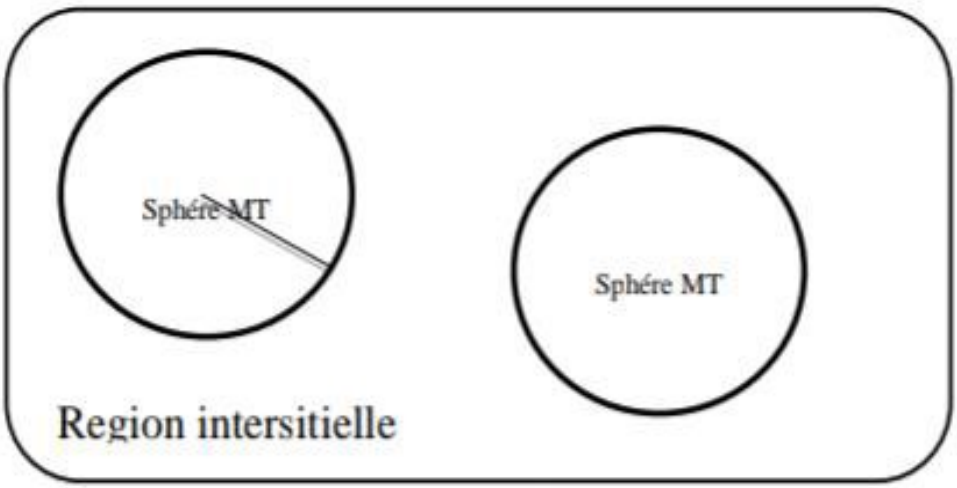


***Figure II.3**. Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.*

II.7.3 Amélioration méthode FP-LAPW

Le but de la méthode FP-LAPW est de trouver des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [33]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E_l au voisinage du centre des bandes. Mais, ce n'est pas toujours possible, et il y a de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [34,35] et les éléments des métaux de transition [36]. C'est le problématique fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation : L'usage des fenêtres d'énergie multiple et l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.8 Code WIEN2k

Le code Wien est une implémentation de la méthode LAPW (FP-LAPW) ; ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs [37], il est utilisé dans de nombreuses applications, telles que le gradient du champ électrique [38,39], les systèmes supraconducteurs à haute température [40], les minéraux [41], les surfaces des métaux de transition [42], les oxydes non ferromagnétiques [43] et les molécules [44]. Des versions du code WIEN original ont été développées sous UNIX, qui se sont appelés WIEN93, WIEN95 et le WIEN97. Maintenant une nouvelle version, WIEN2k est disponible, qui est basé sur un ensemble alternatif de base.

Ceci permet une amélioration significative, particulièrement en termes de vitesse, universalité, facilité d'emploi et nouveaux dispositifs. WIEN2k est écrit en Fortran 90 et exige le système d'exploitation UNIX ; puisque les programmes sont liés ensemble par l'intermédiaire des scripts de C-Shell. Dans le code WIEN2k le calcul se fait en trois étapes :

II.8.1 L'initialisation

Cette étape est faite pour la préparation du cycle SCF ; au coure de cette étape on exécute une série des programmes :

- nn : donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon de la sphère muffin tin.
- LSTART : est un code atomique relativiste de LSDA à l'origine écrit par Desclaux [45,46] et modifié pour le but actuel.
- SYMMETRY : génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- KGEN : Ce programme produit de la k-maille dans la zone irréductible de la zone de Brillouin (IBZ) sur une grille de point spéciale, qui peut être employée dans un arrangement modifié d'intégration tétraèdre [46].
- DSTART : Ce programme produit une première densité de charge cristalline (case. clmsum) par une superposition des densités atomiques (case.rsp) produites avec le lstart.

II.8.2 Calcul SCF

- LAPW0 : lapw0 calcule le potentiel V_{tot} comme somme du potentiel coulombien V_c et le potentiel V_{xc} d'échanger-corrélation ; en utilisant toute la densité électronique (de spin) comme entrée.

- LAPW1 : produit des valeurs propres et des vecteurs propres, il installe la matrice Hamiltonienne et la matrice de chevauchement [47], et trouve valeurs propres et les vecteurs propres de diagonalisation qui sont écrits dans case. Victor, Sans compter que l'ensemble standard de base de LAPW, aussi la méthode d'APW+lo [48,49] est soutenu et les ensembles de base peuvent être mélangés pour l'efficacité maximale.
- LAPW2 : calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres, il utilise case. Energy et case. Victor et calcule E_F.
- LCORE : calcule les états de cœur et les densités.
- MIXER : mélange les densités de valence et du cœur pour produire une nouvelle densité.

II.8.3 Utilisation des tâches pour le calcul des propriétés

- SPAGHETTI : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.
- TETRA : calcule la densité d'état DOS et LDOS (densité d'états locale).
- OPTIMISE : détermine l'énergie totale en fonction du volume, utilisée dans le calcul des paramètres du réseau, en utilisant l'équation d'état.
- OPTIC : calcule les propriétés optiques.
- XSPEC : calcule et désigne les spectres d'absorption et émission des rayons X

La plus importante étape dans le calcul est l'initialisation. Un bon calcul qui donne un bon résultat nécessite un choix judicieux des paramètres de calcul ($R_{mt}\times k_{max}$, G_{max} et N_{kpt}).

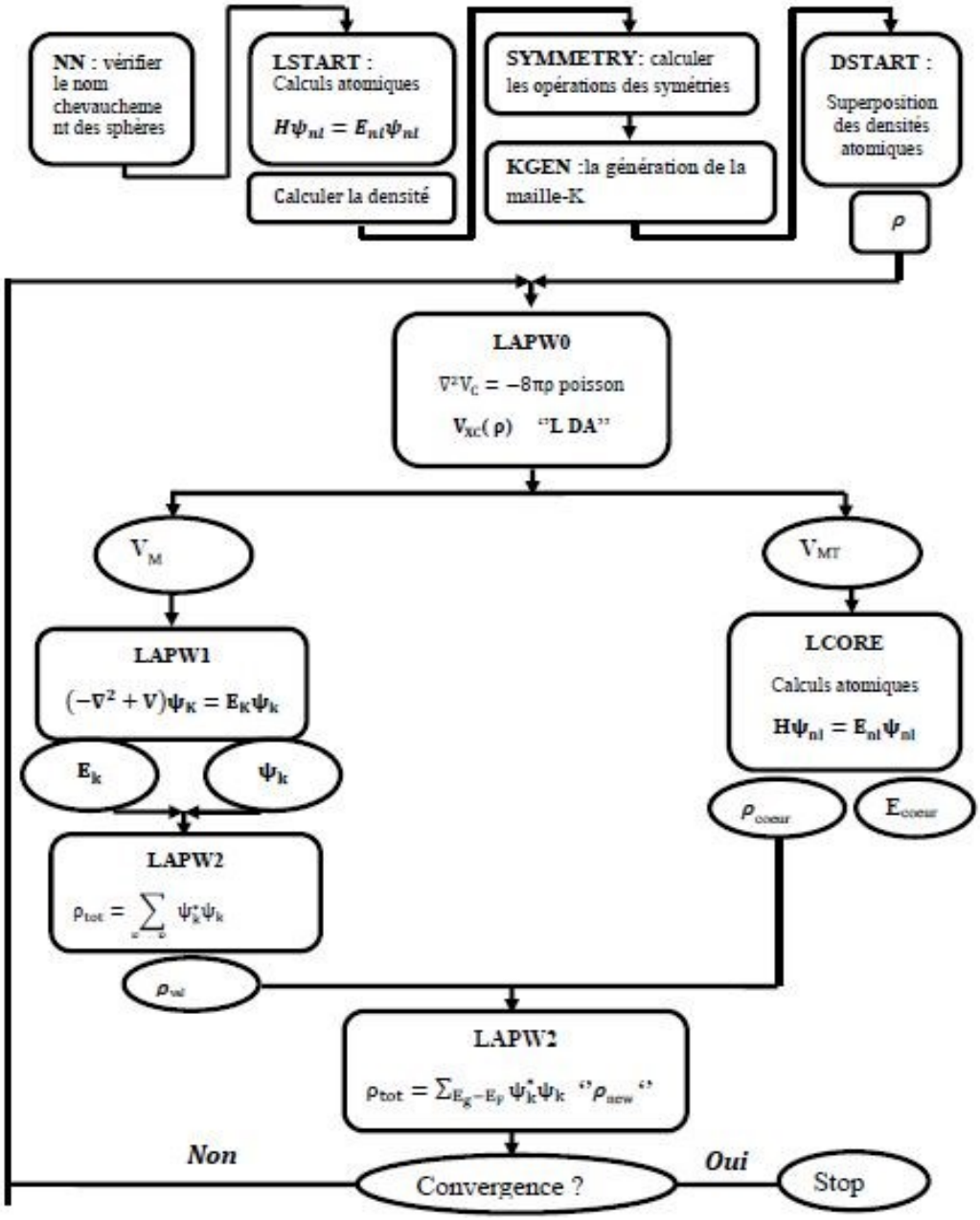


Figure II.4. *Structure du programme Wien2k.*

Bibliographie:

[1] M. Born and R. Oppenheimer, Ann. Phys. (Leiprig), 84, 457 (1927).

[2] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937)

[3] D. R. Hartree, Proc. Combridge. Philos. Soc, 24, 89 (1928).

[4] Samir Matar,Approches Monoélectronique ,Institut de chimie de matière condense du Bordeaux(14 sep 2004).

[5] M. MA, 1984. G. Silk: Ultrasonic transducers for nondestructive testing. Adam Hilger Ltd., Accord,

[6] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930)..

[7] Walter Kohn, Electronic Structure of Matter, Wave functions and Density Functionals, Nobel Lecture (January 28, 1999).

[8] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864.

[9] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory: An Approach to the

Quantum Many-Body Problem, Springer-Verlag, Berlin, 1990.

[10] R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, 1989.

[11] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 12531266.

[12] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, 376 (1930) 34

[13] E. Fermi, Z. Phys., 48, 73 (1928).

[14] F. D.Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30: 5390, 1944.

[15] E. SchrÇdinger, "The Energy-impulse Hypothesis of Material Waves ", Ann. Phys. (Leipzig) 82: 265,1927.

[16] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B, 136, 864 (1964)

[17] K. Schwarz and P. Blaha: Lecture Notes in Chemistry 67,139 (1996).

[18] R.M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics (Plenum, New York) (1985).

[19] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).

[20] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1001 (1934).

[21] D.M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).

[22] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).

[23] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).

[24] Johnson (Amsterdam: Elsevier) p 163. J S Moodera and R H Meservey 2004 Spin polarized tunneling Magneto-electronics ed M

[25] J.P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).

[26] P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let.77, 3865 (1996).

[27] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).

[28] J. C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », 2, 8 (1965).

[29] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).

[30] J. Korringa, Physica, 13, 392 (1947).

[31] F. S. Ham and B. Segall, Phys. Rev, 124, 1786 (1961).

[32] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).

[33] D.D. Koelling and G.O. Arbman 1975 J.Phys. F: Met. Phys. 5, 2041.

[34] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).

[35] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).

[36] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992). 35

[37] J.P Desclaux,1975 Comp. Phys. Commun. 9, 31.

[38] P.E Blöchl., O Jepsen. and O.K. Andersen 1994, Phys. Rev B 49, 16223.

[39] G. K. H.Madsen, P Blaha, K Schwarz, E Sjöstedt and L Nordström 2001, Phys. Rev.B64,195134.

[40] C.M. Fang, G.A. de Wjis, R.A. de Groot, J Appl Phys 91 (2002) 8340.

[41] A. Delin, O. Eriksson, B. Johansson, S. Auluck, J.M. Wills, Phys. Rev. B 60, 14105(1999).

[42] T. Gasche, M.S.S. Brooks, B. Johansson, Phys. Rev. B 53, 296 (1996).

[43] D.J. Singh, Plane Waves, Peudopotential and the LAPW Method (Kluwer Academic Publishers, Boston, Dortrecht, London, 1994).

[44] J.M.D. Coey, M. Venkatesan, M.A. Bari, Lecture Notes in Physics, edited by C. Berthier, L.P. Levy, G. Martinez (Springer-Verlag, Heidelberg, 2002), Vol. 595, pp.377–396.

[45] K.J. Kim, S.J. Lee, J.M. Park, J. Magn. Magn. Mater. 241, 6 (2002).

[46] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 6th edn. (Wiley, New York, 1986).

[47] Landolt Bornstein New Series, Group III (Berlin: Springer, 1971), Vol. 6.

[48] R.A. de Groot, F.M. Muller, P.G. Van Engen, K.H.J. Buschow, Phys. Rev. Lett. 50,2024 (1983).

[49] Amel Meziani. Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites CsCdF3 et KZnF3.2012

Chapitre III

Résultats

et

discussion

III.1 Introduction

Dans ce chapitre on a effectué un calcul ab-initio afin de déterminer les propriétés structurale, magnétique, électronique et thermoélectrique des alliages Full-Heusler $CsYO_2$ sachant que (Y= Ni, Cu, Li, Na et K).

Le choix des alliages Heusler dans cette étude est basé sur deux types des composés Heusler par la substitution des atomes.

La partie 1 : étude des alliages Heusler demi métalliques avec l'existence des métaux de transitions ; $CsNiO_2$ et $CsCuO_2$ (***d*** demi-métaux) [1,2].

La partie 2 : étude des alliages Heusler demi métalliques sans l'existence des métaux de transitions ; $CsLiO_2$, $CsNaO_2$ et $CsKO_2$ (***sp*** ou d^0 demi-métaux) [3,4].

- **Détails de calcul**

Les calculs de premiers principes sont réalisés par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FP-LAPW [5] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code WIEN2k [6]. Dans la méthode FP-LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions : les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (sphères Muffin-tin) de rayon RMT et la région interstitielle située entre les sphères. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA) [7]. Nous avons utilisé l'approximation GGA-PBE tel que développé par (Perdew, Burk et Ernzerhorf) [8].

Les fonctions d'ondes, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales autour des sites atomiques. C'est-à-dire, à l'intérieur des sphères Muffin-tin avec un rayon de coupure lmax = 10 et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure RMT*kmax = 8.5 (ou RMT est le plus petit rayon de la sphère Muffin-Tin) kmax est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres). La norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charge est Gmax = 14. La valeur de l'échantionage de la première zone irréductible de Brillouin est 3000 k points.

Les valeurs des rayons RMT sont choisies d'une manière appropriée pour éviter le chevauchement des sphères Muffin-tin et pour assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère Muffin-tin. Les valeurs des rayons RMT en unités atomiques (u.a) sont

comme suit : 2.3, 2.0, 2.1, 1.7, 1.8, 1.9 et 1.8 pour les atomes Cs, Ni, Cu, Li, Na, K et O respectivement.

L'énergie qui sépare les états de valence et ceux du cœur a été prise égale à -6 Ry.

En outre, les calculs spin polarisés sont réalisés avec deux différentes densités de spin up et de spin dn, ce qui implique la résolution de deux séries d'équations de Kohn-Sham [9] d'une particule simple de façon auto-cohérente. Le processus d'itération est répété jusqu'à ce que l'énergie totale soit stable à 10^{-4} Ry.

- **Structure cristalline**

Les alliages Heusler de composition 2 : 1 : 1 sont des composés ternaires appartenant à une famille de matériaux qui cristallisent dans le réseau cubique sous la forme de quatre cubes à faces centrées qui s'interpénètrent en diagonale [10]. Les alliages Heusler ont une formule générale chimique X_2YZ où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément sp. Ces alliages appartiennent à la phase (L_{21}, groupe d'espace Fm3m, N° 225) de type $AlCu_2Mn$ si Z(X) > Z(Y) de la même ligne du tableau périodique avec les positions atomiques 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), 8c (1/4, 1/4, 1/4), occupés respectivement par X, Y, Z [11]. Si Z (X) <Z (Y) ils cristallisent dans la structure de type $CuHg_2Ti$- (X-Type, groupe spatial $F\bar{4}3m$, N° 216) où X occupe 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4d (3/4, 3/4, 3/4) et les atomes Y et Z sont situés respectivement en 4c (1/4, 1/4, 1/4) et 4a (0, 0, 0) [12], ce dernier type d'alliage est identifié par l'inverse de Heusler (**Figure III.1**).

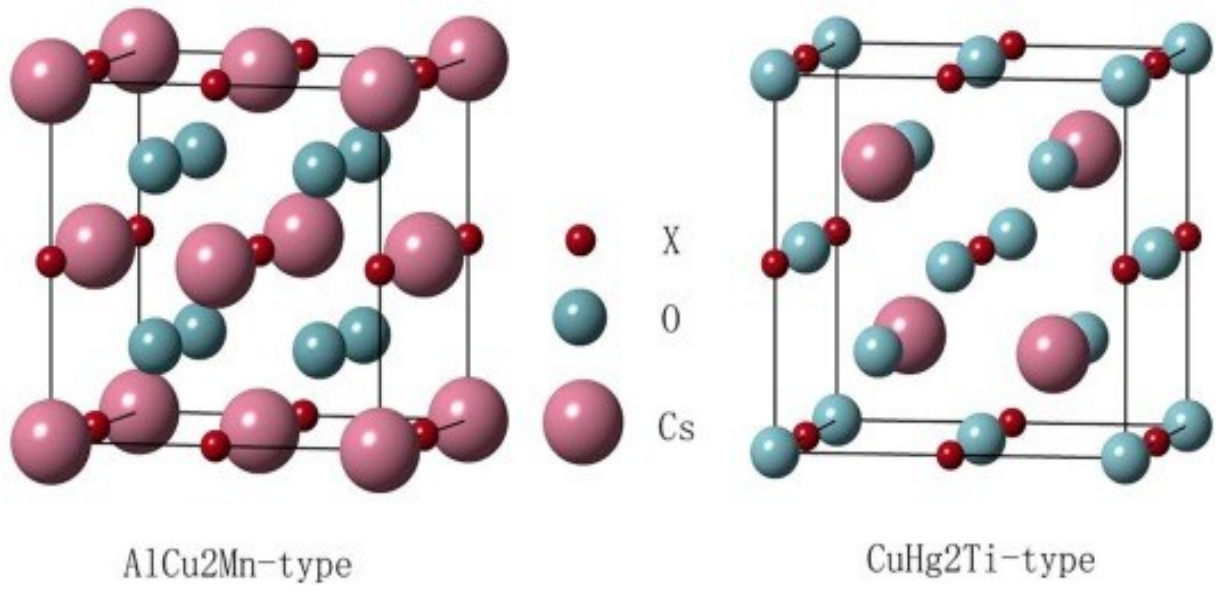


Figure III.1. *Les positions atomiques pour AlCu2Mn-type et CuHg2Ti-type.*

❖ **Partie 1**

III.2 Propriétés structurales des alliages $CsYO_2$ (Y = Ni et Cu)

Pour déterminer les paramètres structuraux et le type-structure le plus favorable de nos alliages, nous avons effectué un calcul de l'énergie totale en fonction du volume des mailles élémentaires dans les deux phases L_{21} et X-Type, chacune dans les deux états (sans et avec des calculs polarisés en spin) en même temps, afin de visualiser les états paramagnétique (PM) et ferromagnétique (FM) (**Figure III.2**).

L'optimisation structurale est réalisée en minimisant l'énergie totale en fonction du volume V en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [13].

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

V_0 : Le volume d'équilibre à l'état fondamentale.

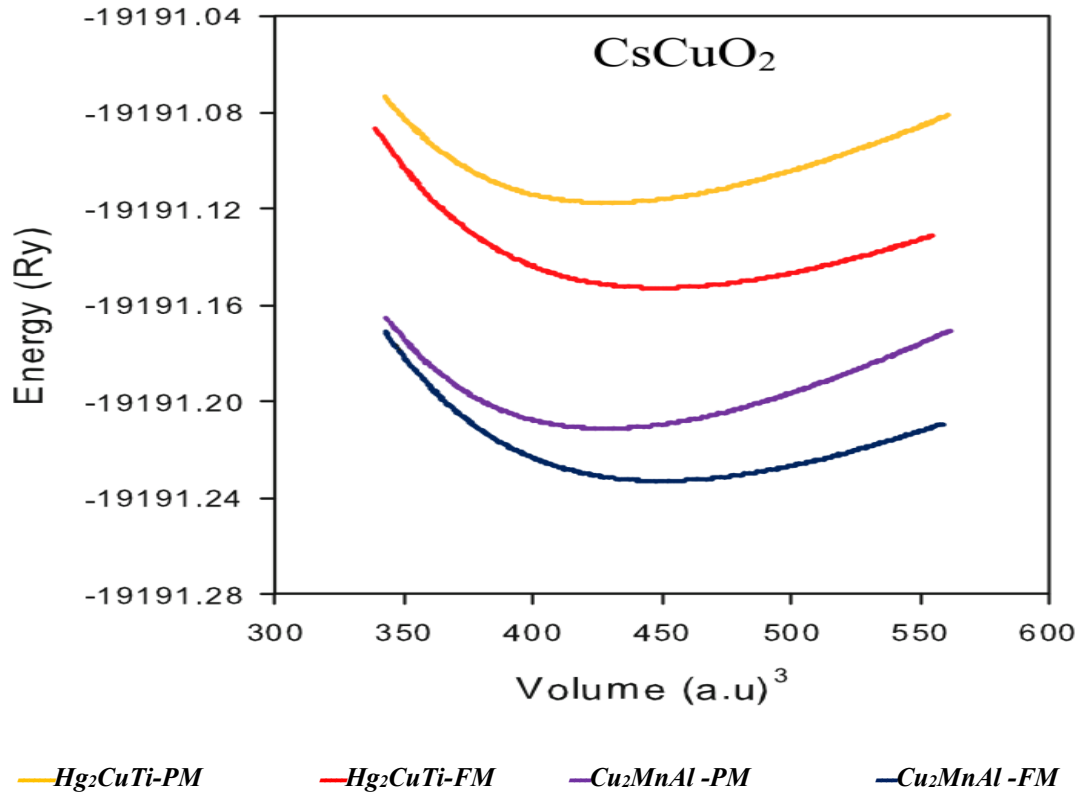
B : Le module de compression et B' sa première dérivée.

