

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES



THESE ***DE DOCTORAT EN SCIENCES***

Présentée par: SADOK CHERIF Halima

Spécialité : Chimie

Option : Chimie-physique

Intitulée

**Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques
des alliages Heusler à base de métaux de transition :
Méthode ab initio Wien2k**

Soutenue le : 14/07/2022

Devant le jury composé de :

Président :	<i>M^{me}. HARRACHE Djamila</i>	<i>Pr. U. de Sidi Bel Abbès</i>
Examineurs :	<i>Mr. ZEGGAI Oussama</i>	<i>MCA.U. de Chlef</i>
	<i>Mr. ELAHMAR Mohamed Hichem</i>	<i>MCA.U. Ain Temouchent</i>
Directeur de thèse :	<i>M^{me}. BOUYAKOUB Amel Zahira</i>	<i>Pr. U. de Sidi Bel Abbès</i>
Co-Directeur de thèse :	<i>Mr. BENTOUAF Ali</i>	<i>Pr. U. de Saida</i>

Année universitaire 2021-2022

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements

*Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au sein du laboratoire « physico-chimie des matériaux avancés », à l'université des sciences Djillali Liabés de Sidi Bel Abbés sous la direction de Monsieur le professeur **AMERI Mohammed**.*

*Il m'est très difficile d'exprimer en quelques lignes toute ma gratitude à l'encadreur M^{me} **BOUYAKOUB Amel Zahira**, Professeur à l'Université Djillali Liabés de Sidi Bel Abbés, et à mon Co-encadreur Monsieur **BENTOUAF Ali**, Professeur à l'Université Dr. MOULAY Tahar de Saida, qui m'ont permis de réaliser ce travail et surtout pour leurs précieux conseils, leurs encouragements et leur aide. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes plus vifs remerciements.*

*Je tiens à remercier M^{me} **HARRACHE Djamila** Professeur à l'université Djillali Liabés de Sidi Bel Abbés qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Qu'elle trouve ici l'expression de mon profond respect.*

*J'adresse mes sincères remerciements aux membres du jury, Monsieur **ZEGGAI Oussama** Maître de Conférences à l'Université de CHLEF, et Monsieur **ELAHMAR mohamed Hichem** Maître de Conférences à l'Université Ain Temouchent, qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger mon travail.*

*Je remercie très sincèrement à ma chère sœur **KHELFAOUI Friha** maitre de Conférences à l'Université de Dr. MOULAY Tahar de Saida, pour son soutien son aide et ses conseils scientifiques qu'elle m'a prodigué.*

Enfin, j'exprime mes sincères remerciements à mes proches et ceux qui m'ont soutenue et encouragé au cours de la réalisation de cette thèse.

Dédicace

Je dédie ce travail à la mémoire de mon cher père et mon adorable frère Krimo.

A ma chère Maman, à qui je dois tout et qui m'ont soutenu jusqu'au bout.

A mes Frères, à qui je souhaite beaucoup de réussite dans leurs vies.

A tous mes amis, à qui je souhaite de bonheur et de réussite.

A tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à ce travail.

Je dédie ce travail.

SADOK CHERIF Halima

Résumé

Notre étude a pour objectif de déterminer les propriétés physico-chimiques des alliages full-Heusler à base de cobalt Co_2HfZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}$ et Sn). Pour cela, nous avons effectué des calculs des propriétés structurales, électromagnétiques, élastiques et thermodynamiques de ces composés, en utilisant la méthode ab-initio des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, avec l'approximation GGA-PBESol et le potentiel de Becke-Johnson modifié mBJ. Cette méthode permet d'obtenir une meilleure optimisation des structures de bande et des densités d'états de ces matériaux. À la lumière des résultats obtenus dans la présente étude, il apparaît que ces alliages présentent un comportement ferromagnétique demi-métallique et sont thermodynamiquement stables et pourraient être élaborés expérimentalement. Ainsi, ils sont classifiés comme matériaux à nature dure, ductile, et anisotrope. D'autre part, les propriétés physico-chimiques de ces alliages dépendent fortement de la nature de leur élément Z. Enfin, nos résultats sont prometteurs et confirment que ces composés sont très attractifs pour les applications en spintronique.

Mots clés : full-Heusler, Wien2k, mBJ, élastique, thermodynamique, spintronique.

Abstract

The objective of this study is to determine the physico-chemical properties of cobalt-based full Heusler alloys Co_2HfZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}$ and Sn). For this, we performed calculations of the structural, electromagnetic, elastic, and thermodynamic properties of these compounds, using the ab-initio method of linear augmented plane waves (FP-LAPW) implemented in the Wien2k code, with the approximation GGA-PBESol and the potential of Becke-Johnson modified mBJ. This method makes it possible to obtain a better optimization of the belt structures and the densities of the states of these materials. In the light of the results obtained in this study, it appears that these alloys have a semi-metallic ferromagnetic behavior and are thermodynamically stable and could be developed experimentally. Thus, they are classified as hard, ductile, and anisotropic materials. On the other hand, the physico-chemical properties of these alloys strongly depend on the nature of their Z element. Finally, our results are promising and confirm that these compounds are very attractive for applications in spintronics.

Key words: full-Heusler, Wien2k, mBJ, elastic, thermodynamic, spintronic.

الملخص

تهدف دراستنا إلى تحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للسبائك الكاملة هوسلر بقاعدة الكوبالت Co_2HfZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}$ و Sn) حيث أجرينا حسابات الخصائص الهيكلية، الكهرومغناطيسية، المرنة والديناميكية الحرارية لهذه المركبات. باستخدامنا طريقة ab-initio للموجات المستوية المعززة الخطية (FP-LAPW) المطبقة بواسطة برنامج Wien2k، مع التقريب GGA-PBESol و طاقة بيك-جونسون المعدلة mBJ تسمح هذه الطريقة بالحصول على تحسين أفضل لهياكل النطاق وكثافة الحالة لهذه المواد. تشير نتائجنا إلى أن هذه المركبات تظهر سلوكًا مغناطيسيًا حديديًا نصف معدني، ويمكن تصنيعها تجريبيًا باعتبارها مستقرة من ناحية الديناميك الحرارية. وبالتالي يتم تصنيف هذه المركبات على أنها مواد ذات طبيعة صلبة، مطيلة ومتباينة الخواص. من ناحية أخرى، تعتمد الخصائص الفيزيائية والكيميائية لهذه السبائك بشدة على طبيعة عنصرها Z. أخيرًا تؤكد نتائجنا الواعدة على أن هذه المركبات جذابة للتطبيقات في مجالات سبينترونيك.

الكلمات المفتاحية: مركبات هوسلر، Wien2k، mBJ، المرونة، الديناميكا الحرارية، سبينترونيك.

Email : skh_halima@yahoo.fr

Table des matières

Remerciements	i
Dédicace.....	ii
Résumé	iii
Table des matières	iv
Liste des figures	vi
Liste des tableaux.....	viii
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I. CONCEPT GENERALE SUR LES COMPOSES HEUSLER.....	8
I.1. Introduction	8
I.2. Rappel historique.....	8
I.3. Structure cristallographique des alliages Heusler	11
I.3.1. Les composés demi-Heusler et Full-Heusler	12
I.3.2. Les composés Heusler inverse et les alliages quaternaires.....	17
I.3.3. Propriétés structurales et phénomènes d'ordre-désordre :.....	18
I.4. Propriétés magnétiques et électroniques des composés Heusler.....	25
I.4.1. Propriétés magnétiques et comportement de règle de Slater-Pauling.....	25
I.4.2. Température de Curie et l'origine de gap des alliages Heusler.....	33
I.4.3. Ferromagnétiques demi-métalliques et Polarisation de spin	40
I.5. Composés Heusler dans des dispositifs pour applications spintroniques.	44
I.5.1. Avancement en spintronique	44
I.5.2. Aperçu sur Magnétorésistance géante GMR et Magnétorésistance Tunnel TMR.....	48
I.5.3. Composés Heusler pour la spintronique	53
I.6. Références.....	56
CHAPITRE II. GENERALITES SUR LA METHODOLOGIE DE CALCUL	65
II.1. Introduction.....	65
II.2. Quelques notions de base	65
II.2.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	67
II.2.2. Fonctionnelle d'échange-corrélation.....	68
II.2.3. Approximation de la densité locale (LDA)	68
II.2.4. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	69
II.2.5. La Fonctionnelle de Tran et Blaha mBJ	69
II.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).....	70
II.3.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	71
II.3.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).....	74
II.3.3. Développement en orbitales locales (LAPW+LO) et APW+lo	76
II.3.4. Le principe de la méthode FP-LAPW	78
II.4. Code de simulation Wien2k.....	78
II.4.1. Description générale du code Wien2k.....	78

II.4.2. Déroulement des fichiers et programmes du Wien2k	80
II.4.3. Caractéristiques du code Wien2k.....	85
II.5. <i>Références</i>	87
CHAPITRE III. RESULTATS & DISCUSSION	90
III.1. <i>Propriétés structurales</i>	90
III.1.1. Optimisation structurelle.....	90
III.1.2. Energie de formation et cohésion.....	93
III.2. <i>Propriétés électroniques</i>	95
III.2.1. Propriétés magnétiques et comportement de Slater-Pauling :.....	95
III.2.2. Calcule la polarisation de spin	99
III.2.3. Structure des bandes d'énergie et densités d'états	100
III.3. <i>Propriétés élastiques et stabilité mécanique</i>	108
III.3.1. Introduction.....	108
III.3.2. Stabilité mécanique	110
III.4. <i>Propriétés thermodynamiques</i>	116
III.5. <i>Références</i>	128
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	133

Liste des figures

Figure I-1: Représentation schématique des différentes structures des composés demi- et full Heusler [14,27].	10
Figure I-2: Structures cristallines des alliages (a) demi-Heusler Structures $C1_b$ et (b) Full-Heusler structures $L2_1$. [86].	13
Figure I-3: a) Structure Sel de roche NaCl, (b) structure de ZnS et leurs relations avec la structure Half-Heusler (c) , (d) la structure Full-Heusler.[88].	14
Figure I-4: Les composés Heusler à base de Mn_2 forment à la fois la structure inverse et la structure régulière, selon l'élément en position Y [58].	18
Figure I-5: (a) La structure de Heusler inverse $CuHg_2Ti$ et (b) la version quaternaire $LiMgPdSn$ [58].	18
Figure I-6: Vue d'ensemble des types de désordre les plus importants survenant dans la structure de Half-Heusler : (a) désordre de type CaF_2 , (b) désordre de type $NaTl$, (c) désordre de type Cu_2MnAl , (d) désordre de type $CsCl$ et (e) désordre de type tungstène.[58]	20
Figure I-7: Aperçu des différents types de structures atomiquement désordonnées pour la structure des composés Heusler X_2YZ [14].	22
Figure I-8: Distribution constante de réseau de (a) demi-Heusler et (b) Full-Heusler par rapport à l'élément X. [62,64,96].	25
Figure I-9: (a) Les composés demi-Heusler XYZ . (b) Les composés Full-Heusler X_2YZ . (c) sous-réseau de type ZnS [93].	27
Figure I-10: la courbe de Slater-Pauling pour les composés de Heusler [58].	28
Figure I-11: Moments de spin totaux calculés par unité de formule (M_t) en fonction du nombre total d'électrons de valence par unité de formule (N_v) pour les alliages (panneau de gauche) Half-Heusler et (panneau de droite) Full-Heusler [20,60,63].	31
Figure I-12: a) Température de Curie T_c (K) en fonction de Moment magnétique par atome m (μ_B) et b) la température de Curie T_c des composés Heusler à base de Co_2 en fonction du nombre d'électrons de valence N_v [109].	34
Figure I-13: Répartition de la température de Curie des alliages Heusler (a) demi-Heusler et (b) Full-Heusler par rapport à l'élément X. Les données expérimentales sont utilisées à partir des réf.[62,64,125].	36
Figure I-14: Illustrations schématiques de l'origine de la bande interdite minoritaire dans (a) la demi-Heusler ($NiMnZ$) et (b) les alliages Full-Heusler (Co_2MnZ)[63].(d) Zone de Brillouin et points de haute symétrie pour le réseau fcc.	38
Figure I-15: Illustration schématique de l'hybridation du ferromagnétique demi-métallique $MnNiSb$. (a) Le sous-réseau covalent de zinc blende $[NiSb]^{-3}$ est formé à partir des états atomiques Ni et Sn, et (b) les orbitales hybrides $[NiSb]^{-3}$ interagissent avec Mn^{+3} . Quatre électrons non appariés sont situés à E_F qui correspondent au moment magnétique observé de $4 \mu_B$. [90]	39
Figure I-16: Diagramme d'orbital moléculaire de Co_2MnSi [90].	40
Figure I-17: Représentation schématique du DOS pour un demi-métal par rapport aux métaux normaux et aux semi-conducteurs. [131]	41
Figure I-18: Illustration schématique de la densité d'états (a) un métal, (b) un métal (spin Polarisé), (c) un corps ferromagnétique (d) un corps ferromagnétique demi-métallique, et (e) un corps demi-métallique ferrimagnétique compensé. [58]	42
Figure I-19: Concept de Spintronique[14]	45
Figure I-20: Développement de dispositifs spintroniques [14].	46
Figure I-21: Génération de courant polarisé en spin. [14].	46

Figure I-22: Un système multicouche GMR Fe - Cr - Fe avec couplage d'échange ferromagnétique (à gauche) ou antiferromagnétique (à droite) entre les couches de fer ; le couplage magnétique peut être ajusté en faisant varier l'épaisseur de la couche d'espacement non magnétique[133].	49
Figure I-23: Une configuration multicouche typique pour la mesure du GMR. Les flèches rouges indiquent le sens du courant dans les configurations CIP et CPP. Les flèches blanches indiquent le couplage d'échange entre les couches magnétiques (en bleu).[133]	50
Figure I-24: Un dispositif TMR typique se compose d'une couche magnétique épinglée (verte) et d'une couche magnétique libre (verte ou rose) séparées par une couche isolante (bleue). [147]	52
Figure I-25: Relations schématiques entre les dispositifs spintroniques et leurs exigences pour utiliser des films en alliage Heusler semi-métalliques. [169]	53
Figure I-26: Développement du rapport TMR pour les MTJs avec électrodes Heusler. Les symboles ouverts indiquent la valeur TMR à 5 K, tandis que les symboles remplis affichent la valeur à température ambiante. Données extraites de la Réf. [148,149,176–182].	54
Figure II-1: Répartition de la cellule unitaire selon la méthode APW, une région interstitielle et des régions sphériques « Muffin-Tin » : sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β , respectivement.	70
Figure II-2: StructGen de composé TiC. [1]	81
Figure II-3: Déroulement du programme dans WIEN2k [64]	84
Figure III-1: Structure cristalline des alliages Heusler complets Co_2HfZ ($Z = \text{Al, Ga, Si, Sn}$).....	91
Figure III-2: Variation de l'énergie totale calculée en fonction de la constante de réseau pour les alliages Heusler Co_2HfZ ($Z = \text{Al, Ga, Si et Sn}$) en phases ferromagnétiques (FM).....	92
Figure III-3: Relation entre les moments de spin totaux et leur nombre d'électrons de valence pour les composés Heusler Co_2HfAl , Co_2HfGa , Co_2HfSi et Co_2HfSn . La ligne continue représente la courbe de Slater-Pauling $M_t = N_v - 24$	98
Figure III-4: Structure de bande électronique et densité d'états totale (TDOS) de GGA et GGA- <i>mbj</i> dans la configuration des spins majoritaires et minoritaires pour les alliages ferromagnétiques Co_2HfAl , Co_2HfGa , Co_2HfSi et Co_2HfSn . Le niveau Fermi est mis à l'énergie zéro.	103
Figure III-5: Une comparaison de la bande interdite entre les densités totales d'états (TDOS) de GGA et <i>mbj</i> pour les alliages Co_2HfAl , Co_2HfGa , Co_2HfSi et Co_2HfSn	104
Figure III-6: Trace la densité d'états électroniques (totale et la DOS partielle) pour les alliages Co_2HfAl , Co_2HfGa , Co_2HfSi et Co_2HfSn	107
Figure III-7: Densité électronique totale d'états (TDOS) de Co_2HfZ ($Z = \text{Al, Ga, Si et Sn}$).....	108
Figure III-8: volume de la cellule unitaire en fonction de la température aux différentes pressions pour les composés Co_2HfZ ($Z = \text{Al, Ga, Si et Sn}$).....	118
Figure III-9: Module de compressibilité B en fonction de la température aux différentes pressions pour les composés Co_2HfZ ($Z = \text{Al, Ga, Si et Sn}$).....	119
Figure III-10: Variation de la capacités calorifiques avec la température à différentes pressions de 0 à 40 GPa pour les composés Co_2HfZ ($Z = \text{Al, Ga, Si et Sn}$).	121
Figure III-11: La variation du coefficient de dilatation thermique α avec la température et la pression pour les composés Co_2HfZ ($Z = \text{Al, Ga, Si et Sn}$).	122
Figure III-12: Variation de la température de Debye θ_D avec la température T à différentes pressions de 0 à 40 GPa pour Co_2HfZ ($Z = \text{Al, Ga, Si et Sn}$).....	123
Figure III-13: Energie libre G en fonction de la température T aux différentes pressions pour les composés Co_2HfZ ($Z = \text{Al, Ga, Si et Sn}$).	124
Figure III-14: Entropie S en fonction de la température T aux différentes pressions pour les composés Co_2HfZ ($Z = \text{Al, Ga, Si et Sn}$).....	126
Figure III-15: Energie interne U en fonction de la température T aux différentes pressions pour les composés Co_2HfZ ($Z = \text{Al, Ga, Si et Sn}$).	127

Liste des tableaux

Tableau I-1: Tableau périodique des éléments[81].	12
Tableau I-2: Différentes occupations du site au sein de la structure de type $C1_b$. [85].....	15
Tableau I-3: Occupation du site et formule générale pour les composés Half-Heusler classés différemment. Les notations selon la base de données sur la structure cristalline inorganique (ICSD), les rapports de structure (RS), la base de données Pearson, ainsi que le groupe spatial sont données.[58]	19
Tableau I-4: Occupation du site et formule générale des différents ordres atomiques des composés de Heusler [93].....	24
Tableau III-1: Propriétés structurales des alliages Co_2HfAl , Co_2HfGa , Co_2HfSi , Co_2HfSn , dans ces phases FM : paramètre de réseau d'équilibre a ($Å$), module de compressibilité B (GPa), son dérivée BP (GPa) à la pression zéro, et l'énergie de l'état fondamental structural (Énergie d'équilibre) E_0 (Ry). 91	
Tableau III-2: Les valeurs des énergies de formation (E_{form}) et cohésion (E_{Coh})	94
Tableau III-3: Moments magnétiques totaux et partiels calculés (en μ_B), nombre total d'électrons de valence et température de Curie (T_c) pour Co_2HfZ ($Z = Al, Ga, Si$ et Sn).	96
Tableau III-4: La bande de valence maximale calculée VBM (eV), la bande conductrice minimale CBM (eV) et l'écart d'énergie E_g (eV).....	99
Tableau III-5: Les constantes élastiques calculées C_{11} , C_{12} et C_{44} , module de compressibilité (B), module de cisaillement (G), modulus de Young (Y) (en GPa), Coefficient de Poisson (ν), facteur anisotrope de Zener (A) et B / G l'indice de Pugh pour les composés Co_2HfZ ($Z = Al, Ga, Si$ et Sn).	111
Tableau III-6: Élastique transversal calculé, élastique longitudinale et la vitesse moyenne des vagues (V_t , V_l , et V_m dans $m.s^{-1}$) la température de Debye (θ_D) et la température de fusion (T_{melt}) pour divers composés Heusler Co_2HfZ	114

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Les simulations numériques sont devenues incontournables dans tous les domaines de la science et de la technologie, tant au niveau académique qu'au niveau industriel. Grâce aux progrès constants des moyens des calculs informatiques, la simulation numérique a pris depuis ces dernières années une place de plus en plus grande dans des domaines aussi variés que la physique, la chimie et la biologie, l'économie ou les sciences sociales, et la science des matériaux.

La simulation par ordinateur est un moyen permettant de contourner certaines difficultés de l'approche théorique. C'est un outil de choix lorsque l'expérience est confrontée à des différentes impossibilités. Cette approche à mi-chemin entre la théorie et l'expérience a permis d'obtenir, dans de nombreux domaines, des résultats importants. [1,2]

La conception des matériaux par ordinateur est devenue actuellement le moyen le plus efficace dans la recherche des sciences des matériaux. Ceci reflète les développements récents dans la théorie électronique pour l'explication de plusieurs résultats expérimentaux et la prédiction des propriétés physico-chimique des matériaux qui n'ont pas encore été conçues.

Actuellement, des matériaux peuvent être conçus avec de nouvelles propriétés qui ne se trouvent pas dans la nature. Il s'agit de décrire les matériaux par des méthodes théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations ou des expériences virtuelles qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable au laboratoire. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum. La connaissance de toutes les propriétés d'un matériau donné est étroitement liée à la détermination de son énergie totale.[3,4]

Au cours des dernières décennies, les techniques de calcul de la structure électronique mise au point, sont nombreuses, en particulier les méthodes *ab-initio*, qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés physico-chimique des systèmes les plus complexes.

Notamment, les simulations quantiques de premiers principes « *ab initio* » utilisant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW qui permettent de déterminer avec précision une large gamme de propriétés physico-chimiques de la matière. [5,6]

Les méthodes ab-initio appliquées à la science des matériaux permettent la détermination des propriétés structurales, de la structure électronique du composé, la stabilité des phases, la nature des liaisons. La plupart de ces méthodes subissent des mises à jour continues qui s'adaptent à la rapidité et à la capacité mémoire des calculateurs lorsque le nombre d'atomes est très grand dans les matériaux étudiés. Les méthodes ab-initio permettent aussi de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des premiers principes. Il suffit en effet de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler en résolvant des équations de la mécanique quantique. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode appropriée à la modélisation des solides, par la simplification drastique qu'elle apporte aux équations de la mécanique quantique. La DFT servira à explorer les propriétés de l'état fondamental des matériaux à température nulle. [7,8]

Ces dernières années les travaux se sont orientés vers une nouvelle discipline appelée spintronique (ou électronique de spin), où en plus de la charge des électrons, leur spin est aussi pris en considération pour agir sur la mobilité des électrons et ouvrir un champ d'application sur la miniaturisation des systèmes de stockage, la détection de l'information et le traitement des données. La spintronique est née en 1988, année de la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) par les équipes d'Albert Fert en France[9] et de Peter Grunberg [10] en Allemagne. Quelques années après la prédiction de la magnétorésistance tunnel (TMR) par M. Julliere en 1975[11–13] et le couple de transfert de spin ont été découverts et utilisés dans des appareils et dispositifs commerciaux.

L'impact de cette nouvelle branche spintronique est déjà considérable, parmi leurs applications principales :[14,15]

- Les disques durs actuels : c'est le premier fruit d'arme de la spintronique, des capteurs très sensibles, c'est un domaine d'application évident.
- MRAM (Magnetic Random Access Memory) : C'est le paradis de la spintronique en raison du progrès intrinsèque qu'elle apporte, comme du volume colossal du marché que représentent les mémoires.
- Les composants radiofréquence : c'est un domaine que l'électronique du spin va bouleverser. En effet, la spintronique se prête à réaliser des circuits résonnants se comportant comme une antenne. Le mécanisme de base de GMR et TMR repose sur la polarisation de spin, c'est-à-dire la différence entre les spins majoritaires et minoritaires au niveau de Fermi du matériau.

Les ferromagnétiques demi-métalliques(HMF) ont récemment attiré l'attention des scientifiques et des industriels en raison de leur importance pour l'électronique dépendante du spin ou "spintronique"[16].

Par conséquent, il existe aujourd'hui une recherche intense pour trouver des matériaux à des propriétés demi-métalliques. Dans ce domaine de recherche, une voie prometteuse concerne les alliages Heusler qui ont des propriétés demi-métalliques, ainsi des structures cristallines (cfc) et des paramètres de réseau similaires à de nombreux semi-conducteurs composés, une polarisation de spin élevée au niveau de Fermi et des températures de Curie élevées. Ces propriétés les rendent particulièrement attractifs pour les injecteurs et les détecteurs de courants polarisés en spin.

Après la découverte des alliages Heusler par Friedrich Heusler en 1903 [17], qui a rapporté que l'alliage Cu_2MnAl est un matériau ferromagnétique alors qu'aucun de ses éléments constitutifs n'est magnétique. Et depuis la prédiction de la demi-métallicité, par de Groot et al., en 1983, de l'alliage demi-Heusler NiMnSb [18,19], cela conduisant à un grand intérêt scientifique des alliages Heusler à la fois théorique et expérimental considérable [20]. En plus, il y'a plusieurs autres alliages Heusler qui ont été prédits, par des calculs ab-initio, comme des demi-métaux (100% de taux de polarisation en spin), tels que les alliages Heusler à base de Co, qui sont prometteurs pour les applications de spintronique commerciaux, en raison de leurs hautes températures de Curie.

Ils sont une classe exceptionnelle des matériaux avec une grande variété de propriétés diverses. De nos jours, l'amélioration des propriétés structurales et magnétiques des alliages Heusler est devenue un sujet majeur en spintronique.

Généralement, les composés Heusler appartiennent à un groupe des composés intermétallique, ayant la forme chimique suivante de X_nYZ . Lorsque $n = 1$ l'alliage est connu sous le nom de demi-Heusler avec une phase cristalline C1_b et lorsque $n = 2$ l'alliage est connu sous le nom de Full-Heusler avec la phase cristalline L2_1 , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V du tableau périodique. Un grand nombre de ces matériaux sont ferromagnétiques demi-métalliques [21].

Avant d'employer les matériaux dans l'industrie, il faut s'assurer de leurs propriétés physico-chimiques. Cependant, la compréhension de ces propriétés pour un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, sa stabilité de phases et de ses différentes propriétés, mécaniques, élastiques, thermodynamiques, magnétiques, thermoélectriques. Les alliages Heusler sont des matériaux prometteurs dans les domaines d'électronique, optoélectronique et photonique à cause de leurs excellentes propriétés électronique, et magnétique.

Ces dernières années, non seulement le domaine de la spintronique s'est lancé dans les matériaux Heusler, mais aussi la recherche sur les techniques environnementales, les cellules

thermoélectriques et solaires ayant découvert leurs avantages, notamment l'accordable de leurs propriétés par substitution d'atomes, la non-toxicité et le faible prix [21].

À notre connaissance, il n'existe pas des travaux dans la littérature qui ont touché les différentes propriétés physico-chimiques de nos composés et même des mesures expérimentales ou théoriques des propriétés élastiques et thermodynamique pour les alliages Full Heusler Co_2HfZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}$ et Sn) étudié.

L'objectif de notre travail consiste à déterminer les propriétés physico-chimique des alliages Full-Heusler à base de cobalt Co_2HfAl , Co_2HfGa , Co_2HfSi et Co_2HfSn , et étudier leurs propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques, et thermodynamiques, basées sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k [22,23], avec les approximations du gradient généralisé (GGA-PBEsol) et pour les propriétés électroniques en utilisant le potentiel de Becke-Johnson modifié (mBJ), pour obtenir une meilleure optimisation des structures électroniques.

Les propriétés élastiques des composés Heusler Co_2HfZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}$ et Sn) sont calculés par le package IRelast, développé par M. Jamal [24] et qui a été déjà intégré en 2014 à l'interface de code Wien2k. Les propriétés thermodynamiques ont été explorées dans la gamme de température 0 à 1200 K et la gamme de pression de 0 à 40 GPa, en utilisant le modèle quasi-harmonique de *Debye*, implémenté dans le programme *Gibbs* [25].

Le travail que nous présentons dans cette thèse comprend trois chapitres structurés comme suit :

- Le premier chapitre de la thèse présente les concepts généraux des composés Heusler, à savoir : les différentes classes de ces composés selon leurs structures cristallines, leurs propriétés structurales, magnétiques et électroniques et enfin, un aperçu général sur quelques applications possibles des composés Heusler dans des dispositifs pour applications spintronique.
- Le deuxième chapitre porte sur des notions de base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, des différentes approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) et une description du code de calcul Wien2k employé pour simuler les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques, thermodynamiques des composés Heusler.
- Dans le troisième chapitre, les résultats obtenus par les calculs avec le code Wien2k [22], basés sur l'approximation GGA-PBEsol[26], sont explicités.

La première étape est consacrée à l'étude des propriétés structurales par optimisation structurale, puis l'évaluation de la stabilité de ces composés Full-Heusler Co_2HfZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}$ et Sn).

La deuxième partie comprend l'étude des propriétés électroniques après l'application de l'approximation modifiée du potentiel d'échange de Becke-Johnson (mBJ) [27,28] pour obtenir une bonne représentation des propriétés électroniques, par optimisation les structures de bande électronique et la densité d'états (DOS). Ensuite, une analyse de la variation des propriétés magnétiques au voisinage de comportement de règle Slater-Pauling et la polarisation de spin, ainsi les configurations de bande électronique, et la densité d'états (DOS), est présentée. Les propriétés élastiques et la stabilité mécanique d'après les constantes élastique et les propriétés thermodynamiques sont déterminées.

➤ Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale et perspectives.

Références :

- [1] Reggad, A. ; Encadreur : Baghdad, R. étude de premier principe des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des sulfures des métaux de transition. Thésis, **2018**.
- [2] DEFRANCESCHI Mireille. Modélisation et simulation numériques en chimie du solide : principes et applications. *Tech. Ing. Phys. Chim.*, **2013**, base documentaire : TIP053WEB.
- [3] masrour. Mémoire Online : Transformation structurale des phases ternaires à haute pression – Apprendre en ligne.
- [4] Mémoire Online : Bandes d'énergies et densité d'états électronique – Apprendre en ligne.
- [5] Hohenberg, P.; Kohn, W. Density Functional Theory (DFT). *Phys Rev*, **1964**, 136, B864.
- [6] Blügel, S.; Bihlmayer, G. Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method. *Comput. Nanosci. It Yours.*, **2006**, 31, 85.
- [7] Haunschild, R.; Barth, A.; Marx, W. Evolution of DFT Studies in View of a Scientometric Perspective. *J. Cheminformatics*, **2016**, 8, 1–12.
- [8] Trinite-Quequet, V. Etude ab initio et simulation à l'Echelle atomique des transitions de phase du titane. phdthesis, Ecole Polytechnique X, **2006**.
- [9] Baibich, M.N.; Broto, J.M.; Fert, A.; Van Dau, F.N.; Petroff, F.; Etienne, P.; Creuzet, G.; Friederich, A.; Chazelas, J. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, **1988**, 61, 2472–2475.
- [10] Binasch, G.; Grünberg, P.; Saurenbach, F.; Zinn, W. Enhanced Magnetoresistance in Layered Magnetic Structures with Antiferromagnetic Interlayer Exchange. *Phys. Rev. B*, **1989**, 39, 4828–4830.
- [11] Julliere, M. Tunneling between Ferromagnetic Films. *Phys. Lett. A*, **1975**, 54, 225–226.
- [12] Miyazaki, T.; Tezuka, N. Giant Magnetic Tunneling Effect in Fe/Al₂O₃/Fe Junction. *J. Magn. Magn. Mater.*, **1995**, 139, L231–L234.
- [13] Moodera, J.S.; Kinder, L.R.; Wong, T.M.; Meservey, R. Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions. *Phys. Rev. Lett.*, **1995**, 74, 3273–3276.
- [14] Sylvain Guilbaud. Les nouveaux défis de la spintronique <https://lejournal.cnrs.fr/articles/les-nouveaux-defis-de-la-spintronique> (accessed Jul 19, 2022).
- [15] Vincés, E.M. Caractérisation des oscillateurs spintroniques basés sur des couches magnétiques couplées. PhD thésis, Université de Grenoble, **2014**.
- [16] *Local-Moment Ferromagnets: Unique Properties for Modern Applications*; Donath, M.; Nolting, W., Eds.; 2005th edition.; Springer: Berlin; New York, **2005**.
- [17] Heusler, F. Über Magnetische Manganlegierungen. *Verhandlungen Dtsch. Phys. Ges.*, **1903**, 5, 219.

- [18] Watanabe, K. Magnetic Properties of Clb-Type Mn Base Compounds. *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **1976**, 17, 220–226.
- [19] de Groot, R.A.; Mueller, F.M.; Engen, P.G. van; Buschow, K.H.J. New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets. *Phys. Rev. Lett.*, **1983**, 50, 2024–2027.
- [20] Tuzcuoglu, H. Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de Co_2FeAl . PhD thesis, Université Paris-Nord - Paris XIII, **2014**.
- [21] Ambrose, T.; Krebs, J.J.; Prinz, G.A. Magnetic Properties of Single Crystal Co_2MnGe Heusler Alloy Films. *J. Appl. Phys.*, **2000**, 87, 5463–5465.
- [22] Blaha, P.; Schwarz, K.; Tran, F.; Laskowski, R.; Madsen, G.K.H.; Marks, L.D. WIEN2k: An APW+lo Program for Calculating the Properties of Solids. *J. Chem. Phys.*, **2020**, 152, 074101.
- [23] Blaha, P.; Schwarz, K.; Madsen, G.K.; Kvasnicka, D.; Luitz, J. Wien2k. *Augment. Plane Wave Local Orbitals Program Calc. Cryst. Prop.*, **2001**, 60.
- [24] Jamal, M.; Bilal, M.; Ahmad, I.; Jalali-Asadabadi, S. IRelast Package. *J. Alloys Compd.*, **2018**, 735, 569–579.
- [25] Blanco, M.A.; Francisco, E.; Luaña, V. GIBBS: Isothermal-Isobaric Thermodynamics of Solids from Energy Curves Using a Quasi-Harmonic Debye Model. *Comput. Phys. Commun.*, **2004**, 158, 57–72.
- [26] Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 3865–3868.
- [27] Galanakis, I.; Dederichs, P.H.; Papanikolaou, N. Slater-Pauling Behavior and Origin of the Half-Metallicity of the Full-Heusler Alloys. *Phys. Rev. B*, **2002**, 66, 174429.
- [28] Tran, F.; Blaha, P. Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semi local Exchange-Correlation Potential. *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, 102, 226401.

Chapitre I

*Concept générale
sur les composés*

Heusler

Chapitre I. Concept générale sur les composés Heusler

I.1. Introduction

Les composés de Heusler sont une grande famille de composés binaires, ternaires et quaternaires qui présentent un large éventail de propriétés d'intérêts technologiques fondamentaux et potentiels.

Les alliages Heusler portent le nom de l'ingénieur minier et chimiste allemand Friedrich Heusler; sont intéressants depuis 1903, lorsque Heusler a signalé que les alliages ferromagnétiques pouvaient être fabriqués à partir de constituants non ferromagnétiques [1]. Depuis la découverte de ces alliages, de nombreux travaux ont été réalisés sur ceux-ci. Par la suite, ces matériaux ont été utilisés à la fois comme terrain d'essai pour les modèles théoriques et également pour le développement de nouveaux systèmes magnétique [2] et spintronique.

Dans ce chapitre, on s'intéresse aux concepts généraux des composés de Hausler, d'où on va commencer par un rappel historique de leurs découvertes par des chercheurs ; en raison de leurs nombreuses propriétés et applications intéressantes. Ensuite on classe ces composés selon leurs structures cristallines, et on discute les propriétés structurales et phénomènes d'ordre-désordre, et l'effet du paramètre de réseau.

Les propriétés magnétiques et électroniques des composés Heusler sont également mentionnées ; à travers l'interprétation du comportement de la règle de Slater-Pauling, la température de Curie, et l'origine du gap dans les alliages Heusler, ce qui est fondamental pour comprendre leurs propriétés électroniques et magnétiques. Comme on réfère aussi au ferromagnétiques demi-métalliques et polarisation de spin. Enfin, on terminera ce chapitre avec un aperçu général sur quelques applications possibles des composés Heusler dans des dispositifs pour applications spintroniques.

I.2. Rappel historique

L'histoire de l'une des classes de matériaux les plus passionnantes remonte à l'année à partir de l'année 1898, où Friedrich Heusler [1,3] a découvert une série d'alliages ferromagnétiques, le plus important contenant du cuivre, du manganèse et de l'aluminium; où Heusler a additionné des éléments s , p à certains alliages cuivre-manganèse (Cu-Mn) ce qui a rendu le composé fortement ferromagnétique, notant que les constituants élémentaires ne sont pas ferromagnétiques. Ces alliages se caractérisent par des propriétés magnétiques remarquables, car bien que composés uniquement d'éléments paramagnétiques ou diamagnétiques ; ils deviennent ferromagnétiques après un traitement thermique approprié. Diverses explications de cette propriété ont été avancées,

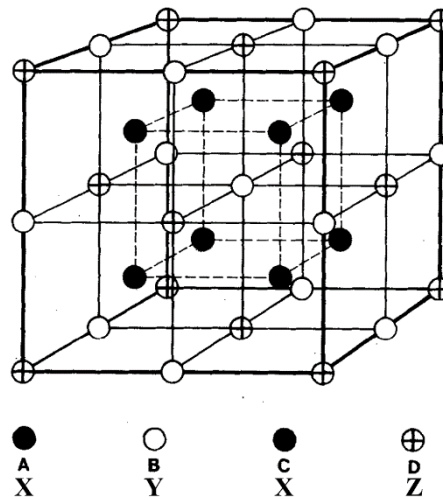
mais elle était généralement considérée comme due à la formation d'une série de solutions solides du type $(\text{CuMn})_3\text{Al}$, dans lesquelles les proportions de cuivre et de manganèse peuvent varier dans des limites assez larges. Les alliages Heusler ont été étudiés à plusieurs reprises au moyen de rayons-X.

Young et von Harang ont utilisé des rayons X pour examiner des alliages de deux compositions différentes. Young [4] a découvert deux types de cristal : un cube centré sur le corps avec une constante de réseau de 3 Å, et un cube à faces centrées de 3,7 Å. et L. von Harang a trouvé en plus de ces deux formes un réseau cubique avec un côté cubique d'environ 8-70 Å [32]. Et donc young et von Harang ont montré que l'alliage cristallisait dans le système cubique, où l'une était cubique à visage centré, tandis que l'autre était un mélange de structures cubiques centrées sur le visage et centrées sur le corps. L'alliage mixte était le plus magnétique [30].

Potter [32] et Persson [33] ont démontré que les propriétés ferromagnétiques étaient liées à l'ordre chimique et à la concentration des atomes de Mn. Le système Cu-Mn-Al a été étudié en détail, en particulier les alliages proches de la composition de Cu_2MnAl qui présentent un changement presque complet de la structure chimique et magnétique avec le traitement thermique. De tels alliages sont fortement ferromagnétiques lorsqu'ils sont trempés à partir d'environ 800 °C, mais sont pratiquement non magnétiques lorsqu'ils sont refroidis lentement.

Bradley et Rodgers [30] ont établi la structure du Cu_2MnAl trempé à partir d'une comparaison de photographies de diffraction des rayons X sur poudre prises à l'aide de 3 longueurs d'onde de rayonnement X différentes et ont confirmé l'existence d'un sous-réseau de Mn. Felcher et al. [34] ont déterminé en détail quantitatif les structures magnétiques et chimiques de Cu_2MnAl à partir de mesures de poudre de diffraction neutronique.

La famille des composés de Heusler [17], comprend un grand nombre de membres magnétiques présentant divers phénomènes magnétiques tels que le magnétisme itinérant et localisé, l'antiferromagnétisme, l'hélimagnétisme, le paramagnétisme de Pauli ou le comportement fermionique lourd [35–40]. Les premiers alliages Heusler étudiés cristallisaient dans la structure **L2₁**, constituée de 4 sous-réseaux de type fcc (voir Figure I-1). Par la suite, il a été découvert qu'il est possible de laisser l'un des quatre sous-réseaux inoccupé (structure **C1_b**), ces derniers composés sont souvent appelés Half-Heusler, tandis que les composés **L2₁** sont connus sous le nom de composés Full-Heusler.



				
Half-Heuslers ($C1_b$) : XYZ	X	Y		Z
Full-Heuslers ($L2_1$) : X_2YZ	X	Y	X	Z
Quaternary Heuslers : $(XX')YZ$	X	Y	X'	Z
Inverse Heuslers (XA) : X_2YZ	X	X	Y	Z

Figure I-1: Représentation schématique des différentes structures des composés demi- et full Heusler [14,27].

Selon la Figure I-1 dans tous les cas, la structure est caractérisée par l'interpénétration des sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc). Notez également que si tous les atomes étaient identiques, le réseau serait simplement cubique centré.

Depuis la prédiction de la demi-métallicité, par de Groot et al. en 1983, de l'alliage NiMnSb [18,19], l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à susciter des intérêts considérables à la fois théorique et expérimental [20]; où Groot et ses collaborateurs [19] ont montré en utilisant des calculs de structure électronique des premiers principes que ce composé est en réalité demi-métallique, c'est-à-dire que la bande minoritaire est semi-conductrice avec un gap au niveau de Fermi E_F , conduisant à 100% de spin polarisation à E_F .

D'autres matériaux demi-métalliques connus, à l'exception des alliages Half- et Full- Heusler [27,43–46] sont certains des oxydes (par exemple CrO_2 et Fe_3O_4) [47], les manganites (par exemple $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) [47], les doubles pérovskites (par exemple $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$) [48], les pyrites (p.ex. CoS_2) [49], les chalcogénures de métaux de transition (p.ex. CrSe) et pnictides (p.ex. CrAs) dans les structures de zinc-Blende ou wurtzite [50–59], les chalcogénures d'euporium (ex. EuN) [60], les semi-conducteurs magnétiques dilués (par ex. les impuretés Mn dans Si ou GaAs) [61,62] et les ferromagnétiques comme CaAs [63].

Bien que les couches minces de CrO_2 et $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ présentent une polarisation de spin de près de 100 % au niveau de Fermi à basse température [47,64], les alliages Heusler restent intéressants pour des applications techniques telles que les dispositifs d'injection de spin [65], filtres de spin [66], jonctions tunnel [67] ou dispositifs GMR [68,69] en raison de leur température de Curie relativement élevée par rapport à ces composés [70].

Les composés Full-Heusler ont été les premiers à être synthétisés [71–73]. Dans un article pour Kübler et al. ont étudié les mécanismes stabilisant le ferro- ou l'antiferromagnétisme dans ces composés [74].

Des groupes de recherche japonais ont été les premiers à prédire l'existence d'une demi-métallité dans le cas des composés Full-Heusler en utilisant des calculs de structure électronique *ab-initio*: Ishida et ses collaborateurs ont étudié les composés Co_2MnZ , où Z signifie Si et Ge [75–77], et Fujii et ses collaborateurs ont étudié les composés Fe_2MnZ [78]. Coey et al. offrent une introduction générale aux ferromagnétiques demi-métalliques [79].

Les alliages Heusler devraient théoriquement devenir des demi-métaux à température ambiante (RT). Les avantages de l'utilisation de ces alliages sont une bonne correspondance de réseau avec les principaux substrats, une température de Curie élevée au-dessus de la température ambiante et une contrôlabilité intermétallique pour la densité de spin des états au niveau d'énergie de Fermi [80].

Depuis ces découvertes, de nombreuses recherches ont été menées pour clarifier l'ordre chimique et magnétique de ces matériaux, et différents modèles ont été proposés pour faire la lumière sur les interactions microscopiques conduisant à l'apparition du ferromagnétisme.

I.3. Structure cristallographique des alliages Heusler

La structure chimique des alliages Heusler est plus facilement déterminée en utilisant des techniques de diffraction. À l'origine, la diffraction des rayons X était exclusivement utilisée, mais plus récemment, avec l'introduction des réacteurs nucléaires à haut flux, il est devenu possible de réaliser également des expériences de diffraction des neutrons.

Le Tableau I-1: montre un nombre infini de ces composés Heusler peuvent être conçus. Ce tableau périodique donne un aperçu des combinaisons possibles d'éléments formant ces matériaux. Sous le symbole de l'élément, la valeur d'électronégativité de Pauling est donnée, ce qui aide à comprendre la structure et les propriétés résultantes des composés.

H 2.20	X₂YZ Heusler compounds																He							
Li 0.98	Be 1.57															B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne			
Na 0.93	Mg 1.31															Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar			
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00							
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60							
Cs 0.79	Ba 0.89		Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn							
Fr 0.70	Ra 0.90																							
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27								
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30								

On note que la nomenclature dans la littérature varie beaucoup, allant du tri des éléments par ordre alphabétique, selon leur électronégativité ou au hasard, et ainsi, les trois permutations peuvent être trouvées. Donc il existe deux types de nomenclature différents basés sur l'électronégativité des constituants, dans ce cas, l'élément le plus électronégatif est cité en premier ou, comme dans la plupart des cas, l'élément X est nommé en premier.[41]

Les alliages Heusler appartiennent au groupe des intermétalliques ternaires et sont classés par leurs structures cristallines en deux groupes principaux :

12

➤ **Les alliages Full-Heusler** : ayant la forme X_2YZ de stœchiométrie 2 : 1 : 1 cristallisent dans la structure $L2_1$ avec le groupe d'espace cubique $Fm\bar{3}m(N^\circ.225)$, la notation de la base de données de structure inorganique (ICSD) est une structure de type **Cu₂MnAl**. Sa maille élémentaire se compose de quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc), avec quatre atomes comme base (**X** qui compose de sous-réseau **X1** et **X2**, **Y**, et **Z**) [83] ; d'où tous les sous-réseaux sont remplis. Les atomes **X** occupent tous les sites tétraédriques, et les sites de réseau octaédriques sont remplis des atomes électropositifs **Y**. L'élément **X** occupe la position Wykhoff 8c (1/4,1/4, 1/4) (où X2 est occupé). **Y** est sur 4b (1/2,1/2,1/2) avec la charge nucléaire $X > Y$ dans la même période). L'atome **Z** situé sur 4a (0 0 0). De plus ces alliages Full-Heusler ont deux sous-réseaux magnétiques, et 18 ou 24 électrons de valence. [87]

✎ Notez également que si tous les atomes étaient identiques, le réseau serait simplement le cubique centre (bcc).

Comme schématisé respectivement sur les Figure I-2 (a) et (b), où l'atome **X**, typiquement le métal de transition le plus électronégatif, **Y** le métal de transition le moins électronégatif. Dans certains cas, l'élément **Y** peut également être un élément de terre rare ou un métal alcalino-terreux [84]. Tandis que les atomes **Z** sont des éléments *sp* du groupe III à V de tableau périodique; que soit un semi-conducteur, soit un métal non magnétique [19,85].

L'emplacement de l'atome double **X**, se situe toujours en début de la formule, cependant l'atome **Z** des groupes III, IV, V, est placé à la fin de celle-ci par exemple Co₂MnSi. Parfois, il y'a des exceptions où l'ordre de classement est relatif à l'échelle de l'électronégativité par exemple LiCu₂Sb et YPd₂Sb.

La symétrie ponctuelle des structures $C1_b$ et $L2_1$ est T_d , qui diffère du groupe ponctuel full-cubique O_h par l'absence de symétrie d'inversion.[19]

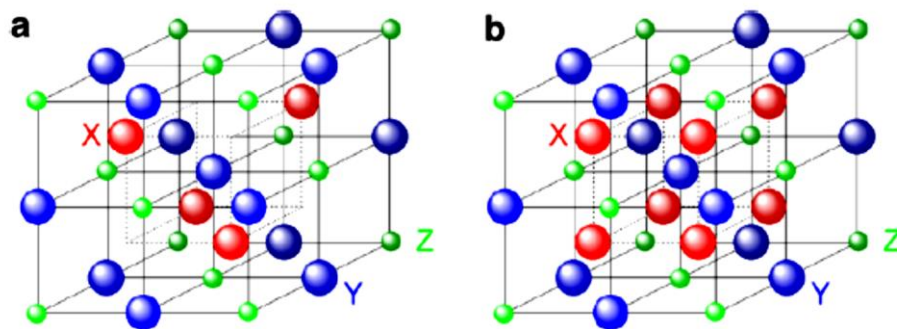


Figure I-2: Structures cristallines des alliages (a) demi-Heusler Structures $C1_b$ et (b) Full-Heusler structures $L2_1$. [86].

Les similitudes de la chimie des alliages Heusler suggèrent une solubilité mutuelle élevée, permettant de régler le paramètre de réseau et le réglage de la propriété à travers la formation d'alliages, tels que $(X_{1-x}X'_x)(Y_{1-y}Y')(Z_{1-z}Z'_z)$ et $(X_{1-x}X'_x)_2(Y_{1-y}Y')(Z_{1-z}Z'_z)$; où les symboles représentent deux éléments différents dans le même sous-réseau.[87]

Dans ce qui suit, nous verrons quelques détails sur chaque structure.

I.3.1.1. Les composés demi-Heusler (Half-Heusler) XYZ

D'une manière générale, les matériaux demi-Heusler **XYZ** peuvent être compris comme des composés comprenant une partie covalente et une partie ionique. Les atomes **X** et **Y** ont un caractère cationique distinct, tandis que **Z** peut être considéré comme la contrepartie anionique[88].

Dans la nomenclature des alliages demi-Heusler, on s'en tiendra à un ordre reflétant l'électronégativité. L'élément le plus électropositif est placé au début de la formule. Il peut s'agir d'un élément du groupe principal, d'un métal de transition ou d'un élément des terres rares. L'élément le plus électronégatif, à la fin, est un élément du groupe principal de la seconde moitié du tableau périodique, par exemple LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn. Il faut noter que le choix des positions atomiques pour les éléments X, Y et Z ne peut pas être directement dérivée de cette nomenclature et qu'il faut prendre soin d'attribuer correctement les paramètres atomiques, et on doit déterminer la configuration la plus stable énergiquement.

D'autre part, les composés demi-Heusler XYZ cristallisent dans une structure cubique **C1_b** (groupe d'espace N°216, $F\bar{4}3m$), qui est une variante ternaire ordonnée de la structure CaF₂ et peut dériver du type tétraédrique de structure ZnS en remplissant les sites du réseau octaédrique (Figure I-3).

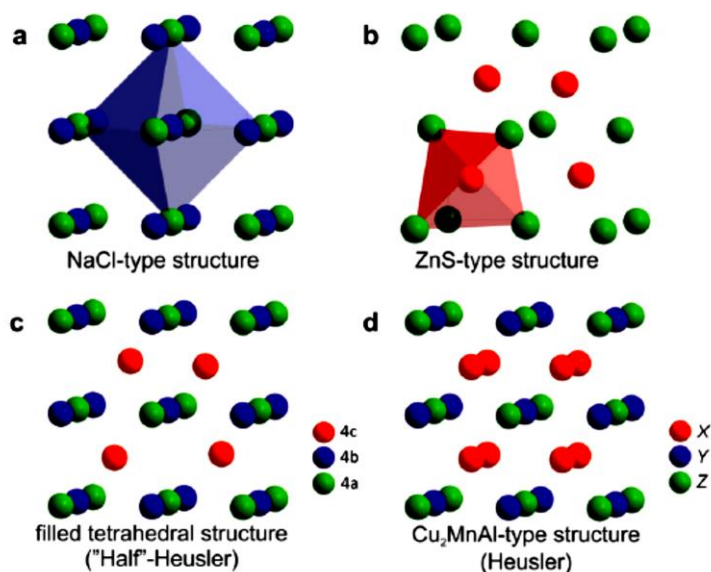


Figure I-3: a) Structure Sel de roche NaCl, (b) structure de ZnS et leurs relations avec la structure Half-Heusler (c) , (d) la structure Full-Heusler.[88]

Une caractéristique de ce type de structure Half-Heusler est l'existence de trois sous-réseaux cfc interpénétrés, chacun étant occupé par les atomes X, Y et Z [85]. Les positions Wyckoff occupées correspondantes sont 4c ($1/4, 1/4, 1/4$), 4b ($1/2, 1/2, 1/2$) et 4a (0, 0, 0).

En principe, Il existe trois arrangements atomiques possibles non équivalentes possibles dans ce type de structure, comme résumé dans le Tableau I-2.

Tableau I-2: Différentes occupations du site au sein de la structure de type **C1b**. [85]

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

Généralement, la structure Half-Heusler peut être considérée comme un sous-réseau ZnS (positions Wyckoff 4a et 4c) dans lequel les sites octaédriques sont occupés (4b). Cette description met l'accent sur l'interaction de liaison covalente entre deux des éléments contenus qui jouent un rôle majeur dans les propriétés électroniques du matériau. En revanche, il convient de mentionner que les atomes des positions 4a et 4b ont construit un sous-réseau de type NaCl, c'est-à-dire que leur interaction a un fort caractère ionique. L'ordre spécifique des atomes dépend beaucoup de la nature chimique des éléments. Généralement, un ordre atomique selon deux types I et II (Tableau I-2) est fréquemment observé. Dans **MgAgAs**, Ag et As anionique forment le sous-réseau covalent de ZnS, tandis que Mg et Ag construisent le réseau de type NaCl.[89] Par conséquent, As est coordonné huit fois par des cations monovalents et divalents. Même si MgAgAs est le prototype attribué à tous les composés Half-Heusler, il convient de préciser que ce matériau cristallise en fait avec un ordre atomique différent de celui de la plupart des autres composés Half-Heusler [90]. Dans ce cas, une situation particulière est présente : le prototype attribué lui-même est une exception ! MgCuSb est un exemple qui représente correctement l'arrangement atomique dans la plupart des matériaux Half-Heusler [89,91] ; ici, le Cu et le Sb anionique forment le sous-réseau ZnS, et le Mg électropositif et le Sb électronégatif occupent le sous-réseau ionique de type NaCl. Ainsi, Cu est coordonné par quatre atomes de Mg et quatre atomes de Sb sous la forme d'un cube idéal. Lequel de ces deux arrangements atomiques décrits est préféré dépend d'une part, de la différence de taille entre les atomes impliqués, et d'autre part du type d'interaction interatomique. Si la différence de taille des cations impliqués est plutôt petite (Mg, Ag), l'anion a huit cations dans cette sphère de coordination et chaque cation est entouré de quatre anions. De la chimie organométallique, il est bien connu que certains métaux présentent une forte tendance à former des liaisons covalentes, par exemple Mg, Ag ou Li.[88] Cette propriété favorise la formation du réseau covalent de type ZnS si de tels éléments sont contenus dans les composés.