Avec :

$$V(P) = V_0\left[1 + \frac{PB'}{B}\right]^{-\frac{1}{B'}} \qquad \text{(III.2)}$$

Le module de compression B est déterminer par :

$$B = V\frac{d^2E}{d^2V} \qquad \text{(III.3)}$$



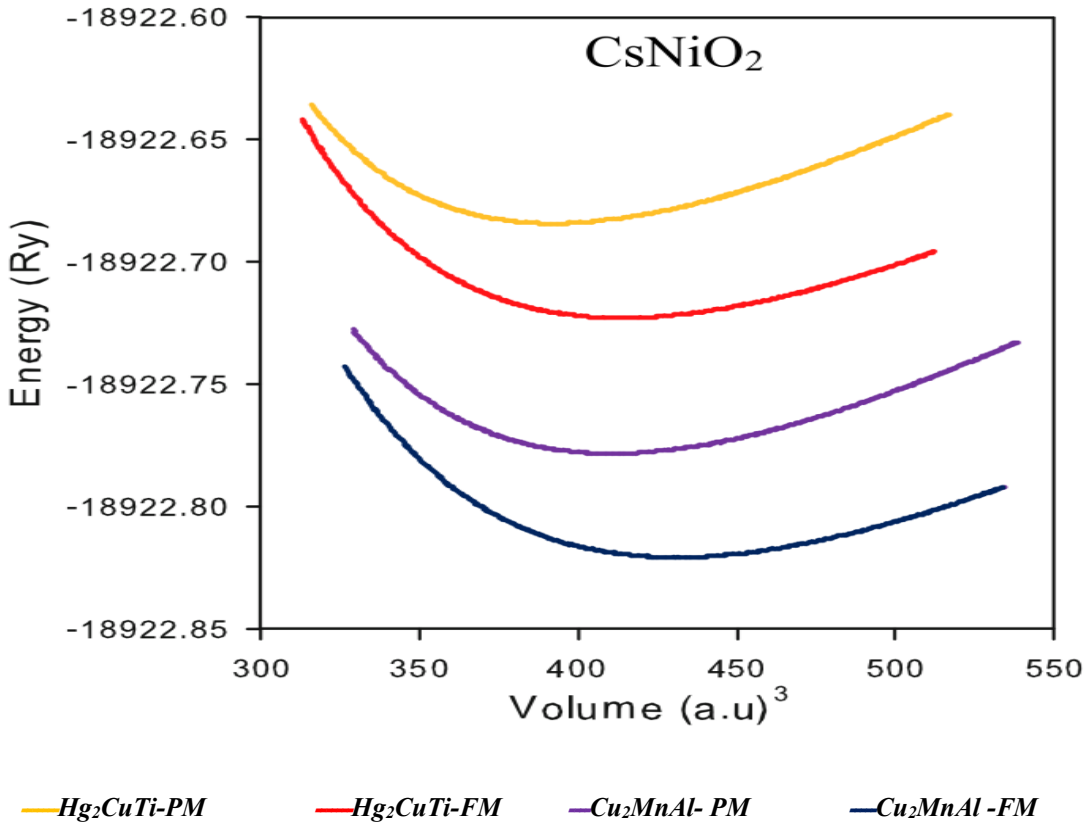


Figure III.2. *Les énergies totales en fonction des volumes pour les alliages $CsNiO_2$ et $CsCuO_2$.*

L'analyse de **la figure III.2** montre que les deux composés $CsNiO_2$ et $CsCuO_2$ sont énergétiquement plus stables dans la structure de type $AlCu_2Mn$ de l'état FM ; par conséquent, nous considérons cette structure d'état fondamental pour toutes les autres propriétés. Le paramètre de réseau (*a*), le module de compression (*B*) et la dérivée du module de compression (*B*') pour tous les composés dans leur configuration magnétique stable répertoriés dans **le tableau III.1** sont en bon accord avec les calculs théoriques récents utilisant l'approximation GGA [14] avec le code de calcul Wien2k, ainsi que ceux utilisant l'approximation GGA [15], avec le code de calcul CASTEP.

Tableau III.1. *Les paramètres structuraux calculés ; la constante de réseau d'équilibre a (Å), le module de compression B (GPa), la dérivée du module de compression B' (GPa), l'énergie de cohésion Ec (Ry) et l'énergie de formation Ef (Ry).*

Composées	*Structure*	*a (Å)*	*B (GPa)*	*B'*	*E_c (Ry)*	*E_f (Ry)*
$CsNiO_2$	*Cu_2AlMn*	***6.34*** *6.35[14]* *6.38[16]*	***50.56*** *50.87[14]* *50.62[15]*	***4.92*** *4.83[14]* *4.75[15]*	***- 1.25*** *- 1.26[14]* *- 0.53[15]*	***- 0.37*** *- 0.37[14]* *- 0.31[15]*
$CsCuO_2$	*Cu_2AlMn*	***6.45*** *6.44[14]*	***39.63*** *39.89[14]*	***4.85*** *5.04[14]*	***- 1.46*** *- 1.46[14]*	***- 0.58*** *- 0.58[14]*

La stabilité chimique et thermodynamique est une étape importante pour montrer que nos composés sont stables dans leurs structures cristallines, pour cela, nous avons calculé les énergies de formation E_f et cohésion E_c.

L'énergie de formation E_f est la différence entre l'énergie totale du système et l'énergie totale des éléments constitutifs sous forme massive.

$$E_f^{CsYO_2} = E_{tot}^{CsYO_2} - \left(E_{Cs}^{bulk} + E_Y^{bulk} + 2E_O^{bulk}\right) \quad \text{(III.4)}$$

Où $E_{tot}^{CsYO_2}$ est l'énergie totale à l'équilibre des composés $CsYO_2$ et $E_{Cs}^{bulk}, E_Y^{bulk}, E_O^{bulk}$ sont les énergies totales des composants atomiques dans la structure solide.

L'énergie de cohésion E_c mesure l'intensité de la force qui lie les atomes entre eux à l'état solide.

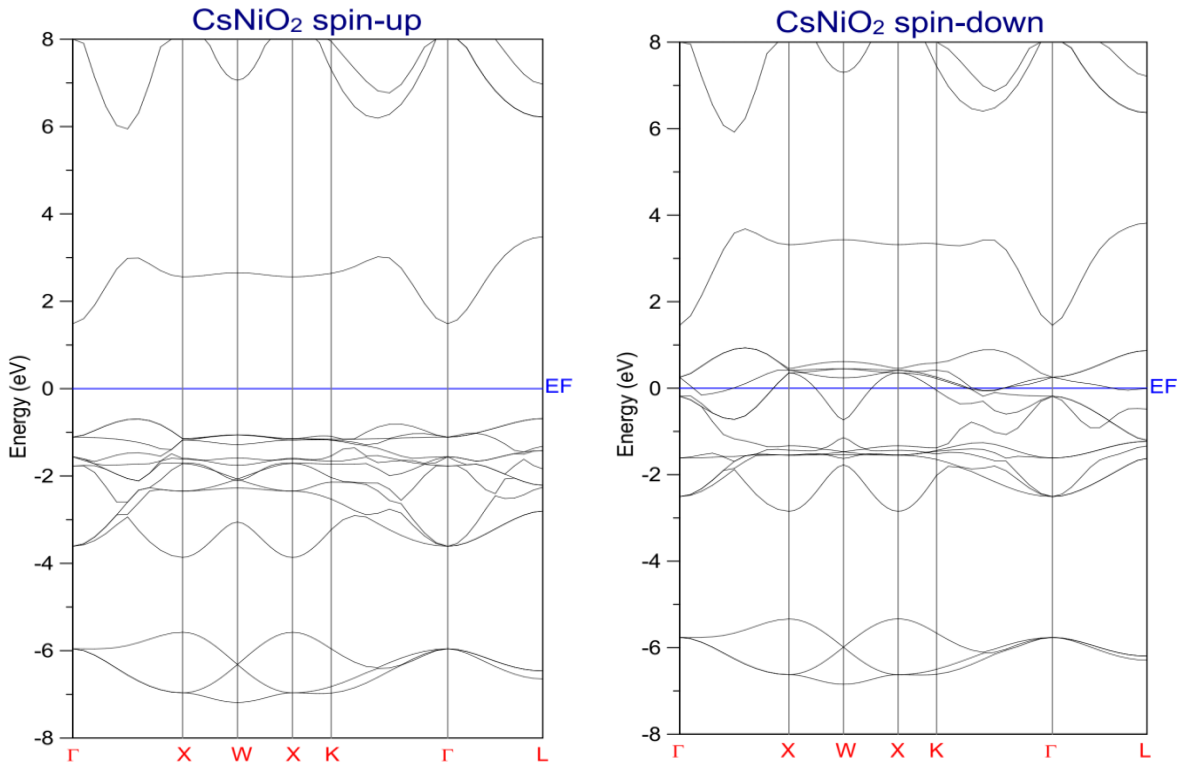
$$E_c^{CsYO_2} = E_{tot}^{CsYO_2} - (E_{Cs} + E_Y + 2E_O) \quad \text{(III.5)}$$

Où $E_{tot}^{CsYO_2}$ est l'énergie totale à l'équilibre des composés $CsYO_2$, et E_{Cs}, E_Y, E_O sont les énergies totales des atomes isolés.

Les valeurs négatives des énergies de formation impliquent que ces matériaux sont énergétiquement favorables et exothermiques. De plus, nous remarquons que les valeurs d'énergie cohésive calculées sont négatives et leurs valeurs absolues sont considérables, ce qui confirme que ces composés sont physiquement stables et leurs énergies de liaison chimique sont élevées. Les valeurs négatives des deux énergies indiquent que ces composés peuvent être synthétisés expérimentalement.

III.3 propriétés électronique des alliages $CsYO_2$ (Y = Ni et Cu)

Pour savoir le comportement électronique et comprendre mieux les caractères demi-métalliques des composés proposés, les structures de bande ainsi que la densité d'états des alliages Heusler $CsNiO_2$ et $CsCuO_2$ sont calculées et illustrées dans **la figure III.3 et la figure III.4** respectivement.



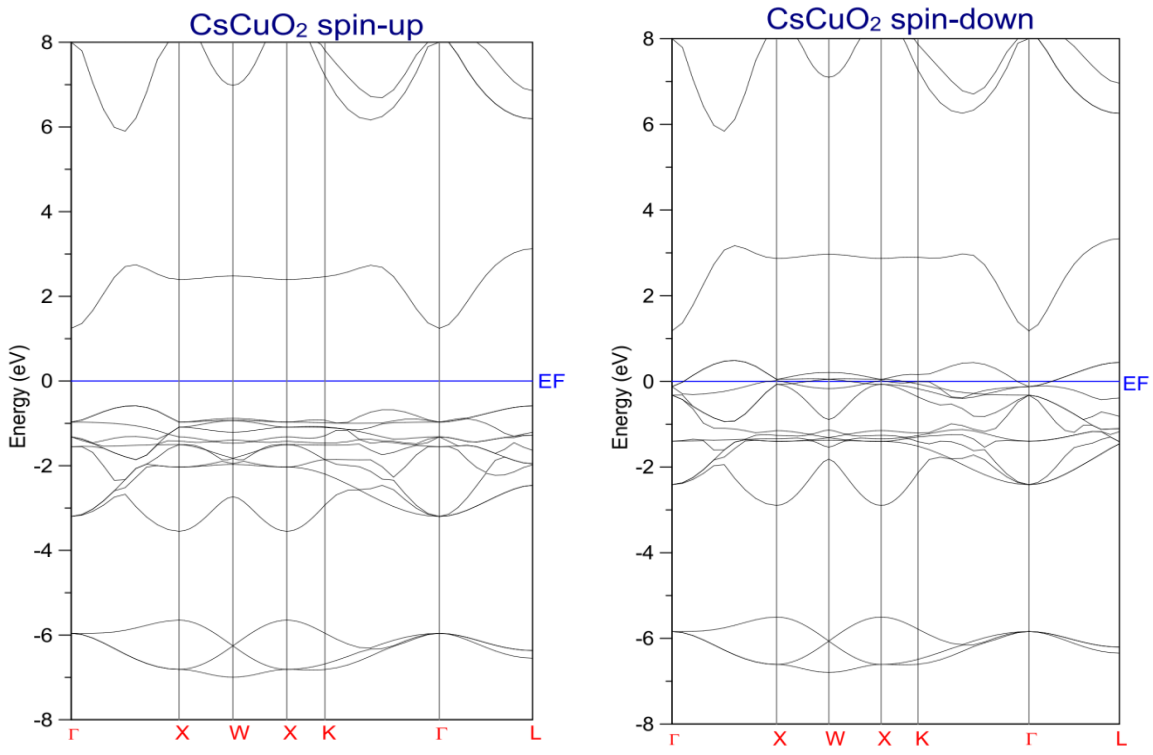


Figure III.3. *Les structures de bandes des alliages $CsNiO_2$ et $CsCuO_2$.*

D'après **la figure III.3**, on voit clairement que les structures de bandes ont une nature métallique dans l'une des directions de spin (spin-down) car il existe des états énergétiques au niveau de Fermi, ces derniers générés par un recouvrement entre les bandes de conduction et de valence de ce spin. Tandis que l'autre (spin-up) présente une nature semi-conductrice due aux bandes interdites au voisinage du niveau de Fermi. Par conséquent, ces deux natures déférentielles des structures de bandes pour chaque alliage confirment le comportement demi-métallique de ces composés, et donc ces derniers ont une polarisation en spin de 100% au niveau de Fermi, tel que la polarisation de spin est définie par la règle suivante :

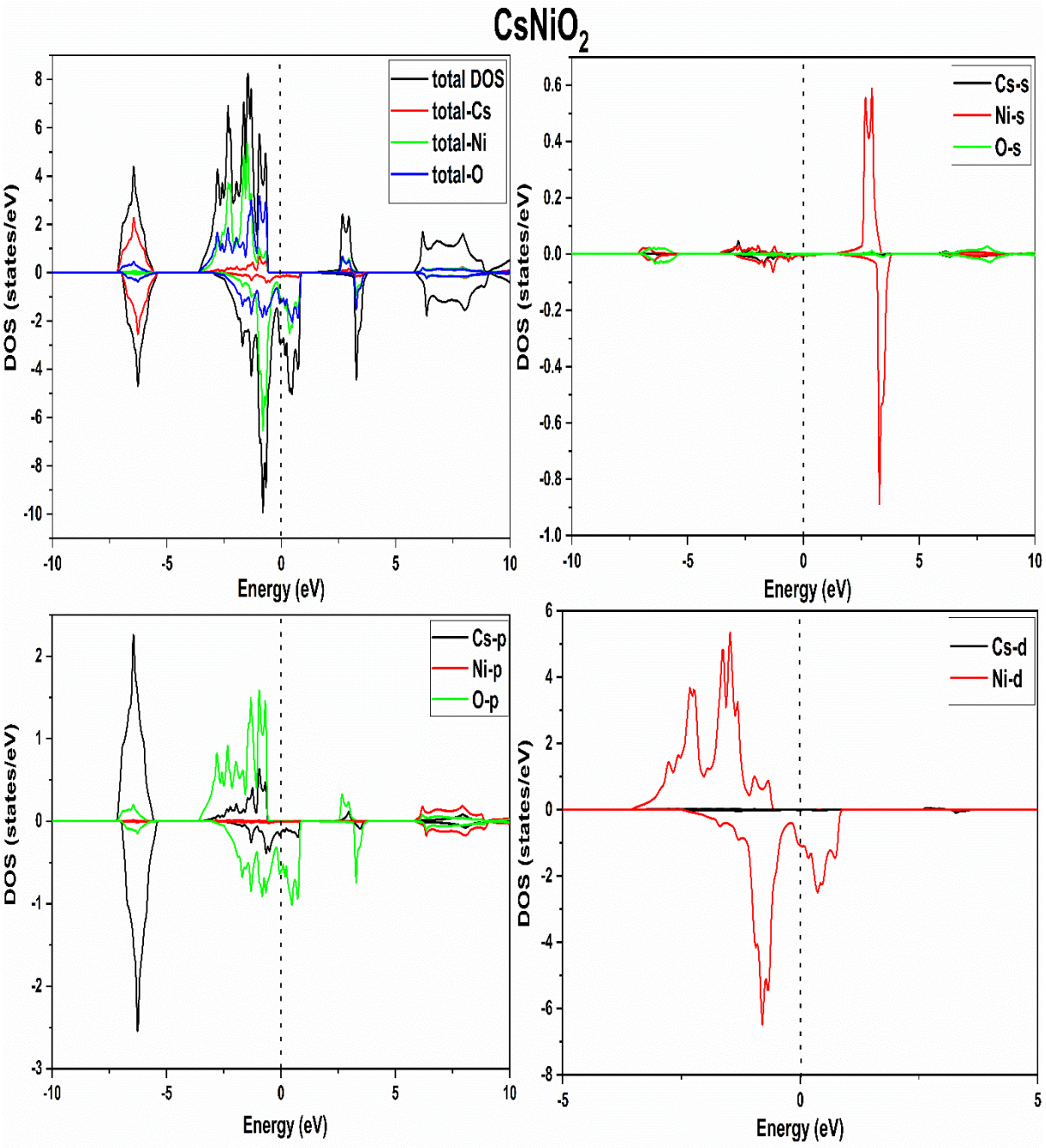
$$p = \frac{n\uparrow(E_f) - n\downarrow(E_f)}{n\uparrow(E_f) + n\downarrow(E_f)} \times 100 \qquad \text{(III.6)}$$

Où $n \uparrow (E_f)$ et $n \downarrow (E_f)$ sont les densités d'états pour deux orientations de spin autour le niveau de fermi.

De plus, les directions de nature semi-conductrice présentent des écarts énergétiques indirects dus aux extrema des bandes de conduction et de valence qui se situent aux points référents de la zone de Brillouin. Sinon, la demi-métallicité de ces composés présente des lacunes demi-métalliques, qui sont définies comme la différence entre la valeur maximale de l'énergie de la bande de valence dans les sous-bandes semi-conductrices et le niveau de Fermi. Les valeurs

calculées des écarts semi-conducteurs et demi-métalliques sont résumées dans **le tableau III.2**. Ces résultats sont en bon accord avec les calculs théoriques récents [14,15].

De plus, pour illustrer d'avantage la source du caractère demi-métallique, les densités totaux et partielles (TDOS, PDOS) des composés $CsNiO_2$ et $CsCuO_2$ ont également été calculées.



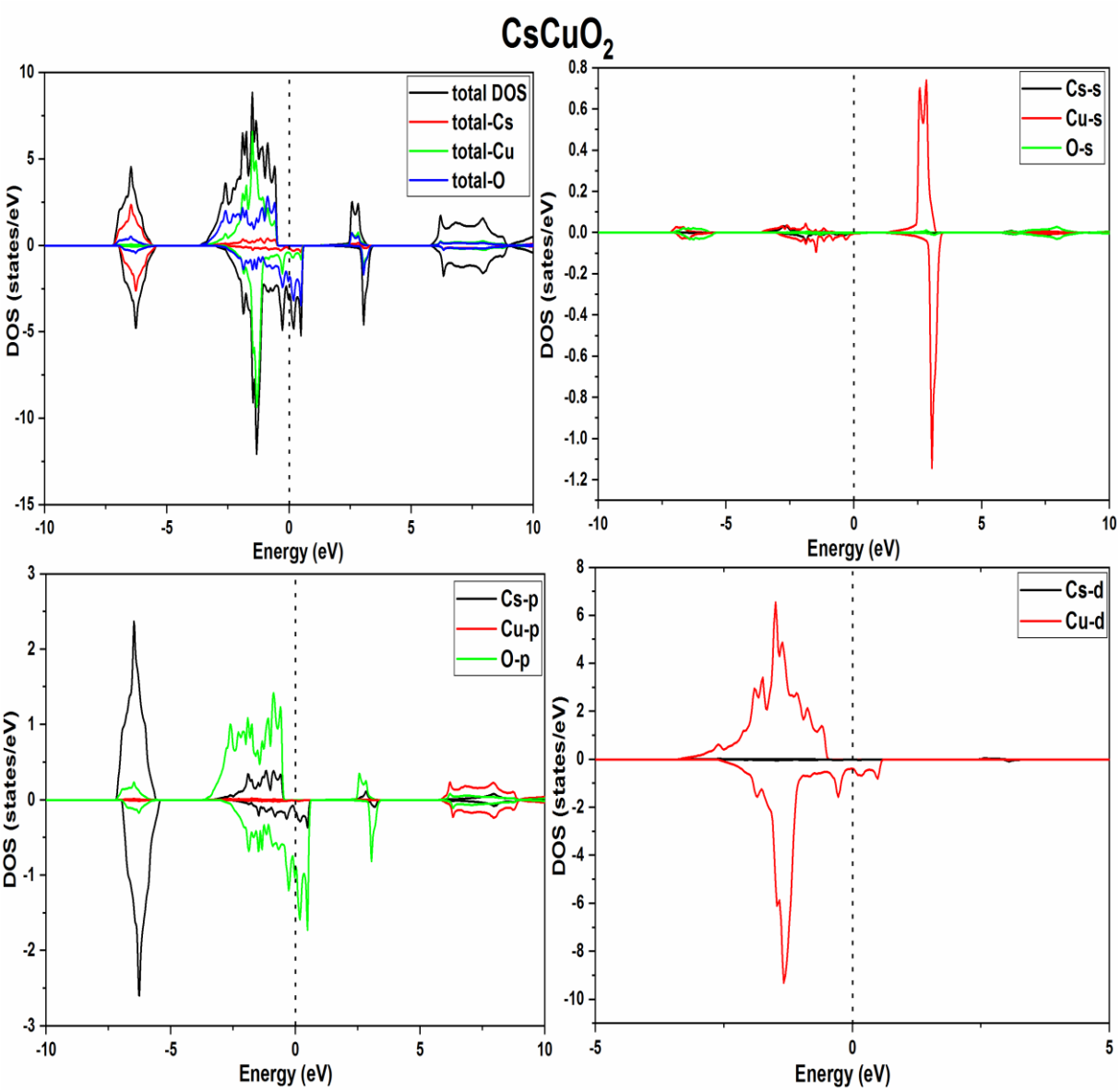


Figure III.4. *Représente les densités d'états totaux et partiels des alliages CsNiO2 et CsCuO2.*

La figure III.4 représente la densité d'états des composés $CsNiO_2$ et $CsCuO_2$ qui est principalement due à l'orbitale ***p*** des atomes de Cs et d'O dans la gamme de -7,5 à -5,5 eV. La gamme entre -4 et -1 eV, est principalement fournie par les états ***d*** de l'atome (Ni/Cu) et les états ***p*** de l'atome O, avec de petites contributions des états ***p*** de l'atome Cs ; dans laquelle dans la partie entre -0,3 et 2 eV pour le spin-up il n'existe pas de DOS qui démontre la nature semi-conductrice, par contre dans la même région pour le spin-down, il y a des états qui traversent le niveau de Fermi démontrant la caractère demi- métallique. Les DOS situés à 1–10 eV dans les deux spins sont principalement dus aux états ***p*** de Cs, Cu et O.

Tableau III.2. *L'énergie de gap E_g (eV), l'énergie de gap demi-métallique E_{HMg} (eV) et la polarisation de spin P %.*

Composées	*E_g*	*E_{HMg}*	*P %*
$CsNiO_2$	***2.08*** *1.93[14]* 2.03*[15]*	***0.61*** *0.61[14]* 0.52*[15]*	**100** **--** **--**
$CsCuO_2$	***1.69*** *1.67[14]*	***0.58*** *0.58[15]*	**100** **--**

III.4 propriétés magnétique des alliages $CsYO_2$ (Y = Ni et Cu)

Dans cette partie, nous discutons les résultats détaillés des propriétés magnétiques. Les moments magnétiques totaux et atomiques des cellules unitaires de nos composés $CsNiO_2$ et $CsCuO_2$ sont estimés et résumés dans **le tableau III.3**.

Tableau III.3. *Les moments magnétiques totaux M_{tot}* (μB)*, les moments magnétiques atomiques $M_{Cs,Y,O}$* (μB) *et les moments magnétiques interstitiels M_{int}* (μB).

Compound	*M_{Cs}*	*M_Y*	*M_O*	*M_{int}*	*M_{tot}*
$CsNiO_2$	***0.074*** *0.07[14]* *0.14[15]*	***1.291*** *1.33[14]* *1.31[15]*	***0.81*** *0.80[14]* *1.56[15]*	***0.022*** *0.02[14]*	***3*** *3[14]* *3[15]*
$CsCuO_2$	***0.09*** *0.07[14]*	***0.194*** *0.26[14]*	***0.880*** *0.84[14]*	***-0.024*** *0.02[14]*	***2*** *2[14]*

Nous avons noté à partir de ce tableau que les moments magnétiques totaux (M_t) pour les composés $CsNiO_2$ et $CsCuO_2$ sont des valeurs entières qui démontrent la caractéristique demi-métallique (HM) de ces matériaux. Encore, la caractéristique demi-métallique est cohérente avec la valeur intégrale du moment magnétique de la cellule unitaire. De plus, en raison des valeurs du moment magnétique, nous concluons que les matériaux n'obéissent pas la règle traditionnelle de Slater-Pauling [16].

$$M_t = Z - 24 \quad \text{(III.7)}$$

Où M_t est le moment magnétique total par cellule unitaire, et Z est la concentration de valence. Dans notre cas, le nombre d'électrons de valence pour les composés $CsNiO_2$ et $CsCuO_2$ est Z = 23 et 24 respectivement, avec des configurations électroniques comme suit : Cs : $6\mathbf{s}^1$, Ni : $4\mathbf{s}^2 3\mathbf{d}^8$, Cu : $4\mathbf{s}^1 3\mathbf{d}^{10}$, O : $2\mathbf{s}^2\ 2\mathbf{p}^4$. La règle de Slater Pauling obéisse $M_t = 23 - 20$, et $M_t = 24 - 22$ pour les deux alliages $CsNiO_2$ et $CsCuO_2$ respectivement.

En détail, quatre électrons de valence occupent les états O-2**s** dans les états d'énergie les plus bas, et douze des dix-neuf électrons de valence restants occupent l'orbite ***p*** de l'O, les sept électrons de valence restants occupent partiellement les dix bandes de l'orbitale ***d*** en laissant trois trous, ce qui est responsable des moments magnétiques totaux de 3 μB dans l'alliage $CsNiO_2$, de la même façon on fait pour les moments magnétiques totaux de nos autres alliages.

Selon **le tableau III.3**, la contribution principale de M_t dans le composé $CsNiO_2$ appartient à l'atome Ni, tandis que pour le composé $CsCuO_2$, puisque l'orbitale ***d*** de l'atome Cu est remplie de neuf électrons, le moment magnétique de Cu devrait être de 1 μB selon à la règle de Hund, mais il a une petite magnétisation. Cela est dû à l'hybridation ***p-d*** entre les atomes Cu et O qui réduit l'aimantation de Cu. Dans **le tableau III.3**, les signes positifs des moments magnétiques indiquent l'interaction ferromagnétique, et par conséquent, ces valeurs positives démontrent que les alliages $CsNiO_2$ et $CsCuO_2$ sont des ferromagnétiques demi-métalliques. Les résultats obtenus sont en accord raisonnable avec tous les autres travaux rapportés dans Ref [14, 15]. Finalement, l'effet de la pression sur le magnétisme de nos alliages est vérifié. **La figure III.5** fournit l'évaluation des moments magnétiques atomiques et totaux en fonction du paramètre de maille.

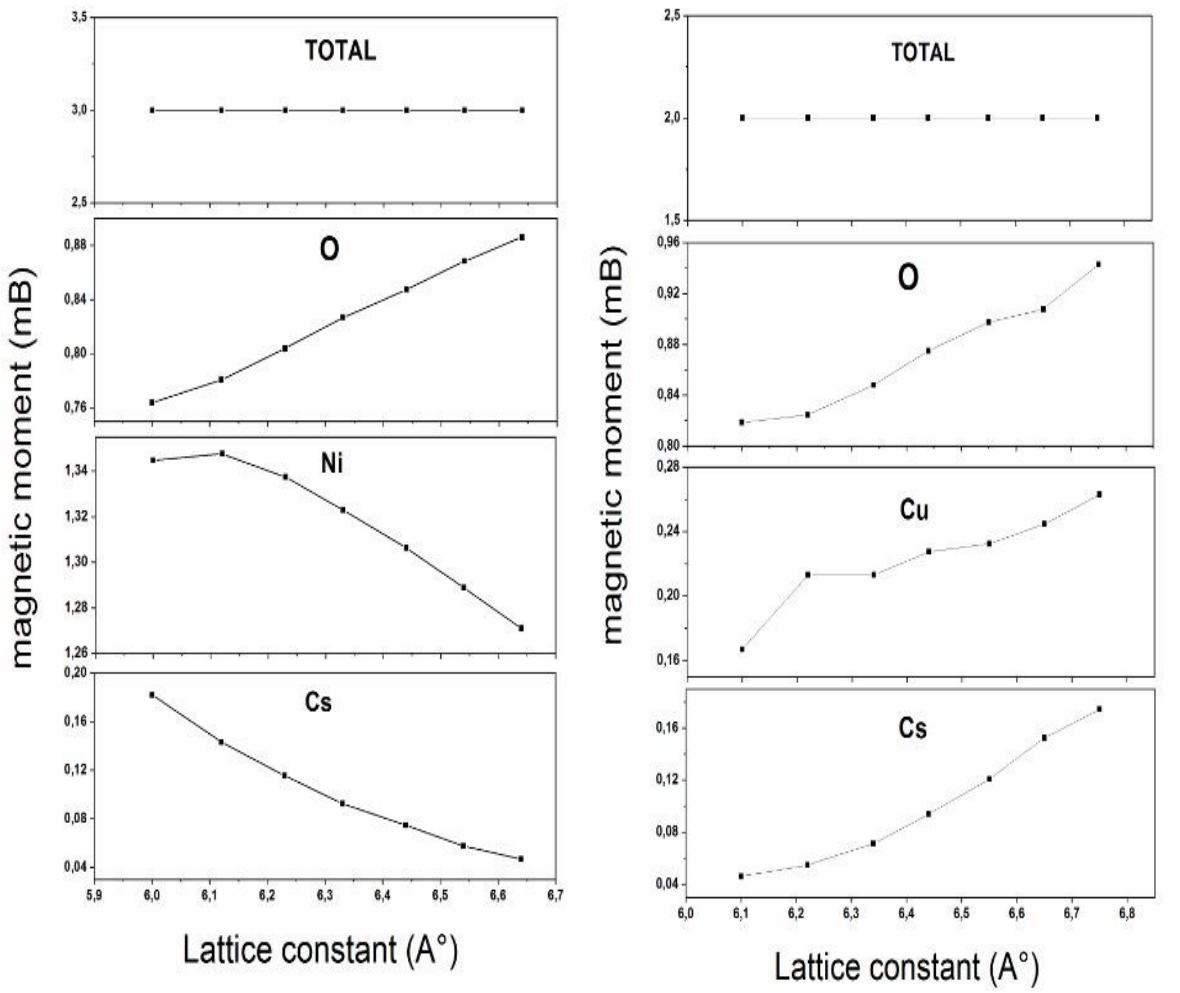


***Figure III.5**. Les moments magnétiques totaux et partiaux des alliages CsNiO2 et CsCuO2.*

III.5 La densité de charge électronique des alliages $CsYO_2$ (Y = Ni et Cu)

La connaissance de la distribution de charge électronique donne une vue d'ensemble sur la nature des liaisons dans les matériaux. La densité de charge présente un intérêt fondamental en sciences des matériaux, elle est d'une grande utilité lorsqu'on s'intéresse aux propriétés chimiques et physiques surtout pour les semi-conducteurs. Pour mieux visualiser la nature des caractères des liaisons et pour expliquer le transfert de charge, nous avons calculé la densité de charge totale pour les composés $CsYO_2$ (Y = Ni et Cu) dans le plan (110). Les résultats obtenus sont illustrés dans **la figure III.6**.

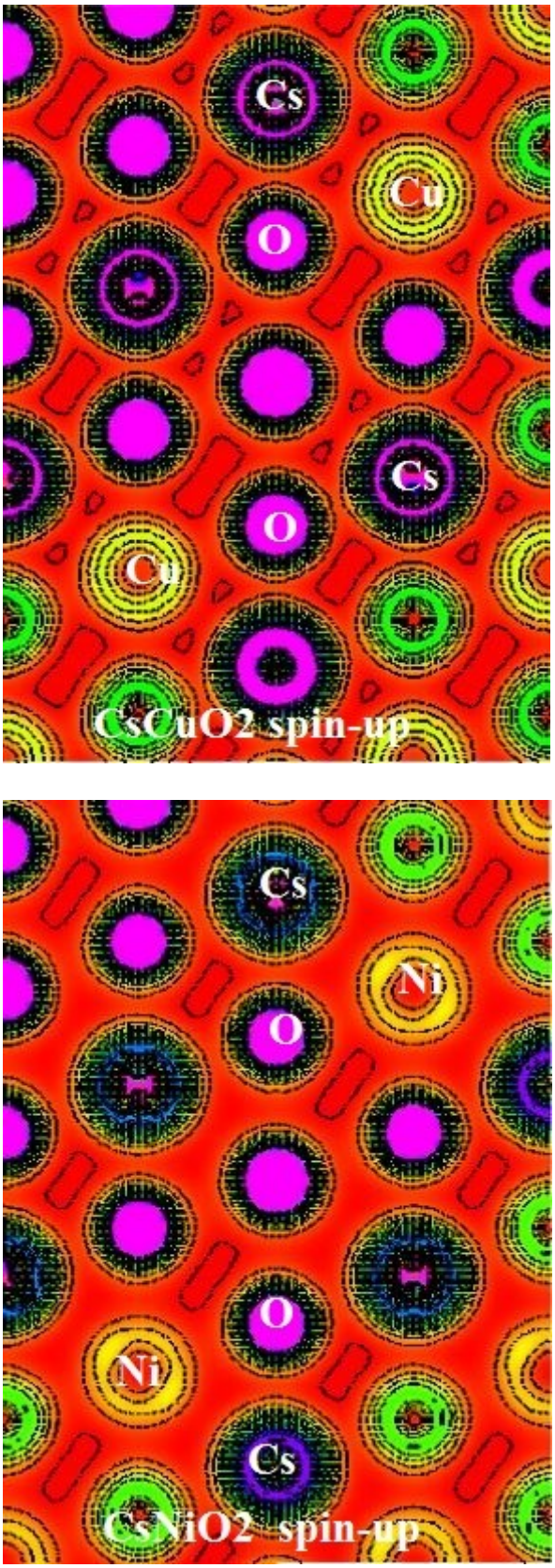


Figure III.6 *Les contours des densités de charge des alliages $CsNiO_2$ et $CsCuO_2$.*

La figure III.6 montre très clairement l'existence des densités de charges pour les atomes des alliages étudiés mais avec des intensités différentes. Les contours de la densité de charge montrent aussi que la charge est concentrée autour les sphères atomiques, tandis qu'elle est absente dans les régions interstitielles. De plus, la liaison dans ces alliages est une liaison covalente avec une nature ionique prédominant.

III.6 Propriétés optiques des alliages $CsYO_2$ (Y = Ni et Cu)

Dans cette partie, nous avons également calculé la fonction diélectrique complexe pour les composés $CsNiO_2$ et $CsCuO_2$ et ses dérivés pour les deux canaux de spin. Pour plus de détails sur les calculs des propriétés optiques et des relations optiques peuvent être trouvés dans la référence [17], qui a été présentée par Ambrosch-Draxl et Sofo. Le calcul des spectres optiques de la fonction diélectrique a été réalisé avec 10000 k points dans la zone de Brillouin. **La figure III.7** montre les parties imaginaire et réelle calculées ε_2 et ε_1, respectivement de la fonction diélectrique optique en fonction de l'énergie des photons de 0,0 à 14,0 eV.

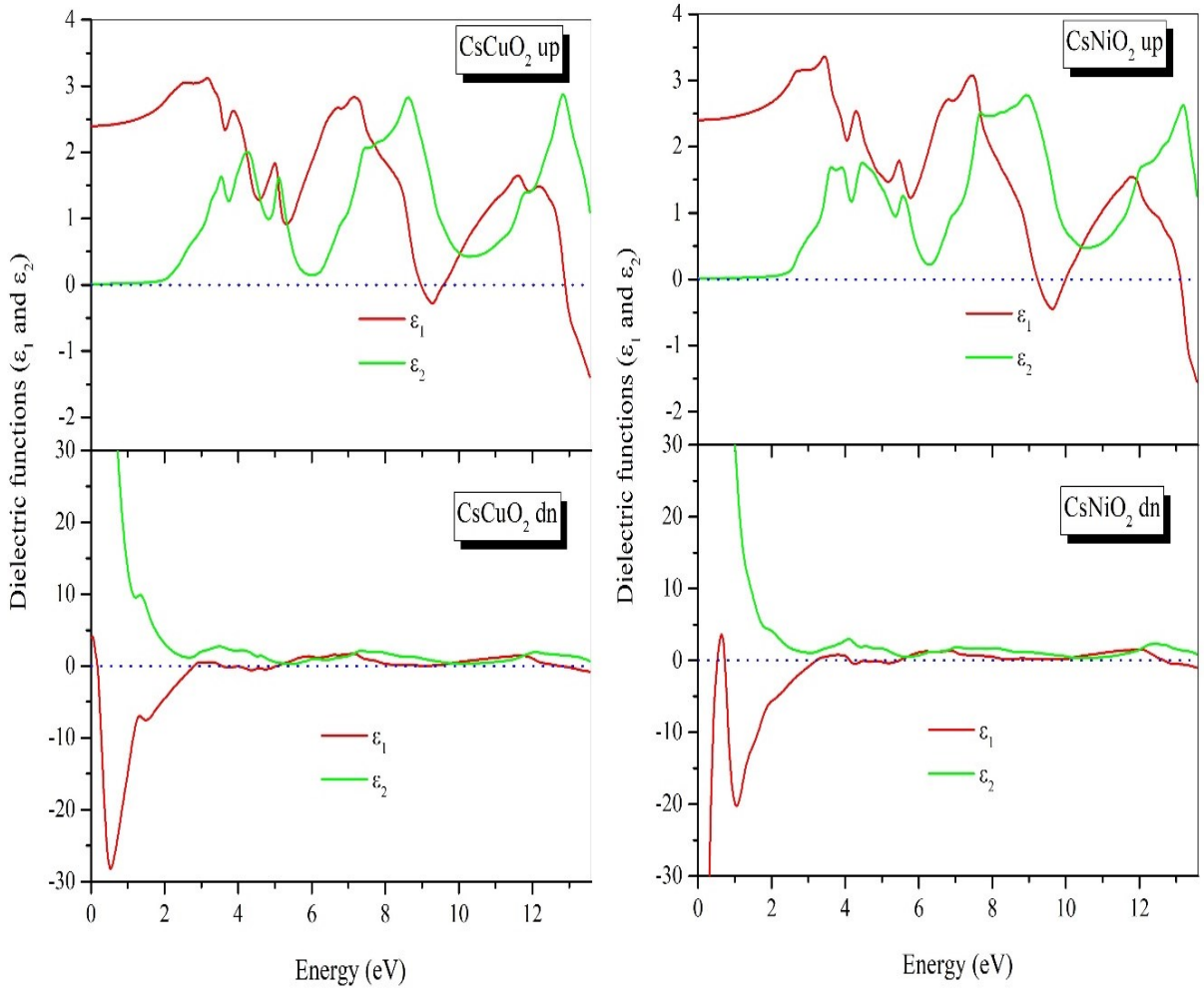


Figure III.7. *Les spectres de partie réelle et imaginaire pour les alliages CsNiO2 et CsCuO2.*

La partie imaginaire montre qu'il existe un gap optique pour les composés $CsCuO_2$ et $CsNiO_2$ sous l'état de spin-up, ces observations confirment notre résultat précédent selon lequel le canal de spin-up présente un caractère semi-conducteur. Alors que pour l'état de spin-down il existe une forte montée à basse énergie, qui est due à une excitation intra-bande indirecte qui confirme également que le spin-dn présente un caractère métallique. Ce résultat confirme nos découvertes précédentes et est cohérent avec l'écart ferromagnétique demi-métallique dans la structure de la bande de spin-up.