L'attribution correcte des positions du réseau est essentielle pour comprendre les relations structure-propriété de ces matériaux et qu'une attention particulière doit être portée lors de la réalisation d'études théoriques pour obtenir des résultats corrects.

✎ Les antiferromagnétique, les ferromagnétique demi-métalliques, les ferromagnétique faibles, les métaux de Pauli, les demi-métaux et les semi-conducteurs existent dans cette famille de composés Half-Heusler [40]. De nombreuses études théoriques et expérimentales ont révélé que les propriétés physiques des phases de demi-Heusler sont fortement liées au caractère spécifique de la structure électronique[77,92–94].

✎ Les composés XYZ à 18 électrons de valence présentent une forte propension aux comportements semi-conducteurs en raison de la bande interdite apparaissant au-dessus de la neuvième bande, tandis que les propriétés magnétiques et de transport des autres systèmes demi-Heusler semblent être régies par la position du niveau de Fermi par rapport au gap énergétique, dépendant alors du nombre d'électrons de valence (VEC) dans le système[36,40,43,95].

I.3.1.2. Les composés Full-Heusler X_2YZ

Dans les composés ternaires Full-Heusler de formule générale X_2YZ , un grand nombre d'éléments différents peuvent choisis pour X, Y et Z ; où X est un atome de métal noble ou de transition de haute valence, Y une autre atome de métal de transition de basse valence et Z un élément **sp** (du groupe III à V)[87,96]. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé par un élément des terres rares ou un métal alcalino-terreux. Traditionnellement, le métal X, qui existe deux fois, est mis au début de la formule, tandis que l'élément du groupe principal Z est placé à la fin, par ex. Co_2MnGe , Fe_2VAL [84,97]. Les exceptions sont les composés dans lesquels un élément peut définitivement être défini comme étant le plus électropositif, par exemple, $LiCu_2Sb$ et YPd_2Sb [98]. Ici, l'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature IUPAC.

Les alliages Full-Heusler X_2YZ ont généralement deux types de structures ; la première est une structure de type **Cu₂MnAl** ($L2_1$). Lorsque la charge nucléaire de l'élément X est supérieure à celle de l'élément Y dans la même période, c-à-d lorsque X a une valence plus élevée que Y ($X > Y$), la cristallisation de ces composés est rapportée dans la célèbre structure cubique, structure prototype $L2_1$ de Cu_2MnAl avec une séquence atomique X–Y–X–Z. Cependant, si la valence de Y est bien supérieure à celle de X ($Y > X$), la cristallisation de ces composés est rapportée avec une séquence atomique X–X–Y–Z et une structure prototype de type **Hg₂CuTi** [82].

La structure $L2_1$ appartient au groupe spatial de $Fm\bar{3}m$ (N°. 225 dans le tableau des groupes spatiaux), où les atomes X sont situés aux $(1/4, 1/4, 1/4)$ et $(3/4, 3/4, 3/4)$, tandis que les atomes Y et Z sont placés aux sites $(1/2, 1/2, 1/2)$ et $(0,0,0)$ en position Wyckoff, respectivement. En raison

du caractère ionique de leur interaction, ces éléments sont coordonnés octaédriques. D'autre part, tous les trous tétraédraux sont remplis par **X**. Cette structure peut également être comprise comme un sous-réseau de type blende de zinc, accumuler par un **X** et **Z**, le second **X** occupe les trous tétraédraux restants, tandis que **Y** est situé dans les trous octaédriques[81].

En revanche, la structure de type **Hg₂CuTi** a un groupe d'asymétrie de $F\bar{4}3m$ (N°216 dans le tableau des groupes d'espace), et les atomes **X** sont situés aux 4c (1/2, 1/2, 1/2) et 4d (1/4, 1/4, 1/4), tandis que les atomes **Y** et **Z** sont situés respectivement aux sites 4b (3/4, 3/4, 3/4) et (0, 0, 0) dans les positions de Wyckoff [82].

✎ L'alliage Heusler Cu₂MnAl a une température de Curie élevée de 630 K, bien que la distance Mn-Mn la plus proche de 4,2 Å, soit plutôt grande par rapport à celles d'autres composés et alliages de manganèse. L'interaction indirecte d'échange Mn-Mn via des électrons de conduction est généralement considérée comme dominante dans les alliages de type Heusler[99],

I.3.2. Les composés Heusler inverse et les alliages quaternaires

En plus de la structure décrite ci-dessus, une troisième famille Heusler avec l'unité de formule **X₂YZ** (similaire aux full-Heusler) se compose d'alliages qui peuvent être considérés comme des couches « **XY** » alternant avec des couches « **XZ** », ceux-ci sont connus sous le nom de Heusler « inverses ». cette structure d'Heusler inverse est observée si le nombre atomique de **Y** est supérieur à celui de **X** à partir de la même période ($Z(Y) > Z(X)$), il peut également apparaître dans des composés avec des métaux de transition de différentes périodes[100].

Dans tous les cas[81], l'élément **X** est plus électropositif que **Y**. par conséquent, **X** et **Z** forment un réseau de sel de roche pour obtenir une coordination octaédrique pour **X**. Les atomes **X** et **Y** restants remplissent les trous tétraédriques avec une symétrie quadruple. La structure est toujours décrite par quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, cependant les atomes **X** ne forment pas un simple réseau cubique. Au lieu de cela, ils sont placés sur les positions de Wyckoff 4a (0, 0, 0) et 4d (3/4, 3/4, 3/4), tandis que les atomes **Y** et **Z** sont situés en 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4), respectivement. Le prototype de cette structure est CuHg₂Ti avec le groupe spatial $F\bar{4}3m(N^{\circ}.216)$. Il est également possible de souligner la différence entre les composés Heusler normaux en exprimant la formule sous la forme (XY)X'Z. Cette structure de Heusler inverse est fréquemment observée pour les matériaux à base de Mn₂ avec $Z(Y) > Z(Mn)$ comme illustré sur Figure I-4. Un exemple bien étudié est le composé Mn₂CoSn ou (MnCo)MnSn [101,102]. Dans le cas des composés Heusler quaternaires, il existe deux éléments différents **X** et **X'**. Ils sont situés respectivement aux positions 4a et 4d, **Y** est placé sur 4b et **Z** sur 4c. Cette structure a le prototype

LiMgPdSn. Une illustration de la structure de Heusler inverse et de la variante quaternaire est donnée sur la Figure I-5.

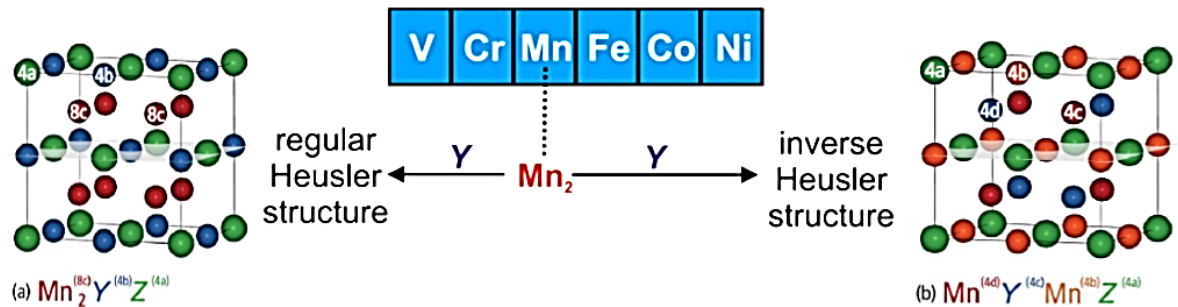


Figure I-4: Les composés Heusler à base de Mn_2 forment à la fois la structure inverse et la structure régulière, selon l'élément en position Y [58].

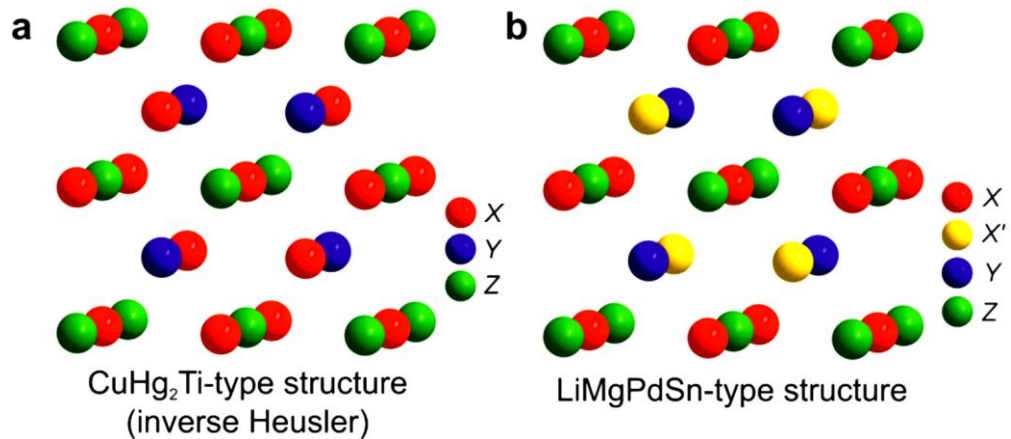


Figure I-5: (a) La structure de Heusler inverse $CuHg_2Ti$ et (b) la version quaternaire $LiMgPdSn$ [58].

I.3.3. Propriétés structurales et phénomènes d'ordre-désordre :

Les propriétés des matériaux Heusler dépendent fortement de l'arrangement atomique des atomes. Déjà un mélange partiel peut altérer nettement la structure électronique. Comme décrit ci-dessus, les composés de Half-Heusler sont des structures à remplissage tétraédrique, qui sont étroitement liées aux semi-conducteurs binaires. L'interaction de liaison covalente joue un rôle important et leur ordre cristallin est conservé jusqu'à la température de composition. Ainsi, un désordre structural conduisant à une occupation du site vacant du réseau ne se produit que rarement dans les composés de Half-Heusler, alors que les phases X_2YZ présentent souvent des quantités considérables de désordre atomique [58].

De plus, la structure électronique, et donc les propriétés physiques des composés de Heusler, dépendent fortement de l'ordre et de la distribution des atomes dans le réseau cristallin. Pour cette

raison, une analyse minutieuse de la structure cristalline est essentielle pour comprendre, voire prédire les propriétés d'un matériau.

Les calculs de structure de bande montrent que la taille de la bande interdite diminue avec l'augmentation de la quantité de désordre atomique et finit par se fermer complètement,

I.3.3.1. Composés Half-Heusler

Au sein de la structure de Half-Heusler, différents types de désordre atomique sont possibles (comparer le Tableau I-3). Un aperçu des types potentiels de désordre est affiché sur la Figure I-6, et une description détaillée de tous les arrangements atomiques possibles avec la structure de Heusler peut être trouvée dans la Réf. [80].

Tableau I-3: Occupation du site et formule générale pour les composés Half-Heusler classés différemment. Les notations selon la base de données sur la structure cristalline inorganique (ICSD), les rapports de structure (RS), la base de données Pearson, ainsi que le groupe spatial sont données.[58]

Occupation du site	Formule générale	Type de structure ICSD	RS	Pearson	Groupe spatial
4a, 4b, 4c	XYZ	LiAlSi(MgAgAs) ^a	C1 _b	cF16	$F\bar{4}3m(N^{\circ}.216)$
4a= 4b, 4c	XZ ₂	CaF ₂	C1	cF12	$Fm\bar{3}m(N^{\circ}.225)$
4a, 4b, 4c=4d	X ₂ YZ	Cu ₂ MnAl	L2 ₁	cF16	$Fm\bar{3}m(N^{\circ}.225)$
4a= 4b, 4c=4d	XZ	CsCl	B2	cP2	$Pm\bar{3}m(N^{\circ}.221)$
4a= 4c, 4b=4d	YZ	NaTl	B32a	cF16	$Fd\bar{3}m(N^{\circ}.227)$
4a= 4b=4c=4d	X	W	A2	cl2	$Im\bar{3}m(N^{\circ}.229)$

* La position de Wyckoff 4d (3/4, 3/4, 3/4) désigne le deuxième site de réseau tétraédrique, qui est vide dans les matériaux ordonnés

Un mélange des atomes sur les positions de Wyckoff 4a et 4b conduit à une structure de type CaF₂ (**C1**, groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, N°225). A l'opposé, les sites vacants peuvent être partiellement occupés, tandis que dans le même temps, des vacances sont introduites dans les autres sous-réseaux. Ainsi, une occupation partielle des sites 4d accompagnée de vides sur les sites 4c donne une structure de type Cu₂MnAl (**L2₁**, groupe d'espace $Fm\bar{3}m(N^{\circ}.225)$), et un mélange supplémentaire des atomes aux positions 4a et 4b conduit à une structure de type CsCl du désordre (**B2**, $Pm\bar{3}m(N^{\circ}.221)$). En revanche, si le site vacant du réseau est partiellement occupé par des atomes du site 4b accompagné d'un mélange des positions 4a et 4c, on obtient une structure de type NaTl (**B32a**, $Fd\bar{3}m(N^{\circ}.227)$). Enfin, une répartition complètement aléatoire des trois atomes sur les quatre positions possibles donne lieu à un désordre de type tungstène(**W**, $Im\bar{3}m(N^{\circ}.229)$) [58]. Le Tableau I-3 fournit un résumé des différents types de structure et des différentes notations

selon la base de données sur la structure cristalline inorganique (ICSD), les rapports de structure (RS), la base de données Pearson, ainsi que le groupe spatial.[58]

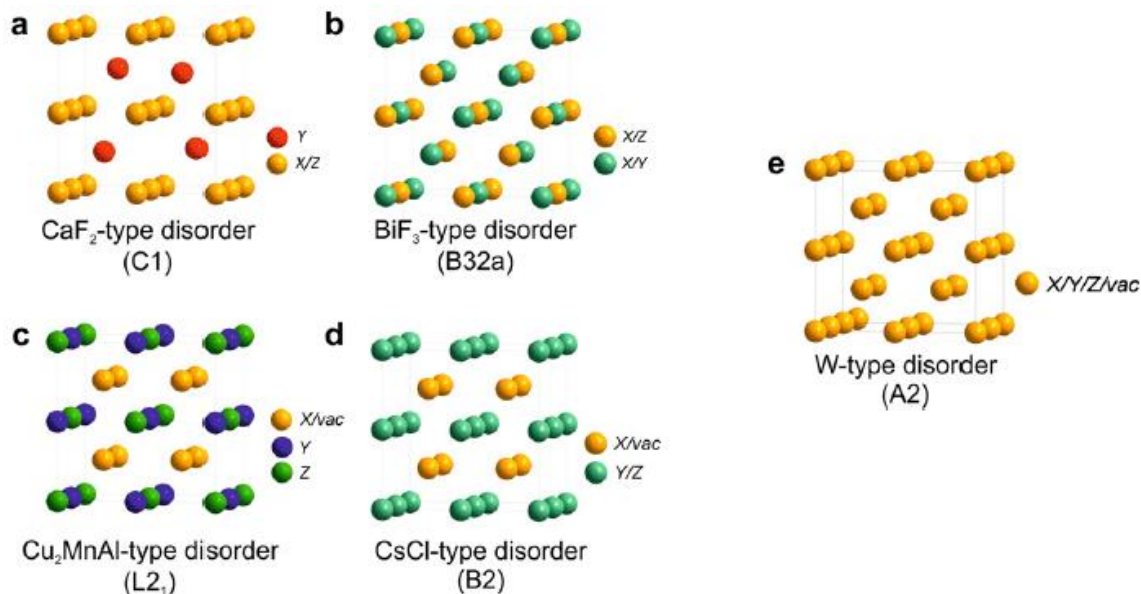


Figure I-6: Vue d'ensemble des types de désordre les plus importants survenant dans la structure de Half-Heusler : (a) désordre de type CaF₂, (b) désordre de type NaTl, (c) désordre de type Cu₂MnAl, (d) désordre de type CsCl et (e) désordre de type tungstène.[58]

On note que seulement pour le cas (a) un site de réseau vacant est retenu, alors que dans les cas (c)-(e) les quatre réseaux sont partiellement occupés. Des recherches sur la structure électronique des composés de Half-Heusler ont été menées afin de mieux comprendre leurs propriétés physiques. En effet, Pierre et al. ont été parmi les premiers à reconnaître l'importance du nombre d'électrons de valence dans ces composés[10]. Jung et al. appliqué la méthode de liaison serrée étendue de Hückel pour étudier la structure électronique non polarisée en spin et décrit l'interaction de liaison sur la base d'arguments ioniques. Étant donné que l'élément X est l'élément le plus électropositif de XYZ, les auteurs formulent un modèle dans lequel X transfère ses électrons de valence aux éléments plus électronégatifs Y et Z.

Dans ce modèle simplifié, ils deviennent des ions stables à couche fermée, c'est-à-dire une configuration d^{10} pour Y et une configuration s^2p^6 pour Z. Cette procédure nécessite 18 électrons de valence et vide formellement les orbitales atomiques de valence de X.

Par conséquent, les niveaux remplis des ions d^{10} et s^2p^6 sont stabilisés par les niveaux vides de X en termes d'interactions stabilisatrices à deux électrons et à deux orbitales. En raison de la configuration à coque fermée, les composés Half-Heusler avec 18 électrons de valence sont particulièrement stables. Changer le nombre d'électrons de valence à une valeur différente fait principalement que les composés deviennent magnétiques et cristallisent dans une structure cristalline différente. Une exception est représentée par le système à 22 électrons MnNiSb qui

montre la structure de Half-Heusler et dans lequel le ferromagnétisme est attribué à la forte tendance des électrons d de $\text{Mn}^{3+}(\text{d}^4)$ à se localiser.

I.3.3.2. Composés de Full-Heusler

Les propriétés des composés Heusler dépendent fortement de l'ordre atomique. Les calculs de structure de bande montrent que déjà de petites quantités de désordre dans la distribution des atomes sur les sites du réseau provoquent des changements distincts dans leur structure électronique, et donc aussi dans leurs propriétés magnétiques et de transport [81–83]. En ce qui concerne le désordre cristallographique, dans les alliages Heusler, la demi-métallicité est connue pour être fragile face au désordre atomique. Par conséquent, une analyse minutieuse de leur structure cristalline est essentielle pour comprendre la relation structure-propriété des composés de Heusler.

Les composés X_2YZ Heusler ordonnés cristallisent dans la structure $L2_1$ (Figure I-7). La structure de Heusler peut être visualisée comme une superstructure du réseau CsCl, dans laquelle le paramètre de réseau du réseau CsCl est doublé dans les trois dimensions. Cela conduit à une cellule composée de huit cubes avec un atome dans chaque centre.[14] Les 16 atomes de cette supercellule peuvent être divisés en quatre groupes constitués de quatre atomes. Les atomes au centre de chaque cube sont les atomes X, tandis que les atomes Y et Z occupent les coins des huit cubes. Chaque atome est ordonné cubique à faces centrées, conduisant à quatre réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés. Dans le cas des centres seulement à moitié remplis des huit cubes, la structure $C1_b$ Half-Heusler de formule générale XYZ est obtenue (groupe d'espace $F43m$).

Diverses variantes de la structure $L2_1$ peuvent être formulées, si les atomes X, Y et/ou Z sont mélangés sur les positions cristallographiques respectives, conduisant à différentes symétries (locales) et types de structures [80].

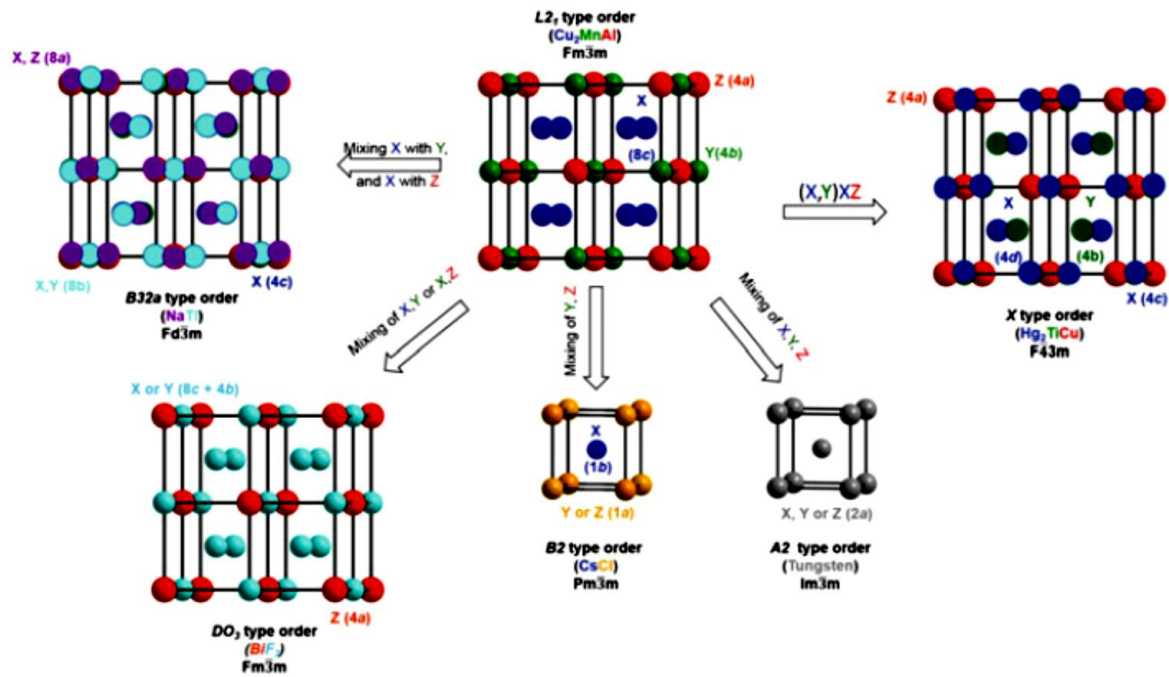


Figure I-7: Aperçu des différents types de structures atomiquement désordonnées pour la structure des composés Heusler X₂YZ [14].

La Figure I-7 montre la transition des structures de Heusler ordonnées aux structures désordonnées les plus importantes, qui sera expliquée dans ce qui suit [80,84–87]:

▪ **Structure type DO₃ :**

Le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (N° 216) est conservé, mais si les atomes X et Y ou X et Z sont mélangés sur leurs positions cristallographiques (distribution aléatoire entre les atomes), la structure de type **DO₃** est obtenue ; la notation ICSD correspondante est le type de structure **BiF₃**.

▪ **Structure de type B2 :**

Si les atomes Y et Z sont uniformément répartis sur leurs positions cristallographiques, on obtient la structure de type **B2** dans laquelle les sites Y (4a) et Z (4b) deviennent équivalents (désordre Y-Z). Cette structure peut également être décrite sur la base d'un réseau **CsCl**, et à la suite de ce mélange, un réseau CsCl avec X au centre du cube entouré aléatoirement d'atomes Y et Z est obtenu. La symétrie est réduite et le groupe d'espace résultant est $Pm\bar{3}m$, la notation ICDS est une structure de type CsCl. Tous les atomes X sont en position 1b Wykhoff et les atomes Z et Y sont répartis de manière aléatoire sur la position 1a.

▪ **Structure de type A2 :**

Un désordre complet, lorsqu'il existe un désordre sur tous les sites (le désordre X-Y et X-Z) [63]; c'est-à-dire un mélange aléatoire complet sur la position Wykhoff **2a**, dans les composés X₂YZ entre tous les sites, aboutit à la structure de type **A2** avec une symétrie réduite $Im\bar{3}m$.

Les sites X, Y et Z deviennent équivalentes, conduisant à un réseau cubique centré sur le corps (bcc), également connu sous le nom de structure de type **Tungstène** (W) selon la notation ICSD.

▪ **Structure de type B32a :**

La structure de type **NaTi** est très rarement observée. Dans ce type de structure, les atomes X sur les deux réseaux cfc se mélangent avec des atomes différents ; d'où les atomes X, qui occupent l'un des sous-réseaux cfc, sont mélangés avec les atomes Y, tandis que les atomes X sur le deuxième sous-réseau sont mélangés avec les atomes Z. Ce type de désordre est également connu sous le nom de désordre **B32a** (Groupe d'espace N° 227, $Fd\bar{3}m$, notation ICSD **NaTi**). Ici, les atomes X sont placés à la position Wyckoff 8a (0, 0, 0), tandis que Y et Z sont distribués aléatoirement à la position 8b (1/2, 1/2, 1/2). Cependant, ce type de commande est très rare à réaliser expérimentalement.

▪ **Structure de type X :**

La structure de type X est aussi parfois appelée structure de Heusler inverse (groupe d'espace $F\bar{4}3m(N^{\circ}.216)$, la notation ICSD est la structure **CuHg₂Ti**). Ce type de structure se forme si la charge nucléaire de l'élément Y est supérieure à celle de l'élément X de la même période ($Z(Y) > Z(X)$). La moitié des atomes X et tous les atomes Z forment un réseau de sel gemme, les atomes X et Y restants occupant les interstices tétraédriques, formant ainsi eux-mêmes un réseau de sel gemme. La différence avec la structure **L2₁** est mise en évidence en se référant à la structure X en tant que composé (X, Y) XZ.

▪ **Structure de type Y dans les composés Heusler quaternaires :**

La structure de type Y est formée si chacun des quatre réseaux cfc interpénétrés de l'ancienne structure de type **L2₁** est occupé par un atome différent. Ce type de structure est connu sous le nom de **LiMgPdSn** de groupe spatial $F\bar{4}3m(N^{\circ}.216)$. Des composés quaternaires de type Y sont formés par exemple dans CoFeMnZ (Z = Al, Ga, Si, Ge) [88,89].

▪ **Composés de Heusler à distorsion tétragonale :**

Une distorsion tétragonale est typiquement établie pour les composés de Heusler Mn₂YZ en étirant l'axe **c** dans lequel les deux atomes de Mn sont sujets à deux symétries locales différentes, cubique et tétragonale [90]. Le groupe d'espace résultant est $I\bar{4}/mmm$ et la notation ICSD est **Mn₂NiSn** ; la cellule unitaire tétragonale est visualisée par rotation de l'axe de la cellule de 45°. Ici, les atomes X occupent la position Wyckoff 4d (0, 1/2, 1/4), Y est sur 2b (0,0, 1/2) et Z est sur 2a (0,0,0). Une distorsion tétragonale peut également être observée pour la structure inverse. Ici, un Mn est sur 2b, tandis que le second Mn et l'atome Y partagent la position 4d.

L'atome Z est en position 2a, similaire aux structures régulières à distorsion tétragonale. Le membre le plus important de cette classe de composés Heusler est le Mn_3Ga [91,92]. Si l'atome Y dans les composés de Mn_2YZ Heusler est Fe, la structure inverse à distorsion tétragonale est formée avec le groupe d'espace $\bar{1}42m$.

Le Tableau I-4 résume les différentes variantes de classement des composés Heusler. L'occupation du site est corrélée à la formule générale correspondante. Différentes notations des structures cristallines selon l'Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), les rapports de structure (RS), et la base de données Pearson, ainsi que le groupe spatial sont données.

Tableau I-4: Occupation du site et formule générale des différents ordres atomiques des composés de Heusler [93].

Occupation du site	Formule générale	Type de structure ICSD	RS	Pearson	Groupe spatial
X, X', Y, Z	XX'YZ	LiMgPdSn	Y	cF16	$F\bar{4}3m(N^\circ.216)$
$X=X$, Y, Z	X_2YZ	Cu_2MnAl	$L2_1$	cF16	$Fm\bar{3}m(N^\circ.225)$
X, X' = Y, Z	$\text{XX}'_2\text{Z}$	CuHg_2Ti	X	cF16	$F\bar{4}3m(N^\circ.216)$
$X = X' = Y$, Z	X_3Z	BiF_3	DO3	cF16	$Fm\bar{3}m(N^\circ.225)$
$X = X'$, $Y=Z$	X_2Y_2	CsCl	B2	cP2	$Pm\bar{3}m(N^\circ.221)$
$X=Y$, $X'=Z$	$\text{X}_2\text{X}'_2$	NaTl	B32a	cF16	$Fd\bar{3}m(N^\circ.227)$
$X = X' = Y=Z$	X_4	W	A2	cl2	$Im\bar{3}m(N^\circ.229)$

*Les notations selon l'Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), les rapports de structure (RS), la base de données Pearson, ainsi que le groupe spatial sont donnés.

A titre de comparaison, la structure Half-Heusler est également incluse dans le diagramme. Tous les types de désordres, qui peuvent être trouvés dans la structure de Heusler, peuvent également se produire dans les composés de Half-Heusler, où la vacance est statistiquement distribuée sur toutes les positions.

1.3.3.3. Effet du paramètre de réseau

Les propriétés des matériaux Heusler dépendent fortement de la disposition atomique des atomes. Déjà un inter mixture partiel peut altérer la structure électronique distinctement [83,94,95]. Les changements du paramètre de réseau peuvent influencer les propriétés électroniques et magnétiques des alliages Heusler $C1_b$ et $L2_1$.

Comme le montre la Figure I-8, la plupart des alliages demi et Full Heusler possèdent leurs constantes de réseau dans la plage de celles des principaux semi-conducteurs III – V, indiquant clairement les possibilités de croissance épit axiale. Les alliages Full-Heusler à base de Co (Co_2YZ) offrent une excellente compatibilité avec les composés GaAs et InAs.[63]

La constante de réseau peut être encore ajustée à une valeur appropriée en remplaçant l'élément **X** par un atome différent, comme indiqué sous forme de lignes sur la Figure I-8 , et également en remplaçant les autres éléments **Y** ou **Z** par les autres atomes classés au Tableau I-1 en conservant l'élément **X** (ex ; Co₂(Cr, Fe) Al).

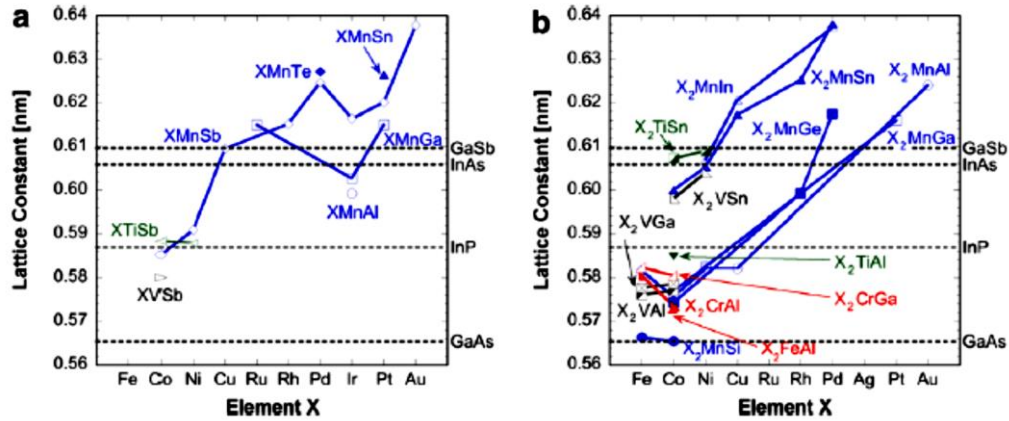


Figure I-8: Distribution constante de réseau de (a) demi-Heusler et (b) Full-Heusler par rapport à l'élément X. [62,64,96].

I.4. Propriétés magnétiques et électroniques des composés Heusler

Pour les composés de Heusler [97] demi-métalliques, le moment magnétique de spin total **Mt** varie linéairement avec le nombre d'électrons de valence **Nv** dans la maille élémentaire. Ces règles simples relient directement les propriétés magnétiques aux propriétés électroniques, ouvrant la voie à l'ingénierie de nouveaux alliages demi-métalliques avec des propriétés magnétiques "à la carte" tels que les demi-métaux quaternaires, les antiferromagnétiques dits demi-métalliques, les semi-conducteurs magnétiques ou encore les semi-conducteurs sans écart de spin les plus exotiques.

I.4.1. Propriétés magnétiques et comportement de règle de Slater-Pauling

I.4.1.1. Propriétés magnétiques des alliages Heusler

L'intérêt pour les alliages de Heusler est né de leurs propriétés magnétiques, et des recherches expérimentales et théoriques ont été menées dans le but d'expliquer pourquoi ils sont magnétiquement ordonnés. Les alliages Heusler ont de nombreuses propriétés et applications intéressantes. Une attention particulière est accordée à leur moment magnétique et à leur structure électronique. Leur particularité est, en effet, que leurs propriétés diffèrent totalement de celles des éléments contenus. Par exemple, Cu₂MnAl est magnétique, bien que ni **Cu**, ni **Mn** et **Al** ne soient magnétiques par eux-mêmes. Un autre exemple est TiNiSn, qui est semi-conducteur, même s'il est composé de trois métaux [98]. D'autres recherches ont indiqué que les propriétés magnétiques de

ces alliages sont en relation avec leur structure chimique, $L2_1$ et l'ordre des atomes Y sur un sous-réseau cfc.

Les composés de Heusler présentent une série de phénomènes magnétiques divers comme le magnétique itinérant et localisé, l'antiferromagnétique, l'hélimagnétique, le paramagnétique de Pauli ou le comportement fermionique lourd et offrent ainsi la possibilité d'étudier divers phénomènes dans la même famille d'alliages.[73]

Les composés de Heusler ont d'abord suscité l'intérêt de la communauté scientifique en 1903, lorsque F. Heusler a découvert que le composé Cu_2MnAl devient ferromagnétique, bien qu'aucun de ses éléments constitutifs ne soit ferromagnétique en soi[99,100]. Cependant, il a fallu trois décennies avant que la structure cristalline soit déterminée comme étant ordonnée avec un réseau cubique à faces centrées [3,101]. Malheureusement, ils sont presque tombés dans l'oubli au cours des décennies suivantes, et seuls quelques rapports sur la synthèse de nouveaux composés Heusler ont été publiés dans les années 1970 [48,102]. Il a fallu attendre la prédiction du ferromagnétique demi-métallique dans le $MnNiSb$ par de Groot et al.[17] et dans Co_2MnSn par Kübler et al. [51] en 1983, cet intérêt scientifique est revenu aux matériaux de Heusler.

En ce qui concerne les propriétés magnétiques des composés Heusler, ont distingué une différence importante entre les composés demi-Heusler et Full-Heusler [93]:

Les matériaux demi-Heusler XYZ présentent un sous-réseau magnétique ; puisque seuls les atomes X sur les sites octaédriques peuvent porter des moments magnétiques localisés de grandeurs considérables. Tandis que la situation est complètement différente dans les composés Full-Heusler X_2YZ , qui présentent deux sous-réseau magnétiques couplés l'un à l'autre ; et ça à cause des deux atomes X occupant les sites tétraédriques ce qui permet une interaction magnétique entre les atomes X et la formation d'un second sous-réseau magnétique plus délocalisé à celui issu des atomes Y (comparer la Figure I-9). En raison des deux sous-réseaux magnétiques différents, les composés Heusler X_2YZ peuvent présenter toutes sortes de phénomènes magnétiques, et en fait, on connaît aujourd'hui le ferromagnétique, le ferrimagnétique et le ferromagnétique demi-métallique.

On note que la structure du zinc blende (ZnS) constitue la base de la compréhension des composés de Heusler, puisque tous les composés de Heusler peuvent être décomposés en une sous-structure de type ZnS avec des variations dans l'occupation des sites interstitiels du réseau. En raison du caractère covalent de son interaction de liaison, ce sous-réseau est toujours composé des éléments présentant la plus petite différence d'électronégativité. [103]

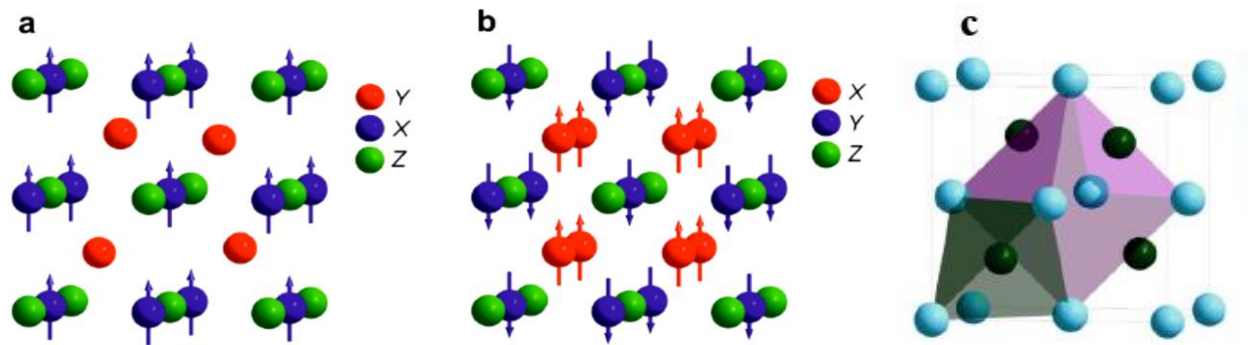


Figure I-9: (a) Les composés demi-Heusler XYZ. (b) Les composés Full-Heusler X₂YZ. (c) sous-réseau de type ZnS [93].

La Figure I-1 montre que les composés demi-Heusler XYZ ne présentent qu'un seul sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques portent un moment magnétique localisé, et les composés Full-Heusler X₂YZ ont deux sous-réseaux magnétiques qui peuvent se coupler de manière ferromagnétique ou antiferromagnétique. Tandis que (c) sous-réseau de type ZnS occupe site octaédrique et tétraédriques (l'interaction de liaison covalente)[93].

Les calculs de structure de bande montrent que déjà de petites quantités de désordre dans la distribution des atomes sur les sites du réseau provoquent des changements distincts dans leur structure électronique, et donc aussi dans leurs propriétés magnétiques et de transport. Par conséquent, une compréhension approfondie et une analyse minutieuse de leur structure cristalline sont essentielles pour comprendre la relation structure-propriété des composés de Heusler.[103]

I.4.1.2. Comportement de règle de Slater-Pauling pour les composés Heusler

En général, il existe plusieurs règles comptant le nombre d'électrons de valence qui aident à comprendre les propriétés électroniques et magnétiques des composés Half-Heusler et Full-Heusler, ainsi qu'elles sont utilisées pour prédire les moments magnétiques dans Heusler et d'autres composés magnétiques à partir du nombre d'électrons de valence. Ces règles sont basées sur des nombres particuliers d'électrons de valence en commençant par les composés semi-conducteurs où l'on a **18 électrons de valence** dans les composés demi-Heusler [10] ou **24** dans les composés Full-Heusler. Les règles qui ne sont pas générales mais qui dépendent de la composition de l'échantillon ne sont, en quelque sorte, pas satisfaisantes. Par conséquent, il peut être utile de commencer plus basiquement. Pauling [104] a déjà signalé les alliages de Heusler dans son travail de base sur la dépendance des moments magnétiques dans les alliages au nombre d'électrons de valence par atome.

Slater [105] et Pauling [104] ont découvert que les moments magnétiques par atome (m) des éléments **3d** et leurs alliages binaires peuvent être décrits par le nombre moyen d'électrons de valence par atome (N_V). Selon la règle de Slater, les matériaux sont divisés en deux zones en fonction de $m(N_V)$; représenté sur la Figure I-10 ,qui montre la courbe de Slater-Pauling pour les

métaux de transition et certains alliages. On note que la courbe de Slater-Pauling est un moyen simple d'étudier pour les alliages ferromagnétiques l'interrelation entre la concentration électronique de valence et les moments magnétiques[94]. Les composés de Heusler sont situés dans la partie localisée de cette courbe.

✧ La première zone de la courbe de Slater-Pauling est la zone de concentrations d'électrons de faible valence ($N_V \leq 8$) et de magnétisme localisé. Ici, on trouve principalement des structures liées à cubique centré (bcc) qu'est l'un des moments localisés.

✧ Le deuxième est la zone des concentrations élevées d'électrons de valence ($N_V \geq 8$), on a des structures compactes fermées cubique face centré et hexagonale (fcc, hcp) et m diminue avec l'augmentation de (N_V). C'est ce qu'on appelle la région du magnétisme itinérant.

✧ Le fer est situé à la frontière entre le magnétisme localisé et itinérant[58].

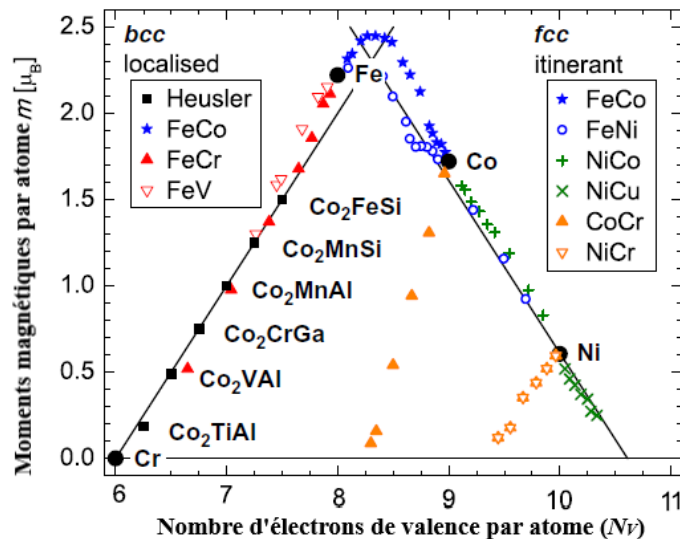


Figure I-10: la courbe de Slater-Pauling pour les composés de Heusler [58].

La présente Figure I-10 illustrée le moment magnétique par atome en fonction au nombre d'électrons de valence. Les valeurs pour les métaux de transition **3d** et leurs alliages sont données à titre de comparaison. (Remarque : les alliages $A_{1-x}B_x$ sont indiqués par AB dans la légende pour la brièveté)[58].

Selon la règle de Hund, il est souvent favorable que les états majoritaires **d** soient entièrement occupés ($n_{d\uparrow} = 5$). La valence magnétique est définie par $N_m = 2n_{d\uparrow} - N_V$, cela conduit à la définition de la valence magnétique comme $N_m = 10 - N_V$, telle que le moment magnétique par atome est donné par $m = N_m + 2n_{sp\uparrow}$. Pauling a donné une valeur de $n_{sp\uparrow} \approx 0.3$ pour la deuxième région. Un tracé de m en fonction de la valence magnétique $m(N_m)$ est appelé la courbe de Slater-Pauling généralisée, comme décrit par Kübler [106].

Dans la première région ($N_V \leq 8$), m augmente avec l'augmentation de (N_V). Cette partie est attribuée aux moments localisés, où Fe (bcc) est un cas limite. Ici, l'énergie de Fermi est épinglée dans une vallée profonde de la densité d'électronique minoritaire. Cela limite le nombre d'électrons d minoritaires ($n_{d\downarrow}$) résultant en $m \approx N_V - 6 - 2n_{sp\downarrow}$. Pour Fe et ses alliages binaires de type bcc (Fe-Mn, Fe-Cr, et partiellement Fe-Co) on a en moyenne environ trois électrons minoritaires occupés ($n_{d\downarrow} = 3$) avec le résultat $m \approx N_V - 6$. Il a été montré par Malozemoff et al.[107] en utilisant la théorie de la bande interdite que ces arguments tiennent principalement aussi si des modèles de structure de bande plus réalistes sont utilisés ; même ainsi, ils ont été initialement dérivés de modèles à bandes rigides. En particulier, ils ont montré que la règle est toujours valable si des métalloïdes sont impliqués.

Le moment magnétique en multiples de magnétons de Bohr (μ_B) est donné par $m = N_V - 2n_{\downarrow}$, où $2n_{\downarrow}$ désigne le nombre d'électrons dans les états minoritaires. Le minimum dans la densité d'états minoritaires force le nombre d'électrons dans la bande minoritaire d à être d'environ trois. En négligeant les électrons s et p , le moment magnétique dans la zone localisée de la courbe de Slater-Pauling peut être calculé selon $m \approx N_V - 6$, ce qui signifie que le moment magnétique par atome est juste le nombre moyen d'électrons de valence moins six.

De nombreux composés de Heusler présentent une augmentation de m avec l'augmentation de (N_V) et peuvent donc appartenir à la première région de la courbe de Slater-Pauling.

Les ferromagnétiques demi-métalliques HMF présentent par définition une bande gap dans la densité d'états minoritaires au niveau de Fermi. En raison de cette bande gap, le nombre d'états minoritaires occupés $n_{d\downarrow}$ doit être un nombre entier. La répartition des électrons minoritaires sur différentes bandes doit cependant être trouvée à partir de calculs de structure électronique. Donc, la règle de Slater-Pauling sera strictement remplie avec $m_{HFM} = N_V - 6$ pour le moment magnétique de spin par atome [108,109]. Cette règle peut conduire à des valeurs non entières si la concentration moyenne d'électrons de valence n'est pas un nombre entier. Ainsi, il est souvent plus pratique d'utiliser le nombre d'électrons de valence par unité de formule (N_V).

La Figure I-10 montre le comportement généralisé de Slater-Pauling de composés Heusler sélectionnés avec des métaux de transition $3d$ sur les sites X et Y par rapport aux éléments magnétiques Fe, Co et Ni. Les moments magnétiques ont été calculés des composés à base de Co₂ (T. Graf et al [93]). D'après la figure les composés Co₂YZ respectent strictement la règle de Slater-Pauling, tandis que d'autres composés présentent des écarts prononcés par rapport au comportement de type Slater-Pauling (certaines petites déviations sont éventuellement causées par

des imprécisions de l'intégration numérique). Ces derniers, cependant, ne présentent pas de ferromagnétisme demi-métallique.

Tandis que les autres composés à base de métaux de transition, on constate que les composés avec des moments magnétiques supérieurs à la valeur de Slater-Pauling attendue sont basés sur $X = \text{Fe}$. Ceux avec des valeurs inférieures sont soit à base de $X = \text{Cu}$, soit à base de $X = \text{Ni}$, les composés à base de Ni présentant des moments plus élevés par rapport aux composés à base de Cu au même nombre d'électrons de valence. De plus, certains des composés à base de Cu ou Ni ne sont pas ferromagnétiques, indépendamment du nombre d'électrons de valence (non inclus dans la Figure I-10). Outre Mn_2VAl et Ir_2MnAl , seuls les composés contenant à la fois Fe et Mn se sont avérés présenter un caractère ferromagnétiques demi-métalliques HMF, avec des moments magnétiques selon la règle de Slater-Pauling.

Par conséquent, le moment magnétique des matériaux Heusler demi-métalliques évolue linéairement avec le nombre d'électrons de valence selon $m = N_V - 24$, comme le montre la Figure I-10. Seuls quelques-uns d'entre eux avec $N_V \leq 24$ sont connus, par exemple Mn_2VAl qui est un ferromagnétique demi-métallique avec 22 électrons de valence [110]. En substituant Co pour la moitié sur les atomes de Mn en position X , on obtient $(\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})_2\text{VAl}$ non magnétique avec 24 électrons [111]. Cet exemple montre que la règle de Slater-Pauling est également valable pour les composés de Heusler quaternaires.

Pour les composés ordonnés avec différents types d'atomes, il peut être plus pratique d'utiliser tous les atomes de la maille élémentaire.

➤ Dans le cas de quatre atomes par maille élémentaire, comme dans les composés de **Full-Heusler** (X_2YZ), il faut soustraire 24 (six fois le nombre d'atomes) du nombre accumulé d'électrons de valence N_V (s, d électrons pour les métaux de transition et s, p électrons pour l'élément du groupe principal) pour trouver le moment magnétique de spin $\mathbf{MX}_2\mathbf{YZ}$ par maille : $m_{X_2YZ} = N_V - 24$. Cette règle empirique est strictement respectée pour HMF uniquement, comme indiqué dans la réf. [106]

➤ Pour les composés de **Half-Heusler** XYZ avec trois atomes par unité de formule, la règle de Slater-Pauling est donnée par $m_{XYZ} = N_V - 18$. Le nombre 18 pour les composés demi-Heusler provient des 9 bandes minoritaires entièrement occupées tandis que pour le composé Heusler, le nombre 24 est dû au fait qu'il y a 12 électrons par cellule unitaire dans la bande minoritaire.

Dans les alliages Heusler, il a été rapporté que les moments magnétiques de spin totaux par unité de formule (fu) $\mathbf{Mt}$ suivent la courbe généralisée de Slater-Pauling par Galanakis et al., qui

est représentée par $Mt = Nv - 18$ (Half-Heusler) et $Mt = Nv - 24$ (Full-Heusler), où Nv est le nombre total d'électrons de la bande de valence, comme illustré à la Figure I-11 [20,60,63].

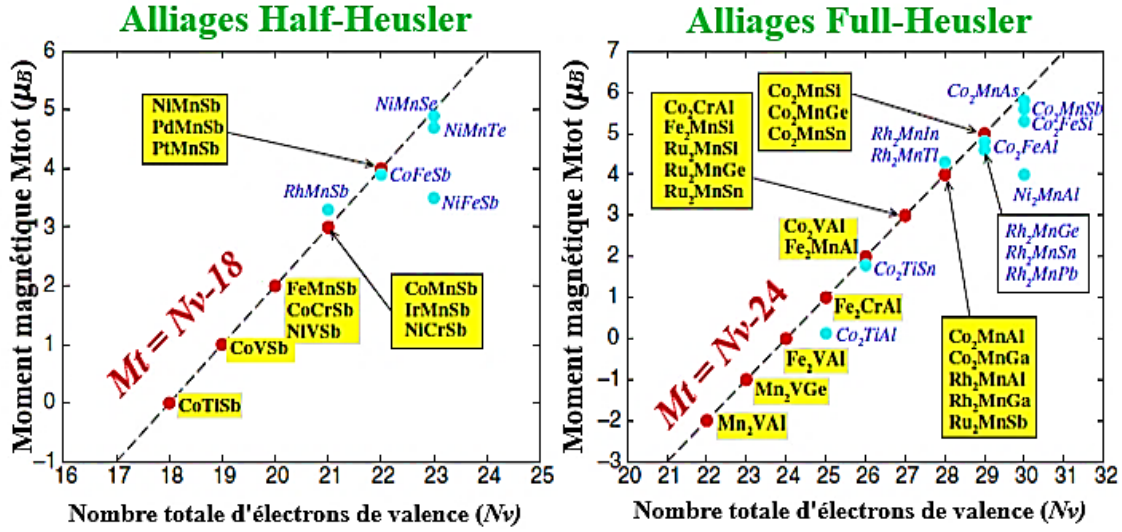


Figure I-11: Moments de spin totaux calculés par unité de formule (Mt) en fonction du nombre total d'électrons de valence par unité de formule (Nv) pour les alliages (panneau de gauche) Half-Heusler et (panneau de droite) Full-Heusler [20,60,63].

On note que la ligne pointillée représente le comportement de Slater-Pauling. Plusieurs alliages Heusler, qui ne sont pas calculés pour montrer la demi-métalllicité, sont également indiqués avec des soulignements comme références.

Ces "nombres magiques" 18 et 24 (le double du nombre d'états de valence de spin-down occupés) sont la conséquence du nombre et de la position des états de spin-down après que les hybridations $d-d$ ont eu lieu. La nature commune des hybridations parmi les demi-alliages (et parmi les full-alliages) de Heusler conduit à ces règles Slater Pauling.[60]

Ce comportement nous permet de contrôler préférentiellement les propriétés magnétiques, le spin DOS à E_F en particulier, en continu en remplaçant les atomes Y par les autres métaux de transition comme indiqué sur la Figure I-11. Même s'il existe plus de 2400 combinaisons possibles pour former des alliages Heusler, il y a environ quelques dizaines d'alliages rapportés pour devenir les HMF selon les calculs théoriques sur ce point. Ce qui suit on va parler un peu au détail :

♦ Half-Heusler XYZ

Le moment magnétique de spin total en μ_B est la différence entre le nombre d'états occupés par les électrons de spin-up et les états occupés par ceux de spin-down.

Cependant, Comme discuté ci-dessus, le moment total des alliages Half-Heusler XYZ suit la règle simple : $Mt = Nv - 18$, où Nv est le nombre total d'électrons de valence. En bref, le nombre

total d'électrons N_v est donné par la somme du nombre d'électrons spin-up et spin-down, tandis que le moment total M_t est donné par la différence :

$$N_v = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}, M_t = N_{\uparrow} - N_{\downarrow} \rightarrow M_t = N_v - 2N_{\downarrow}$$

Puisque 9 bandes minoritaires sont entièrement occupées : $\{1 \times s, 3 \times p \text{ et } 8 \times d (2 \times e_g, 3 \times t_{2g}, 3 \times t_{1u})\}$, nous obtenons la simple "règle de 18" pour la demi-métallicité dans les alliages Half-Heusler $C1_b$ dont l'importance a été récemment soulignée par Jung et al. [112] et Galanakis et al. [19]

$$M_t = N_v - 18 \quad \dots\dots\dots \text{I-1}$$

Ce comportement du moment total ressemble au comportement de Slater-Pauling des alliages de métaux de transition binaires à la différence que dans ces derniers, le moment de spin total diminue avec le nombre d'électrons de valence.[106] Les alliages demi-Heusler avec 18 électrons de valence (par exemple CoTiSb) sont des semi-conducteurs non magnétiques, où l'écart est à nouveau créé par l'hybridation $d-d$. dans la Figure I-11 (panneau de gauche), les moments magnétiques de spin totaux calculés par unité de formule pour les alliages demi-Heusler ont été rassemblés, et tracés en fonction du nombre total d'électrons de valence. La ligne pointillée représente la règle $M_t = N_v - 18$ obéie par ces composés. Le moment total M_t est un entier (en μ_B), prenant les valeurs 0, 1, 2, 3, 4 et 5 si $N_v \geq 18$. La valeur $M_t = 0$ correspond à la phase semi-conductrice et la valeur $M_t = 5 \mu_B$ au moment maximal où les cinq états d majoritaires sont remplis.