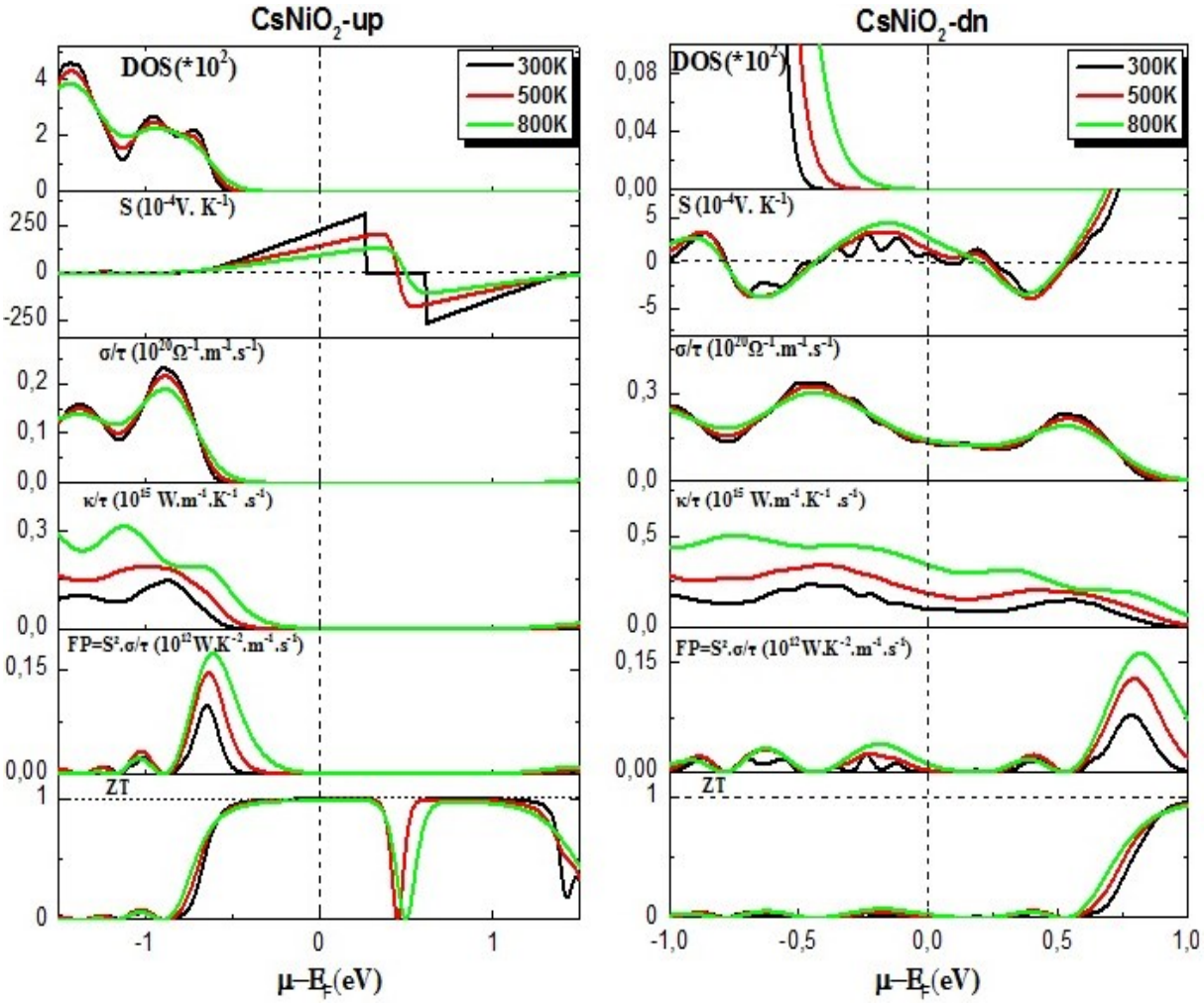
III.7 Propriétés thermoélectriques des alliages $CsYO_2$ (Y = Ni et Cu)

Nous avons utilisé le package BoltzTrap [18] pour calculer les propriétés thermoélectriques ; la méthode utilise une expansion de Fourier des énergies de bande où la symétrie du groupe d'espace est maintenue en utilisant des fonctions en étoile. Cette procédure aide à calculer les grandeurs dépendantes de la structure des bandes telles que les propriétés thermoélectriques. Ces propriétés permettent d'évaluer les paramètres de transport tels que le coefficient Seebeck (S), la conductivité électrique, la conductivité thermique et la figure de Merit (ZT) en fonction de la température (T). Ce dernier paramètre caractérise l'efficacité du matériau, et le critère $ZT \geq 1$ est généralement retenu pour les applications [19]. Nous avons étudié ces paramètres pour les deux canaux de spin à trois températures différentes, comme le montre **la figure III.8**. Nous remarquons à 300 K pour les deux composés, qu'ils présentent un grand S dans les porteurs de type n avec des diminutions de température et que $CsNiO_2$ montre un S plus grand que celle de $CsCuO_2$ pour les deux canaux de spin, qui est attribuée au fait que les électrons de valence des deux composés sont différents, cela conduit à une relation inverse entre n et S [20]. Par contre l'augmentation de S commence à partir de - 0,5 dans la gamme de dopage de type p. L'étude de la conductivité électrique (σ/τ) selon (μ-EF) montre que dans tous les cas la température 300 K induit la conductivité électrique la plus élevée dans la gamme de dopage de type p, illustrant à température plus élevée la mobilité augmente en réduisant la conductivité électrique. La valeur de différence de conductivité électrique pour les deux composés est due à la concentration du porteur, au type de porteur et à la mobilité du porteur.

Généralement, la conductivité thermique κ s'exprime $\kappa = \kappa e + \kappa_L$ [21, 22] où κe est la conductivité thermique électronique et κ_L est la conductivité thermique du réseau (les vibrations des phonons). Dans le code BoltzTrap, l'énergie du phonon est negligé.

Le paramètre (κ/τ) affecte inversement les performances thermoélectriques des matériaux. D'après **la figure III.8**, la conductivité électronique augmente avec l'augmentation de la

température dans les deux composés dans la plage négative de potentiel chimique, le maximum est localisé dans la région de type p ~ 0,4 (800 K) et 0,3 (800 K) pour $CsCuO_2$ et $CsNiO_2$, respectivement. Dans la région de type n, les valeurs de conductivité thermique sont linéaires proches de zéro pour le canal spin-up et dépendent de la mobilité chimique pour le canal spin-down. Enfin, le facteur de puissance PF est une grandeur importante pour examiner l'efficacité des matériaux thermoélectriques ; il est lié à la figure de Merit ZT. À partir de l'analyse du facteur de puissance, nous pouvons voir que le PF des deux composés augmente avec l'augmentation de la température. Le maximum de PF est apparu dans la gamme de type p pour le spin-up, en revanche, est situé dans la gamme de type n pour le spin-down. La variation du ZT avec la température atteint un maximum de 0,99 à 300 K pour les deux composés ; ces valeurs sont attribuées au coefficient Seebeck élevé. La DOS en fonction de la température révèle que le comportement demi-métallique est conservé jusqu'à 800 K. Toutes ces observations indiquent que nos composés étudiés sont des matériaux (HMF) et que ce comportement est conservé à haute température. Par conséquent, les présents composés sont un candidat potentiel pour les dispositifs thermoélectriques spintroniques.



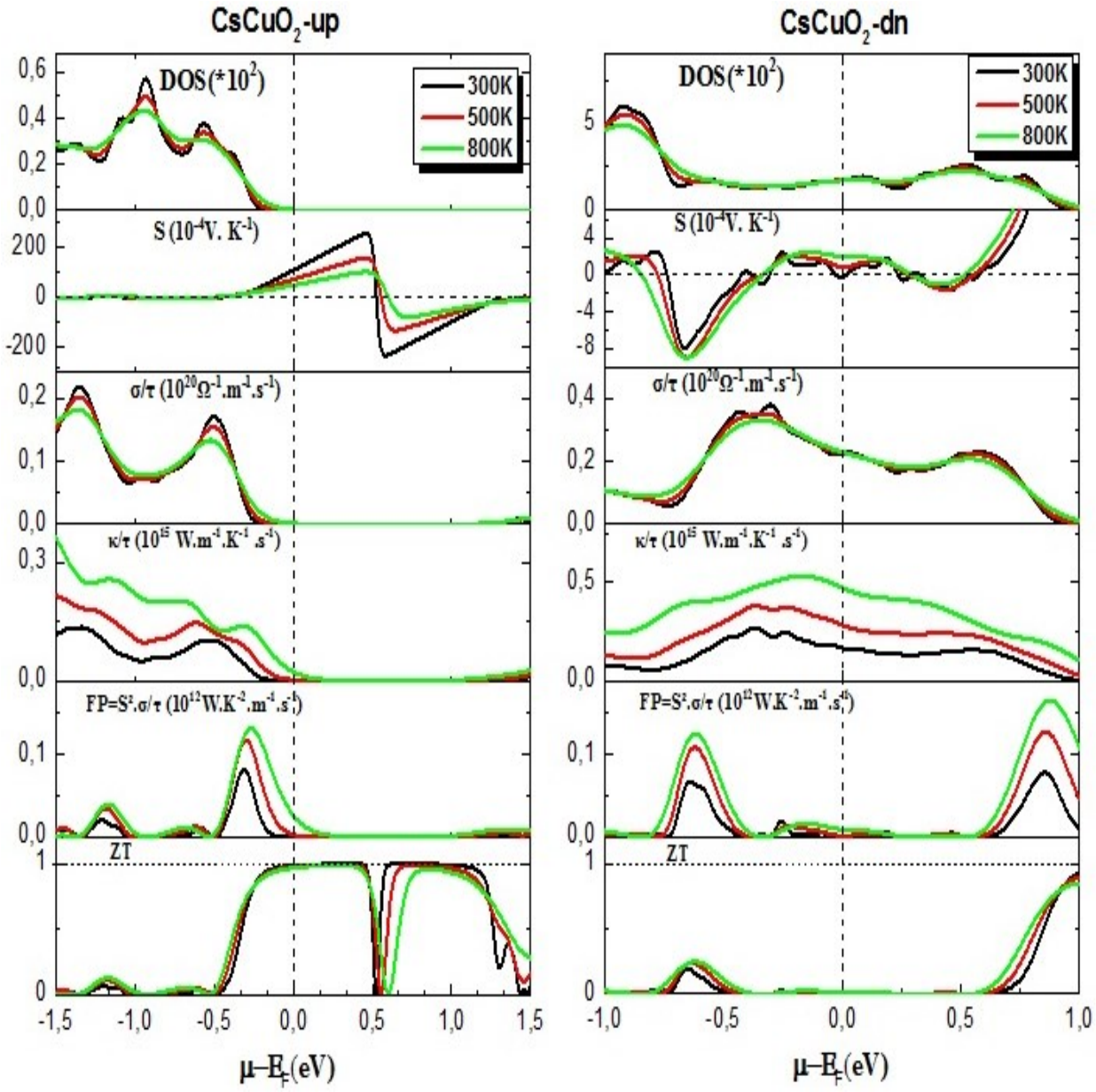
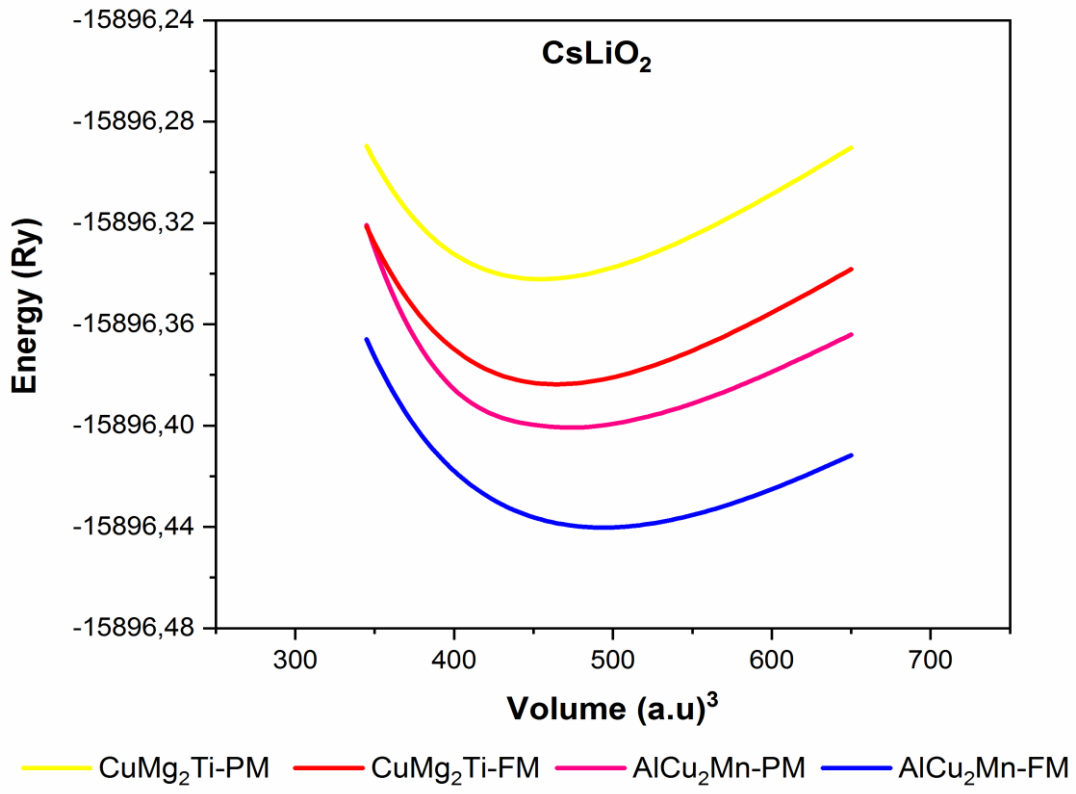


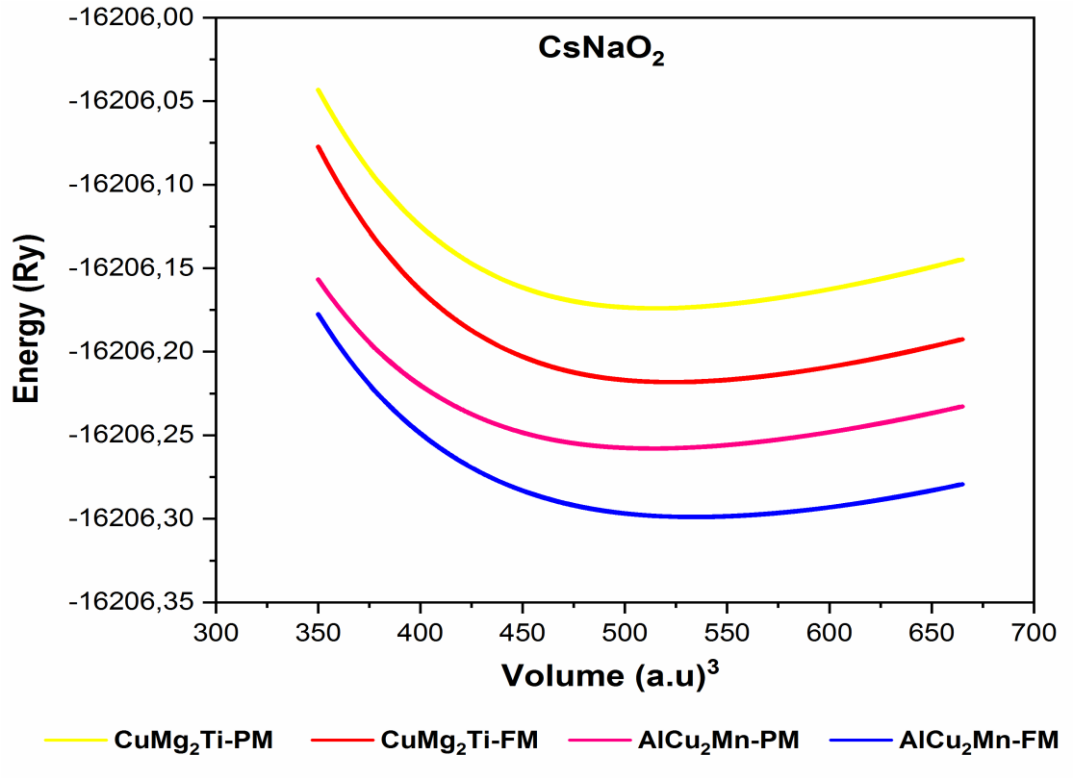
Figure III.8. *Densité d'état (DOS), Seebeck coefficient (S), conductivité électrique (s/t), conductivité thermique électronique (k/t), facteur de puissance FP et figure de Merit ZT pour l'alliage $CsNiO_2$ et $CsCuO_2$.*

❖ **Partie 2**

III.8 Propriétés structurales des alliages $CsYO_2$ (Y=Li, Na, et K)

Suivant les mêmes procédures de calcul que la première partie, nous avons calculé l'énergie totale en fonction du volume des alliages $CsLiO_2$, $CsNaO_2$ et $CsKO_2$ (**Figure III.9**), et leurs paramètres structuraux, ainsi que ses énergies de cohésion et de formation. Ces data sont collectés dans le **tableau III.4**. Comme il n'existe pas de travaux ni expérimentaux ni théoriques afin de comparer nos résultats avec ceux-ci, nous nous appuierons sur des travaux similaires.





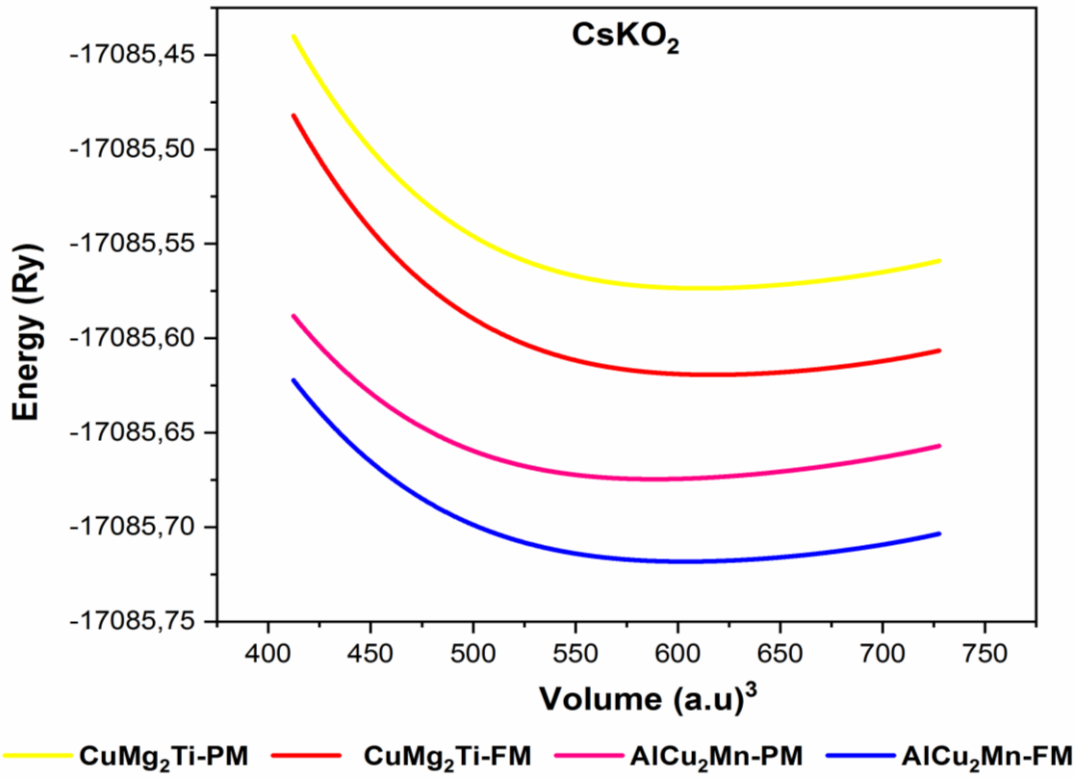


Figure III.9 *Les énergies totales en fonction des volumes des alliages $CsLiO_2$, $CsNaO_2$ et $CsKO_2$.*

La figure III.9 démontre que tous les alliages étudiés dans la **partie 2** sont plus stable dans l'état ferromagnétique de type Cu_2AlMn.

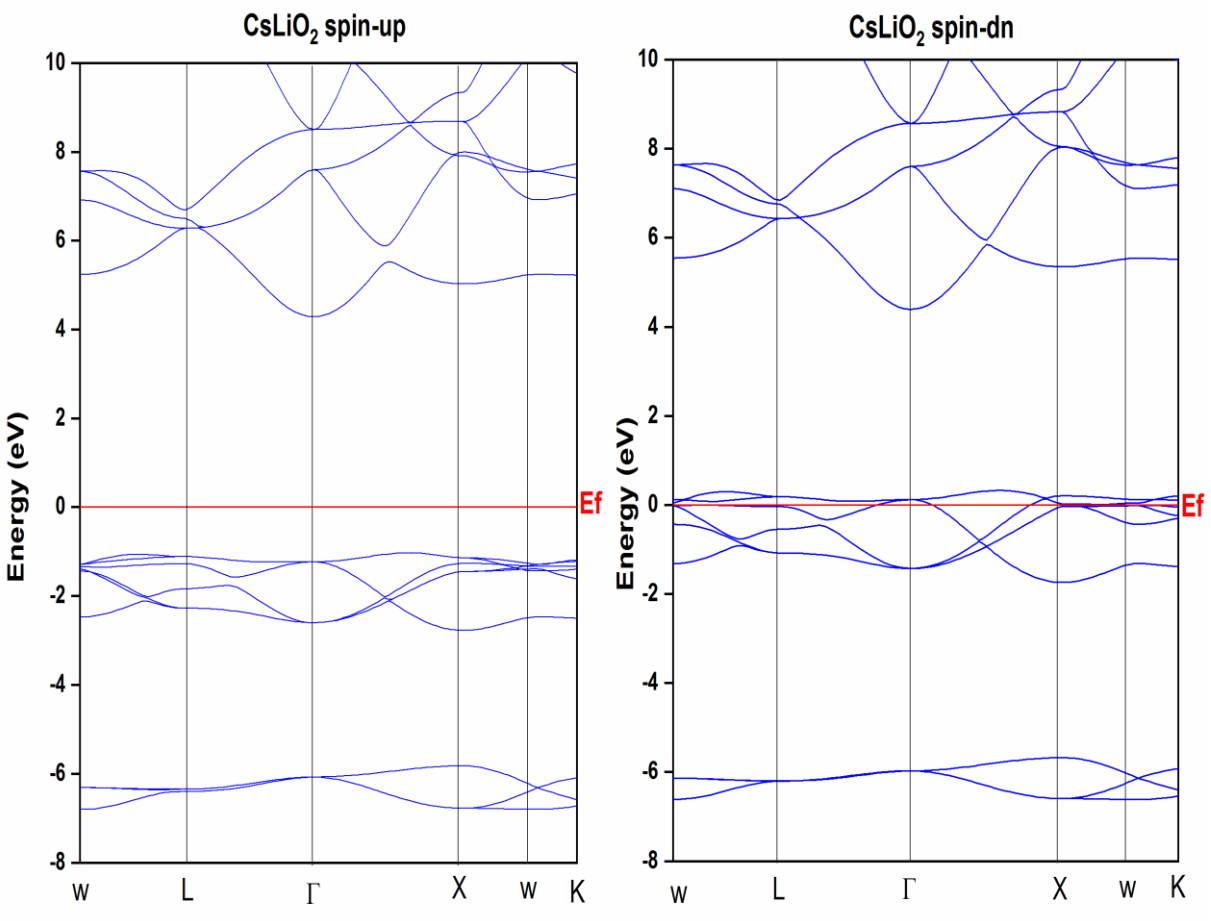
Tableau III.4 *Les paramètres structuraux calculés ; la constante de réseau d'équilibre a (Å), le module de compression B (GPa), la dérivée du module de compression B' (GPa), l'énergie de cohésion E_c (Ry) et l'énergie de formation E_f (Ry).*

Composées	*Structure*	*a*	*B*	*B'*	E_c	E_f
$CsLiO_2$	*Cu_2AlMn*	***6.62***	***25.78***	***4.47***	***- 3***.45	***- 1***.67
$CsNaO_2$	*Cu_2AlMn*	***6.8***	***25.43***	***4.59***	***-1.01***	***-0.51***
$CsKO_2$	*Cu_2AlMn*	***7.1***	***22.34***	***4.68***	***-1.02***	***-0.55***
$CsMgO_2$	*Cu_2AlMn*	*6.4[23]*	--	--	--	--
$CsCaO_2$	*Cu_2AlMn*	*6.6[23]*	--	--	--	--
$CsBaO_2$	*Cu_2AlMn*	*7.0[23]*	--	--	--	--

D'après le **tableau III.4** les paramètres de maille des alliages $CsLiO_2$, $CsNaO_2$ et $CsKO_2$ sont peu supérieures par rapport à ceux des alliages $CsNiO_2$ et $CsCuO_2$, par contre les modules de compressions sont inférieurs, ce qu' implique moins de résistance contre les contraintes.

III.9 Propriétés électroniques des alliages $CsYO_2$ (Y= Li, Na et K)

Le but dans cette section est de vérifier quelques mesures électroniques comme le gap et sa nature, les contributeurs à la densité d'états électroniques (DOS), puis, l'investigation de l'essentiel du calcul électronique ce qui est l'existence de la demi-métallicité dans les alliages de la **partie 2**. Pour cette raison un calcul des structures de bandes et des densités d'états ont été fait. **La figure III.10** et **III.11** représentent les structures de bandes et les densités d'état totale et partielle des alliages $CsYO_2$ (Y= Li, Na et K) respectivement.



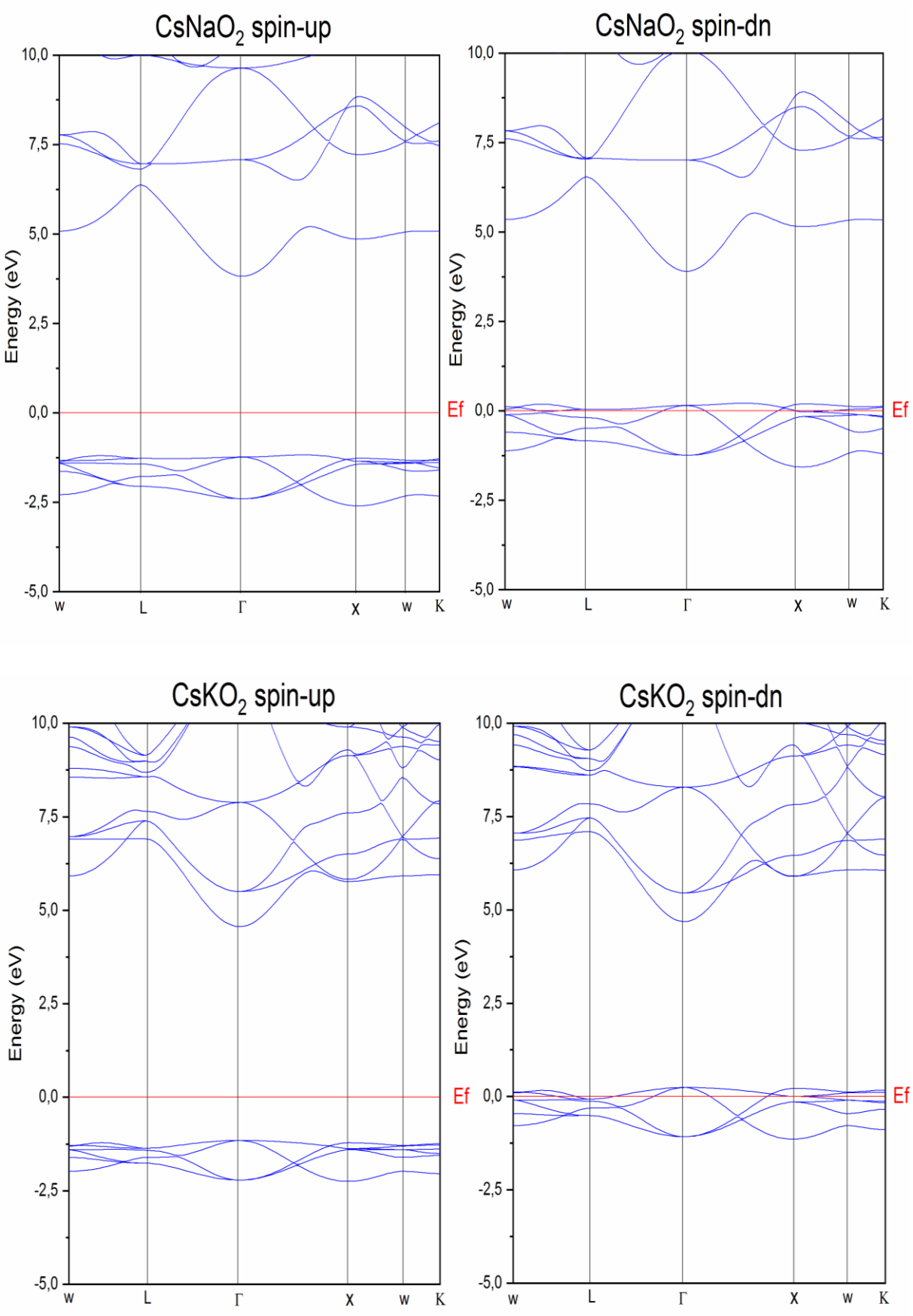


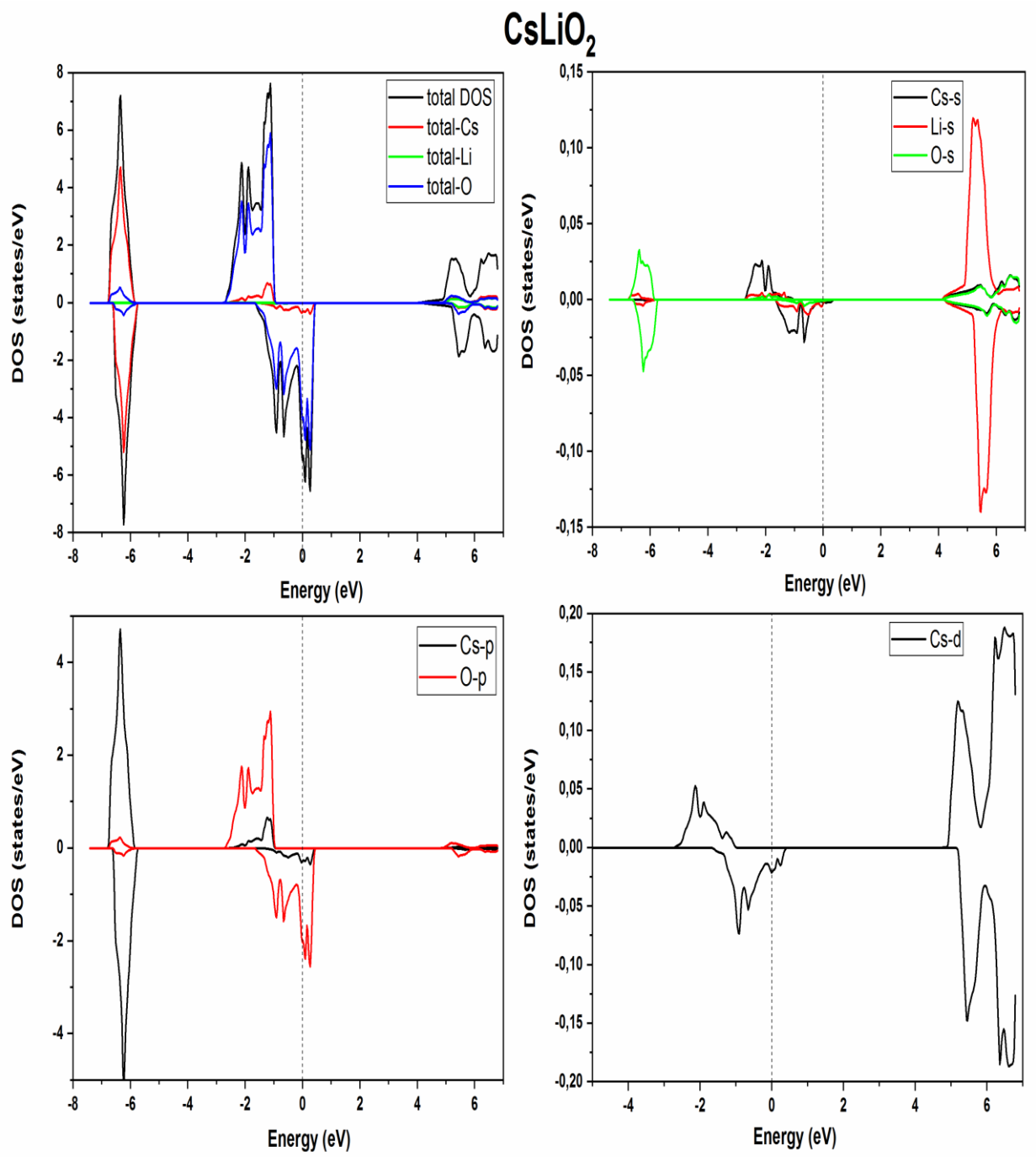
Figure III.10 *Les structures de bandes des alliages $CsLiO_2$, $CsNaO_2$ et $CsKO_2$.*

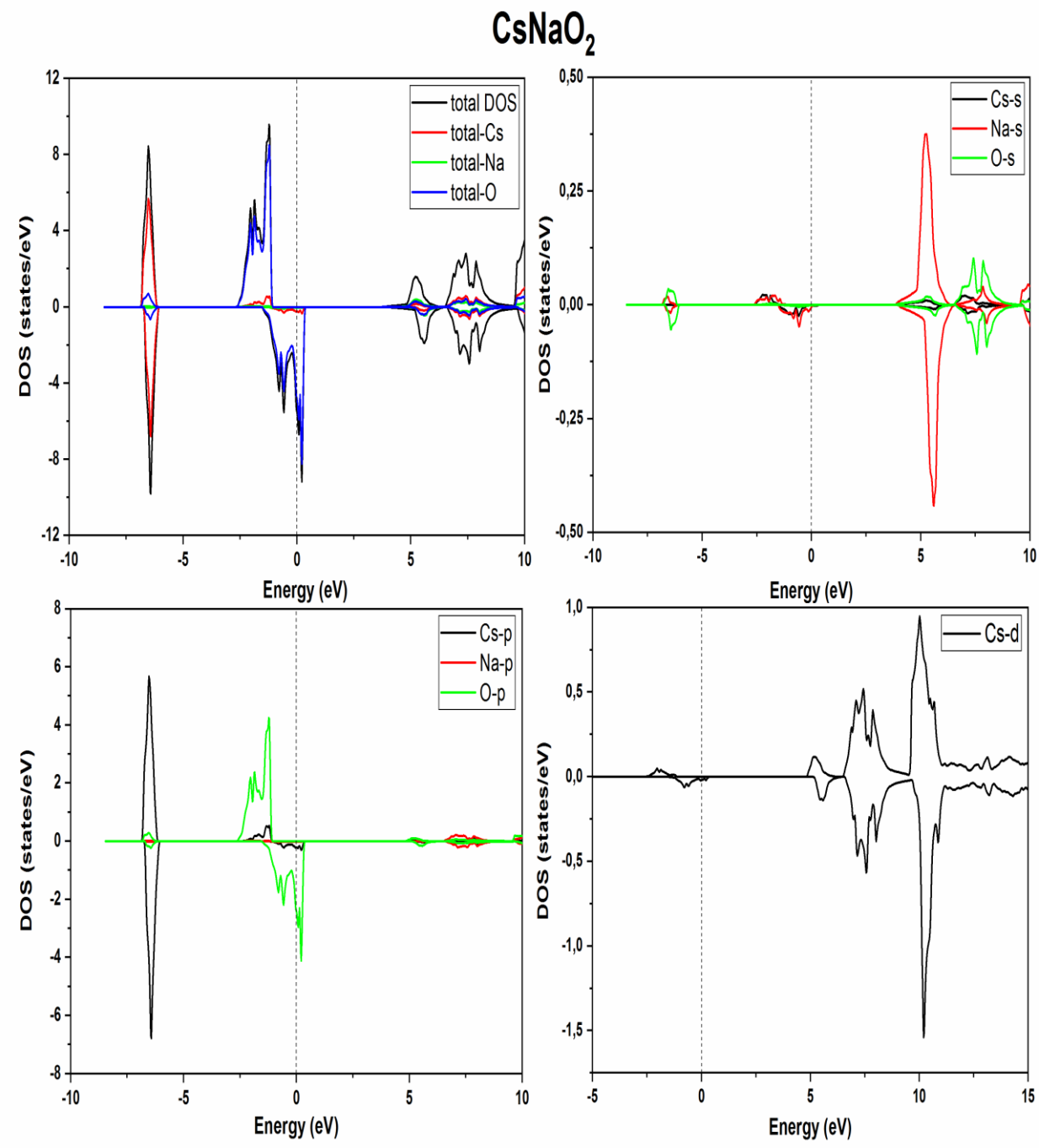
La figure III.10 démontre que les états électroniques de la bande de valence du spin minoritaire dépassent le niveau de fermi, par contre le spin majoritaire exhibe un gap d'énergie assez large pour tous les trois alliages avec une nature indirecte pour $CsLiO_2$ et $CsNaO_2$ et directe pour $CsKO_2$. Ce phénomène confirme le demi-métallicité de ces derniers alliages, qui offrants excellent gaps demi-métalliques. Les valeurs des gaps d'énergie (E_g) et les gaps demi-métalliques (H_{Mg}) ainsi que la polarisation de spin des alliages de **la partie 2** sont affichées sur **le tableau III.5.**

Tableau III.5 *Représente l'énergie de gap Eg (eV), l'énergie du gap demi-métallique E_{HMg} (eV) et la polarisation de spin P %.*

Composées	E_g	E_{HMg}	*P %*
$CsLiO_2$	***5.07***	***1.08***	**100**
$CsNaO_2$	***4.99***	***1.17***	**100**
$CsKO_2$	***5.72***	***1.15***	**100**

On remarque d'apres les resultats obtenues que les gaps energetiques demi-metalliques des alliages de **la partie 2** (***sp*** ou d^0 demi-métaux) sont larges par rapport aux gaps d'energies des alliages de **la partie 1** qui contiennent des elements de transitions, ce qui physiquement signifie plus de résistance contre la pression et la temperature.


CsLiO2
total DOS
total-Cs
total-Li
total-O
Cs-s
Li-s
O-s
Cs-p
O-p
Cs-d
DOS (states/eV)
Energy (eV)


CsNaO2
total DOS
total-Cs
total-Na
total-O
Cs-s
Na-s
O-s
Cs-p
Na-p
O-p
Cs-d
DOS (states/eV)
Energy (eV)

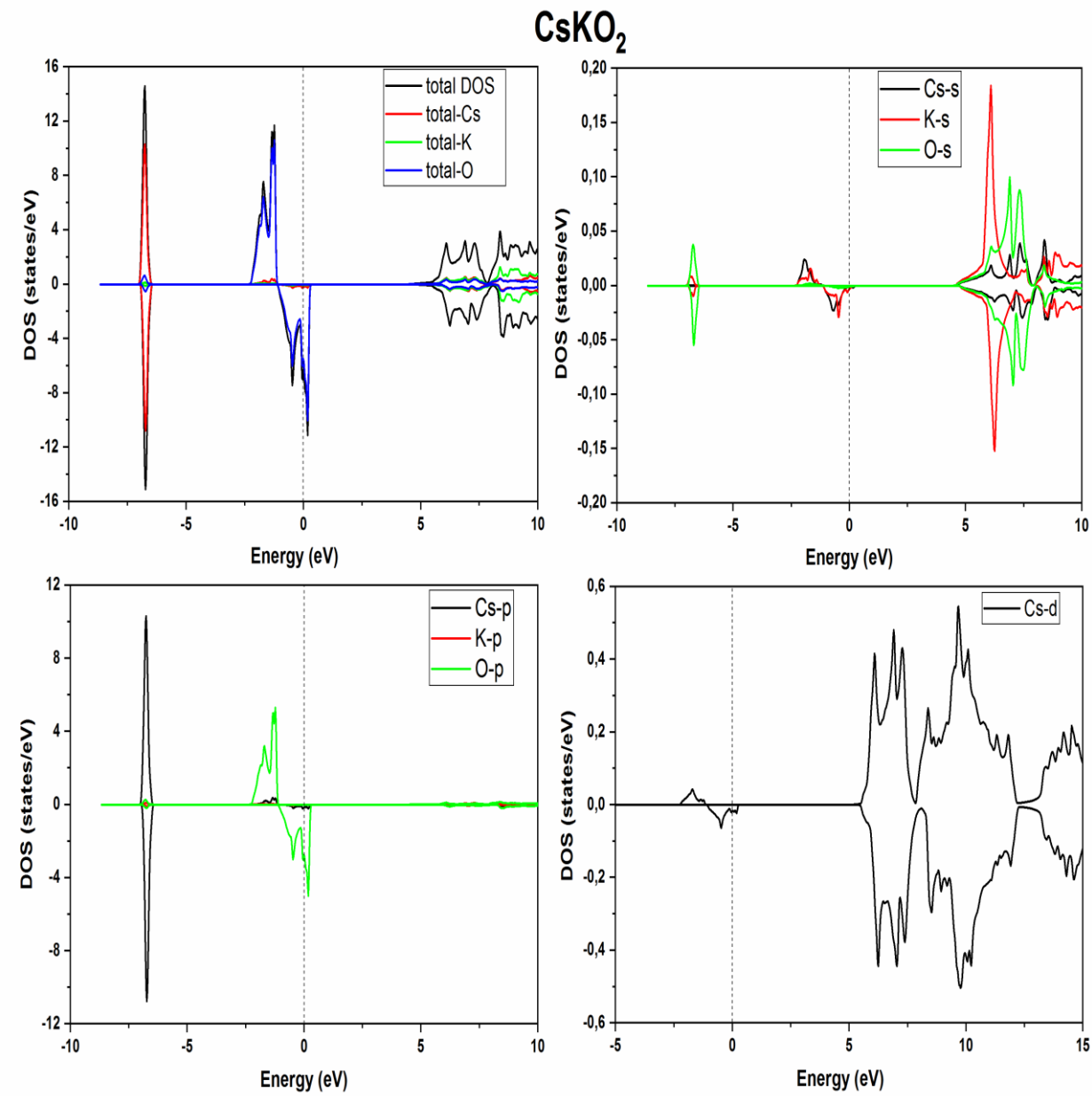


Figure III.11 *Les densités d'états totaux et partiels des alliages $CsLiO_2$, $CsNaO_2$ et $CsKO_2$.*

Selon la **figure III.11**, on voit une densité d'états différente que laquelle des alliages $CsNiO_2$ et $CsCuO_2$. La densité d'états autour le niveau de Fermi de l'orientation de spin majoritaire est dominée par l'état ***p*** de l'O. La gamme entre -8 à -6 montre une contribution considérable due aux états ***p*** de l'atome Cs pour tous les alliages de **la partie 2**. De plus, dans la région 6–10 eV pour les deux directions de spin, les états ***s*** de Li, Na et K et les états ***d*** de Cs fournissent une faible densité d'états. La densité d'états totale (TDOS) révèle l'existence du gap autour le niveau de fermi dans le spin majoritaire, ce qui reconfirme la demi-métallicité des alliages $CsLiO_2$, $CsNaO_2$ et $CsKO_2$.