Tout d'abord, varier la valence de l'atome de métal de transition de valence inférieure. (C'est-à-dire magnétique). Ainsi, substitution V, Cr et Fe à Mn dans les composés NiMnSb et CoMnSb avec l'utilisation des constantes de réseau expérimentales. Pour tous ces composés, nous constatons que le moment de spin total évolue avec précision avec la charge totale et qu'ils présentent tous la demi-métallicité. (Pour plus de détail voir la ref. [60])

♦ Full-Heusler X_2YZ

Les alliages Full-Heusler obéissent à la règle Slater-Pauling ; qui fournit une méthode simple pour étudier à l'état ferromagnétique l'interrelation entre les moments magnétiques totaux et le nombre d'électrons de valence ; de sorte qu'une relation linéaire apparaît entre eux, comme le montre l'équation suivante :

$$M_{tot} = N_v - 24 \quad \dots\dots\dots \text{I-2}$$

Dans la Figure I-11(panneau de droite) [113,60], les moments de spin totaux pour tous les composés étudiés ont été tracés en fonction du nombre total d'électrons de valence. La ligne pointillée représente la règle de Slater – Pauling des alliages demi-métalliques Full-Heusler. Le « nombre magique 24 » provient du fait que la bande minoritaire contient 12 électrons par cellule unitaire : quatre occupent les bandes s et p basses de l'élément sp , et huit les bandes d minoritaires de type Co (le Mn – Co hybrides liants, $2 \times e_g$ et $3 \times t_{2g}$, et les états Co non liants localisés uniquement

aux sites Co, $3 \times t_{1u}$). Puisque sept bandes minoritaires ($2 \times Co\ e_u$, $5 \times Mn\ d$) sont inoccupées, le moment le plus grand possible est de $7\ \mu_B$ et se produirait si tous les états d majoritaires étaient occupés. Bien sûr, il serait impossible d'obtenir un composé avec un moment de spin total de $7\ \mu_B$, mais même $M_t = 6\ \mu_B$ est difficile à obtenir. Comme le montrent Wurmehl et al [114], les corrélations sur site dans Co_2FeSi jouent un rôle critique pour ce composé et les calculs dans le schéma LDA + U, plutôt que dans le LDA, donnent un moment de spin de $6\ \mu_B$. Les interactions d'échange, stabilisant le ferromagnétisme, ont été étudiées dans [115] en utilisant l'approximation adiabatique (frozen-Magnon) pour calculer les paramètres d'échange inter-atomique pour les alliages demi-Heusler $NiMnSb$ et $CoMnSb$. L'interaction dominante se situe entre les atomes de Mn. Les interactions magnétiques sont plus complexes dans les alliages full-Heusler Co_2MnSi et Co_2CrAl [115,116]. Dans les deux cas, le ferromagnétisme est stabilisé par les interactions inter-sous-réseaux entre les atomes de Mn (Cr) et de Co et entre les atomes de Co appartenant à des sous-réseaux différents.

Dans les deux types de composés (X_2YZ et XYZ), le moment magnétique de spin total par maille élémentaire devient strictement entier en multiples de magnétons de Bohr pour les ferromagnétiques demi-métalliques, ce qui peut être considéré comme un avantage de la règle des électrons de valence par rapport à la loi originale de Slater-Pauling (eq I-1) même si cela suggère l'existence de lois différentes. Un écart déjà très faible par rapport à une valeur entière indique que le caractère HMF est complètement perdu. Cette situation change pour les alliages à occupations de sites non entières comme les quaternaires $X_2Y_{1-x}Y'_xZ$. Dans de tels cas, M peut devenir non entier en fonction de la composition, même pour l'état HMF. [117]

La règle de Slater-Pauling relie le moment magnétique au nombre d'électrons de valence par atome, mais n'est pas formulée pour prédire un comportement ferromagnétique demi-métallique. L'écart dans les états minoritaires des composés Heusler ou d'autres ferromagnétiques demi-métalliques HMF doit être expliqué par des détails de la structure électronique (pour des exemples, voir les références [20,51]).

I.4.2. Température de Curie et l'origine de gap des alliages Heusler

I.4.2.1. Effet de Température de Curie

Les principaux avantages des alliages Heusler par rapport à d'autres systèmes demi-métalliques (par exemple certains oxydes comme CrO_2 et Fe_3O_4 et certains manganites comme $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$) [44]) sont leurs températures de Curie relativement élevées [47,118], tandis que pour d'autres composés dont la température de Curie est proche de la température ambiante, par exemple pour $NiMnSb$, il est de 730 K et pour Co_2MnSi atteint 985 K [84], et leur similitude

structurale avec la structure zinc-blende, adoptée par les semi-conducteurs binaires largement utilisés dans l'industrie (comme GaAs sur ZnS).[113]

Premièrement, $T_c = f(m)$ et $T_c = f(N_v)$. Une dépendance linéaire est obtenue lors du tracé de la température de Curie T_c des composés Heusler à base de Co₂, en fonction de leur moment magnétique m , $T_c = f(m)$ (voir Figure I-12. a). En raison du comportement de Slater-Pauling du moment magnétique par atome m (μ_B), T_c suit une tendance linéaire, lorsqu'il est considéré en fonction des électrons de valence N_v ($T_c = f(N_v)$), comme le montre la Figure I-12.b). La tendance linéaire est interrompue pour les matériaux avec $N_v = 27$ [119]. Selon ce graphique, T_c est le plus élevé pour les composés demi-métalliques avec une concentration d'électrons de valence élevée N_v , ou de manière équivalente, pour ceux présentant un grand moment magnétique m , dérivée de la règle de Slater-Pauling. En extrapolant une dépendance linéaire, T_c est estimé supérieur à 1000 K pour les composés avec $6\mu_B$ c'est-à-dire avec 30 électrons de valence par cellule unitaire.[109]

En fait, Co₂FeSi a été revisité comme un test pratique pour les résultats ci-dessus. Co₂FeSi est le composé de Heusler avec le moment magnétique le plus élevé de $5,97 \mu_B$ et la température de Curie la plus élevée de 1100 K [119,120]. Kübler a développé une estimation ab-initio pour le calcul de la température de Curie d'un ferromagnétique à électrons itinérants dans l'approximation sphérique en utilisant le schéma LDA [121].

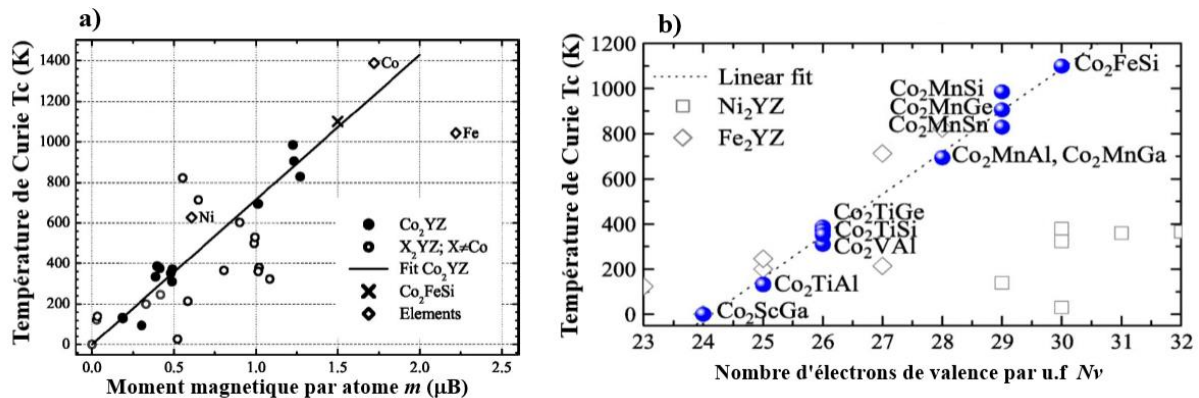


Figure I-12: a) Température de Curie T_c (K) en fonction de Moment magnétique par atome m (μ_B) et b) la température de Curie T_c des composés Heusler à base de Co₂ en fonction du nombre d'électrons de valence N_v [109].

On note que les métaux de transition 3d lourds sont donnés à titre de comparaison. Les points pleins attribuent les composés à base de Co₂ et les cercles vides attribuent d'autres composés Heusler. Les lignes en (a) attribuent la courbe de Slater-Pauling. La ligne en (b) est trouvée à partir d'un ajustement linéaire pour les composés à base de Co₂. La croix en (b) attribue au Co₂FeSi.

L'origine de la dépendance linéaire apparente n'est pas claire à première vue. Dans l'approche par champ moléculaire, la température de Curie T_c d'un système à deux sous-réseaux magnétiques (Co, Y) sera donnée par :

$$T_C = \frac{1}{2} \max(T_{Co} + T_Y \pm \sqrt{(T_{Co} - T_Y)^2 + 4T_{Co,Y}^2}) \dots\dots\dots \text{I-3}$$

Avec les températures du sous-réseau : $\frac{3}{2} \kappa_B T_i \propto J_i S_i (S_i + 1)$

Les T_i sont proportionnels à l'intégrale d'échange de Heisenberg J_i au site $i = Co, Y$.

S_i : est le moment de spin accompagné.

$T_{Co,Y} \propto J_{Co,Y}$: est une température composite.

J_i : décrit l'interaction de l'atome au site i avec le cristal de trou.

$J_{Co,Y}$: est le paramètre d'interaction de pair entre les sites Co et Y (pour plus de détails, voir la réf. [122]).

$T_C \approx \max(T_{Co}, T_Y)$: est gouverné par la plus élevée des deux températures de Curie du sous-réseau si $T_{Co,Y}$ est petit par rapport à T_{Co} et T_Y . Pour les composés Co_2YZ , il s'agit de T_Y , comme cela a également été trouvé pour d'autres composés Heusler [123]. En utilisant cette restriction, le calcul a donné $T_C = 1120$ K pour Co_2FeSi .

Des études théoriques ont révélé que les moments magnétiques sur les sites Co et Y augmentent simultanément avec Nv ce qui conduit à une non-linéarité avec m . Ceci est compensé par des changements dans la moyenne d'échange Heisenberg résultant en une dépendance linéaire sur Nv [117,124]. Il est à noter que la magnétisation en fonction de la température chute très lentement. Pour le Co_2MnSi , une réduction de moins de 1% est observée lors du changement de température de 5 K à la température ambiante.

Deuxièmement, $T_C = f(x)$ et comme cela a déjà été étudié, l'ordre cristallin est essentiel pour obtenir une demi-métallicité ou des polarisations de spin très élevées. Un degré d'ordre aussi élevé affecte également la température de Curie, comme le montre la Figure I-13.

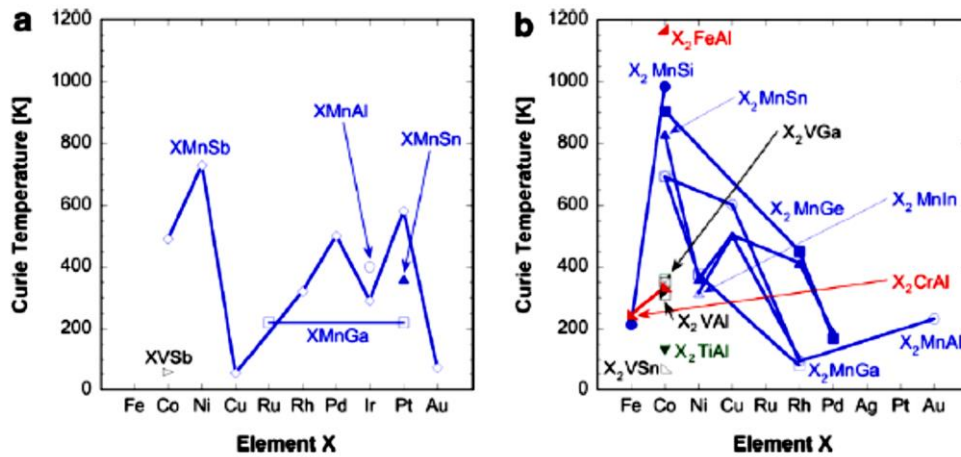


Figure I-13: Répartition de la température de Curie des alliages Heusler (a) demi-Heusler et (b) Full-Heusler par rapport à l'élément X. Les données expérimentales sont utilisées à partir des réf.[62,64,125].

L'influence du désordre atomique sur la demi-métallicité des alliages Heusler complets $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ a été systématiquement étudiée par Shirai et al. en utilisant des calculs de premiers principes [81]. Dans les alliages Co_2CrAl , le désordre atomique entre Cr et Al, qui finit par déformer la structure cristalline de $L2_1$ en $B2$ à un niveau de désordre de 50%, maintient une polarisation de spin (P) très élevée de 97% pour $L2_1$ et même 93% pour $B2$ [126]. Le désordre de type Co-Cr, cependant, détruit rapidement la demi-métallicité : P tombe à zéro à un niveau de désordre de 40 %, le moment magnétique tombant à $2,0 \mu_B/\text{f.u.}$ en plein désordre.

Ces résultats aident à expliquer la diminution de la polarisation de spin près des interfaces, lorsque le désordre atomique et la reconstruction se produisent. Il convient de noter que ces propriétés peuvent également être modifiées par substitution atomique dans l'alliage, comme le montre la Figure I-13, où la T_c des alliages Heusler se situe généralement entre 200 et 1200 K.

Comme déjà mentionné, la température de Curie T_c peut être contrôlée en substituant l'un des atomes constitutifs. Par exemple, la température de Curie de X_2CrAl est d'environ 300 K, cependant, elle peut être augmentée en remplaçant les atomes de Cr par des atomes de Fe (X_2FeAl) jusqu'à près de 1200 K. Une telle contrôlabilité offre une flexibilité pour concevoir des alliages Heusler pour faire correspondre sa constante de réseau à la sous-couche, avec la température de Curie bien au-dessus de température ambiante RT.

D'après ce qui précède, la température de Curie T_c peut également être réglé pour être au-dessus de température ambiante (RT) par la substitution d'éléments cristallographiques, obtenant une magnétisation spontanée suffisante à température ambiante (RT) pour les applications.[63]

I.4.2.2. L'origine de gap des alliages Heusler

✎ Ces relations précédentes de règle de Slater peuvent être facilement comprises sur la base des diagrammes orbitaux moléculaires des composés de Heusler demi-métalliques. C'est ce que nous verrons ensuite.

Un matériau demi-métal est un composé dont la densité d'état (DOS) possède un gap au niveau de Fermi. Pour une telle orientation du spin, l'origine du gap diffère d'une structure à l'autre.

L'origine de la bande interdite (Bandgap) dans les alliages Heusler est attribuée à la forte hybridation en bande **d** des deux métaux de transition **X** et **Y**. Selon les calculs de Galanakis et al. [60], le DOS local au voisinage de E_F est dominé par les états **d**, formant un écart d'énergie entre le dégénéré supérieur des états liants hybrides dans la bande de valence et le dégénéré inférieur des états anti-liants dans la bande de conduction [63].

Bien que les éléments **sp** ne soient pas responsables de l'existence de l'écart minoritaire, ils sont néanmoins très importants pour les propriétés physiques des alliages Heusler et la stabilité structurelle. Donc l'atome **sp** joue un rôle spectateur ; du fait de son électronégativité, il agit comme un réservoir de trous, contribuant à un décalage des bandes de spin-up et donc à la valeur du moment de spin total. En raison de la division d'échange différente de divers atomes dans la cellule unitaire, l'hybridation des états de spin-up ne présente pas le même schéma que pour les états de spin-down. Ainsi un écart n'apparaît qu'entre les bandes de spin-down, alors que pour le spin-up un caractère métallique apparaît.[60]

✎ Pour les alliages demi-Heusler (Figure I-14(a)), l'écart se forme entre les états hybrides des éléments X et Y, c'est-à-dire entre le triple dégénéré (t2g) dans les états liants et le double dégénéré (eg) dans les états anti-liants. Par conséquent, la plupart des alliages demi-Heusler possèdent une bande interdite (Bandgap) indirecte entre le minimum de la bande de valence au point Γ et le maximum de conduction au point X.[63]

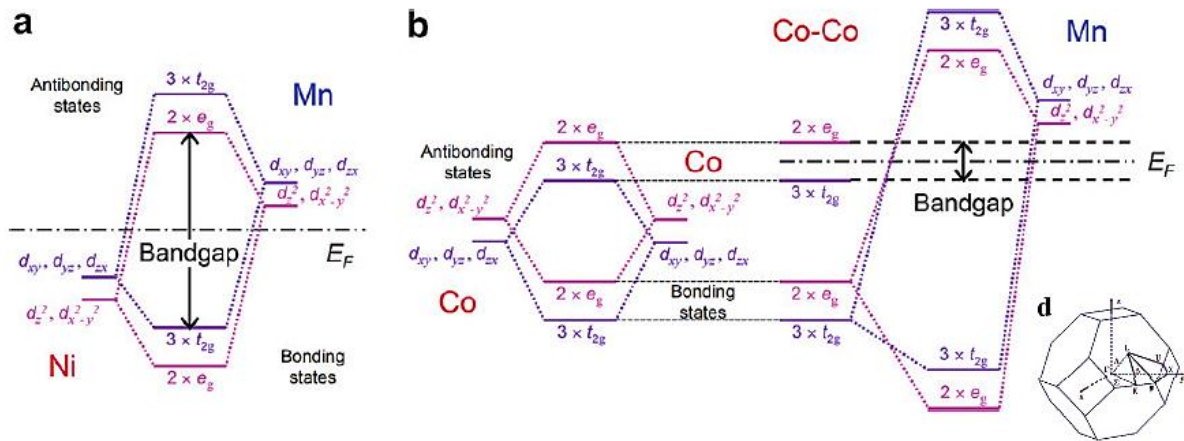


Figure I-14: Illustrations schématiques de l'origine de la bande interdite minoritaire dans (a) la demi-Heusler (NiMnZ) et (b) les alliages Full-Heusler (Co₂MnZ)[63]. (d) Zone de Brillouin et points de haute symétrie pour le réseau fcc.

En revanche, pour **les alliages Full-Heusler** l'hybridation en bande d entre les éléments X joue un rôle très important, bien que ces atomes occupent les deuxièmes sites voisins les plus proches (Figure I-2 (b)). Comme le montre la Figure I-14 (b), l'hybridation X–X forme initialement des états liants et anti-liants pour t_{2g} et e_g . Les deux états liants parmi ces quatre orbitales X–X s'hybrident, ensuite avec les dégénérés Y développant à la fois des dégénérescences de liant et anti-liant avec un très grand écart entre les deux. Cependant, les deux états anti-liants X–X ne peuvent pas se coupler avec les dégénérés Y, maintenant le petit écart à travers E_F , qui définit la bande interdite pour les alliages Full-Heusler. Cela peut fournir soit une bande interdite directe au point Γ , soit une bande interdite indirecte entre les points Γ et X.[63]

Ce que suit on va détailler les diagrammes orbitaux moléculaires des composés de Heusler.

On prend comme exemple le **MnNiSb** ($N_v = 22$)[112], qui est illustré sur la Figure I-15 montrant le schéma d'hybridation[58]. Le couplage de ces orbitales hybrides $[\text{NiSb}]^{-3}$ avec l'atome Mn^{+3} conduits à la formation de deux ensembles d'orbitales de liant et d'anti-liant. Les orbitales de liant sont doublement occupées et sont remplies de 18 électrons de valence. Les quatre électrons de valence restants sont situés dans les orbitales hybrides anti-liant, mais il est maintenant énergétiquement favorable d'occuper seule ces orbitales, donnant lieu à un moment magnétique de $4\mu_B$. Ce modèle est également confirmé par des calculs théoriques qui montrent que la bande de valence a un caractère **Ni** pour les deux directions de spin, mais que seuls des états **d** de **Mn** majoritaires sont observés, tandis que la bande de conduction contient également des états **d** de **Mn** minoritaires. Ceci justifie l'occupation unique des orbitales hybrides proches du niveau de Fermi sur la Figure I-15 [90].

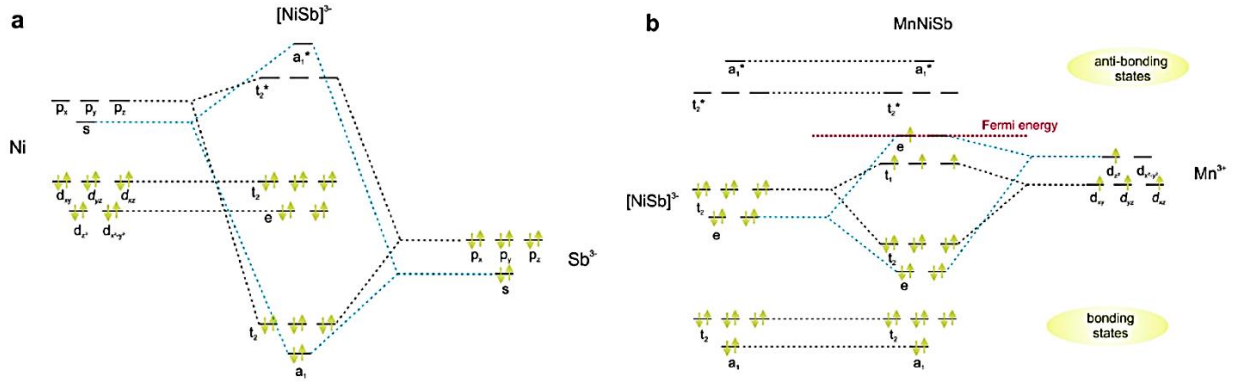
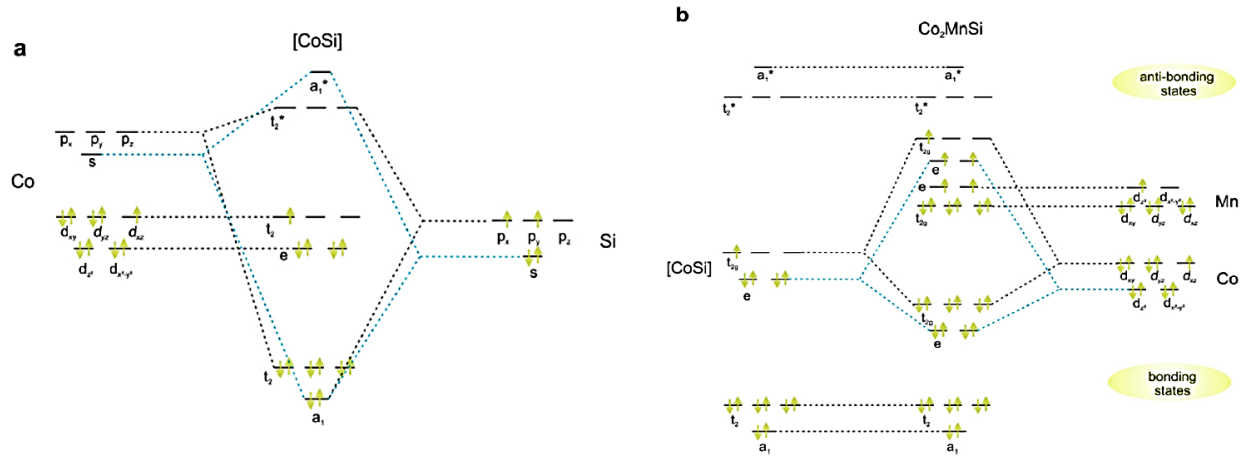


Figure I-15: Illustration schématique de l'hybridation du ferromagnétique demi-métallique MnNiSb. (a) Le sous-réseau covalent de zinc blende $[\text{NiSb}]^{-3}$ est formé à partir des états atomiques Ni et Sn, et (b) les orbitales hybrides $[\text{NiSb}]^{-3}$ interagissent avec Mn^{+3} . Quatre électrons non appariés sont situés à E_F qui correspondent au moment magnétique observé de $4 \mu_B$. [90]

Nous tenons à souligner que, à quelques exceptions près, les composés magnétiques de Half-Heusler ne sont stables que pour un nombre d'électrons de valence de 22 avec Mn ou un élément de terre rare sur le site du réseau octaédrique, ce qui peut être attribué à la forte tendance à un moment magnétique de Mn tel que décrit par Kübler et al. [127]. Cette règle de Kübler joue un rôle important dans tous les composés Heusler. Son état d'oxydation peut être formellement décrit comme étant Mn^{+3} avec une configuration d^4 , donnant lieu à un moment magnétique d'environ $4 \mu_B$. La modification du nombre d'électrons de valence à une valeur différente entraîne principalement la formation d'une structure cristalline différente, par ex. MnCrSb , FeMnSb et Mn_2Sb ne cristallisent pas dans la structure de Half-Heusler [128,129]. Une liste détaillée des moments magnétiques localisés au site $Y = \text{Mn}$ est donnée dans la Réf. [127].

➤ Passons maintenant aux composés Full-Heusler X_2YZ et, à titre d'exemple, discutons ici en détail du cas du Co_2MnSi ($N_v = 29$) qui est illustré sur le schéma d'hybridation (Figure I-16). Co et Si, qui sont situés sur le sous-réseau de blende de zinc, forment deux ensembles d'orbitales de liant et d'anti-liant t_2 et a_1 . Les orbitales atomiques d de la sous-structure $[\text{CoSi}]$ et le deuxième atome de Co ont construit deux ensembles d'orbitales hybrides t_2 et e . Mn, qui est situé au site du réseau octaédrique, insère ses états d entre ces états hybrides. Ces orbitales moléculaires sont remplies de 29 électrons de valence selon la règle de Hund et le principe de Pauli.

Figure I-16: Diagramme d'orbital moléculaire de Co_2MnSi [90]

Jusqu'à 24 électrons de valence, toutes les orbitales sont doublement occupées. On note que la différence d'énergie entre les orbitales ci-dessus est si faible qu'une seule occupation d'électrons avec une orientation de spin parallèle est énergétiquement favorisée, conduisant à un état demi-métallique et à un moment magnétique de $5 \mu_B$ par unité de formule.

I.4.3. Ferromagnétiques demi-métalliques et Polarisation de spin

I.4.3.1. Ferromagnétiques demi-métalliques

Les ferromagnétiques demi-métalliques représentent une classe relativement nouvelle de matériaux qui ont récemment suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs applications possibles en électronique de spin (également appelée spintronique)[60].

Les ferromagnétique demi-métallique sont des métaux avec une structure de bande spéciale. Dans ces matériaux, les deux bandes de spin présentent un comportement complètement différent. Alors que l'une d'elles (généralement la bande de spin majoritaire, désormais également appelée bande de spin-up) montre un comportement métallique typique avec une densité d'états (DOS) non nulle au niveau de Fermi E_F , la bande minoritaire (spin-down) présente un comportement semi-conducteur avec un écart dans la densité d'états à l'énergie de Fermi E_F . Par conséquent, ces demi-métaux peuvent être considérés comme des hybrides entre les métaux et les semi-conducteurs. Comme une seule composante de spin est présente à E_F , les ferromagnétique demi-métalliques sont polarisés en spin à 100 %.

Il n'y a pas d'éléments purs qui soient des ferromagnétique demi-métalliques. Par exemple, le cobalt et le nickel ont des bandes **3d** entièrement polarisées en spin à E_F , mais les bandes **4s** presque non polarisées traversent également E_F , ce qui signifie que les électrons spin-up ($\uparrow$) et minoritaires spin-down ($\downarrow$) sont présents à E_F . Afin d'obtenir la polarisation de spin complète à E_F , il est nécessaire soit de pousser le bas de la bande **4s** au-dessus de E_F , soit d'abaisser E_F en

dessous du bas de la bande **4s**. Cela peut être fait en formant un alliage ou un composé oxydant. Ainsi, tous les ferromagnétique demi-métalliques contiennent plus d'un élément.[130]

Une représentation schématique du DOS d'un métal normal, d'un semi-conducteur et d'un demi-métal est illustrée à la Figure I-17. Ces demi-métaux présentent, idéalement, une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi, et donc ces composés devraient avoir un courant polarisé en spin et être des injecteurs de spin idéaux dans un semi-conducteur, maximisant ainsi l'efficacité des dispositifs spintroniques [131].

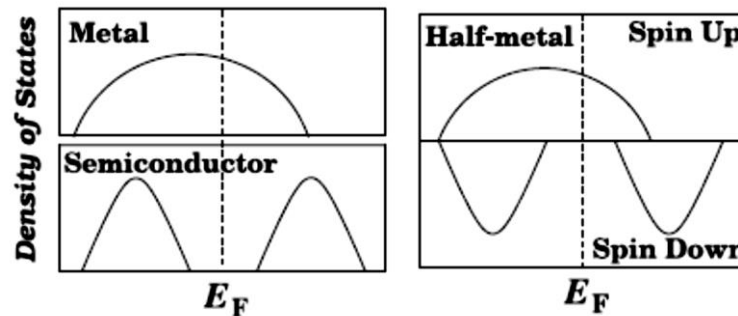


Figure I-17: Représentation schématique du DOS pour un demi-métal par rapport aux métaux normaux et aux semi-conducteurs. [131]

La même année que la découverte de la demi-métallicité dans MnNiSb par de Groot et ses collègues[17], en 1983, des calculs ab initio effectués par Kübler et al.[127] ont révélé que la densité d'états ferromagnétiques de Co₂MnSn et Co₂MnAl s'annule presque pour une direction de spin à E_F , ce qui entraîne une polarisation de spin élevée. Ils ont conclu que cela conduit à des propriétés de transport particulières [127]. En effet, ces résultats ont été vérifiés par de nombreux auteurs et étendus à un large groupe de composés Heusler à base de Co₂. [58]

De plus, des propriétés magnéto-optiques inhabituelles de plusieurs composés Heusler ont motivé l'étude de leur structure électronique, qui a conduit à un résultat inattendu : selon la direction de spin, certains matériaux Heusler présentent des propriétés métalliques et semiconducteur en même temps, et c'est la caractéristique de ferromagnétique demi-métallique. [17,127]. De Groot et ses collègues ont développé un schéma de classification soulignant que trois types différents de ferromagnétique demi-métallique peuvent être distingués. [132]

La Figure I-18 montre une illustration schématique de la densité d'états (DOS) de (a) un métal avec une densité finie d'états à l'énergie de Fermi, et (b) la représentation avec spin polarisé d'un métal : les deux états de spin sont identiques et également occupé dans les deux directions de spin. La Figure I-18 (c) montre le DOS d'un matériau ferromagnétique, dans lequel les états majoritaire et minoritaire sont décalés les uns par rapport aux autres, conduisant à une magnétisation nette mesurable du matériau. Un ferromagnétique demi-métallique (HMF) se

comporte comme un métal pour une orientation de spin et comme un isolant pour l'autre orientation de spin (Figure I-18 (d)). Formellement, la polarisation de spin complète des porteurs de charge dans un HMF n'est atteinte que dans le cas limite d'une température nulle et de la disparition des interactions spin-orbite. Étant donné que la plupart des composés de Heusler ne contenant que des éléments **3d** ne présentent aucun couplage spin-orbite, ils sont des candidats idéaux pour présenter un ferromagnétique demi-métallique.[58]

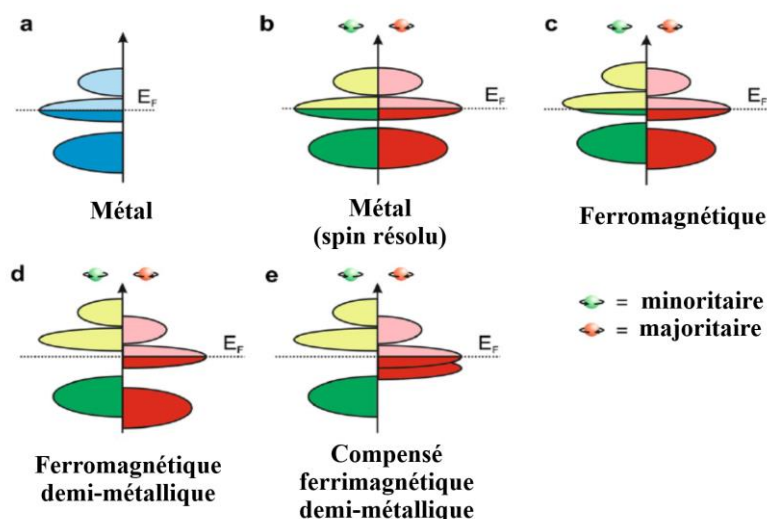


Figure I-18: Illustration schématique de la densité d'états (a) un métal, (b) un métal (spin Polarisé), (c) un corps ferromagnétique (d) un corps ferromagnétique demi-métallique, et (e) un corps demi-métallique ferrimagnétique compensé. [58]

Suite à la classification des ferromagnétiques demi-métalliques donnée dans les synthèses de Coey et al. [132], les HMF de type I_A sont métalliques pour les électrons majoritaires mais semi-conducteurs pour les électrons minoritaires. La situation inverse se présente pour les ferromagnétique demi-métalliques de type I_B . [133]

Une propriété fondamentale d'un demi-métal est la bande interdite. L'origine des bandes interdites peut être assez distincte et par conséquent, l'influence de l'ordre atomique, les écarts par rapport à la stœchiométrie parfaite, les impuretés, la température, la pression, etc. Étant donné que les propriétés des demi-métaux dépendent sensiblement de la bande interdite, l'origine de cette bande interdite constitue un choix logique pour la classification des demi-métaux. Dans cette classification, on distinguera trois catégories : les demi-métaux à bande interdite covalente comme dans l'élémentaire du groupe IV et les semi-conducteurs III-V. La deuxième catégorie est formée de demi-métaux avec une bande interdite de transfert de charge, où le caractère de fonction d'onde de la bande de valence d'une part et de la bande de conduction d'autre part sont associés à différentes espèces chimiques dans un composé ionique. Enfin, nous mentionnons les demi-métaux avec un écart $d-d$, où la bande de valence et la bande de conduction présentent

principalement un caractère de fonction d'onde d . Cette distinction est importante car l'origine de la demi-métallicité est différente dans chaque catégorie. Par conséquent, l'influence des perturbations externes (par exemple, la pression) est différente ainsi que la sensibilité au désordre, le comportement aux surfaces et aux interfaces, etc. [132,134]

I.4.3.2. Polarisation de spin

Dans les matériaux ferromagnétiquement ordonnés, par exemple, l'interaction d'échange favorise l'alignement parallèle des spins électroniques, conduisant à une densité d'états de séparation de spin et donc également à un moment magnétique net même en l'absence de champ magnétique externe.[14] Si l'on note la densité totale des états des électrons de spin majoritaires et minoritaires (occupés), respectivement avec $N_{\uparrow}$ et $N_{\downarrow}$, le moment magnétique sera proportionnel à $N_{\uparrow} - N_{\downarrow}$. De manière équivalente, pour quantifier le déséquilibre entre les électrons majoritaires et minoritaires, on peut définir la polarisation de spin (totale):

$$P_t = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \dots\dots\dots \text{I-4}$$

Si des matériaux magnétiques sont utilisés dans des dispositifs de spintronique, comme dans le cas des composés de Heusler, alors leurs propriétés de transport dépendantes du spin deviennent d'une extrême importance. Dans ce cas, une observable physique plus pertinente est le déséquilibre entre les électrons majoritaires et minoritaires au niveau du transport. En fonction de la structure spécifique du dispositif, le niveau de transport sera à une énergie particulière proche de l'énergie de Fermi (E_F). Cela signifie qu'en général, la polarisation de spin P doit être mesurée dans la région énergétique proche de E_F en fonction de l'énergie de liaison $P(E)$; où maintenant $N_{\uparrow, \downarrow}(E)$ sont le nombre d'électrons majoritaires et minoritaires dans la liaison spécifique énergie (E).

Il est utile de définir la polarisation du spin électronique à l'énergie de Fermi d'un matériau, bien qu'il soit difficile de mesurer[24]. La polarisation du spin à E_F est donnée par :

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \dots\dots\dots \text{I-5}$$

Où $N_{\uparrow}(E_F)$ et $N_{\downarrow}(E_F)$ sont la densité d'états dépendante du spin à l' E_F . Les flèches $\uparrow$ et $\downarrow$ attribuent des états de spin opposé qui sont respectivement des états majoritaires et minoritaires. P s'annule pour les matériaux paramagnétiques ou antiferromagnétiques même en dessous de la température de transition magnétique. Cependant, il a une valeur finie dans les matériaux ferromagnétiques ou ferrimagnétiques en dessous de la température de Curie. Les électrons à E_F

sont entièrement spin polarisé ($P = 100\%$) lorsque $N_{\uparrow}(E_F)$ ou $N_{\downarrow}(E_F)$ est égal à zéro.[94] P peut donc être directement déterminé à partir du DOS.

I.5. Composés Heusler dans des dispositifs pour applications spintroniques.

I.5.1. Avancement en spintronique

La spintronique est un secteur multidisciplinaire impliquant la physique, la chimie et l'ingénierie, et il est un nouveau domaine de recherche pour les scientifiques de l'état solide. Une variété de nouveaux matériaux doit être trouvée pour répondre aux différentes demandes.

Récemment,[131] le spin de l'électron était ignoré dans l'électronique grand public basée sur la charge. Une technologie a émergé appelée spintronique (électronique de transport de spin ou électronique basée sur le spin), où ce n'est pas la charge électronique mais le spin électronique qui transporte l'information, et cela offre des opportunités pour une nouvelle génération de dispositifs combinant la microélectronique standard avec des effets dépendants du spin qui résultent de l'interaction entre le spin du support et les propriétés magnétiques du matériau. Les approches traditionnelles de l'utilisation de la rotation sont basées sur l'alignement d'une rotation (soit « vers le haut » soit « vers le bas ») par rapport à une référence (un champ magnétique ou orientation de magnétisation du film ferromagnétique).

La spintronique est un domaine émergent basé sur une combinaison de trois supports d'information conventionnels ; charges d'électrons, spins d'électrons et photons, représentés schématiquement dans la Figure I-19 [14], Ces transporteurs représentent trois domaines majeurs de la technologie d'information et de communication (TIC); Traitement des données avec transport électronique, stockage de données avec un assemblage de spins et de transfert de données via des connexions optiques. Les développements récents des TIC nécessitent une plus grande capacité de stockage des données et un traitement plus rapide des données. Les performances des dispositifs de stockage et de traitement des données s'améliorent à un rythme très élevé (environ 60 % par an pour le stockage des données, et 100 % en 18 mois pour les processeurs à base de Si, connu sous le nom de loi de Moore) mais de tels progrès ne peuvent pas continuer à utiliser technologies conventionnelles avec miniaturisation. Étant donné que la possibilité d'atteindre les limites physiques dans les mémoires à base de ferromagnétiques et les processeurs électroniques à base de semi-conducteurs conventionnels est connue, un domaine interdisciplinaire entre le magnétisme et l'électronique est nécessaire.[14]

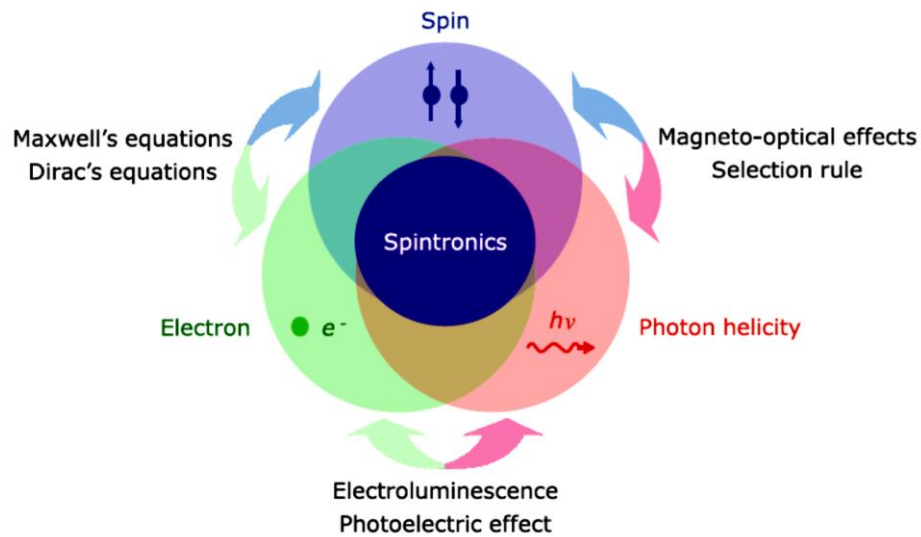


Figure I-19: Concept de Spintronique[14]

La spintronique, basée sur le transport d'électrons polarisés en spin, est censée répondre aux exigences des technologies futures, à savoir une faible consommation d'énergie en raison de la non-volatilité des données enregistrées et du fonctionnement normalement hors tension sans rafraîchissement des données. De plus, le spin électronique peut être connecté à l'optique via l'hélicité des photons, ce qui devrait permettre un transfert de données beaucoup plus rapide.

Les études de spintronique ont commencé en 1988 après la découverte de la magnétorésistance géante (GMR), qui est un changement de résistance dépendant de l'orientation de l'aimantation des multicouches magnétiques séparées par un espaceur non métallique. En 10 ans, cette découverte a été mise en œuvre dans les disques durs (HDD), permettant une augmentation drastique de la densité surfacique en raison de la sensibilité accrue des têtes de lecture GMR. Il s'agit du support de stockage d'informations le plus courant et l'impact spectaculaire de la technologie a vu la découverte récompensée par le prix Nobel de physique en 2007. [135] Depuis lors, des efforts importants ont été consacrés à l'avancement des mémoires de spin, y compris le développement récent d'une mémoire de piste [136], comme indiqué sur la Figure I-20. Parallèlement aux développements des mémoires de spin, des efforts similaires ont été faits pour réaliser des transistors de spin. Ces dispositifs peuvent être classés en trois générations en fonction de leur fonctionnement : (I) transport de spin, (ii) dynamique de spin et (iii) physique tridimensionnelle (3D) et quantique.[14]

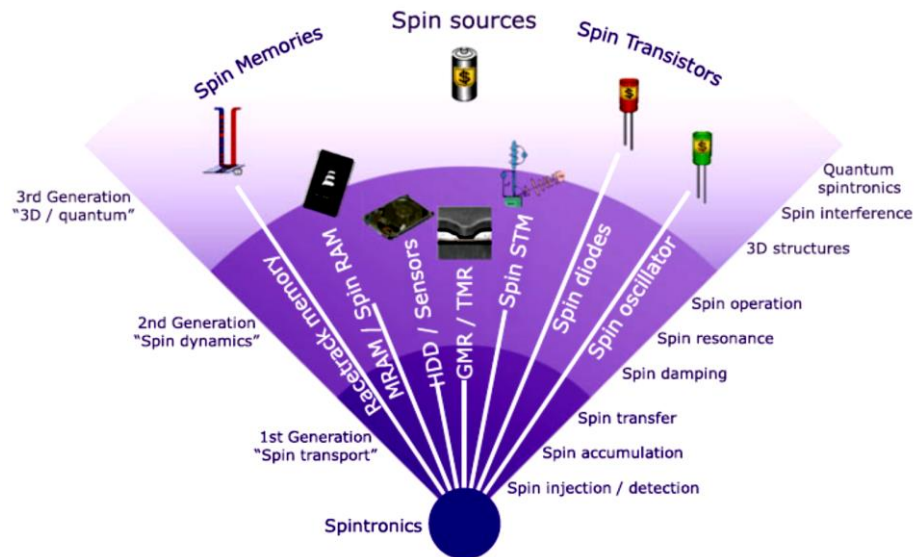


Figure I-20: Développement de dispositifs spintroniques [14].

Dans les dispositifs spintroniques, la génération efficace d'un courant polarisé en spin est un problème essentiel pour lequel une solution pratique n'a pas encore été trouvée. À ce jour, six méthodes ont été utilisées pour générer des électrons polarisés en spin dans des matériaux non magnétiques, représentés schématiquement sur la Figure I-21 : (1) injection de spin à partir d'un ferromagnétique, (2) champs magnétiques, (3) champs électriques, (4) photo-excitation polarisée circulairement, (5) gradients thermiques et (6) division de Zeeman.[14]

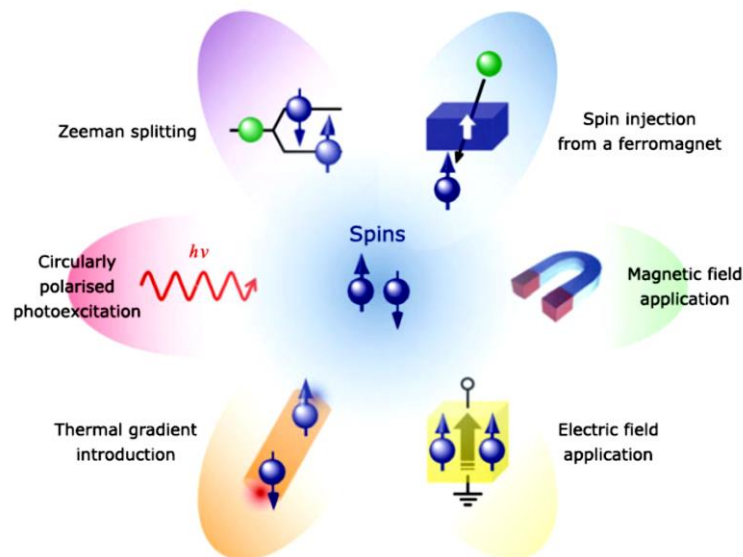


Figure I-21: Génération de courant polarisé en spin. [14]

Avec des contributions d'une diversité de domaines, notamment la biologie, la chimie, la physique, le génie électrique, l'informatique et la théorie mathématique de l'information, le domaine en émergence rapide de la spintronique promet de fournir des avancées

fondamentalement nouvelles dans les sciences pures et appliquées ainsi qu'avoir un impact substantiel sur la technologie future.

Ces dernières années le retournement de l'aimantation par courant polarisé en spin, en utilisant le couple de transfert de spin, a été mis en évidence[18]. Dans ce mode de retournement à base de transfert de spin, la densité de courant est proportionnelle à la constante d'amortissement de Gilbert et inversement proportionnelle à la polarisation en spin. Les demi-métaux, caractérisés par un taux de 100% de polarisation en spin au niveau de Fermi présentant ainsi une faible résistance pour un type de spin et une grande résistance pour l'autre type de spin, possèdent donc un énorme potentiel pour être utilisés dans les composants spintroniques comme la logique magnétique et les mémoires magnétiques à accès aléatoires (MRAM). Ces matériaux sont donc des sources idéales pour les courants fortement polarisés en spin permettant de réaliser des taux de magnétorésistance très élevés, une faible densité de courant de retournement d'aimantation dans les dispositifs à base de transfert de spin, et pour une injection efficace de spin dans les semiconducteurs.

La spintronique est aussi l'une des disciplines émergentes qui continuent de révolutionner le domaine florissant des technologies de l'information. Son impact commercial à ce jour a été principalement dans le domaine des valves de spin utilisées dans des disques dur. Bien que les dispositifs spintroniques soient aujourd'hui petits et que la densité de stockage de données soit assez élevée, la demande toujours croissante de dispositifs de stockage et de traitement de données ultrarapides et à haute densité nécessite le développement de nouveaux concepts pour commercialiser des dispositifs nanométriques.

Récemment, le développement rapide de la magnéto-électronique a intensifié l'intérêt pour ces matériaux. L'ajout du degré de liberté de rotation aux dispositifs électroniques conventionnels présente plusieurs avantages, tels que la non-volatilité, l'augmentation de la vitesse de traitement des données, la diminution de la consommation d'énergie électrique et l'augmentation des densités d'intégration [19,131].

La découverte des effets de magnétorésistance géante (GMR) [137,138] et de magnétorésistance tunnel (TMR) [139] dans les structures magnétiques multicouches a conduit au développement d'éléments de mémoire magnétique[139–141] et de capteurs industriels [3,13].

La recherche de semi-conducteurs ferromagnétiques et de ferromagnétiques demi-métalliques stables avec des températures de Curie supérieures à la température ambiante reste une priorité pour la chimie du solide. Une compréhension générale des relations structure-propriété est un préalable nécessaire à la conception de nouveaux matériaux.[133]

La spintronique et magnéto électronique [97] a amené au centre de la recherche scientifique les composés Heusler et full-Heusler puisque plusieurs d'entre eux étaient des demi-métaux.

Dans cette partie, les développements les plus importants dans le domaine des spintroniques sont décrits, avec ses applications dans les alliages d'Heusler.

I.5.2. Aperçu sur Magnétorésistance géante GMR et Magnétorésistance Tunnel TMR

I.5.2.1. Magnétorésistance (MR)

L'effet de base de la magnéto-électronique est la magnétorésistance (MR), qui est généralement définie comme le rapport de la résistance d'un matériau en l'absence de champ magnétique à sa résistance dans un champ magnétique. Un changement important de la résistance électrique en réponse à un champ magnétique appliqué est d'une importance technologique pour le développement de capteurs magnétiques et de mémoires. La recherche de nouveaux matériaux et de meilleurs dispositifs est importante car un effet MR plus important est nécessaire pour les applications.

Deux définitions de MR ($\Delta R / R$) ont été utilisées dans la littérature. Dans la première, le MR, qui ne peut excéder 100 %, est défini selon l'équation : $\Delta R / R = (R_{\downarrow} - R_{\uparrow}) / R_{\downarrow}$; où $R_{\downarrow}$ et $R_{\uparrow}$ sont la résistance pour les alignements antiparallèles et parallèles des magnétisations dans deux couches magnétiques adjacentes.

Pour la comparaison de petites valeurs, la définition optimiste de MR est avantageuse ; selon l'équation

$$\Delta R / R = (R_{\downarrow} - R_{\uparrow}) / R_{\uparrow} \dots\dots\dots \text{I-6}$$

Le MR est infini pour les électrodes entièrement polarisées. La définition réaliste est utilisée lorsque le MR est inférieur à 95 %. Lorsque le MR est supérieur à 95 %, la définition optimiste est utilisée pour permettre une meilleure comparaison.[133]

I.5.2.2. Magnétorésistance géante (GMR)

L'effet de magnétorésistance géante offre de nouvelles possibilités intéressantes pour les applications de capteurs. Dans les environnements automobiles et industriels, les capteurs magnétiques sont souvent préférés en raison de leur robustesse, de leur insensibilité à la saleté et de leur mode de détection sans contact [143].

La découverte de l'effet de magnétorésistance géante (GMR) dans les multicouches magnétiques et les sandwichs en 1986 par P. Grünberg [144], A. Fert [137], et S. Parkin du centre de recherche Almaden d'IBM [140], qui est dix fois plus grande que la RAM; a révolutionné le

domaine des technologies de l'information, donc il est considérée comme le début de la nouvelle électronique à essence [145], et conduit à une explosion des recherches dans le domaine du GMR comparable à celle vécue dans le domaine de la supraconductivité à haute température. Pour cette découverte exceptionnelle, ils ont reçu le prix Nobel de physique en 2007. Aujourd'hui, nous sommes en contact avec la spintronique dans notre vie quotidienne, sous forme de valves de spin basées sur l'effet GMR, qui sont utilisés dans les capteurs magnétiques et dans presque toutes les têtes de lecture à disque dur, de plus GMR est observé dans les systèmes multicouches constitués d'une alternance de couches ferromagnétiques et non magnétiques.

Dans une telle valve de spin, deux couches magnétiques prennent en sandwich un espaceur métallique non magnétique très mince. Si l'aimantation des deux couches ferromagnétiques est alignée dans une direction parallèle ; la résistance du dispositif est faible. Alors qu'un état de résistance élevée est présent ; si les couches ferromagnétiques sont alignées de manière antiparallèle. La Figure I-22 montre un exemple d'un tel système multicouche Fe-Cr-Fe [133,137], avec l'application d'un champ magnétique, la résistivité de ces multicouches peut être supprimée de plusieurs ordres de grandeur. Selon l'épaisseur des couches de chrome Cr, le couplage d'échange inter-couche entre les couches de fer passe de ferromagnétique (parallèle) à antiferromagnétique (antiparallèle).

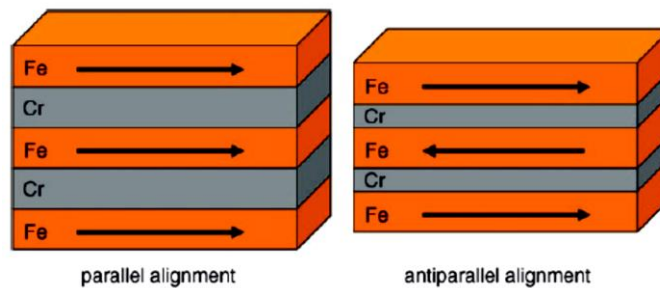


Figure I-22: Un système multicouche GMR Fe - Cr - Fe avec couplage d'échange ferromagnétique (à gauche) ou antiferromagnétique (à droite) entre les couches de fer ; le couplage magnétique peut être ajusté en faisant varier l'épaisseur de la couche d'espacement non magnétique[133].

Les mesures de la résistance électrique montrent que lorsque le couplage d'échange est antiferromagnétique, la résistance est élevée. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, la résistivité chute considérablement, car l'alignement relatif de l'aimantation dans les couches de fer voisines passe d'antiparallèle à parallèle. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, les électrons orientés en spin des couches de Fe accélèrent jusqu'à ce qu'ils rencontrent un centre de diffusion. A condition que l'épaisseur de l'inter-couche soit inférieure à la longueur de cohérence de l'électron, qui arrive à l'interface de la couche ferromagnétique voisine avec son orientation de spin initiale. Dans le cas de couches de Fe à couplage ferromagnétique, l'électron arrivant a une forte

probabilité d'entrer dans la couche adjacente car son orientation de spin correspond à celle de la couche. Si le couplage d'échange est antiferromagnétique, l'électron est diffusé à l'interface, car son orientation de spin opposée l'empêche de pénétrer dans la couche ; une résistance élevée en résulte. Le GMR d'une multicouche Fe - Cr- Fe avec des couches de chrome de 9 Å d'épaisseur peut atteindre 79% à 4 K et à petits champs et est encore de 20% à température ambiante [137].

Cet effet de GMR, qui est déjà appliqué dans les têtes de lecture pour les disques durs, offre de nombreuses propriétés avantageuses pour les applications de capteurs, comme un signal de sortie plus important, des possibilités de miniaturisation et la possibilité de créer un capteur à angle de 360 degrés indépendant de l'intensité du champ sur un large champ intervalle[143]. D'autre part, les têtes de lecture et les capteurs magnétiques sont constitués de multicouches artificielles de films minces alternés de métaux ferromagnétiques et non magnétiques. Ces appareils ont été introduits par IBM en 1997, et leur marché est maintenant estimé à environ un milliard de dollars par an [146].

La Figure I-23 montre une configuration typique pour la mesure de GMR, où le courant peut être soit perpendiculaire (CPP courant perpendiculaire au plan) ou parallèle (CIP courant dans le plan) aux interfaces. L'effet GMR a été initialement découvert dans une configuration CIP ; cependant, un effet encore plus important est trouvé pour la configuration CPP [58].

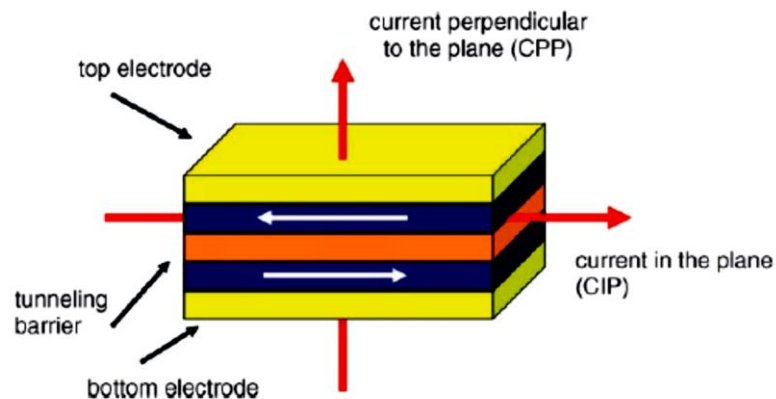


Figure I-23: Une configuration multicouche typique pour la mesure du GMR. Les flèches rouges indiquent le sens du courant dans les configurations CIP et CPP. Les flèches blanches indiquent le couplage d'échange entre les couches magnétiques (en bleu).[133]

Une vanne de spin se compose de deux couches ferromagnétiques prenant en sandwich une fine couche de métal non magnétique. L'une des couches magnétiques est « épinglée » où il est constitué d'un matériau magnétique dur, et son aimantation est insensible aux champs magnétiques modérés ; la seconde couche magnétique est « libre », c-à-d qu'il est constituée d'un matériau magnétique doux, et son aimantation peut être facilement tournée par l'application de petits champs magnétiques.

Les vannes de spin GMR ont conduit à une augmentation spectaculaire de la densité de stockage de surface, mais à mesure que les technologies émergentes sont développées à une vitesse incroyablement élevée, l'ère du GMR est remplacée par des dispositifs à effet tunnel dépendant du spin. Le remplacement de l'entretoise métallique par un matériau isolant conduit à une augmentation de la magnétorésistance d'un facteur 10 par rapport aux vannes de spin GMR. Étant donné que l'effet est basé sur l'effet tunnel des électrons à travers la barrière isolante, ces nouveaux dispositifs sont connus sous le nom de jonctions tunnel magnétiques (MTJs) ou de dispositifs à magnétorésistance tunnel (TMR) (voir la revue [147] pour plus de détails).

Aussi la capacité de stockage potentielle des matériaux magnétiques devrait encore augmenter, grâce au découvert de GMR qui a montré que la résistance de certaines des multiples couches magnétiques augmente considérablement lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique.

Il est intéressant de noter que l'objectif ultime de la spintronique, c'est-à-dire un dispositif à effet tunnel avec un effet de magnétorésistance de plusieurs milliers de pour cent, peut être atteint par deux voies différentes : l'une consiste à concevoir la barrière isolante, et l'autre consiste à développer de nouveaux matériaux d'électrode avec 100 % de polarisation de spin. Les candidats potentiels comprennent les oxydes ferromagnétiques demi-métalliques ainsi que les métaux ferromagnétiques demi-métalliques, tels que les composés de Heusler [58] ; qui sont des matériaux prometteurs pour les applications de spintronique.

En particulier, les matériaux Heusler à base de Co_2 ont été intensément étudiés en raison de leur potentiel élevé en tant que nouveaux matériaux d'électrode dans les dispositifs spintroniques, tels que les jonctions tunnel magnétiques (MTJs) [148–154], les dispositifs à magnétorésistance géante (GMR) [155–159] et pour l'injection de spin des électrodes ferromagnétiques aux semi-conducteurs [160].

On note que les jonctions à effet tunnel magnétique (MTJs) utilisant les HMF peuvent conduire à une magnétorésistance à effet tunnel (TMR) infiniment grande et à un grand CPP-GMR, qui sont indispensables pour la mémoire magnétique à accès aléatoire (MRAM) à ultra haute densité et disque dur (HDD).

I.5.2.3. L'effet tunnel de magnétorésistance (TMR)

L'utilisation d'électrodes demi-métalliques dans les vannes de spin ou dans les jonctions tunnel magnétiques (MTJ) entraîne une augmentation prononcée du MR. Comme illustré sur la Figure I-24, une jonction tunnel est un dispositif dans lequel une couche magnétique épinglée et une couche magnétique libre sont séparées par une très fine couche isolante, communément Al_2O_3 .

L'effet est basé sur le tunneling des électrons à travers la barrière isolante et il est appelé magnétorésistance tunnel (TMR; décrit en détail dans la référence[147]).

Les premières recherches pionnières sur le problème de l'effet tunnel dépendant du spin ont été menées dans les années 1970 par P. M. Tedrow et R. Meservy [161], ainsi par M. Jullière [162] et par S. Maekawa et U. Gähvert [163]. Vingt ans plus tard, cependant, la première grande magnétorésistance dans les jonctions tunnel magnétiques a été observée à température ambiante par J. S. Moodera [139] et T. Miyazaki [164]. Suivant le modèle de Jullière [162], le rapport TMR d'une jonction est lié aux polarisations de spin $\mathbf{P}$ des deux électrodes, P_1 et P_2 , selon l'équation: $\Delta R / R_{TMR} = 2P_1P_2 / (1 + P_1P_2)$; où P_1 est la polarisation de première électrode et P_2 est la polarisation de la deuxième électrode.

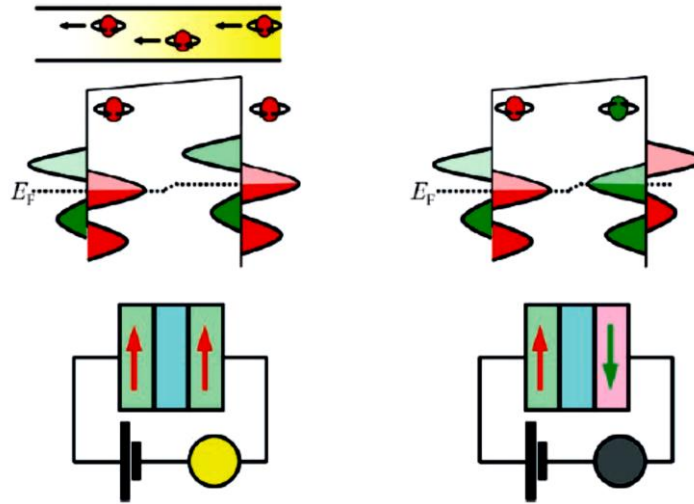


Figure I-24: Un dispositif TMR typique se compose d'une couche magnétique épinglee (verte) et d'une couche magnétique libre (verte ou rose) séparées par une couche isolante (bleue). [147]

Lorsque le couplage d'échange entre les couches épinglee et libre est ferromagnétique, un courant circule (à gauche). Les courbes DOS des couches magnétiques semi-métalliques sont affichées au-dessus d'elles.

De plus, la polarisation de spin P est définie par : $P = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}}$; avec $N_{\uparrow}$ et $N_{\downarrow}$ sont les

densités des électrons majoritaires et minoritaires au niveau d'énergie de Fermi.

Bien que le modèle de Jullière soit une simple approximation de l'effet tunnel, il est couramment utilisé pour estimer la polarisation en spin des électrodes. Une polarisation de spin élevée est requise pour des rapports TMR élevés. Le plus grand rapport TMR de 1800 % a été mesuré par le groupe de Fert dans une jonction tunnel avec une électrode de manganite perovskite. Cela correspond à une polarisation de spin d'électrode d'au moins 95 %, mais malheureusement

seulement à 4 K [165]. Des progrès significatifs ont récemment été réalisés avec les barrières tunnel cristallines MgO; une TMR supérieure à 400 % a été atteinte à température ambiante [166,167].

Selon le modèle de Jullière [162], la magnétorésistance tunnel (TMR) des jonctions tunnel ferromagnétique/isolant/ferromagnétique dépend de la polarisation en spin des électrodes ferromagnétiques utilisées. La TMR augmente avec l'augmentation de la polarisation de spin des matériaux d'électrode. [168]

I.5.3. Composés Heusler pour la spintronique

L'utilisation de films en alliage Heusler en tant que couches ferromagnétiques fortement polarisées en spin nécessite que plusieurs conditions soient remplies, comme indiqué sur la Figure I-25. Tout d'abord, il existe un grand nombre d'alliages Heusler, environ 2500 combinaisons, qui peuvent être formés. La modification de l'alliage par la substitution d'atomes constitutifs a un effet significatif sur bon nombre de ses propriétés, offrant le potentiel d'accordabilité de la densité de spin des états (DOS). Parmi les nombreux alliages Heusler actuellement explorés, certains sont plus prometteurs pour la demi-métallicité que d'autres.

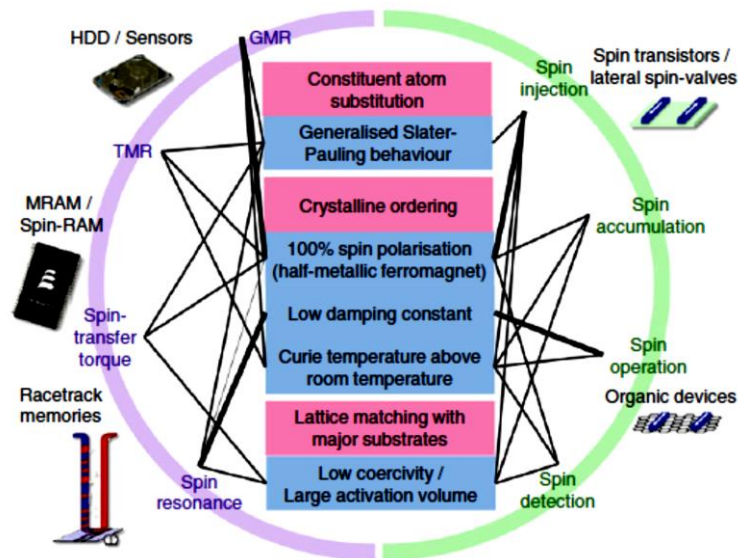


Figure I-25: Relations schématiques entre les dispositifs spintroniques et leurs exigences pour utiliser des films en alliage Heusler semi-métalliques. [169]

La première prédiction théorique de la demi-métallicité dans le MnNiSb a stimulé un intérêt considérable pour la recherche, visant à l'utilisation des composés de Heusler dans les MTJs. En fait, pour un monocristal massif de MnNiSb, une polarisation de spin de près de 100 % à E_F a été observée au moyen d'une annihilation de positrons polarisés en spin (SSPA) [169,170].

L'intérêt scientifique dans ce domaine a été encore stimulé par une enquête menée par Block et al., qui ont découvert un grand magnétorésistances MR négatif à Température ambiante (RT)

dans le composé quaternaire Heusler $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ (CCFA) [171–173], qui a démontré l'accordabilité de la densité de spin des états au niveau de Fermi par substitution des éléments constitutifs. Par conséquent, dans les compacts de poudre pressée qui agissent comme une série de MTJ, un MR de 30% a été signalé dans un petit champ externe de 0,1 T. Cette découverte a déclenché d'énormes efforts de recherche axés sur la mise en œuvre de ce matériau dans des dispositifs spintroniques [148,174,175]. Peu de temps après cela, la première TMR utilisant une électrode CCFA pulvérisée B2 a été signalée à 26,5 % à 5 K (16 % à température ambiante) par Inomata et al. [148]. L'incorporation de composés Heusler dans les dispositifs TMR a conduit à une augmentation spectaculaire du rapport TMR au cours des années suivantes, comme le montre la Figure I-26.

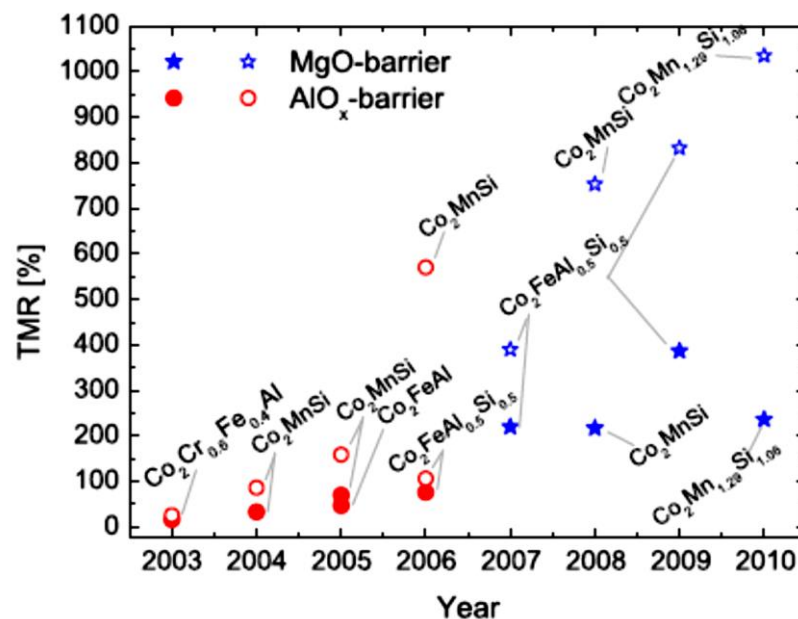


Figure I-26: Développement du rapport TMR pour les MTJs avec électrodes Heusler. Les symboles ouverts indiquent la valeur TMR à 5 K, tandis que les symboles remplis affichent la valeur à température ambiante. Données extraites de la Réf. [148,149,176–182].

Une percée a été la découverte d'un effet de magnétorésistance important de près de 600 % dans le Co_2MnSi avec une barrière tunnel en AlO_x à basse température [178]. Cependant, la dépendance à la température était forte et la valeur TMR a diminué à seulement 70 % à la température ambiante. La découverte de Co_2FeSi , le composé Heusler demi-métallique avec le moment magnétique le plus élevé de $5,97 \mu_B$ et la température de Curie la plus élevée de 1100 K [183], et l'ajustement du niveau de Fermi au milieu de l'entrefer à l'aide de $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ ou $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Si}$ a considérablement amélioré la dépendance à la température [184,185]. Néanmoins, la liste des candidats prometteurs est longue et de nombreux matériaux différents ont été testés. Par la suite, une amélioration de la qualité du film a conduit à une nette amélioration des MTJ à base de composés Heusler, comme le montre la Figure I-26. Il s'est avéré que non

seulement une cristallinité suffisante des couches minces joue un rôle majeur dans les MTJ, mais que la rugosité de surface et la morphologie de l'interface entre l'électrode Heusler et la barrière ont également une grande influence sur la valeur TMR [186]. En conséquence, les alliages Heusler à croissance épitaxiale avec des surfaces planes conduisent à des rapports TMR nettement améliorés.

La valeur P estimée à partir du TMR, en utilisant le modèle de Jullière, correspond très bien à la polarisation de spin mesurée par PCAR, indiquant que la valeur TMR du MTJ est régie par la valeur intrinsèque de P du matériau de l'électrode pour un effet tunnel incohérent. Mais en fait, la PCAR est une technique dans laquelle la polarisation de spin d'un matériau dépend de paramètres d'ajustement. Par conséquent, la polarisation de spin des jonctions tunnel diffère souvent des résultats obtenus par PCAR. De plus, l'emplacement de E_F dans la bande interdite semi-métallique est un facteur important dans la dépendance à la température du rapport TMR.

Par conséquent, la forte diminution du rapport TMR est également attribuée à la faible séparation énergétique entre le niveau de Fermi et le pbas de la bande de conduction, car les fluctuations thermiques à température ambiante sont deux fois plus importantes que cette séparation énergétique. Étant donné que ce matériau Heusler ne présente pas une polarisation de spin complète, la valeur élevée de TMR est une forte indication pour un effet tunnel cohérent prononcé. Les composés de Heusler sont des matériaux prometteurs pour une TMR géante en raison de l'effet tunnel cohérent et de leurs propriétés électroniques et magnétiques accordables.[58]

I.6. Références

- [1] Heusler, F. Über Magnetische Manganlegierungen. *Verhandlungen Dtsch. Phys. Ges.*, **1903**, 5, 219.
- [2] de Groot, R.A.; Mueller, F.M.; Engen, P.G. van; Buschow, K.H.J. New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets. *Phys. Rev. Lett.*, **1983**, 50, 2024–2027.
- [3] Bradley, A.J.; Rodgers, J.W.; Bragg, W.L. The Crystal Structure of the Heusler Alloys. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character*, **1934**, 144, 340–359.
- [4] Young, J.F.T. XXVIII. The Crystal Structure of Various Heusler Alloys by the Use of X-Rays. *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, **1923**, 46, 291–305.
- [5] Potter, H.H. The X-Ray Structure and Magnetic Properties of Single Crystals of Heusler Alloy. *Proc. Phys. Soc.*, **1928**, 41, 135–142.
- [6] Persson, E. On the Structure of the Heusler Alloys'. *Z Phys*, **1929**, 57, 115–133.
- [7] Felcher, G.P.; Cable, J.W.; Wilkinson, M.K. The Magnetic Moment Distribution in Cu₂MnAl. *J. Phys. Chem. Solids*, **1963**, 24, 1663–1665.
- [8] Wijn, H.P.J. Alloys and Compounds of 3d Elements with Main Group Elements. Part 2. In *Magnetic Properties of Metals*; Wijn, H.P.J., Ed.; Data in Science and Technology; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **1991**; pp. 95–158.
- [9] Tobola, J.; Pierre, J.; Kaprzyk, S.; Skolozdra, R.V.; Kouacou, M.A. Crossover from Semiconductor to Magnetic Metal in Semi-Heusler Phases as a Function of Valence Electron Concentration. *J. Phys. Condens. Matter*, **1998**, 10, 1013–1032.
- [10] Pierre, J.; Skolozdra, R.V.; Tobola, J.; Kaprzyk, S.; Hordequin, C.; Kouacou, M.A.; Karla, I.; Currat, R.; Lelièvre-Berna, E. Properties on Request in Semi-Heusler Phases. *J. Alloys Compd.*, **1997**, 262–263, 101–107.
- [11] Gilleßen, M.; Dronskowski, R. A Combinatorial Study of Inverse Heusler Alloys by First-Principles Computational Methods. *J. Comput. Chem.*, **2010**, 31, 612–619.
- [12] Morán-López, J.L.; Rodríguez-Alba, R.; Aguilera-Granja, F. Modeling the Magnetic Properties of Heusler Alloys. *J. Magn. Magn. Mater.*, **1994**, 131, 417–426.
- [13] Toboła, J.; Kaprzyk, S.; Pecheur, P. Theoretical Search for Magnetic Half-Heusler Semiconductors. *Phys. Status Solidi B*, **2003**, 236, 531–535.
- [14] *Heusler Alloys: Properties, Growth, Applications*; Felser, C.; Hirohata, A., Eds.; Springer Series in Materials Science; Springer International Publishing, **2016**.
- [15] Webster, P.J.; Ziebeck, K.R.A.; Town, S.L.; Peak, M.S. Magnetic Order and Phase Transformation in Ni₂MnGa. *Philos. Mag. B*, **1984**, 49, 295–310.
- [16] Watanabe, K. Magnetic Properties of Clb-Type Mn Base Compounds. *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **1976**, 17, 220–226.
- [17] de Groot, R.A.; Mueller, F.M.; Engen, P.G. van; Buschow, K.H.J. New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets. *Phys. Rev. Lett.*, **1983**, 50, 2024–2027.
- [18] Tuzcuoglu, H. Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de Co₂FeAl. phdthesis, Université Paris-Nord - Paris XIII, **2014**.
- [19] Galanakis, I.; Dederichs, P.H.; Papanikolaou, N. Origin and Properties of the Gap in the Half-Ferromagnetic Heusler Alloys. *Phys. Rev. B*, **2002**, 66, 134428.
- [20] Galanakis, I.; Dederichs, P.H.; Papanikolaou, N. Slater-Pauling Behavior and Origin of the Half-Metallicity of the Full-Heusler Alloys. *Phys. Rev. B*, **2002**, 66, 174429.
- [21] Galanakis, I. Appearance of Half-Metallicity in the Quaternary Heusler Alloys. *J. Phys. Condens. Matter*, **2004**, 16, 3089–3096.
- [22] Zhang, M.; Dai, X.; Hu, H.; Liu, G.; Cui, Y.; Liu, Z.; Chen, J.; Wang, J.; Wu, G. Search for New Half-Metallic Ferromagnets in Semi-Heusler Alloys NiCrM (M = P, As, Sb, S, Se and Te). *J. Phys. Condens. Matter*, **2003**, 15, 7891–7899.

- [23] Zhang, M.; Liu, Z.-H.; Hu, H.-N.; Liu, G.-D.; Cui, Y.-T.; Wu, G.-H.; Brück, E.; de Boer, F.R.; Li, Y.-X. Half-Metallic Ferromagnetism in Hypothetical Semi-Heusler Alloys NiVM (M=P, As, Sb, S, Se, and Te). *J. Appl. Phys.*, **2004**, 95, 7219–7221.
- [24] Soulen, R.J.; Byers, J.M.; Osofsky, M.S.; Nadgorny, B.; Ambrose, T.; Cheng, S.F.; Broussard, P.R.; Tanaka, C.T.; Nowak, J.; Moodera, J.S.; Barry, A.; Coey, J.M.D. Measuring the Spin Polarization of a Metal with a Superconducting Point Contact. *Science*, **1998**, 282, 85–88.
- [25] Kato, H.; Okuda, T.; Okimoto, Y.; Tomioka, Y.; Oikawa, K.; Kamiyama, T.; Tokura, Y. Structural and Electronic Properties of the Ordered Double Perovskites A₂MReO₆ (A=Sr,Ca; M=Mg,Sc,Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Zn). *Phys. Rev. B*, **2004**, 69, 184412.
- [26] Shishidou, T.; Freeman, A.J.; Asahi, R. Effect of GGA on the Half-Metallicity of the Itinerant Ferromagnet $\text{CoS}_{1-x}\text{S}_x$. *Phys. Rev. B*, **2001**, 64, 180401.
- [27] Galanakis, I. Surface Half-Metallicity of CrAs in the Zinc-Blende Structure. *Phys. Rev. B*, **2002**, 66, 012406.
- [28] Mavropoulos, P.; Galanakis, I.; Dederichs, P.H. Multilayers of Zinc-Blende Half-Metals with Semiconductors. *J. Phys. Condens. Matter*, **2004**, 16, 4261–4272.
- [29] Sanvito, S.; Hill, N.A. Ground State of Half-Metallic Zinc-Blende MnAs. *Phys. Rev. B*, **2000**, 62, 15553–15560.
- [30] Continenza, A.; Picozzi, S.; Geng, W.T.; Freeman, A.J. Coordination and Chemical Effects on the Structural, Electronic, and Magnetic Properties in Mn Pnictides. *Phys. Rev. B*, **2001**, 64, 085204.
- [31] Liu, B.-G. Robust Half-Metallic Ferromagnetism in Zinc-Blende CrSb. *Phys. Rev. B*, **2003**, 67, 172411.
- [32] Zhang, M.; Hu, H.; Liu, G.; Cui, Y.; Liu, Z.; Wang, J.; Wu, G.; Zhang, X.; Yan, L.; Liu, H.; Meng, F.; Qu, J.; Li, Y. Half-Metallic Ferromagnetism in Zinc-Blende CrBi and the Stability of the Half-Metallicity of Zinc-Blende CrM (M=P, As, Sb, Bi). *J. Phys. Condens. Matter*, **2003**, 15, 5017–5024.
- [33] Fong, C.Y.; Qian, M.C.; Pask, J.E.; Yang, L.H.; Dag, S. Electronic and Magnetic Properties of Zinc Blende Half-Metal Superlattices. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 84, 239–241.
- [34] Nagao, K.; Shirai, M.; Miura, Y. Ab Initio Calculations of Zinc-Blende CrAs/GaAs Superlattices. *J. Appl. Phys.*, **2004**, 95, 6518–6520.
- [35] Shirai, M. Possible Half-Metallic Ferromagnetism in Zinc Blende CrSb and CrAs (Invited). *J. Appl. Phys.*, **2003**, 93, 6844–6846.
- [36] Zhao, J.H.; Matsukura, F.; Takamura, K.; Chiba, D.; Ohno, Y.; Ohtani, K.; Ohno, H. Zinc-Blende CrSb/GaAs Multilayer Structures with Room-Temperature Ferromagnetism. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2003**, 6, 507–509.
- [37] Horne, M.; Strange, P.; Temmerman, W.M.; Szotek, Z.; Svane, A.; Winter, H. The Electronic Structure of Europium Chalcogenides and Pnictides. *J. Phys. Condens. Matter*, **2004**, 16, 5061–5070.
- [38] Stroppa, A.; Picozzi, S.; Continenza, A.; Freeman, A.J. Electronic Structure and Ferromagnetism of Mn-Doped Group-IV Semiconductors. *Phys. Rev. B*, **2003**, 68, 155203.
- [39] Akai, H. Ferromagnetism and Its Stability in the Diluted Magnetic Semiconductor (In, Mn)As. *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 81, 3002–3005.
- [40] Kusakabe, K.; Geshi, M.; Tsukamoto, H.; Suzuki, N. New Half-Metallic Materials with an Alkaline Earth Element. *J. Phys. Condens. Matter*, **2004**, 16, S5639–S5644.
- [41] Park, J.-H.; Vescovo, E.; Kim, H.-J.; Kwon, C.; Ramesh, R.; Venkatesan, T. Direct Evidence for a Half-Metallic Ferromagnet. *Nature*, **1998**, 392, 794–796.
- [42] Datta, S.; Das, B. Electronic Analog of the Electro-optic Modulator. *Appl. Phys. Lett.*, **1990**, 56, 665–667.
- [43] Kilian, K.A.; Victora, R.H. Electronic Structure of Ni₂MnIn for Use in Spin Injection. *J. Appl. Phys.*, **2000**, 87, 7064–7066.

- [44] Tanaka, C.T.; Nowak, J.; Moodera, J.S. Spin-Polarized Tunneling in a Half-Metallic Ferromagnet. *J. Appl. Phys.*, **1999**, 86, 6239–6242.
- [45] Caballero, J.A.; Park, Y.D.; Childress, J.R.; Bass, J.; Chiang, W.-C.; Reilly, A.C.; Pratt, W.P.; Petroff, F. Magnetoresistance of NiMnSb-Based Multilayers and Spin Valves. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1998**, 16, 1801–1805.
- [46] Hordequin, C.; Nozières, J.P.; Pierre, J. Half Metallic NiMnSb-Based Spin-Valve Structures. *J. Magn. Magn. Mater.*, **1998**, 183, 225–231.
- [47] Webster, P.; Ziebeck, K. In *Alloys and Compounds of D-Elements with Main Group Elements. Part 2. Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol 19c*, Ed. by H.R.J. Wijn; Springer.; Berlin, **1988**.
- [48] Webster, P.J. Magnetic and Chemical Order in Heusler Alloys Containing Cobalt and Manganese. *J. Phys. Chem. Solids*, **1971**, 32, 1221–1231.
- [49] Ziebeck, K.R.A.; Webster, P.J. A Neutron Diffraction and Magnetization Study of Heusler Alloys Containing Co and Zr, Hf, V or Nb. *J. Phys. Chem. Solids*, **1974**, 35, 1–7.
- [50] Suits, J.C. New Magnetic Compounds with Heusler and Heusler-Related Structures. *Phys. Rev. B*, **1976**, 14, 4131–4135.
- [51] Kübler, J.; William, A.R.; Sommers, C.B. Formation and Coupling of Magnetic Moments in Heusler Alloys. *Phys. Rev. B*, **1983**, 28, 1745–1755.
- [52] Ishida, S.; Akazawa, S.; Kubo, Y.; Ishida, J. Band Theory of Co₂MnSn, Co₂TiSn and Co₂TiAl. *J. Phys. F Met. Phys.*, **1982**, 12, 1111–1122.
- [53] Fuji, S.; Sugimurat, S.; Ishida, S.; Asano, S. Hyperfine Fields and Electronic Structures of the Heusler Alloys Co₂MnX (X= Al, Ga, Si, Ge, Sn). *J Phys Condens Matter*, **1990**, 2, 8583–8589.
- [54] Ishida, S.; Masaki, T.; Fujii, S.; Asano, S. Effects on Electronic Structures of Atomic Configurations in Ternary Compounds Ni-M-Z (M = Sc, Ti, Zr, Hf; Z = Sn, Sb). *Phys. B Condens. Matter*, **1997**, 237–238, 363–364.
- [55] Fujii, S.; Ishida, S.; Asano, S. A Half-Metallic Band Structure and Fe₂MnZ (Z=Al, Si, P). *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1995**, 64, 185–191.
- [56] Coey, J.; Venkatesan, M.; Bari, M.; Ferromagnets, H.-M. High Magnetic Fields in Lecture Notes in Physics, Vol. 595. **2002**, 96–377.
- [57] Elphick, K.; Frost, W.; Samiepour, M.; Kubota, T.; Takanashi, K.; Sukegawa, H.; Mitani, S.; Hirohata, A. Heusler Alloys for Spintronic Devices: Review on Recent Development and Future Perspectives. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2021**, 22, 235–271.
- [58] Graf, T.; Felser, C.; Parkin, S.S.P. Simple Rules for the Understanding of Heusler Compounds. *Prog. Solid State Chem.*, **2011**, 39, 1–50.
- [59] Zheng, N.; Jin, Y. Band-Gap and Slater–Pauling Rule in Half-Metallic Ti₂-Based Heusler Alloys: A First-Principles Study. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2012**, 324, 3099–3104.
- [60] Galanakis, I.; Mavropoulos, P.; Dederichs, P.H. Electronic Structure and Slater–Pauling Behaviour in Half-Metallic Heusler Alloys Calculated from First Principles. *J. Phys. Appl. Phys.*, **2006**, 39, 765–775.
- [61] Ritchie, L.; Xiao, G.; Ji, Y.; Chen, T.Y.; Chien, C.L.; Zhang, M.; Chen, J.; Liu, Z.; Wu, G.; Zhang, X.X. Magnetic, Structural, and Transport Properties of the Heusler Alloys Co₂MnSi and NiMnSb. *Phys. Rev. B*, **2003**, 68, 104430.
- [62] PJ Webster, Ziebeck KRA. Heusler Alloys. *Landolt-Börnstein New Ser.*, **1988**, 3, 75–185.
- [63] Hirohata, A.; Kikuchi, M.; Tezuka, N.; Inomata, K.; Claydon, J.S.; Xu, Y.B.; van der Laan, G. Heusler Alloy/Semiconductor Hybrid Structures. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2006**, 10, 93–107.
- [64] Palmstrøm, C. Epitaxial Heusler Alloys: New Materials for Semiconductor Spintronics. *MRS Bull.*, **2003**, 28, 725–728.
- [65] Graf, T.; Felser, C.; Parkin, S.S.P. Simple Rules for the Understanding of Heusler Compounds. *Prog. Solid State Chem.*, 39, 1–50.

- [66] Nowotny, H.; Sibert, W. Ternäre Valenzverbindungen in Den Systemen Kupfer(Silber)-Arsen(Antimon, Wismut)-Magnesium. *Int. J. Mater. Res.*, **1941**, 33, 391–394.
- [67] Villars, P.; Calvert, L. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermediate Phases. *Am. Soc. Met. Clevel. OH*, **1985**.
- [68] Nuss, J.; Jansen, M. Zur Abgrenzung der PbFCl- und Cu₂Sb-Strukturfamilien: Neubestimmung und Verfeinerung der Kristallstrukturen von CuMgSb, Cu₂Sb und CuMgAs. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 1152–1157.
- [69] Ślebarski, A.; Jezierski, A.; Lütkehoff, S.; Neumann, M. Electronic Structure of X₂ZrSn and XZrSn- Type Heusler Alloys with X=Co or Ni. *Phys. Rev. B*, **1998**, 57, 6408–6412.
- [70] Larson, P.; Mahanti, S.D.; Kanatzidis, M.G. Structural Stability of Ni-Containing Half-Heusler Compounds. *Phys. Rev. B*, **2000**, 62, 12754–12762.
- [71] Ögüt, S.; Rabe, K.M. Band Gap and Stability in the Ternary Intermetallic Compounds NiSnM (M=Ti,Zr,Hf): A First-Principles Study. *Phys. Rev. B*, **1995**, 51, 10443–10453.
- [72] Toboła, J.; Pierre, J. Electronic Phase Diagram of the XTZ (X=Fe, Co, Ni; T=Ti, V, Zr, Nb, Mn; Z=Sn, Sb) Semi-Heusler Compounds. *J. Alloys Compd.*, **2000**, 296, 243–252.
- [73] Ozdogan, K.; Sasioglu, E.; Galanakis, I. Fundamentals of Half-Metallic Full-Heusler Alloys. *ArXiv08012252 Cond-Mat*, **2008**.
- [74] Shreder, E.; Streltsov, S.V.; Svyazhin, A.; Makhnev, A.; Marchenkov, V.V.; Lukoyanov, A.; Weber, H.W. Evolution of the Electronic Structure and Physical Properties of Fe₂MeAl (Me = Ti, V, Cr) Heusler Alloys. *J. Phys. Condens. Matter*, **2008**, 20, 045212.
- [75] Gofryk, K.; Kaczorowski, D.; Plackowski, T.; Leithe-Jasper, A.; Grin, Yu. Magnetic and Transport Properties of the Rare Earth Based Heusler Phases RPdZ and RPd₂Z (Z=Sb,Bi). *Phys. Rev. B*, **2005**, 72, 094409.
- [76] Ido, H. Induced Magnetic Moment on Co below T_c in the Ferromagnetic Heusler-Type Alloys Co₂MnX (X=Si, Ge and Sn). *J. Magn. Magn. Mater.*, **1986**, 54–57, 937–938.
- [77] Pušelj, M.; Ban, Z. The Crystal Structure of TiCuHg₂. *Croat. Chem. Acta*, **1969**, 41, 79–83.
- [78] Surikov, V.V.; Zhordochkin, V.N.; Astakhova, T.Yu. Hyperfine Fields in a New Heusler Alloy Mn₂CoSn. *Hyperfine Interact.*, **1990**, 59, 469–472.
- [79] Lakshmi, N.; Pandey, A.; Venugopalan, K. Hyperfine Field Distributions in Disordered Mn₂CoSn and Mn₂NiSn Heusler Alloys. *Bull. Mater. Sci.*, **2002**, 25, 309–313.
- [80] Bacon, G.E.; Plant, J.S. Chemical Ordering in Heusler Alloys with the General Formula A₂BC or ABC. *J. Phys. F Met. Phys.*, **1971**, 1, 524–532.
- [81] Miura, Y.; Nagao, K.; Shirai, M. Atomic Disorder Effects on Half-Metallicity of the Full-Heusler Alloys Co₂(Cr_{1-x}Fe_x)Al: A First-Principles Study. *Phys. Rev. B*, **2004**, 69, 144413.
- [82] Kandpal, H.C.; Ksenofontov, V.; Wojcik, M.; Seshadri, R.; Felser, C. Electronic Structure, Magnetism and Disorder in the Heusler Compound Co₂TiSn. *J. Phys. Appl. Phys.*, **2007**, 40, 1587–1592.
- [83] Picozzi, S.; Continenza, A.; Freeman, A.J. Role of Structural Defects on the Half-Metallic Character of Co₂MnGe and Co₂MnSi Heusler Alloys. *Phys. Rev. B*, **2004**, 69, 094423.
- [84] Webster, P.; Ziebeck, K. Magnetic Properties of Metals Landolt-Börnstein—Group III Condensed Matter. In; Heidelberg: Springer) p: Berlin, **1988**; Vol. 19C, pp. 75–184.
- [85] Ziebeck, K.R.A.; Webster, P.J. Helical Magnetic Order in Ni₂MnAl. *J. Phys. F Met. Phys.*, **1975**, 5, 1756–1766.
- [86] Ziebeck, K.; Neumann, K. Landolt-Börnstein—Group III Condensed Matter Vol 32C. **2001**.
- [87] Graf, T.; Casper, F.; Winterlik, J.; Balke, B.; Fecher, G.H.; Felser, C. Crystal Structure of New Heusler Compounds. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, **2009**, 635, 976–981.
- [88] Alijani, V.; Winterlik, J.; Fecher, G.H.; Naghavi, S.S.; Felser, C. Quaternary Half-Metallic Heusler Ferromagnets for Spintronics Applications. *Phys. Rev. B*, **2011**, 83, 184428.
- [89] Alijani, V.; Ouardi, S.; Fecher, G.H.; Winterlik, J.; Naghavi, S.S.; Kozina, X.; Stryganyuk, G.; Felser, C.; Ikenaga, E.; Yamashita, Y.; Ueda, S.; Kobayashi, K. Electronic, Structural,

- and Magnetic Properties of the Half-Metallic Ferromagnetic Quaternary Heusler Compounds CoFeMnSZ ($\text{Z}=\text{Al, Ga, Si, Ge}$). *Phys. Rev. B*, **2011**, 84, 224416.
- [90] Graf, T.; Felser, C.; Parkin, S.S.P. Simple Rules for the Understanding of Heusler Compounds. *Prog. Solid State Chem.*, **2011**, 39, 1–50.
- [91] Balke, B.; Fecher, G.H.; Winterlik, J.; Felser, C. Mn_3Ga , a Compensated Ferrimagnet with High Curie Temperature and Low Magnetic Moment for Spin Torque Transfer Applications. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, 90, 152504.
- [92] Winterlik, J.; Balke, B.; Fecher, G.H.; Felser, C.; Alves, M.C.M.; Bernardi, F.; Morais, J. Structural, Electronic, and Magnetic Properties of Tetragonal $\text{Mn}_3\text{-XGa}$: Experiments and First-Principles Calculations. *Phys. Rev. B*, **2008**, 77, 054406.
- [93] Graf, T.; Winterlik, J.; MÜchler, L.; Fecher, G.H.; Felser, C.; Parkin, S.S.P. Chapter One - Magnetic Heusler Compounds. In *Handbook of Magnetic Materials*; Buschow, K.H.J., Ed.; Elsevier, **2013**; Vol. 21, pp. 1–75.
- [94] Kandpal, H.C.; Fecher, G.H.; Felser, C. Calculated Electronic and Magnetic Properties of the Half-Metallic, Transition Metal Based Heusler Compounds. *J. Phys. Appl. Phys.*, **2007**, 40, 1507–1523.
- [95] Miura, Y.; Shirai, M.; Nagao, K. First-Principles Study on Half-Metallicity of Disordered $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$. *J. Appl. Phys.*, **2004**, 95, 7225–7227.
- [96] Yoshimura, K.; Miyazaki, A.; Vijayaraghavan, R.; Nakamura, Y. Hyperfine Field of the Co_2YZ Heusler Alloy ($\text{Y} = \text{V, Cr, Mn and Fe}$; $\text{Z} = \text{Al and Ga}$). *J. Magn. Magn. Mater.*, **1985**, 53, 189–198.
- [97] Graf, T.; Parkin, S.S.P.; Felser, C. Heusler Compounds—A Material Class With Exceptional Properties. *IEEE Trans. Magn.*, **2011**, 47, 367–373.
- [98] Aliev, F.G.; Brandt, N.B.; Moshchalkov, V.V.; Kozyrkov, V.V.; Skolozdra, R.V.; Belogorokhov, A.I. Gap at the Fermi Level in the Intermetallic Vacancy System RBiSn ($\text{R}=\text{Ti, Zr, Hf}$). *Z. Für Phys. B Condens. Matter*, **1989**, 75, 167–171.
- [99] Heusler, F. Mangan-Aluminium-Kupferlegierungen. *Verh DPG*, **1903**, 5, 219.
- [100] Heusler, F.; Starck, W.; Haupt, E. Magnetisch-Chemische Studien. *Verh Dtsch Phys Ges*, **1903**, 5, 219–232.
- [101] Heusler, O. Crystal Structure and the Iron Magnetism of Manganese-Aluminium-Copper Alloys. *Ann Phys*, **1934**, 19, 155–201.
- [102] Brooks, J.S.; Williams, J.M. Magnetic Hyperfine Interactions in the Ferromagnetic Heusler-Type Alloy Co_2TiSn Studied by Means of the Mössbauer Effect in ^{119}Sn . *Phys. Status Solidi A*, **1975**, 32, 413–417.
- [103] *Spintronics: From Materials to Devices*; Felser, C.; Fecher, G.H., Eds.; Springer Netherlands, **2013**.
- [104] Pauling, L. The Nature of the Interatomic Forces in Metals. *Phys. Rev.*, **1938**, 54, 899–904.
- [105] Slater, J.C. The Ferromagnetism of Nickel. II. Temperature Effects. *Phys. Rev.*, **1936**, 49, 931–937.
- [106] Kübler, J. First Principle Theory of Metallic Magnetism. *Phys. BC*, **1984**, 127, 257–263.
- [107] Malozemoff, A.P.; Williams, A.R.; Moruzzi, V.L. “Band-Gap Theory” of Strong Ferromagnetism: Application to Concentrated Crystalline and Amorphous Fe- and Co-Metalloid Alloys. *Phys. Rev. B*, **1984**, 29, 1620–1632.
- [108] Kübler, J. *Theory of Itinerant Electron Magnetism*; Oxford University Press Oxford, UK.; Oxford University Press Oxford, UK, **2000**.
- [109] Wurmehl, S.; Fecher, G.H.; Kandpal, H.C.; Ksenofontov, V.; Felser, C.; Lin, H.-J.; Morais, J. Geometric, Electronic, and Magnetic Structure of Co_2FeSi : Curie Temperature and Magnetic Moment Measurements and Calculations. *Phys. Rev. B*, **2005**, 72, 184434.
- [110] Weht, R.; Pickett, W.E. Half-Metallic Ferrimagnetism in Mn_2VAl . *Phys. Rev. B*, **1999**, 60, 13006–13010.
- [111] Galanakis, I.; Dederichs, P. *Half-Metallic Alloys (Lecture Notes in Physics)*; Berlin: Springer; **2005**; Vol. 676.

- [112] Jung, D.; Koo, H.-J.; Whangbo, M.-H. Study of the 18-Electron Band Gap and Ferromagnetism in Semi-Heusler Compounds by Non-Spin-Polarized Electronic Band Structure Calculations. *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **2000**, 527, 113–119.
- [113] Galanakis, I.; Mavropoulos, P. Spin-Polarization and Electronic Properties of Half-Metallic Heusler Alloys Calculated from First Principles. *J. Phys. Condens. Matter*, **2007**, 19, 315213.
- [114] Kandpal, H.C.; Fecher, G.H.; Felser, C.; Schönhense, G. Correlation in the Transition-Metal-Based Heusler Compounds Co₂MnSi and Co₂FeSi. *Phys. Rev. B*, **2006**, 73, 094422.
- [115] Şaşıoğlu, E.; Sandratskii, L.M.; Bruno, P.; Galanakis, I. Exchange Interactions and Temperature Dependence of Magnetization in Half-Metallic Heusler Alloys. *Phys. Rev. B*, **2005**, 72, 184415.
- [116] Kurtulus, Y.; Dronskowski, R.; Samolyuk, G.D.; Antropov, V.P. Electronic Structure and Magnetic Exchange Coupling in Ferromagnetic Full Heusler Alloys. *Phys. Rev. B*, **2005**, 71, 014425.
- [117] Fecher, G.H.; Kandpal, H.C.; Wurmehl, S.; Felser, C.; Schönhense, G. Slater-Pauling Rule and Curie Temperature of Co₂-Based Heusler Compounds. *J. Appl. Phys.*, **2006**, 99, 08J106.
- [118] Ziebeck, K.; Neumann, K. Magnetic Properties of Metals (Landolt-Börnstein, New Series, Group III) Vol 32/c Ed HRJ Wijn. **2001**.
- [119] Wurmehl, S.; Fecher, G.H.; Kandpal, H.C.; Ksenofontov, V.; Felser, C.; Lin, H.-J. Investigation of Co₂FeSi: The Heusler Compound with Highest Curie Temperature and Magnetic Moment. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 88, 032503.
- [120] Balke, B.; Ouardi, S.; Graf, T.; Barth, J.; Blum, C.G.F.; Fecher, G.H.; Shkabko, A.; Weidenkaff, A.; Felser, C. Seebeck Coefficients of Half-Metallic Ferromagnets. *Solid State Commun.*, **2010**, 150, 529–532.
- [121] Kübler, J. Ab Initio Estimates of the Curie Temperature for Magnetic Compounds. *J. Phys. Condens. Matter*, **2006**, 18, 9795–9807.
- [122] Anderson, P.W. Theory of Magnetic Exchange Interactions: Exchange in Insulators and Semiconductors. In *Solid State Physics*; Seitz, F.; Turnbull, D., Eds.; Academic Press, **1963**; Vol. 14, pp. 99–214.
- [123] Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 3865–3868.
- [124] Kübler, J.; Fecher, G.H.; Felser, C. Understanding the Trend in the Curie Temperatures of Co₂-Based Heusler Compounds: Ab Initio Calculations. *Phys. Rev. B*, **2007**, 76, 024414.
- [125] Kobayashi, K.; Umetsu, R.Y.; Kainuma, R.; Ishida, K.; Oyamada, T.; Fujita, A.; Fukamichi, K. Phase Separation and Magnetic Properties of Half-Metal-Type Co₂Cr_{1-x}Fe_xAl Alloys. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 85, 4684–4686.
- [126] Sakuraba, Y.; Nakata, J.; Oogane, M.; Kubota, H.; Ando, Y.; Sakuma, A.; Miyazaki, T. Huge Spin-Polarization of L2₁-Ordered Co₂MnSi Epitaxial Heusler Alloy Film. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2005**, 44, L1100.
- [127] Kübler, J.; William, A.R.; Sommers, C.B. Formation and Coupling of Magnetic Moments in Heusler Alloys. *Phys. Rev. B*, **1983**, 28, 1745–1755.
- [128] de Groot, R.A.; van der Kraan, A.M.; Buschow, K.H.J. FeMnSb: A Half-Metallic Ferrimagnet. *J. Magn. Magn. Mater.*, **1986**, 61, 330–336.
- [129] Guan-Nan, L.; Ying-Jiu, J. First-Principles Study on the Half-Metallicity of Half-Heusler Alloys: XYZ (X = Mn, Ni; Y = Cr, Mn; Z = As, Sb). *Chin. Phys. Lett.*, **2009**, 26, 107101.
- [130] Fonin, M.; S. Dedkov, Yu.; Rüdiger, U.; Güntherodt, G. Growth and Room Temperature Spin Polarization of Half-Metallic Epitaxial CrO₂ and Fe₃O₄ Thin Films. In *Local-Moment Ferromagnets: Unique Properties for Modern Applications*; Donath, M.; Nolting, W., Eds.; Lecture Notes in Physics; Springer: Berlin, Heidelberg, **2005**; pp. 289–308.
- [131] Wolf, S.A.; Awschalom, D.D.; Buhrman, R.A.; Daughton, J.M.; von Molnár, S.; Roukes, M.L.; Chtchelkanova, A.Y.; Treger, D.M. Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future. *Science*, **2001**, 294, 1488–1495.

- [132] *Local-Moment Ferromagnets: Unique Properties for Modern Applications*; Donath, M.; Nolting, W., Eds.; 2005th edition.; Springer: Berlin ; New York, **2005**.
- [133] Felser, C.; Fecher, G.H.; Balke, B. Spintronics: A Challenge for Materials Science and Solid-State Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 668–699.
- [134] Fang, C.M.; de Wijs, G.A.; de Groot, R.A. Spin-Polarization in Half-Metals (Invited). *J. Appl. Phys.*, **2002**, 91, 8340–8344.
- [135] Thompson, S.M. The Discovery, Development and Future of GMR: The Nobel Prize 2007. *J. Phys. Appl. Phys.*, **2008**, 41, 093001.
- [136] Parkin, S.S.P.; Hayashi, M.; Thomas, L. Magnetic Domain-Wall Racetrack Memory. *Science*, **2008**, 320, 190–194.
- [137] Baibich, M.N.; Broto, J.M.; Fert, A.; Van Dau, F.N.; Petroff, F.; Etienne, P.; Creuzet, G.; Friederich, A.; Chazelas, J. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, **1988**, 61, 2472–2475.
- [138] Binasch, G.; Grünberg, P.; Saurenbach, F.; Zinn, W. Enhanced Magnetoresistance in Layered Magnetic Structures with Antiferromagnetic Interlayer Exchange. *Phys. Rev. B*, **1989**, 39, 4828–4830.
- [139] Moodera, J.S.; Kinder, L.R.; Wong, T.M.; Meservey, R. Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions. *Phys. Rev. Lett.*, **1995**, 74, 3273–3276.
- [140] Boeck, J. de; Borghs, G. Magnetoelectronics. *Phys. World*, **1999**, 12, 27–32.
- [141] Johnson, M. Magnetoelectronic Memories Last and Last. *IEEE Spectr.*, **2000**, 37, 33–40.
- [142] Boeck, J.D.; Roy, W.V.; Das, J.; Motsnyi, V.; Liu, Z.; Lagae, L.; Boeve, H.; Dessein, K.; Borghs, G. Technology and Materials Issues in Semiconductor-Based Magnetoelectronics. *Semicond. Sci. Technol.*, **2002**, 17, 342–354.
- [143] Lenssen, K.-M.H.; Adelerhof, D.J.; Gassen, H.J.; Kuiper, A.E.T.; Somers, G.H.J.; van Zon, J.B.A.D. Robust Giant Magnetoresistance Sensors. *Sens. Actuators Phys.*, **2000**, 85, 1–8.
- [144] Grünberg, P.; Schreiber, R.; Pang, Y.; Brodsky, M.B.; Sowers, H. Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers. *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, 57, 2442–2445.
- [145] Barnaś, J.; Fuss, A.; Camley, R.E.; Grünberg, P.; Zinn, W. Novel Magnetoresistance Effect in Layered Magnetic Structures: Theory and Experiment. *Phys. Rev. B*, **1990**, 42, 8110–8120.
- [146] Ball, P. Meet the Spin Doctors. *Nature*, **2000**, 404, 918–921.
- [147] Moodera, J.S.; Nassar, J.; Mathon, G. Spin-Tunneling in Ferromagnetic Junctions. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **1999**, 29, 381–432.
- [148] Inomata, K.; Okamura, S.; Goto, R.; Tezuka, N. Large Tunneling Magnetoresistance at Room Temperature Using a Heusler Alloy with the B2 Structure. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2003**, 42, L419.
- [149] Kämmerer, S.; Thomas, A.; Hütten, A.; Reiss, G. Co₂MnSi Heusler Alloy as Magnetic Electrodes in Magnetic Tunnel Junctions. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 85, 79–81.
- [150] Kubota, H.; Nakata, J.; Oogane, M.; Ando, Y.; Sakuma, A.; Miyazaki, T. Large Magnetoresistance in Magnetic Tunnel Junctions Using Co-Mn-Al Full Heusler Alloy. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2004**, 43, L984.
- [151] Ishikawa, T.; Marukame, T.; Kijima, H.; Matsuda, K.-I.; Uemura, T.; Arita, M.; Yamamoto, M. Spin-Dependent Tunneling Characteristics of Fully Epitaxial Magnetic Tunneling Junctions with a Full-Heusler Alloy Co₂MnSi Thin Film and a MgO Tunnel Barrier. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 89, 192505.
- [152] Tsunegi, S.; Sakuraba, Y.; Oogane, M.; Telling, N.D.; Shelford, L.R.; Arenholz, E.; Laan, G. van der; Hicken, R.J.; Takanashi, K.; Ando, Y. Tunnel Magnetoresistance in Epitaxially Grown Magnetic Tunnel Junctions Using Heusler Alloy Electrode and MgO Barrier. *J. Phys. Appl. Phys.*, **2009**, 42, 195004.