III.10 Propriétés magnétiques des alliages $CsYO_2$ (Y=Li, Na, et K)

Nous avons expliqué dans **la partie 1** l'objectif de calculer les propriétés magnétiques de nos alliages, et même l'intérêt de faire savoir les valeurs des moments magnétiques obtenues. Les moments magnétiques totaux et les moments magnétiques atomiques des alliages de **la partie 2** sont calculés et collectés dans **le tableau III.6**.

Les valeurs des moments magnétiques totaux des alliages $CsYO_2$ (Y= Li, Na, K) selon **le tableau III.6** sont tous entières, signifiants le caractère demi-métallique des alliages cités au-dessus. En détail, la contribution à ces valeurs vient principalement de l'atome d'O, tandis que les autres atomes Cs, et Y contribuent très faiblement. Dans ce contexte, la règle de Slater Pauling satisfaite par nos **partie 2** alliages est $M_t = 14 - 12$, sachant que Z = 14.

Tableau III.6 *Les moments magnétiques totaux M_{tot}, les moments magnétiques atomiques $M_{Cs,Y,O}$ et les moments magnétiques interstitiels M_{int}.*

Compound	M_{Cs} (μB)	M_Y (μB)	M_O (μB)	M_{int} (μB)	M_{tot} (μB)
$CsLiO_2$	***0.084***	**- 0.005**	***0.909***	***0.106***	***2***
$CsNaO_2$	***0.052***	***- 0.011***	***0.988***	***-0.018***	***2***
$CsKO_2$	***0.024***	***- 0.004***	***0.995***	***-0.010***	***2***

Afin de traiter et suivre le comportement des moments magnétique des alliages $CsYO_2$ (Y=Li, Na et K), une figure tracée (**figure III.12**) présente l'évolution des moments magnétiques totaux et atomiques en fonction des paramètres de mailles.

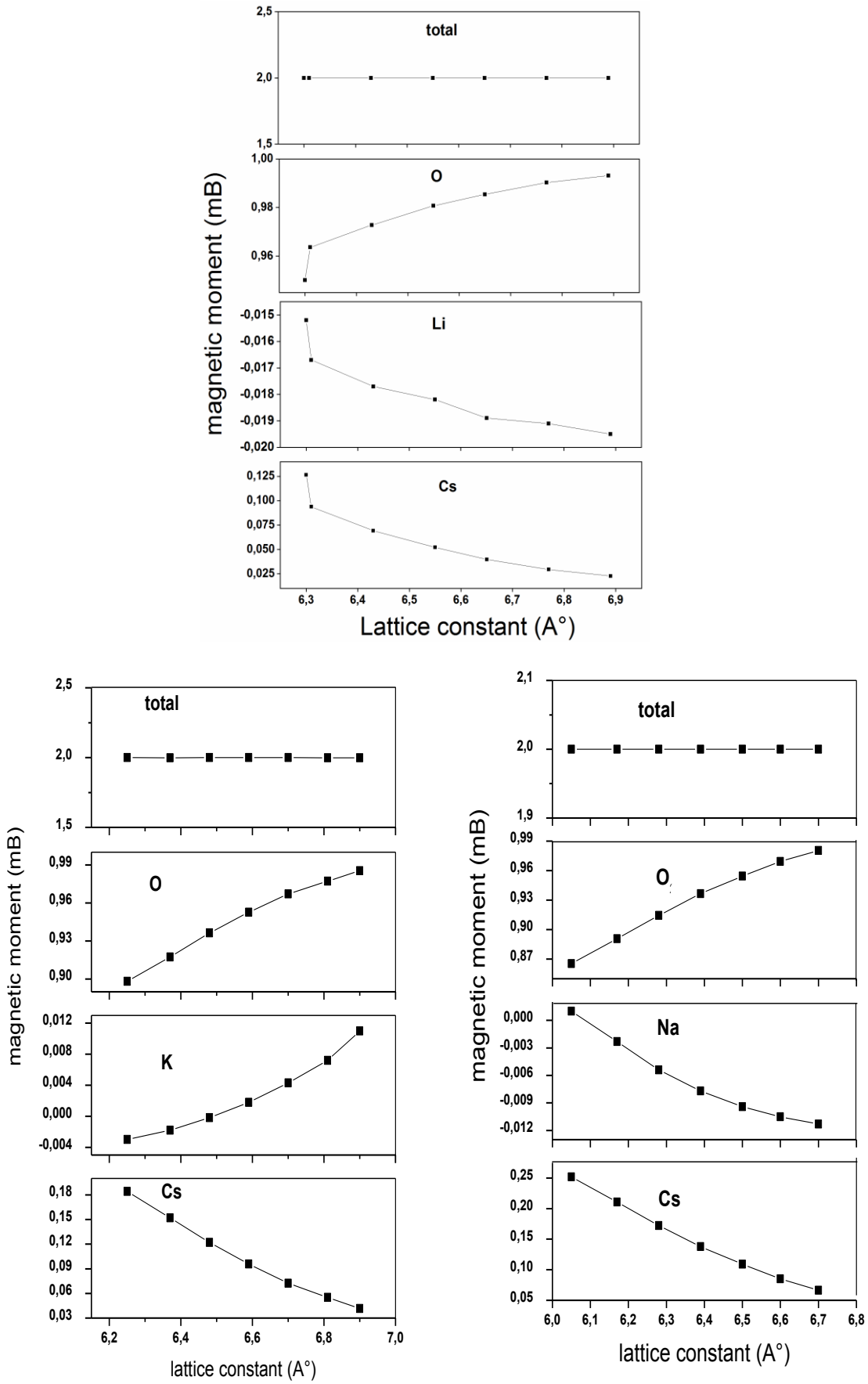
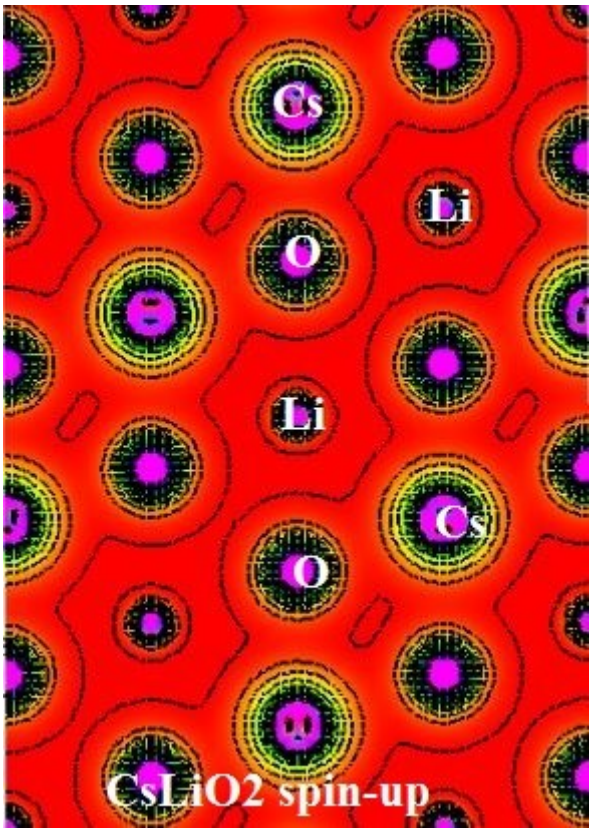


Figure III.12. *Les moments magnétiques totaux et atomiques des alliages CsLiO2, CsNaO2 et CsKO2.*

Les moments magnétiques totaux pour les alliages $CsLiO_2$, $CsNaO_2$ et $CsKO_2$ sont des valeurs entiers et stable contre la variation des paramètres de maille. Les signes négatives des moments magnétiques de l'atome Na et Li sont très faibles et ont aucune influence sur la phase ferromagnétique ce qui nous pousse à dire que les alliages de **la partie 2** sont des ferromagnétiques demi-métalliques.

III.11 La densité de charge électronique des alliages CsYO2 (Y = Li, Na et K)

Comme la structure de bande et densité d'états, la densité de charge électronique même a une grande importance surtout pour déterminer la nature des liaisons reliant entre les atomes. **La figure III.13** au-dessous représente les densités de charge des alliages $CsLiO_2$, $CsNaO_2$ et $CsKO_2$ qui révèlent que la nature de liaison dominante est ionique partiellement covalente.



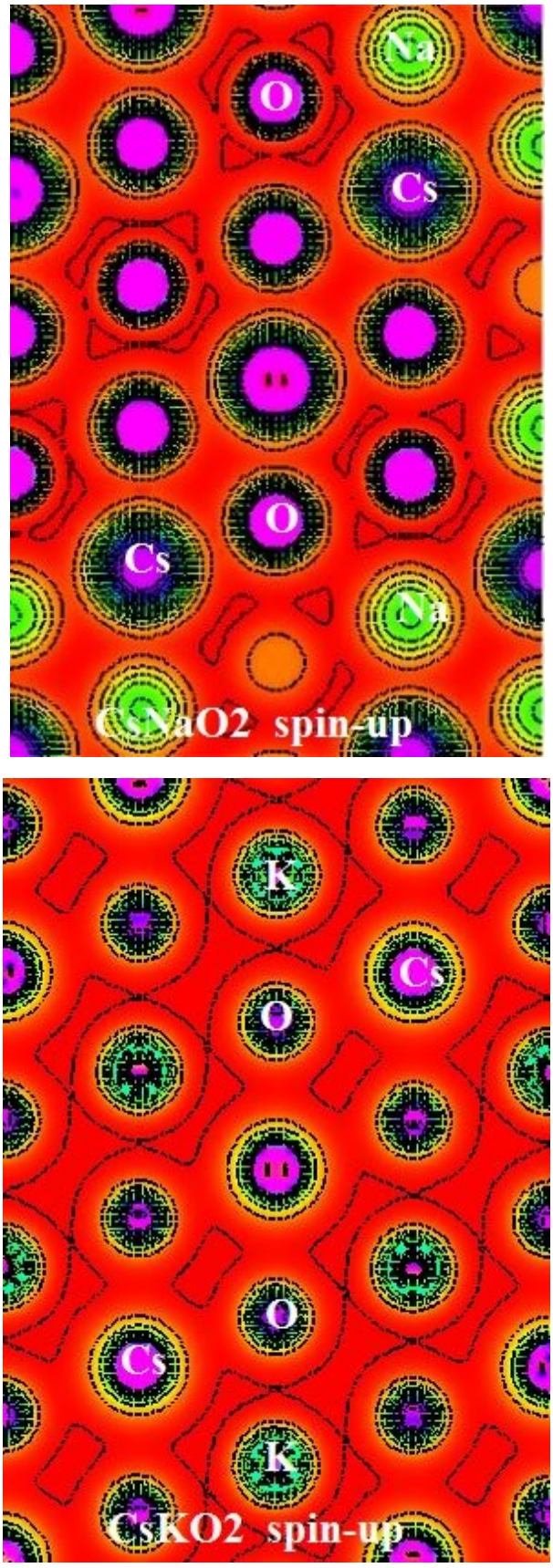


Figure III.13 *Les contours des densités de charge des alliages CsLiO2, CsNaO2 et CsKO2.*

Bibliographie :

[1]: Huan-Huan Xie, Qiang Gao, Lei Li, Gang Lei, Ge-Yong Mao, Xian-Ru Hu, Jian- Bo Deng, J. Magn. Magn. Mater. 103 (2015) 52.

[2]: H.Y. Jia, X.F. Dai, X.M. Zhang, L.Y. Wang, L. Chen, F. Wang, M. Jia, G.D. Liu, J. Magn. Magn. Mater. 343 (2013) 83.

[3]: Rozale, H., Amar, A., Lakdja, A., Chahed, A., Benhalel, O, Comput. Mater. Sci. 69, 229 (2013)

[4]: Bagverdi, F., Ahmadian, F., J. Supercond. Nov. Magn. 28, 2773 (2015)

[5]: D. Singh., Kluwer Academic Publishers, Boston, Dortrecht, London, 1994.

[6]: P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Vienna University of Technology, Vienna (2001).

[7]: W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1 133 (1965).

[8]: J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).

[9]: W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).

[10]: I. Galanakis, P. Mavropoulos, P.H. Dederichs, J. Phys. D: Appl. Phys. 39 (2006) 765.

[11]: F. Heusler, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 161 (1927) 159-160.

[12]: J. Winterlik, G.H. Fecher, B. Balke, T. Graf, V. Alijani, V. Ksenofontov, C.A. Jenkins, O. Meshcheriakova, C. Felser, G. Liu, Phy. Rev. B. 83 (2011) 174448.

[13]: F. Murnaghan, Proceedings of the National Academy of Sciences, 30 (1944) 244-247.

[14]: F. Hajizadeh, F. Ahmadian, J. Supercond. Nov. Magn. 31 (2018)3515-3524.

[15]: L. Fan, F. Chen, Z. Q. Chen, J. Magn. Magn. Mater. 478 (2019) 264-273.

[16]: I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66 (2002) 174429.

[17]: C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Comput. Phys. Commun. 175 (2006) 1-14.

[18]: G.K.H. Madsen, D.J. Singh, BoltzTraP, Comput. Phys. Commun. 175 (2006) 67.

[19]: K. Hocine, O. Cheref, K. Bettine, D. Rached, S. Benalia, M. Rabah, N. Benkhettou and H. Rached, SPIN 10 (01), (2020) 2050007.

[20]: G. J. Snyder and E. S. Toberer, Nat. Mater. 7 (2008) 105–114.

[21]: S. A. Khandy, Jeng-Da Chai, J. Magn. Mag. Mater., 502 (2019), 166562.

[22]: Heng Wang, Jianli Wang, Xianlong Cao and G. Jeffrey Snyder J. Mater. Chem. A, 2 (2014) 3169.

[23]: Y. Gao, X. Wang, J. Kor. Phys. Soc. 66 (2015) 1160.

Conclusion

générale

Conclusion générale

Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel (FP-LAPW) telle qu'implémentée dans le code Wien2k pour étudier les propriétés structurales, optoélectroniques et magnétiques des composés Heusler $CsYO_2$ (Y= Ni, Cu, Li, Na et K).

Nous avons constaté que nos composés sont énergétiquement plus favorables dans la structure de type AlCu2Mn dans l'état FM, et nous avons introduit cette structure comme structure de l'état fondamental de ces composés pour calculer toutes les autres propriétés étudiées.

Nous avons vérifié la stabilité thermodynamique en calculant la formation et l'énergie de cohésion, Ou nous avons trouvé que les valeurs de ces énergies sont négatives ce qui indique la stabilité chimique et la possibilité de synthétiser ces composés expérimentalement.

L'étude des propriétés optoélectroniques montre que ces composés sont des matériaux demi-métalliques ferromagnétiques avec larges gaps semi-conducteurs et demi-métalliques surtout pour les ***sp*** ou d^0 Heusler alliages $CsLiO_2$, $CsNaO_2$ et $CsKO_2$.

Les moments magnétiques obtenues révèlent que les atomes O, Ni et Cu sont les principaux contributeurs aux moments magnétiques totaux de ces composés. Les moments magnétiques totaux sont tous des entiers et ne satisfont pas la règle habituelle de Slater-Pauling. De plus, les paramètres électroniques et magnétiques calculés ont classé nos composés comme de bons candidats pour les applications spintroniques.

Pramana – J. Phys. (2021) 95:61
https://doi.org/10.1007/s12043-021-02088-y
© Indian Academy of Sciences

Electronic, optical, magnetic and thermoelectric properties of $CsNiO_2$ and $CsCuO_2$: Insights from DFT-based computer simulation

A BELLI[1], O CHEREF[1], H RACHED[1,2], M CAID[1,3], Y GUERMIT[1], D RACHED[1,*], M RABAH[1], B ABIDRI[1] and R KHENATA[4]

[1]Laboratoire des Matériaux Magnétiques, Faculté des Sciences Exactes, Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès, 22000 Sidi Bel-Abbès, Algeria
[2]Department of Physics, Faculty of Exacts Sciences and Informatics, Hassiba BenBouali University of Chlef, 02000 Chlef, Algeria
[3]Department of Exacts Sciences, Higher Teacher Training School of Bou Saada, 28001 Bou Saada, Algeria
[4]Laboratoire de Physique Quantique de la Matière et de Modélisation Mathématique (LPQ3M), Université de Mascara, 29000 Mascara, Algeria
*Corresponding author. E-mail: rachdj@yahoo.fr

MS received 3 July 2020; revised 1 December 2020; accepted 2 December 2020

Abstract. In this paper, we present the results of a detailed computational study of the structural, electronic, optical, magnetic and thermoelectric properties of the $CsNiO_2$ and $CsCuO_2$ Heusler alloys, by using the full potential-linearised augmented plane wave (FP-LAPW) method. The calculated structural parameters of the title compounds are in excellent agreement with the available theoretical data. The equilibrium ground-state properties were calculated and it was showed that the studied compounds are energetically stable in the $AlCu_2Mn$ phase within the ferromagnetic state. In order to evaluate the stability of our compounds, the cohesion energies and formation energies have been evaluated. The optoelectronic and magnetic properties revealed that these compounds exhibit half-metallic ferromagnetic behaviour with large semiconductor and half-metallic gaps. This behaviour is confirmed by the integer values of total magnetic moments, but these compounds do not satisfy the Slater–Pauling rule. Furthermore, the thermoelectric parameters are computed in a large temperature range of 300–800 K to explore the potential of these compounds for high-performance technological applications.

Keywords. Heusler; optoelectronic properties; magnetic properties; thermoelectric properties.

PACS Nos 71.15.Ap; 71.15.Nc; 71.20.−b; 74.25.Gz

1. Introduction

The electronics have undergone immense development over the past three decades, but little attention has been paid to incorporate magnetic materials into integrated electronic devices. For a long time, the magnetic materials and semiconductors are developed separately where magnetic materials are mainly used for data storage and semiconductors are used for processing these data. Spintronics gave birth to a new generation of materials in which magnetic and semiconductor properties are integrated so that processing and storing information in the same elementary brick are possible. With the rapid development of spintronics, half-metallic ferromagnetics (HMFs) have intense applications in various devices due to their unique electronic structures [1–4]. Indeed, spintronics have applications in all sectors of our daily lives, based on the ferromagnetic half-metallicity of materials. This new behaviour was discovered in 1983 by Robert De Groot *et al* in NiMnSb and PtMnSb compounds [5], who presented for the first time this new class of materials (HMFs), whose orientation of spin of the electrons attributes a classification of this type of materials by the band structure which showed metallic behaviour in one spin direction while semiconductor behaviour in the other direction. This particular band structure generates 100% spin polarisation at the Fermi level, which gives maximum efficiency of these magnetoelectronic devices [6]. Until now, many HMF materials such as Heusler alloys (Co_2MnGe and NiMnSb)

Published online: 10 April 2021

[7–10], transition-metal oxides (CrO_2, TiO_2) [11,12], diluted magnetic semiconductors (Mn-doped with AlN, CdS/ZnS) [13,14] and perovskites (LaSrMnO) [15] have been studied both experimentally and theoretically.

Since the discovery of the ferromagnetic half-metallicity of Heusler alloys, these alloys have become the subject of research interest for applications in spin electronics [16]. Heusler alloys are promising materials for spintronic applications, because many of them generally have very high Curie temperatures [7] and therefore offer a possibility of possessing half-metallic (HM) character even at room temperature. In addition, they have a crystallographic structure compatible with the semiconductor materials used in industry and their coercive fields are very low. Until now, a majority of studies of HM materials with a Heusler structure focussed on compounds based on metallic 3*d* transition elements [17–26]. Therefore, the presence of *d* shell not filled with more than one transition metal atoms is the main reason for the magnetic properties of these compounds. Recently, Heusler alloys based on the half-metals containing *sp* element or containing 3d or 4d transition element are studied, such as Li_2CoSb [27], CrSbSr [28], $RbCaX_2$ (X = C, N and O) [29], XNaCa (X = C and Si) [30], RbSrX (X = C, Si and Ge) and quaternary Heusler compounds: KCaCBr and KCaCI [31], $RbSrX_2$ (X = C, N and O) [32] and $CsBaX_2$ (X = C, N and O) [33]. The small magnetic moments, the weaker stray fields and the loss of energy are the fundamental causes and the reasons for calling these compounds half-metals.

The present work is focussed on the new Heusler alloys $CsNiO_2$ and $CsCuO_2$ to study their structural, optoelectronic and magnetic properties by using the first-principle calculations in the framework of the DFT-theory and to compare the obtained results with other published research. In addition to these properties, we have also evaluated the thermoelectric properties which show the performance of materials through the figure of merit $ZT{=}TS^2\sigma/\kappa$, where S is the Seebeck coefficient, σ is the electrical conductivity, κ is the thermal conductivity and T is the absolute temperature. The performance factors are high figure of merit, Seebeck coefficient and electrical conductivity, low thermal conductivity and the power factor $PF = S^2\sigma$ must be maximal.

2. Computational details

First-principles calculations are performed by implementing full potential-linearised augmented plane wave (FP-LAPW) method within Wien2k code [34]. This approach is based on the spin-polarised density function theory (DFT) [35] within the generalised gradient approximation (GGA) of Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) scheme [36] to compute exchange and correlation potentials. To make sure that the results are correct, the Rmt× Kmax parameter was taken to be 8.5, $l_{max} = 12$ and $G_{max} = 14$. The k-points in tetra-mesh was considered 14 × 14 × 14 in the irreducible Brillouin zone (IBZ), and the convergence energy of self-consistent iterations was considered to be 0.00001 Ry.