- [153] Taira, T.; Ishikawa, T.; Itabashi, N.; Matsuda, K.; Uemura, T.; Yamamoto, M. Spin-Dependent Tunnelling Characteristics of Fully Epitaxial Magnetic Tunnel Junctions with a Heusler Alloy Co₂MnGe Thin Film and a MgO Barrier. *J. Phys. Appl. Phys.*, **2009**, 42, 084015.
- [154] Herbort, C.; Jorge, E.A.; Jourdan, M. Morphology Induced Magnetoresistance Enhancement of Tunneling Junctions with the Heusler Electrode Co₂Cr_{0.6}Fe_{0.4}Al. *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, 94, 142504.
- [155] Yakushiji, K.; Saito, K.; Mitani, S.; Takanashi, K.; Takahashi, Y.K.; Hono, K. Current-Perpendicular-to-Plane Magnetoresistance in Epitaxial Co₂MnSi/Cr/Co₂MnSi Trilayers. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 88, 222504.
- [156] Furubayashi, T.; Kodama, K.; Sukegawa, H.; Takahashi, Y.K.; Inomata, K.; Hono, K. Current-Perpendicular-to-Plane Giant Magnetoresistance in Spin-Valve Structures Using Epitaxial Co₂FeAl_{0.5}Si_{0.5}/Ag/Co₂FeAl_{0.5}Si_{0.5} Trilayers. *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, 93, 122507.
- [157] Sakuraba, Y.; Iwase, T.; Saito, K.; Mitani, S.; Takanashi, K. Enhancement of Spin-Asymmetry by L2₁-Ordering in Co₂MnSi/Cr/Co₂MnSi Current-Perpendicular-to-Plane Magnetoresistance Devices. *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, 94, 012511.
- [158] Kodama, K.; Furubayashi, T.; Sukegawa, H.; Nakatani, T.M.; Inomata, K.; Hono, K. Current-Perpendicular-to-Plane Giant Magnetoresistance of a Spin Valve Using Co₂MnSi Heusler Alloy Electrodes. *J. Appl. Phys.*, **2009**, 105, 07E905.
- [159] Nikolaev, K.; Kolbo, P.; Pokhil, T.; Peng, X.; Chen, Y.; Ambrose, T.; Mryasov, O. “All-Heusler Alloy” Current-Perpendicular-to-Plane Giant Magnetoresistance. *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, 94, 222501.
- [160] Dong, X.Y.; Adelman, C.; Xie, J.Q.; Palmstrøm, C.J.; Lou, X.; Strand, J.; Crowell, P.A.; Barnes, J.-P.; Petford-Long, A.K. Spin Injection from the Heusler Alloy Co₂MnGe into Al_{0.1}Ga_{0.9}As/GaAs Heterostructures. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 86, 102107.
- [161] Tedrow, P.M.; Meservey, R. Spin Polarization of Electrons Tunneling from Films of Fe, Co, Ni, and Gd. *Phys. Rev. B*, **1973**, 7, 318–326.
- [162] Julliere, M. Tunneling between Ferromagnetic Films. *Phys. Lett. A*, **1975**, 54, 225–226.
- [163] Maekawa, S.; Gafvert, U. Electron Tunneling between Ferromagnetic Films. *IEEE Trans. Magn.*, **1982**, 18, 707–708.
- [164] Miyazaki, T.; Tezuka, N. Giant Magnetic Tunneling Effect in Fe/Al₂O₃/Fe Junction. *J. Magn. Magn. Mater.*, **1995**, 139, L231–L234.
- [165] Bowen, M.; Bibes, M.; Barthélémy, A.; Contour, J.-P.; Anane, A.; Lemaître, Y.; Fert, A. Nearly Total Spin Polarization in La₂/3Sr₁/3MnO₃ from Tunneling Experiments. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 82, 233–235.
- [166] Parkin, S.S.P.; Kaiser, C.; Panchula, A.; Rice, P.M.; Hughes, B.; Samant, M.; Yang, S.-H. Giant Tunnelling Magnetoresistance at Room Temperature with MgO (100) Tunnel Barriers. *Nat. Mater.*, **2004**, 3, 862–867.
- [167] Yuasa, S.; Nagahama, T.; Fukushima, A.; Suzuki, Y.; Ando, K. Giant Room-Temperature Magnetoresistance in Single-Crystal Fe/MgO/Fe Magnetic Tunnel Junctions. *Nat. Mater.*, **2004**, 3, 868–871.
- [168] *Local-Moment Ferromagnets: Unique Properties for Modern Applications*; Donath Markus; Nolting Wolfgang, Eds.; 2005th edition.; Springer: Berlin ; New York, **2005**.
- [169] Hanssen, K.E.H.M.; Mijnders, P.E. Positron-Annihilation Study of the Half-Metallic Ferromagnet NiMnSb: Theory. *Phys. Rev. B*, **1986**, 34, 5009–5016.
- [170] Hanssen, K.E.H.M.; Mijnders, P.E.; Rabou, L.P.L.M.; Buschow, K.H.J. Positron-Annihilation Study of the Half-Metallic Ferromagnet NiMnSb: Experiment. *Phys. Rev. B*, **1990**, 42, 1533–1540.
- [171] Block, T.; Felser, C.; Jakob, G.; Ensling, J.; Mühlhling, B.; Gülich, P.; Cava, R.J. Large Negative Magnetoresistance Effects in Co₂Cr_{0.6}Fe_{0.4}Al. *J. Solid State Chem.*, **2003**, 176, 646–651.

- [172] Felser, C.; Heitkamp, B.; Kronast, F.; Schmitz, D.; Cramm, S.; Dürr, H.A.; Elmers, H.-J.; Fecher, G.H.; Wurmehl, S.; Block, T.; Valdaitsev, D.; Nepijko, S.A.; Gloskovskii, A.; Jakob, G.; Schönhense, G.; Eberhardt, W. Investigation of a Novel Material for Magnetoelectronics: $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$. *J. Phys. Condens. Matter*, **2003**, *15*, 7019–7027.
- [173] Auth, N.; Jakob, G.; Block, T.; Felser, C. Spin Polarization of Magnetoresistive Materials by Point Contact Spectroscopy. *Phys. Rev. B*, **2003**, *68*, 024403.
- [174] Clifford, E.; Venkatesan, M.; Gunning, R.; Coey, J.M.D. Magnetoresistance in Point Contacts of the Heusler Alloy $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$. *Solid State Commun.*, **2004**, *131*, 61–64.
- [175] Okamura, S.; Goto, R.; Sugimoto, S.; Tezuka, N.; Inomata, K. Structural, Magnetic, and Transport Properties of Full-Heusler Alloy $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ Thin Films. *J. Appl. Phys.*, **2004**, *96*, 6561–6564.
- [176] Tezuka, N.; Ikeda, N.; Miyazaki, A.; Sugimoto, S.; Kikuchi, M.; Inomata, K. Tunnel Magnetoresistance for Junctions with Epitaxial Full-Heusler $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ Electrodes with B2 and L21 Structures. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *89*, 112514.
- [177] Okamura, S.; Miyazaki, A.; Sugimoto, S.; Tezuka, N.; Inomata, K. Large Tunnel Magnetoresistance at Room Temperature with a Co_2FeAl Full-Heusler Alloy Electrode. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *86*, 232503.
- [178] Sakuraba, Y.; Hattori, M.; Oogane, M.; Ando, Y.; Kato, H.; Sakuma, A.; Miyazaki, T.; Kubota, H. Giant Tunneling Magnetoresistance in $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Al}-\text{O}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ Magnetic Tunnel Junctions. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *88*, 192508.
- [179] Tezuka, N.; Ikeda, N.; Sugimoto, S.; Inomata, K. Giant Tunnel Magnetoresistance at Room Temperature for Junctions Using Full-Heusler $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ Electrodes. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2007**, *46*, L454.
- [180] Tsunegi, S.; Sakuraba, Y.; Oogane, M.; Takanashi, K.; Ando, Y. Large Tunnel Magnetoresistance in Magnetic Tunnel Junctions Using a Co_2MnSi Heusler Alloy Electrode and a MgO Barrier. *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *93*, 112506.
- [181] Tezuka, N.; Ikeda, N.; Mitsuhashi, F.; Sugimoto, S. Improved Tunnel Magnetoresistance of Magnetic Tunnel Junctions with Heusler $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ Electrodes Fabricated by Molecular Beam Epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, *94*, 162504.
- [182] Yamamoto, M.; Ishikawa, T.; Taira, T.; Li, G.; Matsuda, K.; Uemura, T. Effect of Defects in Heusler Alloy Thin Films on Spin-Dependent Tunnelling Characteristics of $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ and $\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{MnGe}$ Magnetic Tunnel Junctions. *J. Phys. Condens. Matter*, **2010**, *22*, 164212.
- [183] Wurmehl, S.; Fecher, G.H.; Ksenofontov, V.; Casper, F.; Stumm, U.; Felser, C.; Lin, H.-J.; Hwu, Y. Half-Metallic Ferromagnetism with High Magnetic Moment and High Curie Temperature in Co_2FeSi . *J. Appl. Phys.*, **2006**, *99*, 08J103.
- [184] Fecher, G.H.; Felser, C. Substituting the Main Group Element in Cobalt–Iron Based Heusler Alloys: $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$. *J. Phys. Appl. Phys.*, **2007**, *40*, 1582–1586.
- [185] Kandpal, H.C.; Felser, C.; Fecher, G.H. Correlation in Heusler Compounds Co_2YSi (Y=3d Transition Metal). *J. Magn. Magn. Mater.*, **2007**, *310*, 1626–1628.
- [186] Oogane, M.; Sakuraba, Y.; Nakata, J.; Kubota, H.; Ando, Y.; Sakuma, A.; Miyazaki, T. Large Tunnel Magnetoresistance in Magnetic Tunnel Junctions Using Co_2MnX (X = Al, Si) Heusler Alloys. *J. Phys. Appl. Phys.*, **2006**, *39*, 834–841.

Chapitre II

Généralités sur la Méthodologie de calcul

Chapitre II. Généralités sur la méthodologie de calcul

II.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter en générale quelque notions de base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode fait partie des méthodes ab-initio qui constituent un outil puissant pour prédire les propriétés physico-chimiques des matériaux. L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique (étude de la structure de la matière par les méthodes traditionnelles), par la densité électronique de charges. De plus les méthodes ab initio utilisées pour résoudre les équations mono-électronique en jeu dans le cas d'un solide utilisent des approches qui peuvent être différents. Ainsi la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) s'est avérée être l'une des méthodes les plus précises pour le calcul de la structure électronique des solides dans la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Le progiciel WIEN2k permet d'effectuer des calculs de structure électronique de solides en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Il est basé sur la méthode des ondes planes augmentées à plein potentiel (linéarisé) ((L)APW) + orbitales locales (lo), l'un des schémas les plus précis pour les calculs de structure de bande.

II.2. Quelques notions de base

Pour étudier les matériaux solides à l'échelle atomique,[1] on part souvent d'un cristal idéal à température nulle et on calcule sa structure électronique au moyen de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Cela permet un traitement mécanique quantique qui met en évidence des propriétés telles que la stabilité relative, les liaisons chimiques, la relaxation des atomes, les transitions de phase, le comportement électrique, mécanique, optique ou magnétique, etc. Pour la résolution des équations DFT, plusieurs méthodes ont été développées. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées est l'une des méthodes les plus précises. Il est incorporé dans le code informatique - WIEN2k - qui est maintenant utilisé dans le monde entier par plus de 500 groupes pour résoudre les propriétés des cristaux à l'échelle atomique (voir www.wien2k.at). De nos jours, des calculs de ce type peuvent être effectués – sur des ordinateurs suffisamment puissants – pour des systèmes contenant environ 100 atomes par cellule unitaire.

Dans les matériaux solides avancés, qui présentent un grand intérêt technologique, plusieurs paramètres tels que la température, la pression, la structure, la composition et le désordre déterminent leurs propriétés. Ils sont régis par des échelles de longueur et de temps très différentes qui peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur selon leurs applications. En chimie, la catalyse

hétérogène est un exemple typique, dans lequel on aime comprendre les détails des processus catalytiques entre des molécules interagissant avec une surface solide comme par exemple dans une zéolithe. Une possibilité d'étudier des systèmes complexes consiste à effectuer des simulations informatiques. Le calcul des solides en général (métaux, isolants, semi-conducteurs, minéraux, etc.) peut être effectué avec une variété de méthodes allant des approches classiques à la mécanique quantique.

L'avantage des méthodes de premier principe (ab initio) réside dans le fait qu'elles peuvent être réalisées sans aucune connaissance expérimentale du système.[1] Dans ce qui suit, nous nous limiterons aux méthodes ab initio et esquisserons leurs principales caractéristiques. Le fait que les électrons soient indiscernables et soient des fermions nécessite que leurs fonctions d'onde soient antisymétriques lorsque deux électrons sont échangés. Cette situation conduit au phénomène d'échange.

Il existe deux types d'approches pour un traitement mécanique quantique complet, HF et DFT.[1] **Le schéma traditionnel** est la méthode Hartree Fock (HF) qui est basée sur une description de la fonction d'onde (avec un déterminant de Slater). L'échange est traité exactement mais les effets de corrélation sont ignorés par définition. Ce dernier peut être inclus par des approches plus sophistiquées telles que le schéma d'interaction de configuration qui nécessite progressivement plus de temps ordinateur avec une mise à l'échelle aussi mauvaise que N^7 lorsque la taille du système (N) augmente. En conséquence, il n'est possible d'étudier que de petits systèmes, qui contiennent quelques atomes. **Un schéma alternatif** est la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) qui est couramment utilisée pour calculer la structure électronique de systèmes complexes contenant de nombreux atomes tels que de grosses molécules ou des solides. Elle est basée sur la densité électronique plutôt que sur les fonctions d'onde et traite d'échange et de corrélation.

Le cristal idéal est défini par la cellule unitaire qui peut contenir plusieurs (jusqu'à environ 100) atomes. Les conditions aux limites périodiques sont utilisées pour décrire le cristal infini en connaissant les propriétés dans une cellule unitaire. Opérations de translation et de symétrie de groupes ponctuels (inversion, rotation, plans miroirs, etc.) qui laissent l'invariant idéal du cristal pour permettre de simplifier les calculs, qui correspondent tous au zéro absolu de température ($T = 0$).

II.2.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

L'application des calculs de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) devient rapidement un outil standard pour divers problèmes de modélisation de matériaux en physique, chimie, science des matériaux et plusieurs branches de l'ingénierie.

La DFT est la méthode la plus importante, elle est largement utilisée en raison de sa bonne précision et de son efficacité de calcul élevée. Celle-ci prend en compte la structure des solides cristallins et de leurs interactions. Cette méthode fonctionne sur la base de la distribution de densité de charge électronique plutôt que de la fonction d'onde à plusieurs électrons ; d'où le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. L'avantage de l'utilisation de la densité électronique est une dimension beaucoup plus réduite par rapport à celle de la fonction d'onde. En effet, cette méthode est facile à appliquer aux systèmes plus importants car elle fonctionne avec des densités électroniques.[2]

On notera qu'il est intéressant d'utiliser la densité électronique car elle ne dépend que des 3 coordonnées spatiales ou, à la limite, de 6 coordonnées si l'on considère deux populations de spins ($\uparrow$ et $\downarrow$) pour permettre la description des systèmes magnétiques. En revanche si l'on s'en tient à la description d'un système avec une fonction d'onde à plusieurs électrons, pour N électrons celle-ci dépendrait de $3N$ variables pour un système sans spin, et de $6N$ variables pour un système magnétique, tâche impraticable.

De nombreuses méthodes ont été développées [3] pour résoudre approximativement les équations de Schrödinger [4,5] et de Dirac [6–8]. La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est devenue la plus populaire au cours des dernières décennies. La toute première approximation fonctionnelle de la densité (DFT) a été proposée par L. H. Thomas [9] et Fermi [10] sans mentionner le terme. La simplification par Slater [11] de la méthode Hartree-Fock [12,13], les théorèmes de Hohenberg et Kohn [14] et les équations orbitales de Kohn-Sham [15] marquent le début des calculs DFT pratiques, où la DFT a été formellement établie en 1964. La DFT basée sur Kohn – Sham calcule l'énergie d'un système de référence sans interaction et se rapproche de la différence avec le système réel à l'aide des fonctionnelles d'échange et de corrélation.

Des discussions détaillées sur la DFT peuvent être trouvées dans de nombreux livres [16,17] et dans des articles de revue [17–19]. Bien que la méthode DFT soit précise pour les états fondamentaux, elle ne tient pas suffisamment compte de la forme de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Certaines approximations sont donc utilisées pour affiner le modèle pour les interactions échange-corrélations.

II.2.2. Fonctionnelle d'échange-corrélation

Les premières fonctionnelles d'échange[3] et de corrélation ne dépendent que de la densité électronique elle-même [20]. Des calculs plus précis sont devenus possibles avec le développement de fonctionnelles d'échange et de corrélation qui incluaient également le gradient (fonctionnelles GGA) [21,22] et les dérivées secondes (fonctionnelles méta-GGA) [23,24] de la densité électronique. Ceux-ci fournissent une précision accrue à des dépenses de calcul supplémentaires négligeables. Le développement des fonctionnelles hybrides [25,26] a marqué le point où la précision et la popularité de la DFT ont considérablement augmenté.

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de Kohn-Sham demeure exacte dans son formalisme.[27] Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $FHK[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et corrélation $EXC[\rho]$.

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte des effets suivants :[28]

- L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Cet effet est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie de la fonction d'onde représentée par le déterminant de Slater.
- L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion interélectronique coulombienne, Cet effet est négligé dans la théorie de Hartree-Fock.
- La différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel.

A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations.

II.2.3. Approximation de la densité locale (LDA)

Pour déterminer l'énergie d'échange et de corrélation, Kohn et Sham ont utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) [11,28,29], qui traite tout système comme étant localement homogène, ainsi la LDA est appliquée à des systèmes dont on suppose que la densité électronique ne varie pas trop, Kohn et Sham ont donc proposé un développement pour l'énergie E_{xc} sous la forme :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr + \int [|\rho(r)|]^2 \varepsilon[\rho(r)] dr + \dots \quad \text{.....II-1}$$

La LDA stipule que l'énergie d'échange et corrélation peut s'obtenir en divisant le système en volumes infinitésimaux. Chaque contribution d'un volume élémentaire à l'énergie d'échange et corrélation est égale à l'énergie d'échange et corrélation d'un même volume constitué d'un gaz homogène d'électrons ayant la même densité que le système dans ce volume. La LDA suppose que la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(r)]$ est purement locale :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_{\text{homogène}}[\rho(r)] \quad \text{II-2}$$

L'utilisation de la LDA est restée limitée en physique du solide jusqu'à la fin des années 70. C'est les travaux de Zunger et Freeman en 1977 [30,31] et ceux de Moruzzi et al. en 1978 [32] qui ont donné un souffle et montré que l'utilisation de cette approximation en physique du solide, permet d'avoir une bonne précision dans la détermination des propriétés des matériaux [33].

II.2.4. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

A la différence de la LDA, la GGA consiste à considérer que l'énergie ε_{xc} n'est plus une fonction locale de la densité mais dépend également de l'amplitude de son gradient, c'est-à-dire, dépendant aussi de la densité dans les volumes voisins afin de représenter les régions où la fluctuation est grande, est ainsi améliorer la vision de la localité de la densité :[28]

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(\vec{r})\nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad \text{II-3}$$

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. La GGA conduit également à une augmentation significative des valeurs de paramètres de maille de certains matériaux contenant des éléments lourds (métaux de transition). On trouve différentes paramétrisations pour la GGA dont celles de Perdew et al en 1991 [34] et Perdew et al en 1996 [22] et les versions les plus courantes sont celles de Perdew et Wang [35] et Perdew [36].

II.2.5. La Fonctionnelle de Tran et Blaha mBJ

Bien qu'en général la LDA et la GGA, donnent dans de nombreux cas, des résultats qui s'avèrent assez précis pour aider à interpréter [28] les données expérimentales ou même à avoir un certain aspect prédictif vis-à-vis de certains matériaux ; l'application de la LDA et de la GGA dans les études des propriétés physique des solides, peut également conduire selon la propriété étudiée a des résultats incohérents par rapport à l'expérience, par exemple la largeur de la bande interdite des semi-conducteurs ou des isolants, qui peut être sous-estimée ou même totalement absente.[28]

Dans le but d'acquérir à de meilleurs résultats, tels que des valeurs améliorées du gap pour les semi-conducteurs à titre d'exemple, Peter Blaha et Fabien Tran ont exploré une nouvelle fonctionnelle notée mBJ qui est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Nous présenterons ainsi brièvement cette nouvelle fonctionnelle en se basant sur l'article publié en Juin 2009 par Blaha et Tran [37].

II.2.5.1. Description mathématique de la fonctionnelle de Tran et Blaha

La fonctionnelle de Becke et Johnson [38], s'est révélée efficace quant aux modes de calculs les plus souvent utilisés tels que la LDA ou encore la PBE (la norme GGA pour les solides), seulement le potentiel BJ sous-estime grossièrement les gaps, ce qui ouvre les portes devant des améliorations. Dans leur travail [37], Tran et Blaha propose une simple modification du potentiel de Becke et Johnson (BJ), qui se présente sous la forme suivante :[28]

$$v_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cv_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3-2c) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{15}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{p_{\sigma}(r)}} \quad \text{II-4}$$

Où $p_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\phi(i, \sigma)|^2$: est la densité électronique,

$t_{\sigma}(r) = (1/2) \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\phi(i, \sigma) * \nabla \phi(i, \sigma)|^2$: la densité de l'énergie cinétique ; et $v_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [39], proposé par BJ pour traiter le potentiel de coulomb engendré par le gap d'échange qu'on trouve dans l'expression du potentiel (BR). A la base, Becke et Johnson ont utilisé le potentiel de Slater $v_{x,\sigma}^{Slater}(r)$, au lieu du potentiel $v_{x,\sigma}^{BR}(r)$ BR, mais ils ont ensuite montré que ces deux potentiels étaient quasiment identiques pour les atomes [38].

II.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen [40], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) élaborée par Slater [41,42] (cette méthode est détaillée encore plus dans le livre de Loucks [43]).

Dans cette approche, l'espace de la matière est divisé en deux régions : une région sphérique proche du noyau des atomes dite sphère MT « muffin-tin » et une région interstitielle

(

Figure II-1)[44]

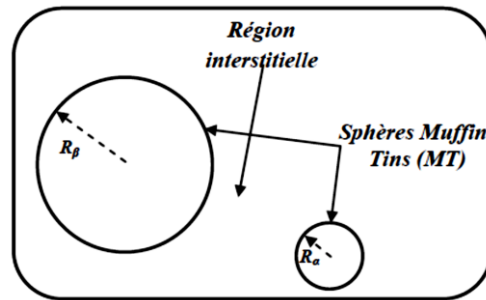


Figure II-1: Répartition de la cellule unitaire selon la méthode APW, une région interstitielle et des régions sphériques « Muffin-Tin » : sphères α et β de rayons muffin-tin R_{α} et R_{β} , respectivement.

Dans la méthode LAPW, on doit avoir la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT. Le potentiel atomique s'écrit sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère (muffin-tin)} \\ \sum_K V_K(r) e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère (interstitial region)} \end{cases} \quad \text{II-5}$$

Ce qui est l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « full-potential LAPW ». Ainsi, avant décrire la méthode FP-LAPW, et d'exposer leur principe, nous allons voir les différents aspects de la méthode APW, nous rappellerons les bases de cette dernière.

II.3.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

II.3.1.1. Historique de la méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)

À la recherche d'une base qui emploie des fonctions autres que les ondes planes, Slater a stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale.

En 1937, Slater expose la méthode les ondes planes augmentés APW dans son article [45,46] dans laquelle, il a supposé qu'au voisinage du noyau atomique le potentiel et les fonctions d'onde sont similaire à ceux que dans un atome isolé. Certainement, ils varient fortement, mais ils sont presque sphériques, alors que les électrons qui sont loin du noyau considéré comme libres, d'où leur comportement est représenté par des ondes planes. La méthode APW est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour décrire le potentiel cristallin qui s'appelle le potentiel « Muffin-Tin ». [47]

II.3.1.2. Principe de la méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)

L'élaboration de la méthode APW est basée sur l'observation de Slater que :

- 1) À proximité des noyaux, le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux d'un atome ; ils varient fortement mais selon une symétrie sphérique.
- 2) Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde sont tous deux plus lisses.

Par conséquent, selon cette approximation, la cellule unitaire se divise en deux régions, illustré sur la

Figure II-1.

♠ La première région décrit les sphères appelées les sphères « Muffin-tin » englobant les atomes[45]qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α (les sites atomiques) dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées.

La seconde décrit la région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (la

♠ Figure II-1), où le potentiel est lisse ou varie très lentement.

Dans lesquelles deux catégories appropriées de bases sont utilisées :

- ✂ Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin-tin » (région I).
- ✂ Des ondes planes pour la région interstitielle (région II).

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par les fonctions d'ondes φ_I et φ_S qui sont écrites sous la forme suivante :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \varphi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})r} & r > R_\alpha \\ \varphi_S(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} U_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II-6}$$

$\varphi(\vec{r})$: La fonction d'onde.

Ω : Le volume de la cellule unitaire de simulation.

$u_l^\alpha(r, E_l)$: La fonction radiale.

$Y_{lm}(\vec{r})$: L'harmonique sphérique.

C_G, A_{lm} : Les coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique.

$\vec{K}$: Le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin (ZB).

$\vec{G}$: Le vecteur de réseau réciproque.

$\vec{r}$: Les positions à l'intérieur des sphères α et β .

R_α, R_β : Les sphères Muffin tin α et β .

La fonction $U_l^\alpha(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale dans le cas d'un atome libre α qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad \text{II-7}$$

Dans laquelle $V(r)$ représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère « Muffin-Tin » et E_l représente l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l'équation II-7 sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur [48]. Cette orthogonalité disparaît à la frontière de sphère comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad \text{II-8}$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement construit en utilisant l'équation II-8 et en l'intégrant par parties.

Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en remarquant que :

- ♣ Les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.
- ♣ Les fonctions radiales sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est égale à une valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubiques à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(\vec{r})$ à la surface de la sphère MT, une condition de contrainte doit être appliquée, d'où les coefficients A_{lm} , doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Cette procédure conduit à la condition :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad \text{II-9}$$

Où j_l sont les fonctions sphériques de Bessel, provient de la surface des sphères Muffin-Tin.[47]

A partir de cet équation II-9, les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir des ondes planes C_G et E_l (les paramètres d'énergie). Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi des ondes planes ajustées des fonctions radiales dans les sphères « Muffin-Tin », et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs (Augmented Plane Waves) sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . Il leur manque ainsi une certaine flexibilité pour rendre compte des modifications de la fonction d'onde lorsque la bande d'énergie dévie de cette valeur de référence. En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Cela signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW ainsi construite représente quelques difficultés de calcul, dont celles liées au problème de l'asymptote, car les coefficients donnés par l'équation II-9 contiennent le terme $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquels la valeur $U_l(R_\alpha)$ s'annule à la limite de la sphère. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes

apparaissent près de l'asymptote. Donc, afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [49] et par Andersen [48].

II.3.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

Comme la plupart des méthodes de calcul des structures de bande, la méthode LAPW (linearized Augmented Plane Wave) développée par Andersen [48] constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins. Elle correspond à une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW), élaborée par Slater [50,51], cette méthode est une procédure destinée à résoudre les équations de Kohn et Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propre d'un système à plusieurs électrons, cela en introduisant des bases qui sont spécialement adapté au problème. Le but de la méthode LPAW est d'obtenir des énergies de bande précise au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Dans des matériaux, il suffit de choisir les énergies E_l au voisinage du centre des bandes. Cependant, Ce n'est pas toujours possible car il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie.

Et comme nous avons déjà mentionné dans les paragraphes précédents que cette dernière utilise une description du potentiel de type Muffin-Tin et correspond à une amélioration de la méthode APW développée par Andersen [52,53], Koelling et Arbmán [49,52] basé sur l'idée de Marcus.

Dans la méthode LAPW, le potentiel et la densité de charge sont développés en :

- Des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique.
- Des séries de Fourier dans la région interstitielle.

D'où dans la méthode LAPW les fonctions de base dans MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)y_{lm}$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)y_{lm}$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l comme dans la méthode APW (équation II-7) et la fonction $U_l(r)y_{lm}$ doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = 0 \quad \text{II-10}$$

Les fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW [54]:

Avec ce développement, la forme explicite des fonctions de base est :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & r > R \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r, E_0) + B_{lm} U_l(r, E_0) Y_{lm}(r) & r < R \end{cases} \quad \text{II-11}$$

Où E_l est l'énergie de linéarisation, B_{lm} sont les coefficients qui correspondents à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et de même nature que les coefficients A_{lm} . Ces derniers sont déterminés pour assurer la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin tin ».

Dans la méthode LAPW, on utilise uniquement des ondes planes dans la zone interstitielle comme dans la méthode APW. Alors que à la région des sphères « Muffin-tin » les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW.

Par conséquent, les fonctions radiales obéissent à l'équation de linéarisation suivante qui se base sur la série de Taylor où la fonction $U_l(r)$ peut être développée en fonction de dérivée $\dot{U}_l(r)$ et de l'énergie E_l :

$$U_l(r, E) = U_l(r, E_l) + (E - E_0) \dot{U}_l(r, E_0) + O((E - E_l)^2) \quad \text{II-12}$$

$$\text{Où} \quad \dot{U}_l(r, E_0) = \frac{\partial U_l(r)}{\partial E} \quad \text{II-13}$$

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

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec une seule valeur d' E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser la fenêtre énergétique en deux parties, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{U}_l$ sera différente de zéro.

II.3.2.1. Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW

On peut les résumer en quelques points: [44]

► Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes (au k-point donné) sont obtenues avec précision grâce à une seule diagonalisation. Alors que dans l'APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.

- Le problème d'asymptote (à la frontière de la sphère) ne se pose pas dans LAPW car à la suite de l'introduction de la dérivée de la fonction radiale (la continuité) assure le non découplage des ondes planes et les orbitales locales.
- Les fonctions de base de LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté variationnelle au contraire de l'APW où le paramètre d'énergie est fixé au lieu d'être variationnel.
- Dans la méthode LAPW, le temps de calcul est considérablement réduit et la convergence rapidement atteinte.

II.3.3. Développement en orbitales locales (LAPW+LO) et APW+lo

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [48]. Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie E_l au centre des bandes, mais ceci n'est pas toujours possible car il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l pour calculer toutes les bandes d'énergie n'est pas suffisant, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [55,56] et les métaux de transition [57]. Pour pouvoir remédier cette situation, on a le choix: soit l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit l'utilisation d'un développement en orbitales locales.[44]

II.3.3.1. La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [55] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \left[A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm} U_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II-14}$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un ' l ' et un ' m ' donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà d'un traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction.

Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large. [44]

II.3.3.2. La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante.[44]

Sjösted, Nordström et Singh [58] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW.

Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(\mathbf{r})$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

➤ Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l^{\alpha}(r, E_l) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad \text{II-15}$$

➤ Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_{\alpha} \\ \left[A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad \text{II-16}$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [59].

II.3.4. Le principe de la méthode FP-LAPW

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total [16] combine le choix de groupe de base LAPW avec le traitement complet de potentiel et la densité de charge.

Aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Il n'existe pas d'approximation de forme dans la région interstitielle et à l'intérieur des Muffin Tins, c-à-d le potentiel n'est pas contraint d'être sphérique dans les sphères et il est constant entre elles [52,60].

Le potentiel et la densité de charge sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT qui se développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \sum_K V_K(r) e^{iKr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad \text{II-17}$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme suivante :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \sum_K \rho_K(r) e^{iKr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad \text{II-18}$$

FP-LAPW est une méthode qui présente un double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons. Elle sera une méthode de choix dès que les propriétés visées feront intervenir les électrons de cœur et dès que la précision sur l'énergie devra être extrême.[44]

II.4. Code de simulation Wien2k

II.4.1. Description générale du code Wien2k

✂ Historiquement, le code de simulation WIEN a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par Blaha. P, Schwarz. K, Sorintin. P et Trickey.S. B dans Comput. Phys. Commun. 59 (1990) 399 [61,62]. Ce code a été partagé pour la première fois en 1990.[1,63]

✂ Dans les années suivantes, des versions de type UNIX améliorées de manière significative et mise à jour du code de Wien originales ont été développées, appelées Wien93, Wien95 et Wien97 selon l'année de leur parution.

✂ La version qui a paru en 2000 (2k) a pris l'appellation de WIEN2k (World of **I**nteracting **E**lectrons and **N**uclei due **2** walter **k**ohn). Il est considéré comme :

- L'un des codes DFT les plus précis pour les solides.
- Méthode tous électrons, relativiste, plein potentiel.
- Largement utilisé dans les universités et l'industrie.

✂ La version, Wien2k_18 qu'on a utilisé dans notre étude, est basée sur une option de référence alternative. Cela permet une amélioration significative, notamment en termes de vitesse, d'universalité (multi-plateformes), de convivialité (interface utilisateur) et de nouvelles fonctionnalités[61]. De plus cette version de WIEN2K est dotée d'une interface graphique appelée « w2web » (qui veut dire : wien to web). La version de Linux utilisée est Ubuntu 18.4.

✂ WIEN2k fonctionne sur n'importe quelle plate-forme Linux, des PC, Mac, stations de travail et clusters aux superordinateurs.

✂ Le paquet Wien2k est écrit en Fortran 90 et nécessite un système d'exploitation UNIX (LINUX dans notre cas, qui est la version d'UNIX disponible sur les ordinateurs personnels PC à microprocesseurs Intel). Le Fortran 90 est principalement utilisé pour permettre une allocation dynamique de la mémoire. La taille du programme est automatiquement adaptée à la taille du problème lors de l'exécution.

✂ Le programme se compose de plusieurs programmes séparés (modules) qui sont liés au moyen de scripts C-shell ou perl, qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

✂ **Architecture** : Le matériel en termes de vitesse du processeur, d'accès à la mémoire et de communication est crucial. Selon l'architecture donnée, des algorithmes et des bibliothèques optimisés sont utilisés lors de l'installation du progiciel (package) avec prise en charge de la plupart des plates-formes.

✂ La portabilité nécessite au maximum l'utilisation de standards tels que FORTRAN90, BLAS (niveau 3), MPI, SCALAPACK, etc., logiciels standards essentiellement du domaine public. Outre cela, perl5, ghostview, gnuplot, un lecteur pdf, Tcl/Tk et un navigateur Web devraient être disponibles.

✂ La symétrie d'inversion détermine si les éléments de la matrice sont des nombres réels ou complexes. Ce dernier cas nécessite environ deux fois plus de mémoire et environ quatre fois plus de temps informatique pour les calculs. La version appropriée des programmes pertinents est automatiquement sélectionnée.

✂ Un système (avec symétrie d'inversion) nécessite environ 128 Mo (1 à 2 Go) pour environ 10 (100) atomes par cellule unitaire. Avec les processeurs modernes, non seulement la vitesse du processeur est cruciale, mais également le bus mémoire qui détermine la vitesse d'accès aux données depuis la mémoire.

✂ **Parallélisation** : Le programme peut s'exécuter en parallèle, soit dans une version à gros grain où chaque point k est calculé sur un seul processeur, soit, si la mémoire requise est supérieure à celle disponible sur un processeur, dans un schéma à grain fin qui nécessite des attentions au solveur propre, la partie la plus chronophage. La parallélisation k -point fonctionne très bien sur un cluster de PC connectés avec un système de fichiers NFS commun et ne nécessite qu'un réseau lent (100 Mo/s). La parallélisation à grain fin avec MPI/SCALAPACK nécessite soit une machine à mémoire partagée soit une communication très rapide. En fonction de la taille du système, les deux options, diagonalisation complète (LAPACK) et itérative (méthode Block Davidson), sont implémentées pour permettre la sélection des routines les plus efficaces.

📖 Le code de calcul WIEN2k est très utilisé dans la physique de la matière condensée ainsi que dans la chimie quantique. On trouve leur application on :

- solides : isolants, systèmes liés par covalence, métaux,
- Surfaces : catalyse,
- Propriétés électroniques, magnétiques, élastiques et optiques...
- De nombreuses applications dans la littérature.
- Voir www.wien2k.at

II.4.2. Déroulement des fichiers et programmes du Wien2k

Avant de passer au calcul des différentes propriétés des matériaux, on doit passer au calcul des grandeurs fondamentales telles que la densité électronique, le potentiel, les fonctions propres et les énergies propres. Ce premier calcul se déroule en trois étapes :

- 1^{ère} étape : Préparation de fichier structure : `case.struct`.
- 2^{ème} étape : Initialisation.
- 3^{ème} étape : Exécution du cycle SCF (Self-consistent field " Champ auto-cohérent").

II.4.2.1. Préparation de fichier structure

Pour déterminer les propriétés structurel d'un matériau donné, il faut générer premièrement les données de départ qui se trouvent dans le fichier ***case.struct***.

Donc la première étape consiste à créer le fichier ***case.struct*** à l'aide de l'interface graphique w2web. Après la création du répertoire sous le nom de composé voulez calculer (par exemple TiC voir Figure II-2), on procède à la création de la structure du matériau à l'aide de l'instruction « ***StructGen*** » à partir de l'interface graphique et à partir des données ab initio suivantes :

✂ La structure cristalline et le groupe d'espace.

✂ Les paramètres du réseau tell que :

Les constantes de la maille conventionnelle : **a**, **b**, et **c**.

Les angles **α** , **β** et **γ** ,

➤ Nombre d'atomes non-équivalents qui contiens :

Nom des atomes, et leurs numéro atomique **Z**

Les rayons muffin-tin **RMT**

Les positions atomiques **X, Y, Z**.

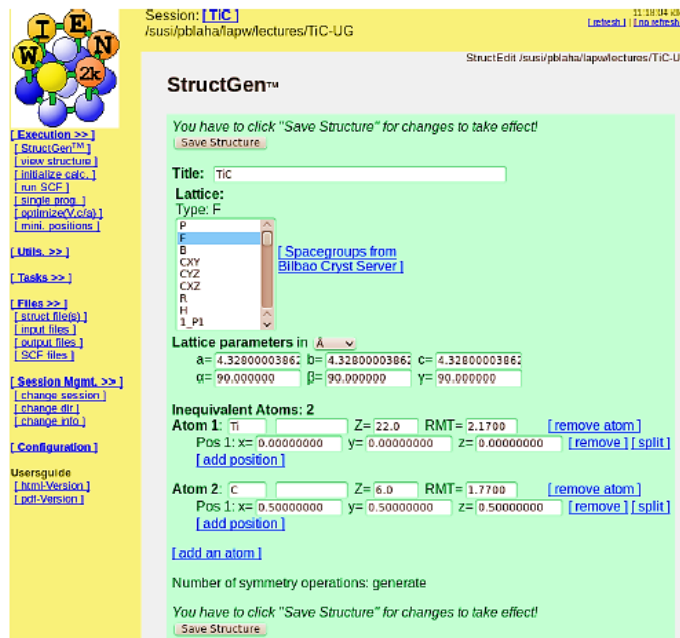


Figure II-2: StructGen de composé TiC. [1]

II.4.2.2. Initialisation

La deuxième étape de calcul est l'initialisation qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux.[61,64]

Cette étape est faite pour la préparation du cycle **SCF**. On peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne **init_lapw**, qui exécute la suite de sous-programmes suivants :

- ▶ **NN** : est un sous-programme qui énumère les distances entre plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance **f**, d'habitude pris égal à 2) et qui donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique muffin-tin. En outre, il permet un contrôle additionnel très utile du fichier de structure **case.struct** (équivalence des atomes). Le fichier de sortie de ce sous-programme est appelé **case.outputnn**.
- ▶ **SGROUP** : détermine le groupe spatial (space group) de la structure qui est définie dans le fichier **case.struct**, et rend en sortie le fichier **case.struct-sgroup**.
- ▶ **SYMMETRY** : est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial à partir des informations contenues dans le fichier **case.struct** (type de réseau, positions atomiques, etc.), détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices des opérations de rotation correspondantes.

- ▶ **LSTART** : produit des densités électroniques des atomes libres et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande (états de cœur et états de valence, avec ou sans orbitales locales ...), ainsi choisit la méthode 5 (LSDA, Perdew et Wang 92), 13, 14 (deux GGAs Perdew et al 96, et Perdew et al 92, respectivement). De plus ce sous-programme demande l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise égale $-6,0$ Ry
- ▶ **KGEN** : génère une maille des points **k** dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (BZ). On spécifie le nombre des points **k** dans toute la 1^{ère} BZ.
- ▶ **DSTART** : génère une densité de départ pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou 'self-consistent') par la superposition des densités atomiques générées dans le sous-programme LSTART.
- ▶ On note que la qualité (et le temps de calcul) dépend de k-mesh et R.Kmax (détermine #PW)

II.4.2.3. Calcul SCF

L'initialisation du calcul ayant ainsi créé toutes les entrées pour le cycle **SCF**, le processus est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Ce cycle **SCF**, qui peut être invoqué par la commande de ligne **run_lapw**, est constitué de cinq sous-programmes :

- ◆ **LAPW0 (POTENTIEL)** : est un sous-programme qui génère le potentiel à partir de la densité, le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb **V_c** et du potentiel d'échange et corrélation **V_{xc}** ; il utilise la densité d'électrons totale comme input. **LAPW0** divise l'espace en une sphère MT (muffin-tin) et une région interstitielle, et calcule le potentiel d'échange et corrélation numériquement sur une grille (grid)[2]. Il génère le fichier SCF **case.scf0**.
- ◆ **LAPW1 (BANDES)** : est un sous-programme qui calcule les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres), qui trouve l'Hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres (ces sorties sont enregistrées dans le fichier **case.vector**) par une méthode de diagonalisation ; cette dernière consomme la plus grande partie du temps de calcul.
- ◆ **LAPW2 (RHO)** : calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres, utilise le fichier **case.scf2** ; il calcule l'énergie de Fermi, les expansion des densités d'électron de valence constituées des densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).
- ◆ **LCORE** : calcule les états du cœur de la partie sphérique du potentiel et les densités. Il génère le fichier SCF **case.scfc**.
- ◆ **MIXER** : est un sous-programme qui mélange les densités de valence et du cœur pour produire une nouvelle densité ; dans lequel les densités d'électron du cœur, des états de semi-cœur (l'essentiel de leur charge est confiné à l'intérieur de la sphère atomique mais quelques pourcents

sont en dehors de cette sphère), et des états de valence sont ajoutées pour produire la nouvelle densité totale qui sera utilisée à l'itération suivante. Il génère le fichier SCF **case.scf**.

Habituellement, le processeur dépense une petite partie seulement de son temps dans l'exécution des sous-programmes LAPW0, LCORE et MIXER ; la majorité du temps d'exécution est passé dans les sous-programmes LAPW1 et LAPW2.[63]

♦ Après la fin de la première itération et le déroulement de la deuxième itération du cycle SCF, un fichier **case.scf** est généré et qui contient les informations fondamentales telles que : l'énergie totale, le volume, la densité, etc.

Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du Wien2k sont illustrés dans le diagramme (Figure II-3).[61,62,64–66]

II.4.2.4. Calcul des propriétés

Le calcul des propriétés se fait à l'aide des programmes :[64,67]

- ✓ **OPTIMISE** : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.
- ✓ **TETRA** : calcule la densité d'état totale et partielle.
- ✓ **SPAGHETTI** : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générés par LAPW1.
- ✓ **OPTIC** : calcule les propriétés optiques.
- ✓ **XSPEC** : calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

 Ce code permet de calculer un grand nombre de propriétés différentes des matériaux, parmi lesquelles :[65,66]

♦ L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre, la structure atomique optimisée (optimisation des volumes), l'énergie cohésive.

- LDA, GGA, méta-GGA, LDA+U, spin polarisation (ferro- ou antiferromagnétiques structures), polarisation orbitale ; accouplement spin-orbite.

- cellules de centro- ou non-centrosymmetric, chacun des 230 space-groups incorporés.

♦ Les propriétés électroniques : la structure de bande, la densité des états (DOS) et le surface de Fermi, caractère de bande.

♦ Densité des charges, la densité d'électrons, la densité de spins, et les facteurs de structure aux rayons X.

♦ Phonons, avec une interface au programme de PHONON de K.Parlinski.

♦ Propriétés magnétiques (moment magnétique) et polarisations de spin (structures ferro-, antiferromagnétique ou autres), le couplage spin-orbite.

- ♦ Les gradients de champ électrique, les décalages isomériques, les champs hyperfins magnétiques.

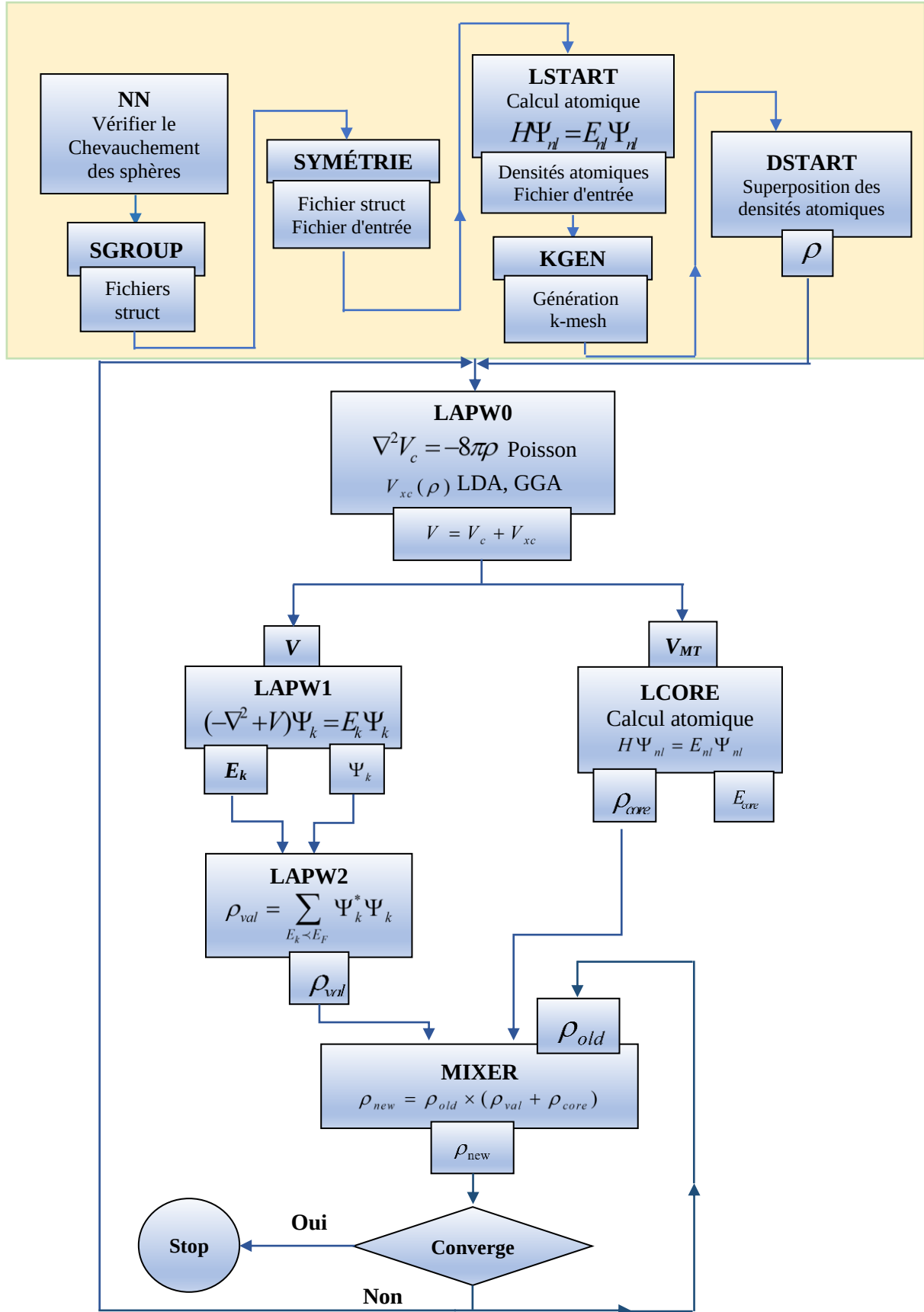


Figure II-3: Déroulement du programme dans WIEN2k [64]

- ◆ Spectroscopie, les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X, RMN.
 - ◆ Les propriétés optiques (indice de réfraction, indice de réflexion,..).
 - ◆ Il y'a également des programmes qui ne font pas partie de la distribution WIEN2k mais qui sont compatibles avec celle-ci. Cela inclut, par exemple, WIENNCM (magnétisme non colinéaire), WIENBSE (interactions électron-gap), BoltzTraP2 (coefficients de transport thermoélectrique), GAP2 (GW), GIPPS (pour calculer les propriétés thermodynamique), ou les différents programmes qui calculent les phonons.
- ✂ Afin d'illustrer le large éventail d'applicabilité et la manière dont les résultats de WIEN peuvent être utilisés, plusieurs sujets sont résumés ci-dessous, mais sans détails pouvant être trouvés dans la littérature originale.[68]

Pour une grande variété de structures, les sujets suivants ont été étudiés, tels que la liaison chimique, la stabilité structurelle, les phases à haute pression, les distorsions Jahn-Teller, la disproportion de charge, les transitions de phase, les propriétés Ferro élastiques, ferroélectriques ou élastiques. Les semi-conducteurs intrinsèques ont été étudiés en examinant les bandes interdites, les masses effectives (électron ou gap), l'alliage ou le dopage important. Les solides magnétiques (y compris les composés intermétalliques) ont été étudiés et l'étude a porté sur le rôle des moments magnétiques de spin et orbitaux, l'ordre magnétique (ferro-, ferri-, antiferromagnétique) ou le méta-magnétisme. Ces travaux de recherche comprenaient le dichroïsme circulaire magnétique, l'effet Faraday ou les ondes de densité de spin. Les calculs LAPW peuvent aider à comprendre diverses spectroscopies (optique, au niveau du cœur, photoélectronique, Mössbauer, RMN) et peuvent fournir des informations sur les champs hyperfins ou cristallins, l'effet Kerr magnéto-optique ou les gradients de champ électrique. D'autres sujets intéressants sont les surfaces, les multicouches, les super-réseaux ou les composés d'intercalation. Un article récent [69] est un bel exemple de la façon dont DFT results (à $T = 0$ et pression ambiante) peut être étendu à des conditions réalistes utilisées en catalyse en utilisant des modèles thermodynamiques supplémentaires. De nombreuses références connexes peuvent être trouvées sur la page Web correspondante (www.fhi-berlin.mpg.de/th/th.html).

II.4.3. Caractéristiques du code Wien2k

Dans la dernière version Wien2k [1,62], l'ensemble de base alternatif (APW + lo) est utilisé à l'intérieur des sphères atomiques pour des orbitales chimiquement importantes (ondes partielles) qui sont difficiles à converger (valence la plus externe p -, d - ou f - états) ou pour les atomes, où de petites sphères atomiques doivent être utilisées. Pour toutes les autres ondes partielles, le schéma LAPW est utilisé. De plus, de nouveaux algorithmes pour résoudre le problème général des valeurs propres nécessitant beaucoup d'ordinateurs ont été mis en œuvre. La combinaison des

développements algorithmiques et de la puissance accrue des ordinateurs a conduit à une amélioration significative des possibilités de simuler des systèmes relativement grands sur du matériel informatique modéré.[1]

Un code informatique moderne doit combiner plusieurs fonctionnalités pour être largement utilisé. Plusieurs considérations sont essentielles pour le code informatique moderne et ont été prises en compte dans le développement du nouveau package Wien2k :[1,62,68,70]

✂ **La précision** : est extrêmement importante dans le cas présent. Ceci est réalisé par l'ensemble de base équilibré, qui contient des fonctions radiales numériques qui sont recalculées à chaque cycle d'itération. Ainsi ces fonctions s'adaptent aux effets dus au transfert de charge ou à l'hybridation, sont précises près du noyau et satisfont la condition de cuspide.

✂ **La convergence** PW peut être essentiellement contrôlée par un paramètre, à savoir l'énergie de coupure correspondant à la composante PW la plus élevée. Il n'y a aucune dépendance au choix d'orbitales atomique ou les pseudo-potentiels. C'est une méthode à Full-potentiel et à tous les électrons. Les effets relativistes (y compris le couplage spin-orbite) peuvent être traités avec une qualité comparable à la résolution de l'équation de Dirac. Tous les atomes du tableau périodique peuvent être manipulés.

✂ **Efficacité et bonnes performances** : doivent être aussi élevées que possible. La nouvelle base mixte APW+lo/LAPW satisfait de manière optimale à ce critère. La taille plus petite de la matrice permet d'économiser du temps informatique et donc de plus grands systèmes peuvent être étudiés. La mise à l'échelle est inférieure à N^3 :

✂ **Parallélisation** : le programme peut s'exécuter en parallèle, Comme nous l'avons mentionné précédemment.

✂ **Architecture** : le matériel en termes de vitesse du processeur, d'accès à la mémoire et de communication est essentiel. Selon l'architecture donnée, des algorithmes et des bibliothèques optimisés sont utilisés lors de l'installation du progiciel.

✂ **Portabilité** : nécessite dans la mesure du possible l'utilisation de standards tels que FORTRAN90, MPI, BLAS (niveau 3), SCALAPACK, etc.

✂ **La convivialité** : est obtenue grâce à une interface utilisateur graphique (GUI) basée sur le Web, appelée w2web. Le progiciel propose un choix automatique d'options par défaut, ainsi, il est complété par un guide de l'utilisateur détaillé.

Comme exemple pour l'interface GUI, le générateur de structure du carbure de titane (TiC) est illustré sur la Figure II-2.

II.5. Références

- [1] Schwarz, K.; Blaha, P. Solid State Calculations Using WIEN2k. *Comput. Mater. Sci.*, **2003**, 28, 259–273.
- [2] Amraoui, R. Calculs des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de titane TiO₂ dans sa phase rutile dopé par le nickel ou le cérium. Thesis, **2019**.
- [3] Haunschild, R.; Barth, A.; Marx, W. Evolution of DFT Studies in View of a Scientometric Perspective. *J. Cheminformatics*, **2016**, 8, 1–12.
- [4] Schrödinger, E. Quantisierung Als Eigenwertproblem. *Ann. Phys.*, **1926**, 385, 437–490.
- [5] Schrödinger, E. SCHRÖDINGER 1926E. *Ann. Phys.*, **1926**, 81, 109.
- [6] Dirac, P.A.M.; Fowler, R.H. The Quantum Theory of the Electron. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character*, **1928**, 117, 610–624.
- [7] Dirac, P.A.M.; Fowler, R.H. The Quantum Theory of the Electron. Part II. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character*, **1928**, 118, 351–361.
- [8] Dirac, P. On the Quantum Theory of Electrons. *Phys. Z.*, **1928**, 29, 561–563.
- [9] Thomas, L.H. The Calculation of Atomic Fields. *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.*, **1927**, 23, 542–548.
- [10] Fermi, E. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Z. Für Phys.*, **1928**, 48, 73–79.
- [11] Slater, J.C. A Simplification of the Hartree-Fock Method. *Phys. Rev.*, **1951**, 81, 385–390.
- [12] Fock, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Z. Für Phys.*, **1930**, 61, 126–148.
- [13] Hartree, D.R.; Hartree, W. Self-Consistent Field, with Exchange, for Beryllium. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. - Math. Phys. Sci.*, **1935**, 150, 9–33.
- [14] Hohenberg, P.; Kohn, W. Phys. Rev. *NT Mermin H Wagner Phys Rev Lett* 17 1966, **1964**, 158, 383.
- [15] Kohn, W.; Sham, L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, **1965**, 140, A1133–A1138.
- [16] Hohenberg, P.; Kohn, W. Density Functional Theory (DFT). *Phys Rev*, **1964**, 136, B864.
- [17] Parr, R.G. W. Yang Density Functional Theory of Atoms and Molecules. *Oxf. Univ. Press*, **1989**, 1, 1989.
- [18] Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W. Conceptual Density Functional Theory. *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 1793–1874.
- [19] Ziegler, T. Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr00005a001> (accessed Mar 18, 2022).
- [20] Vosko, S.H.; Wilk, L.; Nusair, M. Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis. *Can. J. Phys.*, **1980**, 58, 1200–1211.
- [21] Perdew, J.P. Erratum: Density-Functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B*, **1986**, 34, 7406–7406.
- [22] Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 3865–3868.
- [23] Perdew, J.P.; Kurth, S.; Zupan, A.; Blaha, P. Accurate Density Functional with Correct Formal Properties: A Step Beyond the Generalized Gradient Approximation. *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, 82, 2544–2547.
- [24] Zhao, Y.; Truhlar, D.G. A New Local Density Functional for Main-Group Thermochemistry, Transition Metal Bonding, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions. *J. Chem. Phys.*, **2006**, 125, 194101.
- [25] Becke, A.D. Density-functional Thermochemistry. I. The Effect of the Exchange-only Gradient Correction. *J. Chem. Phys.*, **1992**, 96, 2155–2160.

- [26] Adamo, C.; Barone, V. Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 Model. *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 6158–6170.
- [27] Moussali, A.; Encadreur: AMERI, M. Etude des propriétés structurales et électroniques de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ par la méthode ab-initio FP-LMTO. Thesis, **2016**.
- [28] Benkaddour Khatir; encadreur: Pr CHAHED Abbes. Étude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques et optiques des matériaux Heusler quaternaires. Thesis, **2017**.
- [29] Dreizler, R. J. Da Providencia, Density Functional Methods In. **1985**.
- [30] Zunger, A.; Freeman, A.J. Ground-State Electronic Properties of Diamond in the Local-Density Formalism. *Phys. Rev. B*, **1977**, *15*, 5049–5065.
- [31] Zunger, A.; Freeman, A.J. Ground- and Excited-State Properties of LiF in the Local-Density Formalism. *Phys. Rev. B*, **1977**, *16*, 2901–2926.
- [32] Moruzzi, V.L.; Janak, J.F.; Williams, A.R. *Calculated Electronic Properties of Metals*; Elsevier, **2013**.
- [33] Capelle, K. A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory. *Braz. J. Phys.*, **2006**, *36*, 1318–1343.
- [34] Perdew, J.P.; Chevary, J.A.; Vosko, S.H.; Jackson, K.A.; Pederson, M.R.; Singh, D.J.; Fiolhais, C. Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces: Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation. *Phys. Rev. B*, **1992**, *46*, 6671–6687.
- [35] Perdew, J.P. Density-Functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B*, **1986**, *33*, 8822–8824.
- [36] Perdew, J.P.; Ernzerhof, M.; Burke, K. Rationale for Mixing Exact Exchange with Density Functional Approximations. *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*, 9982–9985.
- [37] Tran, F.; Blaha, P. Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, *102*, 226401.
- [38] Becke, A.D.; Johnson, E.R. A Simple Effective Potential for Exchange. *J. Chem. Phys.*, **2006**, *124*, 221101.
- [39] Becke, A.D.; Roussel, M.R. Exchange Holes in Inhomogeneous Systems: A Coordinate-Space Model. *Phys. Rev. A*, **1989**, *39*, 3761–3767.
- [40] Endo, K.; Yamamoto, K.; Deguchi, K. Structure Analysis of Metal(I) Halide Mixed Crystals by Masnmr and X-Ray Diffraction Methods—II. $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$ Crystal. *J. Phys. Chem. Solids*, **1993**, *54*, 15–23.
- [41] Wentzcovitch, R.M.; Chang, K.J.; Cohen, M.L. Electronic and Structural Properties of BN and BP. *Phys. Rev. B*, **1986**, *34*, 1071–1079.
- [42] Liu, A.Y.; Wentzcovitch, R.M.; Cohen, M.L. Atomic Arrangement and Electronic Structure of BC_2N . *Phys. Rev. B*, **1989**, *39*, 1760–1765.
- [43] Wentzcovitch, R.M.; Cohen, M.L.; Lam, P.K. Theoretical Study of BN, BP, and BAs at High Pressures. *Phys. Rev. B*, **1987**, *36*, 6058–6068.
- [44] Aicha, B. Étude de Deux Méthodes de Premier Principe Appliquées Aux Heuslers, Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologi, **2014**.
- [45] Slater, J.C. Wave Functions in a Periodic Potential. *Phys. Rev.*, **1937**, *51*, 846–851.
- [46] Martin, R. Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods Cambridge University Press. *Camb. Daw MS Baskes MI 1984 Phys Rev B*, **2004**, 296443.
- [47] Sutton, A.P. *Electronic Structure of Materials*; Oxford University Press.; Clarendon Press: USA, **1993**.
- [48] Andersen, O.K. Linear Methods in Band Theory. *Phys. Rev. B*, **1975**, *12*, 3060–3083.
- [49] Koelling, D.D.; Arbman, G.O. Use of Energy Derivative of the Radial Solution in an Augmented Plane Wave Method: Application to Copper. *J. Phys. F Met. Phys.*, **1975**, *5*, 2041–2054.
- [50] Slater, J.C. Suggestions from Solid-State Theory Regarding Molecular Calculations. *J. Chem. Phys.*, **1965**, *43*, S228–S228.

- [51] Kunihide Kayama. J. C. Slater: Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. I, Electronic Structure of Molecules, McGraw-Hill Book Co., New York, 1963, 485, . *J. Société Phys. Jpn.*, **1963**, 18, 538–539.
- [52] Blügel, S.; Bihlmayer, G. Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method. *Comput. Nanosci. It Yours.*, **2006**, 31, 85.
- [53] Hwang, H.; Henkel, J.H. Energy-Band and Piezoelectric Calculations on Cubic Boron Nitride. *Phys. Rev. B*, **1978**, 17, 4100–4103.
- [54] Thijssen, J. *Computational Physics*; Cambridge university press, **2007**.
- [55] Singh, D.J. Adequacy of the Local-Spin-Density Approximation for Gd. *Phys. Rev. B*, **1991**, 44, 7451–7454.
- [56] Goedecker, S.; Maschke, K. Alternative Approach to Separable First-Principles Pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, **1990**, 42, 8858–8863.
- [57] Singh, D.; Krakauer, H. H-Point Phonon in Molybdenum: Superlinearized Augmented-Plane-Wave Calculations. *Phys. Rev. B*, **1991**, 43, 1441–1445.
- [58] Sjöstedt, E.; Nordström, L.; Singh, D.J. An Alternative Way of Linearizing the Augmented Plane-Wave Method. *Solid State Commun.*, **2000**, 114, 15–20.
- [59] Madsen, G.K.H.; Blaha, P.; Schwarz, K.; Sjöstedt, E.; Nordström, L. Efficient Linearization of the Augmented Plane-Wave Method. *Phys. Rev. B*, **2001**, 64, 195134.
- [60] Hamann, D.R. Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, **1979**, 42, 662–665.
- [61] Blaha, P.; Schwarz, K.; Madsen, G.K.; Kvasnicka, D.; Luitz, J. Computer Code WIEN2K. *Vienna Univ. Technol.*, **2001**.
- [62] Blaha, P.; Schwarz, K.; Madsen, G.K.; Kvasnicka, D.; Luitz, J. Wien2k. *Augment. Plane Wave Local Orbitals Program Calc. Cryst. Prop.*, **2001**.
- [63] AYAT Zahia. Calcul des propriétés électroniques de quelques dihydrures de terres rares déterminées par le code de simulation WIEN2k, Kasdi merbah - OUARGLA, **2006**.
- [64] WIEN 2k http://susi.theochem.tuwien.ac.at/reg_user/textbooks/ (accessed Mar 18, 2022).
- [65] Blaha, P.; Schwarz, K.; Tran, F.; Laskowski, R.; Madsen, G.K.H.; Marks, L.D. WIEN2k: An APW+lo Program for Calculating the Properties of Solids. *J. Chem. Phys.*, **2020**, 152, 074101.
- [66] Schwarz, K.; Blaha, P.; Trickey, S.B. Electronic Structure of Solids with WIEN2k. *Mol. Phys.*, **2010**, 108, 3147–3166.
- [67] Blaha, P.; Schwarz, K.; Tran, F.; Laskowski, R.; Madsen, G.K.H.; Marks, L.D. WIEN2k: An APW+lo Program for Calculating the Properties of Solids. *J. Chem. Phys.*, **2020**, 152, 074101.
- [68] Schwarz, K. DFT Calculations of Solids with LAPW and WIEN2k. *J. Solid State Chem.*, **2003**, 176, 319–328.
- [69] Bendavid, L.I.; Carter, E.A. First-Principles Predictions of the Structure, Stability, and Photocatalytic Potential of Cu₂O Surfaces. *J. Phys. Chem. B*, **2013**, 117, 15750–15760.
- [70] Schwarz, K.; Blaha, P.; Madsen, G.K.H. Electronic Structure Calculations of Solids Using the WIEN2k Package for Material Sciences. *Comput. Phys. Commun.*, **2002**, 147, 71–76.

Chapitre III

Résultats

&

Discussions

Chapitre III. Résultats & discussion

Dans ce chapitre, nous allons étudier les propriétés : structurel, électromagnétique, élastique et thermodynamique.

III.1. Propriétés structurales

III.1.1. Optimisation structurelle

La première partie de notre travail, qui constitue l'étape fondamentale pour la suite des calculs, est la détermination des paramètres d'équilibre à savoir le paramètre du réseau (**a**) et le module de compressibilité (**B**). Pour cela, on a effectué un calcul auto cohérent (self consistent) de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre expérimental.

Dans ce travail, nous avons étudié des composés ternaires de Full-Heusler, [5,25,26] basés sur l'élément Cobalt (Co) [27,42,43] : Co_2HfZ ($Z = \text{Al, Ga, Si et Sn}$). Ces composés ont la formule générale X_2YZ , où **X** = Co et **Y** = Hf sont des métaux de transition et $Z = \text{Al, Ga, Si, Sn}$ sont des éléments du groupe principal **sp** (Al, Ga sont des éléments du groupe IIIA et Si, Sn sont des éléments du groupe IVA). Les atomes X sont placés sur 8c (1/4, 1/4, 1/4), et les atomes Y et Z sont placés sur 4a (1/2, 1/2, 1/2) et 4b (0, 0, 0) Positions de Wyckoff, respectivement.

Par ailleurs, d'autres études ont prouvé que ces composés sont stables dans la phase ferromagnétique avec structure cristalline de type Cu_2MnAl ($L2_1$)[5,9]; et comme des études antérieures [27] ont confirmé que l'arrangement atomique de type Cu_2MnAl est obtenu dans les alliages full-Heusler lorsque l'atome X est plus électronégatif que l'atome Y. En conséquence, dans notre composés l'atome Co ($\chi_{\text{Co}} = 1,88$) a plus d'électronégatif que l'atome Hf ($\chi_{\text{Hf}} = 1,3$).

Pour les composés Co_2HfZ ($Z = \text{Al, Ga, Si, Sn}$), nous avons étudié leurs propriétés structurales par optimisation de la géométrie, où nous avons rempli les données nécessaires dans le fichier d'entrée structurel intégré dans le code Wien2k [18,19] comme suit :

✎ Le réseau de type cubique à faces centrées avec groupe d'espace de sous-réseaux N°.225 (symétrie Fm-3m (Oh)), (Figure III-1).

✎ Nous avons adopté l'approximation de GGA-PBEsol [28] (approximation de gradient généralisée de Perdew – Burke – Ernzerhof pour les solides et les surfaces), ainsi le calcul se fait à la phase ferromagnétique (cas polarisé de spin).

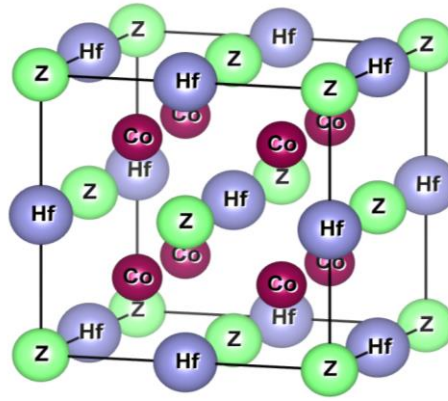


Figure III-1: Structure cristalline des alliages Heusler complets Co_2HfZ ($Z = \text{Al, Ga, Si, Sn}$).

Les résultats obtenus des paramètres d'équilibre structural sont résumés dans le Tableau III-1, qui contient le paramètre de réseau (a), le module de compressibilité (B), sa dérivée de pression (B'), l'énergie d'équilibre (énergie minimale E_0), l'énergie de formation (E_{form}) et l'énergie cohésive (E_{coh}), ainsi les résultats expérimentaux et théoriques rapportés dans la littérature pertinente par d'autres chercheurs utilisant différents modèles de calcul pour ces composés.

Tableau III-1: Propriétés structurales des alliages Co_2HfAl , Co_2HfGa , Co_2HfSi , Co_2HfSn , dans ces phases FM : paramètre de réseau d'équilibre a ($\text{\AA}$), module de compressibilité B (GPa), son dérivée BP (GPa) à la pression zéro, et l'énergie de l'état fondamental structural (Énergie d'équilibre) E_0 (Ry).

Composés	Paramètre de réseau d'équilibre a ($\text{\AA}$)			Module de compressibilité B (GPa)	Dérivé de pression BP (GPa)	Énergie d'équilibre E_0 (Ry)
	Notre résultats	Résultats précédent	Résultats expérimentaux			
Co_2HfAl	6.0450	6.041 ^a 6.02 ^b 6.025 ^c 6.045 ^d	6.019 ^{c,d} 6.02 ^{e,f} 6.03 ^f	187.910 177.452 ^a	4.2673 Pré: 4.610 ^a	-36240.463 -36255.378 ^a
Co_2HfGa	6.0300	6.025 ^a 6.03 ^b 5.999 ^c	6.032 ^{c,d,g} 6.03 ^{e,f}	193.732 185.711 ^a	4.4788 5.390 ^a	-39641.065 -39657.903 ^a
Co_2HfSi	6.0189	5.99 ^h	-----	209.123	4.3768	-36334.798
Co_2HfSn	6.2200	6.230 ^a 6.22 ^b 6.254 ⁱ 6.218 ^j 6.212 ^c	6.220 ^k 6.218 ^{c,d} 6.240 ^e 6,20 ^{c,l} 6,227 ^g 6.202 ^m 6.218 ^f	179.364 164.471 ^a 166.76 ⁱ	4.3879 4.040 ^a	- 48108.516 - 48127.881 ^a

^a [5], ^b [25], ^c [9], ^d [29], ^e [30], ^f [31], ^g [32], ^h [34], ⁱ [6], ^j [35], ^k [36,37], ^l [38], ^m [39].

Nous avons extrait les propriétés de l'état fondamental de l'équation d'état isotherme de Birch-Murnaghan (EOS)[40,41] (équation III-1), qui est utilisée pour tracer et ajuster les courbes des énergies totales en fonction du volume avec l'approximation GGA-PBEsol.

$$E_{Tot}(V) = E_0(V) + \frac{9V_0B}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B' + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad \text{III-1}$$

Où E_0 , V_0 , B et B' sont respectivement : l'énergie totale à l'équilibre, le volume de la maille unitaire à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée, respectivement.

Généralement, le module de compressibilité est déterminé au minimum de la courbe $E(V)$ par l'équation suivante :

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{III-2}$$

Où P et V sont respectivement la pression et le volume du système.

Les graphes d'optimisation pour ces quatre composés sont présentés dans la Figure III-2. Le paramètre du réseau (a) est donné par le minimum de la courbe d'énergie totale en fonction du volume $E(V)$, le module de compressibilité (B) est obtenu en ajustant la courbe de l'énergie totale $E(V)$ à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan.

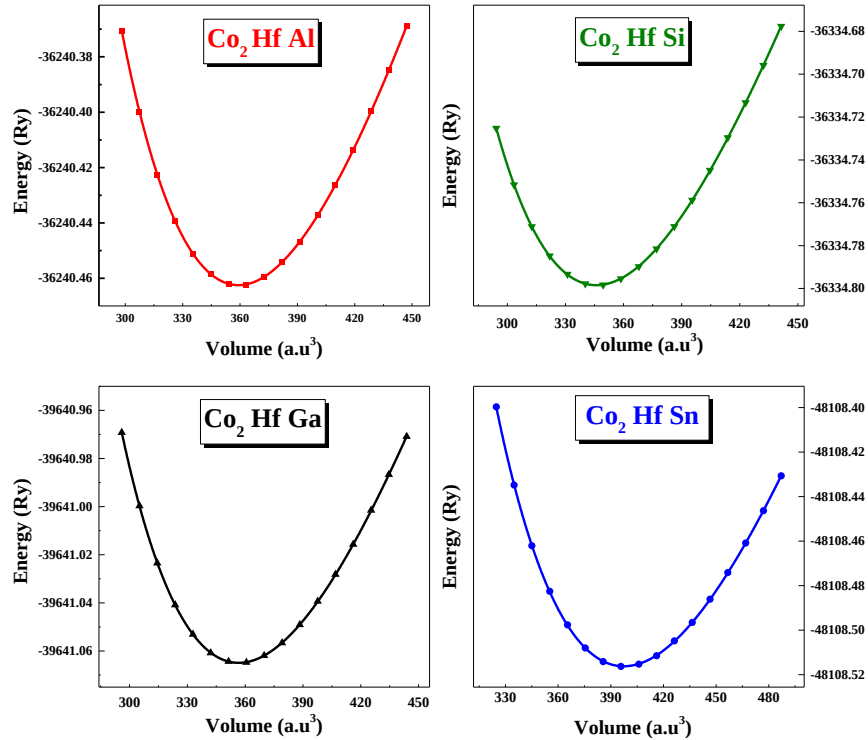


Figure III-2: Variation de l'énergie totale calculée en fonction de la constante de réseau pour les alliages Heusler Co_2HfZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}$ et Sn) en phases ferromagnétiques (FM).

Nous notons que le module de compressibilité (**B**) calculé est l'opposé du paramètre de réseau(**a**), de sorte qu'il diminue à mesure que le paramètre de réseau augmente et vice versa.

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_{(\text{Co}_2\text{HfAl})} &= 6.0450 \text{ \AA} \rightarrow \mathbf{B} = 187.910 \text{ GPa} & \mathbf{a}_{(\text{Co}_2\text{HfGa})} &= 6.0300 \text{ \AA} \rightarrow \mathbf{B} = 193.732 \text{ GPa} \\ \mathbf{a}_{(\text{Co}_2\text{HfSi})} &= 6.0189 \text{ \AA} \rightarrow \mathbf{B} = 209.123 \text{ GPa} & \mathbf{a}_{(\text{Co}_2\text{HfSn})} &= 6.2200 \text{ \AA} \rightarrow \mathbf{B} = 179.364 \text{ GPa} \end{aligned}$$

De plus, il existe une relation opposée entre le numéro atomique et l'énergie minimale (**E₀**) ; dans les composés Co₂HfZ, plus le numéro atomique de l'élément **Z** est élevé (Al¹³ > Si¹⁴ > Ga³¹ > Sn⁵⁰), plus l'énergie d'équilibre (**E₀**) diminue.

$$\mathbf{E}_0_{(\text{Co}_2\text{HfAl})} = -36240.463 \text{ Ry} < \mathbf{E}_0_{(\text{Co}_2\text{HfSi})} = -36334.798 \text{ Ry} < \mathbf{E}_0_{(\text{Co}_2\text{HfGa})} = -39641.065 \text{ Ry} < \mathbf{E}_0_{(\text{Co}_2\text{HfSn})} = -48108.516 \text{ Ry}.$$

Comparons aux énergies des composés Co₂HfZ, le Co₂HfAl Heusler a une énergie la plus basse, ce qui indique que plus le numéro atomique de l'atome **Z** dans les composés Co₂HfZ est faible, plus nous obtenons une meilleure stabilisation à l'état ferromagnétique des composés Full-Heusler Co₂HfZ.

III.1.2. Energie de formation et cohésion

L'énergie de formation (ou L'enthalpie de formation) est la grandeur thermodynamique la plus importante. Le calcul de cette grandeur nous permet d'évaluer la stabilité de nos systèmes en comparant leurs énergies de formation. Le système qui possède une énergie de formation plus faible sera considéré plus stable, car il exige beaucoup plus d'énergie pour se former, et aussi pour casser la liaison entre les atomes.

Avant d'analyser les propriétés de la structure électronique, nous avons étudié la stabilité chimique de ces alliages Heusler en utilisant l'énergie de formation (**E_{form}**) (Enthalpies de formation **ΔH_f**) et l'énergie cohésion (**E_{Coh}**) à 0 K avec la méthode GGA-PBEsol. Ces calculs sont importants pour prédire si les composés Heusler Co₂HfZ (Z = Al, Ga, Si et Sn) peuvent être pratiquement synthétisés expérimentalement dans le laboratoire, ainsi leur stabilité structurale.

L'énergie cohésion **Ec** est un autre paramètre important, représentant l'énergie d'atomisation des matériaux, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour rompre toutes les liaisons associées à chaque atome.

Après les calculs des paramètres de maille et l'obtention des valeurs des énergies totales des alliages étudiés, ainsi que les énergies des éléments constitutives à partir des calculs effectués par le code Wien2k. Nous calculons les énergies de formation (**E_{form}**) et l'énergie cohésion (**E_{Coh}**) des composés Co₂HfZ (Z =Al, Ga, Si et Sn) par les relations suivantes [42,43] données ci-dessous:

$$\Delta H_f = E_{form}(Co_2HfZ) = \frac{E_{Co_2HfZ}^{total} - [2E_{Co}^{bulk} + 1E_{Hf}^{bulk} + zE_Z^{bulk}]}{2+1+z} \quad \text{III-3}$$

$$E_{Coh}(Co_2HfZ) = \frac{[2E_{Co}^{iso} + E_{Hf}^{iso} + E_Z^{iso}] - E_{Co_2HfZ}^{total}}{2+1+z} \quad \text{III-4}$$

Où $E_{Co_2HfZ}^{total}$ est l'énergie totale à l'équilibre des composés Co_2HfZ ($Z = Al, Ga, Si$ et Sn) par unité de formule.

☞ E_{Co}^{bulk} , E_{Hf}^{bulk} et E_Z^{bulk} représentent l'énergie totale par atome calculées dans leurs états standards (phases brutes stables) pour chaque atome Co, Hf et Z, où elles cristallisent en tant que structure en métal pur à $T = 0$ K.

☞ E_{Co}^{iso} , E_{Hf}^{iso} et E_Z^{iso} se réfèrent aux énergies des atomes isolés Co, Hf et Z, respectivement.

☞ $2+1+z$: c'est la somme des nombres d'atomes de Co, Hf, et Z (Al, Ga, Si et Sn) pour chaque atome dans la cellule unitaire.

Tableau III-2: Les valeurs des énergies de formation (E_{form}) et cohésion (E_{Coh})

Composés	Energie de formation E_{form} (eV)	Énergie de cohésion E_{Coh} (eV)
Co₂HfAl	- 3,4	22,55
Co₂HfGa	-20,29	21,33
Co₂HfSi	-10,75	23,74
Co₂HfSn	- 2,72	21,21

Dans le Tableau III-2, nous avons représenté les valeurs des énergies de formation et l'énergie cohésion de ces quatre composés.

Les valeurs négatives de l'énergie de formation (E_{form}) qui sont calculées à partir de l'équation III-3, impliquent un processus exothermique dans la synthèse des composés Co_2HfZ ($Z = Al, Ga, Si$ et Sn), ce qui signifie que ces composés sont chimiquement stables ; plus précisément, ils peuvent être stable thermodynamiquement en ce qui concerne la décomposition par les composants de la formation, et il est possible de les synthétiser expérimentalement.

On remarque que les valeurs de l'énergie de formation (E_{form}) de Co_2HfSn et Co_2HfAl sont inférieure à celle de Co_2HfSi et Co_2HfGa , ce qui suggère que la synthèse des deux premiers composés sont plus facile que celle des deux seconds composés. Parmi eux, **Co₂HfSn** est très facilement synthétisé à cause de son énergie de formation la plus basse.

L'énergie cohésion (E_{Coh}) [43] obtenu à partir de l'équation III-4, mesure la résistance de la force de liaison entre les atomes dans une structure solide;

On peut voir que la tendance à la variation de l'énergie cohésive (E_{Coh}) est bien cohérente avec le module de compressibilité, cela est principalement dû au fait que le module de compressibilité est appliqué pour mesurer la résistance à la déformation, tandis que l'énergie cohésive n'est pas seulement un indicateur de la force de la liaison, mais aussi un indicateur de la mobilité des atomes dans le cristal.

D'après les valeurs positives des composés Co_2HfZ ($Z = Al, Ga, Si$ et Sn) présentés dans le Tableau III-2 ; confirme leurs stabilités mécaniques. Pour tous les composés étudiés, l'énergie cohésive estimée indique que le composé **Co_2HfSi** a la liaison la plus forte que les autres en raison de sa plus grande énergie cohésive.

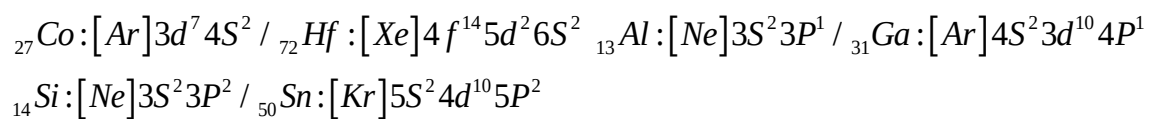
III.2. Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques des composés Heusler réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ces composés. De plus ils jouent un rôle important dans la détermination des propriétés magnétiques de ces alliages et la prédiction de ferromagnétique demi-métallique (HMF).

Nous avons effectué un calcul polarisé en spin pour les alliages ferromagnétiques Co_2HfAl , Co_2HfGa , Co_2HfSi et Co_2HfSn , pour calculer la configuration de bande électronique, et la densité d'états (DOS) à leurs états structuraux fondamentaux pour les spins majoritaires et minoritaires le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, ainsi que les moments magnétiques, et l'énergie de gap E_g . Les calculs ont été effectués avec les paramètres de maille optimisés mentionnés dans le Tableau III-1, en utilisant le code Wien2k avec l'approximation GGA-PBEsol qui a donné d'excellents résultats dans le calcul des optimisations structurales, mais n'a pas produit de résultat efficace dans les calculs électroniques, en particulier les valeurs de bande interdite ; c'est pourquoi nous avons utilisé la méthode mBJ pour obtenir de meilleurs résultats.

III.2.1. Propriétés magnétiques et comportement de Slater-Pauling :

Les configurations électroniques des éléments Z (Al, Ga, Si et Sn) inclus dans les alliages Full-Heusler Co_2HfZ sont :



Nous notons que Al et Ga du groupe 13 (IIIA) ont trois électrons de valence dans sa couche de valence $(n-1)s^2 nP^1$, tandis que Si et Sn du groupe 14 (IVA) contiennent quatre électrons de valence $(n-1)s^2 nP^2$. Ainsi, chaque colonne (groupe) du tableau périodique a une configuration

électronique identique pour ses électrons de valence, et chaque atome de même groupe partage le même nombre d'électrons de valence ; ce qui explique les similitudes dans leurs réactivités.

Nous présentons dans le Tableau III-3, le moment magnétique par unité de formule et les moments atomiques, le nombre total d'électrons de valence et la température de Curie (T_c) pour les quatre alliages Co_2HfZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}$ et Sn) ; qui ont des caractéristiques ferromagnétiques. Nous avons comparé les résultats avec d'autres obtenus à partir des calculs expérimentaux et théoriques. Les résultats sont en bon accord avec les calculs précédents.

Tableau III-3: Moments magnétiques totaux et partiels calculés (en μ_B), nombre total d'électrons de valence et température de Curie (T_c) pour Co_2HfZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}$ et Sn).

$$T_c = 23 + 181 \times m_{tot}$$

Composés	Moment magnétique (μ_B)						Nv	Tc (K°)
	M_{Total}	Autre calcul	M_{Co}	M_{Hf}	M_Z	$M_{interstitial}$		
Co_2HfAl	0.9999	0.999 ^a 1.00 ^b	0.58243 Exp : 0.4 ^c Pre : 0.61 ^a 0.40 ^{d,e}	-0.06144	-0.00897	-0.09447	25	203.981 Exp:193 ^{f,g,h,i}
Co_2HfGa	1.0002	1.002 ^a 1.00 ^b	0.57527 Exp : 0.3 ^{c,e} Pre : 0.601 ^a 0.30 ^d	-0.06364	-0.00394	-0.08273	25	204.036 Exp:186 ^{f,g,h,j}
Co_2HfSi	2.0000	2.00 ^k	1.02679 1.05 ^k	-0.03846	0.03826	-0.05339	26	385
Co_2HfSn	1.9999	1.998 ^a 2.00 ^{b,l} 0.831 ^m	1.05101 Exp: 0.8 ^{n,e} 0.75 ^p Pre:1.076 ^a 0.77 ^d 0.8 ^q 1.087 ^l	-0.04687	0.01631	-0.07153	26	384.982 Exp : 460 ⁿ 394 ^{c,g,j,p} 396 ^{d,h}

a [5], b[3], c [30], d [25], e [37], f [26], g [31], h [32], i [44], j [33], k [34], l [6], m [7], n [36], p [38], q [35].

♠ Les résultats suivants :

$M_Z (Z = \text{Al}, \text{Ga}) = -0.00897 \mu_B, -0.00394 \mu_B$ avec $T_c(\text{Al}, \text{Ga}) = 203.981 \text{ K}^\circ, 204.036 \text{ K}^\circ$

$M_Z (Z = \text{Si}, \text{Sn}) = 0.03826 \mu_B, 0.01631 \mu_B$ avec $T_c (\text{Si}, \text{Sn}) = 385 \text{ K}^\circ, 384,982 \text{ K}^\circ$

Ont montré que le moment magnétique $\mathbf{M}$ et la température de Curie T_c dépendent fortement de la nature [30] de l'élément $\mathbf{Z}$ dans les alliages Co_2HfZ , que soit $\mathbf{Z}$ appartienne au groupe IIIA (Al, Ga) ou IVA (Si, Sn). (Voir Figure III-3)

Un tel comportement indique que les grands changements de $\mathbf{M}_z$ et T_c dans les alliages Co_2HfZ se produisent lorsque $\mathbf{Z}$ appartient à différents groupes, c'est-à-dire que l'élément $\mathbf{Z}$ passe du groupe IIIA (Al, Ga) au groupe IVA (Si, Sn), ce qui entraîne une augmentation en valeurs $\mathbf{M}_z$ et T_c . On voit que $\mathbf{Z} = \text{Al, Ga}$ a des valeurs petites et inférieures à $\mathbf{Z} = \text{Si, Sn}$ qui a des valeurs beaucoup plus élevées. Nous estimons la température de Curie pour ces composés est proportionnelle à la somme des valeurs absolues des moments magnétiques de spin atomique.

♣ D'autre part, nous constatons que les éléments $\mathbf{Z}$ du même groupe ont des résultats de moment magnétique total $\mathbf{M}_{\text{Total}}$ et T_c similaires. Les composés Co_2HfAl et Co_2HfGa donnent des résultats similaires, tout comme Co_2HfSi et Co_2HfSn , comme indiqué ci-dessous :

$$M_{\text{Total}}\text{Co}_2\text{HfZ} \ (\mathbf{Z} = \text{Al, Ga}) \approx 1 \mu\text{B avec } T_c \ (\text{Al, Ga}) \approx 204 \text{ K}^\circ$$

$$M_{\text{Total}}\text{Co}_2\text{HfZ} \ (\mathbf{Z} = \text{Si, Sn}) \approx 2 \mu\text{B avec } T_c \ (\text{Si, Sn}) \approx 385 \text{ K}^\circ$$

Cela est dû au fait que chaque groupe a le même nombre d'électrons de valence. En conséquence, les composés avec des éléments $\mathbf{Z}$ du même groupe ont le même effet et les mêmes résultats.

♣ Le moment magnétique atomique de $\mathbf{Co}$ est antiparallèle à celui de l'atome Hf, ce qui montre que les quatre alliages Co_2HfZ sont ferromagnétiques. Dans ces alliages, chaque atome de Hf a huit atomes de Co comme premiers voisins, et cette hybridation plus forte [45] est très importante pour réduire encore plus le moment de spin de l'atome Hf. Les atomes $\mathbf{Co}$ sont couplés ferromagnétiquement aux moments de spin $\mathbf{Hf}$ et ils possèdent un moment de spin qui varie de $\sim 0,5$ à $1,0 \mu\text{B}$. Cependant, le moment de spin d'atome $\mathbf{Co}$ a une valeur positive et élevée, où il provient essentiellement de deux bandes $\mathbf{Co}$ inoccupées dans la bande de conduction minoritaire. Contrairement à cela, les atomes $\mathbf{sp}$ ($\mathbf{Z} = \text{Al, Ga, Si et Sn}$) ont un très petit moment négatif, qui est inférieur d'un ordre de grandeur au moment Co. Le signe négatif du moment $\mathbf{sp}$ caractérise la plupart des alliages Full-Heusler étudiés avec très peu d'exceptions.

♣ On peut constater que tous les composés Co_2HfZ étudiés ont des moments magnétiques de spin entier. Les moments magnétiques sont principalement fournis par des atomes de métal de transition et reçoivent une très petite contribution des atomes $\mathbf{sp}$ ($\mathbf{Z} = \text{Al, Ga, Si et Sn}$).

♣ Afin d'explorer le comportement connu de Slater-Pauling, nous fournissons les graphes $\mathbf{M}_{\text{tot}} = f(\mathbf{Nv})$, $T_c = f(\mathbf{M}_{\text{tot}})$ et $T_c = f(\mathbf{Nv})$ dans la Figure III-3.

Les alliages Full-Heusler obéissent à la règle Slater-Pauling ; qui fournit une méthode simple pour étudier à l'état ferromagnétique l'interrelation entre les moments magnétiques totaux

M_{tot} et le nombre d'électrons de valence Nv ; de sorte qu'une relation linéaire apparaît entre eux [45,46], comme le montre l'équation III-5 suivante :

$$M_{tot} = Nv - 24 \quad \text{III-5}$$

Où M_{tot} est le moment magnétique de spin total en μ_B et Nv est le nombre total d'électrons de valence.

Ce nombre 24 (le double du nombre d'états de valence spin-down occupés) est le résultat après que les hybridations $d-d$ ont eu lieu du nombre et de la position des états spin-down.

Le nombre total d'électrons de valence Nv pour Co_2HfAl , Co_2HfGa , Co_2HfSi et Co_2HfSn dans une cellule unitaire est respectivement de 25, 25, 26 et 26. Selon l'équation III-5, les moments magnétiques totaux M_{tot} pour ces composés sont de 1, 1, 2 et 2 μ_B , pour $Z = Al, Ga, Si$ et Sn , respectivement. Les moments magnétiques de spin totaux calculés augmentent à mesure que le nombre d'électrons de valence augmente [47] comme le montre la Figure III-3 ($M_{tot} = f(Nv)$). De ce fait, les résultats obtenus sont en accord avec la règle de Slater Pauling. De plus, nos résultats pour les moments calculés M_{tot} s'accordent bien avec les valeurs expérimentales disponibles et d'autres études théoriques.

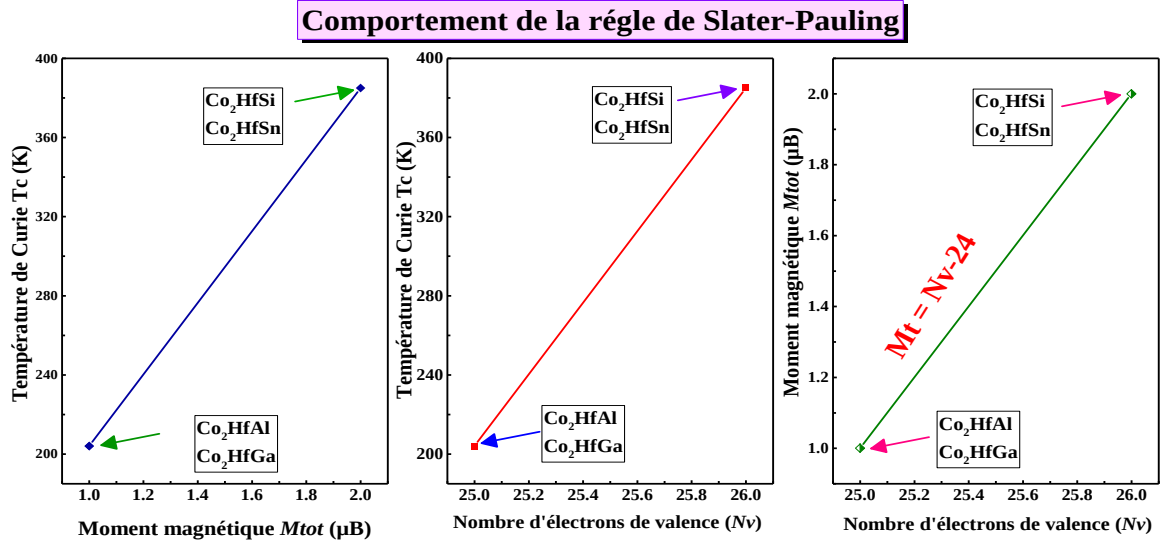


Figure III-3: Relation entre les moments de spin totaux et leur nombre d'électrons de valence pour les composés Heusler Co_2HfAl , Co_2HfGa , Co_2HfSi et Co_2HfSn . La ligne continue représente la courbe de Slater-Pauling $Mt = Nv - 24$.

♠ De plus, la température de Curie (T_C) des composés Co_2HfZ Heusler montre une dépendance linéaire avec le moment magnétique M_{Total} (Figure III-3 $T_C = f(M_{tot})$). En raison du comportement de Slater-Pauling du moment magnétique, de même T_C suit une tendance linéaire, lorsqu'il est considéré comme une fonction des électrons de valence Nv comme indique la Figure III-3

$$T_C = f(Nv).$$

♠ Il est clair que tous les composés Co_2HfZ ($Z = \text{Al, Ga, Si et Sn}$) suivent la règle de Slater-Pauling $Mt = Nv - 24$ puisque leurs moments magnétiques totaux M_{tot} (en unités μ_B) s'évaluent linéairement avec le nombre total d'électrons de valence Nv , de plus leurs températures de Curie (T_C) montre une dépendance linéaire avec le moment magnétique M_{Tot} et les électrons de valence Nv .

III.2.2. Calcule la polarisation de spin

Le Tableau I-4 résume les valeurs de la bande de valence maximale VBM (eV), la bande de conduction minimale CBM (eV), Energie de gap E_g (eV) et de la polarisation de spin (P) utilisées dans le travail actuel avec GGA-PBEsol et mBJ.

Les densités totales (DOS) et partielles (PDOS) projetées par spin des états des alliages Co_2HfZ ($Z = \text{Al, Ga, Si et Sn}$) ont été obtenues en effectuant les calculs de polarisation de spin à la constante de réseau d'équilibre, avec les résultats affichés dans la Figure III-6 et Figure III-7

Pour Co_2HfZ , dans les configurations de spin majoritaires, dans les configurations de spin majoritaires, la bande de valence maximale VBM (au point Γ) et la bande de conduction minimale CBM (au point X) se touchent indirectement au niveau de Fermi, alors qu'il y a un écart dans les configurations de spin minoritaires. Le Tableau I-4 présente les valeurs VBM et CBM pour ces quatre Heusler complets. Nous expliquerons en détail l'écart dans la section suivante.

Tableau III-4: La bande de valence maximale calculée VBM (eV), la bande conductrice minimale CBM (eV) et l'écart d'énergie E_g (eV). A également déterminé la densité d'états ($N \uparrow$) pour la majorité, ($N \downarrow$) pour les électrons minoritaires et la polarisation de spin (P) au niveau de Fermi pour Co_2HfZ ($Z = \text{Al, Ga, Si et Sn}$) avec GGA-PBEsol et mbj.

Composés	Energy gap E_g (eV)				Spin polarization		
	VBM (E _{max})	CBM (E _{min})	$\Delta E =$ Energy gap E_g (eV)	Half gap metallic	$N \uparrow (E_F)$	$N \downarrow (E_F)$	P %
Co_2HfAl	- 0.2748	- 0.0031	0.272 0.380 ^a 0.363 ^b	0.0031	1.274 1.280	0.0003 0.00	99.95 100 ^a
$\text{Co}_2\text{HfAl_mbj}$	- 0.3241	0.7745	1.099	0.3241	1.176	0.000	100
Co_2HfGa	0.0762	0.0381	- 0.0381 0.060 ^a 0.068 ^b	0.0381	1.343 1.340	0.0109 0.00	98.39 100 ^a
$\text{Co}_2\text{HfGa_mbj}$	0.0011	0.9803	0.979	0.0011	1.197	0.00002	99.99
Co_2HfSi	- 0.6422	0.0068	0.649 0.690 ^c	0.0068	0.858	0.000	100
$\text{Co}_2\text{HfSi_mbj}$	- 0.6871	0.8885	1.577	0.6871	0.697	0.000	100
Co_2HfSn	- 0.291	0.0561	0.347 0.460 ^a 0.480 ^b	0.0561	2.640	0.000	100
$\text{Co}_2\text{HfSn_mbj}$	- 0.3623	1.0849	1.447	0.3623	0.674	0.000	100

^a [5], ^b [3], ^c [34]

Le degré de polarisation de spin P de la densité totale des états à l'énergie de Fermi (E_F) pour les composés Co_2HfZ est défini par l'équation III-6 suivante :

$$P = \left| \frac{N \uparrow(E_F) - N \downarrow(E_F)}{N \uparrow(E_F) + N \downarrow(E_F)} \right| \% \quad \text{III-6}$$

Où $N \uparrow(E_F)$ et $N \downarrow(E_F)$ sont la densité d'états dépendante du spin dans les états majoritaires et minoritaires, respectivement à l'énergie de Fermi E_F .

La polarisation de spin P a une valeur finie dans les matériaux ferromagnétiques en dessous de la température de Curie T_C avec les électrons au niveau de Fermi (E_F) ; de sorte que la polarisation de spin $P = 100\%$, lorsque $N \uparrow(E_F)$ ou $N \downarrow(E_F)$ est égal à zéro.

Les résultats illustrés dans le

Tableau III-4, montrent que les électrons de conduction au niveau de Fermi sont polarisés en spin entre 98,39% et 100% ; tandis qu'après la correction avec mbj, ils deviennent une polarisation de spin de 100%. D'après ces résultats, les alliages Full-Heusler Co_2HfZ ($Z = \text{Al, Ga, Ge, Sn}$) sont des demi-métaux. De plus, au niveau de Fermi, l'existence d'un écart (gap) dans la bande de spin minoritaire conduit à une polarisation de spin de 100 %. Les composés à polarisation de spin élevée [48] peuvent être utilisés dans la magnétorésistance géante (GMR) [38], la magnétorésistance tunnel (TMR), les mémoires magnétiques non volatiles à accès aléatoire et les capteurs magnétiques en raison de cette propriété.

III.2.3. Structure des bandes d'énergie et densités d'états

III.2.3.1. Structure de bande des composés Full-Heusler Co_2HfZ

Les calculs de structure de bande (cas polarisé en spin) ont été déterminés avec les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (BZ). Dans chacune de ces structures de bandes de spins minoritaires, le haut de la bande de valence est localisé au point de symétrie L et le bas de la bande de conduction est localisé au point de symétrie X . La structure de bande électronique des matériaux nous renseigne sur ses caractéristiques de transport de charges.

La Figure III-4: illustre la structure de bande électronique et la densité d'états totale (TDOS) pour les configurations spin up (électrons de spin majoritaires) et spin down (électrons de spin minoritaires) de ces alliages en utilisant GGA-PBEsol et la correction GGA-mbj. Ces calculs sont importants pour démontrer les valeurs contributives de ces matériaux dans les dispositifs spintroniques [37] et optoélectroniques. La configuration spin-up présente un caractère métallique, tandis que la configuration spin-down montre un comportement semi-conducteur avec une bande interdite E_g proche du niveau de Fermi (E_F) d'environ 0,272 eV, -0,0381eV, 0,649eV, 0,3471eV pour Co_2HfAl , Co_2HfGa , Co_2HfSi et Co_2HfSn , respectivement.

Ces valeurs sont données dans le

Tableau III-4. Dans le cas de l'approximation GGA-PBEsol, on observe dans la structure électronique du composé Co_2HfGa , l'existence en configuration spin-down d'un pseudo-gap ou bande interdite (bandgap) négatif $E_g = -0.0381\text{eV}$ près du niveau de Fermi. Cependant, après la correction de mbj, la valeur de bande interdite est devenue positive pour $E_g = 0,9792\text{ eV}$.

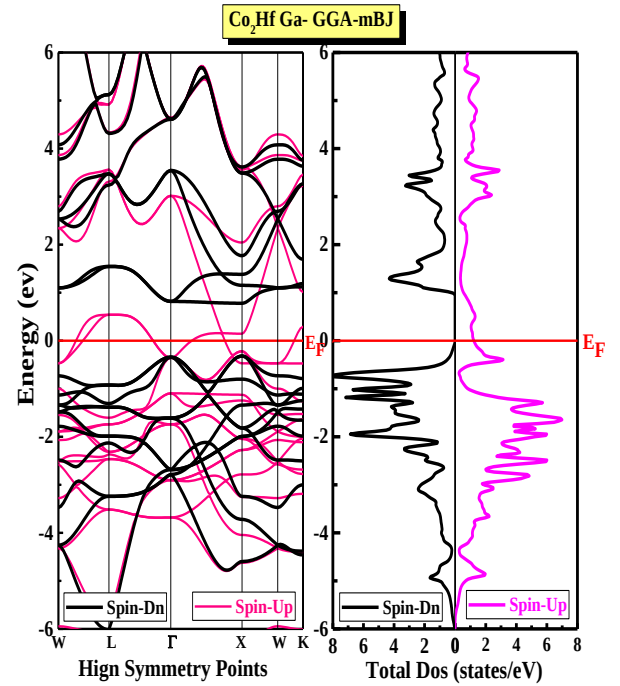
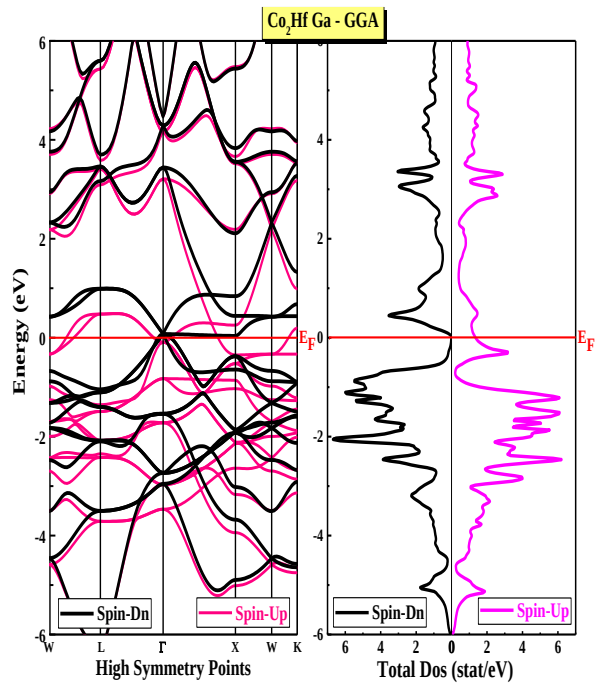
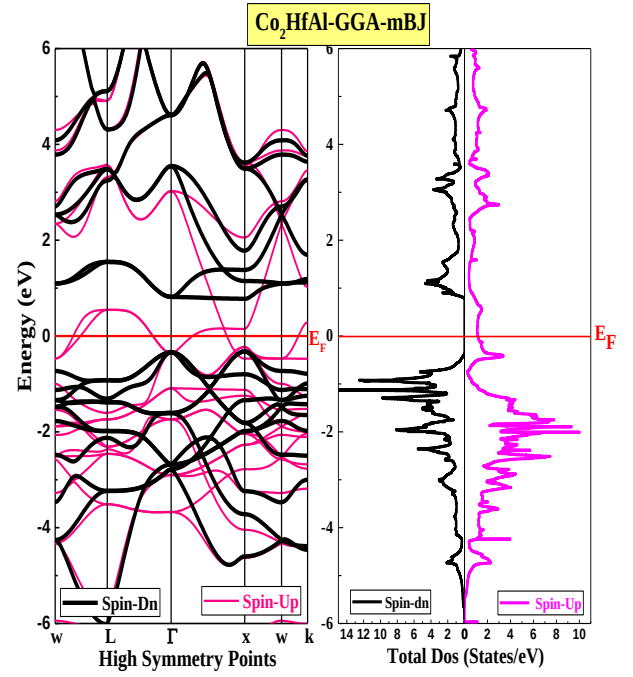
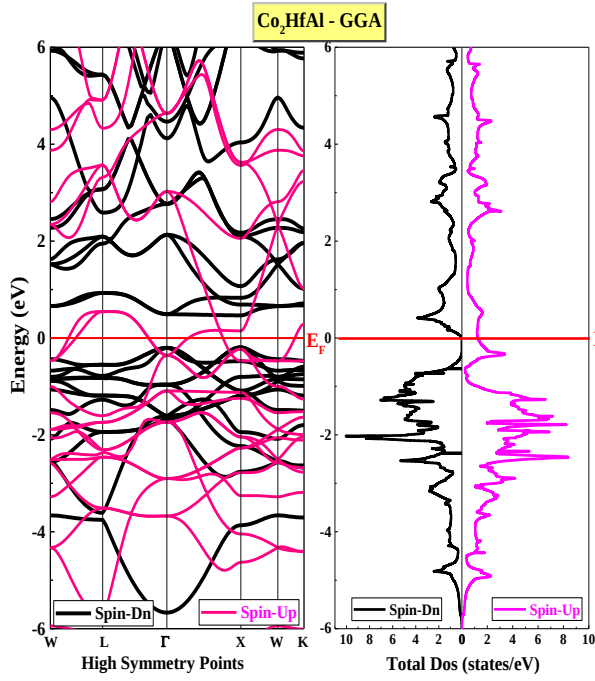
Nous concluons de ce qui précède que ce caractère de bande asymétrique démontre que les alliages Full-Heusler Co_2HfZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}$ et Sn) sont des matériaux ferromagnétiques demi-métalliques (HMF).

Il ressort clairement de la figure que le composé a une structure de bande métallique dans l'état de spin-up. Tandis que l'état de spin-down est de nature semi-conductrice.