3. Results and discussion

3.1 *Structural properties*

Heusler alloys of composition 2:1:1 are ternary compounds belonging to a family of materials which crystallise in the cubic lattice in the form of four face-centred cubes which interpenetrate diagonally [37]. Heusler alloys have a chemical general formula X_2YZ where X and Y are transition metals and Z is a *sp* element. These alloys belong to the phase ($L2_1$, space group Fm3m, N ° 225) $AlCu_2Mn$-type if Z (X)> Z (Y) of the same line of the periodic table with atomic positions 4*a* (0, 0, 0), 4*b* (1/2, 1/2, 1/2), 8*c* (1/4, 1/4, 1/4), occupied by X, Y, Z respectively [38]. If Z (X) <Z (Y) they crystallise in the structure of $CuHg_2Ti$-type (X-Type, space group $F\bar{4}3m$, N ° 216) where X occupies 4*b* (1/2, 1/2, 1/2) and 4*d* (3/4, 3/4, 3/4) and the Y and Z atoms are located at 4*c* (1/4, 1/4, 1/4) and 4*a* (0, 0, 0) respectively [39], the latter type of alloy is identified by inverse-Heusler (figure 1).

To determine the structural parameters and the most favourable structure of our alloys, we carried out calculations of the total energy according to the volume of the elementary meshes in the two phases $L2_1$ and X-Type, each one in both states (without and with spin-polarised calculations) at the same time, in order to view the paramagnetic (PM) and the ferromagnetic (FM) states (figure 2). Structural optimisation was carried out by minimising the total energy as a function of volume V using the Murnaghan's equation of state [40]. Various results obtained are grouped in table 1. Figure 2 shows that the investigated compounds are energetically more stable in the $AlCu_2Mn$-type structure within the FM state; therefore, we consider this ground-state structure for all other properties. The lattice parameter (a), bulk modulus (B) and derivative of bulk modulus (B') for all compounds in their stable magnetic configuration listed in table 1 are in good agreement with recent theoretical calculations using the GGA approximation [41] with the Wien2k calculation code, as well as those using the GGA approximation [42], with the CASTEP calculation code.

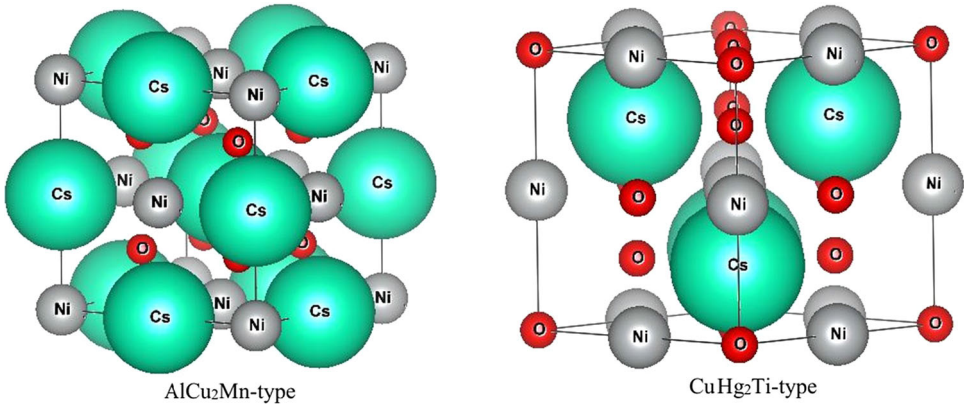


Figure 1. Heusler alloy structures of $CsNiO_2$ and $CsCuO_2$ I, AlCu2Mn-type and CuHg2Ti-type.

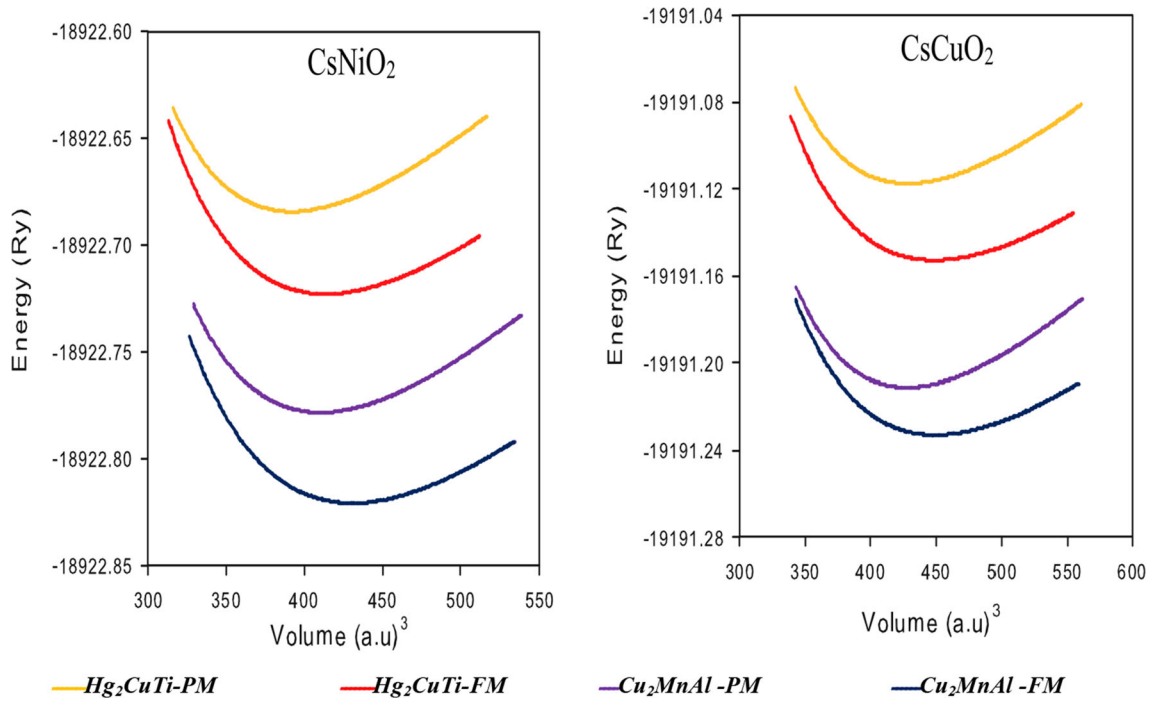


Figure 2. Total energy vs. volume cells of $CsNiO_2$ and $CsCuO_2$ Heusler compounds.

The chemical and thermodynamic stabilities show that our compounds are stable in their crystalline structures. For that, we have calculated the formation energy E_f and cohesive energy E_c. The calculations of both energies are presented in table 1. The negative values of formation energy imply that these materials are energetically favourable and exothermic. Also, we remark that the calculated cohesive energy values are negative and their absolute values are considerable. This confirms that these compounds are physically stable and their chemical bond energies are high. The negative values of both energies indicate that these compounds can be synthesised experimentally.

3.2 *Optoelectronic properties*

To know the electronic behaviour and to better understand the half-metallic characters of the proposed compounds, the band structures as well as the density of states (DOS) of $CsNiO_2$ and $CsCuO_2$ Heusler alloys are calculated and illustrated in figures 3 and 4, respectively. From figure 3, we clearly see that the band structures have a metallic nature in one of the spin direction (spin-down) because there are DOS at the Fermi level, and these DOS are generated by an overlap between the conduction and valence bands of this spin channel. The other one (spin-up) presents the semiconductor nature due to the band gaps in the vicinity of the Fermi level.

Table 1. Calculated structural proprieties, formation and cohesive energies of $CsNiO_2$ and $CsCuO_2$ Heusler compounds.

Compound	a (A)	B (GPa)	B'	E_c (Ry)	E_f (Ry)
$CsNiO_2$	6.34	50.56	4.92	− 1.25	− 0.37
	6.35 [41]	50.87 [41]	4.83 [41]	− 1.26 [41]	− 0.37 [41]
	6.38 [42]	50.62 [42]	4.75 [42]	− 0.53 [42]	− 0.31 [42]
$CsCuO_2$	6.45	39.63	4.85	− 1.46	− 0.58
	6.44 [41]	39.89 [42]	5.04 [41]	− 1.46 [41]	− 0.58 [41]

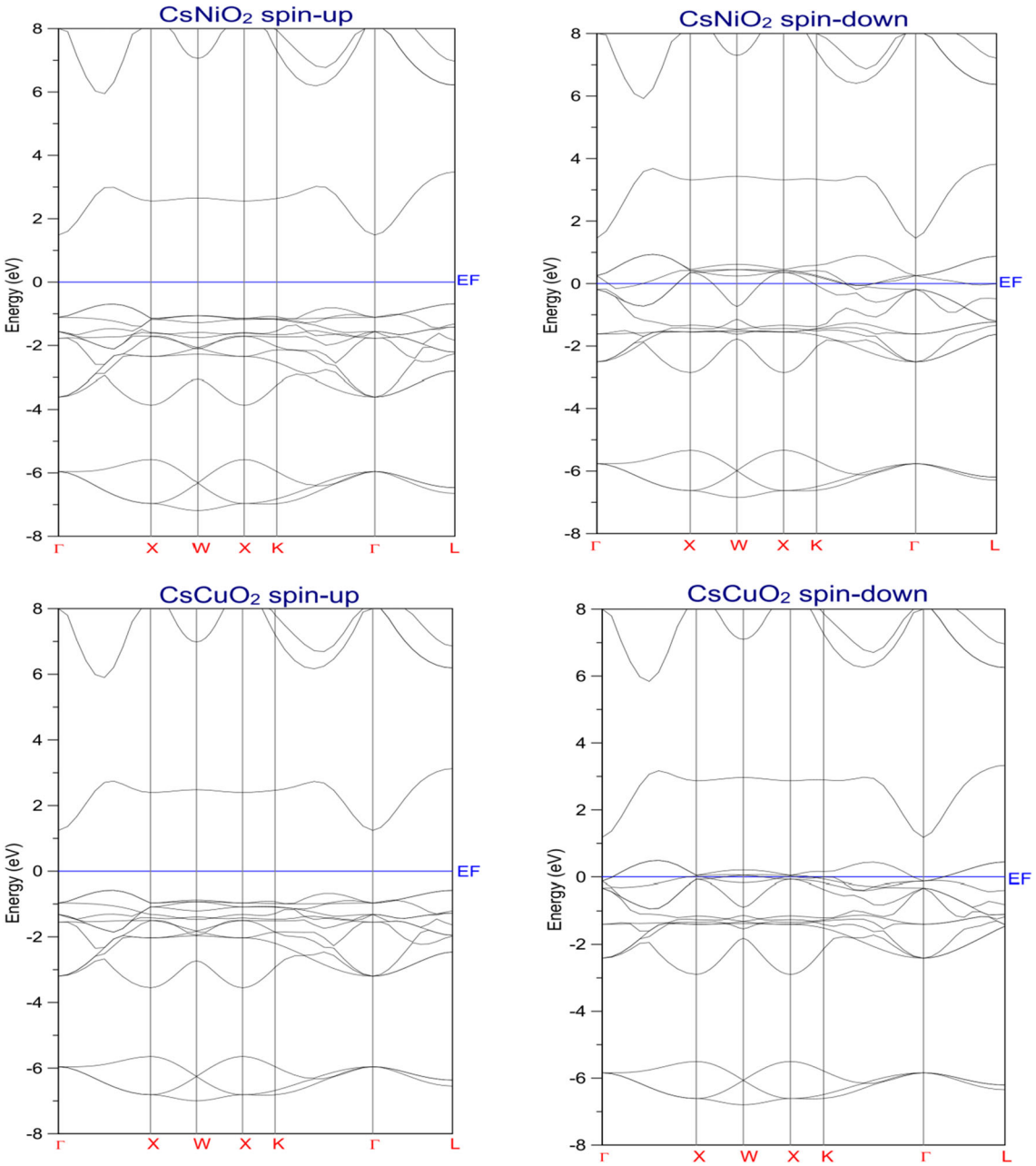


Figure 3. The spin-up and spin-down band structures of $CsNiO_2$ and $CsCuO_2$ Heusler compounds.

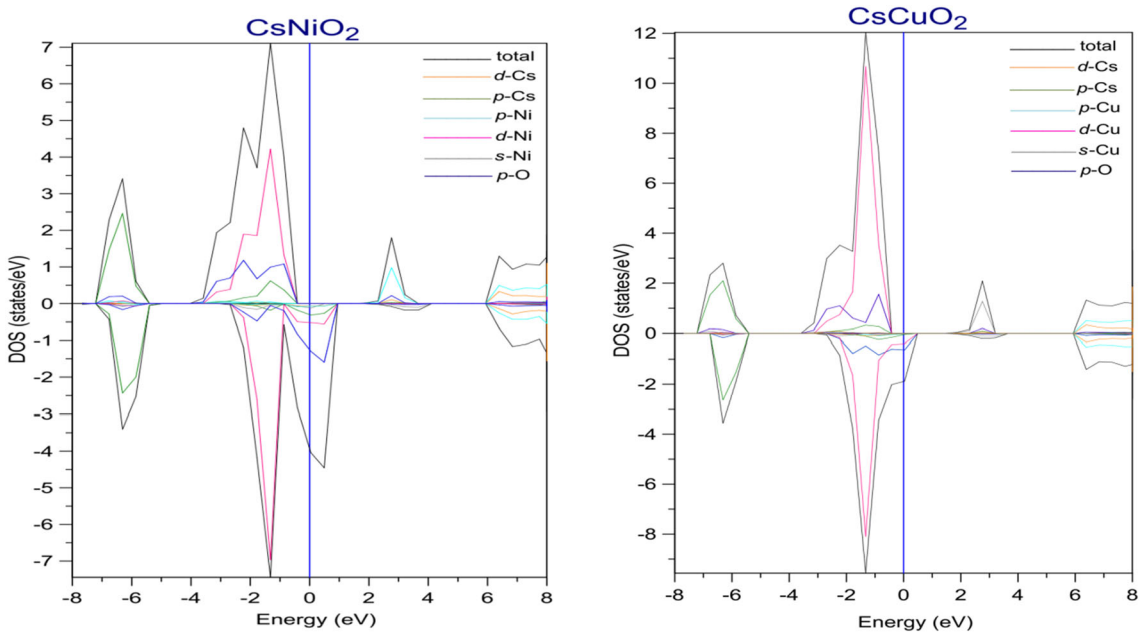


Figure 4. The calculated total and partial DOS of $CsNiO_2$ and $CsCuO_2$ Heusler compounds.

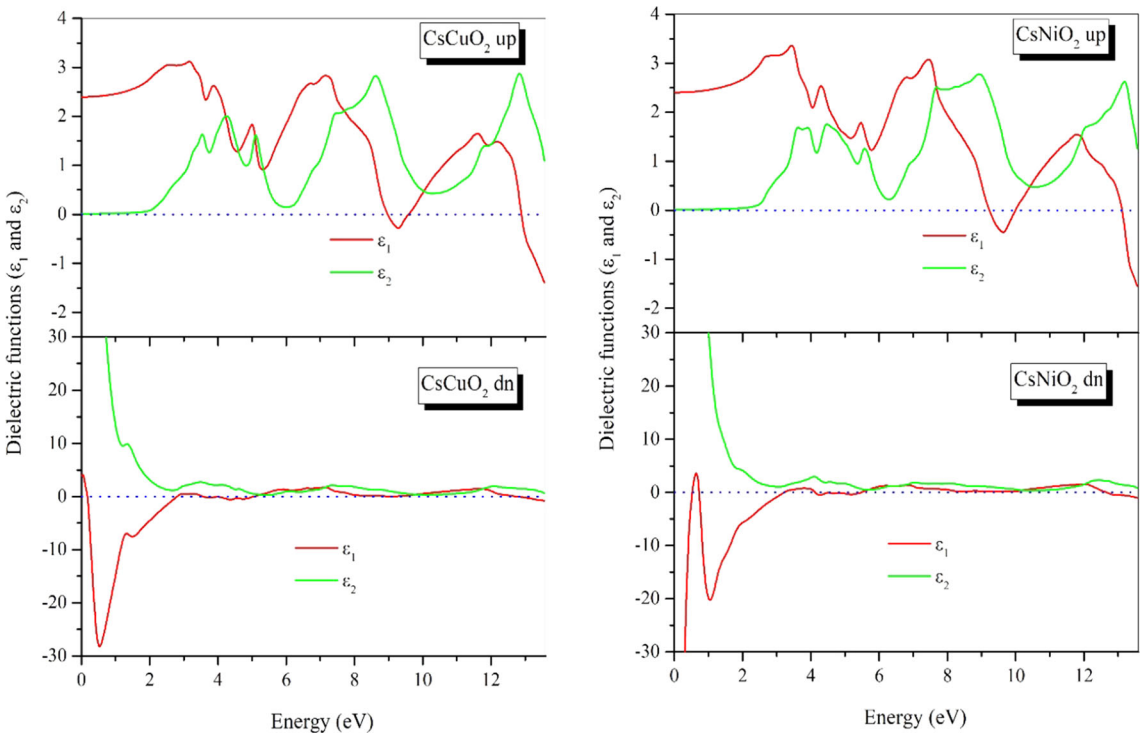


Figure 5. The calculated spin-up and spin-down of the real and the imaginary dielectric function spectra for $CsNiO_2$ and $CsCuO_2$ Heusler compounds.

Table 2. Calculated total and atomic magnetic moments per formula unit, the band gap and the half-metallic gap of $CsNiO_2$ and $CsCuO_2$ Heusler compounds.

Compound	E_g (eV)	E_{HM} (eV)	M_{Cs} (μB)	M_Y (μB)	M_O (μB)	M_{int} (μB)	M_{tot} (μB)
$CsNiO_2$	2.08	0.61	0.074	1.291	0.81	0.022	3
	1.93 [41]	0.61 [41]	0.07 [41]	1.33 [41]	0.80 [41]	0.02 [41]	3 [41]
	2.03 [42]	0.52 [42]	0.14 [42]	1.31 [42]	1.56 [42]		3 [42]
$CsCuO_2$	1.69	0.58	0.09	0.194	0.880	−0.024	2
	1.67 [41]	0.58 [41]	0.07 [41]	0.26 [41]	0.84 [41]	0.02 [41]	2 [41]

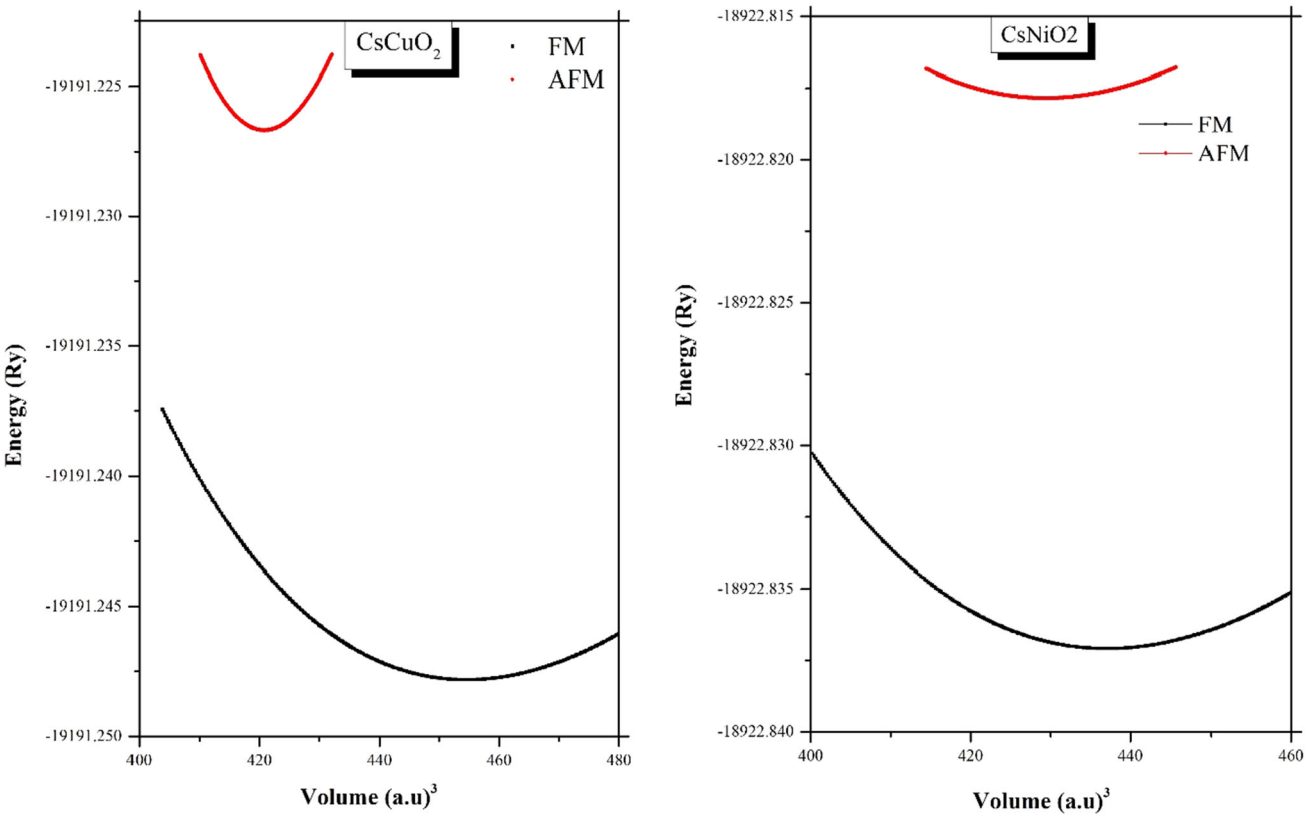


Figure 6. Total energy vs. volume cells of $CsNiO_2$ and $CsCuO_2$ Heusler alloys for ferromagnetic (FM) and antiferromagnetic (AFM) phases.

Consequently, the two deferential natures of the band structures for each alloy confirm the HM behaviour of these compounds, and therefore the latter has a spin polarisation of 100% at the Fermi level. In addition, these compounds have semiconducting nature, having indirect energy gaps due to the conduction band minimum and valence band maximum that are located at different points of the Brillouin zone. Otherwise, the half-metallicity of these compounds demonstrates half-metallic gaps, which are defined as the difference between the maximum value of the valence band energy in the semiconductor sub-bands and the Fermi level. The calculated values of the semiconductor and half-metallic gaps are summarised in table 2. These results are in good agreement with the recent theoretical calculations [41,42].

In addition, to further illustrate the source of the half-metallic character, the total and partial density of states (TDOS, PDOS) of both compounds have also been calculated. As shown in figure 4, the DOSs of the two compounds are mainly due to the p orbital of Cs and O atoms in the range of −7.5 to −5.5 eV. The range between −4 and −1 eV is mainly provided by the d states of the Ni(Cu) atom and the p states of the O atom, with small contributions of the p states of the Cs atom; in which the part between −0.3 and 2 eV for spin-up DOS does not exist which demonstrates the semiconductor nature. On the other hand, in the same region

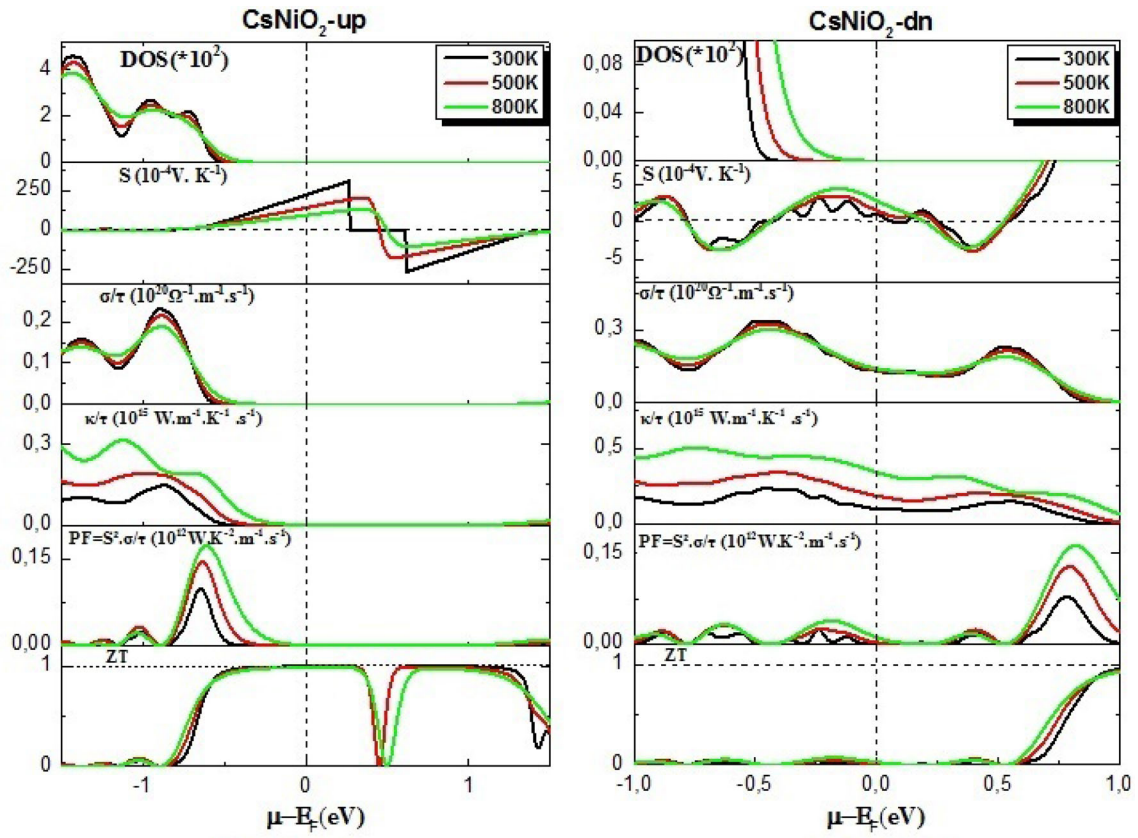


Figure 7. Density of states, Seebeck coefficient (S), electrical conductivity (σ/τ), electronic thermal conductivity (κ/τ), PF and the figure of merit (ZT) for $CsNiO_2$ Heusler compound.

for spin-down, there are states which cross the Fermi level demonstrating the half-metallic nature. The DOS located at 1–10 eV in both spins are mainly due the p states of Cs, Cu and O.

For more details about the electronic structure, we have also calculated the complex dielectric function for the studied compounds and their derivatives for both spin channels. Further details of the calculations of the optical properties and optical relationships can be found in ref. [43]. The calculation of the optical spectra of the dielectric function was performed with 10000 k-points in the Brillouin zone. Figure 5 shows the calculated imaginary and real parts ε_2 and ε_1, respectively of the optical dielectric function as a function of the photon energy from 0.0 to 14.0 eV. The imaginary part shows that there exists an optical gap for $CsCuO_2$ and $CsNiO_2$ compounds under the spin-up state. These observations support our previous result that the spin-up channel shows semiconducting character, while for the spin-down state there exists sharp rise at low energy, which is due to indirect intraband excitations which also confirm that the spin-down state exhibits metallic character. This result supports our previous findings and is consistent with the HMF gap in the spin-up band structure.

3.3 *Magnetic properties*

In the following section, we review and discuss the detailed results of the magnetic properties. The total and the atomic magnetic moments of the unit cells of $CsNiO_2$ and $CsCuO_2$ compounds are estimated and summarised in table 2. We have noted from this table that the total magnetic moments (M_{tot}) for all compounds are integer values demonstrating the HM characteristics of these materials. Again, the half-metallic characteristic is consistent with the integral value of the magnetic moment of the unit cell. In addition, due to the magnetic moment values, we conclude that the materials do not obey the traditional Slater–Pauling rule [44]. According to table 2, in the $CsNiO_2$ compound, the main contribution of M_{tot} is from the Ni atom, while for $CsCuO_2$ compound, since the $d$orbital of the Cu atom is filled with nine electrons, the magnetic moment of Cu should be 1 μB according to Hund's rule, but it has a small magnetisation. This is due to the p–d hybridisation between the Cu and O atoms which reduces the magnetisation of Cu. In table 2, the positive signs of the magnetic moments indicate the ferromagnetic interaction, and therefore, these positive values demonstrate that $CsNiO_2$ and

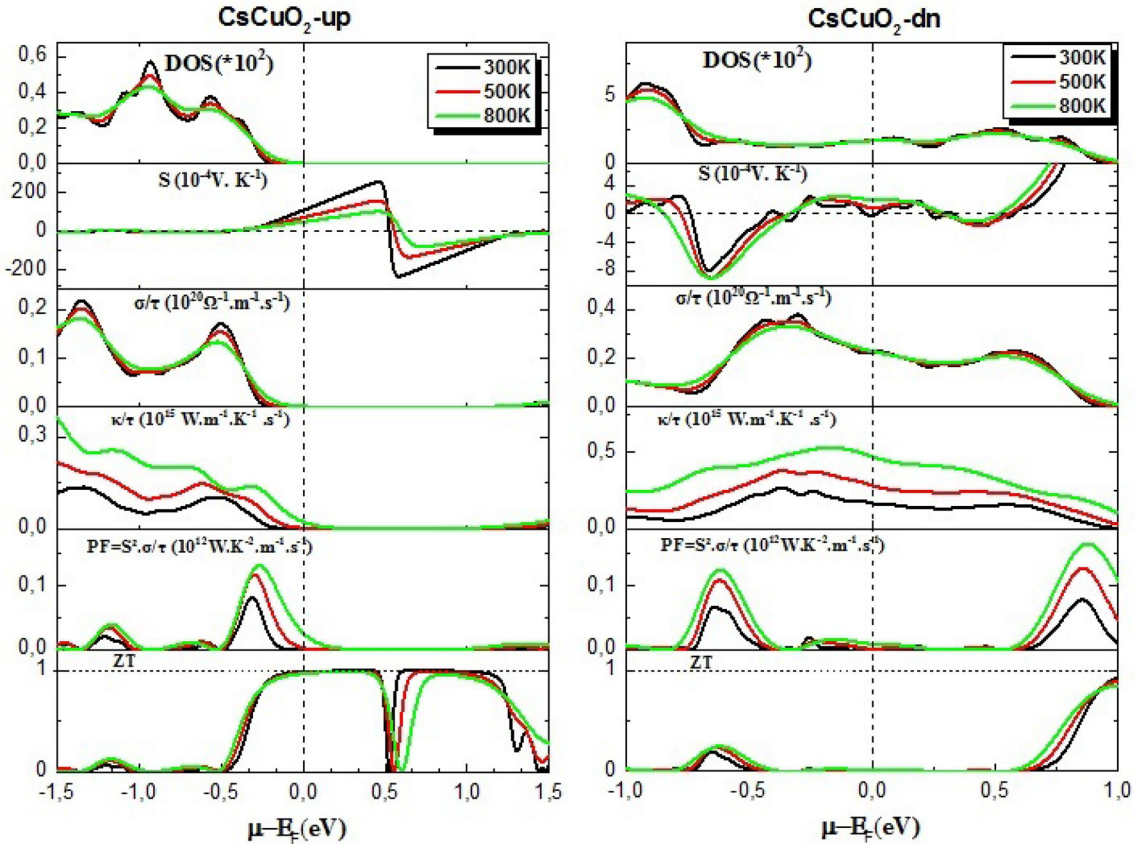


Figure 8. Density of states, Seebeck coefficient S, electrical conductivity (σ/τ), electronic thermal conductivity (κ/τ), PF and the figure of merit (ZT) for $CsCuO_2$ Heusler compound.

$CsCuO_2$ are HMFs. The obtained results are in reasonable agreement with works reported in refs [41,42].

In order to confirm the application of materials in the high performance technological field, it is necessary to know the Curie temperature. In the mean-field approximation, the Curie temperature is related to the total energy difference between ferromagnetic and antiferromagnetic phases ($\Delta E_{\mathrm{FM-AFM}}$) according to the following equation [45]:

$$T_{\mathrm{c}} = \frac{2\Delta E_{0_{\mathrm{AFM-FM}}}}{3K_{\mathrm{B}}},$$

where K_{B} is the Boltzmann constant.

For that, the calculations are done for the ferromagnetic phase as well as for the antiferromagnetic phase (figure 6). The results show that both compounds are energetically more stable in the ferromagnetic phase and the Curie temperature of our compounds are found to be 2023.26 K and 2221.91 K for $CsNiO_2$ and $CsCuO_2$, respectively. The values of T_{c} are higher than room temperatures making the investigated compounds suitable for spintronic devices.

3.4 *Thermoelectric properties*

We used the BoltzTrap [46] package to calculate the thermoelectric properties. The method uses the Fourier expansion of the band energies where the space-group symmetry is maintained by using star functions. This procedure helps to calculate band structure-dependent quantities such as thermoelectric properties. These properties give the possibility to assess transport parameters such as the Seebeck coefficient, electrical conductivity, thermal conductivity and the figure of merit (ZT) as a function of temperature (T). This last parameter characterises the efficiency of the material, and the criterion $ZT \geq 1$ is generally retained for applications [47]. We have investigated these parameters for both spin channels at three different temperatures as shown in figures 7 and 8. We remark that at 300 K both compounds exhibit large S in n-type carriers with S decreases with decreasing temperature and $CsNiO_2$ has larger S than $CsCuO_2$ for both spin channels. This is attributed to the different valence electrons of both compounds, leading to an inverse relationship between n and S [48]. By contrast, increasing of S starts from -0.5 in p-type doping range.

The investigation of the electrical conductivity (σ/τ) as a function of ($\mu - E_F$) shows that for all the cases the temperature 300 K induce the highest electrical conductivity in the *p*-type doping range, depicting at higher temperature the mobility increases by reducing the electrical conductivity. The difference in values of electrical conductivity for both compounds is due to the carrier concentration, carrier's type and carrier's mobility.

Generally, the thermal conductivity κ is expressed as $\kappa = \kappa_e + \kappa_L$ [49,50] where κ_e is the electronic thermal conductivity and κ_L is the lattice thermal conductivity (the phonon vibrations). In the BoltzTrap code, the phonon energy is small so that the phonon–phonon and the electron–phonon interactions can be neglected in the calculation. The parameter (κ/τ) inversely affects the thermoelectric performance of the materials. From figures 7 and 8 it can be seen that the electronic conductivity increases with increase in temperature in both compounds in negative range of chemical potential, the maximum is localised in p-type region, 0.4 and 0.3 at 800 K for $CsCuO_2$ and $CsNiO_2$, respectively. In n-type region, the values of thermal conductivity are linear and close to zero for spin-up channel and depend on chemical mobility for spin-down channel. Finally, the power factor PF is an important quantity to examine the efficiency of the thermoelectrical materials; it links to the figure of merit ZT. From the analysis of PF, we can see that the PFs of both compounds increase with increasing temperature. PF is maximum in p-type range for spin-up, by contrast, is located in n-type range for spin-down. The variation of the ZT with temperature reaches a maximum of 0.99 at 300 K for both compounds; these values are attributed to the high Seebeck coefficient. The DOS as a function of temperature reveals that the half metallic behaviour is conserved up to 800 K. All these observations indicate that our investigated compounds are HMFs and this behaviour is conserved at high temperature. Therefore, the present compounds are potential candidates for the spintronic thermoelectric devices.

4. Conclusion

In summary, we have employed the *ab-initio* FP-LAPW method as implemented in Wien2k code to study the structural, optoelectronic, magnetic and thermoelectric properties of the $CsNiO_2$ and $CsCuO_2$ Heusler compounds. We have found that our compounds are energetically more favourable in the $AlCu_2Mn$-type structure within the FM state, and we have introduced this structure as the ground-state structure for these compounds to calculate all the other investigated properties. We checked the thermodynamic stability by calculating the formation and cohesive energies. The study of the optoelectronic properties shows that these compounds are half-metallic ferromagnetic (HMF) materials with large semiconductor and half-metallic gaps. The half-metallicity is due to the *p–d* hybridisation. The estimated magnetic moments reveal that the Ni, Cu atoms and O are the main contributors to the total magnetic moments of these compounds. The total magnetic moments are all integers and do not satisfy the Slater–Pauling rule. Furthermore, the calculated transport parameters categorised our compounds as good candidates for thermoelectric applications.

Acknowledgements

This work was financially supported by DGRSDT (The general directorate for scientific research and technological development).

References

[1] S A Wolf, D D Awschalom, R A Buhrman, J M Daughton, S von Molnár, M L Roukes, A Y Chtchelkanova and D M Treger, *Science* **294**, 1488 (2001)
[2] K Samanta, P Sanyal and T Saha-Dasgupta, *Sci. Rep*. **5**, 15010 (2015)
[3] S Berri, *J. Magn. Magn. Mater*. **385**, 124 (2015)
[4] S Berri, N Bouarissa and M Attallah, *J. Supercond. Nov. Mag*. **33**, 1737 (2020)
[5] R De Groot, F Mueller, P Van Engen and K Buschow, *Phys. Rev. Lett*. **50**, 2024 (1983)
[6] C Felser, G H Fecher and B Balke, *Angew. Chem. Int*. **46**, 668 (2007)
[7] S Trudel, O Gaier, J Hamrle and B Hillebrands, *J. Phys. D* **43**, 193001 (2010)
[8] I Galanakis, P Mavropoulos and P H Dederichs, *J. Phys. D* **39**, 765 (2006)
[9] K Özdogan, I Galanakis, E Şaşioglu and B Aktaş, *J. Phys. Condens. Matter* **18**, 2905 (2006)
[10] Z Wen, T Kubota, T Yamamoto and K Takanashi, *Sci. Rep*. **5**, 18387 (2016)
[11] R Keizer, S Goennenwein, T Klapwijk, G Miao, G Xiao and A Gupta, *Nature* **439**, 825 (2006)
[12] V Pardo and W E Pickett, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 166803 (2009)
[13] H Li, H Bao, B Song, W Wang, X Chen, L He and W Yuan, *Physica B* **403**, 4096 (2008)
[14] Y Yang, O Chen, A Angerhofer and YC Cao, *J. Am. Chem. Soc*. **128**, 12428 (2006)
[15] W Pickett and D Singh, *J. Magn. Magn. Mater*. **172**, 237 (1997)
[16] R A de Groot and F M Mueller, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983)
[17] X Q Chen, R Podloucky and P Rogl, *J. Appl. Phys.* **100**, 113901 (2006)
[18] K Özdoğan, I Galanakis, E Şaşıoğlu and B Aktaş, *Solid State. Commun*. **142**, 492 (2007)

[19] V Sharma, A K Solanki and A Kashyap, *J. Magn. Magn. Mater*. **322**, 2922 (2010)
[20] G D Liu, X F Dai, H Y Liu, J L Chen and Y X Li, *Phys. Rev. B* **77**, 014424 (2008)
[21] S Kervan and N Kervan, *Intermetallics* **24**, 56 (2012)
[22] S Kervan and N Kervan, *Intermetallics* **37**, 88 (2013)
[23] I Galanakis, K Özdoğan, E Şaşıoğlu and B Aktaş, *Phys. Rev. B* **75**, 172405 (2007)
[24] J Li, YX Li, G X Zhou, Y B Sun and C Q Sun, *Appl. Phys. Lett*. **94**, 242502 (2009)
[25] N Xing, Y Gong, W Zhang, J Dong and H Li, *Comput. Mater. Sci.* **45**, 489 (2009)
[26] X P Wei, J B Deng, G Y Mao, S B Chu and X R Hu, *Intermetallics* **29**, 86 (2012)
[27] T Hadji, H Khalfoun, H Rached, Y Guermit, A Azzouz-Rached and D Rached, *Eur. Phys. J. B* **93**, 214 (2020)
[28] H Saib, S Dergal, H Rached and M Dergal, *SPIN* **10**(**4**), 2050025 (2020)
[29] G Yong-Chun, W Xiao-Tian and H Rozale, *Chin. Phys. B* **24**(**6**), 067102 (2015)
[30] X P Wei, Y D Chu, X W Sun, J B Deng and Y Z Xing, *Superlattice Microst.* **74**, 70 (2014)
[31] Jiangtao Du, Shengjie Dong, X T Wang, Hui Zhao, L Y Wang and L F Feng, *AIP Adv*. **6**, 105308 (2016)
[32] F Bagverdi and F Ahmadian, *J. Supercond. Nov. Magn*. **28**, 2773 (2015)
[33] Z Erfan and F Ahmadian, *J. Supercond. Nov. Magn*. **28**, 3301 (2015)
[34] P Blaha, K Schwarz, P Sorantin and S K Trickey, *Comput. Phys. Commun.* **59**, 339 (1990)
[35] P Hohenberg and W Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964)
[36] J P Perdew, S Burke and M Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett*. **77**, 3865 (1996)
[37] I Galanakis, P Mavropoulos and P H Dederichs, *J. Phys. D* **39**, 765 (2006)
[38] F Heusler, *Z. Anorg. Allg. Chem*. **161**, 159 (1927)
[39] J Winterlik, G H Fecher, B Balke, T Graf, V Alijani, V Ksenofontov, C A Jenkins, O Meshcheriakova, C Felser and G Liu, *Phys. Rev. B* **83**, 174448 (2011)
[40] F Murnaghan, *Proc. Natl Acad. Sci*. **30**, 244 (1944)
[41] F Hajizadeh and F Ahmadian, *J. Supercond. Nov. Magn.* **31**, 3515 (2018)
[42] L Fan, F Chen and Z Q Chen, *J. Magn. Magn. Mater*. **478**, 264 (2019)
[43] C Ambrosch-Draxl and J O Sofo, *Comput. Phys. Commun.* **175**, 1 (2006)
[44] I Galanakis, P H Dederichs and N Papanikolaou, *Phys. Rev. B* **66**, 174429 (2002)
[45] M Rostami, M Afkani, M R Torkamani and F Kanjouri, *Mater. Chem. Phys*. **248**, 122923 (2020)
[46] G K H Madsen and D J Singh, *Comput. Phys. Commun.* **175**, 67 (2006)
[47] K Hocine, O Cheref, K Bettine, D Rached, S Benalia, M Rabah, N Benkhettou and H Rached, *SPIN* **10**(**01**), 2050007 (2020)
[48] G J Snyder and E S Toberer, *Nat. Mater.* **7**, 105 (2008)
[49] S A Khandy and Jeng-Da Chai, *J. Magn. Magn. Mater.* **502**, 166562 (2019)
[50] Heng Wang, Jianli Wang, Xianlong Cao and G Jeffrey Snyder, *J. Mater. Chem. A* **2**, 3169 (2014)