♠ Les bandes **sp** sont situées bien en dessous du niveau de Fermi. Bien que les éléments **sp** ne soient pas responsables de l'existence de l'écart minoritaire, ils sont néanmoins très importants pour les propriétés physiques des alliages Heusler et la stabilité structurelle. À ce stade, l'atome **sp** joue un rôle spectateur ; du fait de son électronégativité, il agit comme un réservoir de trous, contribuant à un décalage des bandes de spin-up et donc à la valeur du moment de spin total.

♠ L'hybridation **d-d** entre les atomes de transition (Co - Hf) dans ces composés est essentielle pour la formation du gap à E_F ; c'est-à-dire que l'écart dans ces alliages provient de l'hybridation des états **d** des deux atomes de **Co** et leur interaction ultérieure avec les états **d** des atomes **Hf**.

♠ La taille de la bande interdite est dans une large mesure liée à la différence d'énergie entre les états **d** de liant et d'antiliant. Cela dépend des différences d'électronégativité entre les métaux, qui déterminent également la force de liaison entre eux.



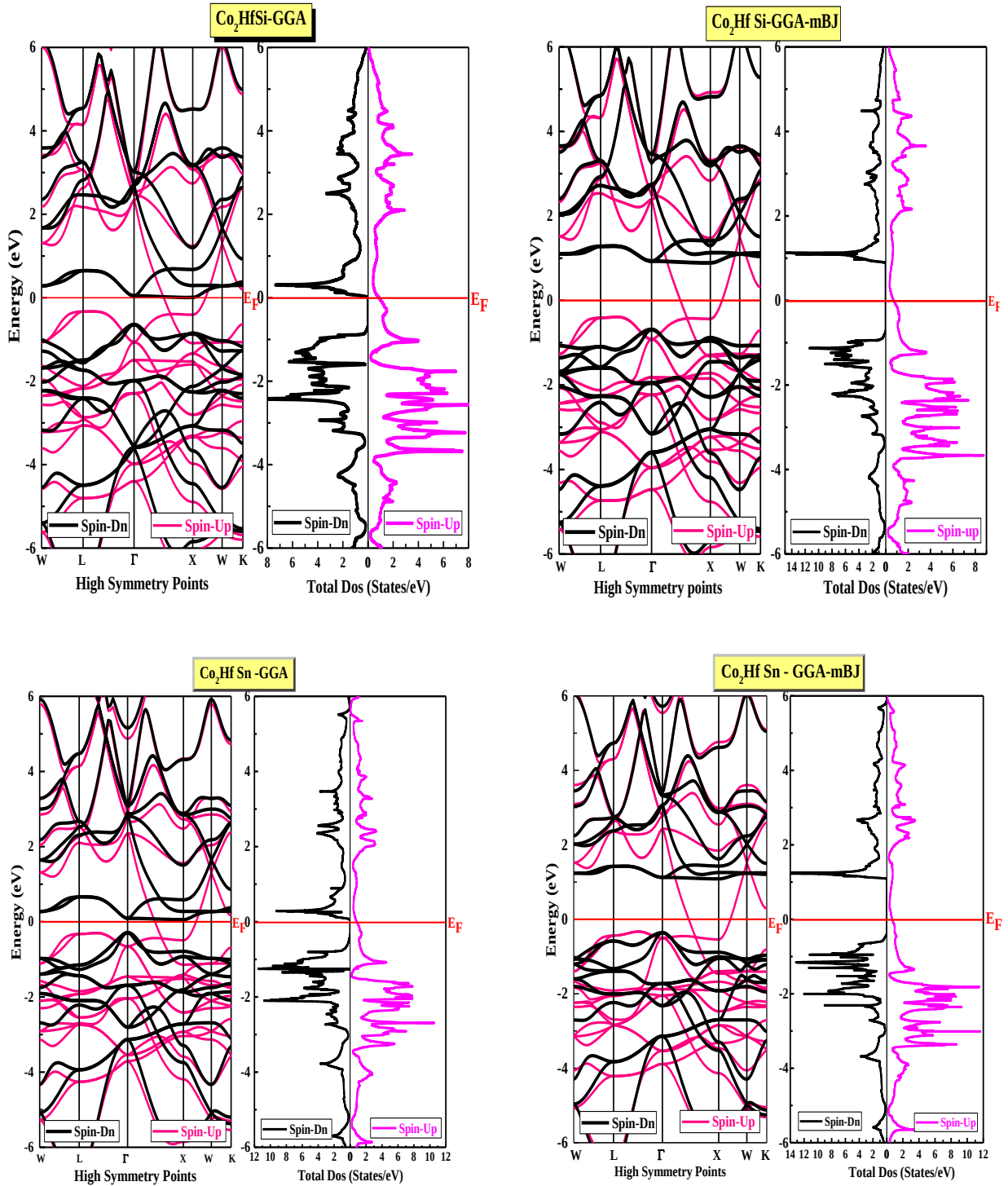


Figure III-4: Structure de bande électronique et densité d'états totale (TDOS) de GGA et GGA-mbj dans la configuration des spins majoritaires et minoritaires pour les alliages ferromagnétiques Co₂HfAl, Co₂HfGa, Co₂HfSi et Co₂HfSn. Le niveau Fermi est mis à l'énergie zéro.

Nous avons utilisé la méthode avancée du potentiel de Beck-Jonson modifié par Trans-Balaha (TB-mBJ) [23,49] pour minimiser l'erreur absolue moyenne de la bande interdite (gap) pour les alliages Co₂HfAl, Co₂HfGa, Co₂HfSi et Co₂HfSn, en particulier la présence d'un écart dans leurs configuration de spin-down. Nous avons comparé les bandes interdites entre les densités d'états totales (TDOS) de GGA-PBESol et mbj, présentées sur la Figure III-5 pour ces quatre alliages.

Nous observons que les valeurs de bandes interdites prédites par TB-mBJ étaient supérieures à celles de GGA-PBEsol, ce qui conduit à une meilleure description des bandes interdites, en particulier pour les semi-conducteurs dans les états de bande de conduction spin-down de ces alliages par rapport au l'approximations GGA-PBEsol, avec une bande interdite E_g proche du niveau de Fermi (E_F) d'environ 1,099 eV ; 0,9792 eV ; 1,577 eV ; 1,4472 eV pour Co_2HfAl , Co_2HfGa , Co_2HfSi et Co_2HfSn respectivement. Ces valeurs sont listées dans le

Tableau III-4.

Ainsi, nous pouvons observer que, si l'élément Z (Al, Ga, Si et Sn) fait partie du même groupe, les valeurs d'écart d'énergie E_g des composés Co_2HfZ diminuent de $E_{g(\text{Co}_2\text{HfAl})} = 1,099\text{ eV}$ à $E_{g(\text{Co}_2\text{HfGa})} = 0,9792\text{ eV}$ (groupe IIIA : Al-à-Ga) et de même de $E_{g(\text{Co}_2\text{HfSi})} = 1,577\text{ eV}$ à $E_{g(\text{Co}_2\text{HfSn})} = 1,4472\text{ eV}$ (groupe IVA : Si-à-Sn). Inversement, les valeurs de l'écart énergétique E_g augmentent lorsque l'élément Z passe du groupe IIIA (Al, Ga) au groupe IVA (Si, Sn). En regardant la Figure III-5, la substitution des atomes Z (Al, Ga ou Si, Sn) dans les alliages ; signifie un nombre différent des électrons de valence. [50] Cela conduit à des changements de position au niveau de Fermi ; en termes de décalage accompagné de la modification de la taille de la bande interdite et de la forme des pics tout en préservant la propriété demi-métallique de ces Full-Heusler Co_2HfZ .

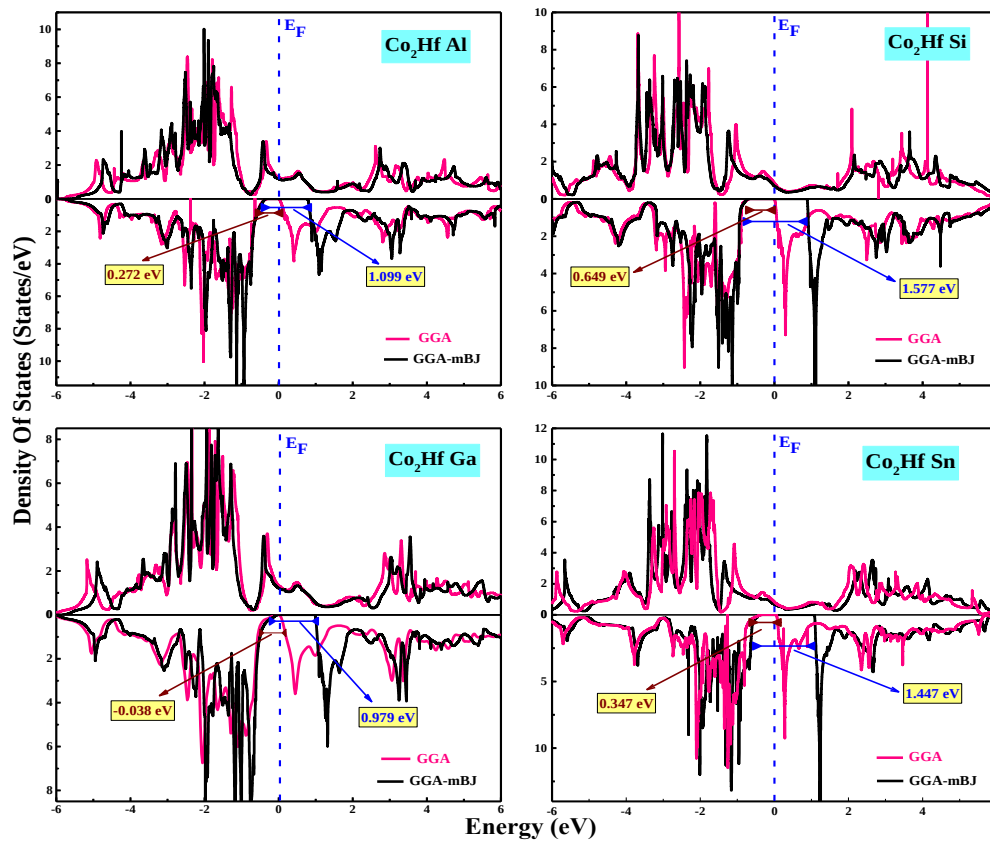


Figure III-5: Une comparaison de la bande interdite entre les densités totales d'états (TDOS) de GGA et mbj pour les alliages Co_2HfAl , Co_2HfGa , Co_2HfSi et Co_2HfSn .

III.2.3.2. Densités d'états électronique

La contribution aux propriétés électroniques peut être analysée plus en détail en observant la densité d'états totale et partielle (PDOS). Nous présentons les graphes DOS calculés pour une configuration spin-up et spin-down dans la Figure III-6. Les densités d'états totales et partielles sont affichées dans le même graphe. La densité d'état comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée, ainsi les densités d'états partielles permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule.

À partir des courbes de structure électronique des composés Full-Heusler Co_2HfAl , Co_2HfGa , Co_2HfSi et Co_2HfSn [46,47,51–53] nous pouvons déduire ce qui suit:

- Dans la structure $L2_1$, les deux atomes Co occupent des sites à symétrie T_d , tandis que les atomes Hf et Z (Z= Al, Ga, Si, Sn), occupent des sites à symétrie O_h . Le moment magnétique pour l'atome Hf est localisé au niveau du site cubique, et pour les atomes de Co au niveau des sites tétraédriques qui forment un simple sous-réseau cubique, les deux interagissent les uns avec les autres, ce qui peut conduire à une interaction magnétique itinérante supplémentaire entre les atomes de Co.
- Les états proches du niveau de Fermi peuvent donc être bien attribués à l'hybridation covalente et à l'hybridation orbitale **d-d** entre les métaux de transition.
- Il est également intéressant de noter que les atomes **Z** bien que n'étant pas directement liés au gap de spin minoritaire, ils participent à un rôle actif dans la demi-métallicité des alliages de Heusler, en permettant aux états **s** et **p** de s'hybrider avec les électrons **d** et déterminer le degré d'occupation orbitale **p-d**. En conséquence, l'hybridation entre les électrons **p-d** influence à la fois la formation et la largeur ultérieure de la bande interdite.
- Les états **s** et **p** des éléments du groupe principal ont des états à basse d'énergie et partiellement occupés. Par conséquent, ces orbitales prendront partiellement les électrons **d** du métal de transition, réduisant formellement le nombre d'électrons dans les états **d** correspondants (cinq électrons **d** pour Al, Ga et quatre pour Si, Sn). De plus, la contribution des éléments du groupe principal à la structure de la bande est faible par rapport à celle des métaux de transition.
- Un écart d'énergie (gap) sépare les états **s** des états **p**, dont leur taille dépend de l'élément Z. Il apparaît petit pour les composés contenant Al et Ga ; cependant, il est beaucoup plus grand pour les composés contenant du Sn et du Si.
- Les bandes sont formées principalement d'états **d** d'atomes Co et Hf, dans lesquels les états **d** sont divisés en deux états distincts : un doublet avec une symétrie **d-eg** (dz_2 et dx_2-y_2) et un triplet avec une symétrie **d-t2g** (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}) dans le champ cristallin cubique. Tandis que les états **p**

des éléments Z (Z = Al, Ga, Si et Sn) participent à l'hybridation ; de sorte qu'ils s'hybrident énergétiquement avec les électrons **d** des métaux de transition.

- ▶ L'origine de l'écart en Co_2HfZ est établie par l'hybridation entre les plus proches voisins des orbitales **3d** de Co–Co et de même pour les orbitales **5d** Hf–**3d**Co.
- ▶ L'écart (gap) provient essentiellement de l'hybridation covalente **3d_{t2g}Co-5d_{eg}Hf** entre les états **d_{t2g}** à basse d'énergie dans l'atome Co à haute valence et les états **d_{eg}** à haute d'énergie dans l'atome Hf à basse valence, conduisant à la formation des bandes liant et anti-liant séparées par un espace (gap).

De plus, dans la partie supérieure du spin-down, l'interaction entre le **3d_{t2g}-Co1** et **5d_{t2g}-Hf** forme principalement la bande de valence.

A noter que à basse d'énergie, la contribution du **3d_{t2g}-Co2** est également significative.

Tandis que l'état (**3d_{eg}-Co1**) - (**5d_{eg}-Hf**) hybride avec les états **3d_{eg}-Co2** et **3d_{t2g}-Co2** pour former la bande de conduction. On note aussi que le **3d_{eg}-Co1** induit la nature métallique dans la configuration spin-up, s'il intercepte le niveau de Fermi.

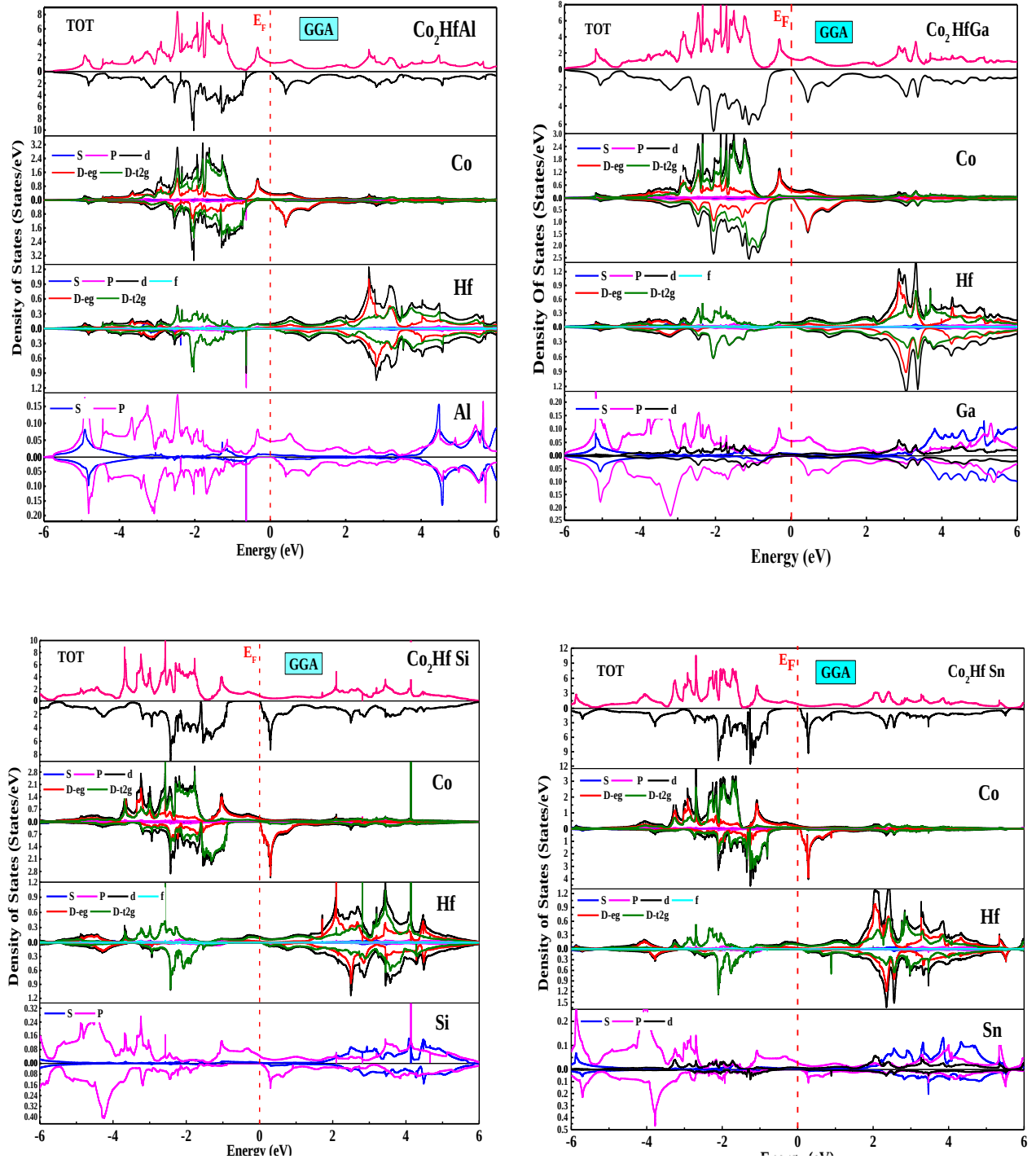


Figure III-6: Trace la densité d'états électroniques (totale et la DOS partielle) pour les alliages Co_2HfAl , Co_2HfGa , Co_2HfSi et Co_2HfSn .

La Figure III-7 montre que les densités d'états totales TDOS devient similaire et proche, avec de petits réarrangements de la forme des pics pour tenir compte de la neutralité de charge, pour les composés qui contiennent des éléments Z du même groupe dans le tableau périodique [51] ; où Al, Ga ont les mêmes configurations électroniques dans leur couche de valence, les mêmes pour Si, Sn. En outre, tous les pics se déplacent vers les énergies inférieures lors du changement des

éléments Z du groupe IIIA au groupe IVA. Ce décalage est le plus évident dans les états de spin-down, ce qui conduit à une diminution de la séparation des bandes.

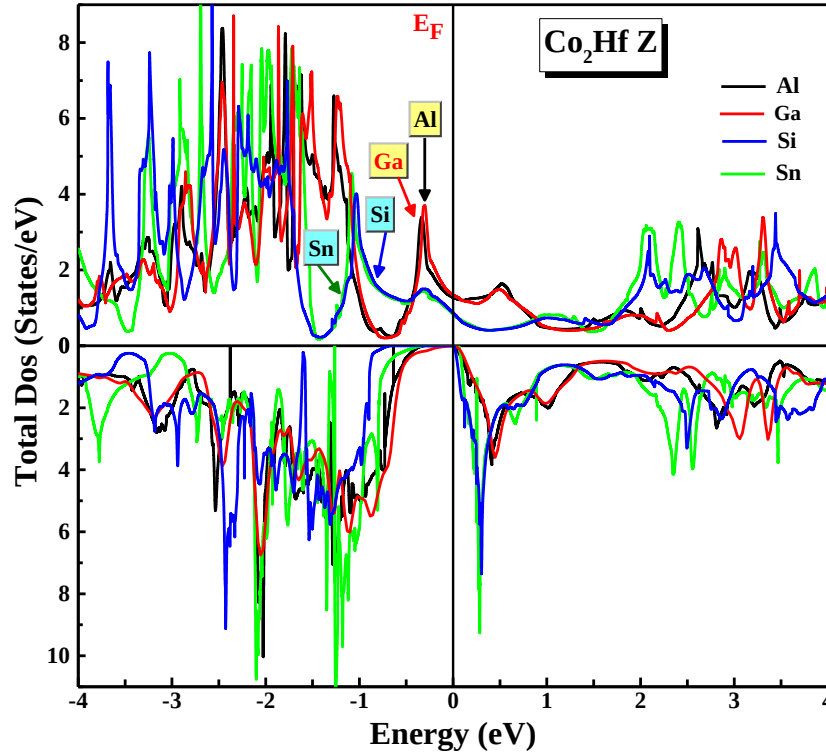


Figure III-7: Densité électronique totale d'états (TDOS) de Co_2HfZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}$ et Sn).

III.3. Propriétés élastiques et stabilité mécanique

III.3.1. Introduction

Les propriétés élastiques des matériaux sont cruciales pour leurs applications techniques, scientifiques et médicales telles que la résistance élastique des piliers et des poutres dans les bâtiments et les ponts, la compatibilité des matériaux médicaux et dentaires avec les tissus et les Os du corps humain et des matériaux solides mais légers pour avions et automobiles.[54] Par conséquent, les propriétés élastiques sont essentielles pour les applications des matériaux et elles peuvent être facilement évaluées en utilisant les constantes élastiques. La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est un outil théorique très efficace, où les calculs des premiers principes ont été utilisés avec succès pour étudier les propriétés élastiques des solides.[55,56]

Les propriétés élastiques définissent les propriétés du matériau qui subit une contrainte, se déforme puis récupère et reprend sa forme d'origine après la fin de la contrainte, alors les constantes élastiques C_{ij} jouent un rôle clé dans la définition des propriétés des matériaux et montrent leur réponse lorsqu'elles sont exposées à des forces externes.[57,58] de plus, ces constantes jouent un rôle important en fournissant des informations précieuses sur la caractéristique de liaison entre les plans atomiques adjacents, le caractère anisotrope de la liaison

et la stabilité structurale[59]. Chacune de ces constantes élastiques représente une mesure de la dureté pour un type particulier de déformation de la maille élémentaire.

Les différents phénomènes fondamentaux sont directement liés à la propriété élastique, par ex. potentiel interatomique, équation d'état, spectres de phonons ainsi que thermodynamique avec chaleur spécifique, dilatation thermique, température de Debye, point de fusion, etc.[60]

Nous avons calculé les propriétés élastiques des composés Heusler Co_2HfZ par le package IRelast, développé par M. Jamal[54], et qui est déjà intégré en 2014 au l'interfacé de code Wien2k[61] dans la méthode ab initio FP-(L)APW+ lo [62], ce dernier est l'un des codes DFT les plus couramment utilisés. Le package IRelast calcule efficacement les propriétés élastiques des cristaux avec différentes symétries en fonction de la dérivée de second ordre de l'énergie par rapport à la déformation à déformation nulle.

Donc, les constantes élastiques sont calculées par la méthode de l'énergie de déformation, dans laquelle un ensemble approprié de déformations est appliqué au réseau de cellules unitaires non déformé avec les constantes de réseau optimisées. Les constantes élastiques sont ensuite déterminées à partir de la variation résultante de l'énergie totale après déformation [57,58].

Les modules élastiques nécessitent la connaissance de la dérivée de l'énergie en fonction de la déformation du réseau. Dans le cas du système cubique, il n'y a que trois constants élastiques indépendants, à savoir, C_{11} , C_{12} et C_{44} . Il faut donc un ensemble de trois équations pour déterminer toutes les constantes, ce qui signifie que trois types de déformation doivent être appliqués aux cristaux de départ.

La méthode Voigt-Reuss-Hill (VRH) est utilisée pour obtenir le module de cisaillement (G), les modules de compressibilité (B), et d'autres paramètres à l'aide des équations suivante :[63–66]

$$B_V = \frac{(C_{11} + 2C_{12})}{3} \quad \text{et} \quad G_V = \frac{(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})}{5} \quad \text{III-7}$$

Les formules de Reuss pour les modules de compressibilité B et module de cisaillement G sont :

$$B_V = B_R \quad \text{et} \quad G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})]} \quad \text{III-8}$$

☞ L'indice V et R indique la limite de Voigt et Reuss.

L'approximation de Hill pour les modules de compressibilité et de cisaillement (B , G) est déterminée comme suit :

$$B_H = \frac{(B_V + B_R)}{2} \quad \text{et} \quad G = \frac{(G_V + G_R)}{2} \quad \text{III-9}$$

Et pour obtenir le module d'Young (**Y**) et le coefficient de Poisson (**v**), on utilise les modules élastiques de Hill (**B**) et (**G**) par les équations suivantes :

$$Y = \frac{9BG}{3B + G} \quad \text{III-10}$$

$$\nu = \frac{3B - Y}{6B} \quad \text{ou} \quad \nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad \text{III-11}$$

Le facteur d'anisotropie de Zener (**A**) est donné par :

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

III.3.2. Stabilité mécanique

Les propriétés élastiques et la stabilité mécanique d'un matériau sont envisagées à partir de l'information des constantes élastiques. De là, les propriétés mécaniques telles que la déviation de charge, la liaison interatomique, la ténacité, la rupture, la déformation interne, le coefficient de Poisson, la température de fusion et les vitesses du son d'un cristal sont dérivées.[67]

Les propriétés élastiques d'un solide définissent la résistance et la compressibilité sous la pression externe exercée et décrivent sa capacité à reprendre leur forme d'origine ou proche de l'origine après avoir subi des contraintes et des déformations, et jouent donc un rôle important en fournissant des informations précieuses sur les caractéristiques de liaison entre plans d'atomes adjacents.[53,68].

Le nombre de constants élastiques dépend de la structure dans laquelle le matériau cristallise. Pour analyser la nature ductile et fragile de ces composés Full-Heusler Co_2HfZ , nous avons étudié les propriétés élastiques et mécaniques des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , module de compressibilité (B), module de cisaillement (G), module de Young (Y), coefficient de Poisson (ν), facteur d'anisotropie de cisaillement (A) et l'indice de Pugh B/G .

Nous avons également calculé l'élastique transversal (V_t), l'élastique longitudinal (V_l), la vitesse moyenne des ondes (V_m), la température de Debye (θ_D) et la température de fusion (T_{melt}), pour obtenir plus d'informations sur la stabilité mécanique. Les constantes élastiques calculées et leurs dérivées pour les composés Co_2HfZ ($Z = \text{Al, Ga, Si et Sn}$) sont répertoriées dans les Tableau III-5 et Tableau III-6.

Tableau III-5: Les constantes élastiques calculées C_{11} , C_{12} et C_{44} , module de compressibilité (B), module de cisaillement (G), modulus de Young (Y) (en GPa), Coefficient de Poisson (ν), facteur anisotrope de Zener (A) et B / G l'indice de Pugh pour les composés Co_2HfZ ($Z = \text{Al, Ga, Si et Sn}$).

Composés	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$B(\text{GPa})$	$G(\text{GPa})$	$Y(\text{GPa})$	ν	A	B/G	CP
Co_2HfAl	291.610	135.628	122.770	187.622	102.349	259.805	0.269	1.574	1.833	12.858
Co_2HfGa	279.532	154.645	121.903	196.274	93.198	241.387	0.295	1.952	2.106	32.742
Co_2HfSi	299.401	170.074	131.751	213.183	99.012	257.215	0.298	2.037	2.153	38.323
Co_2HfSn	272.905	138.001	107.927	182.969	89.386	230.605	0.289	1.600	2.047	30.074

 Les cristaux cubiques de Co_2HfZ ($Z = \text{Al, Ga, Si et Sn}$) ont trois constants élastiques indépendants, à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} qui décrivent respectivement la déformation longitudinale, l'expansion transversale et la déformation par cisaillement des matériaux, ainsi ils fournissent des informations importantes sur la nature de la force dans les solides.

Nous pouvons examiner la stabilité mécanique de ces alliages Heusler en utilisant les critères de stabilité de Born suivants :[53,67]

$$C_{12} < B < C_{11}, (C_{11} - C_{12}) > 0, (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \text{ et } C_{11} > 0 ; C_{11} > C_{12} ; C_{44} > 0$$

Pour les alliages Co_2HfZ ($Z = \text{Al, Ga, Si et Sn}$), on note que leurs constants élastiques calculés à des valeurs positifs, et suivent strictement les critères de stabilité de Born, confirmant que les composés Co_2HfZ sont mécaniquement stables. De plus, ces résultats montrent que C_{11} est considérablement plus grand que C_{44} , ($C_{11} > C_{44}$), ce qui implique qu'ils ont une faible résistance à la compression unidirectionnelle et à la déformation par cisaillement alors qu'ils ont plus de résistance à la déformation uniaxiale.

 Nous pouvons voir également, que les valeurs calculées pour le module de compressibilité B_{opt} obtenu par optimisation structurelle, à partir d'un ajustement direct de l'énergie totale à l'équation d'état ($B_{\text{opt}} = 187.910 \text{ GPa} / 193.732 \text{ GPa} / 209.123 \text{ GPa} / 179.364 \text{ GPa}$) pour les alliages Co_2HfAl , Co_2HfGa , Co_2HfSi et Co_2HfSn respectivement, sont approximativement proche du module de compressibilité ($B_{\text{elast}} = 187.622 \text{ GPa} / 196.274 \text{ GPa} / 213.183 \text{ GPa} / 182.969 \text{ GPa}$) de ces composés calculés à partir de la méthode des propriétés élastiques par Wien2k qui assure encore nos résultats.

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}$$

 On suppose généralement que la dureté des matériaux est définie par ses modules élastiques : le module de compressibilité (**B**) est une mesure de la résistance au changement de volume par pression appliquée (représente la résistance à la rupture), tandis que le module de cisaillement (**G**) est une mesure de la résistance aux déformations réversibles sous contrainte de cisaillement (représente la résistance à la déformation plastique) [69]

Donc la dureté peut être définie comme la résistance à la contrainte appliquée à la déformation critique que le système peut supporter avant de céder à une fracture.

Les valeurs obtenues des modules de compressibilité (**B**) et de cisaillement (**G**), comme illustré dans le Tableau III-5, établissent la résistance des composés Co_2HfZ vis-à-vis de la contrainte externe.

Pour les alliages Co_2HfAl , Co_2HfGa , Co_2HfSi et Co_2HfSn , on trouve que les valeurs des modules de compressibilité (**B**) sont supérieures à des valeurs de cisaillement (**G**) (**B** > **G**) ; ceci implique que le paramètre limitant la stabilité de ces alliages est le module de cisaillement **G**.

Une relation simple, reliant empiriquement les propriétés plastiques des matériaux à leurs modules d'élasticité a été proposée par Pugh.

 En revanche, Pugh a déclaré que le rapport **B/G** est étroitement lié à la nature fragile et ductile des matériaux ; et ainsi, mis en évidence une relation significative entre les propriétés élastiques et plastiques des métaux polycristallins purs. Si le rapport **B/G** > 1,75, alors le matériau se comporte de manière ductile, tandis que le matériau se comporte de manière fragile est caractérisé par le rapport **B/G** < 1,75 d'où le matériau est cassant [67,68].

La ductilité des composés Co_2HfZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}$ et Sn) peut être définie en utilisant le rapport de Pugh (**B/G**), les valeurs calculées sont répertoriées dans le Tableau III-5. Selon le critère et d'après notre résultats (**B/G** = 1.833 / 2.106 / 2.153 / 2.047) pour les composés Co_2HfAl , Co_2HfGa , Co_2HfSi et Co_2HfSn respectivement, montrent que ces rapport **B/G** > 1.75 ; qui définit la nature ductile de ces composés et son utilisations ultérieure pour les applications industrielles.

 Le module de Young **Y** est défini comme le rapport entre la contrainte linéaire et la déformation, il est utilisé pour analyser la rigidité du solide, plus le module de Young d'un matériau est élevé, plus le matériau est rigide, de plus si la valeur de **Y** augmente, le caractère covalent du matériau augmente également ce qui a un impact sur la ductilité. Il est donné par équation (III-10). [68]

$$Y = \frac{9BG}{3B + G}$$

Dans notre calcul la valeur du module de *Young* pour le composé Co_2HfAl égale à 259.805 est plus élevé que les autres composés. Nous concluons que Co_2HfAl est le matériau le plus rigide parmi nos composés.

 Le coefficient de Poisson (ν) indique la plasticité du matériau, et sa valeur critique est : $0 < \nu < 0,5$. La valeur inférieure du coefficient de Poisson signifie la meilleure performance plastique et vice versa [60,68].

Le coefficient de Poisson (ν) peut être calculé en utilisant $\nu = (3B-Y) / 6B$ qui est directement lié à l'étendue de la liaison dans le matériau. Pour les solides covalents, elle est inférieure à 0,1, tandis que pour les solides ioniques, cette valeur est de 0,25. Cependant, pour les matériaux métalliques, la plage est de 0,25 à 0,5.[70]

D'après les valeurs de coefficient de Poisson ν vaut 0.269, 0.295, 0.298, 0.289 pour les quatre composés Co_2HfAl , Co_2HfGa , Co_2HfSi et Co_2HfSn respectivement où $0 < \nu$ (0.269 / 0.295 / 0.298 / 0.289) > 0.5 signifie que ces composés ont des meilleure performance plastique.

De plus, ces valeurs calculées de (ν) mentionnée dans le Tableau III-5 signifie un mélange de liaisons interatomiques de type ionique et métallique.

 Le facteur d'anisotropie Zener (A) est une autre grandeur physique importante qui renseigne sur la stabilité structurelle et il est fortement corrélé avec la possibilité d'induire des microfissures dans les matériaux [68,71], Il est calculé par équation II-12 :

$$A = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})}$$

Quand le facteur $A = 1$ signifie que le matériau est parfaitement isotrope, tandis que lorsque A , inférieur ou supérieur à l'unité, signifie anisotrope.[60]

Les valeurs calculées du facteur d'anisotropie de Zener (A), qui figurent sur le Tableau III-5 sont supérieurs à 1 indiquent que ces composés Co_2HfZ ferromagnétiques présentent un comportement anisotropique. On peut voir que la valeur de facteur d'anisotropie de composé Co_2HfSi (2.037) s'écarte largement de l'unité ; ce qui signifie que ce composé est caractérisé par une forte anisotropie élastique par rapport les autres composés. La valeur 1.574 de ce facteur pour l'alliage Co_2HfAl prédit que ce composé à faible anisotropie comparant les autres composés.

Les estimations du facteur d'anisotropie A démontrent une plus grande anisotropie élastique dans les propriétés mécaniques pour les composés Co_2HfZ , ce qui pourrait conduire à une probabilité plus élevée de développer des microfissures ou des défauts structurels pendant le processus de croissance.

✂ Selon Pettifor [72], le caractère de la liaison atomique dans les métaux et les composés, lié également aux caractéristiques fragiles ou ductiles, pourrait être trouvé en considérant la pression de Cauchy (CP) par:

$$CP = C_{12} - C_{44} \quad \text{III-13}$$

Pour la liaison métallique, le CP est positif. De plus, pour la liaison directionnelle avec le caractère angulaire, la pression de Cauchy est négative. [68] D'après les calculs obtenus par l'équation III-13, les valeurs positive de la pression de Cauchy CP ($CP > 0$) montrant un caractère métallique et une nature ductile des composés Full-Heusler Co_2HfZ ($Z = \text{Al, Ga, Si et Sn}$).

La pression de Cauchy n'est pas seulement une indication du comportement fragile/ductile mais aussi de l'existence de forces centrales dans le cristal. La valeur nulle de la pression de Cauchy montre la présence de forces centrales tandis que la valeur non nulle pour les forces non centrales. Les valeurs non nulles de la pression de Cauchy dans les matériaux actuels indiquent la présence de forces interatomiques non centrales.[73]

Tableau III-6: Élastique transversal calculé, élastique longitudinale et la vitesse moyenne des vagues (V_t , V_l , et V_m dans m.s^{-1}) la température de Debye (θ_D) et la température de fusion (T_{melt}) pour divers composés Heusler Co_2HfZ .

Compounds	$V_t(\text{m/s})$	$V_l(\text{m/s})$	$V_m(\text{m/s})$	$\theta_D(\text{K})$	$T_{\text{melt}}(\text{K})$
Co_2HfAl	3185.36	5668.24	3544.45	445.313	2276.4192
Co_2HfSn	2763.82	5081.45	3083.23	374.509	2165.8732
Co_2HfSi	3069.47	5731.3	3428.05	436.117	2322.4587
Co_2HfGa	2846.42	5278.8	3177.39	400.155	2205.0370

La température de Debye θ_D est estimée à partir de la vitesse moyenne du son. Les vitesses du son de cisaillement et de compression de ces composés sont calculées à l'aide des relations

suivantes. $V_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}$, $V_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}}$

En utilisant les équations ci-dessus, la vitesse moyenne du son (V_m) dans ces composés est estimée. A l'aide de ce paramètre, la température de Debye de ces composés peut être calculée. La vitesse moyenne du son (V_m) en termes de vitesse du son de compression (V_l) et de cisaillement (V_t) est exprimée comme :

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad \text{III-14}$$

La température de Debye (θ_D) en termes de vitesse moyenne du son s'écrit :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} V_m \quad \text{III-15}$$

Après le calcul des modules de compressibilité B , et de cisaillement G , on peut obtenir les vitesses de propagation de son longitudinale V_l , transversale V_t , et moyenne V_m , à partir de l'équation de Navier[69,74]:

$$V_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad V_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad \text{III-16}$$

Où ρ la densité de composé.

Une fois que nous avons calculé ces paramètres au-dessous, nous pouvons obtenir la température de Debye θ_D , qui est un paramètre fondamental important étroitement lié à de nombreuses propriétés physiques telles que la chaleur spécifique et la température de fusion.

A basse température, les excitations vibratoires résultent seulement des vibrations acoustiques. Par conséquent, à basse température, la température de Debye calculée à partir des constantes élastiques est identique à celle déterminée à partir de la mesure spécifique. Une des méthodes standard pour calculer la température de Debye θ_D à travers les constantes élastiques, est le lien qui existe entre la vitesse moyenne de propagation du son V_m et θ_D obtenu à partir de la relation suivante [75]:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} V_m \quad \text{III-17}$$

avec $\hbar = h/2\pi$. Les symboles ρ , $\hbar$, k_B , N_A et M représentent respectivement la densité, la constante de Planck, la constante de Boltzman, le nombre d'Avogadro, la masse molaire.

En outre, on a déduit la température de fusion, en utilisant l'expression pour les métaux cubiques[76] :

$$T_m = 553 + 5.91C_{11} \quad \text{III-18}$$

Les résultats de nos calculs sont indiqués dans le Tableau III-6. Il est à noter qu'il n'y a pas des données expérimentales ou théoriques dans la littérature pour la comparaison de nos résultats. Ainsi, nos résultats peuvent être considérés comme une prédiction des températures de Debye pour ces composés. Il ressort clairement du tableau que les valeurs de V_l , V_s et v_m , θ_D diminuent avec l'augmentation de la taille des atomes.

✓ Les tendances des vitesses du son et de la température de Debye montrent la diminution de ces paramètres avec une augmentation des rayons ioniques de l'atome Z (Z = Al, Ga, Si et Sn).

III.4. Propriétés thermodynamiques

III.4.1.1. Introduction

La thermodynamique est une branche qui étudie le comportement thermique des corps, plus exactement les mouvements de chaleur. De façon plus générale, la thermodynamique s'intéresse à l'étude de l'énergie (en particulier l'énergie interne) et de ses transformations.

Il est important d'étudier les propriétés thermodynamiques du Co_2HfZ pour approfondir nos connaissances sur les caractères spécifiques de ces composés lorsqu'ils subissent de fortes contraintes de pression ou température. Les propriétés thermiques sont calculées par le modèle de Debye quasi-harmonique dans le code de Gibbs[74]. Dans ce modèle, les propriétés thermodynamiques sont déterminées à partir des points de volume d'énergie calculés, dans lesquels la fonction de Gibbs hors équilibre $G^*(V, P, T)$ est donnée par la relation suivante :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}(\theta_D(V), T) \quad \text{III-19}$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale par cellule unitaire, PV correspond à la pression hydrostatique, $A(\text{vib})$ est l'énergie libre de vibration de Helmholtz et θ_D est la température de Debye.

Basé sur le modèle de Debye quasi-harmonique de densité d'états de phonons, $A(\text{vib})$ est défini comme suit [77,78]:

$$A_{\text{vib}} = nK_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3\ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad \text{III-20}$$

Où n est le nombre d'atomes par unité de formule, K_B est la constante de Boltzmann et $D(\theta_D/T)$ est l'intégrale de Debye. Pour un solide isotrope, la température de Debye θ_D est décrite comme [78].

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K_B} (6\pi^2 n V^{1/2})^{1/3} f(\nu) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad \text{III-21}$$

Où M est la masse moléculaire par cellule unitaire et B_s est le module de masse adiabatique, désignant la compressibilité du cristal qui est estimée par la compressibilité statique [79] :

$$B_s \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad \text{III-22}$$

Et $f(\nu)$ est donnée comme suit [80] :

$$f(\nu) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\nu}{1-2\nu} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad \text{III-23}$$

Où ν est le coefficient de Poisson, maintenu à 0,25. Ainsi, la fonction de Gibbs hors d'équilibre $G^*(V, P, T)$ en fonction de V , P et T peut être minimisée par rapport au volume (V) comme suit :

$$\left[\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad \text{III-24}$$

En résolvant l'éq.III-21, il est possible d'obtenir l'équation thermique d'état (EOS) $V(P, T)$. Les grandeurs thermodynamiques telles que la capacité calorifique (C_v) à volume constant, le module de compressibilité isotherme (B_T), l'entropie (S) et les coefficients de dilatation thermique (α) sont formulés comme [74].

$$C_v = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_v = 3nK_B \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad \text{III-25}$$

$$C_p = C_v(1 + \alpha \gamma T) \quad \text{III-26}$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_v}{B_T T} \quad \text{III-27}$$

$$B_T = V \left(\frac{\partial^2 G^*(V, P, T)}{\partial V^2} \right) \quad \text{III-28}$$

$$S_v = nK_B \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad \text{III-29}$$

$$U = nK_B T \left[\frac{3\theta_D}{8T} + 3D(\theta_D/T) \right] \quad \text{III-30}$$

Où γ est le paramètre de Grüneisen qui est décrit comme [74]:

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta_D(V)}{d \ln V} \quad \text{III-31}$$

Ces propriétés thermodynamiques sont étudiées dans la gamme de température de 0 à 1200 K et la gamme de pression de 0 à 40 GPa. Les effets de la température et de la pression sur le volume (V), le module de masse (B), la capacité calorifique (C_v), la température de Debye (θ_D), la dilatation thermique (α) et l'entropie (S) sont illustrés dans les Figure III-8 à Figure III-15.

Le modèle quasi-harmonique de *Debye*, implémenté dans le programme *Gibbs* [74], est appliqué avec succès pour prédire les propriétés thermiques

III.4.1.2. Influence de la température et de la pression sur le Volume normalisé

La Figure III-8 ($V=f(T)_p$) montre la variation du volume V de la cellule unitaire en fonction de la température T à des pressions fixes 0, 10, 20, 30 et 40 GPa. On voit qu'à une température donnée, le volume diminue lorsque la pression augmente.

Par contre, à une pression donnée, le volume V augmente avec la température T avec une vitesse très lente. L'examen des données de la figure montre que les volumes calculé à pression nulle et température nulle sont de 361.16 bohr^3 pour Co_2HfAl , 358.45 bohr^3 pour Co_2HfGa , 347.79 bohr^3 pour Co_2HfSi et 399.39 bohr^3 pour Co_2HfSn , on observe que ces résultats sont proches avec les données obtenues dans les propriétés structurales : $V_{\text{Co}_2\text{HfAl}} = 359.2031 \text{ bohr}^3$, $V_{\text{Co}_2\text{HfGa}} = 356.6628 \text{ bohr}^3$, $V_{\text{Co}_2\text{HfSi}} = 345.9577 \text{ bohr}^3$, $V_{\text{Co}_2\text{HfSn}} = 397.4778 \text{ bohr}^3$.

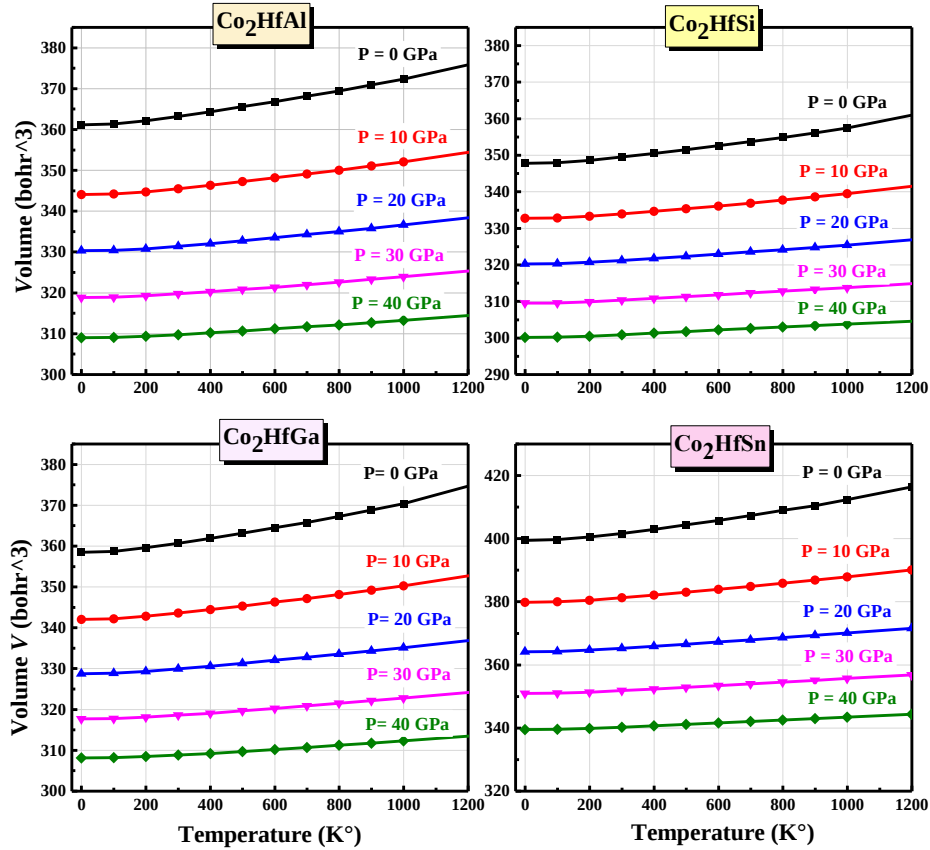


Figure III-8: volume de la cellule unitaire en fonction de la température aux différentes pressions pour les composés Co_2HfZ ($Z = \text{Al, Ga, Si et Sn}$).

III.4.1.3. Influence de la température et de la pression sur le module de compressibilité

La variation de module de compressibilité B en fonction de la température T à différentes pressions P pour les alliages étudiés Co_2HfZ ($Z = \text{Al, Ga, Si et Sn}$) est représentée sur la Figure III-9. Pour ces matériaux, on voit bien que pour des températures entre 0 et 100 K, la valeur du module de compressibilité B reste à peu près constante en raison de la faible variation du volume de la maille élémentaire. A des températures supérieures à 100 K ($T > 100$) et allant jusqu'à 1200 K pour ces composés, on voit que B décroît linéairement avec l'augmentation de la température. À la température zéro et la pression zéro, la valeur du module de compressibilité B se trouve égale à 186.00 GPa pour Co_2HfAl , 192.16 GPa pour Co_2HfGa , 206.82 GPa pour Co_2HfSi et

178.93 GPa pour Co_2HfSn . On peut remarquer aussi qu'à une température déterminée, le module de compressibilité augmente avec la pression, pour tous les composés Co_2HfAl , Co_2HfGa , Co_2HfSi et Co_2HfSn . Par conséquent, le matériau étudié est caractérisé par un taux de compressibilité important et une forte dureté [81]

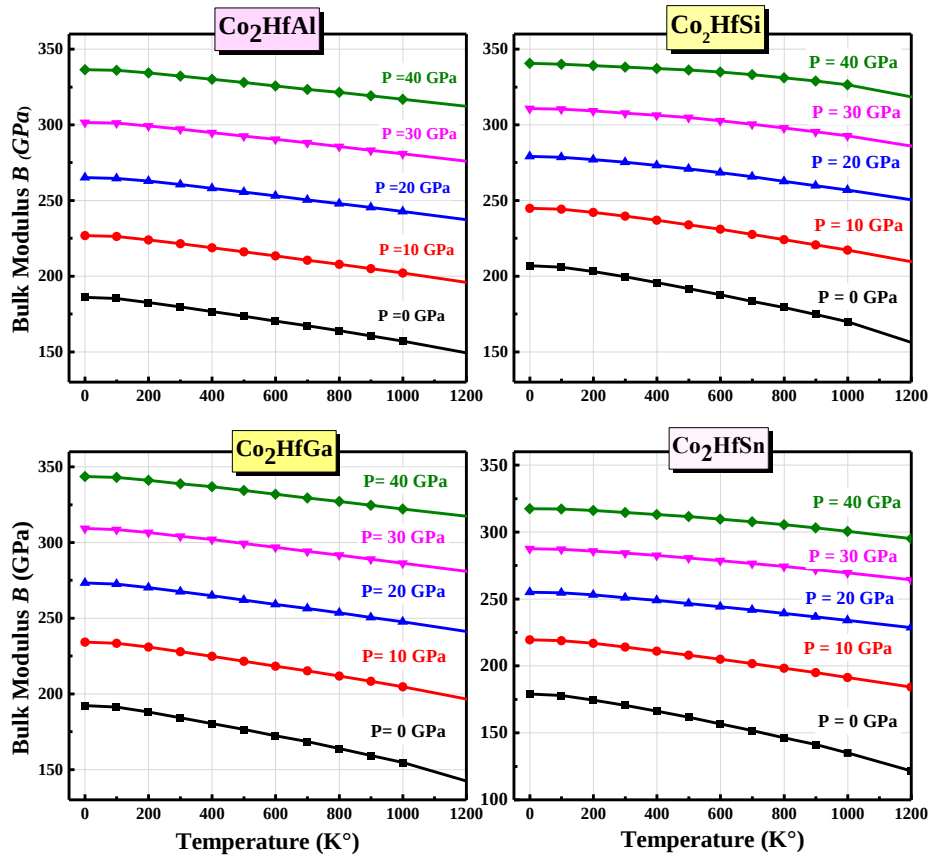


Figure III-9: Module de compressibilité B en fonction de la température aux différentes pressions pour les composés Co_2HfZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}$ et Sn).

III.4.1.4. Influence de la température et de la pression sur les capacités calorifiques

La capacité thermique (ou capacité calorifique) d'un corps est une grandeur permettant de quantifier la possibilité qu'a un corps d'absorber ou restituer de l'énergie par échange thermique au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie. La capacité thermique est l'énergie qu'il faut apporter à un corps pour augmenter sa température d'un kelvin. Elle s'exprime en joule par kelvin (J/K) [82]. C'est une grandeur extensive [83]: plus la quantité de matière est importante plus la capacité thermique est grande. Toutes choses étant égales par ailleurs, plus la capacité thermique d'un corps est grande, plus grande sera la quantité d'énergie échangée au cours d'une transformation s'accompagnant d'une variation de la température de ce corps. On peut définir deux grandeurs macroscopiques : les capacités calorifiques isobare C_p (à pression constant) et isochore C_v (à volume constant).

La différence entre la chaleur spécifique à pression constante et la chaleur spécifique à volume constant est liée au travail qui doit être fourni pour dilater le corps en présence d'une pression externe. On sait aussi que :

$$H = U + PV \quad \text{III-32}$$

Où U est l'énergie interne et H l'enthalpie.

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(PV)}{dT} \quad \text{III-33}$$

Soit :

$$C_p = C_v + \frac{d(PV)}{dT} \quad \text{III-34}$$

En phase condensée, les capacités calorifiques à volume et à pression constants ont des valeurs voisines vu que la variation du produit PV avec la température est négligeable. La loi de Kopp ou loi de Kopp-Neumann a pour énoncer : « La capacité calorifique d'un composé chimique à l'état solide est la somme des capacités calorifiques des éléments qui le composent ». Alors, la capacité calorifique des composés formés de quatre atomes (comme notre composé étudié Co_2HfZ) devrait être égale quatre fois celle observée pour les composés monoatomiques, soit $(3R * 4 = 3 * 8,314 * 4 \text{ J.mol}^{-1}) 100 \text{ J.mol}^{-1}$.

Dans le cas des solides, la **loi de Dulong et Petit** à hautes températures est applicable et permet notamment de prouver qu'à basse température, C_v varie en T^3 du fait de la contribution des phonons. La contribution des électrons qui est proportionnelle à la température est ajoutée pour les métaux.[84]

La variation des capacités calorifiques à volume constant (Capacité thermique isochore) (C_v) avec la température T à différentes pressions 0, 10, 20, 30 et 40 GPa, est représentée dans la Figure III-10. A plus basse température ($T < 300 \text{ K}$), la capacité calorifique C_v augmente rapidement avec l'augmentation de la température T et il est proportionnel à T^3 . [65] Cependant, à haute température ($T > 300 \text{ K}$), C_v augmente lentement et tend vers la limite de Petit et Dulong, commune à tous les solides à haute température. De plus, à 900 K et 0 GPa, les valeurs calculées de C_v sont de 98.699 J/mol·K pour Co_2HfAl , 98.924 J/mol·K pour Co_2HfGa , 98.736 J/mol·K pour Co_2HfSi et 98.916 J/mol·K pour Co_2HfSn .

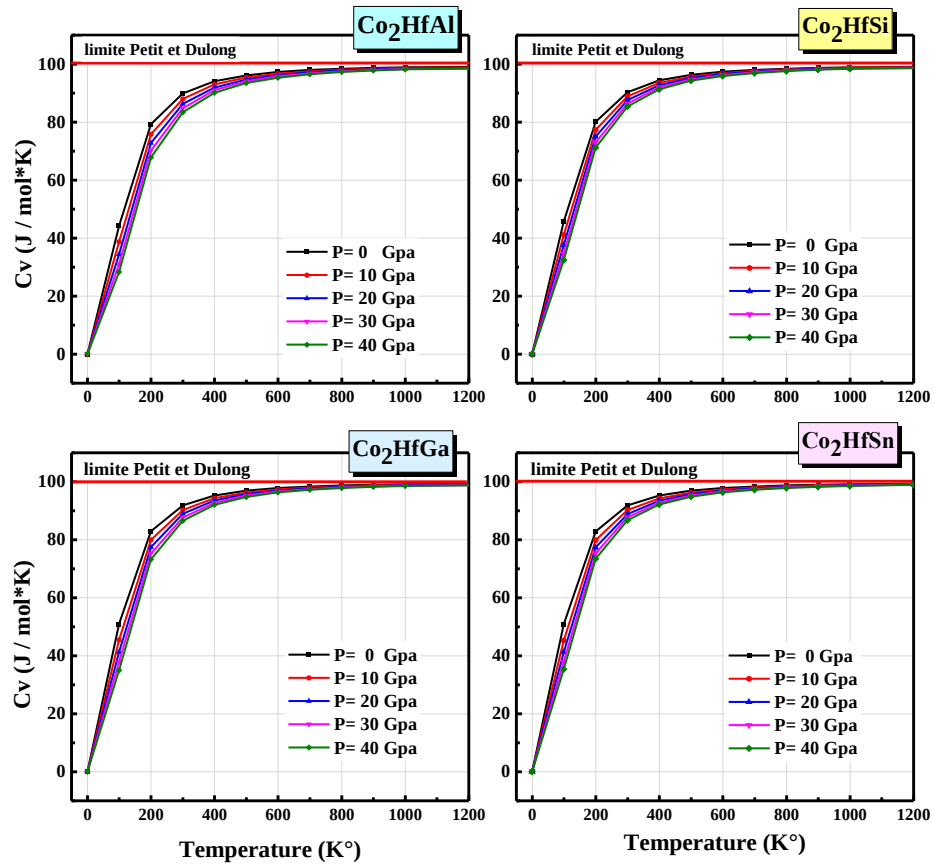


Figure III-10: Variation de la capacités calorifiques avec la température à différentes pressions de 0 à 40 GPa pour les composés Co_2HfZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}$ et Sn).

III.4.1.5. Influence de la température et de la pression sur le module de la dilatation thermique

La Figure III-11 montre la variation de module de la dilatation thermique α en fonction de la température T à des pressions déterminées pour les alliages étudiés Co_2HfZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}$ et Sn). On observe que le coefficient de dilatation thermique, pour tous les composés, varie exponentiellement à basse température jusqu'à $T=300\text{K}$, tandis qu'elle augmente linéairement, au-dessus de cette température. A température fixe, le module de dilatation diminue avec la pression. A la pression zéro et 300 K, le coefficient de la dilatation thermique est $3.062 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ pour Co_2HfAl , $3.219 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ pour Co_2HfGa , $2.702 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ pour Co_2HfSi et $3.064 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ pour Co_2HfSn .

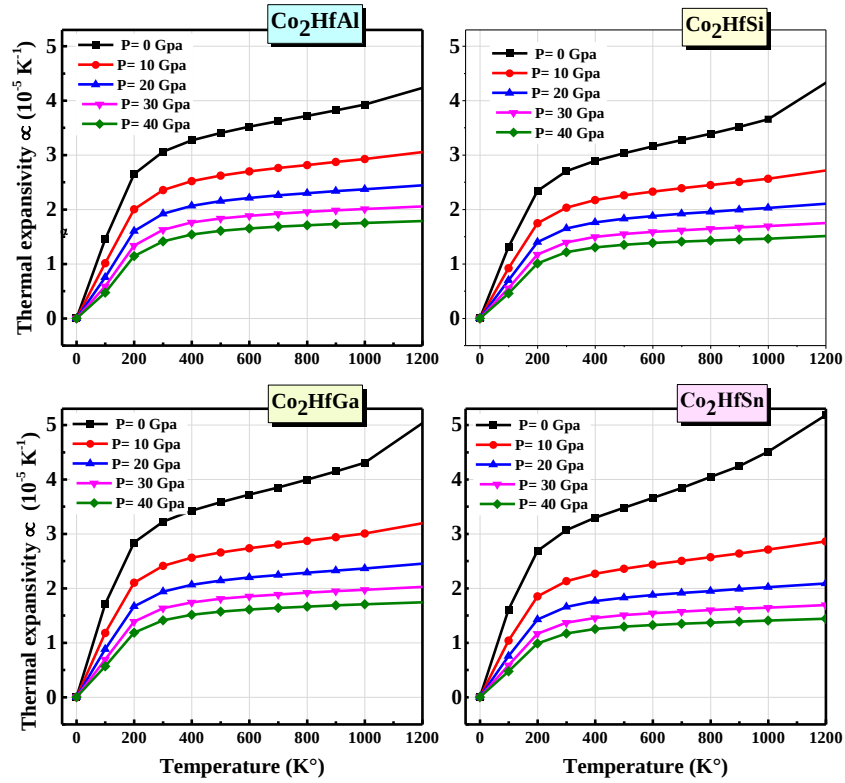


Figure III-11: La variation du coefficient de dilatation thermique α avec la température et la pression pour les composés Co_2HfZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}$ et Sn).

III.4.1.6. Influence de la température et de la pression sur la température de Debye

Sur la Figure III-12, on présente l'effet de la température T sur la température de Debye θ_D aux pressions 0, 10, 20, 30 et 40 GPa pour les composés Co_2HfAl , Co_2HfGa , Co_2HfSi et Co_2HfSn . Ces figures montrent que la température de Debye θ_D reste constante de 0 à 50 K, et décroît linéairement avec la température pour $T > 50$ K. La valeur calculée de la température de Debye θ_D , à pression nulle $P=0$ et à température zéro $T=0\text{K}$, se trouve égale à 442.41 K, 395.56 K, 431.10 K et 396.18 K pour Co_2HfAl , Co_2HfGa , Co_2HfSi et Co_2HfSn , respectivement. Ces résultats sont proches de ceux obtenus à partir des constantes élastiques (voir Tableau III-6). Le calcul, à $T=0$ K et $P=0$ GPa, montre que la température de Debye θ_D diminue avec la nature de l'élément chimique Z de même groupe dans les alliages Co_2HfZ , que soit Z appartienne au groupe IIIA (Al, Ga) ou IVA (Si, Sn)

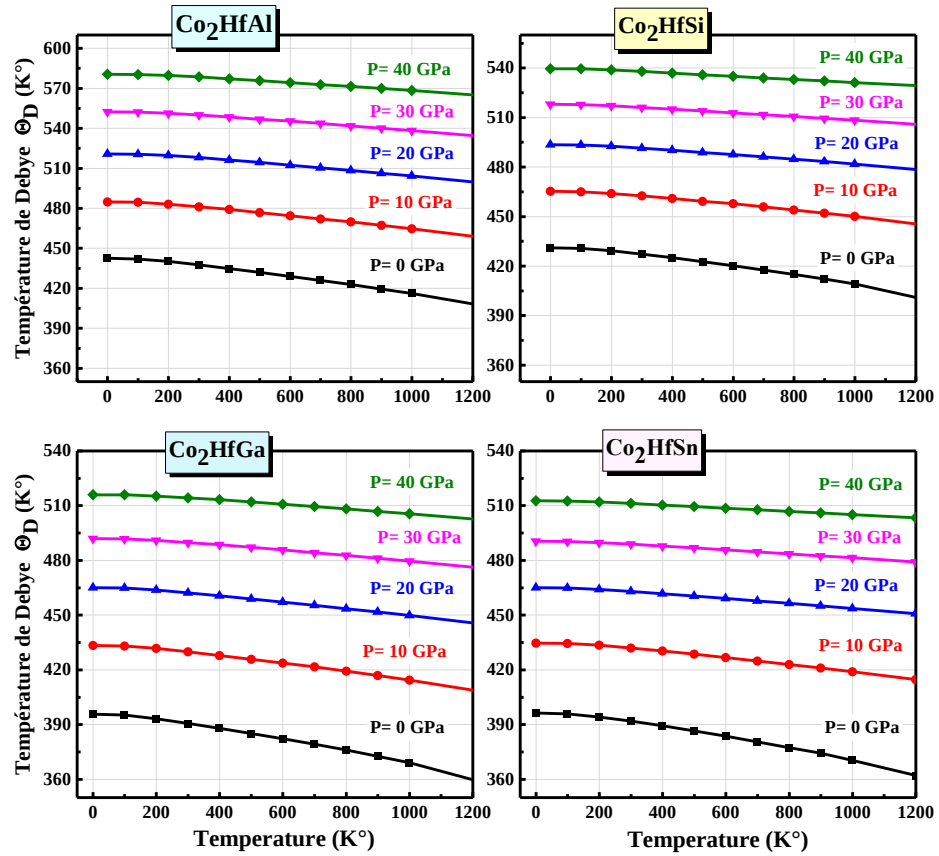


Figure III-12: Variation de la température de Debye Θ_D avec la température T à différentes pressions de 0 à 40 GPa pour Co_2HfZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}$ et Sn).

III.4.1.7. Influence de la température et de la pression sur l'énergie libre G

La variation de l'énergie libre G en fonction de la température T aux différentes pressions, pour les composés Co_2HfAl , Co_2HfGa , Co_2HfSi et Co_2HfSn , est représentée sur la Figure III-13. L'énergie libre G diminue progressivement avec l'augmentation de la température T à une pression donnée, tandis qu'elle diminue avec la pression à une température fixe.

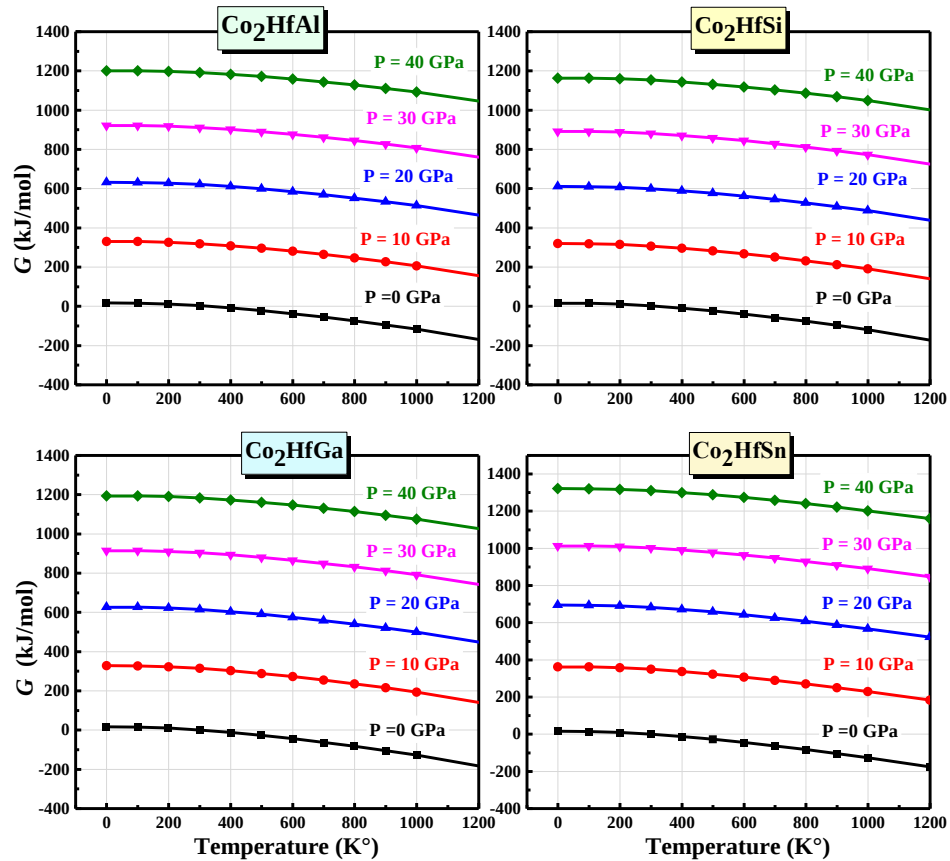


Figure III-13: Energie libre G en fonction de la température T aux différentes pressions pour les composés Co_2HfZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}$ et Sn).

III.4.1.8. Influence de la température et de la pression sur l'entropie S

En thermodynamique classique, l'entropie est une fonction d'état extensive (c'est-à-dire dépendante de la masse ou du volume de matière). La variation totale d'entropie (système+extérieur) doit être positive (2ème principe) pour que le processus soit spontané. Le premier principe traduit la conservation de l'énergie lors de l'évolution d'un système. Le troisième principe de la thermodynamique stipule que l'entropie d'un corps pur est nulle à la température de 0 K. Enoncé du 3ème Principe, l'entropie absolue à zéro Kelvin (0K): L'entropie S de tous les corps purs est nulle à la température de 0 K : On peut imaginer qu'à cette température tous les corps purs, corps simples ou corps composés, qui sont dans l'état solide, sont parfaitement ordonnés [85]. Le coefficient de dilatation isotherme l (anciennement chaleur latente de dilatation isotherme), grandeur intensive exprimée en pascals, Pa. Il représente la chaleur absorbée par le corps à température constante rapportée à la variation de volume du corps engendrée par cette transformation ; on a, à température constante ;

$$l = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad \text{III-35}$$

Coefficient de dilatation isotherme :

Pour tout système en équilibre thermodynamique, il existe une fonction d'état notée S , appelée entropie, grandeur extensive additive exprimée en J/mol*K, vérifiant pour une transformation élémentaire réversible [85]:

$$S = \frac{Q_{rév}}{T} \quad \text{III-36}$$

Plus l'entropie du système est élevée, moins ses éléments sont ordonnés, liés entre eux, capables de produire des effets mécaniques, et plus grande est la part de l'énergie inutilisable pour l'obtention d'un travail ; c'est-à-dire libérée de façon incohérente.

Le premier principe de la thermodynamique est un principe de conservation : il impose qu'une transformation thermodynamique doit se faire de telle sorte que la variation d'énergie du système thermodynamique soit égale à celle échangée avec le milieu extérieur, le bilan énergétique étant nul.

A l'échelle microscopique, l'entropie mesure le degré de désordre d'un système : plus l'entropie est élevée, plus le désordre est important. Pour le solide, la différentielle de l'entropie est donnée par [86,87] :

$$dS = mC_p \frac{dT}{T} \quad \text{III-37}$$

Avec C_p est la capacité thermique à pression constante. Dans l'approximation quasi harmonique l'entropie est donnée par :

$$S = rk_B \int_0^\infty g(\omega) \left\{ \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \left[\coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) - 1 \right] - \ln \left[1 - \exp \left(- \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right] \right\} d\omega \quad \text{III-38}$$

Les variations de l'entropie S en fonction de la température T pour les composés Co_2HfAl , Co_2HfGa , Co_2HfSi et Co_2HfSn sont illustrées respectivement sur la Figure III-14.

- ♣ Le 2^{ème} deuxième principe de la thermodynamique énonce que : pour tout système, il existe une fonction d'état extensive S appelée entropie. Et la 3^{ème} **Principe** de la thermodynamique énonce que L'entropie S de tous les corps purs est nulle à la température de 0 K : donc à cette température tous les composés, qui sont dans l'état solide, sont parfaitement ordonnés.
- ♣ À température de $T= 0$ K ; L'entropie S pour les 4 composés étudiés est nulle $S=0$. Donc elle obéit aux deuxième, et troisième principe de la thermodynamique. Ensuite, l'entropie S augmente plus rapidement (fortement) de manière presque linéaire avec l'augmentation de la température T , pour une pression P donnée. En outre, L'entropie S diminue avec l'augmentation de la pression p , à une température déterminée.

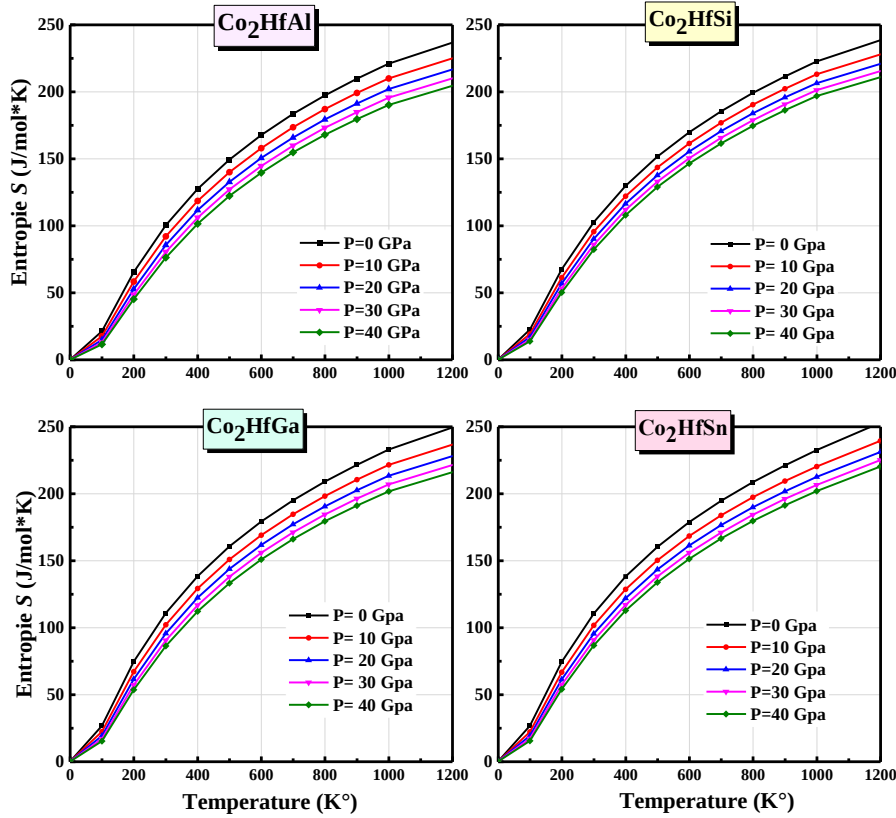


Figure III-14: Entropie S en fonction de la température T aux différentes pressions pour les composés Co₂HfZ ($Z = \text{Al, Ga, Si et Sn}$).

III.4.1.9. Influence de la température et de la pression sur l'énergie interne U

L'énergie interne U d'un corps est constituée de : L'énergie cinétique des atomes, l'énergie potentielle des divers constituants, les énergies des liaisons internes aux atomes et noyaux et aussi l'énergie quantique d'agitation des particules atomiques. L'énergie interne dans un solide est due à la vibration des atomes autour de leur position d'équilibre. Quand l'onde acoustique se propage dans un solide, on peut lui associer une quasi-particule appelée phonon de type boson. L'étude des propagations des ondes acoustiques montre que l'énergie d'un phonon est limitée par une valeur maximale ϵ_m . Dans l'approximation quasi-harmonique l'énergie interne est donnée par [86,87]:

$$U = \frac{1}{2} r \int_0^{\infty} g(\omega) (\hbar \omega) \coth \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) d\omega \quad \text{III-39}$$

Où r est le nombre de degrés de liberté dans la cellule unitaire, $\hbar$ est la constante de Planck réduite, k_B est la constante de Boltzmann, et $g(\omega)$ est la densité d'états des phonons.

Les variations de l'énergie interne U en fonction de la température T , pour les alliages étudiés Co₂HfZ ($Z = \text{Al, Ga, Si et Sn}$), sont illustrées respectivement sur la Figure III-15. Nous remarquons qu'au-dessus de la température ambiante $T = 300$ K, la variation de l'énergie interne U est linéaire et croissante, et presque ne varie pas avec la pression à une température fixe supérieure à 300 K,

tandis qu'elle augmente avec la pression pour $T < 300$ K. On a trouvé que les valeurs calculées de l'énergie interne à la température de 0 K sont respectivement de l'ordre de 16.55 kJ/mol, 14.80 kJ/mol, 16.13 kJ/mol et 14.82 K.J.mol⁻¹, pour les composés Co₂HfAl, Co₂HfGa, Co₂HfSi et Co₂HfSn, respectivement.

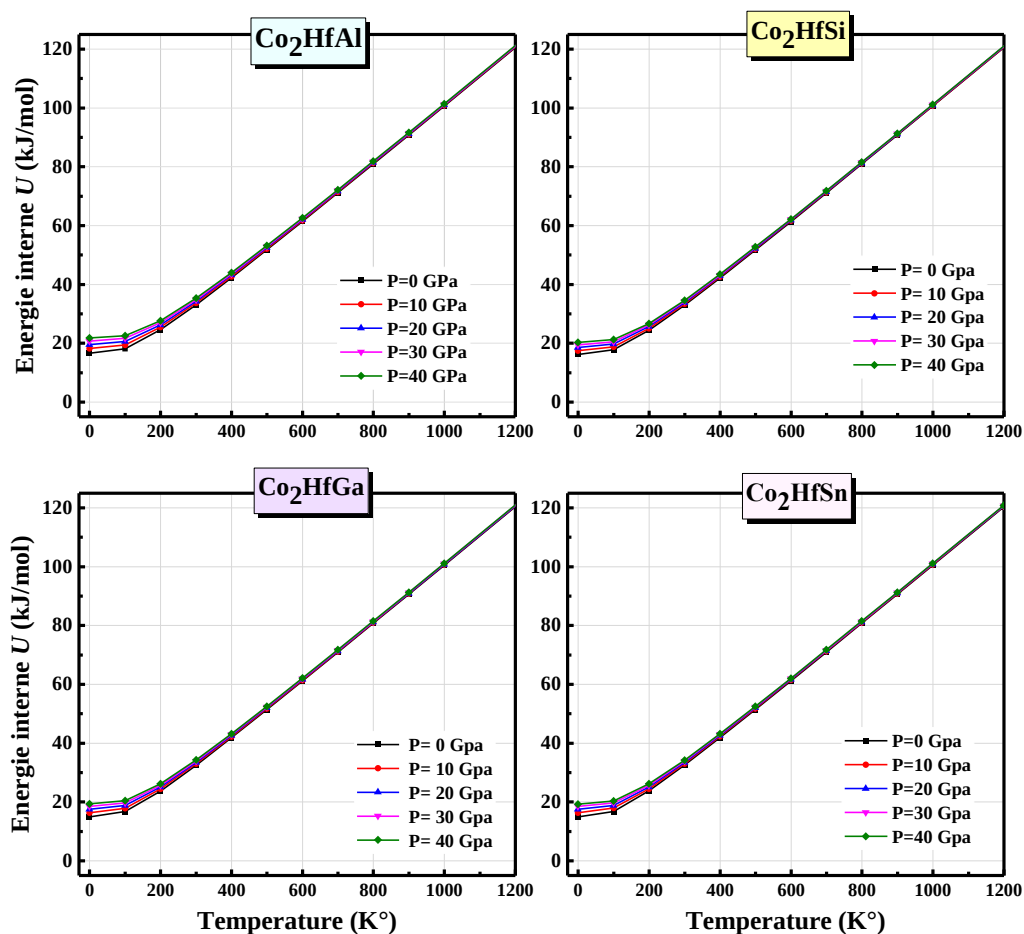


Figure III-15: Energie interne U en fonction de la température T aux différentes pressions pour les composés Co₂HfZ (Z =Al, Ga, Si et Sn).

III.5. Références

- [1] Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 3865–3868.
- [2] Galanakis, I.; Ostanin, S.; Alouani, M.; Dreyssé, H.; Wills, J.M. Ab Initio Ground State and L2,3 x-Ray Magnetic Circular Dichroism of Mn-Based Heusler Alloys. *Phys. Rev. B*, **2000**, 61, 4093–4102.
- [3] Kandpal, H.C.; Fecher, G.H.; Felser, C. Calculated Electronic and Magnetic Properties of the Half-Metallic, Transition Metal Based Heusler Compounds. *J. Phys. Appl. Phys.*, **2007**, 40, 1507.
- [4] Block, T.; Felser, C.; Jakob, G.; Ensling, J.; Mühlhling, B.; Gütlich, P.; Cava, R.J. Large Negative Magnetoresistance Effects in Co₂Cr_{0.6}Fe_{0.4}Al. *J. Solid State Chem.*, **2003**, 176, 646–651.
- [5] Babiker A., S.; Gao, G.; Yao, K. Half-Metallicity and Magnetism of Heusler Alloys Co₂HfZ (Z=Al, Ga, Ge, Sn). *J. Magn. Magn. Mater.*, **2017**, 441, 356–360.
- [6] Aguayo, A.; Murrieta, G. Density Functional Study of the Half-Metallic Ferromagnetism in Co-Based Heusler Alloys Co₂MSn (M = Ti, Zr, Hf) Using LSDA and GGA. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2011**, 323, 3013–3017.
- [7] Rauf, S.; Arif, S.; Haneef, M.; Amin, B. The First Principle Study of Magnetic Properties of Mn₂wsn, Fe₂ysn (Y= Ti, v), Co₂ysn (Y= Ti, Zr, Hf, v, Mn) and Ni₂ysn (Y= Ti, Zr, Hf, v, Mn) Heusler Alloys. *J. Phys. Chem. Solids*, **2015**, 76, 153–169.
- [8] Rai, D.P.; Thapa, R.K. A Half-Metallic Ferromagnetism Study of Co₂YAl (Y=Zr, Nb, Hf) Based on GGA. *J. Spintron. Magn. Nanomater.*, **2012**, 1, 97–103.
- [9] Yin, M.; Chen, S.; Nash, P. Enthalpies of Formation of Selected Co₂YZ Heusler Compounds. *J. Alloys Compd.*, **2013**, 577, 49–56.
- [10] Blaha, P.; Schwarz, K.; Tran, F.; Laskowski, R.; Madsen, G.K.H.; Marks, L.D. WIEN2k: An APW+lo Program for Calculating the Properties of Solids. *J. Chem. Phys.*, **2020**, 152, 074101.
- [11] Perdew, J.P.; Levy, M. Physical Content of the Exact Kohn-Sham Orbital Energies: Band Gaps and Derivative Discontinuities. *Phys. Rev. Lett.*, **1983**, 51, 1884–1887.
- [12] Sham, L.J.; Schlüter, M. Density-Functional Theory of the Energy Gap. *Phys. Rev. Lett.*, **1983**, 51, 1888–1891.
- [13] Hamann, D.R. Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, **1979**, 42, 662–665.
- [14] Kohn, W. Density-Functional Theory for Excited States in a Quasi-Local-Density Approximation. *Phys. Rev. A*, **1986**, 34, 737–741.
- [15] Birch, F. Finite Strain Isotherm and Velocities for Single-Crystal and Polycrystalline NaCl at High Pressures and 300°K. *J. Geophys. Res. Solid Earth*, **1978**, 83, 1257–1268.
- [16] Hohenberg, P.; Kohn, W. Density Functional Theory (DFT). *Phys Rev*, **1964**, 136, B864.
- [17] Kohn, W.; Sham, L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, **1965**, 140, A1133–A1138.
- [18] Blaha, P.; Schwarz, K.; Madsen, G.K.; Kvasnicka, D.; Luitz, J. Wien2k. *Augment. Plane Wave Local Orbitals Program Calc. Cryst. Prop.*, **2001**.

- [19] Schwarz, K.; Blaha, P. Solid State Calculations Using WIEN2k. *Comput. Mater. Sci.*, **2003**, 28, 259–273.
- [20] Blaha, P.; Schwarz, K.; Tran, F.; Laskowski, R.; Madsen, G.K.H.; Marks, L.D. WIEN2k: An APW+lo Program for Calculating the Properties of Solids. *J. Chem. Phys.*, **2020**, 152, 074101.
- [21] Langreth, D.C.; Perdew, J.P. Theory of Nonuniform Electronic Systems. I. Analysis of the Gradient Approximation and a Generalization That Works. *Phys. Rev. B*, **1980**, 21, 5469–5493.
- [22] Galanakis, I.; Dederichs, P.H.; Papanikolaou, N. Slater-Pauling Behavior and Origin of the Half-Metallicity of the Full-Heusler Alloys. *Phys. Rev. B*, **2002**, 66, 174429.
- [23] Tran, F.; Blaha, P. Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, 102, 226401.
- [24] Monkhorst, H.J.; Pack, J.D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev. B*, **1976**, 13, 5188–5192.
- [25] Carbonari, A.W.; Pendl, W.; Attili, R.N.; Saxena, R.N. Magnetic Hyperfine Fields in the Heusler Alloys Co_2YZ (Y = Sc, Ti, Hf, V, Nb; Z = Al, Ga, Si, Ge, Sn). *Hyperfine Interact.*, **1993**, 80, 971–976.
- [26] Ziebeck, K.R.A.; Webster, P.J. A Neutron Diffraction and Magnetization Study of Heusler Alloys Containing Co and Zr, Hf, V or Nb. *J. Phys. Chem. Solids*, **1974**, 35, 1–7.
- [27] Zhang, L.; Gao, Y.C. Electronic Structures, Magnetic Properties and Half-Metallicity in the Heusler Alloy Hf_2VAl . *Chin. J. Phys.*, **2017**, 55, 1466–1472.
- [28] Perdew, J.P.; Ruzsinszky, A.; Csonka, G.I.; Vydrov, O.A.; Scuseria, G.E.; Constantin, L.A.; Zhou, X.; Burke, K. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, 100, 136406.
- [29] Buschow, K.H.J.; Van Engen, P.G. Magnetic and Magneto-Optical Properties of Heusler Alloys Based on Aluminium and Gallium. *J. Magn. Magn. Mater.*, **1981**, 25, 90–96.
- [30] Silva, R. da; Saxena, R.N.; Schaf, J.; Livi, F.P.; Zawislak, F.C. Magnetic Hyperfine Field on Ta in the Co_2HfAl and Co_2HfGa Heusler Alloys. *Hyperfine Interact.*, **1981**, 9, 489–493.
- [31] Campbell, C.C.M. Hyperfine Field Systematics in Heusler Alloys. *J. Phys. F Met. Phys.*, **1975**, 5, 1931–1945.
- [32] ATTILI, R.N. Estudo Do Campo Hiperfino Magnetico No Sitio Do Ta-181 Nas Ligas de Heusler $\text{Co}_{\text{sub}2}\text{ScSn}$, $\text{Co}_{\text{sub}2}\text{ScGa}$ e $\text{Co}_{\text{sub}2}\text{HfSn}$. **1992**.
- [33] van Engen, P.G.; Buschow, K.H.J.; Erman, M. Magnetic Properties and Magneto-Optical Spectroscopy of Heusler Alloys Based on Transition Metals and Sn. *J. Magn. Magn. Mater.*, **1983**, 30, 374–382.
- [34] Jin, Y.J.; Lee, J.I. First-Principles Study on the Half-Metallicity and Magnetism of a Full Heusler Alloy, Co_2HfSi , in Bulk State and at Its (001) Surfaces. *J. Magn.*, **2008**, 13, 115–119.
- [35] Endo, K.; Shinogi, A.; Vincze, I. Hyperfine Fields at Tin Site in Heusler Alloys: Co_2TiSn , Co_2ZrSn and Co_2HfSn . *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1976**, 40, 674–678.
- [36] Görlich, E.A.; Kmiec, R.; Łątka, K.; Matlak, T.; Ruebenbauer, K.; Szytula, A.; Tomala, K. Transferred Hyperfine Fields at the Tin Site in the Heusler-Type Alloys Co_2YSn (Y = Ti, Zr, Hf, V). *Phys. Status Solidi A*, **1975**, 30, 765–770.

- [37] Souza, S.D.; Saxena, R.N.; Shreiner, W.; Zawislak, F.C. Magnetic Hyperfine Fields in Heusler Alloys Co YZ (Y= Ti, Zr; Z= Al, Ga, Sn). *Hyperfine Interact.*, **1987**, 34, 431–434.
- [38] Baggio-Saitovitch, E.; Butz, T.; Vasquez, A.; Vincze, I.; Wagner, F.E.; Endo, K. Hyperfine Fields in Co-Based Heusler Alloys. *J. Phys. Colloq.*, **1976**, 37, C6-417-C6-420.
- [39] Leiper, W.; MacKay, G.R.; Blaauw, C. Iron Hyperfine Fields in the Co-based Heusler Alloys Co₂TiSn, Co₂ZrSn and Co₂HfSn. *J. Appl. Phys.*, **1978**, 49, 1552–1554.
- [40] A. Mahmoud and A. Erba. Equation of State http://tutorials.crystalsolutions.eu/tutorial.html?td=eos&tf=eos_tut (accessed May 23, 2021).
- [41] Poirier, J.-P.; Tarantola, A. A Logarithmic Equation of State. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **1998**, 109, 1–8.
- [42] Kervan, N.; Kervan, S.; Canko, O.; Atiş, M.; Taşkın, F. Half-Metallic Ferrimagnetism in the Mn₂NbAl Full-Heusler Compound: A First-Principles Study. *J. Supercond. Nov. Magn.*, **2016**, 29, 187–192.
- [43] Khandy, S.A.; Islam, I.; Gupta, D.C.; Laref, A. Predicting the Electronic Structure, Magnetism, and Transport Properties of New Co-Based Heusler Alloys. *Int. J. Energy Res.*, **2018**, 42, 4221–4228.
- [44] Stephenson, E.B. *Magnetic Properties of Heusler Alloys*; **1910**.
- [45] Galanakis, I.; Mavropoulos, P.; Dederichs, P.H. Electronic Structure and Slater–Pauling Behaviour in Half-Metallic Heusler Alloys Calculated from First Principles. *J. Phys. Appl. Phys.*, **2006**, 39, 765–775.
- [46] Felser, C.; Fecher, G.H.; Balke, B. Spintronics: A Challenge for Materials Science and Solid-State Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 668–699.
- [47] Said M. Azar, Bothina A.Hamad; Jamil M.Khalifeh. Structural, Electronic and Magnetic Properties of Fe₃-XMnxZ (Z=Al, Ge, Sb) Heusler Alloys. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2012**, 324, 1776–1785.
- [48] Anjami, A.; Boochani, A.; Elahi, S.M.; Akbari, H. Ab-Initio Study of Mechanical, Half-Metallic and Optical Properties of Mn₂ZrX (X=Ge, Si) Compounds. *Results Phys.*, **2017**, 7, 3522–3529.
- [49] Tran, F.; Blaha, P.; Schwarz, K. Band Gap Calculations with Becke–Johnson Exchange Potential. *J. Phys. Condens. Matter*, **2007**, 19, 196208.
- [50] Galanakis, I.; Dederichs, P.H.; Papanikolaou, N. Origin and Properties of the Gap in the Half-Ferromagnetic Heusler Alloys. *Phys. Rev. B*, **2002**, 66, 134428.
- [51] Zhang, Y.J.; Wang, W.H.; Zhang, H.G.; Liu, E.K.; Ma, R.S.; Wu, G.H. Structure and Magnetic Properties of Heusler Alloy Fe₂NiZ (Z=Al, Ga, Si and Ge). *Phys. B Condens. Matter*, **2013**, 420, 86–89.
- [52] K Hussain, M.; Yao, K. Half-Metallic Properties in the New Ti₂NiB Heusler Alloy. *J. Supercond. Nov. Magn.*, **2015**, 28.
- [53] Hoat, D.M.; Giang, N.H.; Naseri, M.; Ponce-Pérez, R.; Rivas-Silva, J.F.; Cocolletzi, G.H. Mn₂CoX (X = P and As) Full-Heusler Compounds for Spintronic Applications: Half-Metallicity and Elastic Properties. *Phys. Lett. A*, **2020**, 384, 126589.
- [54] Jamal, M.; Bilal, M.; Ahmad, I.; Jalali-Asadabadi, S. IRelast Package. *J. Alloys Compd.*, **2018**, 735, 569–579.

- [55] Yu, R.; Zhang, X.F.; De Jonghe, L.C.; Ritchie, R.O. Elastic Constants and Tensile Properties of Al₂O₃ by Density Functional Calculations. *Phys. Rev. B*, **2007**, 75, 104114.
- [56] Ravindran, P.; Fast, L.; Korzhavyi, P.A.; Johansson, B.; Wills, J.; Eriksson, O. Density Functional Theory for Calculation of Elastic Properties of Orthorhombic Crystals: Application to TiSi₂. *J. Appl. Phys.*, **1998**, 84, 4891–4904.
- [57] Badehian, H.A.; Salehi, H.; Ghoohestani, M. First-Principles Study of Elastic, Structural, Electronic, Thermodynamical, and Optical Properties of Yttria (Y₂O₃) Ceramic in Cubic Phase. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2013**, 96, 1832–1840.
- [58] Yu-Lei, D. Electronic Structure and Elastic Properties of Ti₃AlC from First-Principles Calculations. *Chin. Phys. Lett.*, **2009**, 26, 117102.
- [59] Asfour, I.; Rached, H.; Rached, D.; Caid, M.; Labair, M. Magneto-Electronic, Mechanical and Thermodynamic Properties of Full-Heusler Alloys Cr₂GdGe_{1-x}Sn_x. *J. Alloys Compd.*, **2018**, 742, 736–750.
- [60] Khandy, S.A.; Gupta, D.C. Structural, Elastic and Magneto-Electronic Properties of Half-Metallic BaNbPO₃ Perovskite. *Mater. Chem. Phys.*, **2017**, 198, 380–385.
- [61] Blaha, P.; Schwarz, K.; Madsen, G.K.; Kvasnicka, D.; Luitz, J. Wien2k. *Augment. Plane Wave Local Orbitals Program Calc. Cryst. Prop.*, **2001**, 60.
- [62] Madsen, G.K.H.; Blaha, P.; Schwarz, K.; Sjöstedt, E.; Nordström, L. Efficient Linearization of the Augmented Plane-Wave Method. *Phys. Rev. B*, **2001**, 64, 195134.
- [63] Voigt, W. Ueber Die Beziehung Zwischen Den Beiden Elasticitätsconstanten Isotroper Körper. *Ann. Phys.*, **1889**, 274, 573–587.
- [64] Reuss, A. Berechnung Der Fließgrenze von Mischkristallen Auf Grund Der Plastizitätsbedingung Für Einkristalle. *ZAMM - J. Appl. Math. Mech. Z. Für Angew. Math. Mech.*, **1929**, 9, 49–58.
- [65] Hill, R. The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate. *Proc. Phys. Soc. Sect. A*, **1952**, 65, 349–354.
- [66] Pugh, S.F. XCII. Relations between the Elastic Moduli and the Plastic Properties of Polycrystalline Pure Metals. *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, **1954**, 45, 823–843.
- [67] Khandy, S.A.; Islam, I.; Gupta, D.C.; Laref, A. Full Heusler Alloys (Co₂TaSi and Co₂TaGe) as Potential Spintronic Materials with Tunable Band Profiles. *J. Solid State Chem.*, **2019**, 270, 173–179.
- [68] Yousuf, S.; Gupta, D.C. Thermoelectric and Mechanical Properties of Gapless Zr₂MnAl Compound. *Indian J. Phys.*, **2017**, 91, 33–41.
- [69] Shein, I.R.; Ivanovskii, A.L. Elastic Properties of Mono- and Polycrystalline Hexagonal AlB₂-like Diborides of s, p and d Metals from First-Principles Calculations. *J. Phys. Condens. Matter*, **2008**, 20, 415218.
- [70] Khandy, S.A.; Gupta, D.C. Structural, Elastic and Thermo-Electronic Properties of Paramagnetic Perovskite PbTaO₃. *RSC Adv.*, **2016**, 6, 48009–48015.
- [71] Tvergaard, V.; Hutchinson, J.W. Microcracking in Ceramics Induced by Thermal Expansion or Elastic Anisotropy. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1988**, 71, 157–166.
- [72] Pettifor, D.G. Theoretical Predictions of Structure and Related Properties of Intermetallics. *Mater. Sci. Technol.*, **1992**, 8, 345–349.

- [73] Chauhan, M.; Gupta, D.C. Electronic, Mechanical, Phase Transition and Thermo-Physical Properties of TiC, ZrC and HfC: High Pressure Computational Study. *Diam. Relat. Mater.*, **2013**, *40*, 96–106.
- [74] Blanco, M.A.; Francisco, E.; Luaña, V. GIBBS: Isothermal-Isobaric Thermodynamics of Solids from Energy Curves Using a Quasi-Harmonic Debye Model. *Comput. Phys. Commun.*, **2004**, *158*, 57–72.
- [75] Watt, J.P.; Peselnick, L. Clarification of the Hashin-Shtrikman Bounds on the Effective Elastic Moduli of Polycrystals with Hexagonal, Trigonal, and Tetragonal Symmetries. *J. Appl. Phys.*, **1980**, *51*, 1525–1531.
- [76] Fine, M.E.; Brown, L.D.; Marcus, H.L. Elastic Constants versus Melting Temperature in Metals. *Scr. Metall.*, **1984**, *18*, 951–956.
- [77] Blanco, M.A.; Pendás, A.M.; Francisco, E.; Recio, J.M.; Franco, R. Thermodynamical Properties of Solids from Microscopic Theory: Applications to MgF₂ and Al₂O₃. *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **1996**, *368*, 245–255.
- [78] Flórez, M.; Recio, J.M.; Francisco, E.; Blanco, M.A.; Pendás, A.M. First-Principles Study of the Rocksalt--Cesium Chloride Relative Phase Stability in Alkali Halides. *Phys. Rev. B*, **2002**, *66*, 144112.
- [79] Peng, F.; Fu, H.; Yang, X. Ab Initio Study of Phase Transition and Thermodynamic Properties of PtN. *Phys. B Condens. Matter*, **2008**, *403*, 2851–2855.
- [80] Sahnoun, O.; Bouhani-Benziane, H.; Sahnoun, M.; Driz, M.; Daul, C. Ab Initio Study of Structural, Electronic and Thermodynamic Properties of Tungstate Double Perovskites Ba₂MWO₆ (M=Mg, Ni, Zn). *Comput. Mater. Sci.*, **2013**, *77*, 316–321.
- [81] Neumann, H. Microhardness Scaling and Bulk Modulus-Microhardness Relationship in AIBIVC Chalcopyrite Compounds. *Cryst. Res. Technol.*, **1988**, *23*, 97–102.
- [82] Kelvin. *Wikipédia*, **2022**.
- [83] Extensivité et intensivité (physique). *Wikipédia*, **2021**.
- [84] Belkharroubi, F.; Encadreur: AMERI, M. Contribution à l'étude des propriétés structurales, magnétiques, élastiques, thermodynamiques et électroniques des alliages à base de terre rare HoX (X= N, O, S et Se) par la méthode du potentiel total des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Thesis, **2016**.
- [85] Pottier, N. *Physique statistique hors d'équilibre : processus irréversibles linéaires* ; EDP Sciences, **2007**.
- [86] Tuncel, E.; Colakoglu, K.; Deligoz, E.; Ciftci, Y.O. A First-Principles Study on the Structural, Elastic, Vibrational, and Thermodynamical Properties of BaX (X=S, Se, and Te). *J. Phys. Chem. Solids*, **2009**, *70*, 371–378.
- [87] Wang, H.; Zhan, Y.; Pang, M. The Structure, Elastic, Electronic Properties and Debye Temperature of M₂AlC (MV, Nb and Ta) under Pressure from First Principles. *Comput. Mater. Sci.*, **2012**, *54*, 16–22.

*Conclusion
générale
et
perspectives*

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Au cours de ce travail, nous intéressons à les alliages Heusler en raison de leurs applications technologique et industriel, en particulier à la spintronique.

Dans le cadre de cette thèse, Nous avons fait une étude sur les propriétés physico-chimiques des alliages Full-Heusler à base de cobalt Co_2HfAl , Co_2HfGa , Co_2HfSi et Co_2HfGa , en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE sol) et (mBJ-GGA) implémentée dans le code Wien2K, qui s'avère une méthode appropriée et performante pour l'étude des propriétés structurales et électroniques de ces composés. Elle nous a permis notamment de prédire certaines propriétés de ces matériaux dont l'étude expérimentale.

Notre étude a permis de fournir une description détaillée des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques et thermodynamique telles que : l'optimisation structurales, la structure de bande et la densité d'état totale et partielle, ainsi les paramètres élastiques et thermodynamique pour chaque composé.

Les principaux résultats sont résumés comme suit :

1. Propriétés structurales

- ✓ Nos résultats concernant les propriétés structurales de l'état d'équilibre telles que le paramètre du réseau a , module de compressibilité B sont en bon accord avec ceux calculés par d'autres méthodes ab initio et les données expérimentales.
- ✓ Pour confirmer la stabilité de ces composés, nous avons calculé les énergies de formation et cohésion de chaque composé. Nos calculs permettent de confirmer la possibilité de synthétisation de ces matériaux expérimentalement.

2. Propriétés magnétiques :

Les moments magnétiques calculés des composés Co_2HfZ montrent que le comportement demi-métallique est stable et obéissent à la règle de Slater-Pauling $M_{tot} = N_v - 24$, de plus les valeurs de 100% de la polarisation nous rapprochent d'un caractère demi-métallique.

3. Propriétés électroniques :

Pour déterminer ces propriétés, nous avons calculé les structures de bande, les densités d'états partielles et totales, on utilise l'approche mBJ pour obtenir de meilleurs résultats des valeurs de bande interdite.

- ✓ Les calculs obtenus suggèrent que les composés Full-Heusler Co_2HfZ présentent un comportement ferromagnétique demi-métallique HMF.
- ✓ La densité d'états donne une explication détaillée sur la contribution des atomes pour des différentes orbitales dans la structure électronique. On a fait une estimation de la polarisation en spin et les résultats donnent une polarisation complète (de 100%) après utilisation des calculs avec mBJ pour nos composés, et des gaps demi-métallique.
- ✓ Les structures électroniques de bande montrent un caractère demi-métallique.

4. Propriétés élastiques :

Les propriétés élastiques définissent la résistance mécanique des matériaux et fournissent des informations précieuses sur la réponse des matériaux aux contraintes appliquées de l'extérieur. Les constantes élastiques sont également des paramètres importants pour décrire les propriétés mécaniques des matériaux soumis à des contraintes et donnent des informations importantes concernant la caractéristique de liaison entre les plans atomiques adjacents, le caractère anisotrope de la liaison et la stabilité structurelle.

- Pour les calculs des propriétés élastiques de nos composés, nous n'avons trouvé aucune valeur expérimentale pour faire la comparaison. On considère que nos valeurs serviront comme base de données pour la prévision dans l'étude mécanique de ces composés.
- La stabilité mécanique de nos composés peut être étudiée au moyen de leurs constantes élastiques, dont le nombre dépend de la symétrie de la structure dans laquelle se cristallisent.

Pour les composés Co_2HfZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}$ et Sn) ayant une symétrie cubique, sont caractérisées par trois constantes, à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} , leurs valeurs calculées suivent strictement les critères de stabilité généralisés de Born ; confirmant que ces composés Full-Heusler sont mécaniquement stables.

- En plus les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , le module de compressibilité $\{B = (C_{11} + 2C_{12}) / 3\}$, le module de cisaillement $\{G = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) / 5\}$ et de Young $\{Y = 9BG / (3B + G)\}$, le coefficient de Poisson $\{\nu = (3B - Y) / 6B\}$, l'indice de Pugh B / G , et la pression de Cauchy ($C_{12} - C_{44}$), facteur d'anisotropie de Zener $\{A = 2C_{44} / (C_{11} - C_{12})\}$ sont également importants pour prédire les performances mécaniques de ces composés.

La comparaison des résultats obtenus des propriétés élastiques montre que :

- ✓ Pour les valeurs des modules de compressibilité B_{opt} obtenu par optimisation structurelle des composés Co_2HfZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}$ et Sn), sont comparativement plus proches des valeurs des modules de compressibilité B_{elast} calculés à partir de la méthode des propriétés élastiques par Wien2k qui assure encore nos résultats.

✓ Pour que le matériau soit dure, les valeurs de ses modules d'élasticité : **B** (une mesure de la résistance du matériau au changement de volume sous pression hydrostatique), **G** (la résistance à la déformation du matériau sous contrainte de cisaillement ou résistance au changement de forme) et **Y** (une mesure de la rigidité du matériau évaluée par le rapport de la contrainte longitudinale à la déformation longitudinale dans une certaine direction) doit être élevée.

En résulte que les composés Co_2HfZ ($Z = \text{Al, Ga, Si et Sn}$) à des modules de compressibilité **B**, les module de cisaillement **G** et de Young **Y** élevés, ce qui rend ces composés dure.

✓ La dureté du matériau est jugée par le degré de plasticité ou de ductilité du matériau. La nature fragile/ductile du matériau peut être analysée en utilisant des critères empiriques des rapports de Pugh (**B/G**) et de Poisson (**ν**) et de la pression de Cauchy **CP**($C_{12}-C_{44}$). Par conséquent les composés Co_2HfAl , Co_2HfGa , Co_2HfSi et Co_2HfSn , sont classifiés comme des matériaux ductiles, en raison que $B/G > 1.75$, et $\nu > 1.75$ et $C_{12}-C_{44}$ est positif.

✓ De plus les valeurs calculées du facteur d'anisotropie de Zener (**A**), indiquent que ces composés Co_2HfZ présentent un comportement anisotropique.

✓ Les tendances des vitesses du son et de la température de Debye (**θ_D**), ainsi la température de fusion (**T_{melt}**) montre la diminution de ces paramètres avec une augmentation des rayons de l'atome Z ($Z = \text{Al, Ga, Si et Sn}$) pour chaque groupe de tableau périodique

5. Les propriétés thermodynamiques :

Les propriétés thermodynamiques ont été à leurs tour étudiées, en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye, implémentée dans le programme Gibbs, pour présenter l'évolution du volume **V**, du module de compressibilité **B** et aussi des capacités de chaleur **C_V** (les capacités calorifiques à volume constant), de module de la dilatation thermique **α** , la température de Debye **θ_D** , l'énergie libre **G**, entropie **S**, et l'énergie interne **U** en fonction de la température **T** prise dans la gamme entre 0 et 1200 K et à différentes pressions de 0 à 40 GPa. A partir de nos résultats, nous constatons que :

☞ À une pression donnée, le volume **V** augmente avec la température **T** avec une vitesse très lente. Et les valeurs des volumes à pression nulle et température nulle obtenues lors du calcul thermodynamique sont proches avec celles retrouvées dans les propriétés structurales, pour les quatre composés dans les mêmes conditions.

☞ La capacité calorifique **C_V** obtenue pour ces composés au-delà de la température ambiante, obéit bien à la loi de Dulong-Petit, elle augmente pour les températures inférieures à 300K, puis elle se stabilise, se rapprochant de la valeur de Dulong-Petit de ($4 \times 25 = 100$ J/mol K) ; pour les hautes températures.

- ☞ Le coefficient de dilatation thermique (α) augmente avec l'augmentation de la température.
- ☞ La température de Debye θ_D décroît linéairement lorsque la température augmente, ainsi pour ces composés dans les mêmes conditions, leurs valeurs obtenues pour la température de Debye à température nulle et pression nulle lors du calcul thermodynamique sont en bon accords avec celles retrouvées en calcul des propriétés élastiques. Ainsi la température de Debye θ_D diminue avec la nature de l'élément chimique Z de même groupe dans les alliages Co_2HfZ , que soit Z appartienne au groupe IIIA (Al, Ga) ou IVA (Si, Sn)
- ☞ La variation de l'entropie S obéit aux deuxième, et troisième principe de la thermodynamique, pour les trois composés.
- ☞ Au-dessus de la température ambiante $T=300$ K, la variation de l'énergie interne U est linéaire et croissante avec la température, et elle presque ne varie pas avec la pression, à une température fixe supérieure à 300 K.

En résumé, nous concluons à travers notre étude des propriétés structurales et électroniques telles que les moments magnétiques, les températures de Curie, la structure de bande, la densité d'états (DOS) et les propriétés élastiques, qu'elles dépendent fortement de la nature de l'élément Z dans les alliages Co_2HfZ , quels que soient les atomes Z appartenant au même groupe du tableau périodique (groupe : IIIA (Al, Ga) et IVA (Si, Sn)), ou à des groupes différents (même rangée), et nous l'avons expliqué en détail.

Au niveau des perspectives de notre étude :

- ✂ Comme nous le savons, aucun résultat expérimental ou théorique n'est disponible pour estimer la qualité de nos résultats des calculs pour les propriétés élastiques et thermodynamiques. Nous espérons que nos résultats constitueront une référence précieuse pour des recherches futures.
- ✂ Notre travail reste très modeste en comparaison avec ce qui peut réellement être accompli expérimentalement mais a le mérite de pouvoir être un point de départ pour des études plus complexes et plus poussées de systèmes de plus en plus compliqués.
- ✂ Prédire l'évolution des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques en fonction de la pression et la température.

